

本資料は 年 ~~2001~~ 月 6 日付けで登録区分、
変更する。

[技術情報室]

CMPOを用いた溶媒抽出における第三相の生成挙動(Ⅱ)

1993年3月

動力炉・核燃料開発事業団
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大字村松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

技術開発推進部 技術管理室

さ
く
じ
ょ

(K)

CMPOを用いた溶媒抽出における第三相の生成挙動 (II)



実施責任者 富樫 昭夫*

報告者 駒 義和*, 石井 太郎**

根本 慎一*, 小沢 正基*

要 旨

高レベル放射性廃液から超ウラン元素を回収するための方法として、TRUEX法が研究・開発されている。この方法では、硝酸溶液中からIII価のアクチニドを抽出できる octyl(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoyl-methylphosphine oxide (CMPO) を抽出剤としてTBPやn-dodecaneと混合して使用する。この混合溶媒は、TBP - n-dodecaneの混合溶媒に比べ、低濃度の金属の装荷で第三相を生成するという性質を有している。

この第三相の生成と消滅の挙動について、前報告では基本的な性質を把握した。本報告では、重および軽有機相の組成の温度依存性、U抽出時の抽出挙動、濃縮高レベル廃液への適用性、および希釈剤の影響について検討した。結果として、以下の事項が明らかとなった。

硝酸を抽出した溶媒の組成分析から、分相した有機相の組成に影響する因子として、非抽出化学種の濃度の他に温度も挙げられることが分かった。

U抽出時には、ある濃度以上のUを抽出した溶媒は第三相ではなく黄色の沈殿物を生成する現象が観察され、析出の限界濃度はその系では一定であり、かつ温度に対する依存性が大きくないことが分かった。この沈殿物はガラス管の内壁に付着するなど、抽出操作に悪影響を及ぼすため、その生成を避けなければならない。

模擬廃液を用いた試験では、溶媒のTBP濃度と温度条件を適切に設定することにより、廃液を希釈せずに処理できる可能性があることが分かった。操作条件の決定に際しては、実廃液を用いて希釈率や温度条件を詳細に検討する必要があるが、濃縮廃液に適用するための条件としては、溶媒のTBP濃度として1.4M、操作温度として40°Cが典型的な数値として挙げられる。

希釈剤の与える影響に関して、全炭素数が12の炭化水素をn-dodecaneと比較した結果、炭素鎖長と分枝数が第三相の生成濃度に影響する。

* 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

** 常陽産業（株）



COMMERCIAL PROPRIETARY
PNC ZN8410 93-046
May 1993

Behavior of third Phase Formation in Solvent Extraction using CMPO (II)

Yoshikazu Koma*, Taro Ishii**, Shinichi Nemoto*, Masaki Ozawa*, Akio Togashi*

Abstract

The TRUEX process has been developed to recover transuranium elements from high level liquid waste. This process uses octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (CMPO) which is able to extract tri-valent actinides.

It is already well known that a third phase appears at the interface when rare earths and other metal ions are extracted from a concentrated solution into TRUEX solvent which consists of CMPO with TBP - dodecane mixture.

The basic researches concerning behavior of third phase formation and elimination were done in previous experiments. Successively, dependency of temperature on organic phase composition, behavior of U extraction, applicability to high level liquid waste and diluent effect were investigated in these experiments. Consequently, these results were made obviously.

By composition analysis of solvent which extracted nitric acid, it was found that not only concentration of extracted species, but temperature also influences on the composition of split phase.

Extraction of high uranium concentration caused yellow precipitation. Critical concentration for precipitation were constant in each system and not dependent on temperature significantly. This precipitation was considered to affect extraction procedure, so that the condition should be selected carefully.

In experiment using simulated waste, it's found that with appropriate condition of TBP concentration and temperature, dilution of concentrated liquid waste would not be necessary. From this work, 1.4 M for TBP concentration and 40 °C are promising and that are typical values for concentrated waste. However, to determine the practical condition for real waste treatment, further experiments should be done.

From comparison of hydrocarbon composed of 12 carbons with n-dodecane as diluent, carbon chain length and branching influence on critical concentration of third phase formation.

* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

** Joyo Industry Co. Ltd., Tokai-mura, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

目 次

1.はじめに	1
2.硝酸抽出溶媒の第三相生成時の組成の温度変化	2
2.1 目的	2
2.2 実験	2
2.3 結果と考察	2
3.U抽出時の挙動	10
3.1 目的	10
3.2 実験	10
3.3 結果と考察	12
4.模擬廃液に対する挙動と実液への適用の検討	19
4.1 目的	19
4.2 実験	19
4.3 結果と考察	19
4.3.1 第三相の生成温度のTBP濃度と温度に対する依存性	19
4.3.2 主な元素の分配挙動	29
5.希釈剤の分枝の影響	35
5.1 目的	35
5.2 実験	35
5.3 結果と考察	35
6.おわりに	40
参考文献	41

1. はじめに

高レベル放射性廃液から超ウラン元素を回収するための方法として、TRUEX法が研究・開発されている¹⁻⁶。この方法では、硝酸溶液中からIII価のアクチニドを抽出できる octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide（以下、CMPO）を、TBPやn-dodecaneと混合して使用する。この混合溶媒（以下、CMPO溶媒）は、TBP-n-dodecaneの混合溶媒（以下、TBP溶媒）に比べ、低濃度の金属の装荷で第三相を生成するという性質を有している^{7,8)}。濃縮高レベル廃液など、数多くの金属元素が高濃度で含まれる溶液にこの溶媒を適用する場合に、この性質はプロセスでの操作条件を左右するものとなりうる。そのため、第三相の生成条件を把握することが必要である。

Purexプロセスでの第三相に関する研究は、以前から行われており⁹⁻¹⁷、生成条件についての報告は多いが、その生成機構を明らかにするには至っていない。そこで、CMPO溶媒の第三相生成についても、定性的な研究から開始した。

前報告¹⁸⁾では、まず、第三相の生成が温度、溶媒中の金属濃度に対して可逆的であることを確認し、さらに、第三相の生成に影響を与える因子として、温度、有機相中の硝酸濃度、抽出される化学種の種類とその濃度、TBP濃度が関与することを明らかにした。

CMPOを混合した溶媒は、硝酸のみを抽出したものでも、その濃度と温度により第三相を生成する場合がある。これは、TBP溶媒に比較して、CMPO溶媒が第三相の生成に関してより敏感であることを示すとともに、抽出した金属濃度が低い場合でも容易に第三相が生成する事実を裏付けるものである。

第三相の生成を抑制するためには、TBP濃度と温度の制御を組み合わせて行う必要がある。硝酸濃度は第三相の生成に大きく影響するが、抽出条件の変更を要するため現実的ではない。また、NdとUの抽出の結果から、抽出される金属元素の種類も第三相の生成に影響することが明らかとなった。

本報告では、第三相（重有機相）と軽有機相の組成の温度による変化、U抽出時の第三相生成の挙動、特に高濃度のUを抽出したときの状況について詳しく検討した。さらに、CMPO溶媒の濃縮高レベル廃液に対する適用性を検討するため、模擬廃液を使用して、生成温度とTBP濃度の関係を調べ、その際に、主要元素の抽出についてもあわせて観察した。

2. 硝酸抽出溶媒の第三相生成時の組成の温度変化

2.1 目的

前報告では、CMPO溶媒を硝酸溶液と接触させ、平衡させた後に、有機相のみを取り出してその温度を変化させ、第三相が生成するときの様子を調べた。このときに生成した第三相（重有機相）は、CMPO、TBP、硝酸の濃度が高く、軽有機相中ではn-dodecaneがその主成分であった。また、第三相中では硝酸を除く成分の濃度はほぼ一定であることを観察した。第三相が生成する温度は3M HNO₃と平衡させた溶媒が最も高く、同時に、CMPO等の濃度も高くなっている。

有機溶媒中に硝酸が存在する状態でその温度を下げるとき第三相が生成するが、これは、温度によって錯体の物質移動が起こっていることを示すものである。このため、各有機溶媒の濃度も温度依存性があることが予想される。本試験はこれを確認することを目的とする。

2.2 実験

CMPOはAtochem North America、TBPはE.Merck、n-dodecaneは東京化成工業の製品をそれぞれ購入した。いずれの溶媒も特に精製は行っていない。溶媒は、0.2 M CMPO + 0.75 M TBP in n-dodecaneに調製し、0.5 M Na₂CO₃および0.02 M HNO₃で洗浄した。抽出操作を行う前に、被抽出溶液と同濃度の硝酸溶液と平衡させる処理を行った。溶媒を所定の濃度の硝酸溶液と混合し、5分間振とうを行う。この操作を3回繰り返して平衡させた。

25°Cにおいて、分液ろうとに同体積の溶媒と硝酸溶液をそれぞれ入れ、5分間振とうして硝酸を抽出した。恒温槽は、タバイエスペック社 PU-3FTを使用した。振とう後は、静置により分相し、分液を行った。硝酸の分配比は温度により変化するので、有機相中の濃度を一定に保持するために二相を分離した。その後、有機相の温度を恒温槽中で、12から-4°Cの範囲で温度を下げていくことによって第三相を生成させ、液温が一定になってから、重有機相と軽有機相を分離した。CMPO、TBP、n-dodecaneの分析はガスクロマトグラフィにより行った¹⁹⁾。以上の流れを図2-1に示す。

2.3 結果と考察

各成分の濃度の分析結果を表2-1に、濃度を温度に対しプロットしたものを図2-2に示す。重有機相では、CMPO、TBPおよび硝酸の濃度が調製時の濃度よりも高く、さらに、温度が下がるにともなって増加するが、一方、n-dodecaneは濃度が低く、減少する傾向が観察される。軽有機相では逆の挙動がみられ、特に濃度の低いCMPO、硝酸、TBPで濃度の減少傾向が顕著である。

各成分の重有機相と軽有機相の濃度比および体積比を表2-2に、また、この比を温度に対しプロットしたものを図2-3に示す。

この濃度比は、重有機相と軽有機相の間の分配比に相当する。この濃度比の値が1を超えていれば、その成分は重有機相に濃縮されていることを意味する。図2-3から、第三相が生成したすべての温度範囲で、CMPO、硝酸、TBPは重有機相に濃縮されており、特に、CMPOは-4.3°Cにおいて濃度比が8.5と、重有機相に最も集まりやすいことが分かる。

第三相の全有機相に対する体積の比は、各相の組成が異なるにもかかわらず、12°C以下ではおよそ0.26から0.27とほぼ一定である。

各相中の溶媒と硝酸のモル数およびそれらの比を表2-3に示す。このモル比の減少は、フリーの溶媒の増加と対応する。表2-3に示した軽有機相のモル比は、温度の低下とともに減少し(12.1°Cで0.63、-4.3°Cで0.55)、重有機相では増加している(12.1°Cで0.73、-4.3°Cで0.78)。このことは、軽有機相ではフリーの溶媒が増加し、重有機相では減少していることを示している。

CMPOとTBPは硝酸濃度によって配位の形態が一様ではないため、各有機相中でのCMPO-硝酸やTBP-硝酸錯体の特定はできないが、重有機相では、硝酸と錯形成していないフリーの溶媒が相対的に少ないことは明らかである。

以上のように、溶媒の組成に影響する因子として、非抽出化学種の濃度の他に温度も挙げられることが分かった。

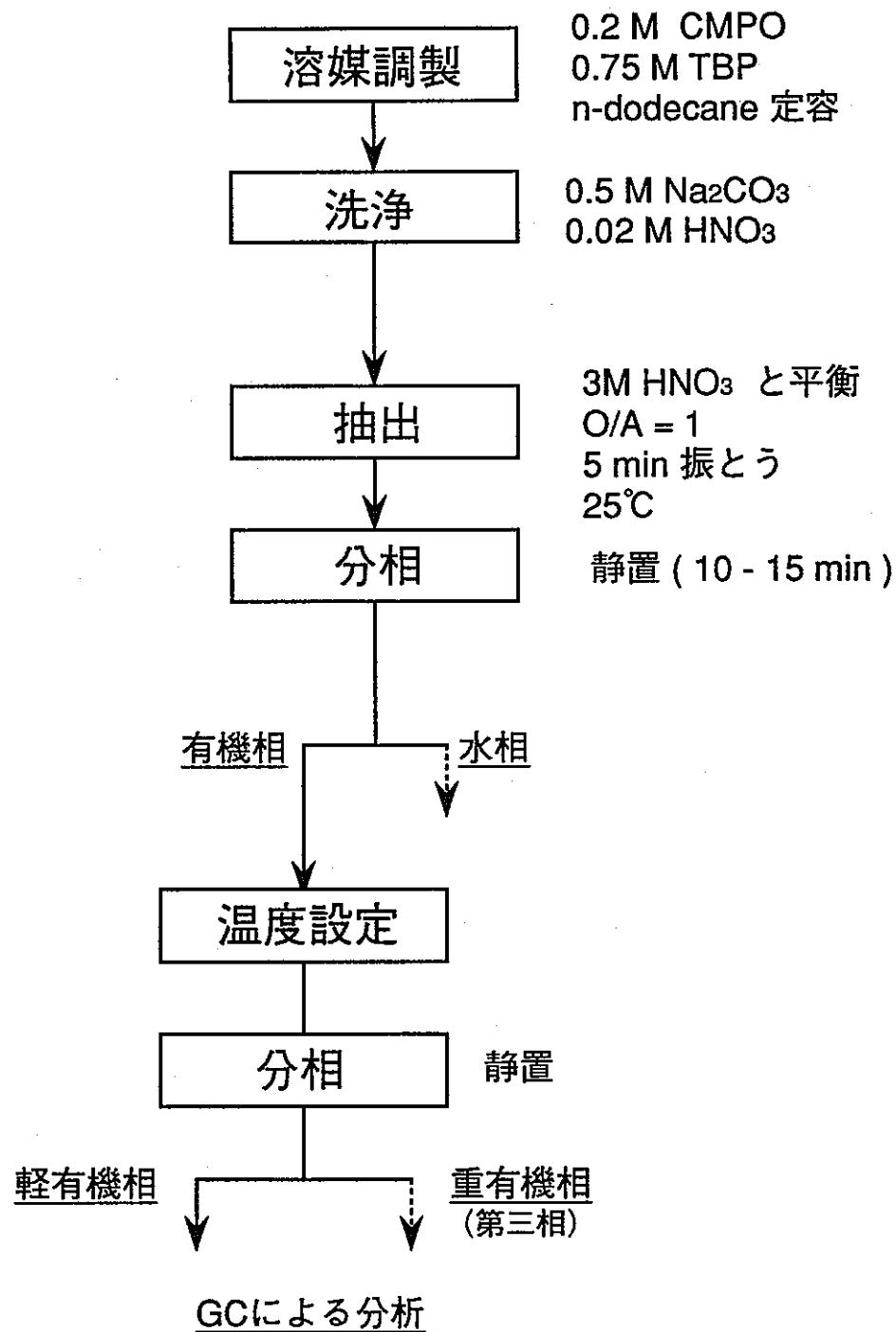


図 2-1 実験方法 (硝酸抽出時の組成の温度依存性)

