

CMPO-TBP系における抽出のモデル化
及び数値シミュレーションに関する研究

(研究報告)

2001年3月

核燃料サイクル開発機構
東海事業所

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

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)
2001

CMPO-TBP 系における抽出のモデル化及び数値シミュレーションに関する研究
(研究報告)

高梨 光博^{*} 駒 義和^{*} 青嶋 厚^{*}

要 旨

TRUEX プロセスの数値シミュレーションコードを開発した。このコードを用いて、高レベル放射性物質研究施設 (CPF) で行われた向流抽出試験におけるアメリシウムとユウロピウムの濃度プロファイルを計算した。計算の結果は実験結果とほぼ一致した。また、プルトニウム燃料センターで行われた TRUEX 法を用いた Am 回収試験の条件について検討し、スクラブ液中の酸濃度の低下および溶媒・逆抽出液量の低下により、逆抽出効率の向上および試験廃液の低減が可能となる条件を示した。

試験条件を設定できるようにするために、計算対象成分にジルコニウム、モリブデンおよび鉄を追加し、これらの金属およびアメリシウムやユウロピウムとシュウ酸との錯体の抽出挙動に対する影響を計算コードに加えた。シュウ酸錯体の影響を考慮することにより、アメリシウムやユウロピウムなどの濃度プロファイルにおいても、水相濃度の計算値が、錯体の影響を考慮していない場合に比べて上昇した。CPF で行われた試験に対して、シュウ酸添加量とアメリシウム回収率の関係を計算により調べたところ、過去の試験で用いられたシュウ酸濃度が、処理溶液および洗浄溶液からともに 0.03mol/L であったのに対して、これをそれぞれ 0.045 および 0.06mol/L としてもアメリシウムの回収率を十分高い値 (99.9%以上) に維持できることが明らかになった。したがって、添加できるシュウ酸濃度には余裕があり、ジルコニウムなどの除染性をさらに高められる可能性があった。加えて、ユウロピウムを回収するプロセスフローシートにおけるシュウ酸濃度条件の設定を計算によりおこなった。

* 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

A Study on Modeling and Numerical Simulation of Extraction in the CMPO-TBP System

Mitsuhiro Takanashi *, Yoshikazu Koma *, Atsushi Aoshima *

Abstract

A numerical simulation code for the TRUEX (Transuranium Extraction) process was developed. Concentration profiles of americium and europium were calculated for some experiments of the counter current extraction system those were carried out in CPF (Chemical Processing Facility) by using the code. Calculation profiles were in agreement with the experimental results. Operational conditions were also examined for the americium recovery experiment by the TRUEX process carried out in the Plutonium Fuel Center. It was shown that lowering the concentration of nitric acid in the scrub solution and decreasing the flow rate of solvent and strip solution was effective for improving the performance of the stripping step and reducing the volume of the waste solution.

In order to find the optimum conditions for various experiments, this simulation code was modified to calculate the concentration profiles of other metal elements such as zirconium and iron and the effect of oxalic acid on the extraction behavior of the metal elements. The calculated concentration profiles of americium and europium were varied by this modification. In the experiment at CPF, the calculations were carried out to obtain recovery ratio of americium in the product stream with the amount of oxalic acid added to the process. This calculation result showed that it was possible to improve the performance of decontamination of fission products by increasing oxalic acid concentration added to the process. The calculation was also carried out for finding the optimum conditions of oxalic acid concentration added to the europium recovery process.

* Tokai Works, Waste Management and Fuel Cycle Research Center, Advanced Fuel Recycle Technology Division, Recycle Process Technology Group

目 次

1. はじめに	1
2. モデル	2
2.1. 抽出器モデル	2
2.2. 分配比推算式	4
2.2.1. Am(III), Ln(III) (Ln = Eu, Ce)	4
2.2.2. HNO ₃	8
2.2.3. Zr, Mo, Fe	9
2.2.4. H ₂ C ₂ O ₄	9
2.3. フリー-CMPO、TBP 濃度	10
2.4. シュウ酸錯体生成モデル	11
2.4.1. シュウ酸の解離平衡反応	11
2.4.2. 金属とシュウ酸イオンの錯形成反応	11
3. 計算手順	15
4. 計算例	17
4.1. 濃度プロファイル計算	17
4.1.1. Run A (TRUEX Run 2)	17
4.1.2. Run B (SETFICS Run 1)	30
4.1.3. Run C (プルトニウム燃料センター、Am 回収試験)	36
4.1.4. Run D (プルトニウム燃料センター、 MOX スクラップからの Am 回収試験)	41
4.2. 計算による向流抽出試験のシュウ酸添加量の検討	44
4.2.1. 試験フローシートおよびパラメータ	44
4.2.2. 供給シュウ酸濃度による影響評価	47
4.2.3. 決定した条件による計算結果	52
5. おわりに	57
参考文献	58

表目次

表 1	Am およびランタニドの抽出平衡定数	6
表 2	硝酸の抽出平衡定数	8
表 3	金属-シュウ酸錯体安定度定数	14
表 4	供給液組成 (Run A)	19
表 5	供給液組成 (Run B)	30
表 6	供給液組成	45
表 7	シュウ酸供給濃度に対する回収率、Raffinate への移行率	52

図目次

図 1	抽出器モデル	3
図 2	Am の分配比の比較	7
図 3	計算のフローチャート	16
図 4	フローシート (Run A)	20
図 5	Am の濃度プロファイル (Run A)	21
図 6	硝酸の濃度プロファイル (Run A)	22
図 7	段効率による Am 濃度プロファイルの変化 (Run A)	23
図 8	段効率による硝酸の濃度プロファイル変化 (Run A)	24
図 9	シュウ酸による Am 濃度プロファイル変化 (Run A)	25
図 10	投入シュウ酸濃度に対する Am 回収率	26
図 11	段効率による ^{154}Eu 濃度プロファイルの変化 (Run A)	27
図 12	段効率による ^{144}Ce 濃度プロファイルの変化 (Run A)	28
図 13	シュウ酸による ^{154}Eu 濃度プロファイル変化 (Run A)	29
図 14	フローシート (Run B)	31
図 15	段効率による Am 濃度プロファイルの変化 (Run B)	32
図 16	段効率による ^{154}Eu 濃度プロファイルの変化 (Run B)	33
図 17	段効率による ^{144}Ce 濃度プロファイルの変化 (Run B)	34
図 18	硝酸の濃度プロファイル (Run B)	35
図 19	Am 回収試験フローシート	37
図 20	Am および硝酸濃度プロファイル (Run C)	38
図 21	Am 回収試験フローシート (条件変更)	39
図 22	条件変更による Am および硝酸濃度プロファイル変化 (Run C)	40
図 23	MOX スクラップからの Am 回収試験のフローシート	42
図 24	Am および硝酸濃度プロファイル (Run D)	43
図 25	向流抽出試験フローシート	46
図 26	供給シュウ酸濃度に対する Eu 回収率の変化	48
図 27	供給シュウ酸濃度に対する Zr 移行率の変化	49
図 28	供給シュウ酸濃度に対する Mo 移行率の変化	50
図 29	供給シュウ酸濃度に対する Fe 移行率の変化	51
図 30	濃度プロファイル (Case 1)	53
図 31	濃度プロファイル (Case 2)	54
図 32	濃度プロファイル (Case 3)	55
図 33	濃度プロファイル (Case 4)	56

1. はじめに

使用済み核燃料中のアメリシウムやキュリウム等の核種は、PUREX プロセスによりウランやプルトニウムから分離されて廃棄物となる。これらの核種を廃棄物から回収することにより、その放射性毒性を減ずることが、廃棄物管理の観点から望まれている。

Horwitz らは、PUREX プロセスにより生じる酸廃液から、TRU 核種を分離回収するために TRUEX プロセスを開発し、このプロセスにより、 α 核種の高い除染が可能であることを示した⁽¹⁾⁽²⁾。TRUEX プロセスでは、溶媒として CMPO が用いられている。CMPO は、三価のアクチニドやラントニドを抽出可能な溶媒であり、TBP との混合物を直鎖パラフィンの様な希釀剤に溶かして用いる。この混合溶媒は、TRUEX 溶媒と呼ばれる。

機構では、廃棄物管理の負担を軽減することなどを目的として、TRUEX プロセスを利用した TRU 核種の分離回収試験を行ってきており、高レベル廃液からアメリシウムやキュリウムを効率良く回収できることを確認している⁽³⁾。また、この分離プロセスの最適なフローシートを決定するための検討も進めている。しかしながら、実験結果のみから最適なプロセスフローシートを決定することは困難である。数値シミュレーションは、この決定を支援するのに有効な手段となる。

TRUEX プロセスの数値シミュレーションコードとしては、米国アルゴンヌ国立研究所において開発された GTM (Generic TRUEX Model) が有名である⁽⁴⁾。この計算コードは、表計算ソフトを利用することにより、プロセス内の抽出挙動計算を容易にしている。GTM で計算可能な溶媒の組成は、機構で行われた試験研究と異なっている。溶媒の組成が異なると、抽出挙動が変化するため、GTM のコードあるいは採用されているモデルをそのまま用いることはできない。そこで、CMPO/TBP/n-ドデカン混合溶媒による主要な化学種の抽出モデルを中心に検討し、システムを構築する必要がある。

本研究では、これまでに機構で行われた TRUEX 試験に対応し、かつ最適な試験フローシートの検討が容易に行えるように、プロセスの数値シミュレーションコードを整備し、その計算結果を実験結果と比較して確認した。また、開発した計算コードを用いて、ユウロピウムを分離するプロセスフローシートの条件検討を行った。

2. モデル

Purex プロセスに関しては、機構の MIXSET⁽⁵⁾など、すでにいくつかのシミュレーションコードが存在する。一方、TRUEX プロセスに対しては、米国アルゴンヌ国立研究所において開発された GTM が報告されているのみである⁽⁴⁾。ただし、この GTM に組み込まれているモデルは、溶媒の組成が機構の行っている試験と異なるものを基礎にしている。そのため、モデルの基本的な構造は参考にできるが、その一部を新たに作り直す必要がある。

2.1. 抽出器モデル

本計算では、ミキサセトラを主に抽出器として想定している。この抽出器に対しては、GTM だけでなく、MIXSET⁽⁵⁾や SEPHIS⁽⁶⁾といった PUREX 法に対して開発されたコードについての文献中にも、モデルに関する記述がある。これらの中で示されているモデルには、ミキサとセトラを分けてモデル化したものや、エントレインメントを考慮したもの⁽⁷⁾、あるいは過渡計算を考慮したものなどがある⁽⁶⁾。本検討では、定常計算を想定し、できるだけ簡便なモデルによる計算を目指したため、Leonard により提案された以下のモデル⁽⁸⁾を採用した。

本計算コードでは、抽出器一段を図 1 のように考えている。この抽出器まわりの物質収支は、

$$\begin{aligned} Q_{\text{aq,in}} C_{\text{aq,in},j} + Q_{\text{org,in}} C_{\text{org,in},j} + Q_{\text{aq,f}} C_{\text{aq,f},j} + Q_{\text{org,f}} C_{\text{org,f},j} \\ = Q_{\text{aq,out}} C_{\text{aq,out},j} + Q_{\text{org,out}} C_{\text{org,out},j} \end{aligned} \quad (1)$$

ここに、水相への有機相の、あるいは有機相への水相のエントレインメントは考慮していない。また、抽出のために生じる物質移動による溶液の密度変化（体積変化）も考慮しない。

本計算では、以下のように定義された段効率 E を適用している。

$$E = \frac{C_{\text{aq,in},j,t} - C_{\text{aq,out},j}^*}{C_{\text{aq,in},j,t} - C_{\text{aq,out},j}} \quad (2)$$

ここに、 $C_{\text{aq,in},j,t}$ は、各段における j 成分の全水相供給濃度を表し、以下のようにもとめる。

$$C_{\text{aq,in},j,t} = \frac{Q_{\text{aq,in}} C_{\text{aq,in},j} + Q_{\text{aq,f}} C_{\text{aq,f},j}}{Q_{\text{aq,in}} + Q_{\text{aq,f}}} \quad (3)$$

また、 $C_{\text{aq,out},j}$ は、段効率を考慮しない場合の水相出口濃度、 $C_{\text{aq,out},j}^*$ は、段効率を考慮した場合の水相出口濃度を表す。

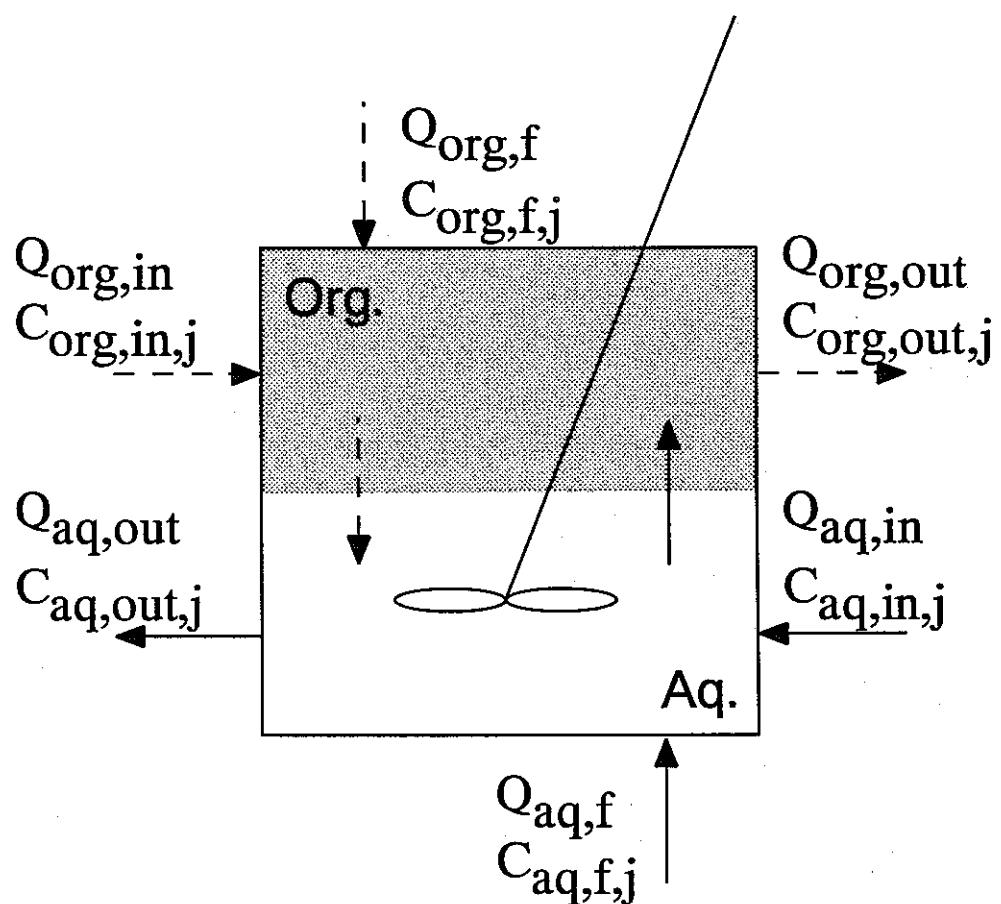


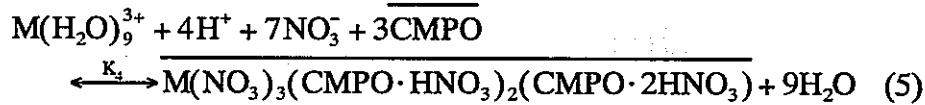
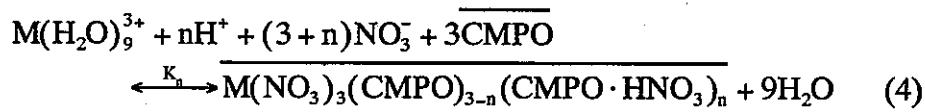
図1 抽出器モデル

2.2. 分配比推算式

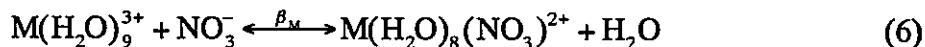
本計算コードにおいて、CMPO/TBP/n-ドデカン混合溶媒（TRUEX 溶媒）系における各成分の分配比は、以下のようにもとめている。

2.2.1. Am(III), Ln(III) (Ln = Eu, Ce)

3 値のアメリシウムおよびランタニドは TBP に対してほとんど抽出されない。したがって、TRUEX 溶媒系での分配比は、CMPO に対する抽出に依存する。これらの金属の硝酸-CMPO 溶媒間の抽出平衡関係は、以下のようにまとめられている⁽⁹⁾。



ここに、M はアメリシウムおよびランタニドを、n は抽出錯体中の硝酸の数を表す ($n = 1 \sim 3$)。 K_i ($25^\circ C$ 、 $i = 0 [(\text{mol/L})^6]$, $1 [(\text{mol/L})^4]$, $2 [(\text{mol/L})^2]$, $3 [-]$, $4 [(\text{mol/L})^2]$) は各式で表されている抽出の平衡定数を表す。また、水相中での硝酸イオンとの錯形成について、以下の関係を考慮している⁽¹⁰⁾。



ここに、 β_M は $M(H_2O)_8(NO_3)^{2+}$ の安定度定数であり、 $\beta_{Am} = 28.8^{(10)}$ 、 $\beta_{Ln} = 40.0^{(11)}$ である。2 つ以上の硝酸イオンとの錯形成もおこるが、Am やランタニドの分配比の計算に対する影響は小さく、考慮しなくて良い⁽¹⁰⁾。抽出平衡関係において、配位している水を考慮しないで立てられたモデルも存在するが⁽¹²⁻¹⁴⁾、これらから導かれた分配比推算式では、分配比の計算値が硝酸濃度の上昇とともに増加するが、実験により得られている値は、硝酸濃度 1~2M をピークに、それより高濃度領域では分配比が緩やかに減少する傾向にあり、これを表現できなかった。

したがって、上述のような平衡関係から、Am およびランタニドの TRUEX 溶媒と硝酸溶液との間の分配比は、次の式からもとめることができる。

$$D_M = \frac{[\overline{CMPO}]_{\text{free}}^3 \{NO_3^-\}^3}{\left(1 + \beta_M \{NO_3^-\}/\{H_2O\}\right) \{H_2O\}^9} \times \sum_{i=0}^4 K_i \{H^+\}^i \{NO_3^-\}^i \quad (7)$$

ここに、 $[\overline{CMPO}]_{\text{free}}$ は錯形成していない CMPO の濃度、{}は活量を表す。抽出平衡定数は、溶媒の希釈剤により異なった値となる。JNC で行われた試験では、n-ドデカンが用いられている。しかしながら、広い範囲の硝酸濃度

に対するランタニドの分配比を示した公開文献は数が少なく、今回対象としたユウロピウムについては、n-ドデカン系で行われた結果を示したものがあるが⁽¹⁵⁻¹⁷⁾、セリウムに関しては見つかっていない。そこで、ランタニドの抽出平衡定数 K_i については、n-ドデカンと類似の直鎖パラフィンを希釀剤とした系で得られているため、アルゴンヌ国立研究所のレポートに示されている値⁽¹¹⁾をそのまま用いた。 K_i の値は表 1 にまとめる。一方、アメリシウムについては、CMPO/TBP 混合溶媒によるアメリシウムの抽出に関するバッヂ試験の結果が、数多くの文献に公開されているが、その一部は、希釀剤に TCE 等を用いて測定したものであり、n-ドデカン系の分配比とは異なっている⁽⁹⁾⁽¹⁸⁻²²⁾。文献に示されていた抽出平衡定数の値は、希釀剤として TCE を用いたものであったため⁽⁹⁾、対象として想定しているプロセスと類似し、かつ n-ドデカンを用いた系で得られた分配比とその時の各条件⁽²²⁾を、上述の式に代入し、最小二乗法により、その値を決定した。この値も表 1 に示す。この決定した値を用いて計算される分配比と、決定に用いた値を含む n-ドデカンを用いた系で得られたいくつかの実験値との関係⁽²⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽²²⁻²⁴⁾は、図 2 のようになっている。

上述の式により、アメリシウムまたはランタニドの分配比を算出するためには、水素イオン、硝酸イオンおよび水の活量が必要である。水素および硝酸イオンの活量は、以下の式で表される。

$$\{H^+\} = y_{H^+}[H^+] \quad (8)$$

$$\{NO_3^-\} = y_{NO_3^-}[NO_3^-] \quad (9)$$

ここに、 y_{H^+} および $y_{NO_3^-}$ は、それぞれのイオンの活量係数を表している。系内の H^+ や NO_3^- 濃度を増加させる物質（塩析剤など）を加えないか、その量が、硝酸に比べて微量であると見なせる場合には、硝酸の平均イオン活量係数 y_{\pm} を用いて、

$$\{H^+\} = y_{\pm}[H^+] \quad (10)$$

$$\{NO_3^-\} = y_{\pm}[NO_3^-] \quad (11)$$

と表される。

一般に、TRUEX プロセスの抽出・洗浄部においては、硝酸に比べ、他の成分は微量とみなすことができるので、硝酸の平均イオン活量係数 y_{\pm} は、硝酸濃度の関数として与えうる。本計算コードでは、25°Cにおける硝酸の活

量係数の実験値⁽²⁵⁾を用いた最小二乗法により、以下の式で、硝酸の平均イオン活量係数 y_{\pm} をもとめている。

$$y_{\pm} = 1.01 - 1.10[HNO_3]^{1/2} + 1.69[HNO_3] - 1.25[HNO_3]^{3/2} \\ + 4.41 \times 10^{-1}[HNO_3]^2 - 2.07 \times 10^{-2}[HNO_3]^3 + 9.32 \times 10^{-4}[HNO_3]^4 \quad (12)$$

同様に、水の活量 $\{H_2O\}$ も、硝酸単独系の溶液と同様になると見なすことができると考えられるので、実験結果 (25°C) ⁽²⁵⁾をもとに、最小二乗法により以下の式を導き、それを用いている。

$$\{H_2O\} = 1.00 - 1.93 \times 10^{-2}[HNO_3] + 9.47 \times 10^{-3}[HNO_3]^2 \\ + 8.02 \times 10^{-4}[HNO_3]^3 - 2.16 \times 10^{-5}[HNO_3]^4 \quad (13)$$

