

本資料は 2001. 6. 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よる三価の アクチニドとランタニドの分離 (1)

— 湿式分離研究成果報告 —

1994年2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

の
い
ろ。

CMPOを用いた溶媒抽出による三価のアクチニドとランタニドの分離 (1)



— 湿式分離研究成果報告 —

実施責任者 富樫昭夫*, 小沢正基*

報告者 駒 義和*, 坂井敏幸**

根本慎一*

要旨

核燃料サイクルにおいてマイナーアクチニドと呼ばれる Am や Cm のリサイクルや炉内での消滅を実現するために、Am や Cm 等の三価のアクチニド (An(III)) とランタニド (Ln) を分離する必要性があると認識されている。硝酸溶液中のこれらの化学的挙動が非常に似ているため、これらの分離は単純な硝酸溶液系では困難であり、高濃度の塩を含む溶液系の利用や、両者に選択性を有する錯化剤の使用等が必要となる。

錯化剤を利用する方法としては、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) と An(III) との優先的な錯化を利用した溶媒抽出プロセスが過去に報告されている。主に、酸性有機リン抽出剤である HDEHP を利用する Talspeak プロセス、TBP を利用した方法が知られている。

TRUEX プロセスにより高レベル廃液から An(III) を抽出、回収することを前提とすると、CMPO 混合溶媒を利用する分離法の開発が望まれる。DTPA の An(III) に対する選択性は CMPO 抽出系においても適用可能であると思われるが、これまでにこの系で利用したという報告例はない。そこで、CMPO 混合溶媒を用いた An(III) と Ln の分離プロセスに関して予備的な検討を行った。

バッチ法により装荷溶媒から逆抽出する際の Ce、Nd、Eu の分配比を測定した。塩析剤には NaNO_3 、緩衝剤にはギ酸を用いた。試験の結果は次のとおりである。

- (1) pH 領域で抽出・分離を行うためには塩析剤の添加が必要である。
- (2) pH が 2 から 3 の付近で Ln の分配比に有意な差が生じた。
- (3) 向流抽出操作においては、分離工程の pH を安定させるために、あらかじめ有機相中の硝酸濃度を下げておく必要がある。また、緩衝剤の添加も考慮しなければならない。

塩析剤や緩衝剤を用いる必要はあるが、CMPO 混合溶媒系での分離の可能性を見いだすことができた。今後は、分離に最適な pH、塩析剤等の条件を求め、緩衝剤の選定等も進めていく。

* 再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

** 常陽産業 (株)

目 次

1.	はじめに	1
2.	目的	2
3.	CMPO を用いた分離プロセスの可能性	3
3.1	HDEHP 混合溶媒系	3
3.2	TBP 混合溶媒系	4
3.3	分離の可能性を有する CMPO 混合溶媒系	4
4.	逆抽出における L_n の分配比の測定	6
4.1	方法	6
4.1.1	試薬の調整	6
4.1.2	カルボン酸の選定	6
4.1.3	DTPA 溶液による逆抽出	6
4.2	結果と考察	7
4.2.1	カルボン酸の選定	7
4.2.2	DTPA 溶液による逆抽出	7
5.	概念的なフローシート	10
6.	まとめと今後の展開	11
7.	参考文献	12

図表目次

表3-1	HDEHPを用いるフローシートの比較	13
表3-2	TBPを用いるフローシートの比較	14
表3-3	NaNO ₃ を含む水溶液からのCMPO-NPH溶媒によるAmの分配比	15
表3-4	緩衝剤として使用されるカルボン酸の酸解離指数	16
表4-1	装荷溶媒中の金属濃度	17
表4-2	CMPO混合溶媒接触によるpHの変化	18
表4-3	Ce/Nd及びNd/Euの分離係数	19
図4-1	30mLのカルボン酸とその塩溶液の初期のpHを 0.5減少させるのに必要な硝酸のモル量 ([HNO ₃]=1.06M)	20
図4-2	硝酸の滴下によるギ酸-ギ酸アンモニウム溶液のpHの減少 (初期pH~2, 初期液量=30mL, [HNO ₃] =1.06M)	21
図4-3	硝酸の滴下によるギ酸-ギ酸アンモニウム溶液のpHの減少 (初期pH~3, 初期液量=30mL, [HNO ₃] =1.06M)	22
図4-4	硝酸の滴下によるギ酸-ギ酸アンモニウム溶液のpHの減少 (初期pH~4, 初期液量=30mL, [HNO ₃] =1.06M)	23
図4-5	硝酸の滴下によるギ酸-ギ酸アンモニウム溶液のpHの減少 (初期pH~5, 初期液量=30mL, [HNO ₃] =1.06M)	24
図4-6	初期のpHを0.5減少させるのに必要な硝酸と緩衝剤とのモル比 (ギ酸-ギ酸アンモニウム溶液系) 初期液量=30mL, [HNO ₃] =1.06M	25
図4-7	CMPO混合溶媒と緩衝溶液を接触させた後の水相中のpHの変化	26
図4-8	逆抽出操作によるpHの変化	27
図4-9	NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出 (抽出:0.1 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	28
図4-10	NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出 (抽出:0.1 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	29
図4-11	NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出 (抽出:0.1 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	30
図4-12	NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出 (抽出:0.5 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	31
図4-13	NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出 (抽出:0.5 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	32
図4-14	NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出 (抽出:0.5 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	33
図4-15	NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出 (抽出:1 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	34
図4-16	NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出 (抽出:1 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	35

図4-17 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出 (抽出:1 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	36
図4-18 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出 (抽出:3 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	37
図4-19 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出 (抽出:3 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	38
図4-20 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出 (抽出:3 M HNO ₃ ,逆抽出:[DTPA]=0.05M)	39
図4-21 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出のDTPA濃度依存性 (抽出:0.1 M HNO ₃ ,逆抽出後のpH~3)	40
図4-22 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出のDTPA濃度依存性 (抽出:0.1 M HNO ₃ ,逆抽出後のpH~3)	41
図4-23 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出のDTPA濃度依存性 (抽出:0.1 M HNO ₃ ,逆抽出後のpH~3)	42
図4-24 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出のDTPA濃度依存性 (抽出:1.0 M HNO ₃ ,逆抽出後のpH~2)	43
図4-25 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出のDTPA濃度依存性 (抽出:1.0 M HNO ₃ ,逆抽出後のpH~2)	44
図4-26 NaNO ₃ -DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出のDTPA濃度依存性 (抽出:1.0 M HNO ₃ ,逆抽出後のpH~2)	45
図5-1 An(III)/Ln分離プロセスの概念 (1)	46
図5-2 An(III)/Ln分離プロセスの概念 (2)	47
図5-3 An(III)/Ln分離プロセスの概念 (3)	48

1. はじめに

現在、高レベル廃液から超ウラン元素を回収する方法として、TRUEX法の適用性を検討している^{1,2)}。このプロセスの希硝酸による逆抽出では、三価のアクチニド (Am, Cm...; 以下、An(III)) とランタニド (以下、Ln) が同時に回収される。TRUをリサイクルするためには、An(III)とLnを分離する必要がある。An(III)/Lnの分離法の開発は、文献調査³⁾を行った後、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)を用いたイオン交換法の検討に着手した⁴⁾。

DTPAはアミノポリ酢酸の一種であり、An(III)とLnとの錯生成定数が有意に異なるため、An(III)とLnの分野で陽イオン交換や溶媒抽出法に適用されている。陽イオン交換では、An(III)及びLnのイオンを樹脂に吸着させた後にDTPAを含みpHを調整した溶液を溶離液として使い、An(III)とLnを分離する^{5,6)}。一方、溶媒抽出法では、抽出剤としてHDEHPを使用するTALSPEAK法が広く知られている⁷⁾。この方法では、DTPAを含有するAn(III)-Lnの混合溶液のpHを調整してフィード液とし、Lnのみを選択的に抽出する。この方法の応用としては、装荷溶媒から選択的に逆抽出する方法("reversed TALSPEAK")等が検討されている^{8,9,10,11)}。また、TBPを使用する方法も検討されている^{10,12)}。

溶媒抽出によるAn(III)/Ln分離法を開発するに当たっては、上流側のプロセスでCMPO混合溶媒を使用する点に注目する必要がある。An(III)分離プロセスの合理化を図る上では、CMPO混合溶媒を用いる系での分離の可能性を評価しておくことが望まれる。これまでに、CMPO混合溶媒を用いる系では、チオシアン酸溶液を使用する方法が報告されているが¹³⁾、この試薬は毒性が強く安定性が低いために、工学的なプロセスでの使用には困難が伴うことが予測される。このような背景のもとに、An(III)とLnの分離法の開発の一環として、CMPO混合溶媒を用いた溶媒抽出系に関する予備的な検討を行った。

HDEHP及びTBPを抽出剤として使用するプロセスを比較の対象として、CMPO抽出系での概念的なフローシートを議論した。また、CMPOに数種類のLnを装荷した溶媒からジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)を含む溶液を用いて選択的に逆抽出する方法を想定した試験を実施した。

2. 目的

DTPA を利用した溶媒抽出プロセスとしては、HDEHP 及び TBP を抽出剤とするプロセスが報告されている。初めに、これらのプロセスを比較の対象として CMPO 抽出系での概念的なフローシートを議論する。さらに、予備的にバッチ法により Ln の分配比を測定しプロセスとしての可能性を確認する。