表 2-1 各有機相中の組成

温度 °C	軽有機相					重有機相				
	液量 mL	濃度, M				液量 mL	濃度, M			
		CMPO	TBP	n-dodecane	HNO ₃		CMPO	TBP	n-dodecane	HNO ₃
12.1	80.2	0.13	0.63	3.3	0.48	19.8	0.46	1.3	1.7	1.3
8.4	72.5	0.11	0.56	3.5	0.41	27.5	0.49	1.4	1.6	1.3
3.9	74.0	0.088	0.52	3.6	0.35	26.0	0.51	1.4	1.4	1.4
-0.1	73.1	0.074	0.49	3.7	0.32	26.9	0.54	1.5	1.4	1.5
-4.3	72.2	0.064	0.44	3.7	0.28	27.8	0.55	1.5	1.2	1.6

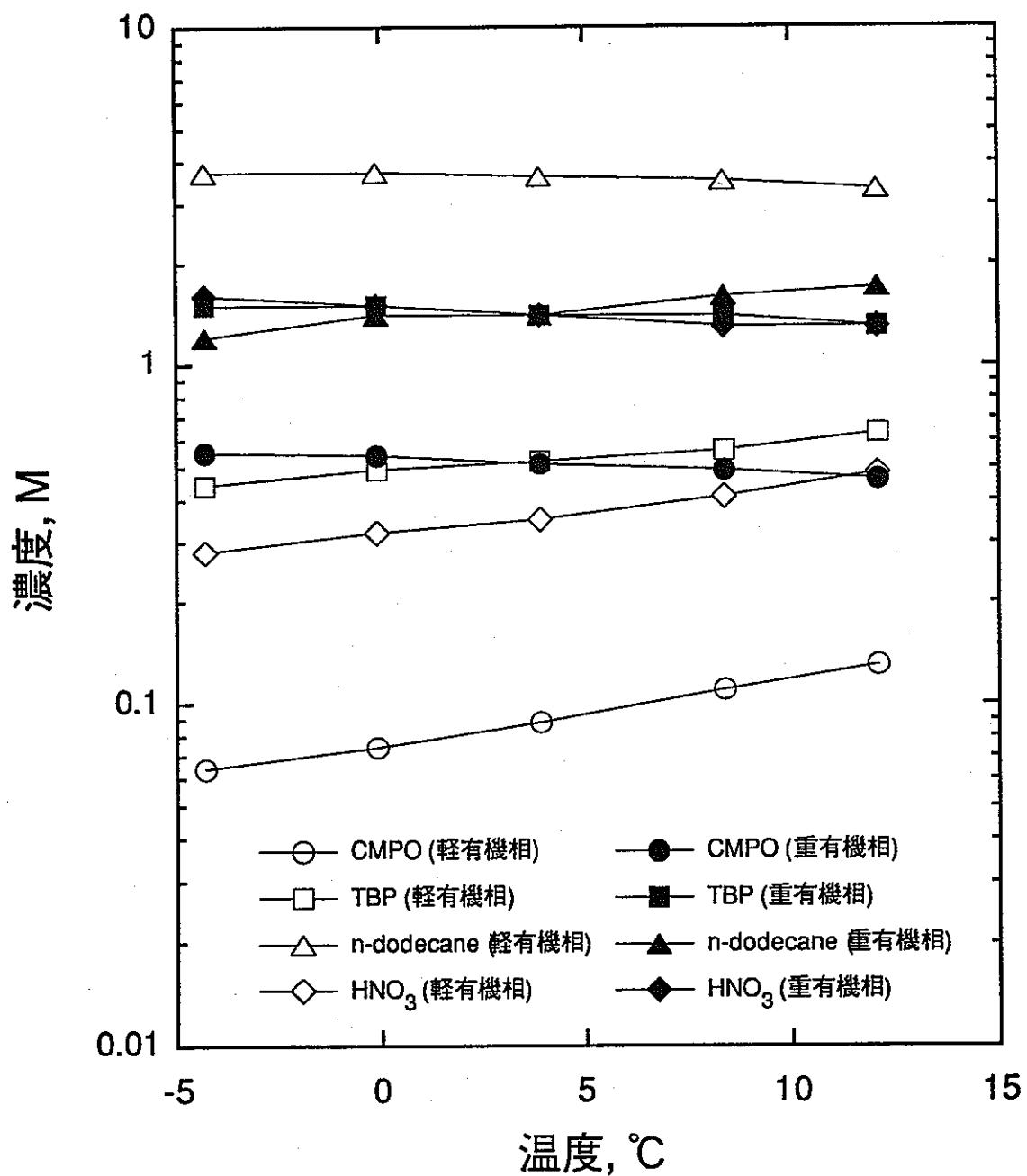


図 2-2 溫度に対する各成分の濃度の変化

表 2-2 各成分の有機相間の濃度比および体積比

温度 °C	濃度比 (重有機相 / 軽有機相)				体積比
	CMPO	TBP	n-dodecane	HNO ₃	
12.1	3.5	2.0	0.52	2.7	0.19
8.4	4.4	2.5	0.46	3.1	0.27
3.9	5.8	2.6	0.39	4.0	0.26
-0.1	7.3	3.0	0.38	4.6	0.26
-4.3	8.5	3.4	0.32	5.7	0.27

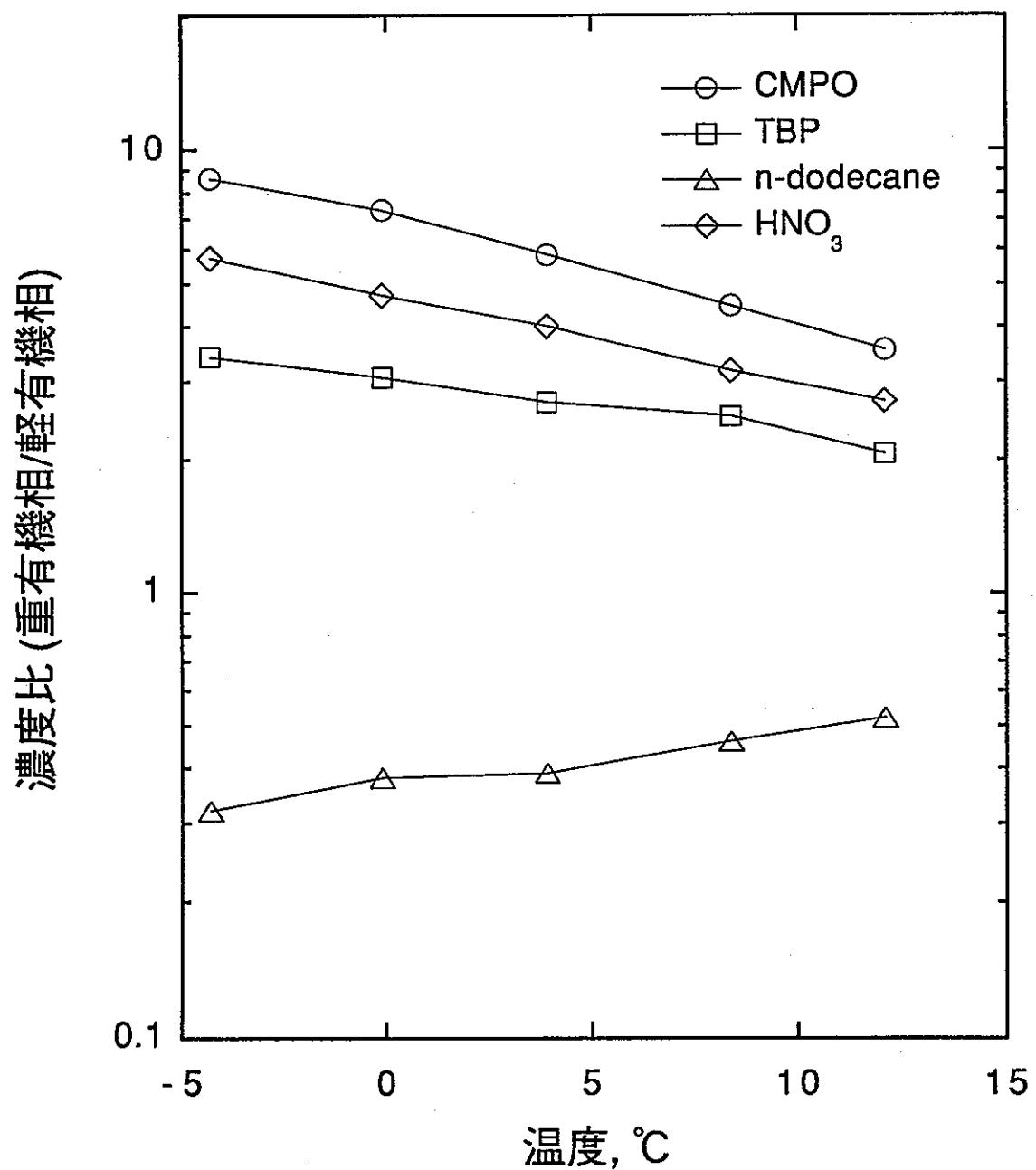


図 2-3 溫度に対する各成分の濃度比の変化

表 2-3 各相中の溶媒 (CMPOおよびTBP) と硝酸のモル量とその比

温度 °C	軽有機相				重有機相			
	mole/sample		比	mole/sample		比		
	CMPO + TBP	HNO ₃		CMPO + TBP	HNO ₃			
12.1	0.060	0.038	0.63	0.034	0.025	0.73		
8.4	0.048	0.029	0.61	0.051	0.035	0.68		
3.9	0.044	0.025	0.57	0.049	0.036	0.73		
-0.1	0.041	0.023	0.56	0.054	0.040	0.73		
-4.3	0.036	0.020	0.55	0.056	0.044	0.78		

3. U 抽出時の挙動

3.1 目的

UとNdの混合系での挙動から、硝酸溶液中でVI価であるUは同じくIII価であるNdよりも第三相生成の限界濃度が低いことが分かっており^{7,18)}、これは、抽出形態が異なることによるものであると考えられる。IV価のPuはUよりも限界濃度は高いものの、やはりIII価の金属よりは低い⁷⁾。UおよびPuの逆抽出が困難であることも考慮すると、これらの元素の濃度が高い溶液に対して、CMPO溶媒を適用することは適切ではない。

しかし、TBP濃度と温度条件の操作により、第三相生成の限界濃度を制御できることが分かっているので、Uなど分配比が非常に高い元素に対する生成条件を把握することで、CMPO溶媒の汎用性を拡張できる可能性もある。