なお、本計算コードでは、現在ランタニド元素として、Eu および Ce のみを扱うことができる。

表1 Am およびランタニドの抽出平衡定数⁽⁹⁾⁽¹¹⁾⁽²²⁾

	Am	Eu	Ce
$K_0 [(\text{mol/L})^6]$	8.3×10^5	8×10^5	1.0×10^6
$K_1 [(\text{mol/L})^4]$	1.5×10^6	4×10^6	6.5×10^6
$K_2 [(\text{mol/L})^2]$	2.2×10^5	2×10^5	2.4×10^5
$K_3 [-]$	7.2×10^3	7×10^3	7.3×10^3
$K_4 [(\text{mol/L})^2]$	62	80	80

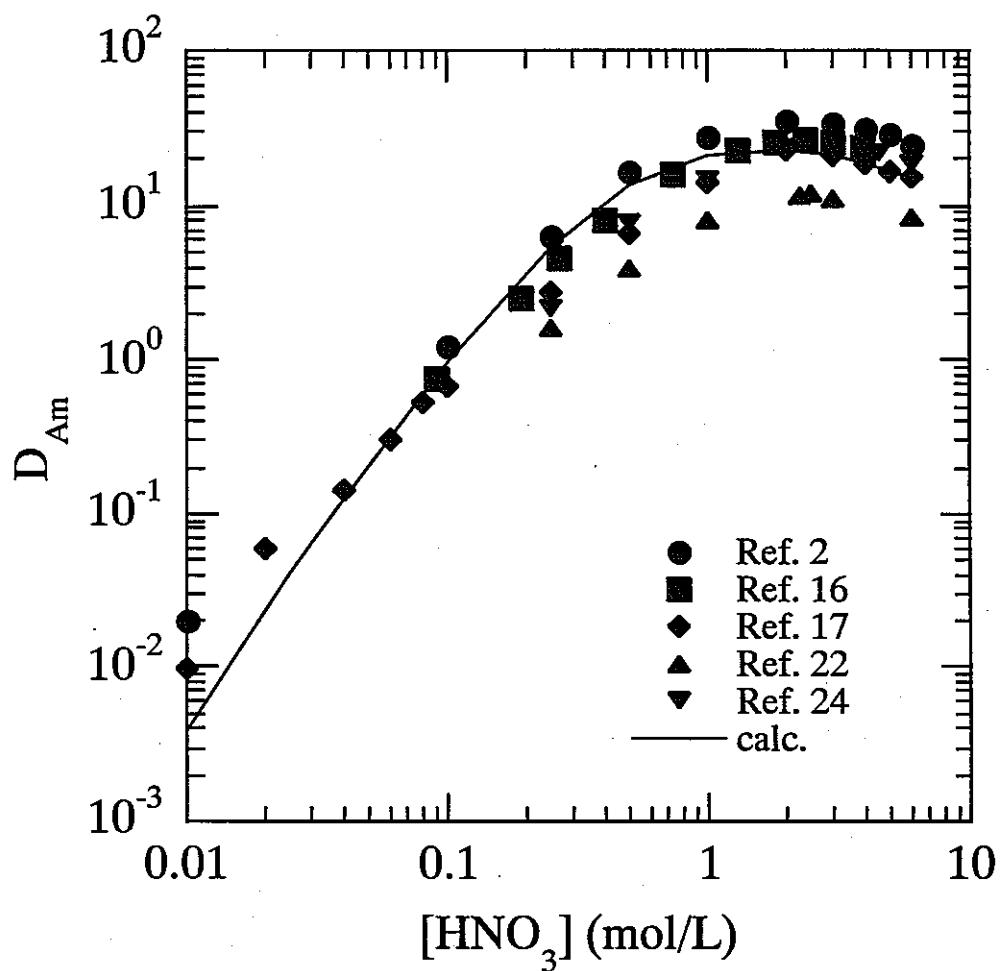
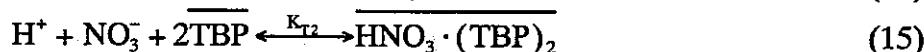


図2 Am の分配比の比較

2.2.2. HNO_3

TRUEX 溶媒に対する硝酸の抽出挙動を示した文献は、アメリシウムと比べるとかなり少ない⁽²⁾⁽⁹⁻¹¹⁾⁽²²⁾⁽²⁶⁾。本計算コードでは、これらのうち、ドデカン系で行われた試験結果をもとに構築されたモデル⁽¹¹⁾をそのまま用いている。モデルの概要を以下に示す。

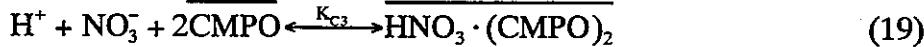
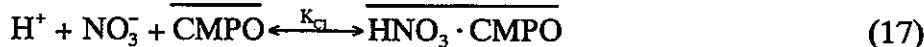
硝酸は、TRUEX プロセスにおいて、CMPO だけでなく、TBP によっても抽出される。TRUEX 溶媒において、CMPO と TBP の間に特別な相互作用はおこらないと仮定し、抽出される硝酸の量は、CMPO、TBP それぞれによる抽出平衡の単純な和として得られると考えられている。ここで、硝酸の TBP による抽出は、以下のような平衡関係にある。



ここに、 K_{T1} および K_{T2} はそれぞれの式に関する抽出平衡定数であり、その値を表 2 にまとめると⁽¹¹⁾。この平衡関係から、TBP により抽出される硝酸の濃度 $[\overline{\text{HNO}_3}]_{\text{TBP}}$ は、

$$[\overline{\text{HNO}_3}]_{\text{TBP}} = K_{T1} [\overline{\text{TBP}}]_{\text{free}} \{ \text{H}^+ \} \{ \overline{\text{NO}_3^-} \} + K_{T2} [\overline{\text{TBP}}]_{\text{free}}^2 \{ \text{H}^+ \} \{ \overline{\text{NO}_3^-} \} \quad (16)$$

一方、CMPO による硝酸の抽出は、以下のような平衡関係で表される。



ここに、 K_{C1} 、 K_{C2} および K_{C3} はそれぞれの式に関する抽出平衡定数であり、その値を表 2 にまとめると⁽¹¹⁾。この平衡関係から、CMPO により抽出される硝酸の濃度 $[\overline{\text{HNO}_3}]_{\text{CMPO}}$ は、

$$[\overline{\text{HNO}_3}]_{\text{CMPO}} = K_{C1} [\overline{\text{CMPO}}]_{\text{free}} \{ \text{H}^+ \} \{ \overline{\text{NO}_3^-} \} + K_{C2} [\overline{\text{CMPO}}]_{\text{free}} \{ \text{H}^+ \}^2 \{ \overline{\text{NO}_3^-} \}^2 + K_{C3} [\overline{\text{CMPO}}]_{\text{free}}^2 \{ \text{H}^+ \} \{ \overline{\text{NO}_3^-} \} \quad (20)$$

以上より、TRUEX 溶媒により抽出される硝酸の濃度 $[\overline{\text{HNO}_3}]$ は、

$$[\overline{\text{HNO}_3}] = [\overline{\text{HNO}_3}]_{\text{TBP}} + [\overline{\text{HNO}_3}]_{\text{CMPO}} \quad (21)$$

表 2 硝酸の抽出平衡定数⁽¹¹⁾

定数	値
K_{T1}	0.181
K_{T2}	0.356
K_{C1}	1.89
K_{C2}	4.4×10^{-2}
K_{C3}	4.63

ここで、水相中に残っている硝酸の濃度を $[HNO_3]$ とすれば、硝酸の分配比 D_{HNO_3} は、

$$D_{HNO_3} = \frac{\overline{[HNO_3]}}{[HNO_3]} \quad (22)$$

となる。

2.2.3. Zr, Mo, Fe

上記金属の抽出に関する文献は非常に少ない。そのため、試験条件などが限られているうえ、モデルを示したものは現在のところ見当たらない。そこで、Zr, Mo および Fe の TRUEX 溶媒-硝酸間の分配比は、機構で行われたバッチ試験の結果を用いて、硝酸濃度の関数として整理したもの用いて算出している。

(1) Zr

$$D_{Zr} = 0.037438e^{8.3621[HNO_3]} \quad (< 0.75M HNO_3) \quad (23)$$

$$D_{Zr} = -12.014 + 41.509[HNO_3] - 1.6519[HNO_3]^2 \quad (\geq 0.75M HNO_3) \quad (24)$$

(2) Mo

$$D_{Mo} = 0.026234 + 286.58[HNO_3] - 742.61[HNO_3]^2 \quad (< 0.365M HNO_3) \quad (25)$$

$$D_{Mo} = 4.9142 + 1.7698[HNO_3] + 0.048998[HNO_3]^2 \quad (\geq 0.365M HNO_3) \quad (26)$$

(3) Fe

$$D_{Fe} = 0.017868e^{0.99748[HNO_3]} \quad (27)$$

ただし、 $D_{Fe} > 10$ のときは、 $D_{Fe} = 10$ としている。

2.2.4. $H_2C_2O_4$

これまでの調査でシュウ酸の抽出に関する実験データとして得られたものは文献⁽²⁾に公開されているもののみである。そこで、本計算コードでは、それをもとに以下の式を導き、組み込んでいる。

$$D_{H_2C_2O_4} = 8.8375 + 0.46239[HNO_3] + 1.9276[HNO_3]^{1.5} - 0.52478[HNO_3]^2 + 2.4597 \times \log([HNO_3]) - 9.5677\sqrt{[HNO_3]} - 3.0812e^{-11.805[HNO_3]} \quad (28)$$

ただし、 $D_{H_2C_2O_4} < 0.001$ のときは、 $D_{H_2C_2O_4} = 0.001$ とする。

2.3. フリーCMPO、TBP 濃度

Am(III)、Ln(III)および硝酸の分配比をもとめるためには、錯形成していないフリーの CMPO および TBP の濃度が必要である。通常、フリーの CMPO および TBP 濃度をもとめるためには、投入されている溶媒から、錯形成するすべての成分との抽出により使用された分を差し引いてもとめる必要がある。しかしながら、本計算の様なプロセスの場合、硝酸に対して、他の金属は微量であると見なせるため、抽出により消費される溶媒は、硝酸との抽出のみで使用される分と等しいと考えてよい。したがって、フリーの CMPO 濃度 $\overline{[CMPO]}_{free}$ は、

$$\begin{aligned} \overline{[CMPO]}_{free} &= [\overline{CMPO}]_t - (K_{Cl}[\overline{CMPO}]_{free} \{H^+\}\{NO_3^-\} \\ &+ K_{C2}[\overline{CMPO}]_{free} \{H^+\}^2 \{NO_3^-\}^2 + K_{C3}[\overline{CMPO}]_{free}^2 \{H^+\}\{NO_3^-\}) \end{aligned} \quad (29)$$

フリーの TBP 濃度 $\overline{[TBP]}_{free}$ は、

$$\overline{[TBP]}_{free} = [\overline{TBP}]_t - (K_{T1}[\overline{TBP}]_{free} \{H^+\}\{NO_3^-\} + K_{T2}[\overline{TBP}]_{free}^2 \{H^+\}\{NO_3^-\}) \quad (30)$$

をそれぞれ解くことにより算出することができる。ここに、 $\overline{[CMPO]}_t$ および $\overline{[TBP]}_t$ は、全 CMPO および TBP 濃度を表す。

2.4. シュウ酸錯体生成モデル

TRUEX プロセスにおいて、アクチニドと Zr、Mo 等の分離を効率良くおこなうために、一般にシュウ酸を添加する。シュウ酸は、プロセス中のアクチニドや Zr 等の元素と反応し、TRUEX 溶媒に対する抽出性の低い錯体をつくる。そのため、各金属の抽出挙動が変化することになる。この錯形成は、シュウ酸の解離平衡およびシュウ酸イオンと金属との錯形成平衡との組み合わせになる。これらの平衡関係は以下のようにまとめられている⁽¹⁾。

2.4.1. シュウ酸の解離平衡反応



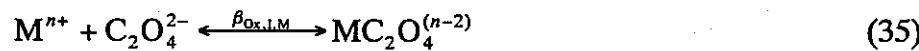
$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}^+] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \quad (32)$$



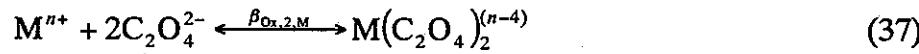
$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}^+] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \quad (34)$$

ここに、 $K_{a1} = 0.10 \text{ [mol/L]}$ 、 $K_{a2} = 5.0 \times 10^{-4} \text{ [mol/L]}$ ⁽¹⁾である。

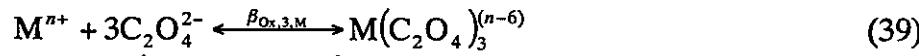
2.4.2. 金属とシュウ酸イオンの錯形成反応



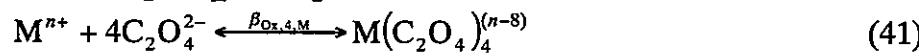
$$\beta_{\text{Ox},1,\text{M}} = \frac{[\text{MC}_2\text{O}_4^{(n-2)}]}{[\text{M}^{n+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad (36)$$



$$\beta_{\text{Ox},2,\text{M}} = \frac{[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{(n-4)}]}{[\text{M}^{n+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2} \quad (38)$$



$$\beta_{\text{Ox},3,\text{M}} = \frac{[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{(n-6)}]}{[\text{M}^{n+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3} \quad (40)$$



$$\beta_{\text{Ox},4,\text{M}} = \frac{[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{(n-8)}]}{[\text{M}^{n+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^4} \quad (42)$$

本計算コードで扱っている金属とシュウ酸との錯形成定数 $\beta_{\text{Ox},n,\text{M}}$ ($n = 1$ ~ 4) を表 3 にまとめている⁽¹⁾。金属とシュウ酸との錯形成を見積もるために、

これらの平衡関係と、抽出器ごとのシュウ酸、電荷、金属の収支式をたて、それらすべてを満足させる値をもとめることが必要となる。各収支式は以下のように表される。

(1) シュウ酸の収支

$$\begin{aligned} & Q_a [H_2C_2O_4]_{\text{init}} + Q_o [H_2C_2O_4]_{o, \text{init}} \\ & = Q_a ([H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] + \sum ([MC_2O_4^{(n-2)}] + [M(C_2O_4)_2^{(n-4)}] \\ & + [M(C_2O_4)_3^{(n-6)}] + [M(C_2O_4)_4^{(n-8)}])) + Q_o [H_2C_2O_4]_o. \end{aligned} \quad (43)$$

(2) 電荷収支

$$\begin{aligned} [H^+] &= [NO_3^-] + 2[C_2O_4^{2-}] - \sum \{(n-2)[MC_2O_4^{(n-2)}] + (n-4)[M(C_2O_4)_2^{(n-4)}] \\ &+ (n-6)[M(C_2O_4)_3^{(n-6)}] + (n-8)[M(C_2O_4)_4^{(n-8)}]\} \end{aligned} \quad (44)$$

なお、金属イオン M^{n+} は正の電荷を持つため、(44)式の右辺に加えられることになる。しかしながら、金属がプロセスに供給されるときに対になっている陰イオンもともに供給されているために、それが持つ負の電荷分を左辺に加えることになる。金属イオンと対になっている陰イオンは、電気的に中性の状態で供給されるため、結果的に相殺されると考えて式に加えていない。

(3) 金属収支

$$\begin{aligned} & Q_a [M^{n+}]_{\text{init}} + Q_o [M^{n+}]_{o, \text{init}} \\ & = Q_a ([M^{n+}] + [MC_2O_4^{(n-2)}] + [M(C_2O_4)_2^{(n-4)}] + [M(C_2O_4)_3^{(n-6)}] \\ & + [M(C_2O_4)_4^{(n-8)}]) + Q_o [M^{n+}]_o \end{aligned} \quad (45)$$

ここに、 Q は流量、添え字 init は初濃度、 a は水相、 o は有機相を表している。

上述の平衡関係から、

$$[H^+] = \frac{[NO_3^-] + 2[C_2O_4^{2-}]}{1 - [C_2O_4^{2-}] / K_{a_2}} - A \quad (46)$$

ここに、

$$\begin{aligned} A &= \sum \{(n-2)\beta_{Ox,1,M}[C_2O_4^{2-}] + (n-4)\beta_{Ox,2,M}[C_2O_4^{2-}]^2 \\ &+ (n-6)\beta_{Ox,3,M}[C_2O_4^{2-}]^3 + (n-8)\beta_{Ox,4,M}[C_2O_4^{2-}]^4\} \end{aligned} \quad (47)$$

(47)式では、全金属成分に関して和をとる。(46)式の分母を B とおくと、

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{K_{a_2} B^2 [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_1} (K_{a_2} - [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}])^2} \quad (48)$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{B [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{K_{a_2} - [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} \quad (49)$$

$$[\text{M}^{n+}] = \frac{Q_a [\text{M}^{n+}]_{\text{init}} + Q_o [\text{M}^{n+}]_{\text{p,init}}}{Q_a \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{\text{ox},i,\text{M}} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \right) + Q_o D_M} \quad (50)$$

$$[\text{MC}_2\text{O}_4^{(n-2)}] = \frac{\beta_{\text{ox},1,\text{M}} (Q_a [\text{M}^{n+}]_{\text{init}} + Q_o [\text{M}^{n+}]_{\text{p,init}}) [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{Q_a \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{\text{ox},i,\text{M}} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \right) + Q_o D_M} \quad (51)$$

$$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{(n-4)}] = \frac{\beta_{\text{ox},2,\text{M}} (Q_a [\text{M}^{n+}]_{\text{init}} + Q_o [\text{M}^{n+}]_{\text{p,init}}) [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2}{Q_a \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{\text{ox},i,\text{M}} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \right) + Q_o D_M} \quad (52)$$

$$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{(n-6)}] = \frac{\beta_{\text{ox},3,\text{M}} (Q_a [\text{M}^{n+}]_{\text{init}} + Q_o [\text{M}^{n+}]_{\text{p,init}}) [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3}{Q_a \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{\text{ox},i,\text{M}} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \right) + Q_o D_M} \quad (53)$$

$$[\text{M}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{(n-8)}] = \frac{\beta_{\text{ox},4,\text{M}} (Q_a [\text{M}^{n+}]_{\text{init}} + Q_o [\text{M}^{n+}]_{\text{p,init}}) [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^4}{Q_a \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_{\text{ox},i,\text{M}} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \right) + Q_o D_M} \quad (54)$$

以上の式からわかるように、すべての濃度をシュウ酸イオン濃度 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ の関数として表せる。(48)、(49)および(51)～(54)を(43)に代入し、 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$ を得る。それをもちいて、各濃度を算出することが可能である。なお、本計算コードにおいて、シュウ酸を添加した場合、各抽出器における物質収支計算は、以下の手順で行われるようになる。

1. 流入溶液中のフリーのシュウ酸濃度から、各金属のシュウ酸錯体濃度を算出し、流入溶液中のシュウ酸錯体濃度との和をとる。
2. 1.で求めた錯体分を差し引いた残りで、物質収支を取り、各成分の出口濃度を算出する。このとき錯体の分配比は 0 とする。
3. 2.で求めた出口濃度に 1.で求めた錯体分を加えて、水相出口濃度とする。

なお、本計算コードにおいては、各金属とシュウ酸との錯形成の平衡が

達成されていることを仮定している。

表3 金属-シュウ酸錯体安定度定数⁽¹⁾

	Am	Eu	Ce	Zr	Mo (MoO_2^{2+})	Fe
$\log \beta_{\text{Ox},1,\text{M}} [(\text{mol/L})^1]$	5	4.9	5	10.5	3.4	7.5
$\log \beta_{\text{Ox},2,\text{M}} [(\text{mol/L})^2]$	9	8.8	8	21	-	14
$\log \beta_{\text{Ox},3,\text{M}} [(\text{mol/L})^3]$	11	11.4	9	-	-	19.2
$\log \beta_{\text{Ox},4,\text{M}} [(\text{mol/L})^4]$	-	-	-	-	-	-

3. 計算手順

図3に、本計算コードの計算手順の概略をフローチャートにまとめる。計算では、はじめに各成分の濃度の初期値を設定するが、通常はすべて0としてある。これを用いて、一段目の各成分の分配比を計算し、それを用いて物質収支をもとめる。これを成分の数だけ繰り返し、成分ごとに初期値と計算値を比較する。成分ごとに得られる誤差のうち、最大のものがあらかじめ設定した判定誤差以内になるまで、計算値を初期値と置き換えながら計算を繰り返す。収束後、二段目、三段目・・・、 N 段目と計算を進めていく。全段数分の計算が終了したら、各段の計算をはじめる前の初期値（ここでは仮の解と呼ぶ）と、その時点での計算値を比較する。これは、全段全成分に関して行い、そのうち最大のものが与えられた誤差の範囲内になるまで、計算値を仮の解と置き換えながら計算を繰り返す。最終的に、仮の解と計算値との誤差が収束したと見なせる範囲に入ったとき、その計算値を解としている。なお、仮の解もはじめは通常0としてある。