本試験では、逆抽出液に最適な緩衝剤を選定し、逆抽出時の Ln の分配比の pH、DTPA 濃度、塩析剤濃度に対する依存性を調べる。An(III) と Ln の分離は、装荷溶媒からの逆抽出操作において行うことを想定する。pH 領域での抽出のために塩析剤を、また、pH を調整するために緩衝剤を含んだ水溶液を使用する。

3. CMPO を用いた分離プロセスの可能性

DTPA を錯化剤として使用する溶媒抽出プロセスは、DTPA と An(III) を錯化させて水溶液中に保持し、Ln のみを抽出することにより成り立つ。これを満たす環境は、pH が 2 ～ 3 程度の水溶液とそこから金属を抽出できる抽出溶媒の系である。

有機リン抽出剤の中では、酸性抽出剤である HDEHP と単座配位中性抽出剤の TBP を利用したプロセスフローシートがいくつか報告されている。これらのプロセスは、分離の条件を得るために、カルボン酸系の緩衝剤、必要に応じてアルカリ金属等の塩析剤を添加している。これらの条件を比較し、CMPO 混合溶媒系での分離条件を検討する。

3.1 HDEHP 混合溶媒系

DTPA を錯化剤とする溶媒抽出プロセスは、1964 年に報告された HDEHP を抽出剤とする Talspeak プロセスが広く知られている⁷⁾。この報告では、抽出クロマトグラフィによる検証が行われたのみであるが、その後、多くの研究機関でフローシートの作成、ホット試験等が行われた。分離フローシートが示されている 5 例について実施した機関別に主な条件を表 3-1 に示す。

ORNL による最初の提案では、フィード液に緩衝剤を加える等の調整を行い、抽出時に分離している (Am-Cm はラフィネートに残留する)。抽出剤は、0.5 M HDEHP をジイソプロピルベンゼン (DIPB) に希釈したものを使用しているが、直鎖炭化水素系の希釈剤に比べ、分離性能の点で有利であるという。緩衝剤には乳酸を使用し、pH 3 で分離している。

CEN-FAR では Al-Pu ターゲットの処理に利用している⁸⁾。フローシートは ORNL のものと大きく異なっている。三価の金属は一旦抽出し、装荷溶媒から An(III) のみを選択的に逆抽出している。分離の pH も 1.5 程度と低く、緩衝剤は用いず Li や Al を加えている。抽出溶媒はドデカンで希釈している。

KfK は、高レベル廃液から Am 及び Cm を分離するフローシートでのトレーサー試験を報告している⁹⁾。Purex プロセスの高放射性廃液を脱硝、ろ過、調整したものをフィード液とし、TBP を加えた抽出溶媒で An(III) と Ln(III) を抽出、pH 3 の水溶液系で An(III) を逆抽出する。緩衝剤は乳酸である。

JRC - Ispra は高レベル廃液からの TRU の分離プロセスを評価する報告を行っている¹⁰⁾。"HDEHP 1 process" と "HDEHP 2 process" の 2 種類のフローシートを提示し、前者については、CEN-FAR がホット試験を行っている。表 3-1 には "HDEHP 1 process" の特徴を示した。逆抽出時の分離、TBP 混合溶媒の使用は KfK と同様であり、緩衝剤としてグリコール酸を使用している点が大きく異なる。

スウェーデンの Chalmers Univ. of Tech. では、1 M HDEHP / kerosene を使用したプロセスについてホット試験まで実施している¹¹⁾。緩衝剤や DTPA を含む水溶液をリサイクルするループを取り入れているが、基本的には、KfK のフローシートに近いものである。

3.2 TBP 混合溶媒系

TBP も高濃度の塩を含む水溶液からは An(III) を抽出でき、この性質を利用したフローシートが発表されている。いずれもすべての Ln を分離するのではなく、軽い Ln のみを除去することを目的としている。表3-2にTBPを使用したプロセスの主な例を掲げる。

SRL では、30 % TBP のドデカン希釈溶媒を用い、抽出時に分離する方法でホット試験を行っている¹²⁾。フィード液は脱硝、pH 調整し、塩析剤を加えて調製、pH 1.4 もしくは 1.8 の条件で分離する。緩衝剤には酸解離指数が小さいマレイン酸を用いている。塩析剤は LiNO_3 である。

JRC-Ispra は上述の HDEHP のプロセスとともに TBP を用いたプロセスも検討している¹⁰⁾。逆抽出時に分離し、緩衝剤としてグリコール酸を使用している点が異なる。

3.3 分離の可能性を有する CMPO 混合溶媒系

CMPO は中性の二座配位抽出剤であり、高硝酸濃度領域では十分に高い M(III) の分配比を示すが、pH 領域で抽出するために塩析剤を使用しなければならないのは TBP 抽出系と同様である。また、分離に有効な pH に安定させるために緩衝剤を併用する必要性も検討しなければならない。

CMPO 混合溶媒による抽出に対する塩析効果は、ANL の年報で報告されている^{14,15)}。硝酸の分配比をモデル化して実験値との相関を考察し、 A_m の分配比に対する効果を調べている。彼らの報告によると、表 3-3 に示すように、0.2 M CMPO - 1.4 M TBP in Conoco C_{12} - C_{14} と 0.01 M HNO_3 - 1 M NaNO_3 溶液からなる系での A_m の分配比は、正、逆抽出それぞれ 68.1、68.0 と非常に高く、分配比は硝酸濃度の低下とともに増加する傾向を示している。この分配比の値は抽出条件としては十分であり、これらの傾向から CMPO 混合溶媒は pH 2 から 3 程度の領域においてもかなりの分配比を示すものと思われる。さらに、CMPO 混合溶媒系は TBP による抽出系に比べて塩析剤の量を大幅に低く抑えることができるものと予測できる。

HDEHP 及び TBP の系では、表 3-1 及び 3-2 に示したような緩衝剤を使用している。主な試薬の酸解離定数 (pK_a) を表 3-4 に示す¹⁶⁾。HDEHP の系では乳酸とグリコール酸が使用されているが、 pK_a はいずれも 3.6 程度である。SRL では TBP 溶媒系にマレイン酸を使用しているが、これはその第一の解離段の酸解離指数が 1.75 と低く、分解が容易なためである。CMPO 系においては、分離に最適な pH を求めた上で緩衝剤を必要に応じ選択すべきであろう。

結果的に、CMPO 混合溶媒系は塩析剤の使用を余儀なくされ、"ソルトフリー"の方向性からは逆行してしまう。しかし、HDEHP プロセスとは異なり脱硝・濃縮工程が不用であり、また、基本的に CMPO の抽出性は TBP よりも高いために、TBP プロセスよりも使用する塩析剤は低く抑えられ、比較的高い pH においても抽出できる可能性がある。

また、フローシートとしては、高レベル廃液と接触した後の装荷溶媒からの逆抽出時の分離、及び希硝

酸により逆抽出した $An(III) - Ln$ 製品を抽出できる形態に調製、抽出時に分離する 2 通りが考えられる。今回は、中間での溶液の再調整を要しない方法として、装荷溶媒からの逆抽出を想定して Ln の分配比を測定することとした。

4. 逆抽出における Ln の分配比の測定

4.1 方法

4.1.1 試薬の調製

カルボン酸（ギ酸、乳酸及び酢酸）の緩衝溶液は、それぞれの酸とナトリウム塩もしくは 3 M アンモニア溶液とを混合して調製した。pH はアンモニア溶液で調整した。緩衝溶液に用いるカルボン酸の候補として、ギ酸、乳酸及び酢酸を用いる。

CMPO 混合溶媒は、0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane の組成に調製し、0.5 M Na_2CO_3 及び 0.02 M HNO_3 で洗浄した。抽出操作の前に、同じ濃度の HNO_3 溶液で平衡させた。

逆抽出液は、DTPA、 NaNO_3 、ギ酸の溶液に NH_4OH と水を混合して調製した。

4.1.2 カルボン酸の選定

乳酸、ギ酸、酢酸とそのアンモニウム塩（乳酸についてはナトリウム塩も）を含む緩衝溶液を pH 2～5 の範囲で調製し、1.06 M HNO_3 を滴下し、溶液の pH の変化を測定した。pH が 0.5 低下するまでに要した硝酸量を求め、この数値から緩衝溶液の効果を評価した。

また、CMPO 混合溶媒と接触させたときの緩衝効果を調べた。0.1～3.0 M HNO_3 と平衡させた CMPO 混合溶媒と緩衝溶液を接触して、前後の pH を測定した。この時の緩衝溶液は、0.5 もしくは 1.0 M ギ酸-ギ酸アンモニウム (pH ~4) である。

4.1.3 DTPA 溶液による逆抽出

Ce、Eu、Nd を含む硝酸溶液 (0.1 - 3.0 M HNO_3) と前処理した CMPO 混合溶媒を接触して装荷溶媒を調製した。装荷溶媒と 0.1～1.0 M NaNO_3 -0.01～0.1 M DTPA (pH 2～5) に調製した逆抽出液とを分液ろうと中で混合、10 分間振とうした後、静置により分相、分液した。接触の前後の pH 及び水溶液中の最終的な金属濃度を測定した。金属濃度は ICP により行った。