そこで、TBP濃度、温度を変化させ、Uの装荷量を上げたときの挙動を調べる。

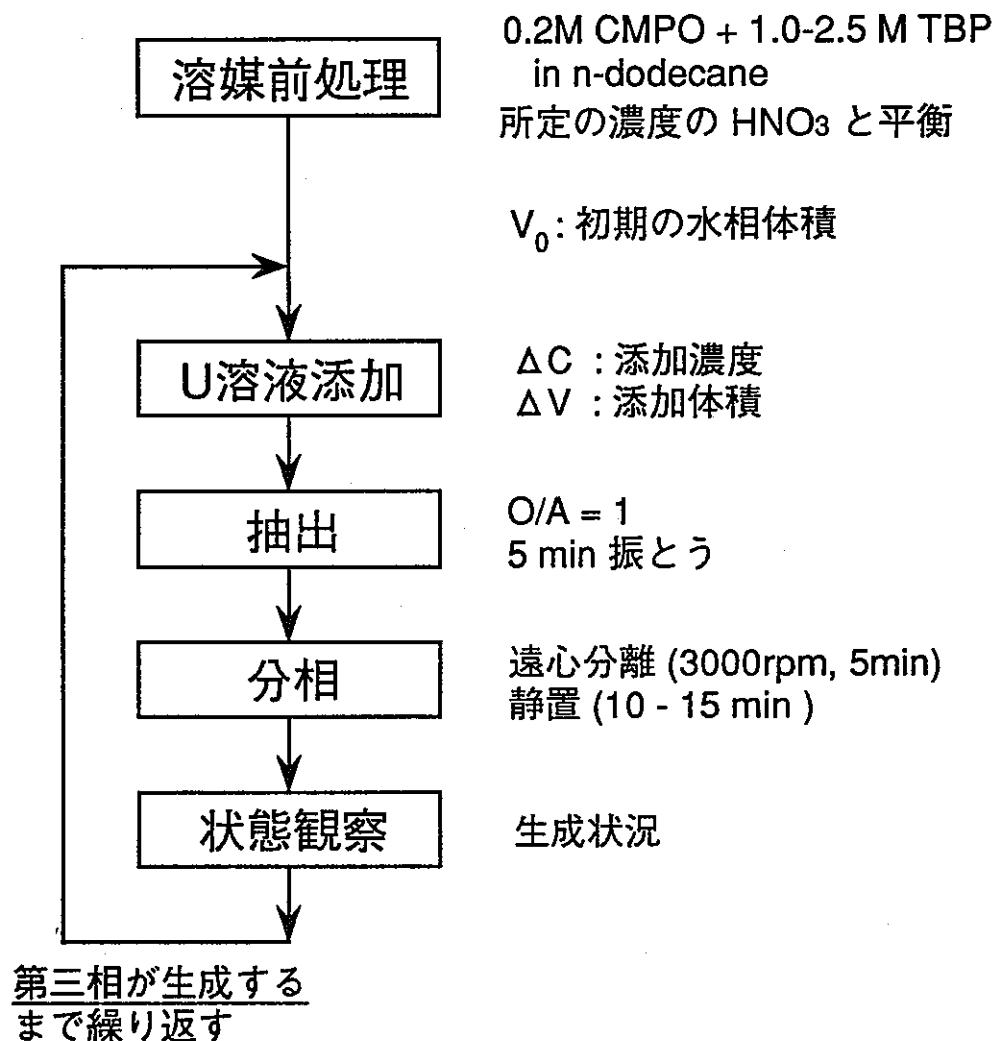
3.2 実験

U硝酸溶液を用いて第三相を生成することなく通常の抽出操作を行った有機相-水相の系に、U溶液を少量ずつ添加し第三相を生成させ、その時の添加量から初期の水相濃度を計算から求めた。実験の流れを図3-1に示す。

Uは酸化物ペレットを溶解し硝酸溶液としたものを希釈して、0.01から0.9 MのUを含む数種類の3 M硝酸溶液とした。溶媒は、TBP濃度が1.0 Mから2.5 Mのものを前述のとおりの手順で調製した。

U溶液2 cm³を分取し、CMPO溶媒2 cm³と混合し、25°Cで10分間振とうする。3000 rpmで5分間遠心分離を行い、有機相が二相に分離していないことを確認した後、恒温槽もしくはウォーターバスで25°Cで10~15分程度保持し、第三相の生成を目視により確認する。温度制御には、恒温槽もしくはウォーターバス（ヤマト科学、BS-48）を用いた。この時点で第三相が生成していない場合には、U溶液および同体積の溶媒をそれぞれ加え、振とうから確認までを繰り返した。これらの操作を第三相が生成するまで行った。

Uの分析は、硫酸アンモニウム・過酸化水素添加によるウランおよび酸の同時滴定法、もしくはジベンゾイルメタン直接吸光光度法により行った²⁰⁾。



第三相を生成する水相中の初期U濃度; C_0

$$C_0 = \frac{\Delta C \sum \Delta V}{V_0 + \sum \Delta V}$$

図 3-1 実験方法 (U抽出時の生成濃度)

3.3 結果と考察

60°Cでの実験において、溶媒に変化がみられた時点の各試料の様子を図3-2に示す。TBP濃度は、1.0から2.5M TBPである。1.0M TBP溶媒では第三相のみが生成しているが、1.2M以上のTBP濃度の溶媒では黄色の析出物が発生している。さらに、1.2M TBP溶媒の場合では有機相が分相し、沈澱が生成している。この析出物はその凝集の程度により、水相下に沈澱するもの、有機相と水相の間に位置するものとに分かれる。1.6Mや1.8M TBPの試料では、比較的U濃度は高くなっているが、沈澱物が遠沈管の内壁に付着している。これは、沈澱物の粘性がより高くなつたためと考えられる。

U抽出時の第三相または沈澱生成濃度のTBP濃度依存性を図3-3に示す。水相の初期U濃度で表示しているが、ここに示した濃度領域ではUの分配比は十分に高く、有機相に装荷された量にはほぼ等しいものと考えられる。

図中には、第三相と沈澱の生成する境界も表した。これは、約1.7MのTBP濃度までは約0.15M($\sim 35\text{ g/dm}^3$)のU濃度に達すると、液体である第三相ではなく、沈澱を生じることを示すものである。

沈澱が生成する境界までは、生成濃度はTBP濃度に対してほぼ直線的に増加していくが、沈澱が生成するようになると、傾きが小さくなるような傾向がみられる。さらに、TBP濃度が2M以上となると温度の効果が抑制されていく。

第三相の生成する限界の濃度は、温度の上昇とともに増加することが分かるが、この傾向も沈澱が生成するようになると異なってくる。TBP濃度が1.8M以上では、沈澱の生成濃度は温度には比例しなくなっている。

この様子を明らかにするために、図3-3を書き直して、第三相または沈澱が生成する温度と限界濃度の関係としたものを図3-4に示す。TBP濃度とともに限界濃度が増加する傾向はみとめられるものの、沈澱が生成するようになると限界濃度はあまり変らなくなり、2.5M TBP溶媒では減少するような傾向さえみられる。

この結果を基に、1.0M TBP溶媒において、第三相と沈澱の生成濃度の温度依存性について調べた。その結果を図3-5に示す。25、35、60°Cではそれぞれ2回試験を行っており、異なる記号で示している。ただし、繰り返した場合にも第三相の生成状況に差異はなく、第三相と沈澱の生成については再現性を確認している。下方の第三相と通常領域の境界のデータは前報から引用している¹⁸⁾。

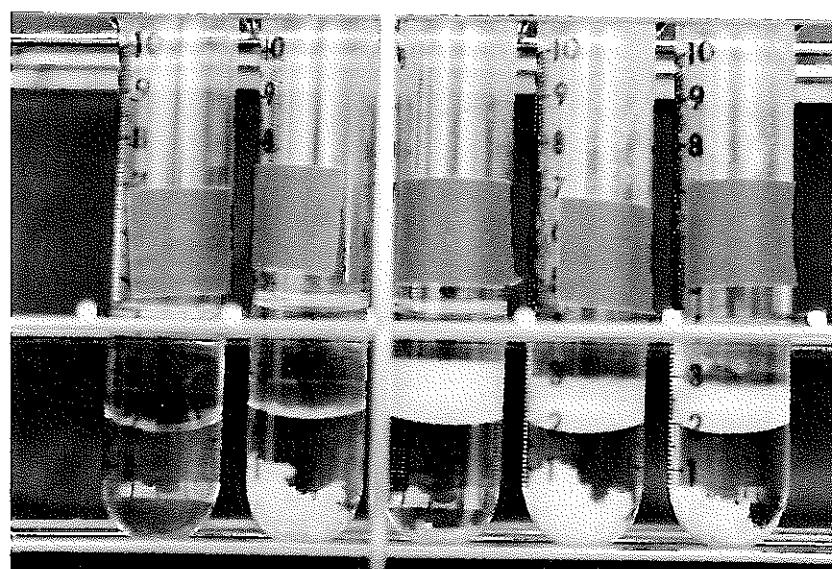
第三相生成の限界濃度は温度とともに増加するが、沈澱生成の限界濃度は逆に微減する傾向がみとめられた。この傾向は、2.5M TBP溶媒と一致している。また、沈澱と第三相が共存する領域も存在することを確認した。

0.34M(80 g/dm^3)のU溶液と0.2M CMPO-1.0M TBP溶媒を接触させたときの様子を図3-6に示す。振とうは手で10秒程度行ったが、振とう開始直後にはほとんどの溶媒が黄色のスラリー状となって内壁に付着した。この時に溶媒に取り込まれなかつたUは、水相に残留している。

1.0 M TBP溶媒では、25°Cにおいて約0.22 MのU溶液との接触で沈澱を生じる（図3-5）。これを大きく上回る0.34 M(80 g/dm³)のUの抽出では、フリーの溶媒のほとんどが消費されてしまうことを示唆している。

この状態の系に新しい溶媒を添加すると、壁面の沈澱物は溶解して再び液状となる。これにより、この析出物は、U-CMPO、あるいはU-TBP錯体の凝集したものであると考えられる。

以上の結果から、CMPOを溶媒として使用する場合には、第三相の生成の他により抽出操作に大きな影響を及ぼす事象があることが分かった。さらに、第三相と沈澱の生成はその機構が異なるものと推測される。