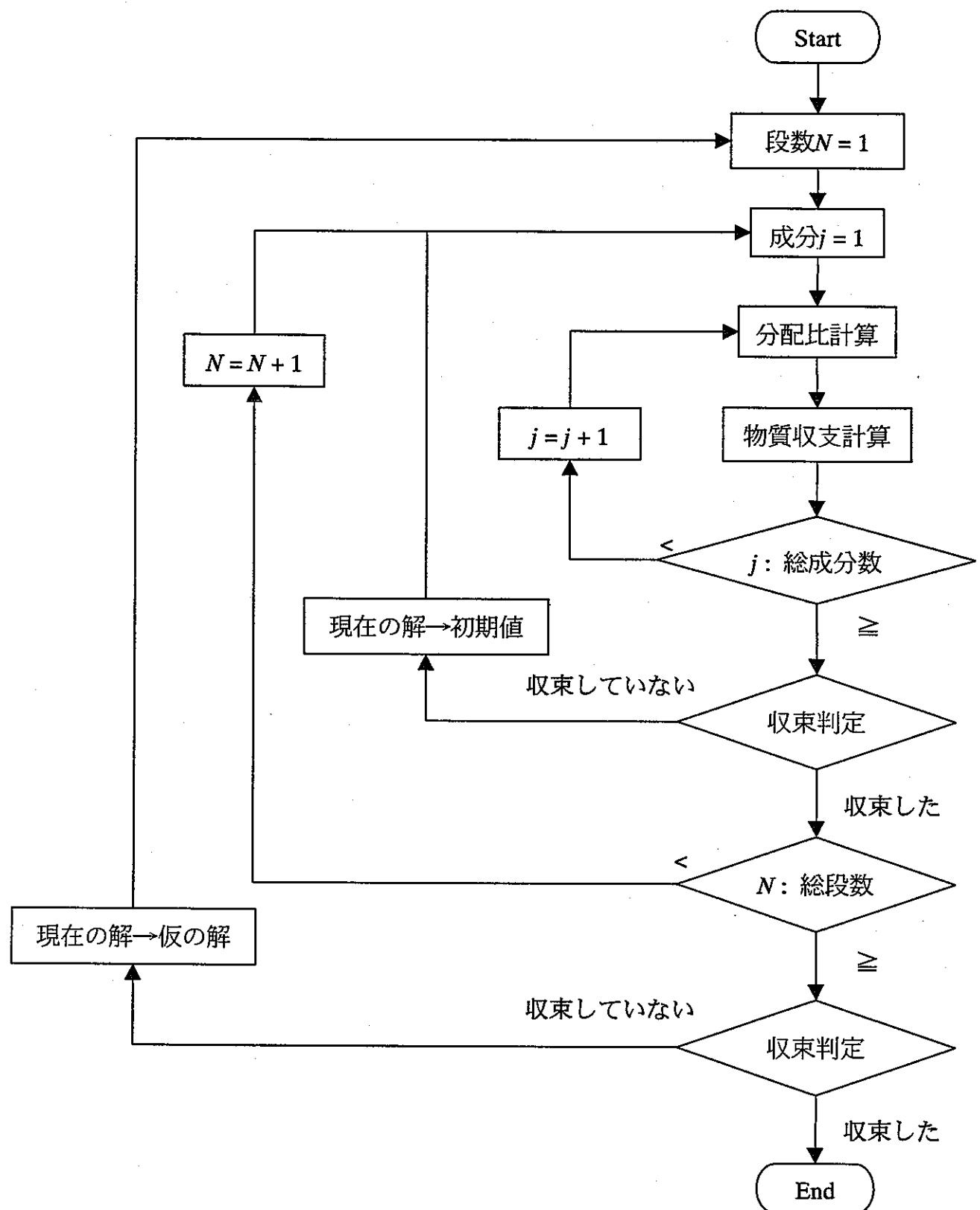


図3 計算のフローチャート

4. 計算例

4.1. 濃度プロファイル計算

4.1.1 Run A (TRUEX Run 2)⁽³⁾

CPFで行われた TRUEX プロセス向流抽出試験のフローシートを図4に示す。この試験では、抽出器に19段のミキサセトラを用いている。溶媒には、0.2M CMPO/1.0M TBP/n-ドデカンの混合物が使用され、洗浄液は、Ruに対する除染性を高めるためにダブルスクラブ(二種類の洗浄液を異なった段からプロセスに供給)を採用し、14段目より、7.7M HNO₃を、19段目より0.3M HNO₃を供給している。ただし、本計算コードでは、Ruは取り扱っていない。処理溶液は、FBR 燃料再処理第一ラフィネートで、4.5M HNO₃溶液に各種金属が含まれている。この溶液の組成については、表4にまとめる。また、Zr等の洗浄性を高めるために、処理溶液および第一洗浄液(14段目より供給)には、0.03M H₂C₂O₄が添加されている。

計算は、はじめにAm-HNO₃系に対して、シュウ酸の影響を考慮せず行った。また、段効率は1としている。このときのAmおよび硝酸の濃度プロファイルの計算値と実験値の比較を図5および6に示す。図5からわかるように、Amに関しては、洗浄部(9~19段)においては計算値と実験値が一致している。しかしながら、抽出部(1~8段)においては、やや違いがみられる。これは、計算における抽出平衡は、完全な平衡が達成されるバッチ試験の結果をもとにモデル化されているのに対して、溶液の平均滞留時間が短いなど、連続抽出操作により、完全な平衡状態からずれていることが考えられる。また、硝酸に関しても、計算値と実験値の間に、ややすれがみられる。抽出部に関しては、Amと同様の理由が考えられる。また、洗浄部側では、水相と有機相の流量比が小さいため、抽出部で有機相に抽出される硝酸が多く見積もられていることにより、水相側の計算値が高めにでてしまったものと考えられる。

上述のような誤差を小さくするために、段効率を導入して計算を行った。図7および8には段効率の違いによるAmおよび硝酸の濃度プロファイルの変化を示す。図7を見てわかるように、段効率を変化させると、抽出部側でのアメリシウムの濃度プロファイルが変化することがわかる。段効率が0.9の時、実験値にもっとも近くなると考えられる。段効率0.9は、文献に公開されているミキサセトラを用いた向流抽出試験において得られた値⁽²⁷⁾と一致している。一方、硝酸に関しては、段効率の変化に対して、洗浄部後半(19

段目側) でやや違いが生じているものの、抽出部側では濃度プロファイルの変化はほとんどみられない。これは、段効率の定義式から説明できる。すなわち、段効率の定義式を次のように変形する。

$$C_{\text{aq, out}, j}^* = C_{\text{aq, in}, j, t} - E(C_{\text{aq, in}, j, t} - C_{\text{aq, out}, j}) \quad (55)$$

ここで、計算結果からみてわかるように、硝酸の場合、各抽出器での入り口での濃度変化が小さい。したがって、上式の右辺第二項は、 E の値によらず無視しうる値となる。したがって、段効率を変化させても、計算結果に影響が出ないと考えられる。

なお、コード内で段効率は、計算モデルと実験結果との違いを少なくするためのひとつのパラメータとして考えてよい。

段効率を 0.9 とすると、計算値と実験値の一致が良くなることを確認したところで、次に、シュウ酸の影響を考慮したとき、計算値がどのように変化するかを検討した。ここまで計算では、加えられたシュウ酸の濃度が低いことから、Am の抽出に対する影響は小さいとして、無視してきた。しかしながら、プロセスの条件を決定するうえでは、シュウ酸に対する影響も計算できなければ、正確な条件を設定できない。図 9 には、シュウ酸の影響を考慮した場合の濃度プロファイルの変化を示す。図を見てわかるように、抽出部側の水相濃度が高くなる。これは、シュウ酸と非抽出性の錯体を形成し、それが水相中に残ったまま出口方向(1 段目)に流れるためである。出口において、計算値と実験値を比較すると、シュウ酸による影響を考慮したとき、計算結果と実験値があうことがわかる。

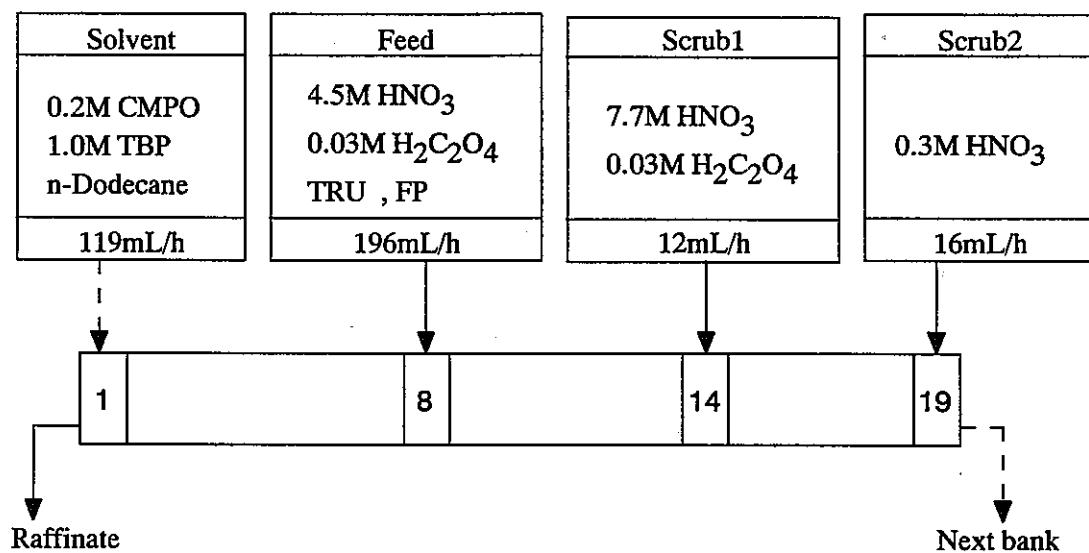
シュウ酸は、Zr 等の除染性を高めるために加える試薬であるが、アクチニドやランタニドとも錯形成し、非抽出性の錯体を生じる。したがって、その濃度が高すぎると、アクチニドの抽出性を低下させることにつながる。そのため、添加するシュウ酸濃度は、Zr 等の除染性が高く、かつアクチニドの抽出性を下げない状態に設定する必要がある。そこで、このフローシートに対して、シュウ酸濃度をパラメータとした Am の回収率について計算し、このフローシートで許容できるシュウ酸濃度について検討した。ここで、Am の回収率は、処理溶液(Feed) 中の Am の量に対する溶媒とともに回収された Am の量として定義する。添加シュウ酸濃度に対する Am の回収率を図 10 に示す。プロセスの目標値はそれぞれが求める製品に依存するため、絶対的には決められないが、回収率が 99.9% をこえることを基準として設定した場合、現行よりさらに高いシュウ酸濃度にしても、この基準を満たすこ

とができることがわかった。（例えば、Feed 中シュウ酸濃度：0.045mol/L、Scrub1 中シュウ酸濃度 0.06mol/L）

次に、同じフローシートでの ^{154}Eu および ^{144}Ce の濃度プロファイルを図 11 および 12 に示す。この計算でも、段効率を変化させた。その結果、Eu、Ce のいずれも Am と同様に、0.9 の時もっとも実験値に近くなることがわかった。また、ユウロピウムに関しても、シュウ酸の影響を考慮した計算を行ったが、こちらも Am と同様の効果が現れることが確認できた。（図 13）

表 4 供給液組成 (Run A)⁽³⁾

元素	濃度[mol/L]
U	7.1×10^{-4}
Np	4.2×10^{-5}
Pu	6.7×10^{-5}
Am	5.0×10^{-4}
Cm	1.2×10^{-6}
Y	3.9×10^{-4}
La	6.1×10^{-4}
Ce	1.0×10^{-3}
Nd	1.7×10^{-3}
Sm	4.5×10^{-4}
Eu	6.0×10^{-5}
Cs	2.3×10^{-3}
Sr	5.1×10^{-4}
Zr	$< 3.3 \times 10^{-5}$
Mo	1.2×10^{-3}
Tc	2.1×10^{-4}
Ru	3.1×10^{-3}
Rh	2.5×10^{-4}
Pd	$< 1.9 \times 10^{-5}$

図4 フローシート (Run A)⁽³⁾

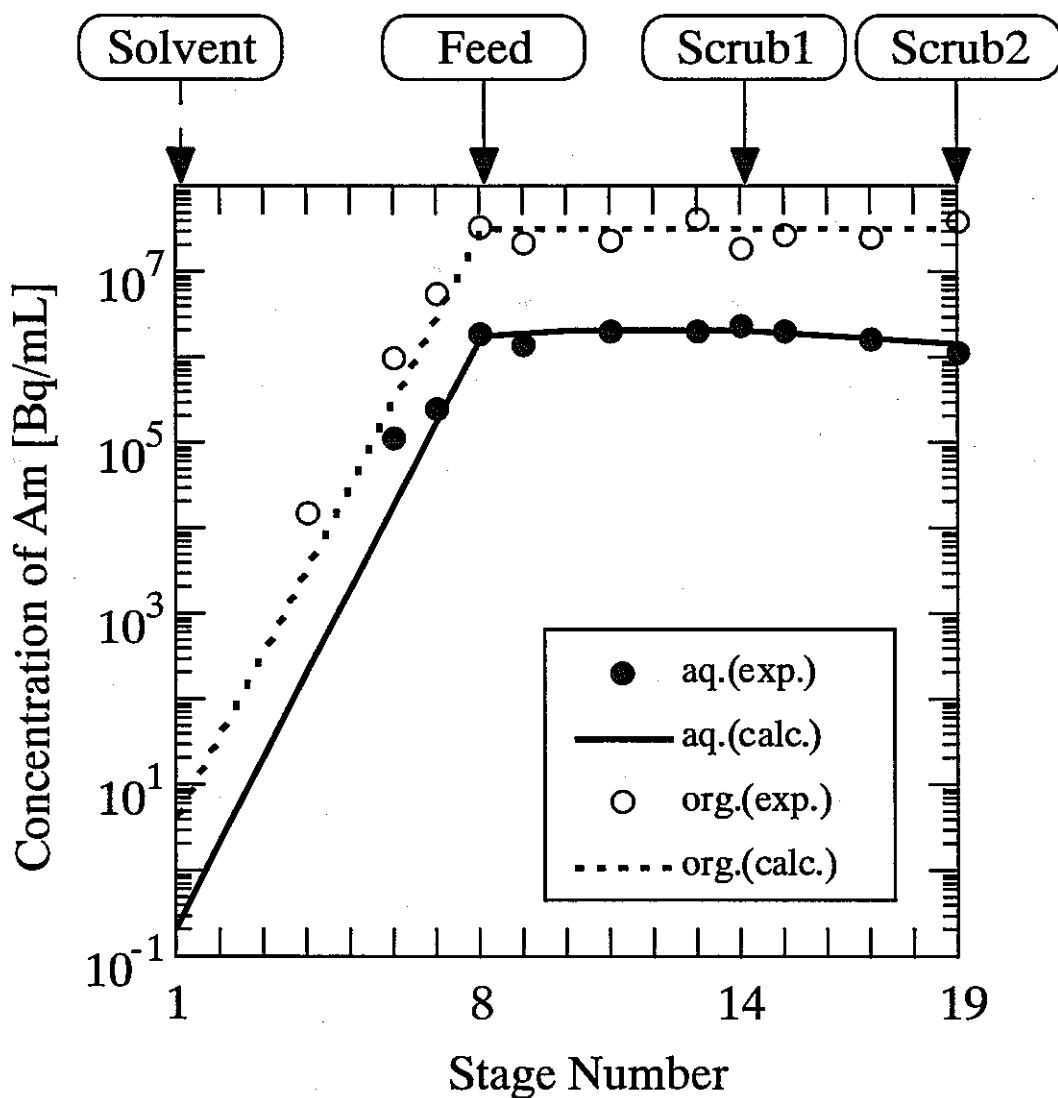


図 5 Am の濃度プロファイル (Run A)

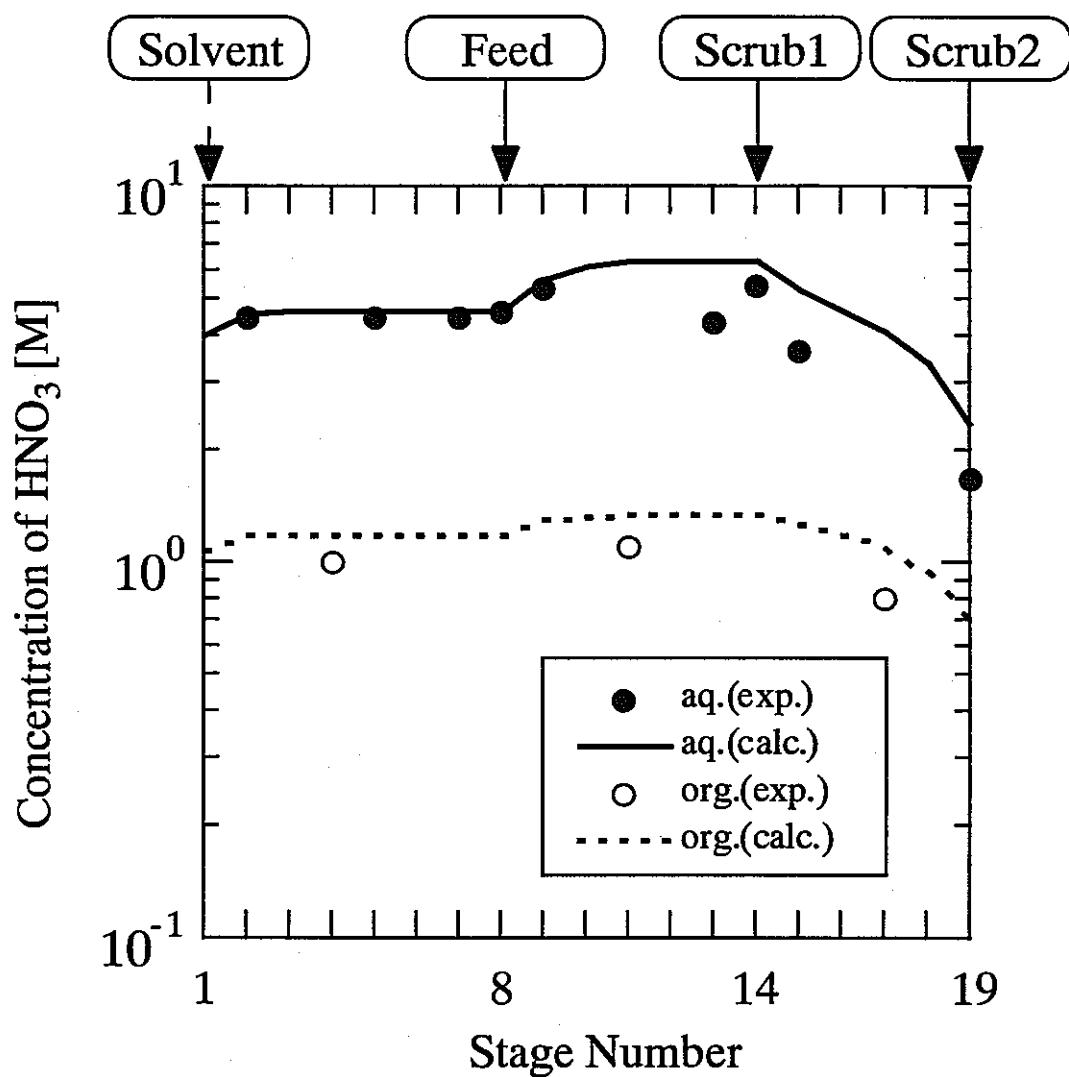


図 6 硝酸の濃度プロファイル (Run A)

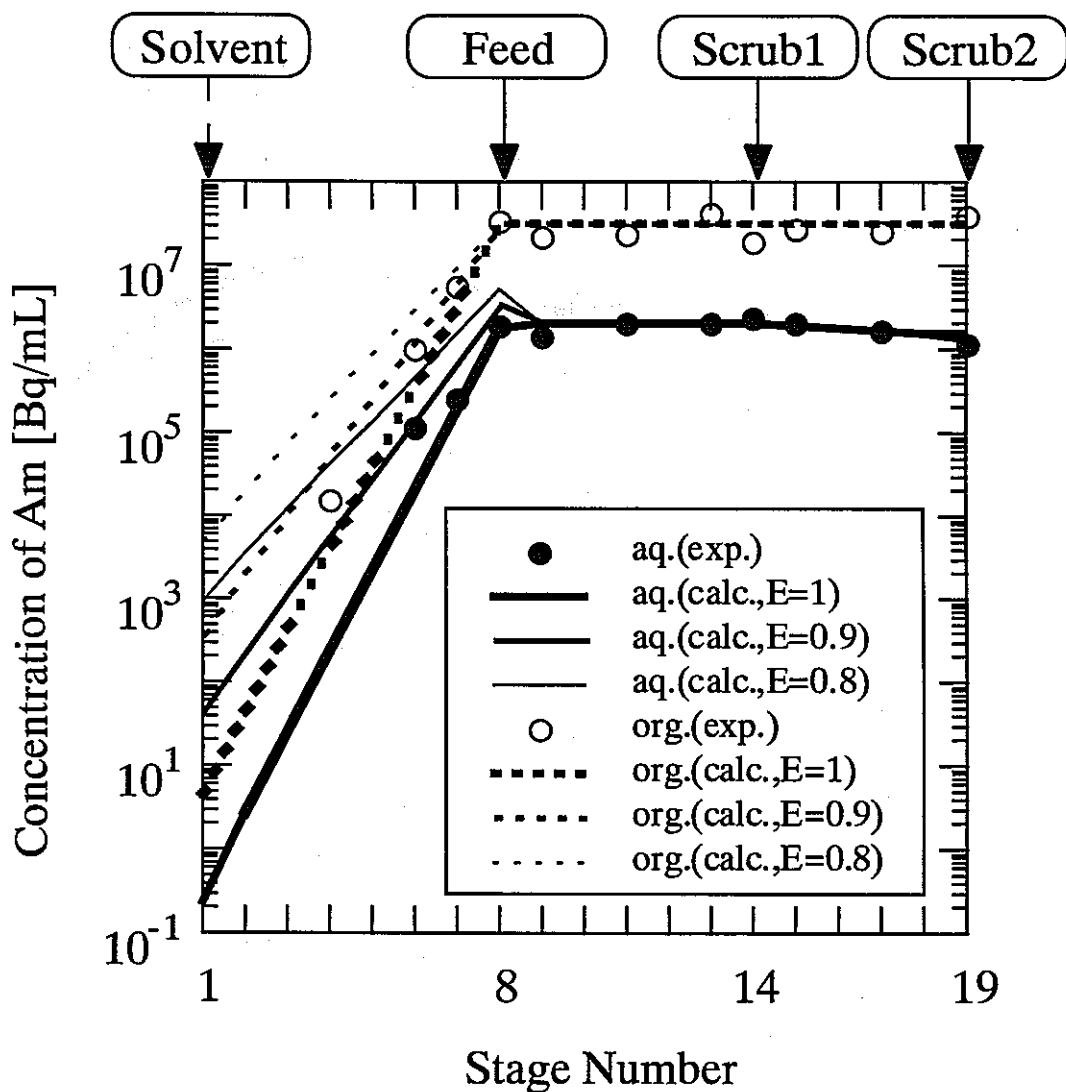


図 7 段効率による Am 濃度プロファイルの変化 (Run A)