装荷溶媒中の金属濃度は、抽出後の水相中の金属濃度を測定し、その値を初期濃度から差し引いて求めるほかに、装荷溶媒とその 10 倍の体積の水により逆抽出し水相中の金属濃度を測定して求めた。装荷溶媒中の金属濃度を表 4-1 に示す。

4.2 結果と考察

4.2.1 カルボン酸の選定

数種類のカルボン酸を含む緩衝溶液に硝酸を滴下したときの pH の変化から、pH が 0.5 減少したときの硝酸のモル量を求めた。このモル量が大きい方が緩衝能が高いことになる。結果を図 4-1 に示す。

乳酸及びギ酸系の溶液は pH 4 で最大値を示している。これは、それぞれのカルボン酸の pK_a の値に近いが、緩衝溶液の一般的な特性と一致した結果である。ギ酸が pH 2 から 4 の範囲で最も効果が高かった。酢酸系では、pH 5 のデータを採取していないが、5 付近で最大値をとるものと予測される。また、乳酸ナトリウムと乳酸アンモニウム系の相違は小さく、わずかにアンモニウム系が緩衝能が高い結果が得られた。

この結果から、以後の試験では、ギ酸-ギ酸アンモニウム溶液を使用することとした。

次に、緩衝溶液の組成の影響を調べた。硝酸の滴下量に対する pH の変化を初期の pH ごとに図 4-2 から 4-5 に示す。ギ酸-ギ酸アンモニウムの濃度は 0.1 から 1.0 まで変化させた。

水溶液の初期の pH が 2 のとき (図 4-2) には、ギ酸-ギ酸アンモニウムの濃度の依存性はほとんど見られず、pH は急激に低下している。緩衝能は非常に低い。

pH 3 (図 4-3) では、ギ酸-ギ酸アンモニウムの濃度によっては緩衝の効果が見られるようになる。

pH 4 (図 4-4) では、0.3 M 以上のギ酸-ギ酸アンモニウム濃度でかなりの緩衝効果が見られる。

pH 5 (図 4-5) では pH 4 と同様に 0.3 M 以上のギ酸-ギ酸アンモニウム濃度でかなりの緩衝効果が見られるが、pH 4 まではかなり急に低下する傾向がある。

pH を 0.5 低下するのに要する硝酸量を緩衝剤とのモル比として求め、緩衝剤濃度の関数としてプロットしたものを図 4-6 に示す。最も緩衝能が高かったのは pH 4 の水溶液であった。

CMPO 混合溶媒と緩衝溶液を接触したときの pH の変化を表 4-2 及び図 4-7 にまとめた。ここで、 $[HNO_3]_{aq}$ は溶媒と平衡させた水溶液の硝酸濃度である。水溶液中の硝酸濃度が高くなると、すなわち、溶媒中の酸濃度が高くなると、pH がより低下するようになる。1 M 以上の硝酸溶液との接触では、pH が 1 以上減少するため、このような条件では実際的な溶媒抽出操作が行えなくなるものと考えられる。また、緩衝剤の濃度が高い方が緩衝効果は高いが、0.5 M 以下ではその差は小さい。

4.2.2 DTPA 溶液による逆抽出

抽出は 0.1~3.0 M HNO_3 溶液、逆抽出には 0.1~1.0 M $NaNO_3$ -DTPA 溶液をそれぞれ用いて行ったが、相分離性に対する悪影響はみられなかった。逆抽出操作の前後の水溶液の pH の変化を図 4-8 にまとめた。より高濃度の硝酸溶液で抽出した溶媒では、pH の減少が大きかった。特に 3.0 M HNO_3 では -2 程度となり、また、0.5 や 1.0 M HNO_3 についても -0.5 から -1.5 程度は減少した。これらのことから、抽出・洗浄

工程の装荷溶媒からの選択的な逆抽出では、pH の調整が困難となることが予想される。

緩衝効果は pH 4 で最も大きく、さらに、 NaNO_3 の濃度が高い方がその効果が大きかった。

図 4-9 から 4-20 に抽出時の水溶液中の硝酸濃度及び元素別に pH と分配比の関係を示す。分配比は抽出前後の水相中の元素濃度の差から計算したため、分配比が小さい場合には誤差が大きくなっており、0.1 以下の分配比は数値の信頼性が低いものと考えられる。分配比が計算上負になったものはプロットしていない。

Ln は原子番号が大きいものが DTPA とより強く結合する。そのため、適当な条件下では、分配比は

$$\text{Ce} > \text{Nd} > \text{Eu} \quad (1)$$

の関係となることが予想される。

0.1 M HNO_3 での抽出の場合 (図 4-9 ~ 4-11)、pH ~ 2 で Ce がやや抽出されるが、Nd および Eu はほとんど抽出されない。Nd は pH ~ 1.5 で抽出されるが、その程度は NaNO_3 濃度により異なり、塩析効果が観察される。

0.5 M HNO_3 での抽出の場合 (図 4-12 ~ 4-14)、pH 2 以下では各元素が抽出されるようになり、分配比も NaNO_3 濃度に影響を受ける。また、分配比は (1) のような関係にある。

1.0 M HNO_3 での抽出の場合 (図 4-15 ~ 4-17)、pH 2 以下で分配比が急激に上昇する様子が見られた。pH ~ 1 では各元素の分配比はほぼ同じであるが、pH ~ 2 では元素ごとに大きく異なる。

3.0 M HNO_3 では (図 4-18 ~ 4-20)、1.0 M の場合と同様であり、分配比は pH ~ 0.5 で最大値を示した。

DTPA 濃度依存性については、図 4-21 から 4-26 に示した。

0.1 M HNO_3 での抽出、すなわち逆抽出後の pH が ~ 3 の場合には (図 4-21 ~ 4-23)、DTPA 濃度が 0.01 M で各元素の分配比に差異が観察され、それ以上の [DTPA] ではほとんど抽出されない結果となった。0.05 M 以上では、水溶液中に系内の Ln 元素と結合するに十分な量の DTPA が存在していたものと考えられる。

1.0 M HNO_3 での抽出 (逆抽出後の pH ~ 2) の場合には (図 4-24 ~ 4-26)、DTPA 濃度が 0.05 M であっても元素の挙動が異なっている。分配比の大きさは (1) の順序である。

Ce/Nd 及び Nd/Eu の分離係数を計算した結果を表 4-3 に示す。ここでは、分離係数の数値としての信頼性を確保するため、0.1 を越える分配比のみを用いて計算したため、図 4-9 から 4-26 までのプロットで分離係数が高いと思われるものも計算していない場合がある。また、Ce/Nd 及び Nd/Eu の分離係数がいずれも 2 を越えるものは右端に * を付した。

分離係数は一般に Ce/Nd よりも Nd/Eu の方が高い傾向がある。また、分離係数が高いもの (* を付したものは) は pH が 1.5 から 3 の範囲にある。

プロット (図 4-9 ~ 4-26) を見ると、最も分配比の差が見られる pH は ~ 2 であるが、Eu の分配比が小さいため、計算していない。

以上の結果をまとめると次のようになる。

- ・ pH、DTPA 濃度、 NaNO_3 濃度が適当であれば、CMPO-DTPA の系において Ln は相互に分離可

能である。

- ・ 装荷時の硝酸濃度は pH のみに影響する。
- ・ pH 2 以下で Ln が抽出された。
- ・ 塩析効果は DTPA が存在する場合にも見られた。
- ・ pH 2~3 で最も良い分離係数が得られた。
- ・ 過剰の DTPA の存在は分配比を低下させ、分離を不可能とする。
- ・ ギ酸溶液は pH~4 で最も緩衝能力が高かった (pK_a の値から予測される)。

5. 概念的なフローシート

これまでの検討と試験結果を基にした概念的なフローシートを図 5-1 から 5-3 に示す。

図 5-1 は、TRUEX プロセスで An(III) と Ln を抽出した装荷溶媒から逆抽出するときに分離するプロセスを示すものである。装荷溶媒は塩析剤を含む低濃度の硝酸溶液と接触させ、金属を逆抽出することなく、硝酸のみを逆抽出して、An(III) を逆抽出する際の pH の低下を抑制する。An(III) の逆抽出には必要に応じて緩衝剤を混合した DTPA 溶液を用いる。この工程には、さらに洗浄用の溶媒を供給する可能性もある。溶媒中に残留する Ln は希硝酸により逆抽出する。DTPA 溶液として回収された An(III) は加熱等により有機物を分解して製品とするか、さらに TRUEX プロセスにより硝酸溶液に転換する必要がある。後者の場合、製品の溶液に硝酸を添加し、フィード液とする。抽出が可能であれば良いので、pH 調整のような厳密な調整は不用である。

図 5-2 には、TRUEX プロセスで硝酸溶液として回収した An(III) - Ln 溶液を用いて抽出時に分離するプロセスを表した。An(III)/Ln 分離工程に供給する際の溶液の調整は、HDEHP 溶媒系のような脱硝工程は必要ではないと考えられるが、pH 調整は必須である。以後の An(III) の製品溶液の取り扱いは図 5-1 と同様である。