1.0 M 1.2 M 1.4 M 1.6 M 1.8 M
TBP 濃度

図 3-2 Uの抽出により生成した第三相および沈澱

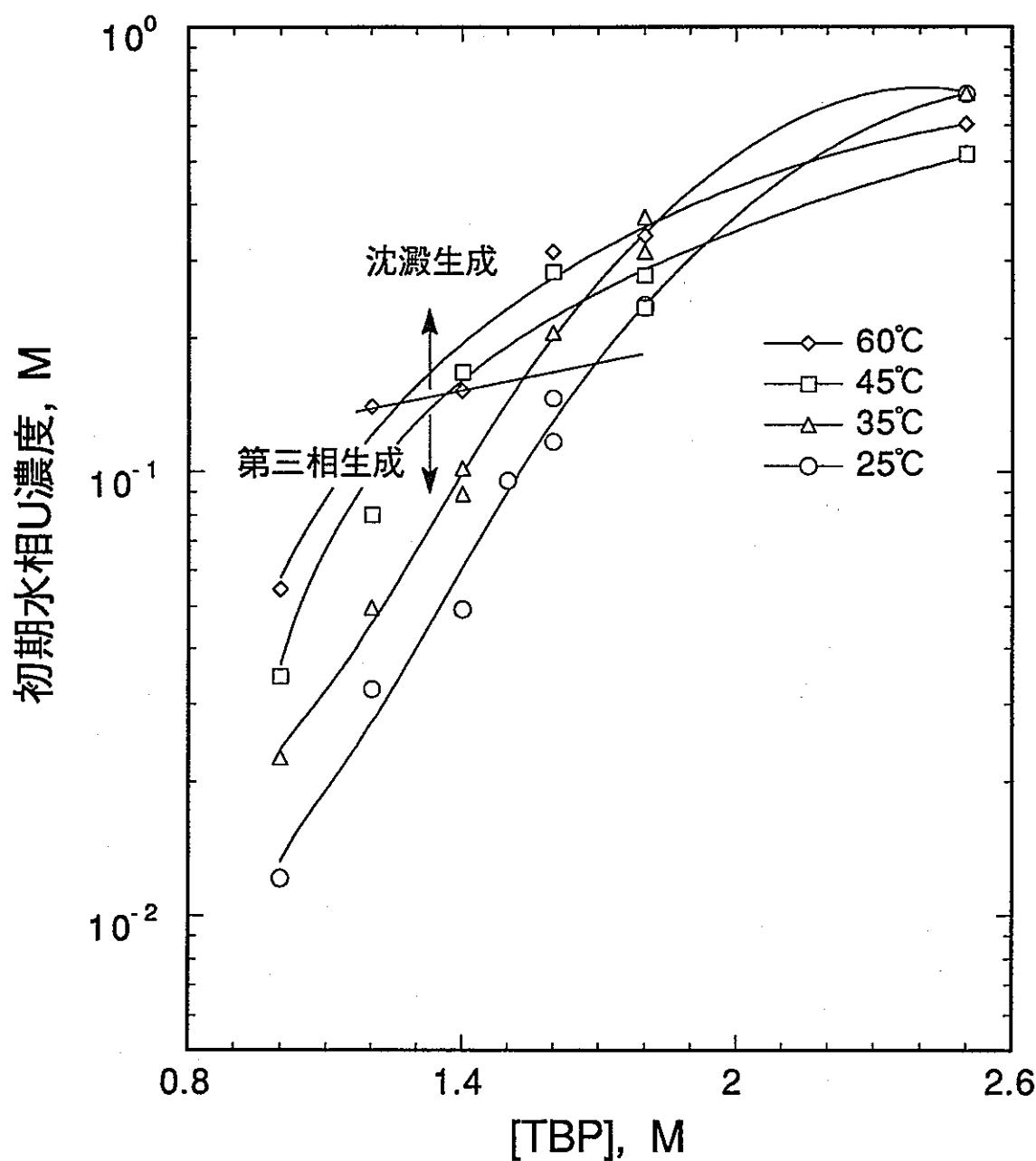


図 3-3 U 抽出時の第三相または沈澱生成濃度のTBP濃度依存性

溶媒: 0.2 M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

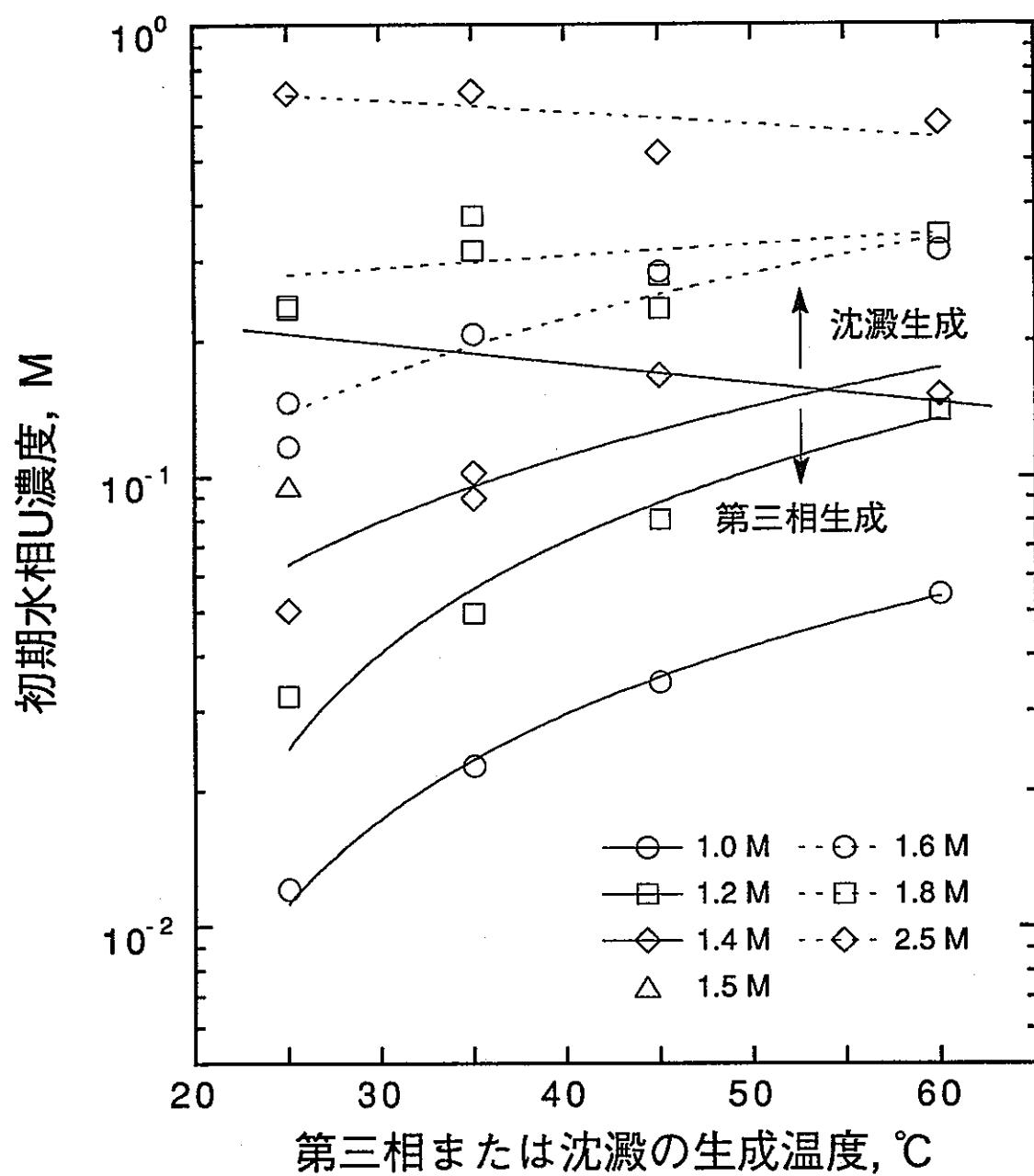


図 3-4 U抽出時の第三相または沈澱生成濃度の温度依存性
溶媒: 0.2 M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

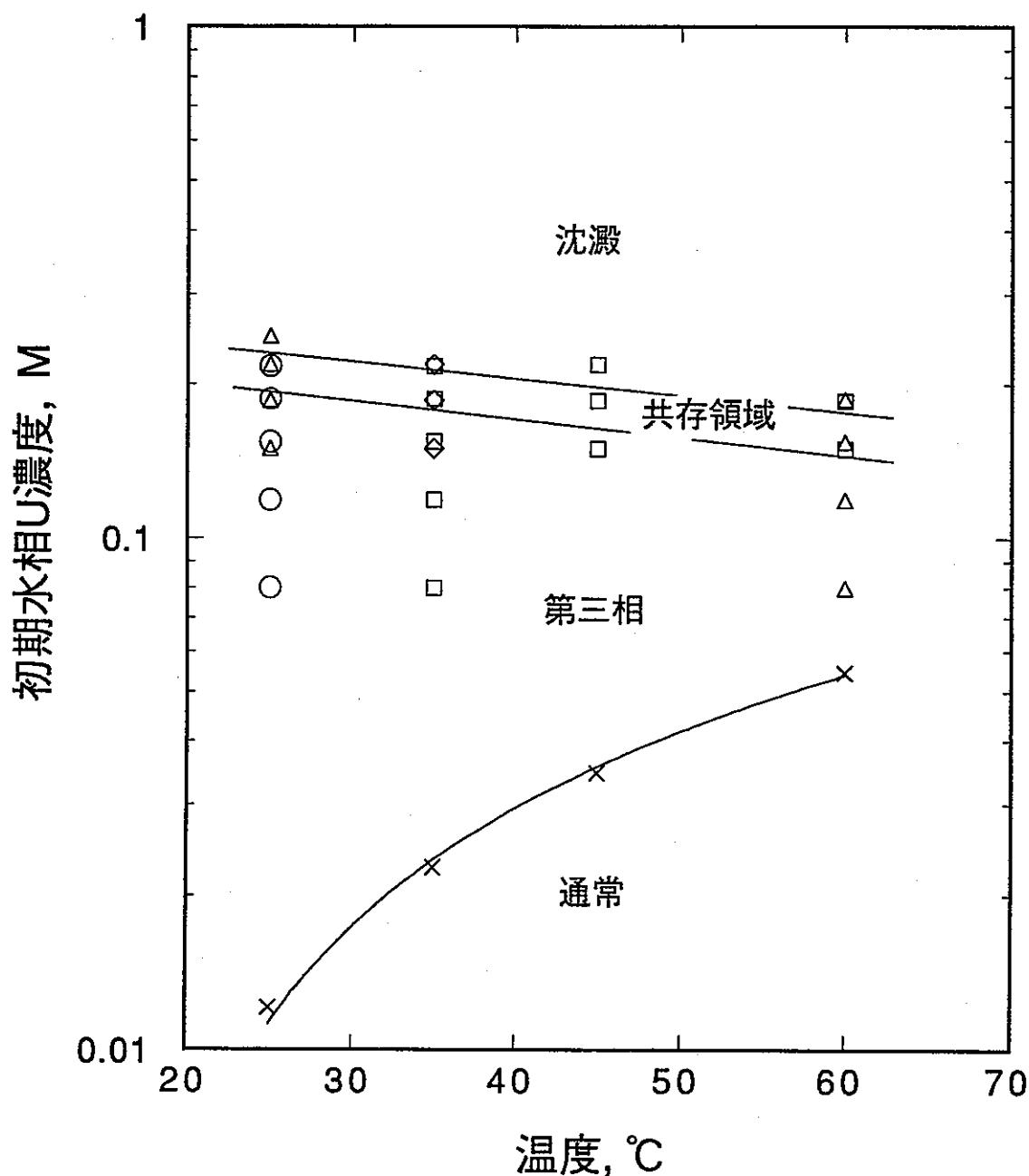


図 3-5 U抽出時の第三相および沈澱生成濃度の温度依存性

溶媒 : 0.2 M CMPO + 1.0 M TBP in n-dodecane, O/A = 1

* 同じ記号は一連の操作で求めたものであることを示す

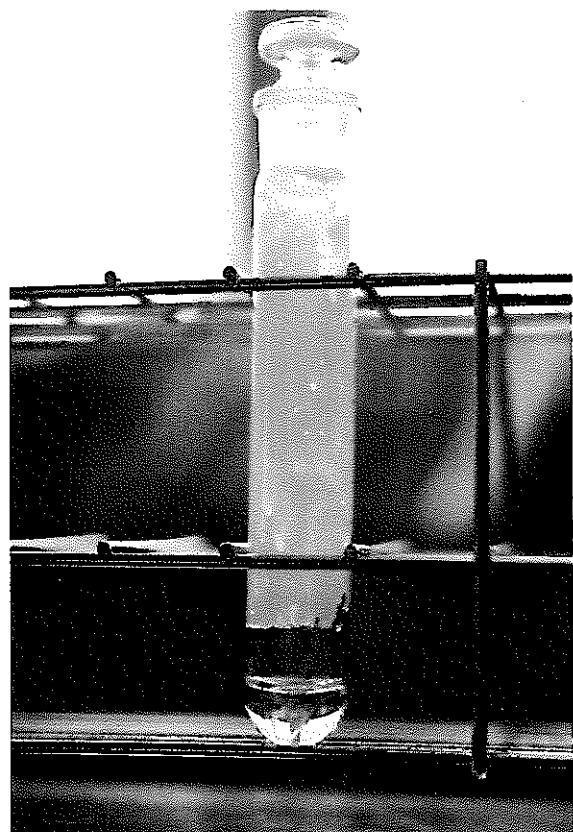


図 3-6 高濃度U溶液接触時の溶媒の状況

4. 模擬廃液に対する挙動と実液への適用の検討

4.1 目的

TRUEX法の適用の対象としては、単純な硝酸系の廃液ばかりでなく、EDTA（エチレンジアミン五酢酸）やアルカリ洗浄後の廃液についても検討されている^{2,3)}。本報告では、模擬廃液を用いて濃縮高レベル廃液へのCMPO溶媒の適用性を検討する。TBP濃度および温度条件に対する第三相の生成条件を調べるとともに、第三相が生成し分配比も低下したときの主な元素の分配挙動についても考察する。

模擬廃液としては、Naの含有の有無により2種類を用いた。これは共除染工程等からのラフィネットの濃縮廃液とアルカリによる溶媒洗浄液を混入させた濃縮廃液を想定したものである。

4.2 実験

模擬廃液としては、Naを含むものと含まないものの2種類を用いた。使用した模擬廃液の組成を表4-1に示す。この組成は、調製直後の値であり、今回使用した時点では保存中に沈澱が生成していたためろ過を行っている。ろ過後の濃度は分配時の濃度を測定したのみについて行った。

溶媒は、TBP濃度が1.0から1.8 Mまでのものを用いた。25°Cにおいて、分液ろうとに溶媒と模擬廃液をそれぞれ10 cm³入れ、10分間振とうした。振とう後は、静置により分相し、分液を行った。その後、有機相の温度を恒温槽中で、一旦温度を上昇し生成している第三相を消失した後、3から5°C程度ずつ段階的に温度を下げ、第三相の生成を目視により観察する。以上の流れを図4-1に示す。

分配比の測定では、シュウ酸等の錯化剤は添加せず、25°Cにおいて振とう後、有機相と水相を分離し、水相の元素濃度を分析した。有機相の濃度は測定せず、抽出前後の濃度変化から分配比を計算した。水相のCe、Mo、Nd、Pd、Rh、Ru、Zr、Naの各元素について、濃度の測定をICPおよび原子吸光分析により行った。

4.3 結果と考察

4.3.1 第三相の生成温度のTBP濃度と温度に対する依存性

Naを含まない模擬廃液と接触させた場合の温度依存性を図4-2に示す。室温（～20°C）では、1.4 M以下の溶媒では第三相が生成していたが、60 °Cまで上昇したすべての試料で第三相が消失したことを見出し、温度を下げ始めた。約50°Cで1.0 M TBP溶媒に第三相が生成した。生成した第三相は濃

表 4-1 使用した模擬廃液の組成

元素	Na非含有模擬廃液		Na含有模擬廃液	
	g/L	M	g/L	M
H		2.5E+00		2.5E+00
Na			22.5	9.8E-01
P			0.39	1.2E-02
Fe			4.3	7.7E-02
Cr			0.20	3.9E-03
Ni			0.55	9.3E-03
Rb	0.26	3.1E-03	0.31	3.6E-03
Sr	0.74	8.5E-03	0.76	8.7E-03
Y	0.44	4.9E-03	0.43	4.8E-03
Zr	3.0	3.3E-02	3.2	3.6E-02
Mo	2.2	2.3E-02	2.9	3.0E-02
Ru	1.6	1.6E-02	1.7	1.6E-02
Rh	0.35	3.4E-03	0.34	3.3E-03
Pd	0.89	8.4E-03	0.92	8.6E-03
Ag	0.017	1.6E-04	0.037	3.4E-04
Te	0.45	3.5E-03	0.45	3.5E-03
Cs	1.9	1.4E-02	2.1	1.6E-02
Ba	1.3	9.6E-03	1.3	9.7E-03
La	1.0	7.7E-03	1.1	7.9E-03
Ce	8.2	5.8E-02	8.2	5.8E-02
Pr	1.0	7.5E-03	1.0	7.4E-03
Nd	3.6	2.5E-02	3.6	2.5E-02
Sm	0.79	5.2E-03	0.76	5.1E-03
Eu	0.12	8.4E-04	0.12	7.9E-04
希土類元素合計	14.7	0.104	14.8	0.105