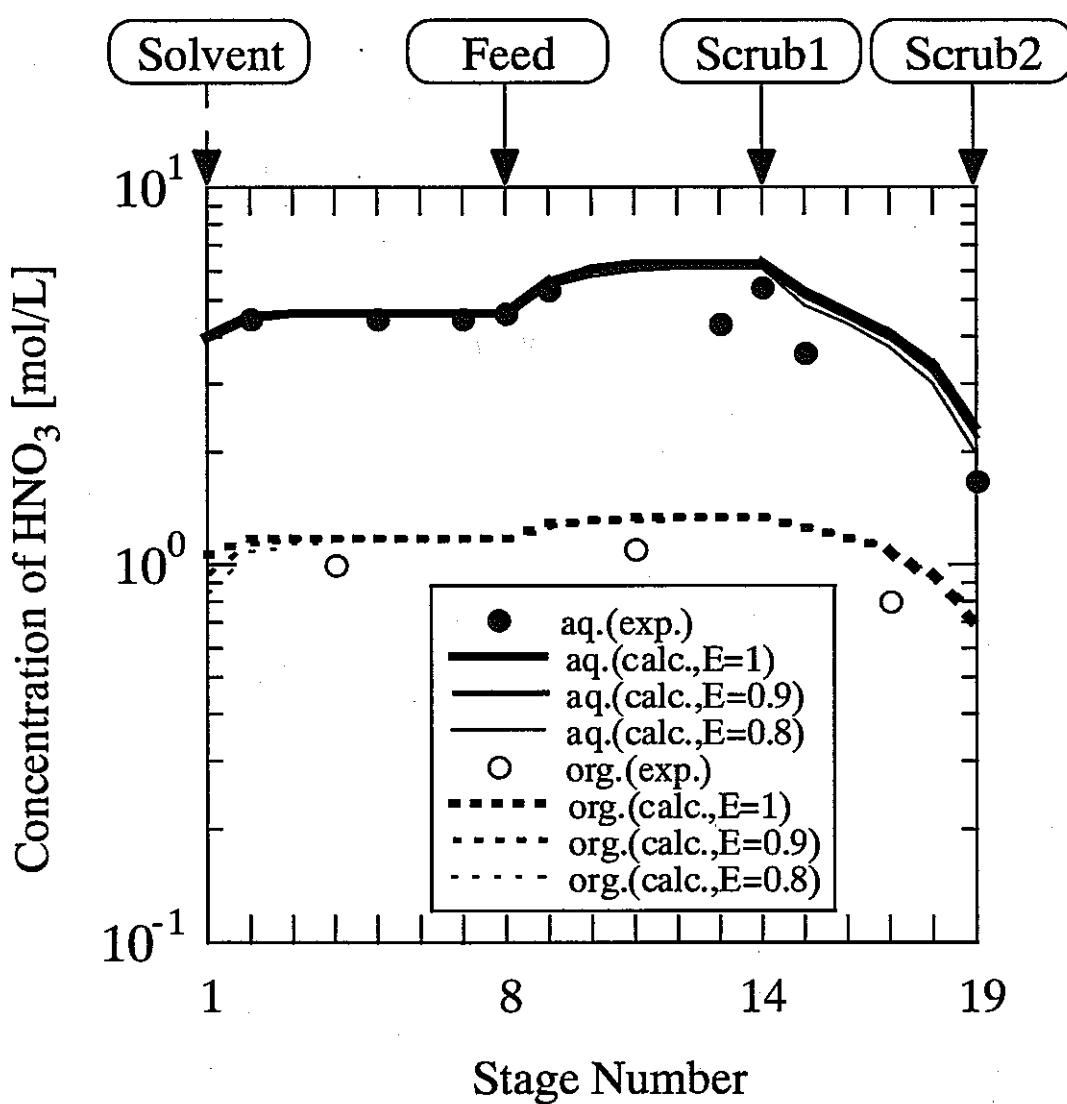


図 8 段効率による硝酸の濃度プロファイル変化 (Run A)

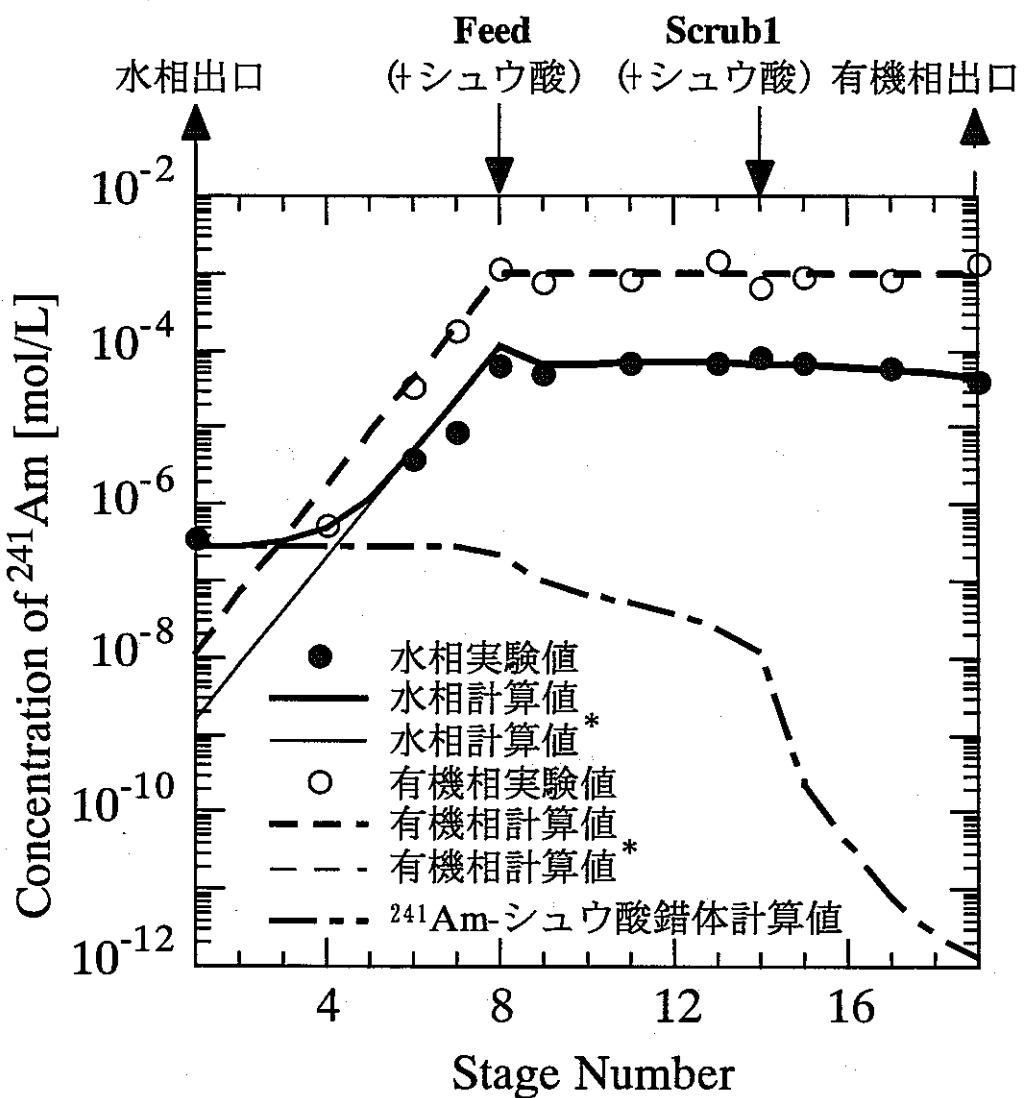


図9 シュウ酸によるAm濃度プロファイル変化(Run A)

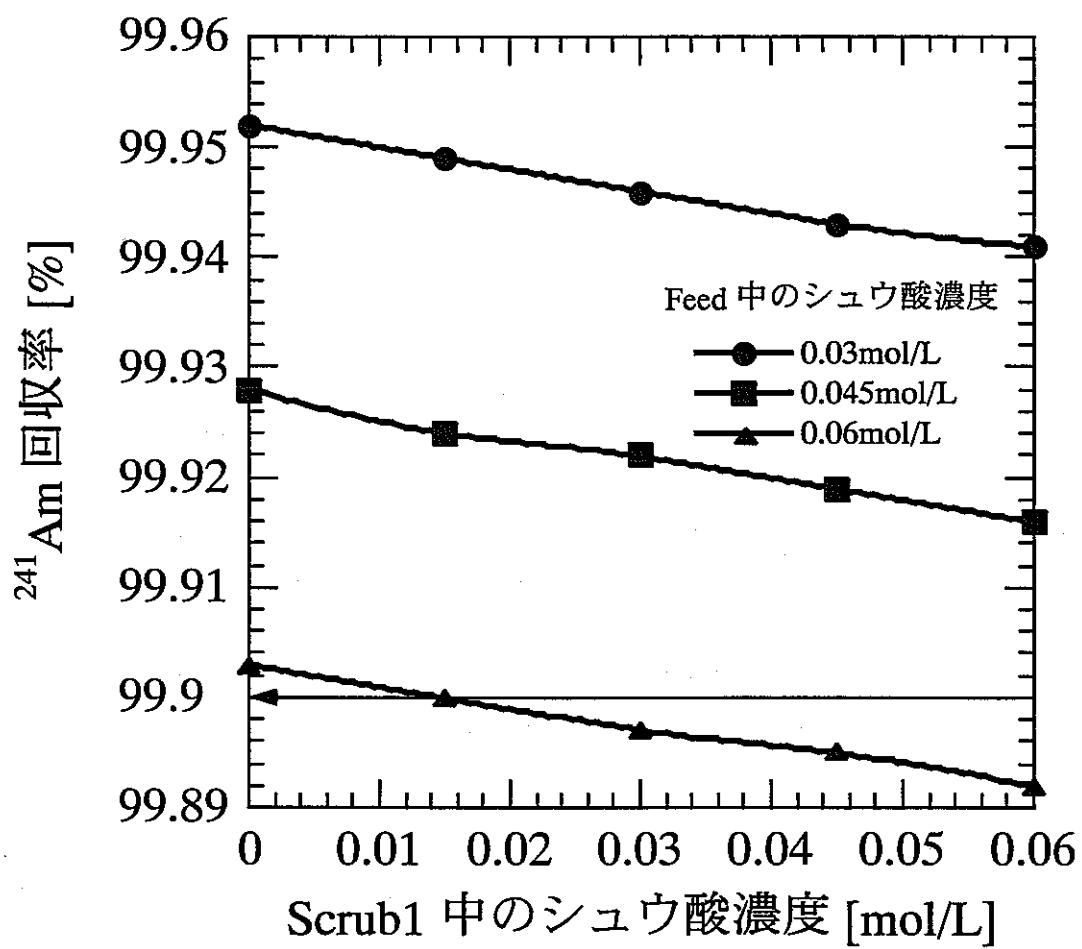


図 10 投入シュウ酸濃度に対する Am 回収率

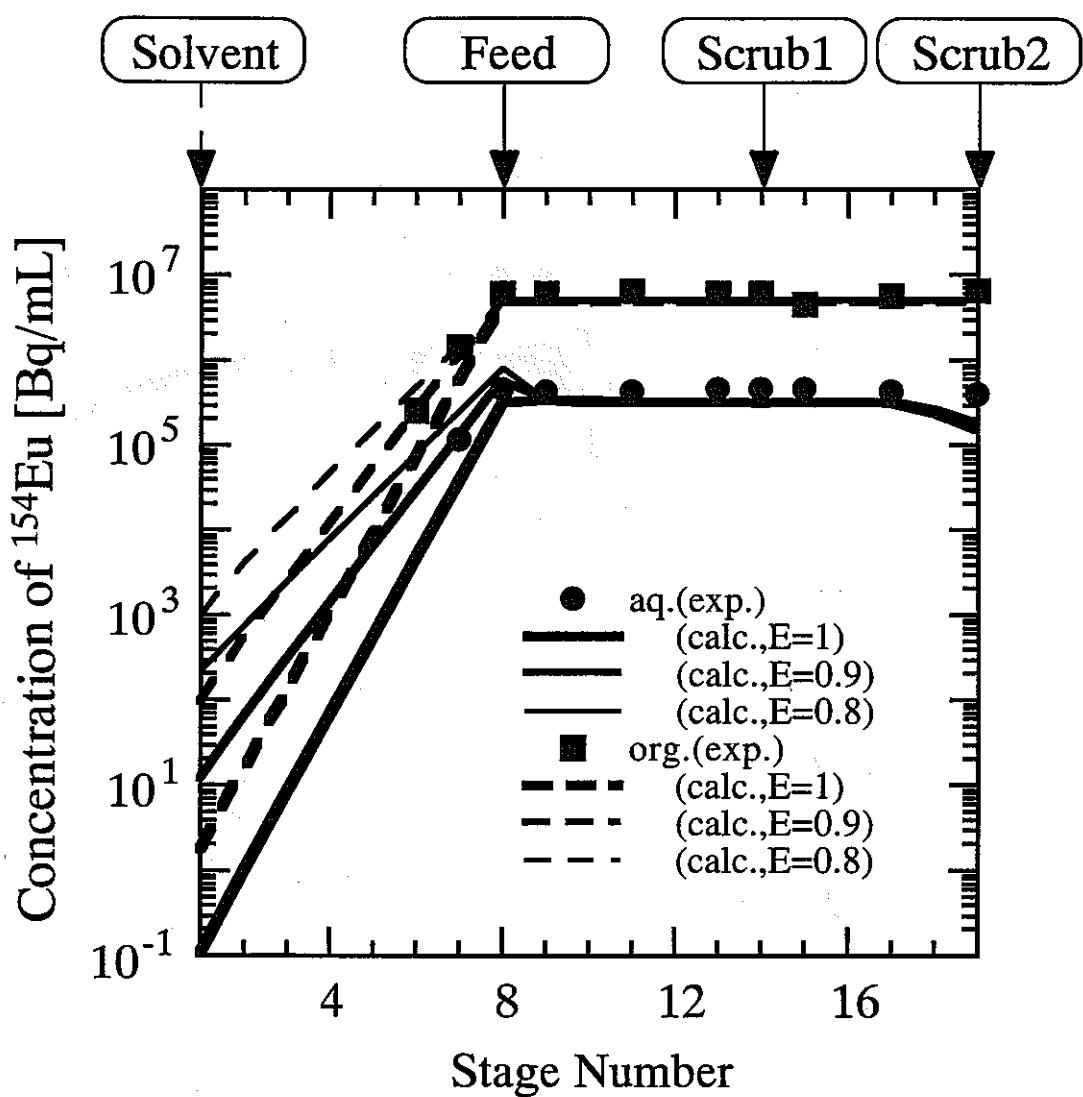


図 11 段効率による ^{154}Eu 濃度プロファイルの変化 (Run A)

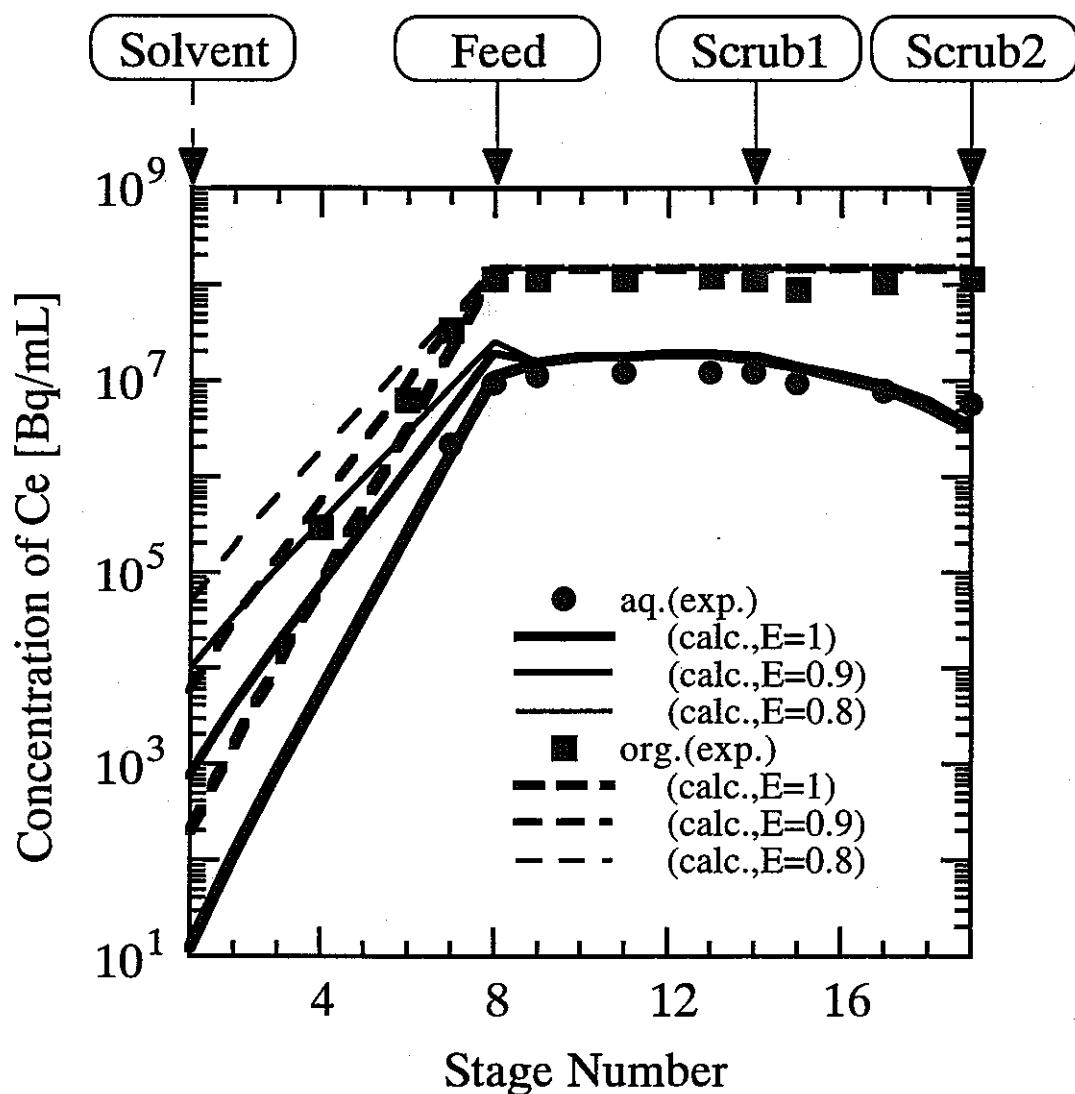
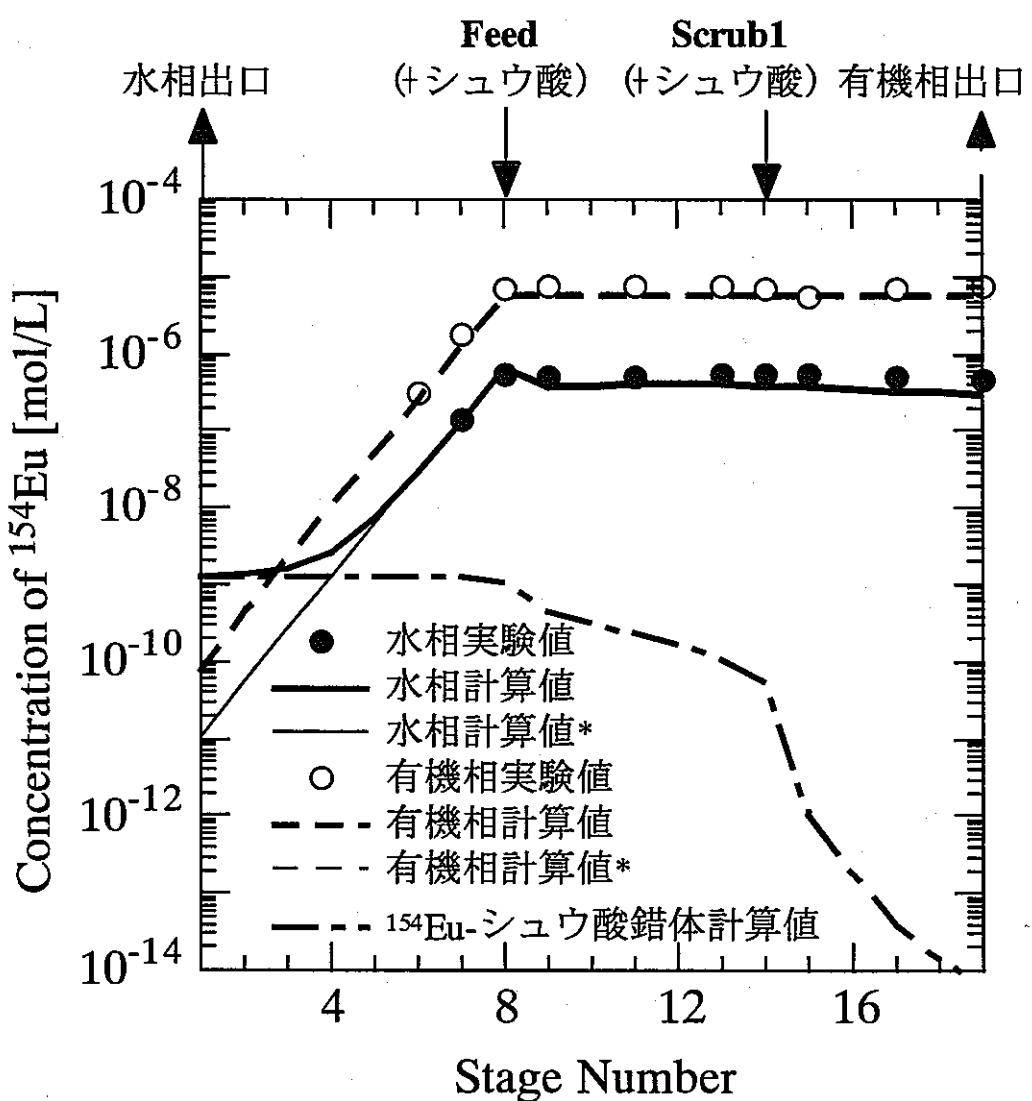