An(III) / Ln 分離プロセスに供給する際の給液調整が不用であることから、逆抽出時に分離する前者（図 5-1）のプロセスが工程としては単純化されるものと思われる。しかし、装荷溶媒中には微量の Pu や U 等が含まれているため、これらの取り扱いを検討する必要がある。

参考のために、イオン交換で分離する際のフローシートも図 5-3 に示す。TRUEX プロセスの製品溶液はそのまま吸着用のカラムに供給することが可能である。イオン交換からの製品溶液は保持イオンである Zn が含まれる他は、溶媒抽出によるプロセスと大きく変わらないものと考えられる。そのため、製品の取り扱いは、上述の 2 つのプロセスと同様である。

6. まとめと今後の展開

今回の予備的な試験によって、CMPO-DTPAの系においても pH、DTPA 濃度、 NaNO_3 濃度を適当に調整することによって、Ln が相互に分離可能であることが分かった。

以下に今後の解決課題を示す。

- ・ 塩析剤を使用した際の分配比の硝酸濃度/pH 依存性データの収集
- ・ 分配比の接触時間依存性の確認
- ・ 低 pH で効果のある緩衝剤の選定（緩衝剤の溶媒抽出系での挙動の把握を含む）
- ・ 最適な分離条件の確立
- ・ Am トレーサーを使用した確認試験
- ・ 多段向流抽出操作時の pH の安定化
- ・ 分離フローシートの作成

今後は、より条件の調整が容易な正抽出の系において、塩析効果等の分配データの収集を開始し、多段向流抽出への適用を目標に試験を継続していく。

7. 参考文献

- 1) 「二座配位型抽出剤による再処理高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離研究」, 小沢他, 動燃技報 No. 82, 1992
- 2) "Partitioning of Actinides and Fission Products in Highly-Active Raffinate from Purex Process by Mixer-Settlers", M. Ozawa et al., *Solv. Extr. Ion Exch.*, 10(5), 829-846, 1992
- 3) 「三価のアクチニドとランタニドの分離技術に関する調査」, 駒他, 1993, PNC ZN8420 93-017
- 4) 技術資料登録中
- 5) "The Use of Alternating DTPA and NTA Cation-Exchange Flowsheets for the Simultaneous Recovery and Purification of Pm, Am, and Cm", E.J. Wheelwright, F. P. Roberts, BNWL-1072, 1969
- 6) "Ion Exchange Process for Separating Americium and Curium from Irradiated Plutonium", J. A. Kelley, DP-1308, 1972
- 7) "TALSPEAK: A New Method of Separating Americium and Curium from the Lanthanides by Extraction from an Aqueous Solutions of an Aminopolyacetic Acid Complex with a Monoacidic Organophosphate or Phosphate", B. Weaver, F. A. Kappelmann, ORNL-3559, 1964
- 8) "Processing of Highly Irradiated Al-Pu Alloy", R. Berger et al., *Nucl. Appl. Technol.*, 8, 371-379, 1970
- 9) "Recovery of Transplutonium Elements from Fuel Reprocessing High-Level Waste Solutions", G. Koch et al., 1972, KFK-1651
- 10) "Chemical Separation of Actinides from High Activity Liquid Wastes, Final Report", F. Mannone, H. Dworschak (ed.)
- 11) "Hot Test of a TALSPEAK Procedure for Separation of Actinides and Lanthanides Using Recirculating DTPA-Lactic Acid Solution", G. Persson et al., *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2(1), 89-113, 1984
- 12) "Partitioning of Light Lanthanides from Actinides by Solvent Extraction with TBP", J. M. McKibben et al., 1974, DP-1361
- 13) "The Extraction of Am(III) and Eu(III) from Aqueous Ammonium Thiocyanate by Dihexyl-N,N-diethylcarbamoylmethylphosphonate and Related Compounds", A. C. Muscatello et al., *Sep. Sci. Technol.*, 1982, 17(6), 859
- 14) "A. TRUEx Technology-Base Development", G.F. Vandegrift et al., ANL-88-28, 62-90, 988
- 15) "E. Measurements of the Extraction Behavior of Americium and Nitric Acid", D.R. Fredrickson, ANL-89/29, 75-77, 1990
- 16) 化学便覧, 丸善, II-338

表3-1 HDEHP を用いるフローシートの比較

機関 (文献)	ORNL 7)	CEN-FAR 8)	KfK 9)	JRC - Ispra 10)	Chalmers Univ. Tech. 11)
フローシートの段階	仮定	ホット試験	トレーサー試験	仮定 (FAR がホットで検証)	ホット試験
前処理	—	—	脱硝 ろ過 pH 調整	脱硝 pH 調整	—
フィード液組成	Am, Cm, rare earths 1 M 乳酸	4 M LiNO ₃ 1.5 M AP ⁺ 0.08 M Al(OH) ₃ ⁺ 0.04 M DTPA	0.06 g/L Am 0.005 g/L Cm 5 g/L RE 3 g/L その他の FP 0.2 g/L Ni 2.5 g/L Na pH = 2 ± 0.5	—	0.1 M HNO ₃
溶媒組成	0.5 M HDEHP in DIPB	0.25 M HDEHP / dodecane	0.3 M HDEHP + 0.2 M TBP	0.3 M HDEHP + 0.2 M TBP / dodecane	1 M HDEHP / kerosene
タイミング	抽出時分離	逆抽出時分離	逆抽出時分離	逆抽出時分離	逆抽出時分離
pH	3.0	~ 1.5	3.0	3.0	3.0
緩衝剤	乳酸	なし	乳酸	グリコール酸	乳酸
塩析剤	なし	LiNO ₃ AP ⁺	なし	なし	なし

表3-2 TBPを用いるフローシートの比較

機関 (文献)	SRL 12)	JRC - Ispra 10)
フローシートの段階	ホット試験	仮定
前処理	(脱硝, pH調整)	脱硝 塩析剤・酸度調整
フィード液組成	5.4 M LiNO ₃ 0.05 M DTPA pH 1.1	0.54 M Al ³⁺ 1.08 M Na ⁺
溶媒組成	30 % TBP in dodecane	30 % TBP in dodecane
タイミング	抽出時分離	逆抽出時分離
pH	1.4, 1.8	1.8
緩衝剤	マレイン酸	グリコール酸
塩析剤	LiNO ₃	LiNO ₃

表 3-3 NaNO_3 を含む水溶液からの CMPO - NPH 溶媒による Am の分配比¹⁵⁾Table II-13. ^{241}Am Extractions by TRUEX-NPH in Contact with Various $\text{HNO}_3/\text{NaNO}_3$ Concentrations at 25°C

$[\text{HNO}_3],$ M	D_{Am}					
	1M NaNO_3		2M NaNO_3		4.4M NaNO_3	
	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
0.01	68.1	68.0	340	345	2927	3028
0.1	64.9	67.1	233	237	931	1142
0.5	57.3	55.3	115	119	231	238
1.0	48.4	51.9	79.1	79.5	122	122
2.0	42.2	42.6	49.5	47.2	54.4	54.4
3.0	-	-	-	-	33.5	33.5
4.0	26.6	27.5	27.7	26.2	-	-

表 3-4 緩衝剤として使用されるカルボン酸の酸解離指数¹⁹⁾
(25℃, イオン強度 0.1 での値)

名称	分子名	分子量	分子式	酸解離指数 pK _a	
				解離段	値
乳酸	lactic acid	90.1	CH ₃ CH(OH)COOH		3.66
グリコール酸	glycolic acid	76.1	HOCH ₂ COOH		3.63
マレイン酸	maleic acid	116.1	HOOCCH=CHCOOH (cis-)	1	1.75
				2	5.83
ギ酸	formic acid	46.1	HCOOH		3.55
酢酸	acetic acid	60.1	CH ₃ COOH		4.56
クエン酸	citric acid	210.1	HOOC(OH)(CH ₂ COOH) ₂ · H ₂ O	1	2.87
				2	4.35
グリシン	glycine	75.1	H ₂ NCH ₂ COOH	1	2.36
				2	9.57

表 4-1 装荷溶媒中の金属濃度

硝酸濃度, M	濃度, ppm					
	抽出残液から計算			逆抽出液から計算		
	Ce	Eu	Nd	Ce	Eu	Nd
0.1	1400	1400	1400	1300	1300	1400
0.5	1970	2110	2130	1900	2000	2100
1.0	677	720	800	630	690	740
3.0	652	709	728	600	670	660

表 4-2 CMPO 混合溶媒接触による pH の変化

[HNO ₃] _{aq}	緩衝剤濃度	pH		
		前	後	Δ pH
M	M			
0.1	0.5	4.12	4.38	0.26
0.1	1.0	4.00	4.34	0.34
0.5	0.5	4.15	3.91	-0.24
0.5	1.0	4.14	4.12	-0.02
1.0	0.5	4.12	3.04	-1.08
1.0	1.0	4.00	3.70	-0.30
3.0	0.5	4.16	0.89	-3.27
3.0	1.0	4.12	1.45	-2.67