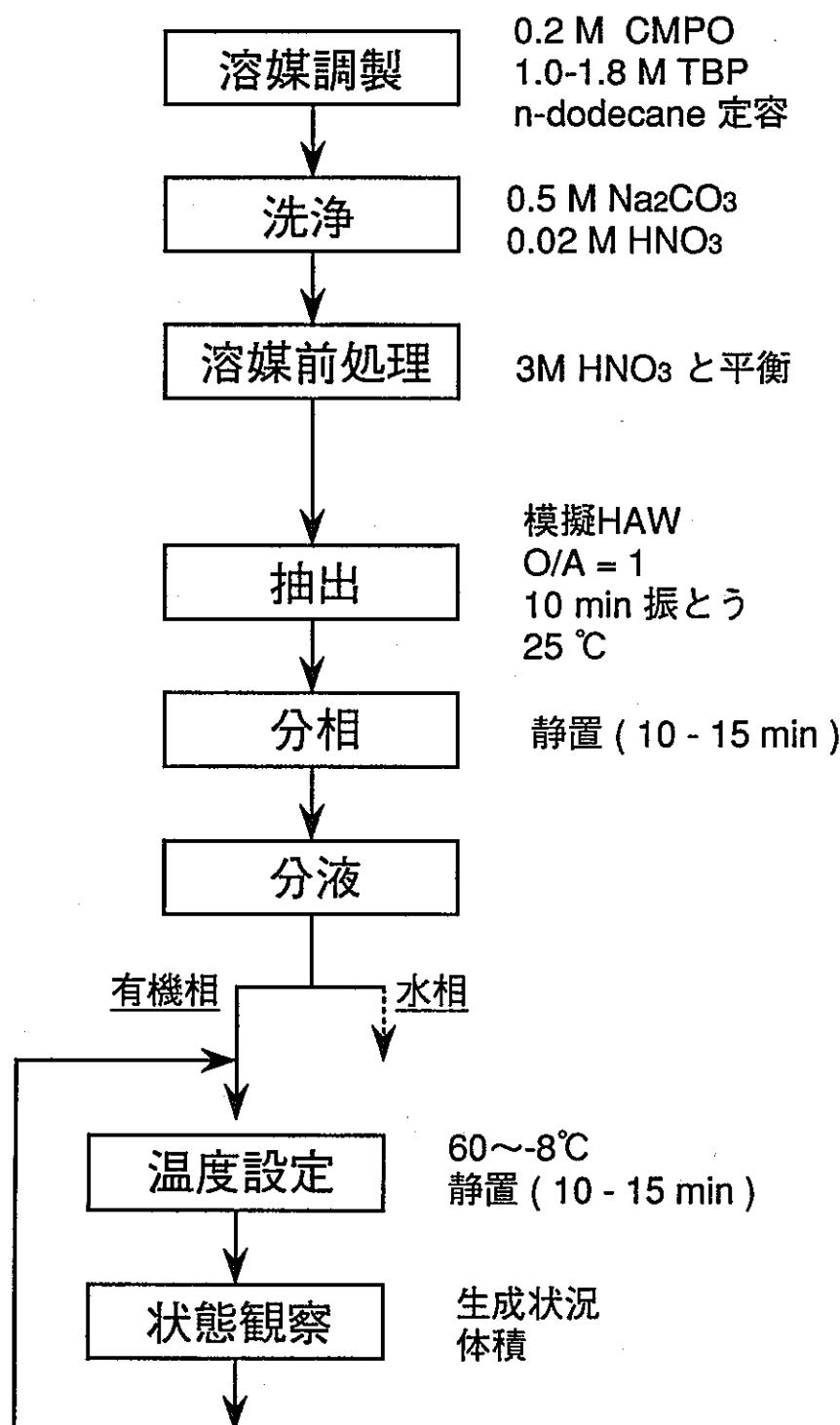


図 4-1 実験方法 (模擬廃液接触時の生成温度)

褐色で、軽有機相とは明確に判別することができた。その後は、TBP濃度の低いものから順に生成していった。1.0 および 1.2 M TBP溶媒では、生成した第三相の体積はほぼ一定であったが、1.4 M以上の溶媒では、生成直後の体積から減少して一定になる傾向が観察された。

第三相の体積とTBP濃度との相関を0°Cでの体積について図4-3に示す。体積比とTBP濃度はほぼ比例関係にあることが分かる。第三相中ではCMPO、TBP、抽出された化学種が濃縮されているが、TBPが量的に主な成分であるためにこのような相関を示したものと考えられる。

第三相の生成温度をTBP濃度に対してプロットしたものを図4-4に示す。各点を結んだ直線の下側が第三相の生成する温度領域である。この実験では、室温で分配後に有機相と水相を分離しているため、生成温度の正確な評価は、模擬廃液に含有される元素の分配の温度依存性を考慮して求める必要がある。しかし、溶液中の濃度が高い希土類元素や、より第三相を生成しやすいUなどは、温度上昇により分配は抑制されるため、今回の結果は第三相の生成に関してはより安全側に評価していくことになる。

Naを含む場合の結果を図4-5に示す。1.0 M TBP溶媒は80°Cまで温度を上昇したが第三相は消失しなかった。1.4 M以下の溶媒の生成の状況はNaを含まない模擬廃液のものと同様である。温度とTBP濃度の相関を図4-6に示すが、生成温度がTBP濃度とともに低下する傾向もほぼ同様となっている。1.2 M以上の溶媒で生成温度は低下しているが1.0 M TBPの溶媒では、第三相は消失しなかった。溶液中の金属濃度は2種類の模擬廃液で同一ではないため直接の比較はできないが、Naの影響も考慮する必要がある。

また、室温以下で第三相が生成する場合にピークが現れたが、その理由としては、温度低下、高TBP濃度のために分相により時間がかかるようになることが考えられる。そこで、第三相の体積の経時変化を調べた。溶媒は、0.2 M CMPO + 1.4 M TBP in n-dodecane の組成で模擬廃液と接触したもの用い、温度は30°Cから26、15°Cに保持した。結果を図4-7に示す。Naを含まない試料は2種類あるが、図中の(1)は調製後数日経たもの、(2)は調製後約1か月経過したものである。

Naを含まない溶媒(1,2)は26°Cで第三相を生成する。その際に、一旦生成した第三相の体積は増加するが、約20分以上経過した後には一定値となっている。また、15°Cに設定したときには、Naを含む試料でも生成し、同様のピークがみられ、試料(2)では一定値となってから後にも増加する事象が観察された。試料(3)では体積が一定となるまでにより多くの時間を必要としており、重-軽有機相間の物質移動が遅くなっていることが分かる。

以上の結果から、実際の濃縮廃液に適用するための条件としては、溶媒のTBP濃度として1.4 M、操作温度として40°Cが典型的な数値として挙げられるだろう。TBP濃度は、水相-有機相の分相と高装荷時の比重を考慮して決定する必要がある。操作温度は40 - 60 °Cの範囲内であれば、操作に支障は来さないものと考えられる。