図 12 段効率による¹⁴⁴Ce濃度プロファイルの変化 (Run A)

図 13 シュウ酸による ^{154}Eu 濃度プロファイル変化 (Run A)

4.1.2. Run B (SETFICS Run 1)⁽²⁸⁾

CPFにおいて行われた SETFICS 向流抽出試験の抽出・洗浄工程のフローシートを図 14 に示す。SETFICS プロセスの抽出・洗浄工程における酸濃度や、溶媒などの条件は、TRUEX プロセスと同様であるため、本計算コードで計算を行うことができる。このプロセスでは、16 段のミキサセトラを抽出器に用いている。溶媒は、0.2M CMPO/1.0M TBP/n-ドデカン混合物である。洗浄液は 3M HNO₃ 溶液、処理溶液は、3M HNO₃ に各種金属が含まれている。処理溶液の組成については表 5 にまとめた。

計算は、Am、Eu、Ce および硝酸について行っている。また、硝酸以外については、段効率を変化させた場合の濃度プロファイル変化についても計算した。それぞれの濃度プロファイルを図 15 から 18 に示す。Am に関しては、段効率 0.9 のとき、計算値は実験値とよく一致している。一方、Eu、Ce は、段効率 0.8 の方が実験値に近い計算値が得られている。これは、コードに組み込んだ分配比推算式の基となったバッチ試験の分配比に比べ、この向流試験で得られている分配比が低かったため、この差を打ち消すためにより小さな段効率の値が必要になったと考えられる。硝酸に関しては、実験値が水相側のみ明らかになっているので、濃度プロファイルの比較も水相のみである。図からわかるように、計算結果は実験値とほぼ一致している。

表 5 供給液組成 (Run B)⁽²⁸⁾

元素	濃度 [mol/L]
²⁴¹ Am	2.6×10^{-4}
²⁴² Cm	2.8×10^{-8}
²⁴⁴ Cm	8.1×10^{-7}
¹⁵⁴ Eu	3.2×10^{-6}
¹⁵⁵ Eu	1.1×10^{-6}
Y	8.6×10^{-5}
La	2.7×10^{-4}
Ce	3.5×10^{-4}
Nd	8.3×10^{-4}
Sm	2.3×10^{-4}

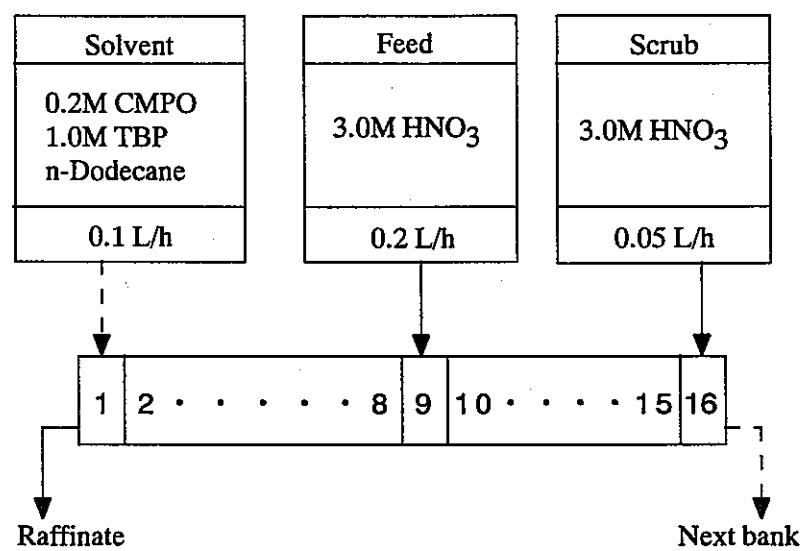


図 14 フローシート (Run B)⁽²⁸⁾

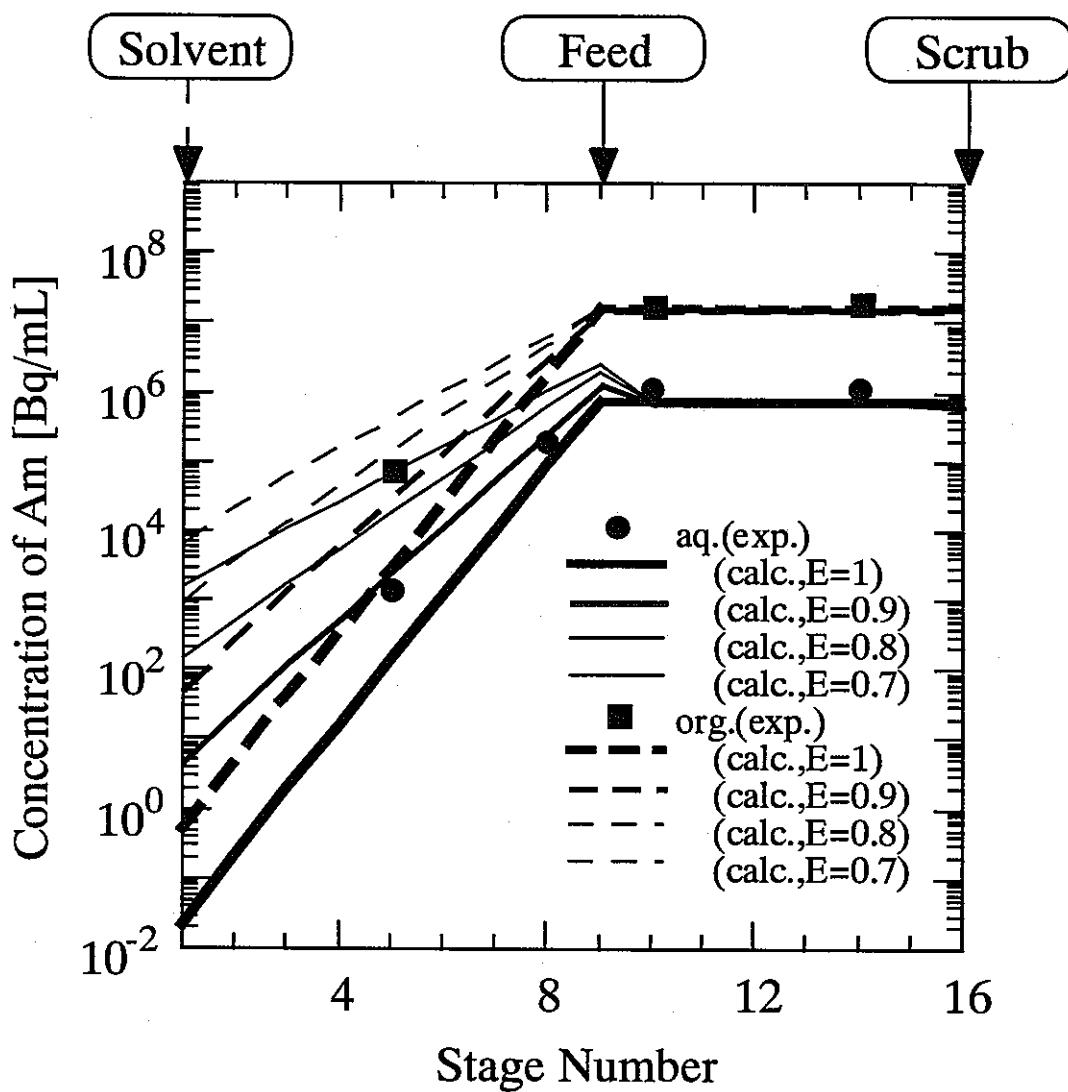


図15 段効率によるAm濃度プロファイルの変化(Run B)

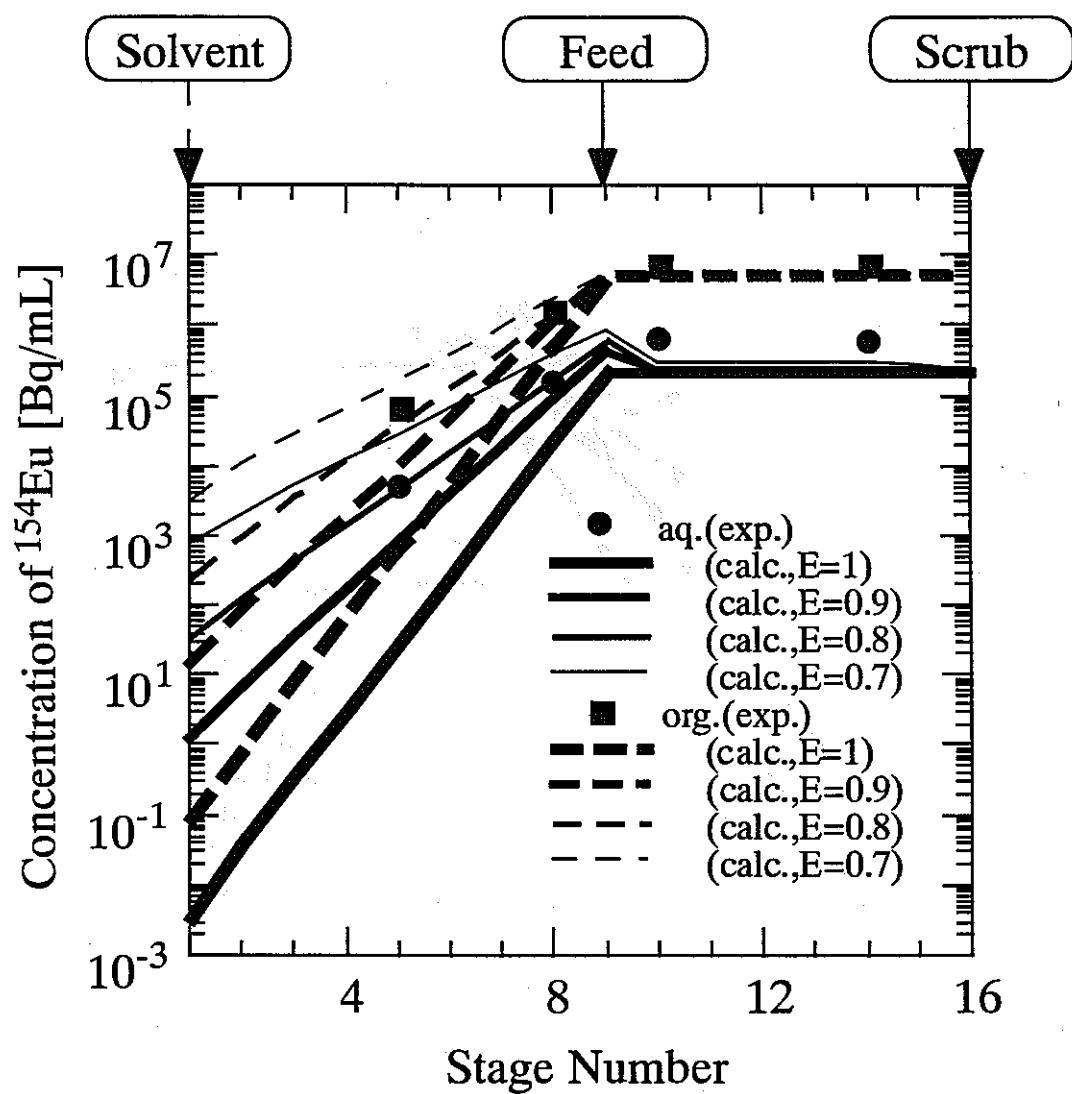


図 16 段効率による ^{154}Eu 濃度プロファイルの変化 (Run B)

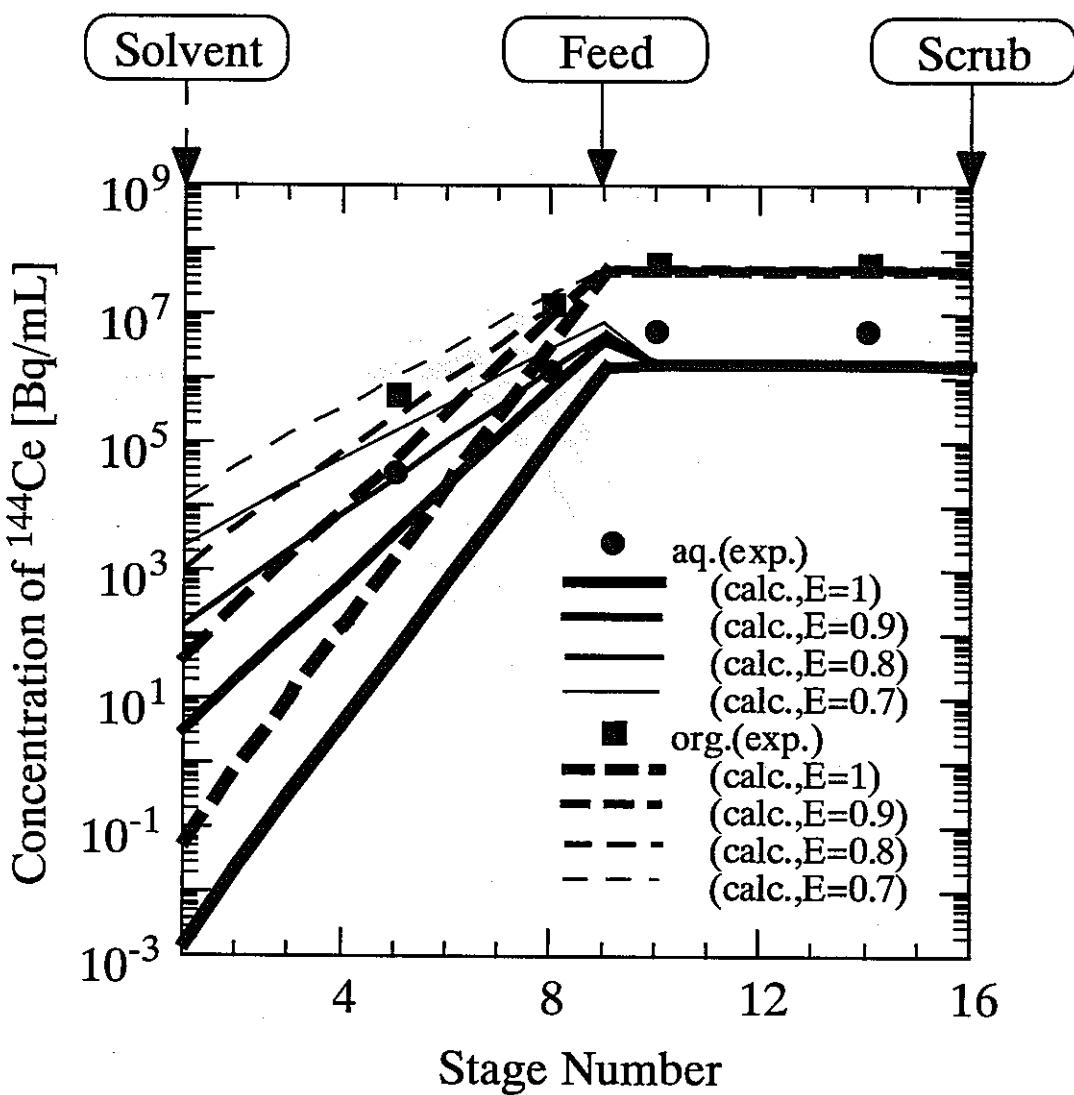


図 17 段効率による ^{144}Ce 濃度プロファイルの変化 (Run B)

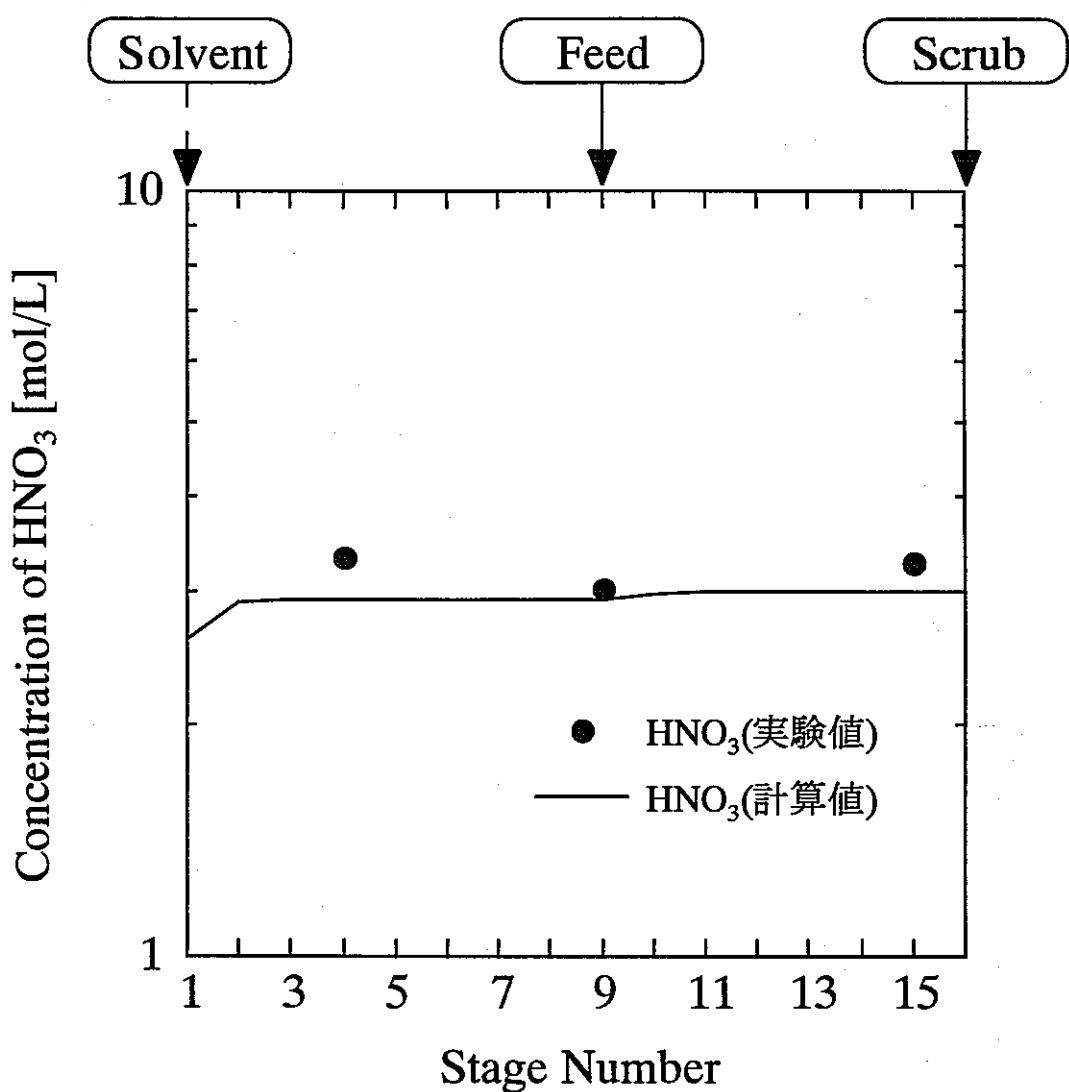
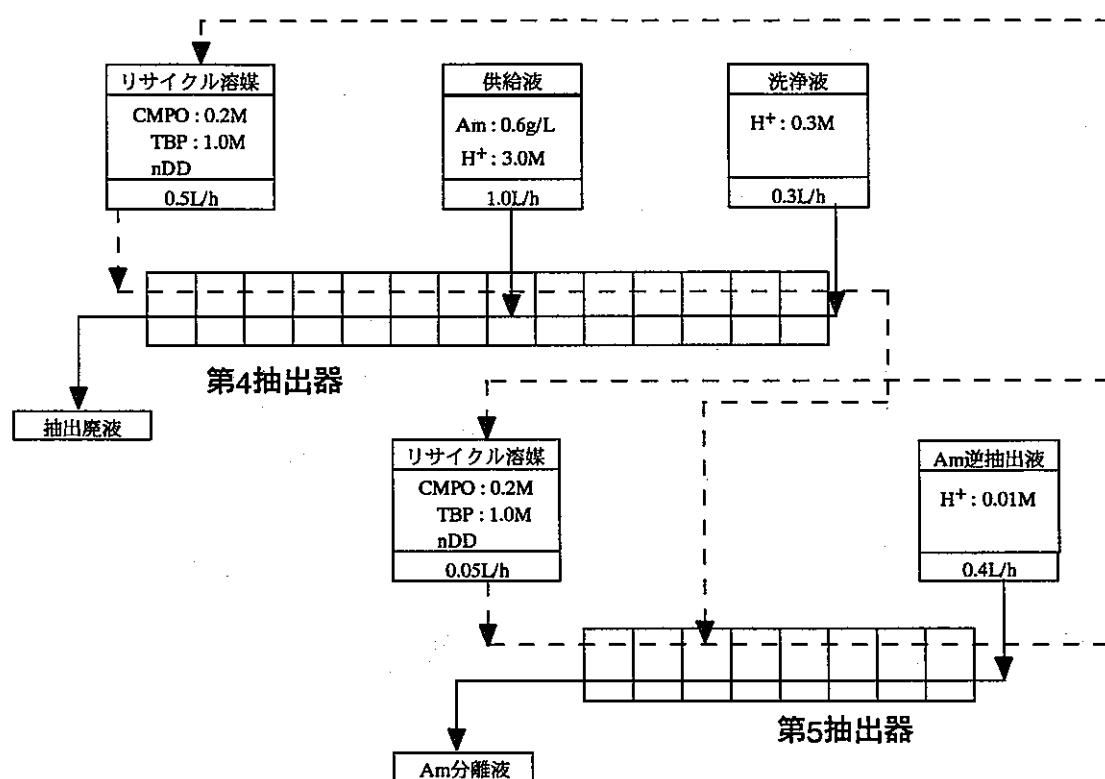