表 4-3 Ce/Nd 及び Nd/Eu の分離係数

[HNO ₃] _{aq}	[NaNO ₃]	[DTPA]	pH	分離係数		
				Ce/Nd	Nd/Eu	
0.5	0.5	0.05	1.53	2.03	5.44	*
0.5	1.0	0.05	1.51	2.12	5.99	*
1.0	0.1	0.05	1.49	1.35	3.22	
1.0	0.5	0.05	1.12	1.00	1.47	
1.0	1.0	0.05	1.02	1.03	1.38	
3.0	0.1	0.05	0.57	0.97	1.25	
3.0	0.1	0.05	0.63	0.97	1.25	
3.0	0.5	0.05	0.48	0.94	1.38	
3.0	0.5	0.05	0.57	0.92	1.31	
3.0	1.0	0.05	0.39	0.95	1.28	
3.0	1.0	0.05	0.50	0.96	1.26	
0.1	0.5	0.01	3.12	2.19	1.63	
0.1	1.0	0.01	3.12	2.83	3.24	*
1.0	0.1	0.01	1.78	2.08	4.55	*
1.0	0.5	0.01	1.82	2.60	6.14	*
1.0	1.0	0.01	1.83	1.25	7.30	

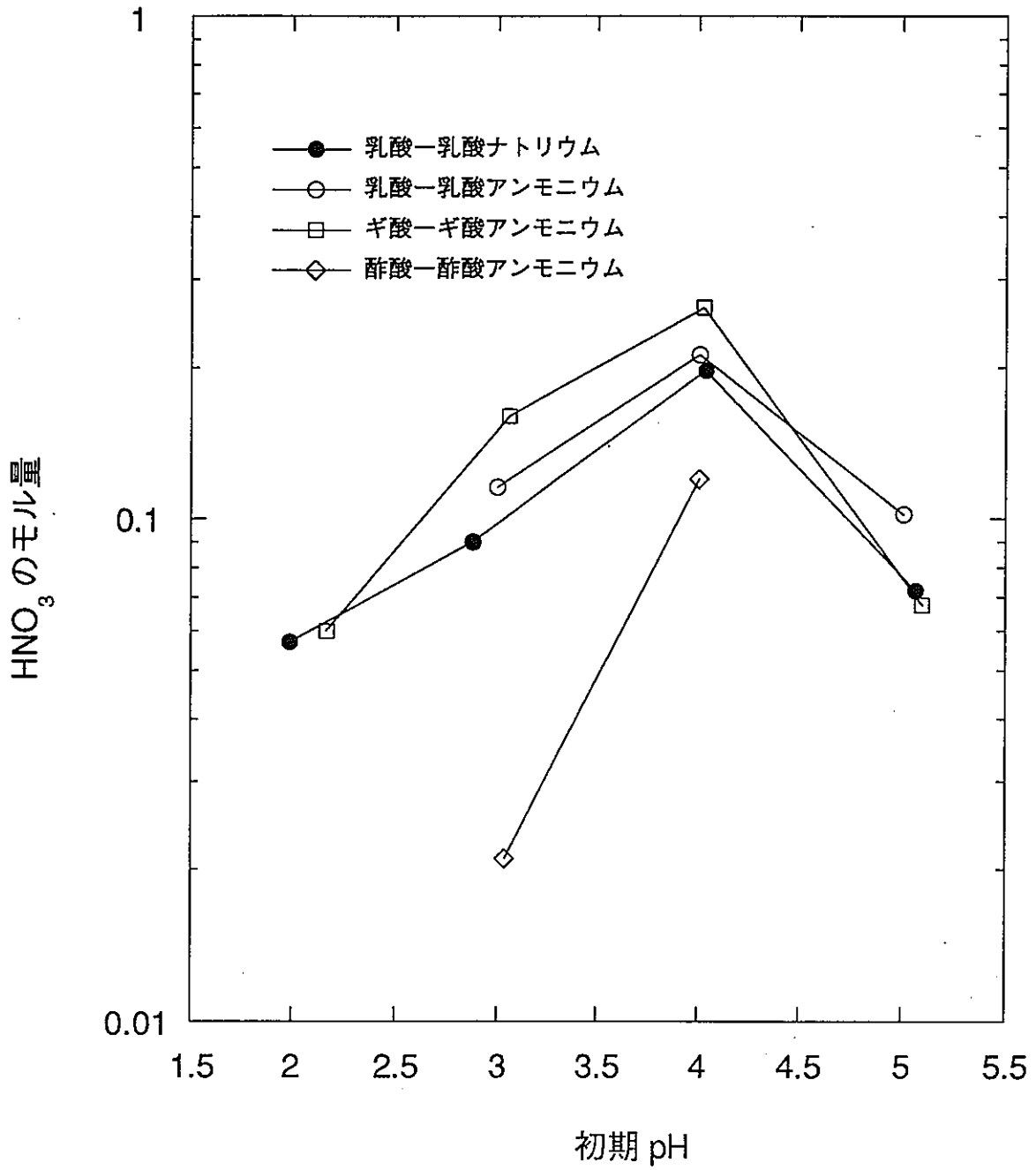


図4-1 30 mLのカルボン酸とその塩溶液の初期の pH を 0.5 減少させるのに必要な硝酸のモル量
[HNO₃] = 1.06 M

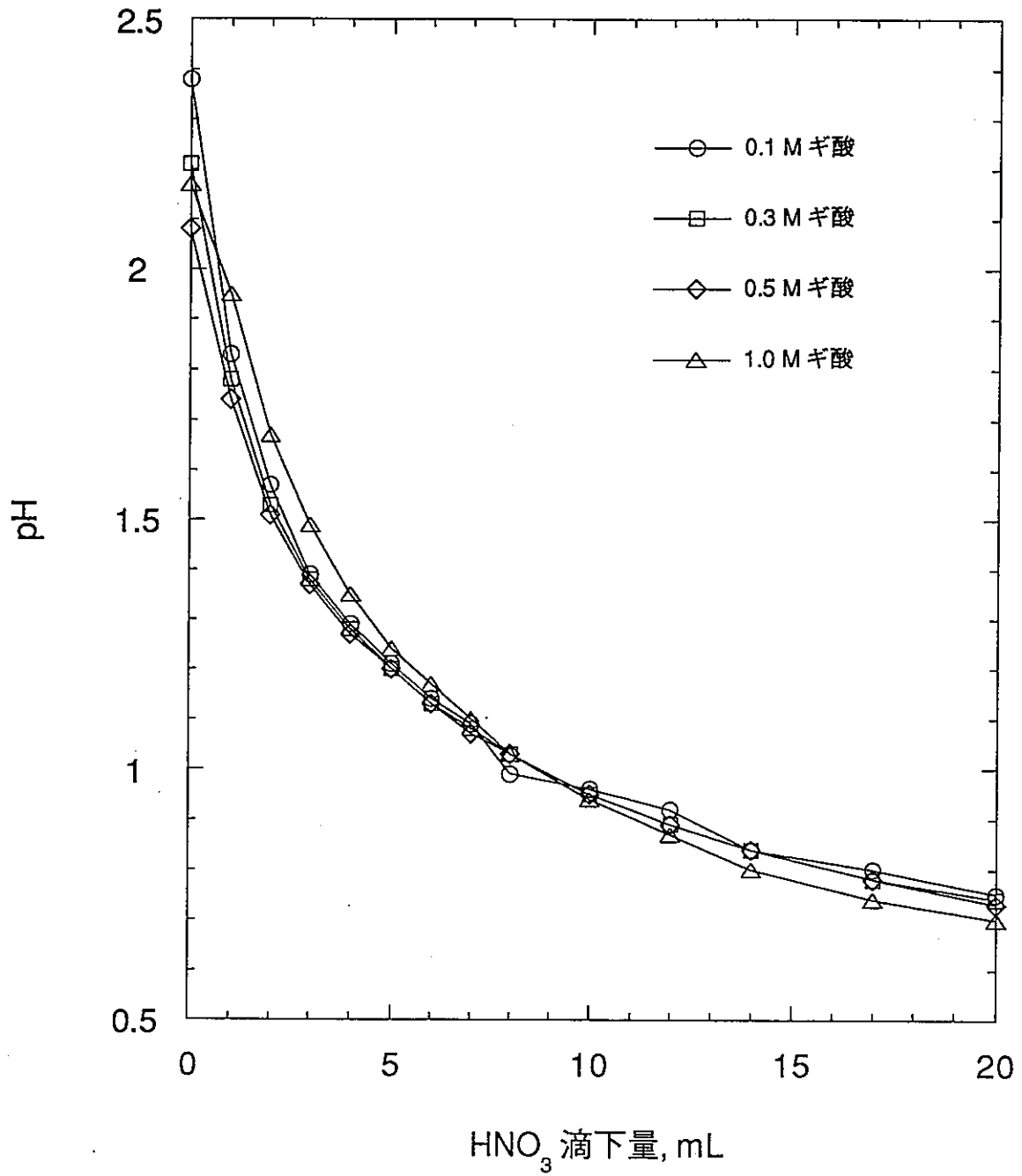


図4-2 硝酸の滴下によるギ酸-ギ酸アンモニウム溶液の pH の減少
初期 pH ~ 2, 初期液量 = 30 mL, [HNO₃] = 1.06 M

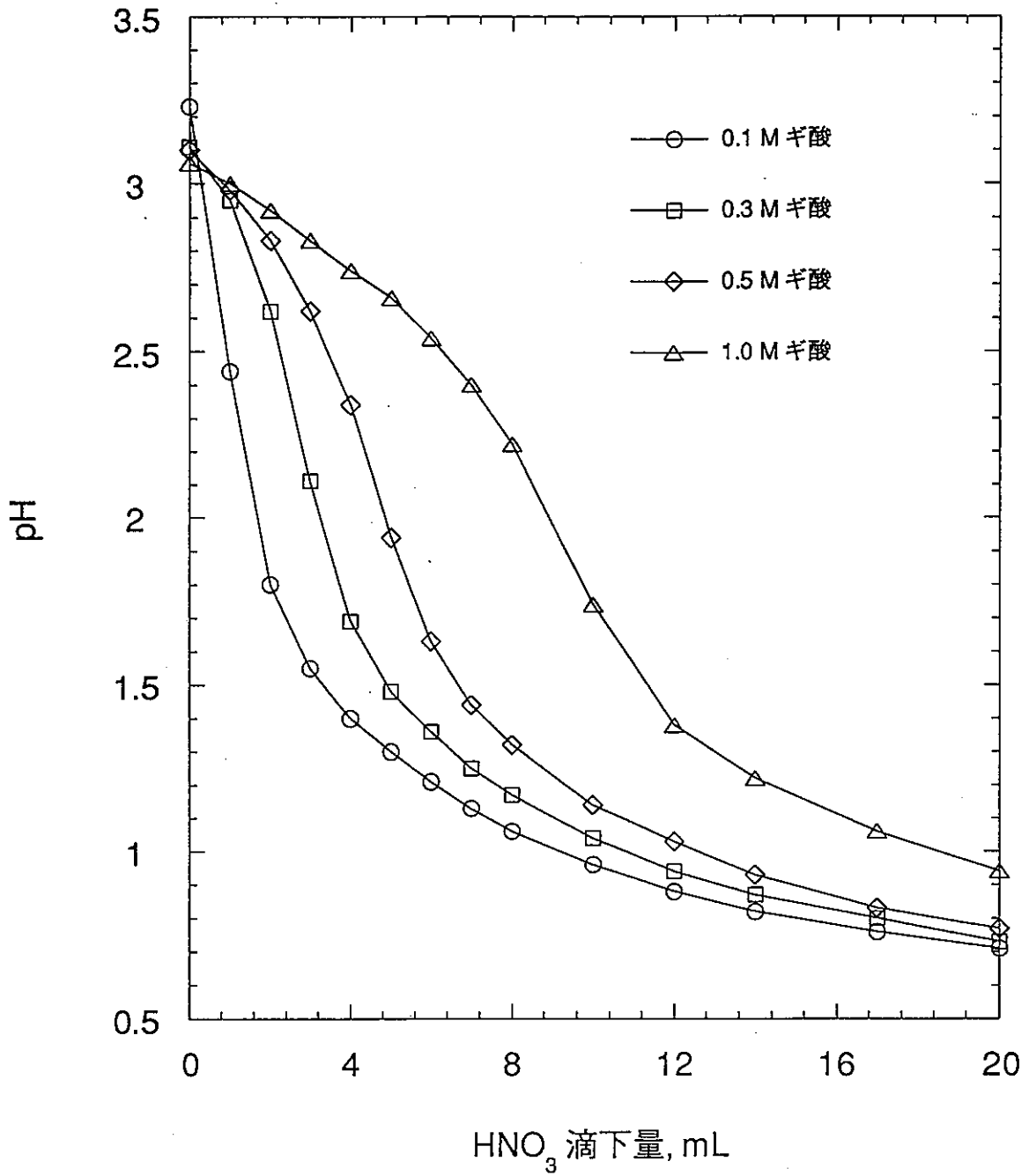


図4-3 硝酸の滴下によるギ酸-ギ酸アンモニウム溶液の pH の減少