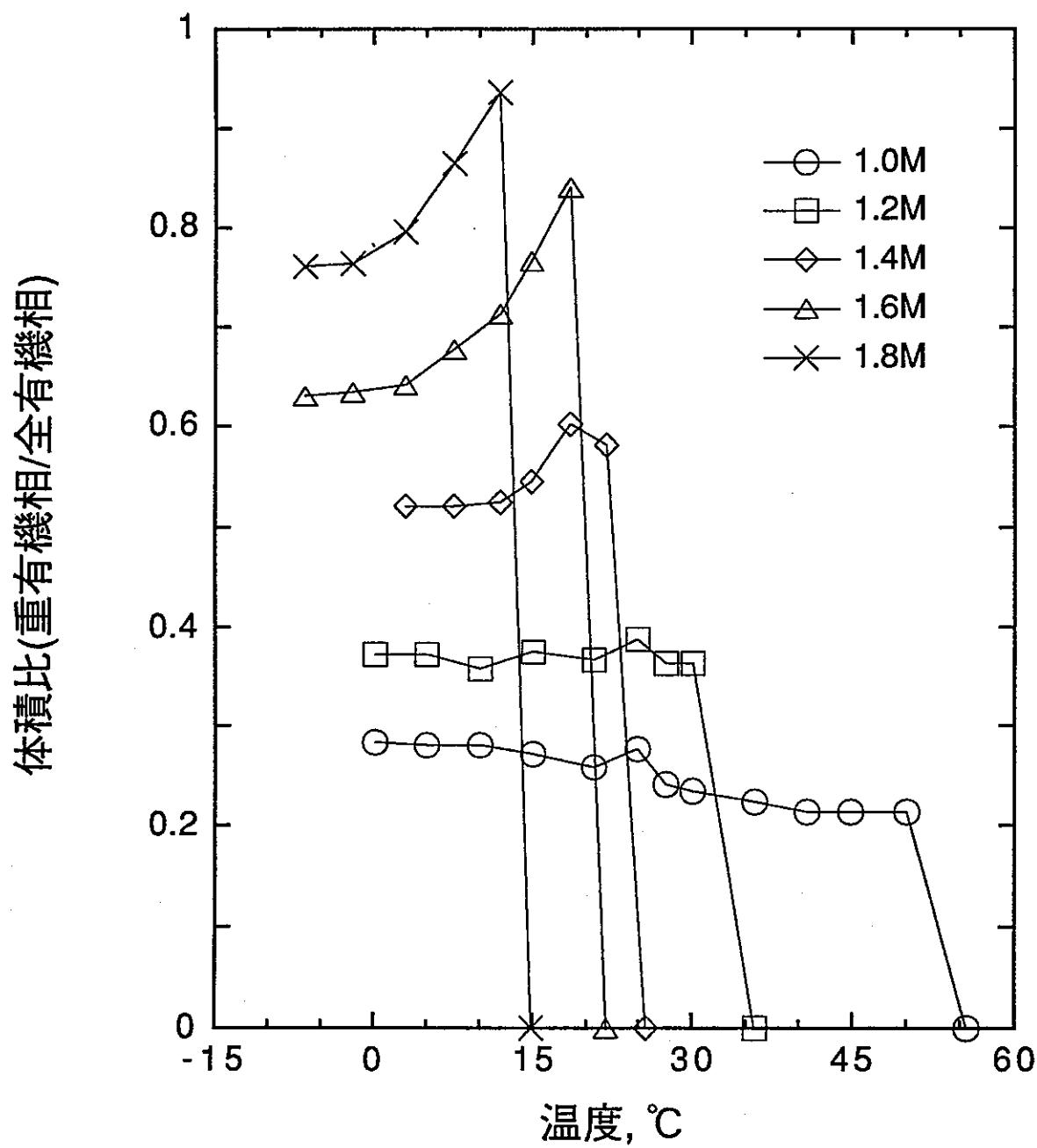


図 4-2 模擬廃液 (Na非含有) 接触時の第三相の体積の温度依存性

溶媒: 0.2 M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

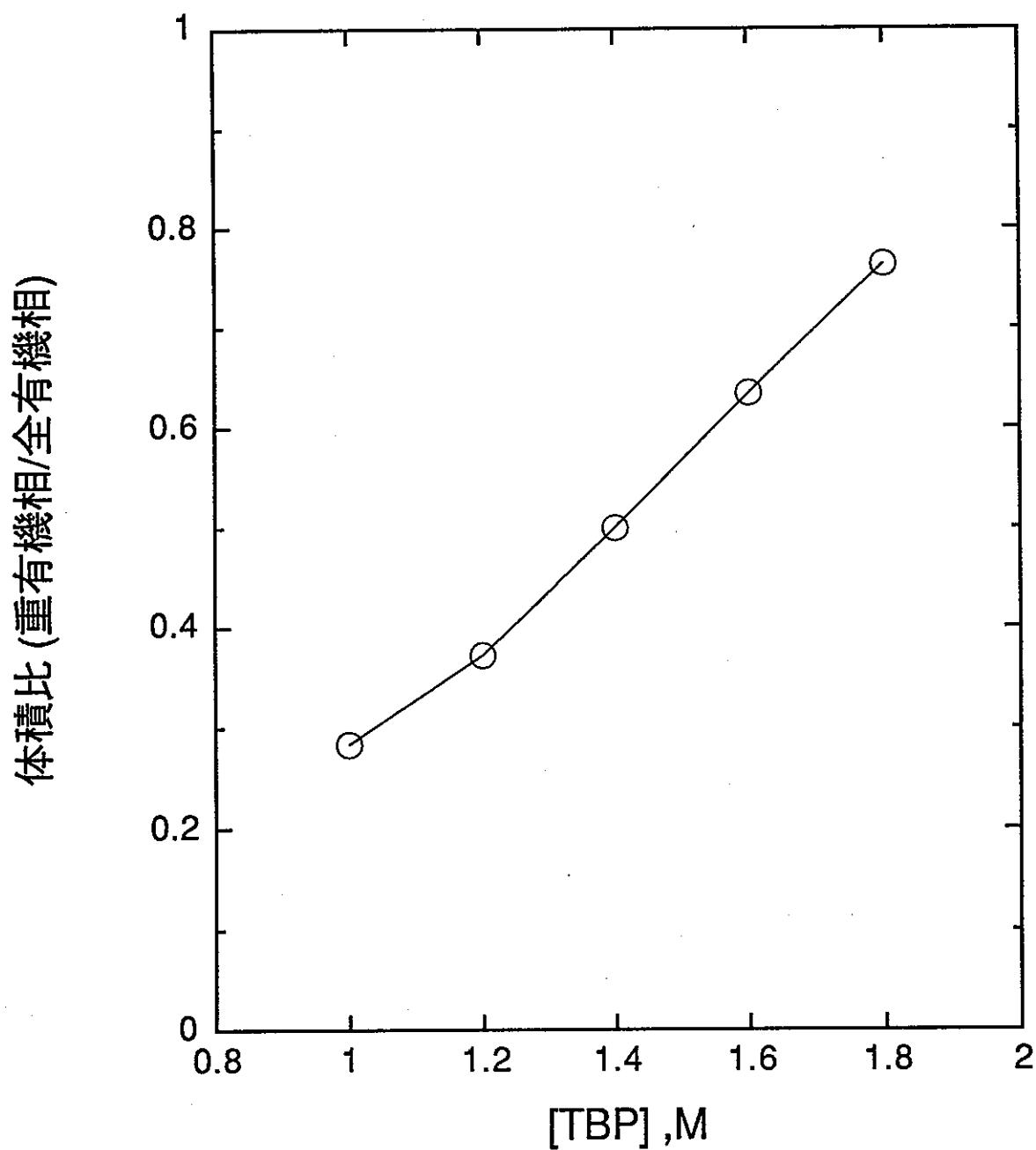


図 4-3 模擬廃液 (Na非含有) 接触時の第三相の体積

溶媒: 0.2 M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1, T=0°C

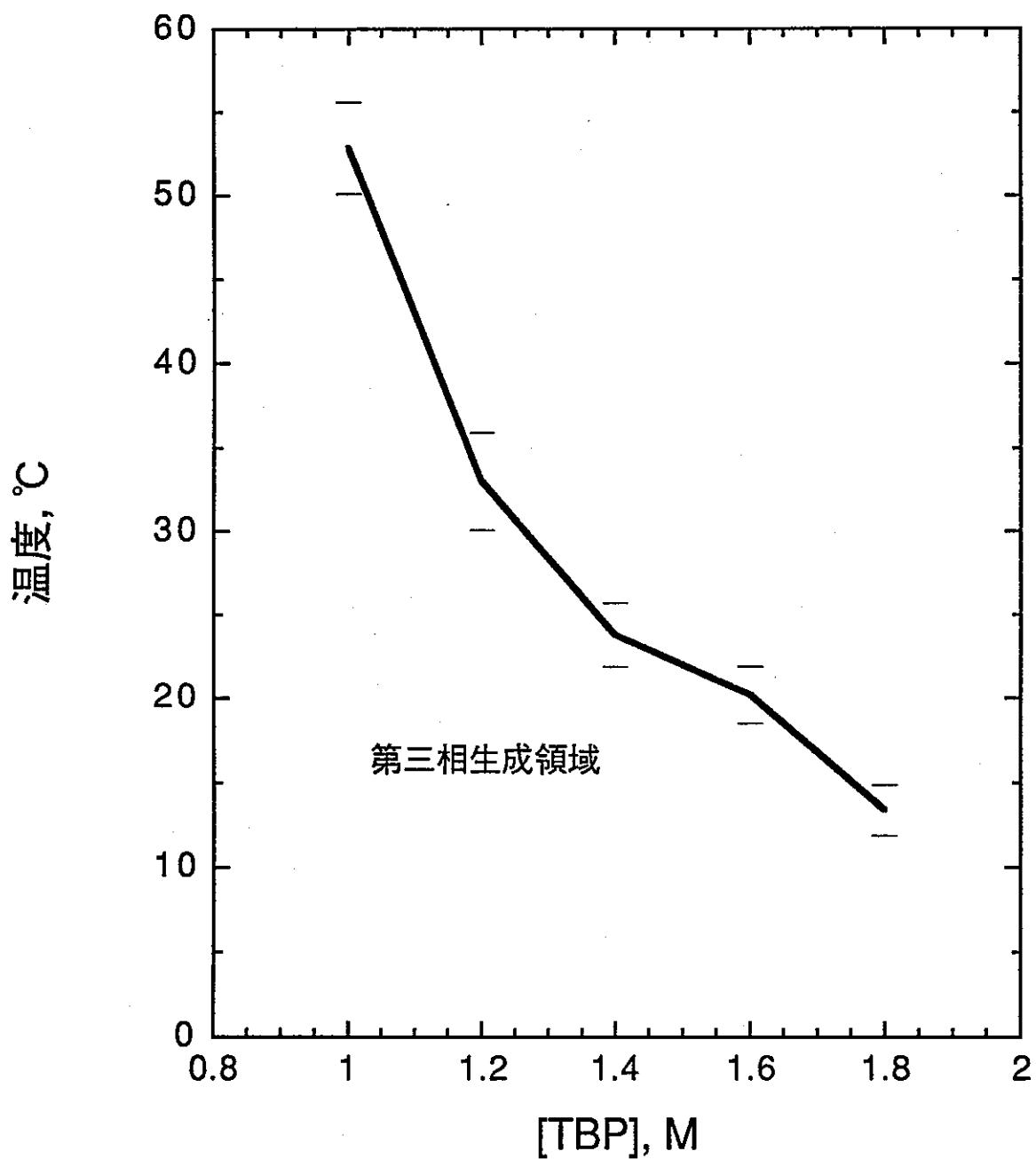


図 4-4 模擬廃液 (Na非含有) 接触時の第三相の生成温度のTBP濃度依存性
溶媒: 0.2M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