図 18 硝酸の濃度プロファイル (Run B)

4.1.3. Run C (プルトニウム燃料センター、Am回収試験) ⁽²⁹⁾

プルトニウム燃料センターにおいて行われた TRUEX 法による Am 回収試験のフローシートを図 19 に示す。この試験では、抽出・洗浄工程に 14 段、逆抽出工程に 8 段のミキサセトラが抽出器として用いられている。溶媒には、0.2M CMPO/1.0M TBP/n-ドデカン混合物が用いられて、抽出・洗浄工程 1 段目と逆抽出工程 1 段目（全体では 15 段目）の 2ヶ所から供給されている。処理溶液は、3.0M 硝酸溶液で、0.6g/L の Am を含んでいる。洗浄液には、0.3M 硝酸、逆抽出液には 0.01M 硝酸が用いられている。金属を装荷し、抽出・洗浄工程から得た溶媒は、逆抽出工程 3 段目（全体の 17 段目）より供給されている。このフローシートに対する Am および硝酸の濃度プロファイルの計算値と実験値の比較を図 20 に示す。実験値と計算値は、抽出・洗浄部においてはほぼ一致しているが、逆抽出工程においては、試験における分配比がやや高めであったことから、計算値との間にやや差がみられた。一方、硝酸に関しては、全体的にほぼ一致していた。

このフローシートは試験条件を変更することにより、より効率的なプロセスになることが考えられたので、本計算コードを用いて計算により試験条件の検討を行った。変更が望まれる条件として、溶媒の流量を小さくすることが上げられる。これは、溶媒への金属の装荷度が、第三相生成条件に対して余裕があるためである。溶媒の液量を減らすことにより、逆抽出液の量もこれにともなって低下させることができるので、発生試験廃液量を低減させることができると考えられる。また、洗浄液の酸濃度を低くすることも、逆抽出効率の改善につながり、有効であると考えられる。これらの点を変更したフローシートを図 21 に示す。元の試験条件と比べ、抽出・洗浄工程への溶媒供給流量を半分に、それにともない、逆抽出液の流量も半分に減じ、洗浄液の酸濃度は、0.3M から 0.2M に下げた。このときの計算結果ともとの計算との比較を図 22 に示す。逆抽出工程で回収される Am の割合は、ほとんど下がっていない。また、逆抽出工程で見られていたアキュレーションも見られなくなっている。

図 19 Am 回収試験フローシート⁽²⁹⁾

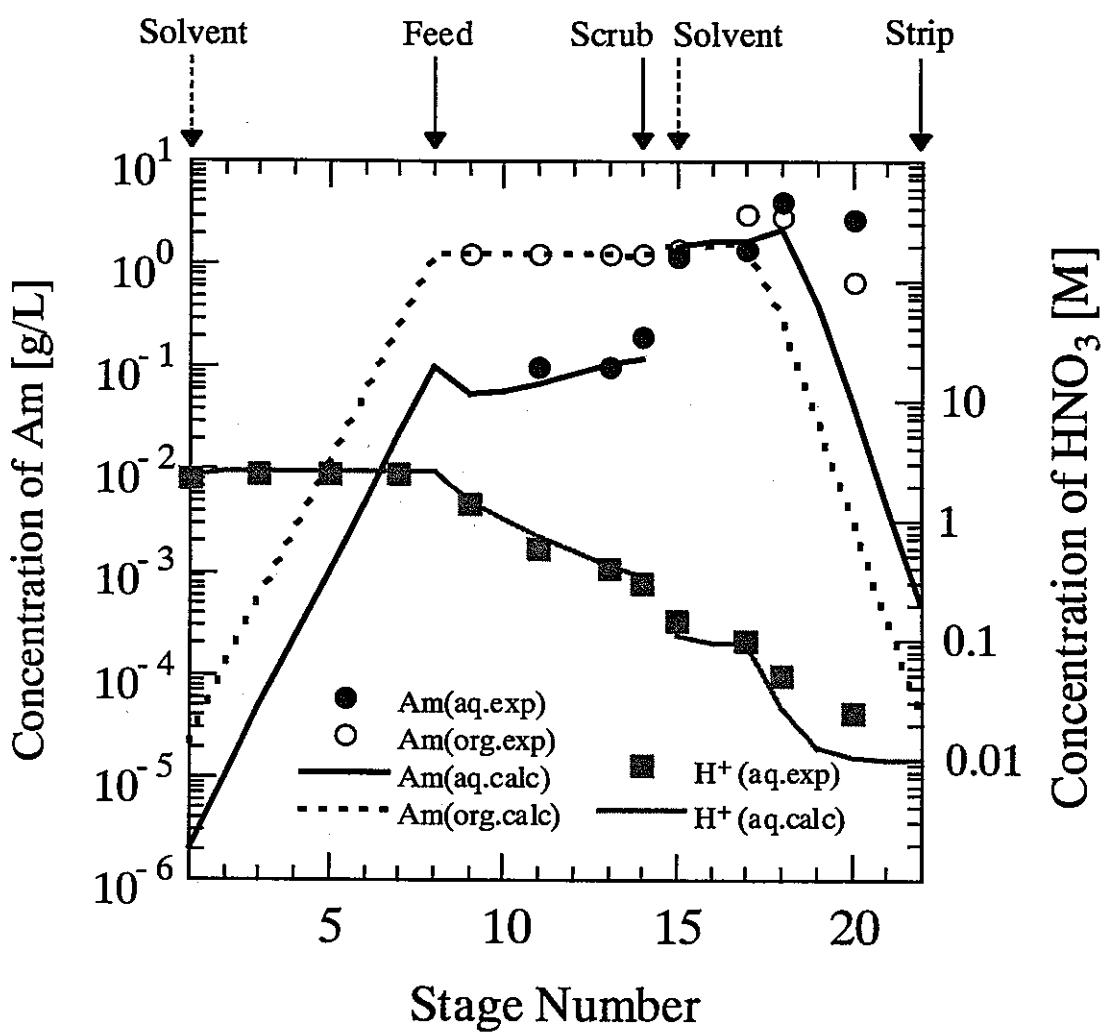


図20 Amおよび硝酸濃度プロファイル (Run C)

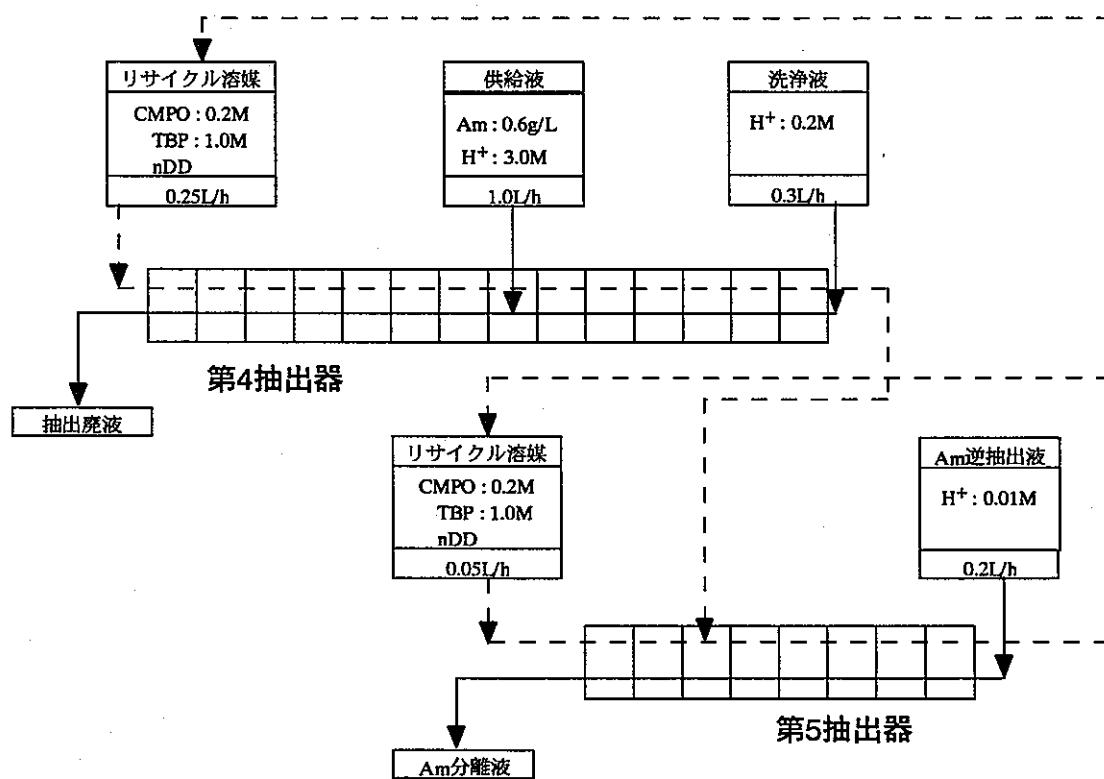


図 21 Am 回収試験フローシート（条件変更）

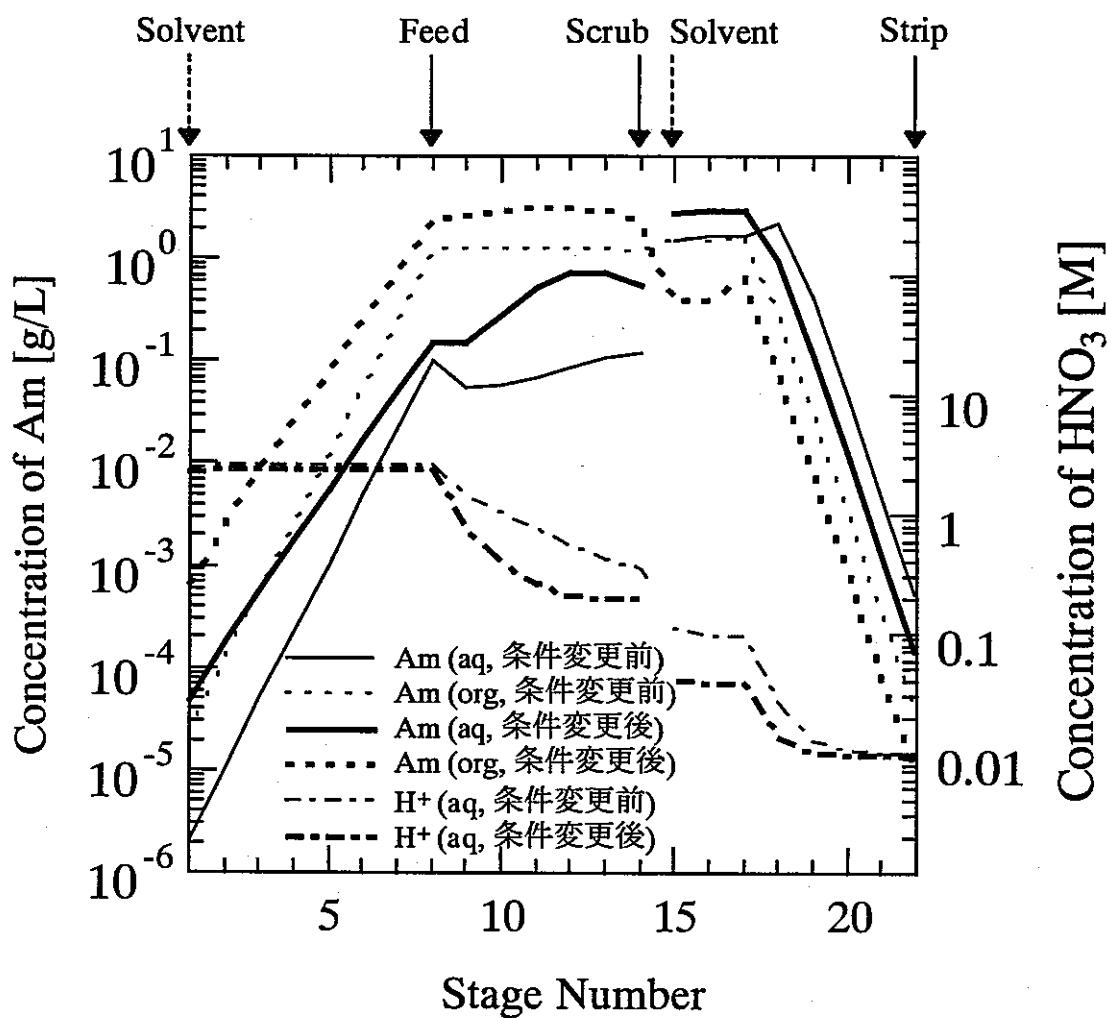


図 22 条件変更による Am および硝酸濃度プロファイル変化 (Run C)

4.1.4. Run D (プルトニウム燃料センター、MOX スクラップからの Am 回収試験) ⁽²⁹⁾.

プルトニウム燃料センターにおいて行われた MOX スクラップからの Am 回収試験のフローシートを図 23 に示す。この試験の条件は Run C とほぼ同じであり、異なるのは、処理溶液 (Feed) の酸濃度が 2.86M、含まれている Am 濃度が 1.11g/L となっている点である。このフローシートにおける Am の濃度プロファイルの計算値と実験値の比較および硝酸の濃度プロファイルの計算値を図 24 に示す。計算値と実験値は抽出・洗浄工程においてはほぼ一致している。しかしながら、逆抽出工程においては計算値より実験値の方が高くなっている。これは、実験により得られている分配比が文献値と比べてかなり高く、この違いに計算が対応できなかったためである。

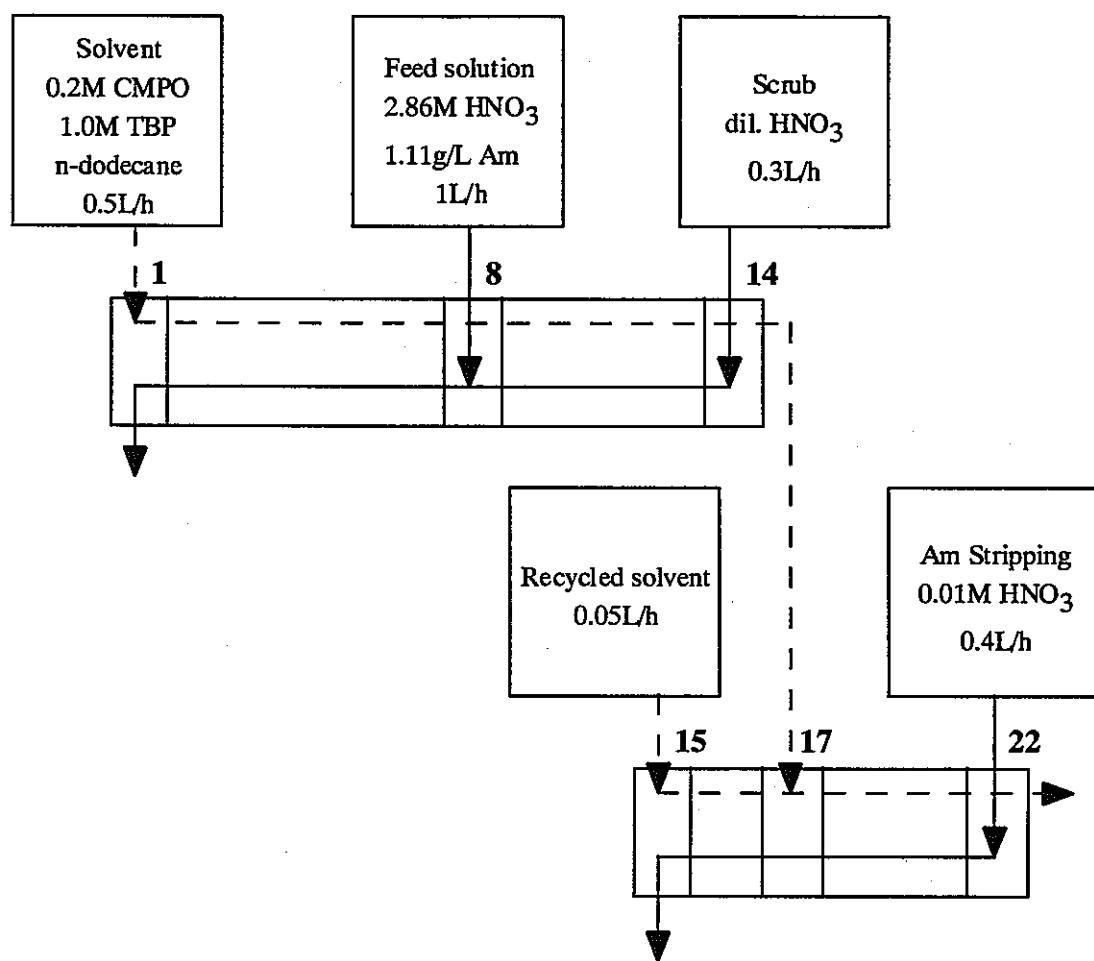


図 23 MOX スクラップからの Am 回収試験のフローシート⁽²⁹⁾

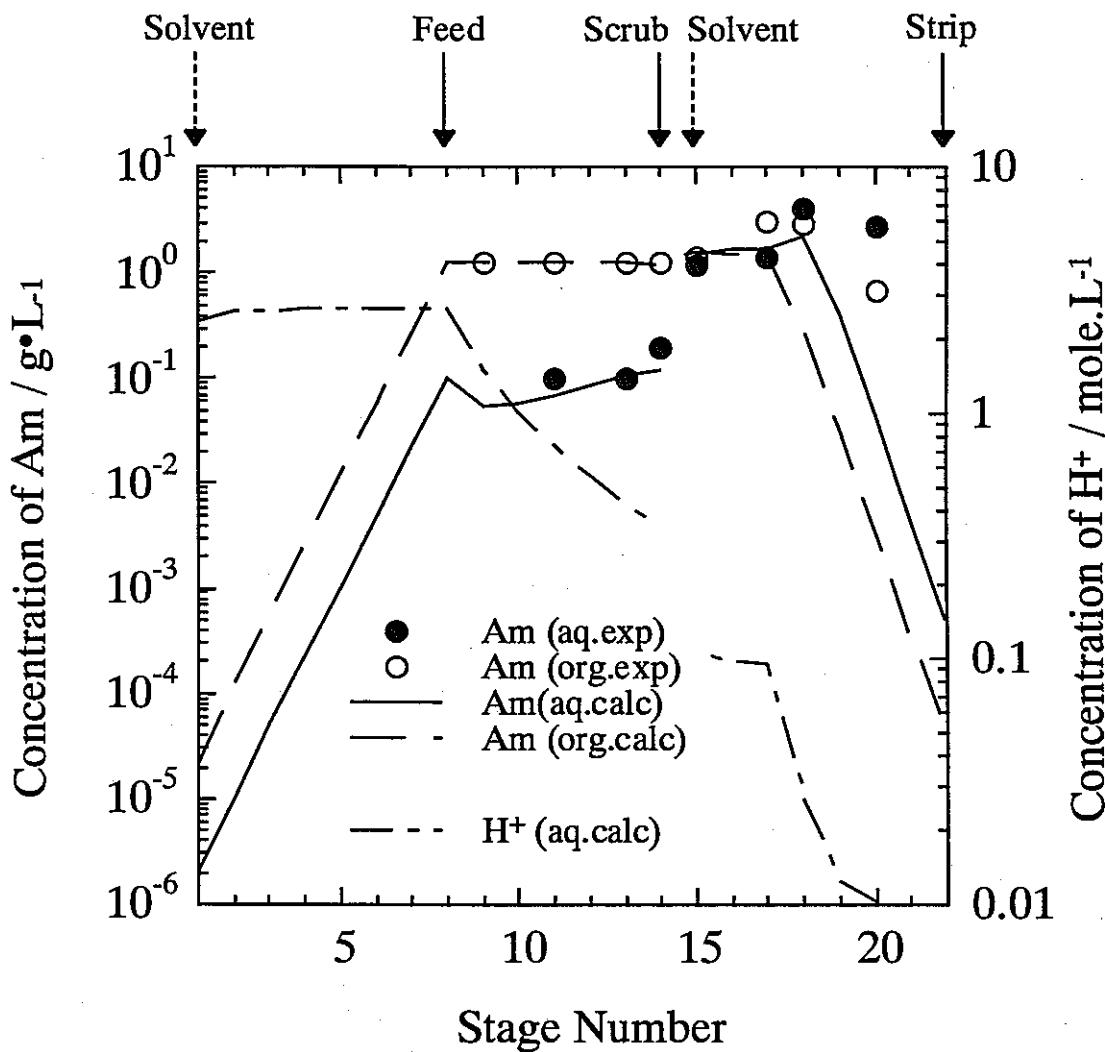


図 24 Am および硝酸濃度プロファイル (Run D)

4.2. 計算による向流抽出試験のシュウ酸添加量の検討

本研究では、TRUEX プロセス中に存在する主要な成分の抽出挙動を計算するコードを開発し、シュウ酸を使用したプロセスにも対応できるようにした。開発したコードは、上述のようにいくつかのプロセスに対して計算を行い、その試験結果と比較することにより、抽出挙動計算に適用できることが確認できた。また、試験条件について検討し、その改良についても検討してきた。TRUEX プロセスにおいて、存在する成分の分離・除染はプロセスパラメータの設定により大きく変化する。したがって、各成分の流れを制御するためには、各成分の抽出挙動を把握し、適切な条件設定を行うことが必要となる。このような検討を行う上で、数値シミュレーションは有効な手段である。TRUEX プロセスに関する試験検討を行っていく上で、目標とする結果を得るための条件を計算により予測し、それが妥当な結果を与えれば、試験の負担が軽減する。そこで、新たに TRUEX 法向流抽出試験を行うにあたり、ランタニド（アクチニド）の製品溶媒への高い回収率を維持しつつ、核分裂生成物等を水相ラフィネートに分離するために最適な試験条件を、数値シミュレーションにより検討した。