 初期 pH ~ 3, 初期液量 = 30 mL, [HNO₃] = 1.06 M

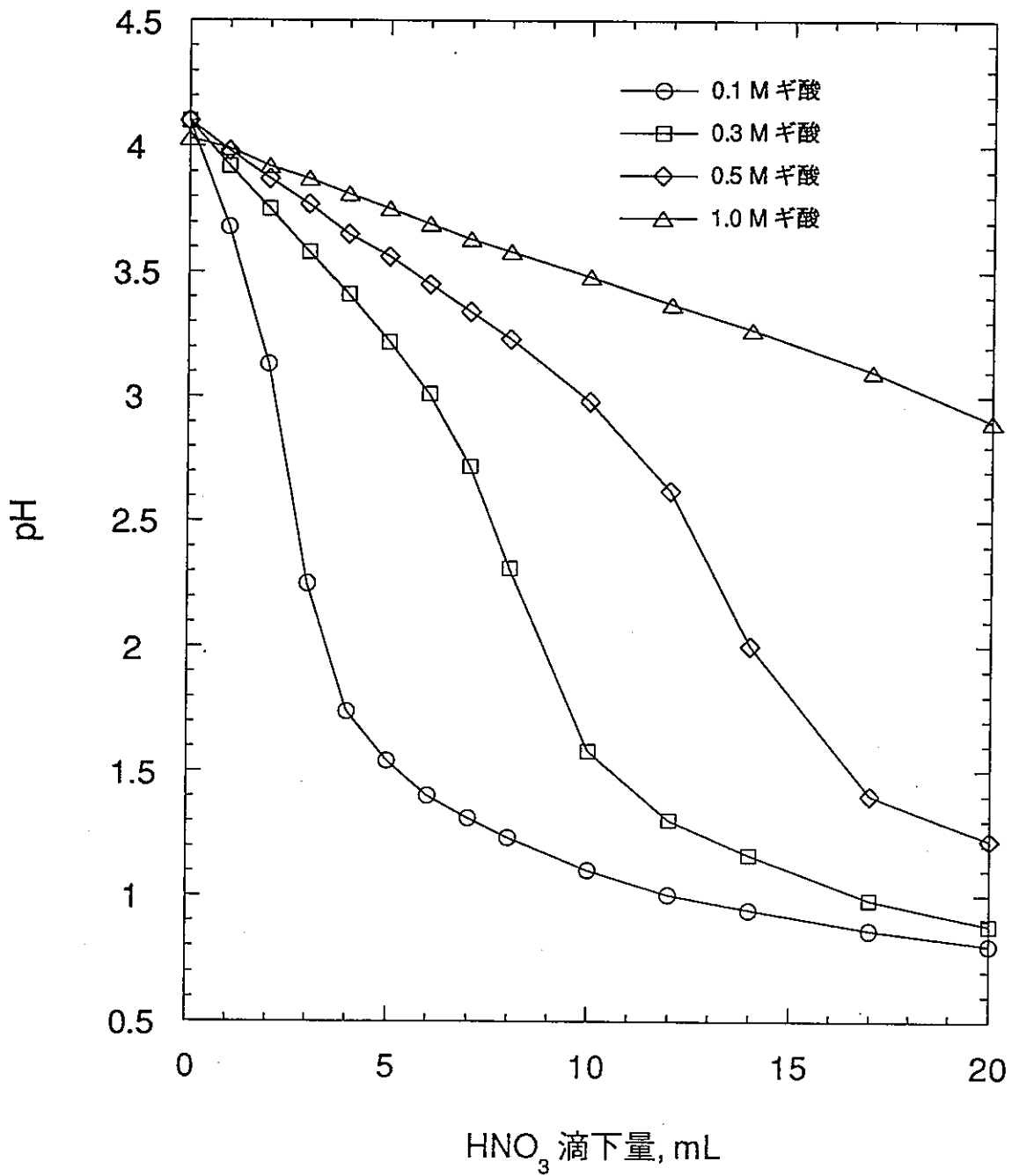


図4-4 硝酸の滴下によるギ酸-ギ酸アンモニウム溶液のpHの減少
 初期 pH ~ 4, 初期液量 = 30 mL, [HNO₃] = 1.06 M

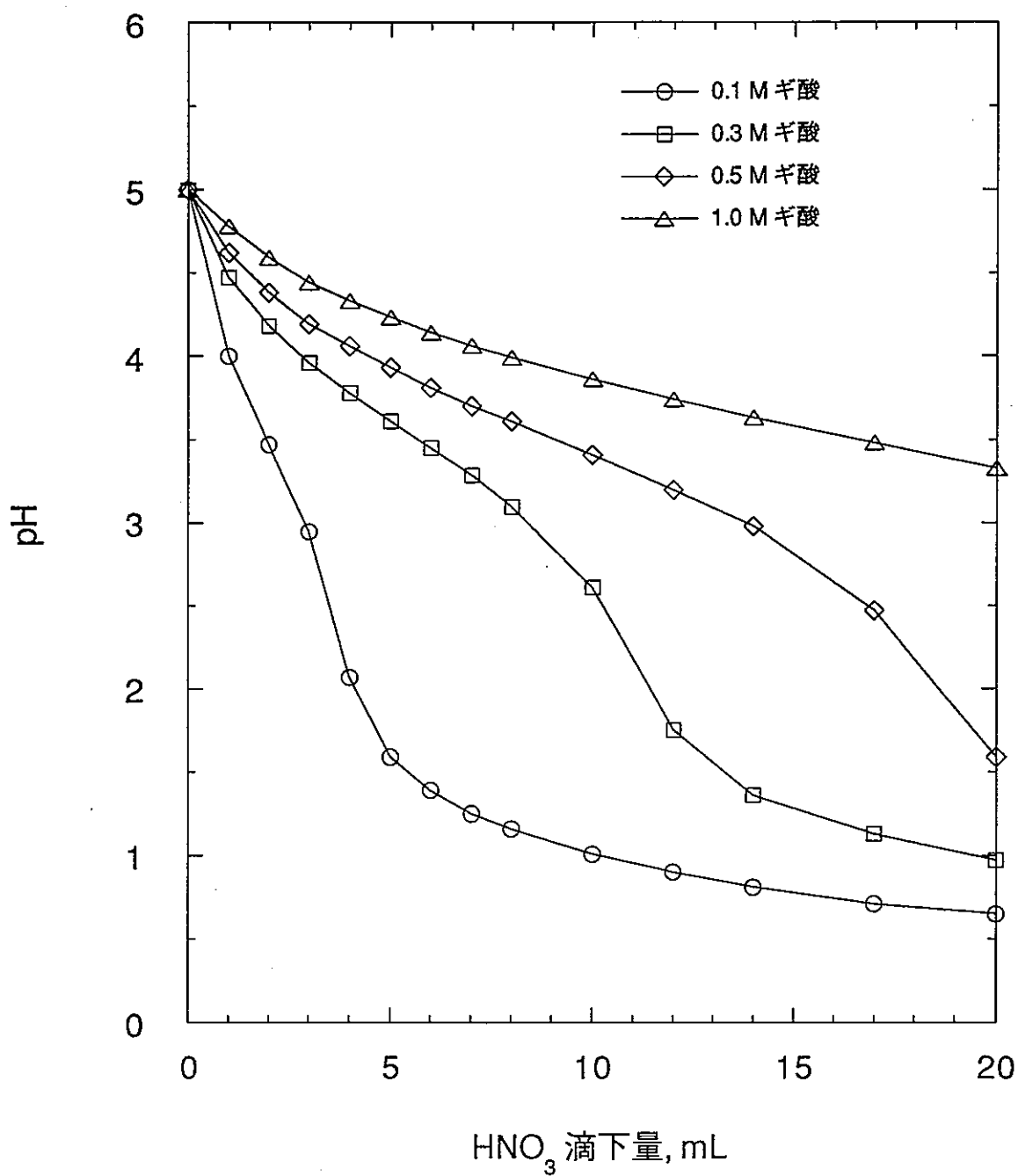


図4-5 硝酸の滴下によるギ酸-ギ酸アンモニウム溶液の pH の減少
 初期 pH ~ 5, 初期液量 = 30 mL, [HNO₃] = 1.06 M

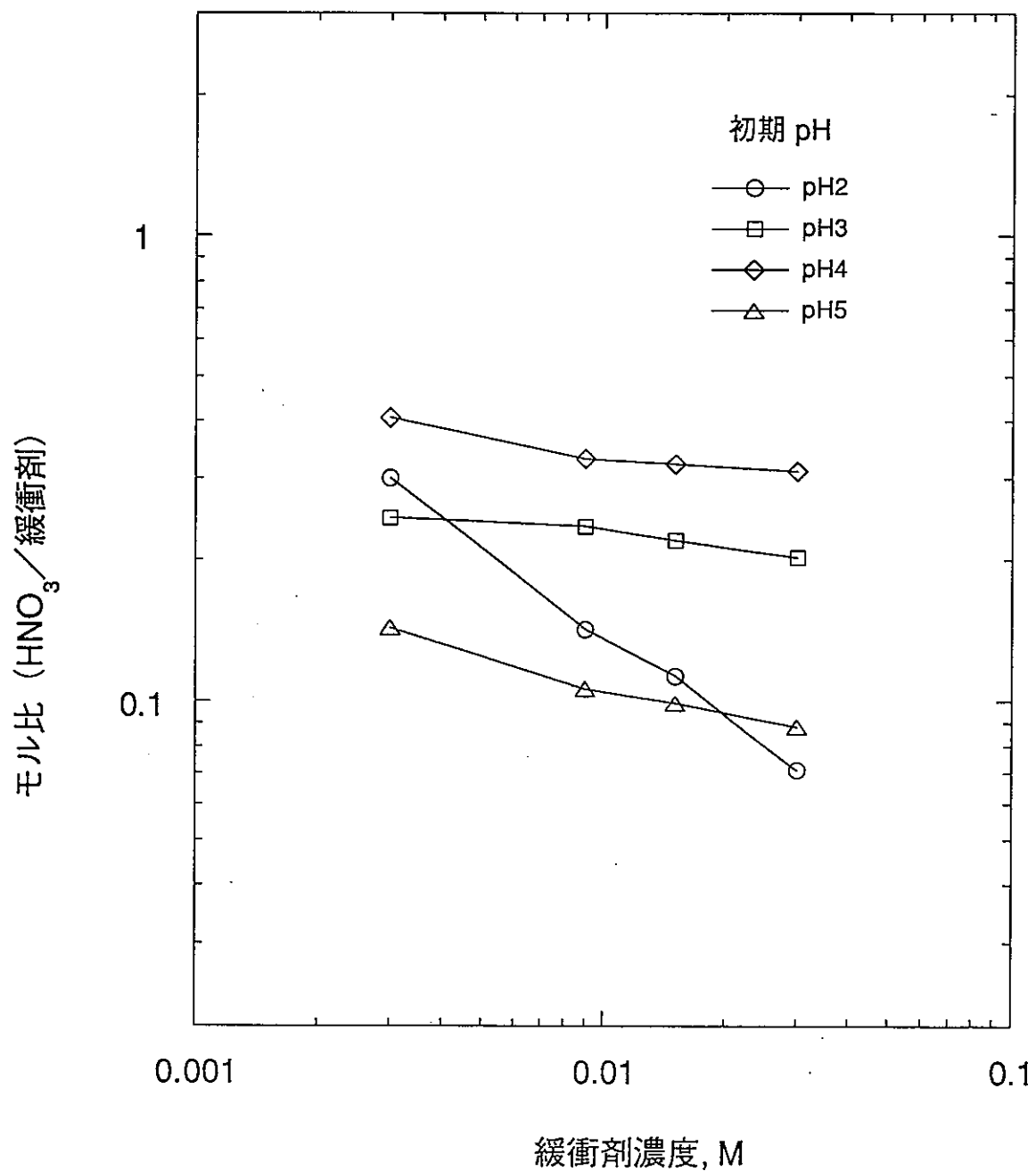


図4-6 初期の pH を 0.5 減少させるのに必要な硝酸と緩衝剤とのモル比
 (ギ酸-ギ酸アンモニウム溶液系)
 初期液量 = 30 mL, $[HNO_3] = 1.06$ M