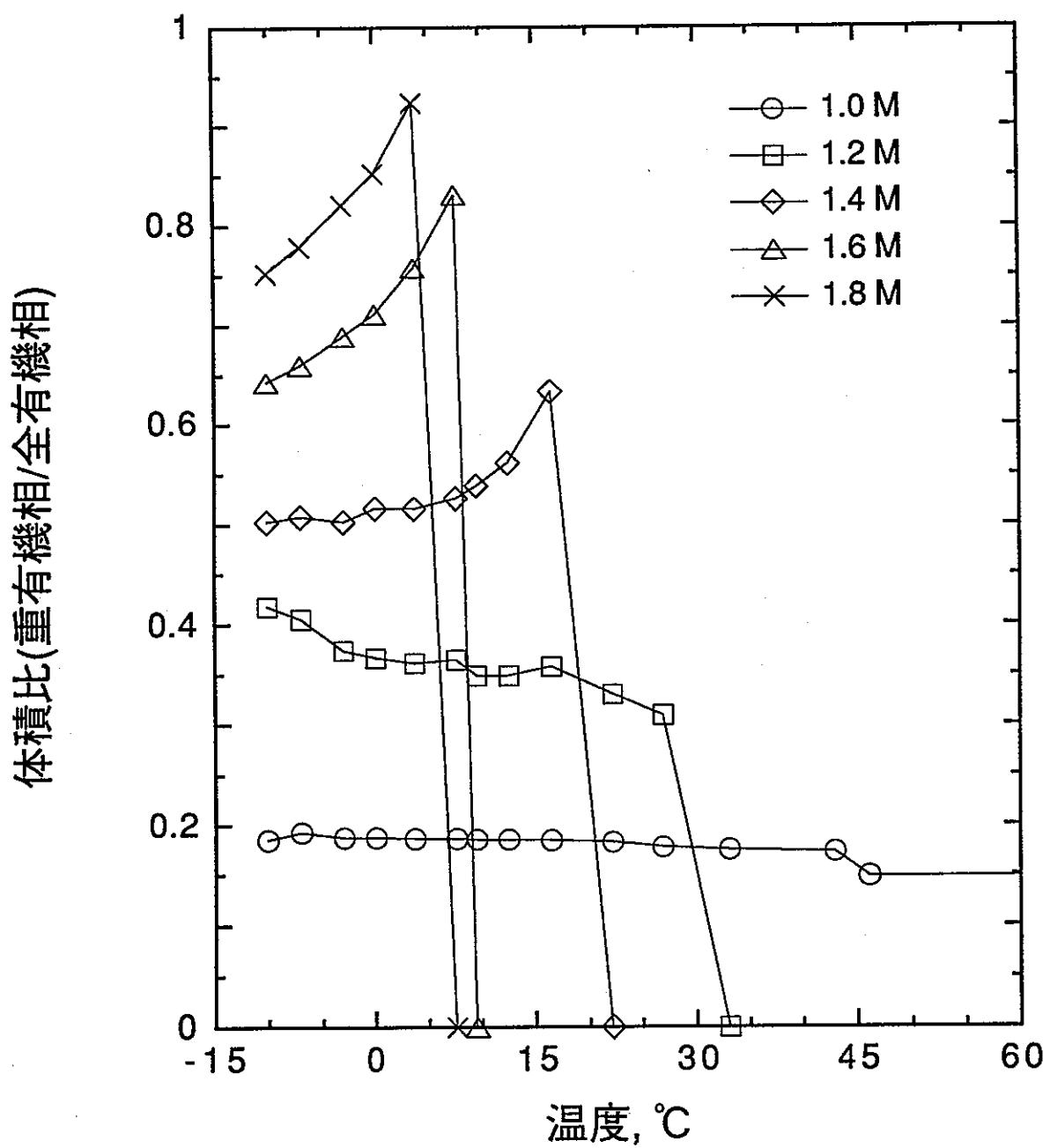


図 4-5 模擬廃液 (Na含有) 接触時の第三相の体積の温度依存性

溶媒: 0.2 M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

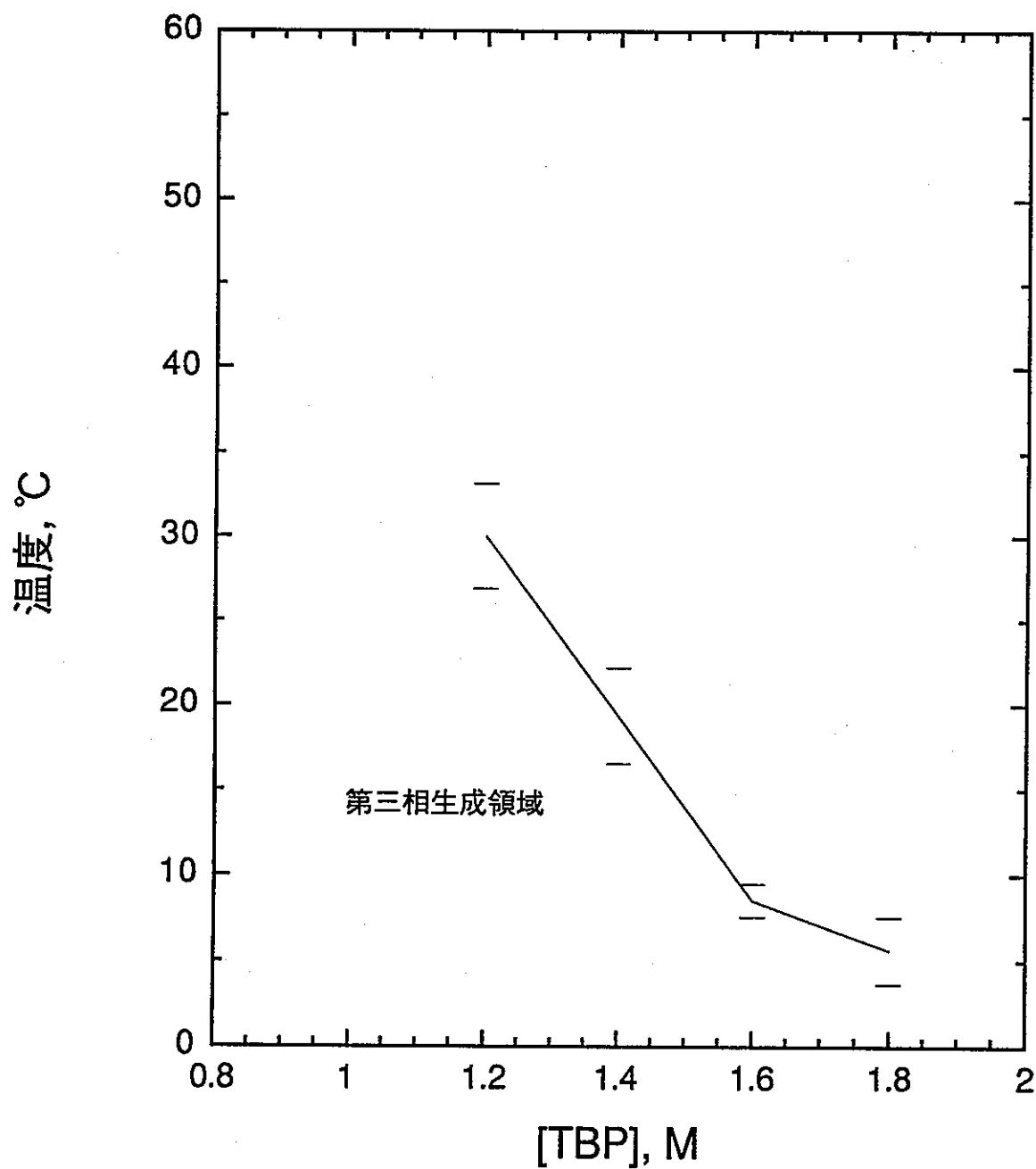


図 4-6 模擬廃液 (Na含有) 接触時の第三相の生成温度のTBP濃度依存性

溶媒: 0.2 M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

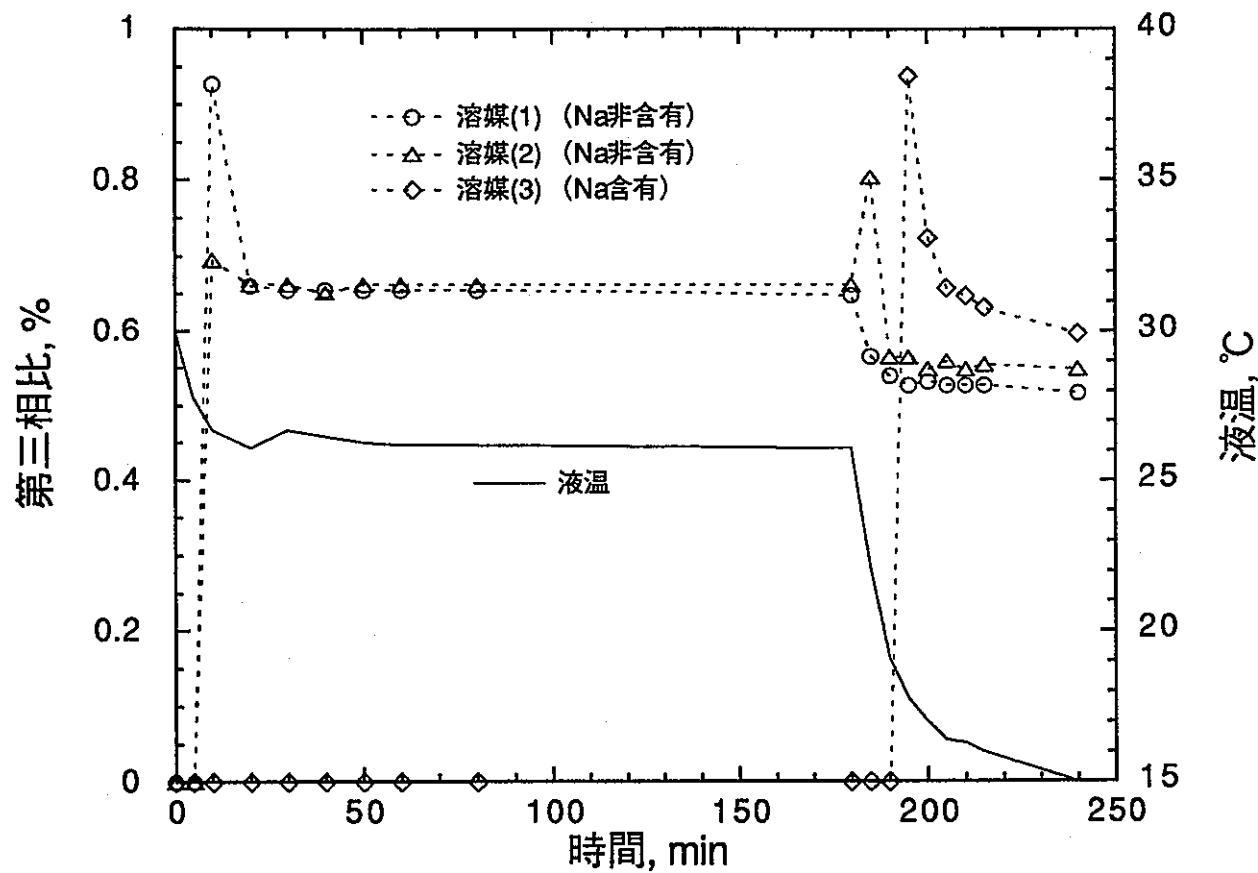


図 4-7 模擬廃液接触溶媒での第三相体積の時間に対する変化

4.3.2 主な元素の分配挙動

1.0 および 1.2 M TBP の試料は、分配後に第三相が生成していた。また、相分離は分配後に行つたが、数日後には水溶液試料にわずかに沈殿が生成していることがみとめられたが、分析はこの沈殿も含めて行っている。

Naを含まない場合の主な元素の分配比を図 4-8 に示す。また、分配前後の濃度と、分配比をまとめ表にしたものと表 4-2 に示す。分配比は前述のとおり、抽出前後の水相中の濃度変化で計算している。

元素によっては溶媒のTBP濃度により変動がみられるものの、大きな差異はみとめられない。高装荷時の分配挙動に対してはTBPは大きく関与していないものと思われる。分配比としてはZrが約15と最も高く、Mo、Rh、Nd、Ceが1から2、Pdが0.5程度、Ruが0.1から0.2となっている。

ZrとMoはシュウ酸の存在により分配が抑制されることが分かっている³⁾。Moの分配比は下がっているが、これは高濃度装荷のためであると考えられる。しかし、Zrは分配比が大幅には低下せず、他の元素に比べ易抽出性となっている。

CeとNdの分配比はほとんど同じであり、他の希土類元素も同等の挙動を示すものと考えられる。Ruは溶液の調製や履歴によりその化学形態が変化するものと考えられているが、今回の分配比は0.1程度と文献の値³⁾の範囲内にあった。

分配比のTBP濃度に対する依存性は、顕著ではない。わずかに、Ruの分配比がTBP濃度とともに上昇し、Moが低下する傾向を示すのみである。

この結果をFBR燃料の再処理試験で発生した高放射性ラフィネートを用いて求めた結果⁴⁾と比較する。溶媒のTBP濃度はいずれも 1.0 M である。模擬廃液では、希土類元素は約 1 の分配比を示しているが、ラフィネートでは 10 程度である。これは、模擬廃液中に含まれる希土類元素の濃度が高いことによって、分配比が低下したものである。シュウ酸を添加していないために、Zrは抽出性であり、Ruは 0.1 程度であるが、この傾向はラフィネートの場合と同様である。

Naを含む模擬廃液の場合は、保存時の沈殿の生成が顕著であり、分配操作に用いたときの金属濃度はかなり低くなっていた。主な元素の分配比を図 4-9 に、また、分配前後の濃度と分配比をまとめ表にしたものと表 4-3 に示す。

金属濃度が低くなっていることから、Zr、Mo、希土類元素の分配比が上昇している。また、これらの元素の分配比はTBP濃度と共に低下する傾向がみられた。

Naを含まない場合との相違は、白金族元素であるRh、Pdの分配比が抽出されにくくなっている点である。アルカリ金属の分配比では、Csの測定が 10^{-4} 程度の値であった⁴⁾が、今回測定したNaの分配比は0.15程度と高い値を示した。

高溶媒装荷時の分配挙動として、廃液中で問題となる主な元素について分析を行つたが、分配比は溶媒への装荷量と錯化剤に影響を受ける。また、元素の種類により分配比の低下に差が生じるこ

ともみとめられた。今後は、濃縮廃液の希釀やシユウ酸の添加を想定した分析をさらに行う必要がある。

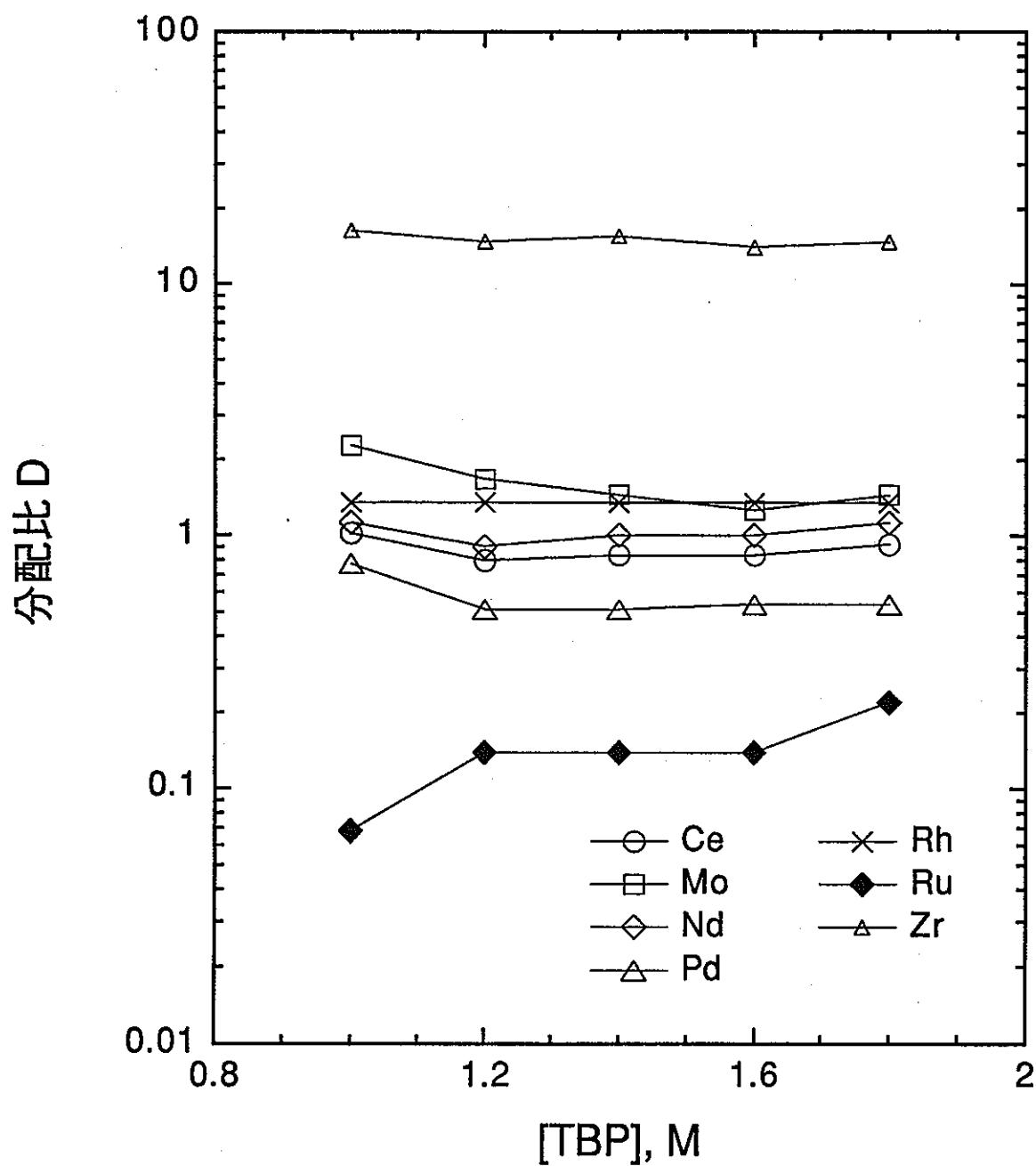


図 4-8 模擬廃液 (Na非含有) 中の主な元素の分配挙動

溶媒: 0.2 M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

表4-2 分配前後の水相中の主要金属濃度と分配比 (Naを含まない廃液)

元素	分配前水相濃度 M	分配後水相濃度, M					分配比 D				
		TBP 濃度					TBP 濃度				
		1.0 M	1.2 M	1.4 M	1.6 M	1.8 M	1.0 M	1.2 M	1.4 M	1.6 M	1.8 M
Ce	0.059	2.9E-2	3.3E-2	3.2E-2	3.2E-2	3.1E-2	1.0	0.79	0.83	0.83	0.91
Mo	0.031	9.4E-3	1.1E-2	1.3E-2	1.4E-2	1.3E-2	2.2	1.6	1.4	1.2	1.4
Nd	0.025	1.2E-2	1.3E-2	1.2E-2	1.2E-2	1.2E-2	1.1	0.89	1.0	1.0	1.1
Pd	0.009	4.9E-3	5.7E-3	5.7E-3	5.6E-3	5.6E-3	0.77	0.51	0.51	0.53	0.53
Rh	0.003	3.7E-3	3.7E-3	3.7E-3	3.7E-3	3.7E-3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Ru	0.017	1.6E-2	1.5E-2	1.5E-2	1.5E-2	1.4E-2	0.068	0.13	0.13	0.13	0.22
Zr	0.036	2.1E-3	2.3E-3	2.2E-3	2.4E-3	2.3E-3	16	14	15	13	14
(硝酸)	2.5	2.6E+0	2.6E+0	2.5E+0	2.5E+0	2.6E+0					

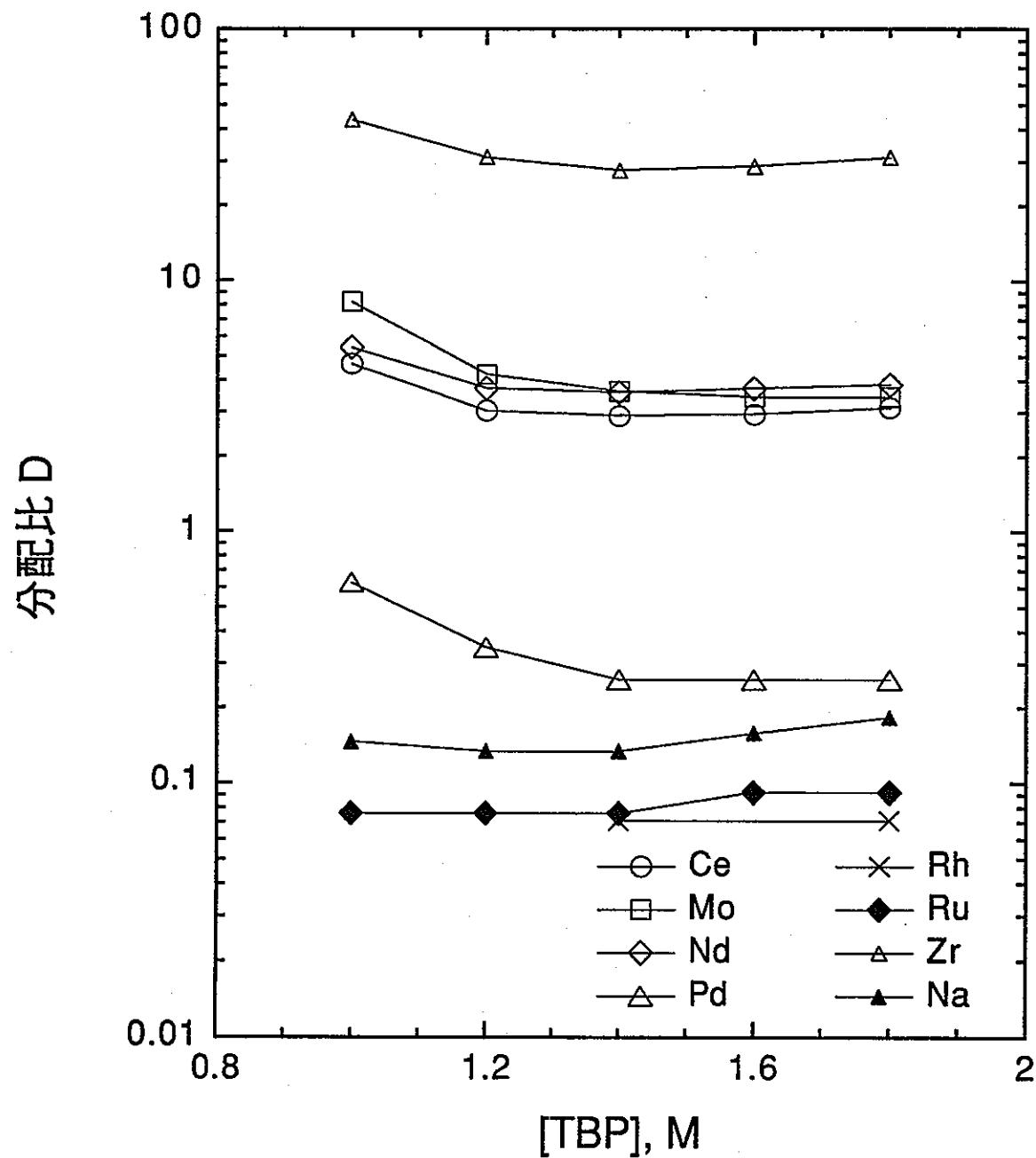


図 4-9 模擬廃液 (Na 含有) 中の主な元素の分配挙動

溶媒: 0.2 M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

表4-3 分配前後の水相中の主要金属濃度と分配比 (Naを含む廃液)