4.2.1. 試験フローシートおよびパラメータ

向流抽出試験において、プロセス内に存在する各成分の抽出挙動に影響を及ぼす試験パラメータには、抽出器容積、抽出器段数、流量（溶媒、処理溶液、洗浄液）、供給液の投入段、硝酸濃度、およびシュウ酸濃度などがあげられる。本検討では、既存のミキサセトラを抽出器として用いることを想定しているため、抽出器容積および段数（16 段）に関しては固定値であり、供給液の投入段については、9 段目とした。

各供給液の流量は、抽出部での有機相と水相との比 (O/A) が 1 となるようにし、抽出部における水相の平均滞留時間を考慮したうえで決定した。硝酸濃度（供給液および洗浄液中）は、ランタニドの抽出が良好に行われ、シュウ酸沈殿の形成が起こりにくい領域となるようにした。

本検討では、以上の条件は固定し、プロセスに供給するシュウ酸濃度のみをパラメータとした。したがって、向流抽出試験のフローシートは図 25 のようになる。溶媒、処理溶液（金属濃度を含む）、洗浄液の各組成について表 6 にまとめる。

表 6 供給液組成

	流量 [mL/h]	成分 (濃度 [mol/L])
溶媒	195	CMPO (0.2), TBP (1.4), n-dodecane
処理溶液(Feed)	150	Eu (0.026), Zr (0.01), Mo (0.01), Fe (0.02), HNO ₃ (2.5 or 3.5), H ₂ C ₂ O ₄ (<i>x</i>)
洗净液	45	HNO ₃ (2.5 or 3.5), H ₂ C ₂ O ₄ (<i>y</i>)

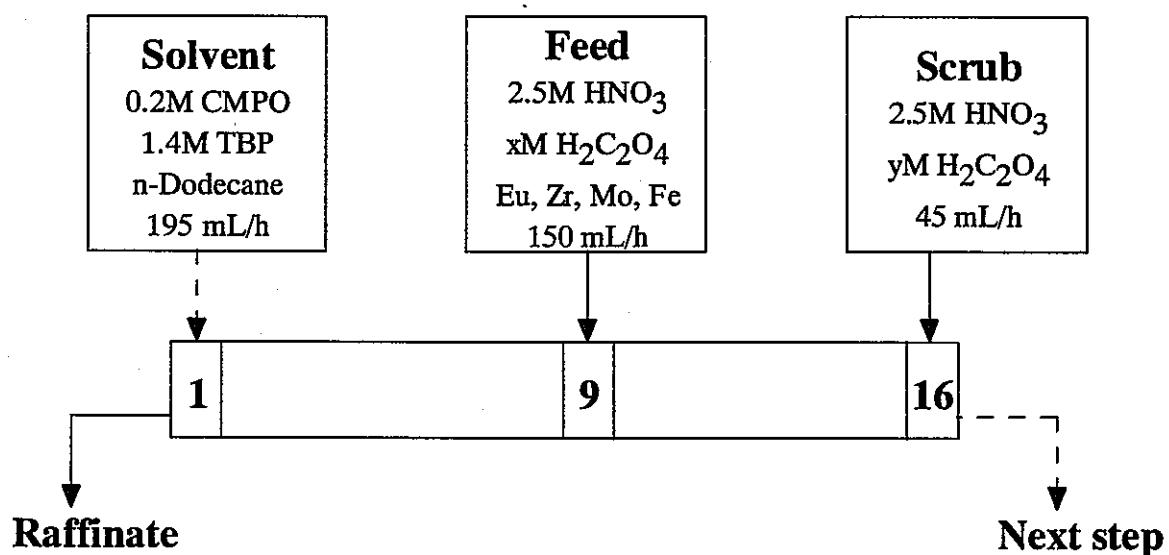


図 25 向流抽出試験フローシート

4.2.2. 供給シュウ酸濃度による影響評価

今回処理溶液中に含まれる金属は Eu, Zr, Mo, Fe とし、これらは、すべてシュウ酸と錯体をつくるため、供給するシュウ酸濃度により、これらの金属成分の抽出挙動が変化する。Eu を溶媒に抽出されたまま維持し、その他の成分だけを水相側に残すことが可能なシュウ酸濃度の供給条件を決定するため、さまざまなシュウ酸濃度に対して、Eu の回収率およびその他の金属の移行率を計算によりもとめた。なお、ここで、Eu の回収率および他の金属のラフィネートへの移行率は以下のように定義する。

$$(Eu \text{ の回収率}) = (\text{溶媒出口における Eu の量})$$

$$/ (\text{供給液中の Eu の量}) \quad (56)$$

$$(Zr, Mo, Fe \text{ の移行率}) = (\text{水相出口における Zr, Mo, Fe の量})$$

$$/ (\text{供給液中の Zr, Mo, Fe の量}) \quad (57)$$

図 26 には、Eu の回収率の供給シュウ酸濃度に対する依存性を、図 27～29 には、Zr, Mo および Fe の移行率の供給シュウ酸濃度依存性を示す。各金属元素とシュウ酸との錯体は溶媒に抽出されないので、供給シュウ酸濃度の増加にともない、Eu の回収率および Zr 等の除去率は低下する。ここで、Eu の回収率および他の金属の移行率を 99.9% に設定すると、一例として、 $x = 0.03$ 、 $y = 0.02$ (ともに mol/L) の組み合わせとすればこれを達成できる (Eu, Zr, Fe)。ただし、Mo に関しては、シュウ酸を供給したバッチ試験で得られている分配比の低下が、十分に表現できていないため、この供給濃度の組み合わせで設定値を達成できるかは不明である。また、シュウ酸と各金属との錯形成平衡および各金属の抽出平衡に関しては十分な平衡状態が得られていると仮定しているため、実際の向流抽出試験においては、本計算で得られて回収率および除去率まで達しない事も考えられる。

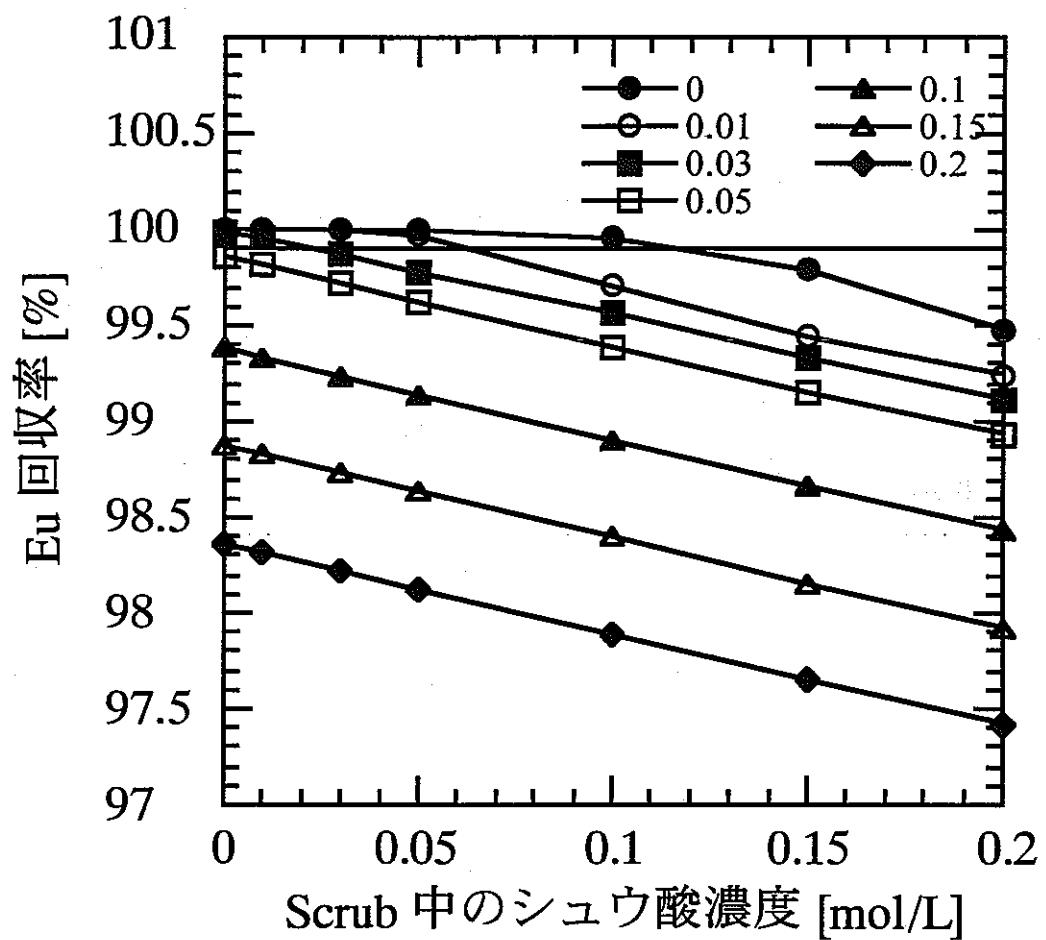


図 26 供給シュウ酸濃度に対する Eu 回収率の変化

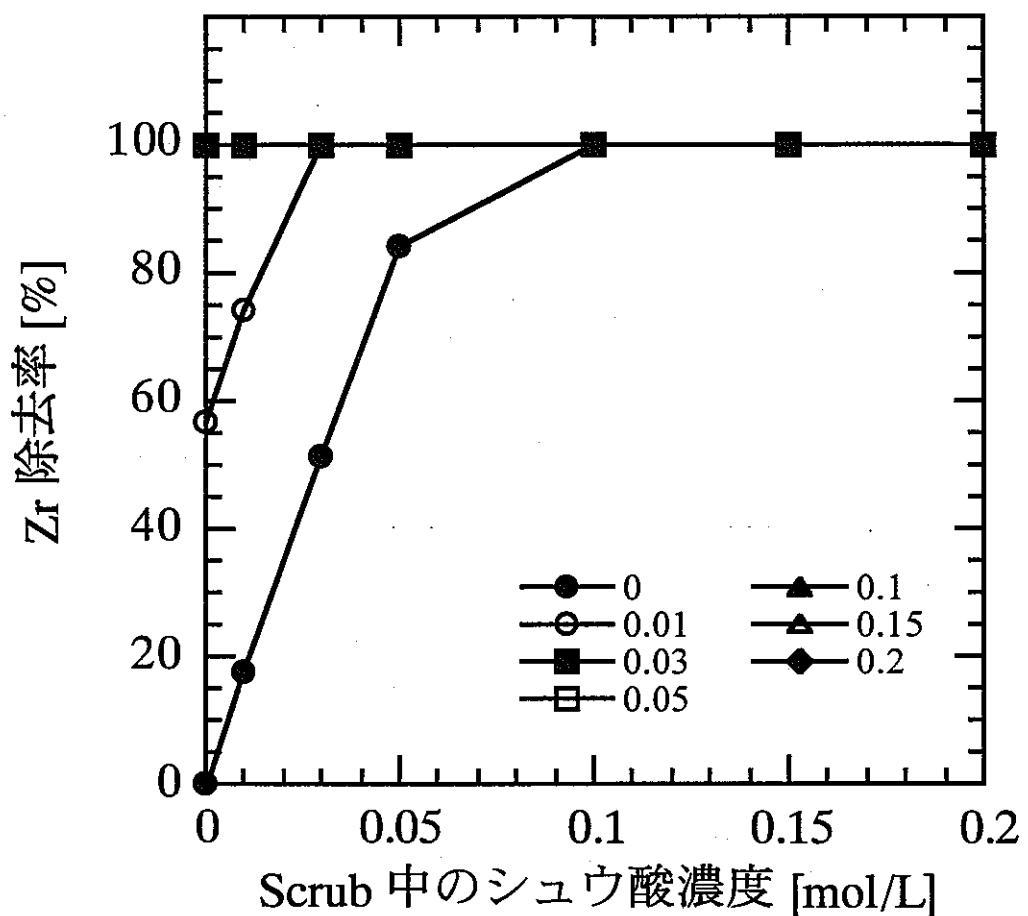


図 27 供給シユウ酸濃度に対する Zr 移行率の変化

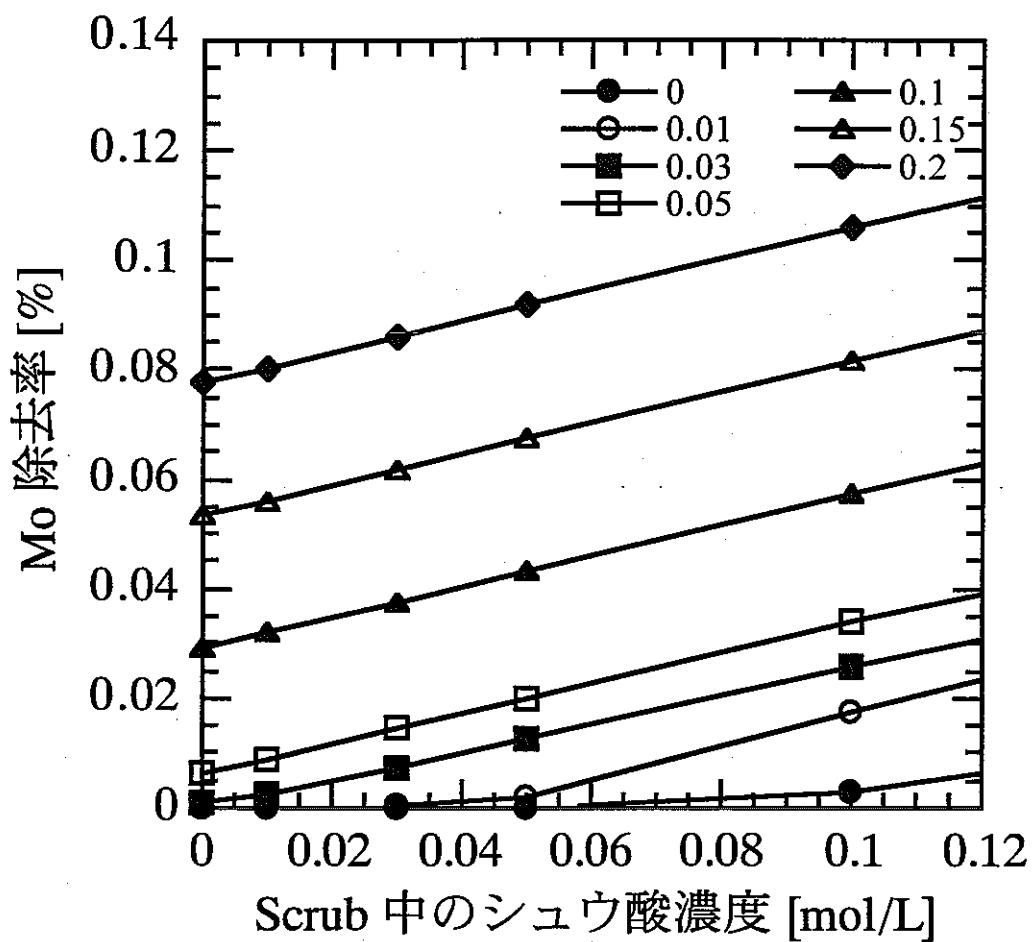


図 28 供給シウウ酸濃度に対する Mo 移行率の変化

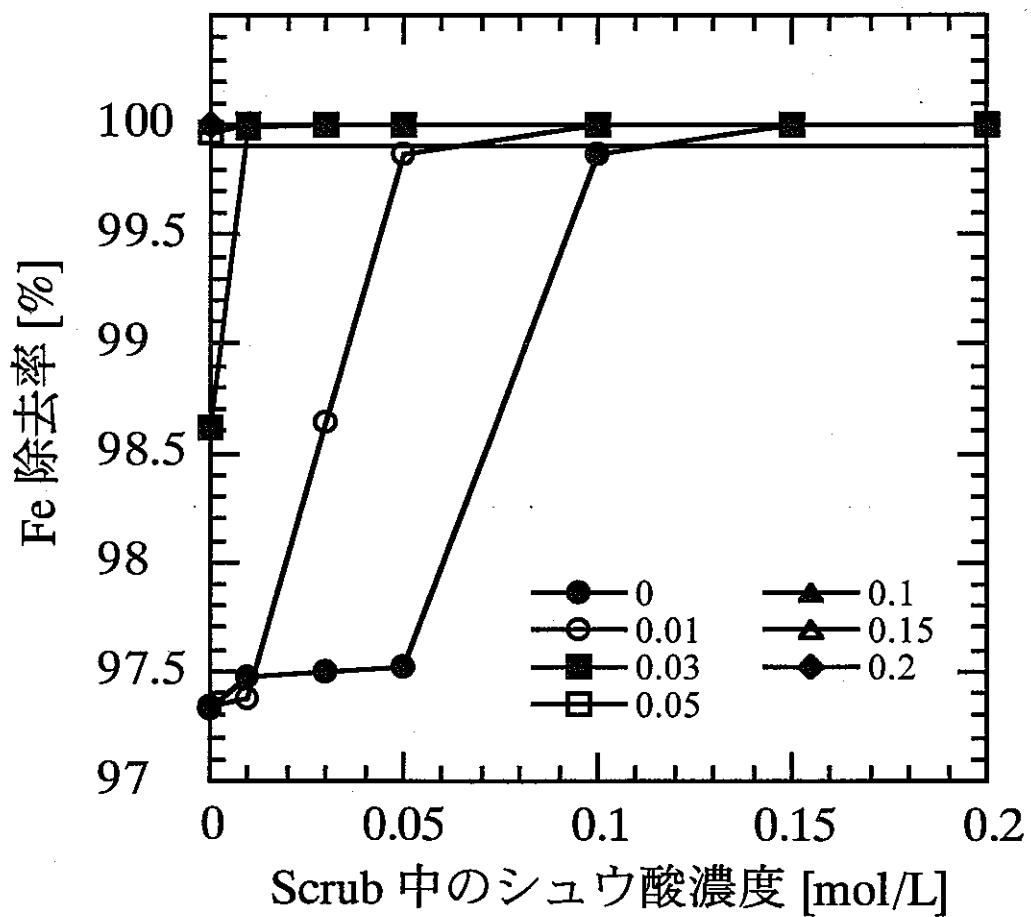


図 29 供給シウウ酸濃度に対する Fe 移行率の変化

4.2.3. 決定した条件による計算結果

供給するシュウ酸濃度の組み合わせと、その時の金属の回収あるいは移行率の計算値を表7にまとめた。また、このフローシート条件を用いて得られた各金属成分の濃度プロファイルの計算値を図30から33に示す。なお、Case 1はシュウ酸投入量を低くおさえて目標とする性能を得られる条件である。Case 2は、Case 1においてシュウ酸の投入を無くした場合の金属の挙動を見るための条件である。この二つの比較により、シュウ酸の影響を評価することができる。Case 3は、分離が悪くなるような条件を設定し、計算コード確認を行うことを目的としたものである。Case 4は抽出部のEu濃度ができるだけ低くならないように設定し、水相出口(1段目付近)での濃度の比較を考慮して設定した条件である。それぞれにおける各成分の濃度プロファイルの計算値は図のようになる。

本検討では、TRUEX法向流抽出試験における核分裂生成物等の除染向上を目的としたプロセス条件の検討を計算により行った。ここでは、Zr等の抽出挙動に対して大きな影響を与えるシュウ酸のプロセスへの供給濃度をパラメータとし、その最適な条件の一例を示した。なお、本報告書作成時には、試験結果の分析が終了していないため、計算値と実験値の比較は行っていない。

表7 シュウ酸供給濃度に対する回収率、Raffinateへの移行率

Case	Feed中のシ ュウ酸濃度 (x) [mol/L]	Scrub中のシ ュウ酸濃度 (y) [mol/L]	全シュウ 酸投入量 [10 ⁻³ mol/h]	Eu回收 率 [%]	Raffinateへの移行率 [%]		
					Zr	Mo	Fe
1	0.03	0.02	5.40	99.93	100	0.004161	100
2	0	0	0	100	3.005×10^{-7}	5.794×10^{-5}	97.33
3*	0.01	0	1.50	100	56.73	0.000031	55.32
4	0.1	0.1	19.5	98.96	100	0.054045	100