元素	分配前水相濃度 M	分配後水相濃度, M					分配比 D				
		TBP 濃度					TBP 濃度				
		1.0 M	1.2 M	1.4 M	1.6 M	1.8 M	1.0 M	1.2 M	1.4 M	1.6 M	1.8 M
Ce	0.025	4.4E-3	6.2E-3	6.4E-3	6.4E-3	6.1E-3	4.6	3.0	2.8	2.9	3.1
Mo	0.013	1.4E-3	2.4E-3	2.7E-3	2.8E-3	2.8E-3	8.2	4.2	3.6	3.4	3.4
Nd	0.011	1.7E-3	2.4E-3	2.4E-3	2.4E-3	2.3E-3	5.4	3.7	3.5	3.7	3.8
Pd	0.004	2.3E-3	2.7E-3	2.9E-3	2.9E-3	2.9E-3	0.62	0.34	0.25	0.25	0.25
Rh	0.001	1.5E-3	1.5E-3	1.4E-3	1.5E-3	1.4E-3	-	-	0.071	-	0.071
Ru	0.007	6.5E-3	6.5E-3	6.5E-3	6.4E-3	6.4E-3	0.076	0.076	0.076	0.092	0.092
Zr	0.009	2.0E-4	2.7E-4	3.1E-4	3.0E-4	2.7E-4	43	31	27	28	31
Na	0.47	4.2E-1	4.2E-1	4.2E-1	4.1E-1	4.0E-1	0.14	0.13	0.13	0.15	0.18
(硝酸)	4	4.0E+0	4.0E+0	3.9E+0	3.9E+0	3.9E+0					

5. 希釀剤の分枝の影響

5.1 目的

第三相を抑制するためには、溶媒のTBP濃度を高めることが効果的である。しかし、脂肪族炭化水素希釀剤の炭素数と分枝も影響することがKoralikらにより報告されている⁷⁾。溶媒の装荷をより高めるためにには、炭素鎖長は短く、分枝数は多くすればよいことが分かっている。

Koralikらは、表5-1に示した炭素数が11から19の炭化水素を希釀剤として用い、Ndの限界装荷量を求めている。分枝となっているのはすべてメチル基である。いずれも試薬として市販されており、n-dodecaneと比較してもそれほど高価ではない。また、彼らの研究は、全炭素数や分枝数等について系統的に希釀剤を選択したのではないものと考えられる。

そこで、Koralikらが使用していない脂肪族炭化水素で、メチル基を分枝として持つ全炭素数が12の化合物を用い、分枝の数とその位置の与える影響について検討した。

5.2 実験

希釀剤としては、表5-2に示した3種類の炭化水素を用いた。これらの構造式を図5-1に示す。溶媒の組成は、0.2 M CMPO - 1.0 M TBP - 希釀剤である。対象とする金属元素はUとし、実験方法は、3.2で述べた方法と同様である。また、分配比の測定は、水相中のU濃度をジベンゾイルメタンを発色剤として用いる方法により求め、抽出前後の水相濃度から計算した。

5.3 結果と考察

それぞれの希釀剤に対して求めたUの限界濃度を表5-3にまとめた。U溶液を添加し第三相を生成させる方法を行ったが、表中の消失濃度および生成濃度は、それぞれ第三相が生成する直前と直後の濃度を表している。真の限界濃度はこの濃度範囲内にある。n-dodecaneを希釀剤とする場合には0.012 M程度であるが、1つのメチル基を分枝として持つ2-および3-methylundecaneは約2倍の濃度限度であり、2,2,4,6,6-pentamethylheptaneでの値は4倍以上であった。同炭素数の希釀剤であっても、メチル基の分枝の存在により、第三相の生成に対する限界濃度が大きく変化することは明らかであり、この傾向はKolarikらの報告と一致する。また、メチル基の位置の異なる希釀剤、2-および3-methylundecaneの値の差が有意なものであるかは、このデータからだけでは判断できない。

第三相の体積は、2-および3-methylundecaneがn-dodecaneと同等であったが、2,2,4,6,6-pentamethylheptaneでは0.21と減少している。装荷された金属濃度は体積に影響するが、今回の結果

が希釈剤の種類に影響されたものであるかどうかは断定できない。

第三相が生成したときのUの分配比を表5-4に示す。分配後の水相試料中のU濃度は、発色剤を用いた今回的方法の検出限界を下回るものであったため、測定値はかなりの誤差を含んでいるものと考えられる。しかし、2,2,4,6,6-pentamethylheptaneでは260であり、2-および3-methylundecaneと比較して明らかに低い値にとどまっている。

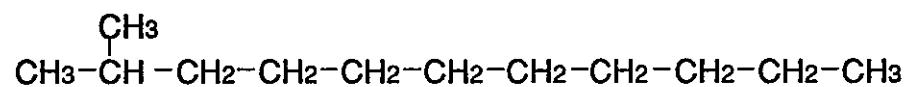
以上のように、希釈剤の効果については、炭素鎖長と分枝数によって溶媒への最大の装荷濃度が変化することを確認し、限界濃度が高くなった場合には分配比が低下する現象が観察された。

表 5-1 使用の報告がある希釈剤

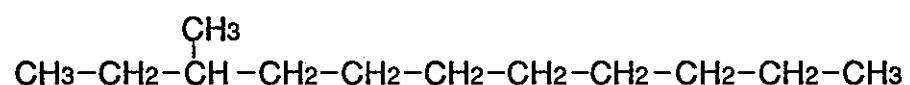
名称	全炭素数	主鎖長	分枝数
2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane	16	9	7
undecane	11	11	0
dodecane	12	12	0
tridecane	13	13	0
tetradecane	14	14	0
hexadecane	16	16	0
2,6,10,14-tetramethylpentadecane	19	15	4

表 5-2 使用した希釈剤

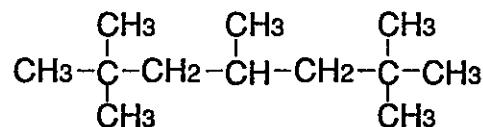
名称	全炭素数	主鎖長	分枝数
2-methylundecane	12	11	1
3-methylundecane	12	11	1
2,2,4,6,6-pentamethylheptane	12	7	5



2-methylundecane



3-methylundecane



2,2,4,6,6-pentamethylheptane

図 5-1 希釀剤の構造式

表 5-3 各希釈剤に対するUの第三相生成濃度と体積比

希釈剤	生成濃度	消失濃度	体積比
	M	M	(重有機相/軽有機相)
n-dodecane	0.012	0.011	0.29
2-methylundecane	0.021	0.019	0.31
3-methylundecane	0.022	0.021	0.29
2,2,4,6,6-pentamethylheptane	0.054	0.050	0.21

表 5-4 第三相生成時のUの分配比

希釈剤	分配比
2-methylundecane	2100
3-methylundecane	1300
2,2,4,6,6-pentamethylheptane	260

6. おわりに

CMPO溶媒における第三相の生成・消滅挙動の研究として、重および軽有機相の組成の温度依存性、U抽出時の抽出挙動、濃縮高レベル廃液への適用性について検討した。結果として、以下のようなことが明らかとなった。

硝酸を抽出した溶媒の組成分析から、分相した有機相の組成に影響する因子として、非抽出化学種の濃度の他に温度も挙げられることが分かった。このとき、温度の低下と共に、硝酸一抽出溶媒錯体が重有機相に濃縮されることを確認した。

U抽出時には、ある濃度以上のUを抽出した溶媒は第三相ではなく黄色の沈殿物を生成する現象が観察され、析出の限界濃度はその系でほぼ一定であり、かつ温度に対する依存性が大きくなかった。この沈殿物はガラス管の内壁に付着するなど、抽出操作に悪影響を及ぼすため、その生成を避けなければならない。

模擬廃液を用いた試験では、溶媒のTBP濃度と温度条件を適切に設定することにより、廃液を希釈しなくとも処理できる可能性があることが分かった。実際の濃縮廃液に適用するための条件としては、溶媒のTBP濃度として1.4 M、操作温度として40°Cが典型的な数値として挙げられる。しかし、今回用いた溶液はあくまでも模擬液であり、操作条件の決定に際しては、実廃液を用いて希釈率や温度条件を詳細に検討する必要がある。

全炭素数が12の炭化水素を希釈剤として比較した結果、炭素鎖長と分枝数が第三相の生成濃度に影響し、その時の分配比も異なることを確認した。

前報告とあわせて、第三相の特性に関し定性的な検討を行ってきた。今後は、TBPや温度条件などのパラメータを制御しながら元素・化学種による差異を明らかにし、より定量的な検討を行わなければならない。また、明らかにされていない第三相の生成機構についても、CMPO - TBP - n-dodecaneの系を中心に寄与していきたい。

参考文献

- 1) E. P. Horwitz, W. W. Schulz, "Application of the TRUEX Process to the Decontamination of Nuclear Waste Streams", ISEC '86, 11-16 Sep. 1986
- 2) W. W. Shulz, E. P. Horwitz, "The TRUEX Process and the Management of Liquid TRU Waste", Separation Science and Technology, 23(12&13) (1988) 649-673
- 3) E. P. Horwitz, W. W. Shultz, "The TRUEX: A Vital Tool for Disposal of U. S. Defense Nuclear Waste", "New Separation Chemistry for Radioactive Waste and Other Specific Applications", Rome, Italy, May 16-18, 1990
- 4) 湿式核種分離技術研究—平成二年度 実施概要及び今後の計画—, PNC ZN8410 91-171 (1991)
- 5) 湿式核種分離技術研究—平成三年度 実施概要及び今後の計画—, PNC ZN8410 92-172 (1992)
- 6) M. Ozawa, S. Nemoto, A. Togashi, T. Kawata, K. Onishi, Solvent Extraction and Ion Exchange, 10(5) (1992) 829-846
- 7) Z. Kolarik, E. P. Horwitz, Solvent Extraction and Ion Exchange, 6(1) (1988) 61-91
- 8) D. B. Chamberlain, et al., ANL-89/29, (1990)
- 9) A. S. Kertes, "The Chemistry of the Formation and Elimination of a Third Phase in Organophosphorus and Amine Extraction Systems", in International Conference on the Chemistry of the Solvent Extraction of Metals, Macmillan, New York, (1965) 377-400
- 10) A. L. Mills, W. R. Logan, "Proc. Int. Conf. Solvent Extraction Chemistry", Gothenburg, 27 August - 1 September 1966, North Holland, Amsterdam (1967) 322-326
- 11) D. E. Horner, "Formation of Third Phase and the Effect of Temperature on the Distribution of Plutonium and Uranium in Extractions by Tri-n-Butyl Phosphate", ORNL-4724, (1971)
- 12) Z. Kolarik, "Proc. Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC '77)", CIM Spec. Vol. 21, Canad. Inst. Metallurgy, Montreal, (1979) 178-182
- 13) N. Boukis, B. Kanellalakopoulos, "Extraktive Phasenverteilung des Uranylnitrats mit Tri(n-butyl)phosphat II: Die Bildung einer dritten Phase im System $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ -TBP-HNO₃", KfK 3352, (1983)
- 14) T. Nakashima, Z. Kolarik, Solvent Extraction and Ion Exchange, 1(3) (1983) 497-513
- 15) K. Gonda, K. Oka, Nuclear Technology, 64 (1984) 14-18
- 16) T. G. Srinivasan et al., Radiochimica Acta, 40 (1986) 151-154
- 17) T. G. Srinivasan et al., Separation Science and Technology, 23(12&13) (1988) 1401-1408
- 18) CMPOを用いた溶媒抽出における第三相の生成挙動(I), PNC ZN8410 92-086 (1992)
- 19) TBP-ドデカン中のCMPO分析法の開発, PNC ZN 8410 91-241 (1991)
- 20) 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所 標準分析作業法, PNC SN 852-79-08 (1978)