*Feed、洗浄液硝酸濃度3.5M

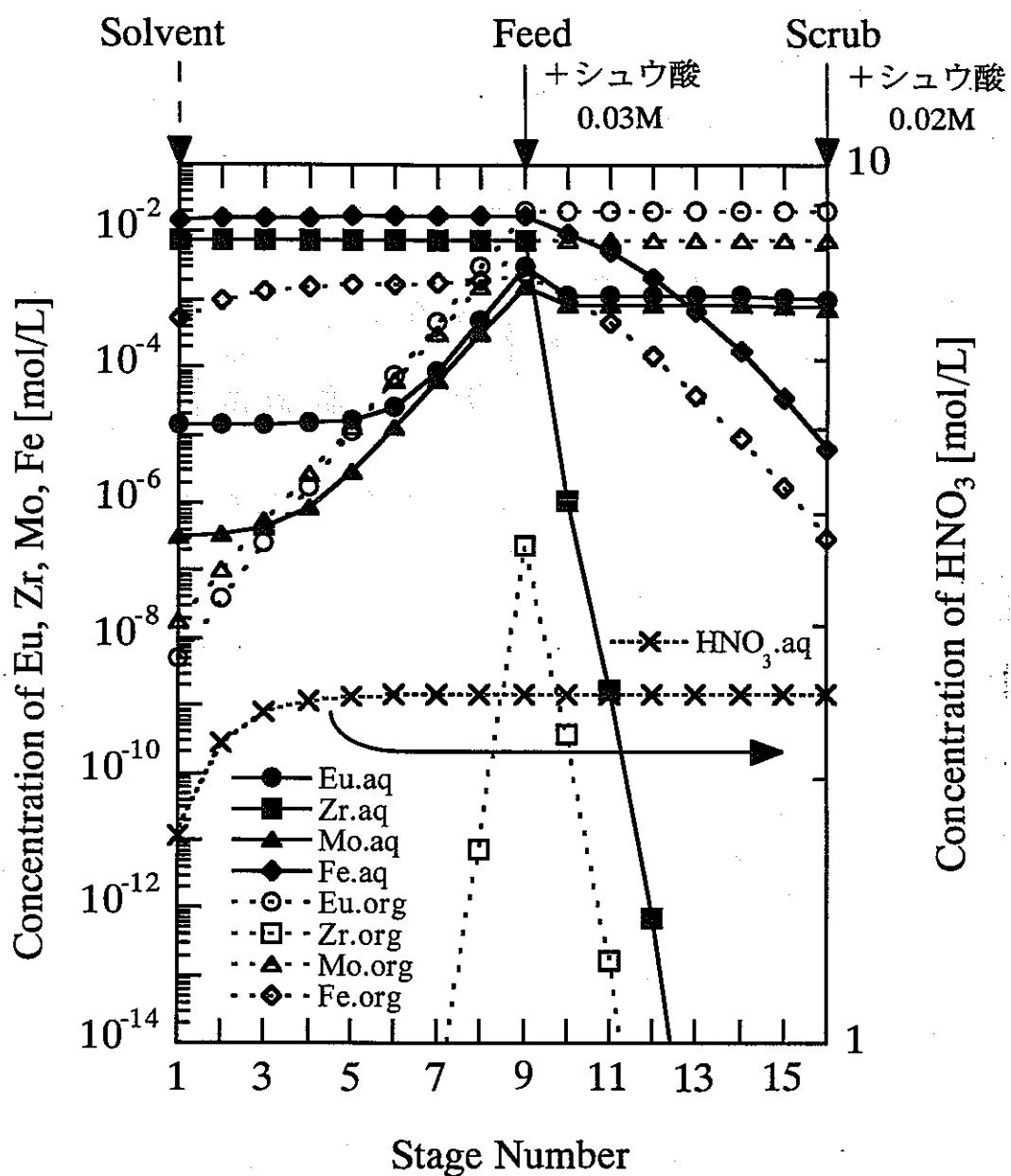


図 30 濃度プロファイル(Case 1)

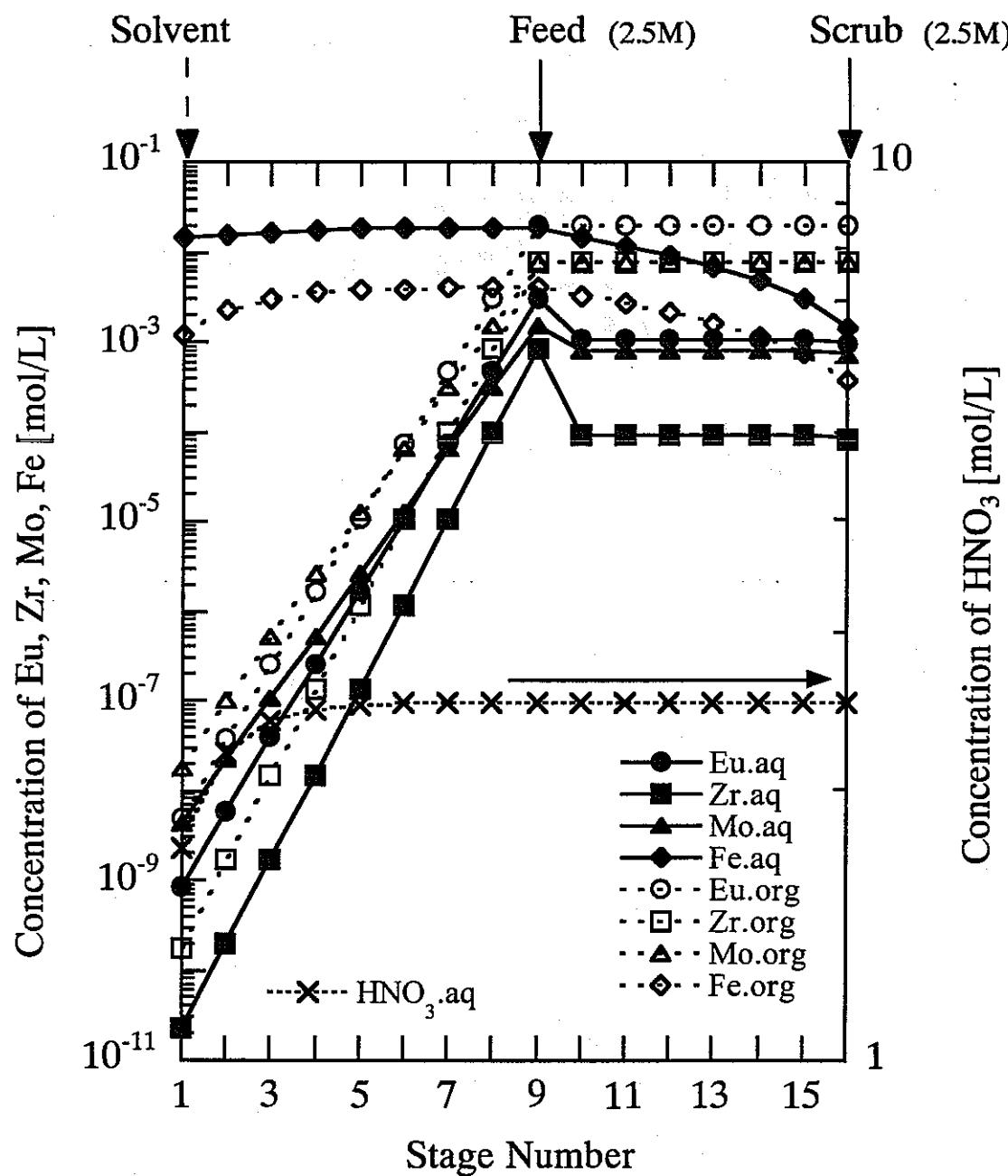


図 31 濃度プロファイル(Case 2)

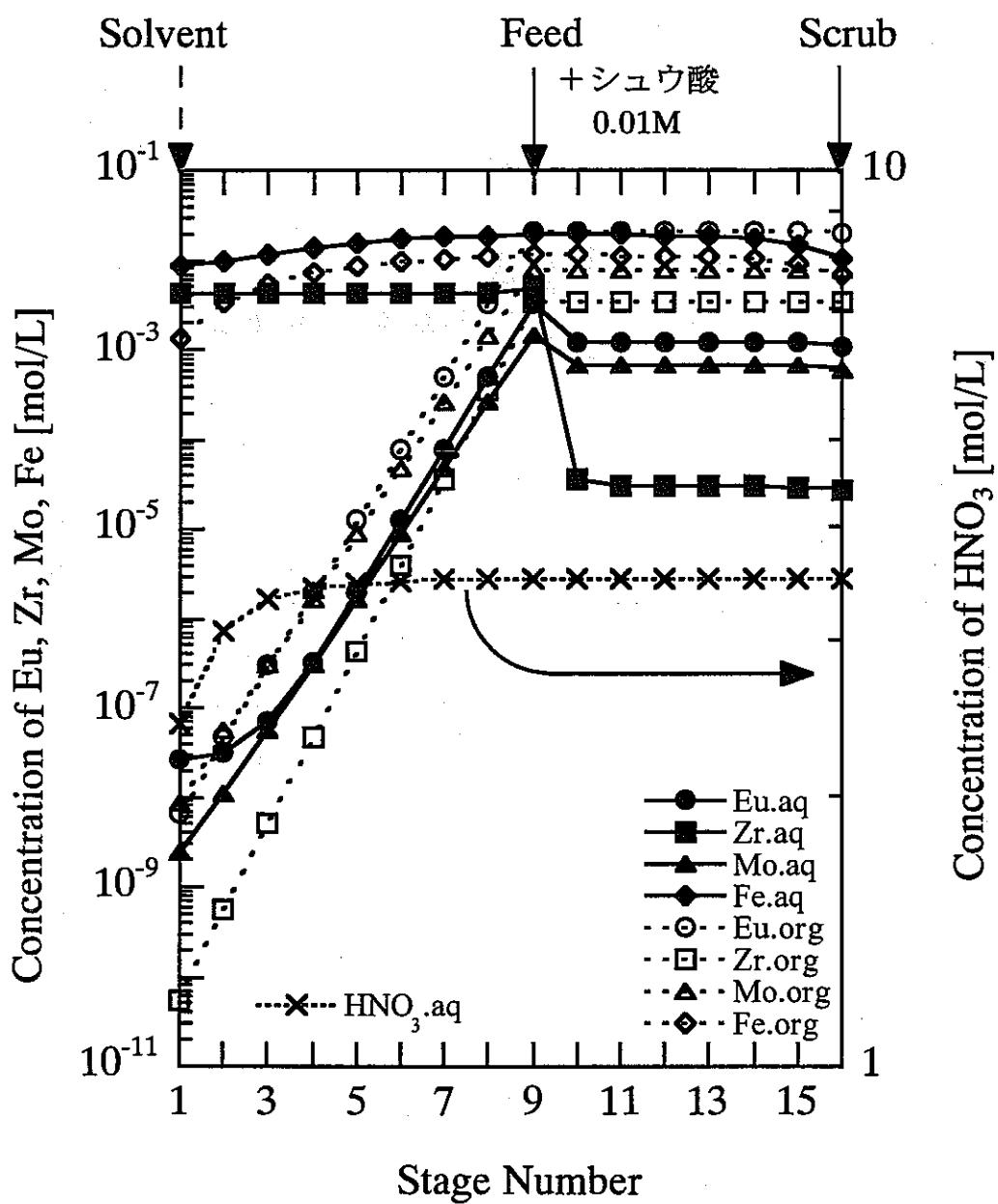


図 32 濃度プロファイル(Case 3)

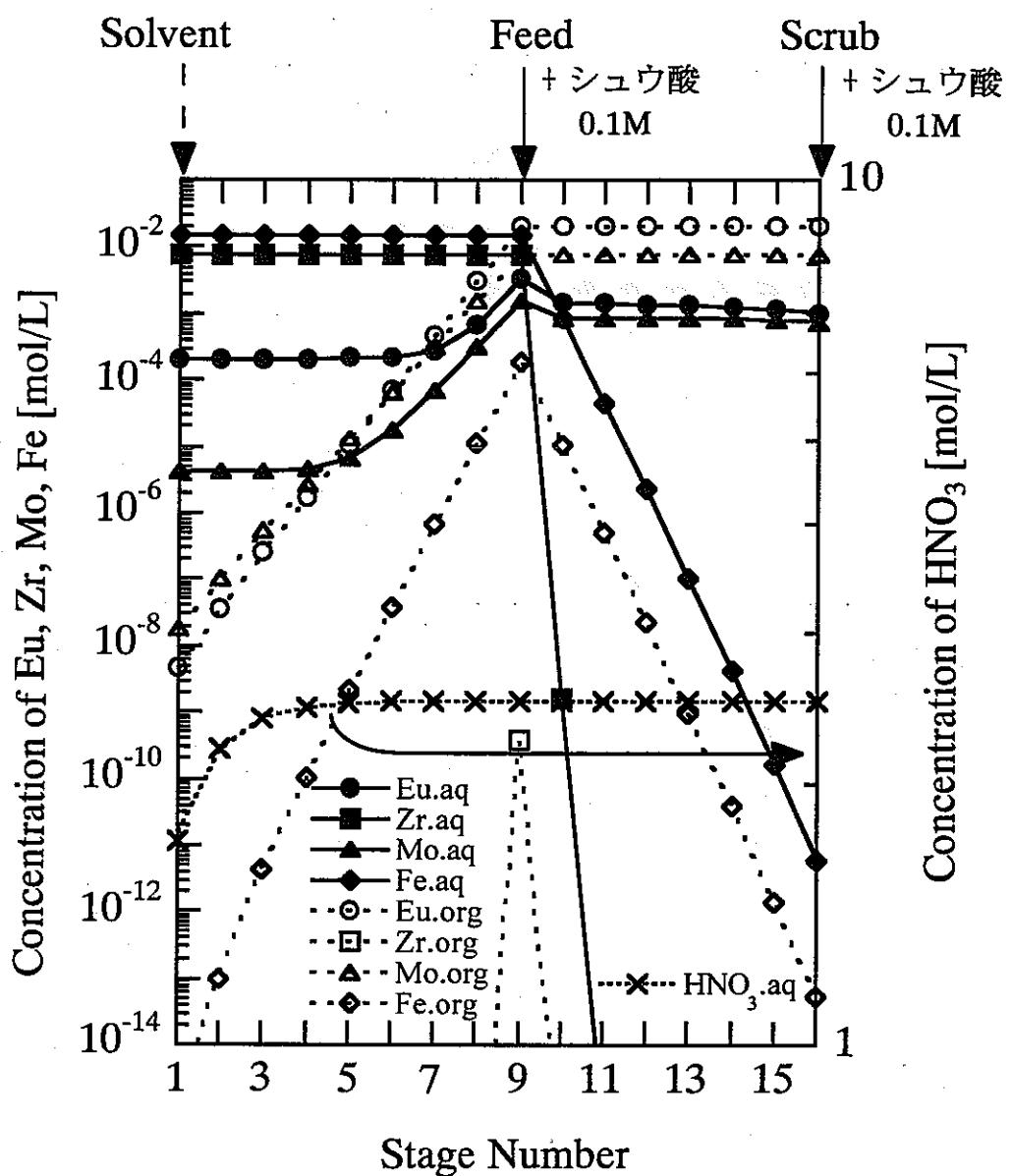


図 33 濃度プロファイル(Case 4)

5. おわりに

本研究では、種々の文献データや実験データをもとにモデルを検討し、TRUEXプロセスの数値シミュレーションシステムを構築した。これを用いてプロセスシミュレーションをおこない、以下のような結果を得た。

はじめに、開発した計算コードにより、CPFで行われた向流抽出試験に対する計算を行い、試験結果と比較することにより、計算コードの妥当性を確認した。段効率をパラメータとして導入し、この値を0.9と設定することにより、アメリシウムやユウロピウムの濃度プロファイルの計算結果は、試験結果と一致し、このコードにより、プロセスのシミュレーションを十分におこなえることが示された。

つづいて、プルトニウム燃料センターで行われたAm回収試験に対する計算を行い、より効果的な回収を実現するための試験条件を検討した。その結果、スクラブ中の酸濃度を低くすること、供給する溶媒および逆抽出液の流量を減少させることが可能で、これらにより、逆抽出工程におけるアメリシウムのアキュミレーションの可能性を低くできること、および試験廃液の低減が実現できることが明らかとなった。

最後に、プロセスに供給するシュウ酸の主要な化学種の抽出挙動に対する影響について計算により検討した。プロセス内に存在する主要な化学種とシュウ酸との錯形成を計算コードに組み込んで計算を行った結果、アメリシウムやユウロピウムの濃度プロファイルの計算値にも変化が見られた。試験結果と比較したところ、アメリシウムの水相出口付近の濃度の計算値は、試験結果とよく一致していた。そこで、この計算コードを用いて、シュウ酸濃度をパラメータとしたアメリシウムの回収についての検討を行い、適切なシュウ酸添加濃度の一例を示した。また、計算コードの確証と応用のために、試験パラメータの検討を行い、いくつかの試験条件を提案した。

参考文献

- (1) Vandegrift, G. F., Leonard, R. A., Steindler, M. J., Horwitz, E. P.: "Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solutions by the TRUEX Solvent Extraction Process – Preliminary Development Studies", *ANL-84/45* (1984)
- (2) Horwitz, E. P., Kalina, D. G., Diamond, H., Vandegrift, G. F., Shultz, W. W.: "The TRUEX Process – A Process for the Extraction of the Transuranic Elements from Nitric Acid Wastes Utilizing Modified Purex Solvent", *Solvent Extr. Ion Exch.*, 3(1&2), 75-109 (1985)
- (3) Ozawa, M., Nemoto, S., Togashi, A., Kawata, T., Onishi, K.: "Partitioning of Actinides and Fission Products in Highly-Active Raffinate from Purex Process by Mixer-Settlers", *Solvent Extr. Ion Exch.*, 10(5), 829-846 (1992)
- (4) Vandegrift, G. F., Chamberlain, D. B., Conner, C., Copple, J. M., Dow, J. A., Everson, L., Hutter, J. C., Leonard, R. A., Nunez, L., Regalbuto, M. C., Sedlet, J., Srinivasan, B., Weber, S., Wygmans, D. G.: "Development and Demonstration of the TRUEX Solvent Extraction Process", Proceedings of the Symposium on Waste Management, Tucson, AZ, February 28 – March 4, 1045-1050 (1993)
- (5) 権田浩三, 岡紘一郎: "Purex プロセス計算コード Revised MIXSET", *PNC TN841 79-26* (1979)
- (6) Groenier, W. S.: "Calculation of the Transient Behavior of a Dilute-Purex Solvent Extraction Process Having Application to the Reprocessing of LMFBR Fuels", *ORNL-4746* (1972)
- (7) Leonard, R. A., Regalbuto, M. C.: "A Spreadsheet Algorithm for Stagewise Solvent Extraction", *Solvent Extr. Ion Exch.*, 12(5), 909-930 (1994)
- (8) Leonard, R. A.: "Use of Electronic Worksheets for Calculation of Stagewise Solvent Extraction Process", *Sep. Sci. Technol.*, 22(2&3), 535-556 (1987)
- (9) Chaiko, D. J., Fredrickson, D. R., Reichley-Yinger, L., Vandegrift, G. F.: "Thermodynamic Modeling of Chemical Equilibria in Metal Extraction", *Sep. Sci. Technol.*, 23(12&13), 1435-1451 (1988)
- (10) Steindler, M. J., Harmon, J. E.: "Nuclear Technology Programs Semiannual Progress Report October 1987 – March 1988", *ANL-89/29* (1990)
- (11) Steindler, M. J., Harmon, J. E.: "Nuclear Technology Programs Semiannual Progress Report April –September 1988", *ANL-90/15* (1990)
- (12) Mathur, J. N., Nash, K. L.: "Thermodynamics of Extraction of Am(III) and

- Eu(III) from Nitrate and Thiocyanate Media with Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **16**(6), 1341-1356 (1998)
- (13) Srinivasan, T. G., Vasudeva Rao P. R., Sood, D. D.: "Diluent and Extractant Effects on the Enthalpy of Extraction of Uranium(VI) and Americium(III) Nitrates by Trialkyl Phosphates", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **16**(6), 1369-1387 (1998)
- (14) Reddy, M. L. P., Damodaran, A. D.: "The Itinerant Extraction Behavior of f-elements and Yttrium with Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl-phosphine Oxide", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **14**(5), 793-816 (1996)
- (15) Liansheng, W., Casarci, M., Gasparini, G. M.: "The Extraction of Eu(III) from Acidic Media by Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl Carbamoylmethylphoshine Oxide", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **8**(1), 49-64 (1990)
- (16) Kolarik, Z., Schuler, R.: "Separation of actinides from high-level radioactive wastes", Actinide Processing, Int. Symp. on *Actinide Processing*, San Francisco, U. S. A., 359-371 (1994)
- (17) Facchini, A., Amato, L., Nannicini, R.: "A Two-Cycle Process for Enhanced Actinide Separation from Radioactive Liquid Wastes", *Sep. Sci. Technol.*, **31**(16), 2245-2256 (1996)
- (18) Chiarizia, R., Horwitz, E. P.: "The Influence of TBP on Americium Extraction by Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide", *Inorganica Chimica Acta*, **140**, 261-263 (1987)
- (19) Horwitz, E. P., Chiarizia, R., Gatrone, R. C.: "Behavior of Americium in the Strip Stage of the TRUEX Process", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **6**(1), 93-110 (1988)
- (20) Horwitz, E. P., Kalina, D. G., Kaplan, L., Mason, G. W., Diamond, H.: "Selected Alkyl(phenyl)-N,N-dialkylcarbamoylmethylphosphine Oxides as Extractants for Am(III) from Nitric Acid Media", *Sep. Sci. Technol.*, **17**(10), 1261-1279 (1982)
- (21) Kalina, D. G., Horwitz, E. P.: "Variations in the Solvent Extraction Behavior of Bifunctional Phosphorus-Based Compounds Modified with TBP", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3**(3), 235-250 (1985)
- (22) Schulz, W. W., Horwitz, E. P.: "TRUEX Process and the Management of Liquid TRU Waste", *Sep. Sci. Technol.*, **23**(12&13), 1191-1210 (1988)

- (23) Baker, J. D., Mincher, B. J., Meikrantz, D. H.: "Partitioning Studies to Separate Actinides from ICPP HLW", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **6**(6), 1049-1065 (1988)
- (24) Mathur, J. N., Murali, M. S., Natarajan, P. R.: "Extraction of Actinides and Fission Products by Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphoshine Oxide from Nitric Acid Media", *Talanta*, **39**(5), 493-496 (1992)
- (25) W. Davis Jr., H. J. de Bruin: "New Activity Coefficients of 0-100 per cent Aqueous Nitric Acid", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1069-1083 (1964)
- (26) Kolarik, Z., Horwitz, E. P.: "Extraction of Metal Nitrates with Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoyl Phosphine Oxides in Alkane Diluents at High Solvent Loading", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **6**(1), 61-91 (1988)
- (27) Regalbuto, M. C., Aase, S., Vandegrift, G. F.: "Validation of the Generic TRUEX Model Using Data from TRUEX Demonstrations with Actual High-level Waste", *ANL-95/21* (1995)
- (28) Koma, Y., Watanabe, M., Nemoto, Tanaka, Y.: "A Counter Current Experiment for the Separation of Trivalent Actinides and Lanthanides by the SETFICS Process", *Solvent Extr. Ion Exch.*, **16**(6), 1357-1367 (1998)
- (29) Okada, T., Uematsu, S., Endo, H., Denuma, A., Kawaguchi, K., Tomita, Y., Takanashi, M.: "Preparation of Am-MOX for Irradiation Tests", Proceedings of ATALANTE2000 (2000)