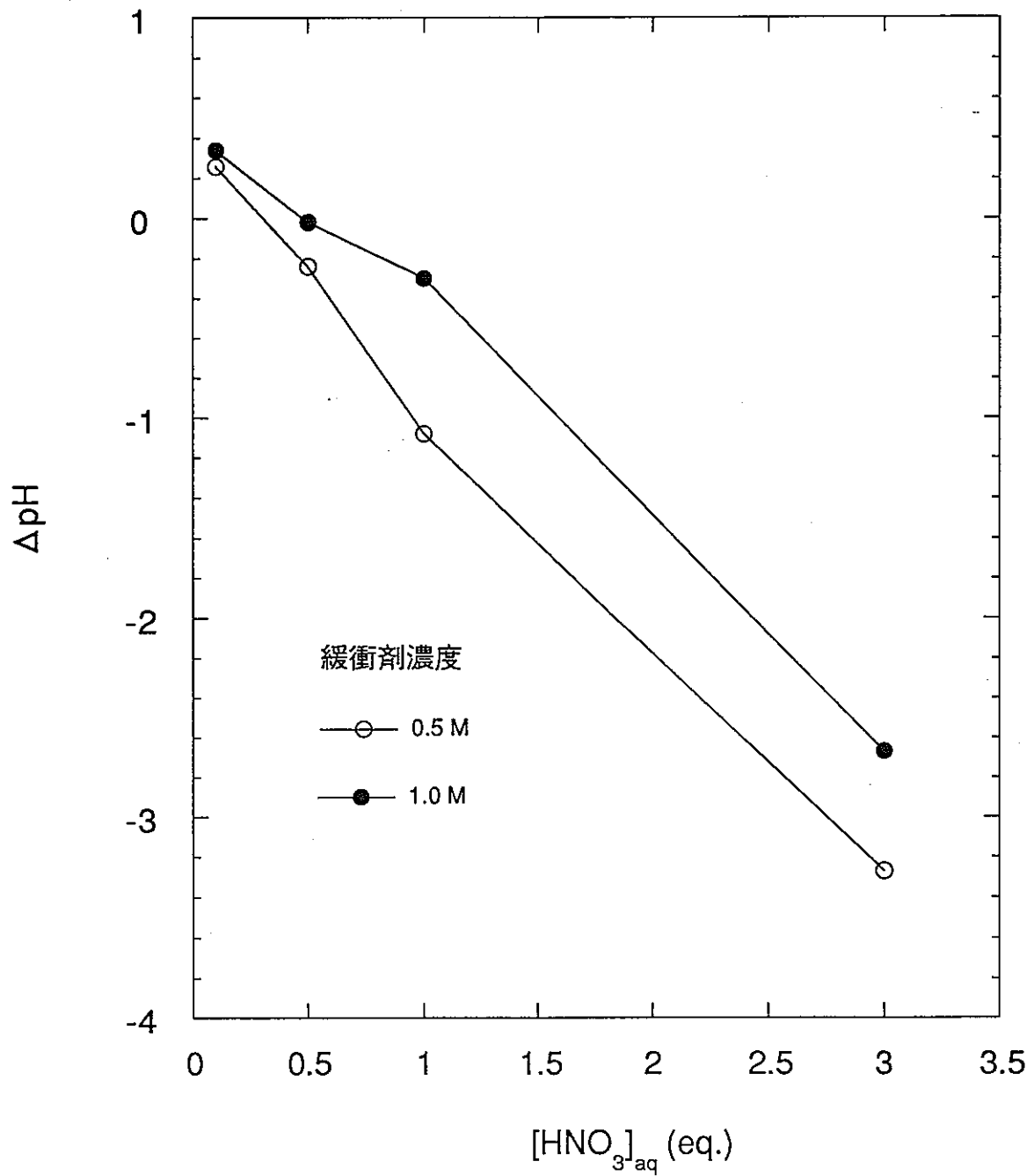


図4-7 CMPO混合溶媒と緩衝溶液を接触させた後の水相中のpHの変化
0.2 M CMPO - 1.0 M TBP - n-dodecane

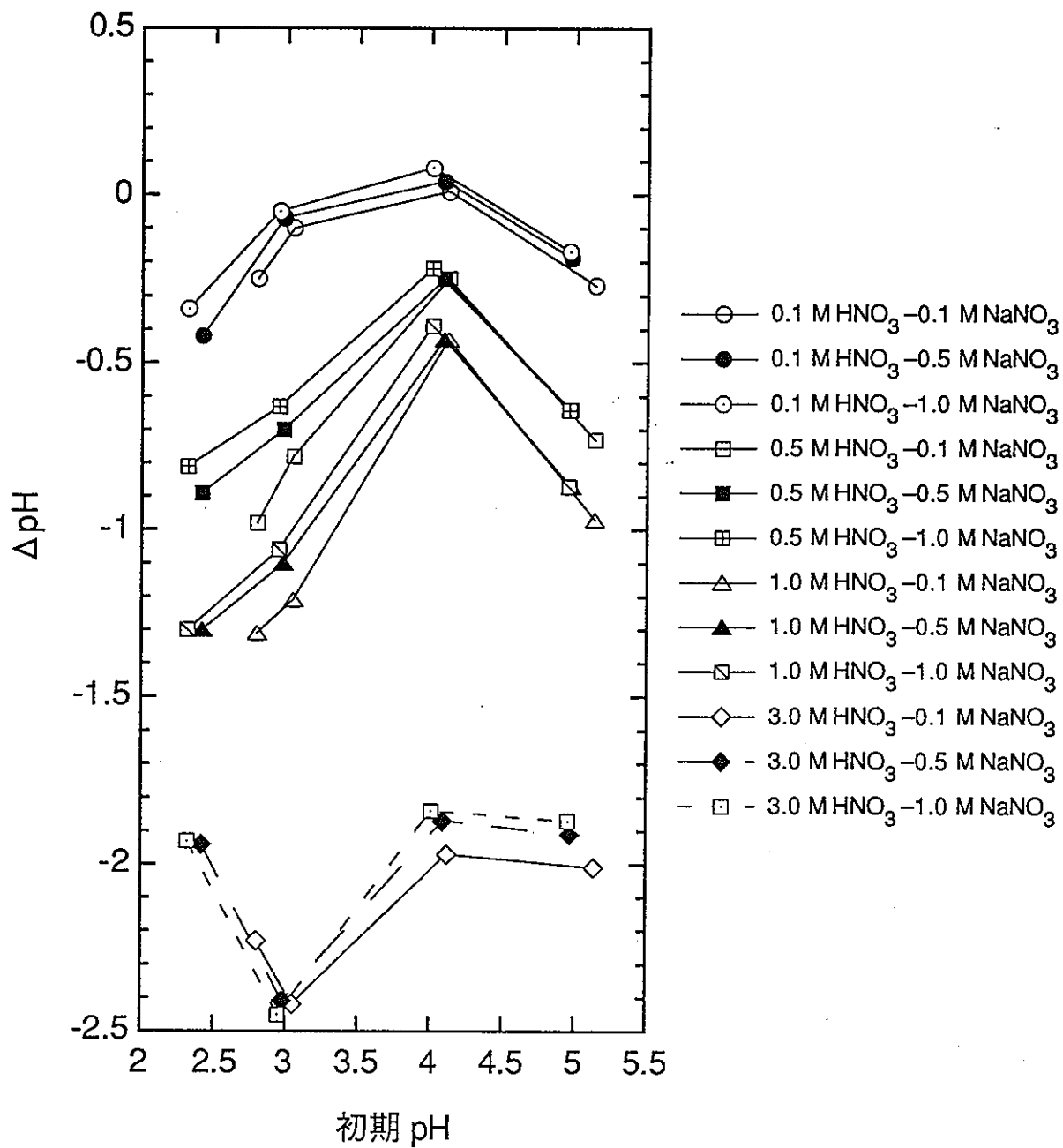


図4-8 逆抽出操作による pH の変化

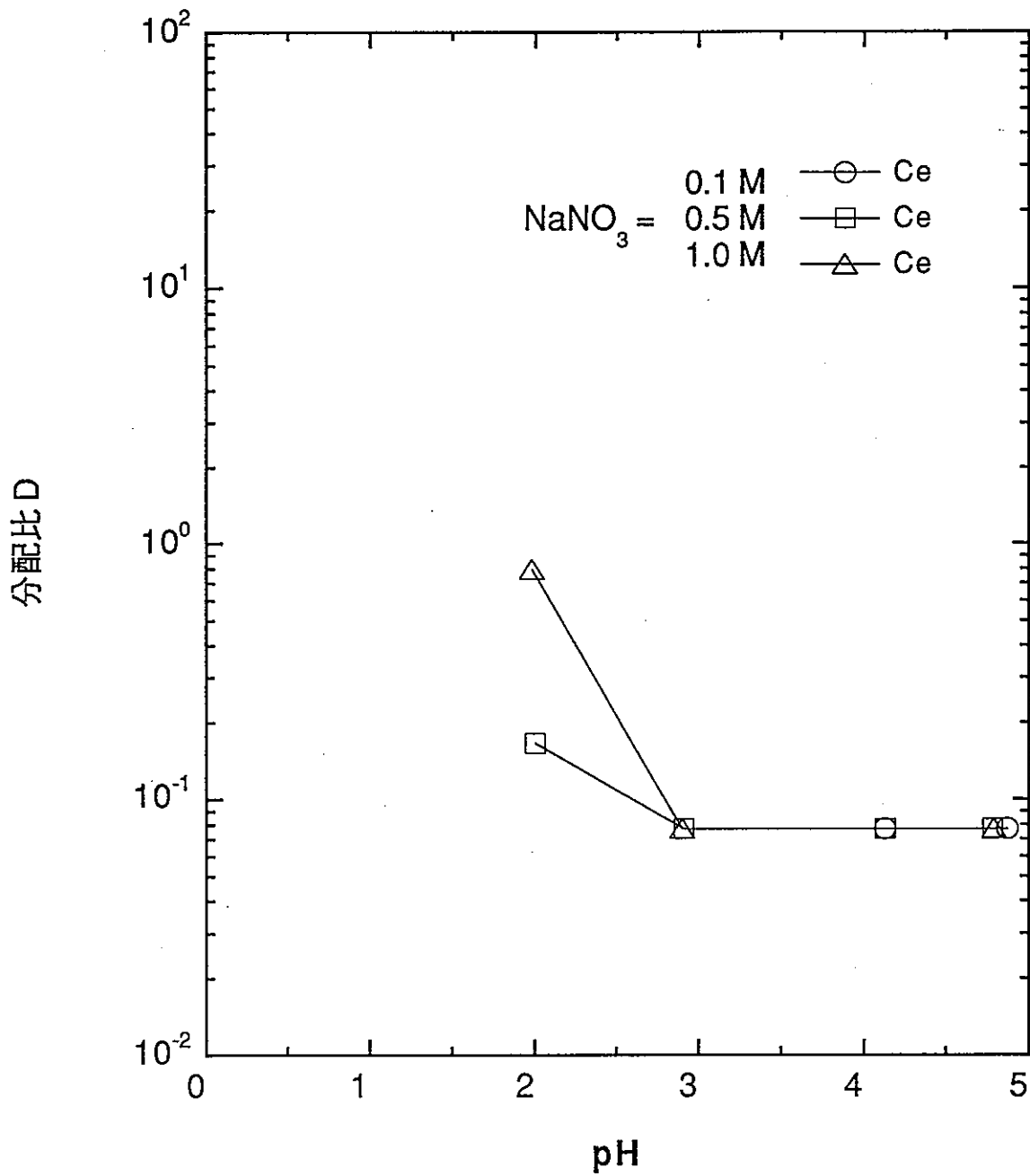


図4-9 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出
抽出: 0.1 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

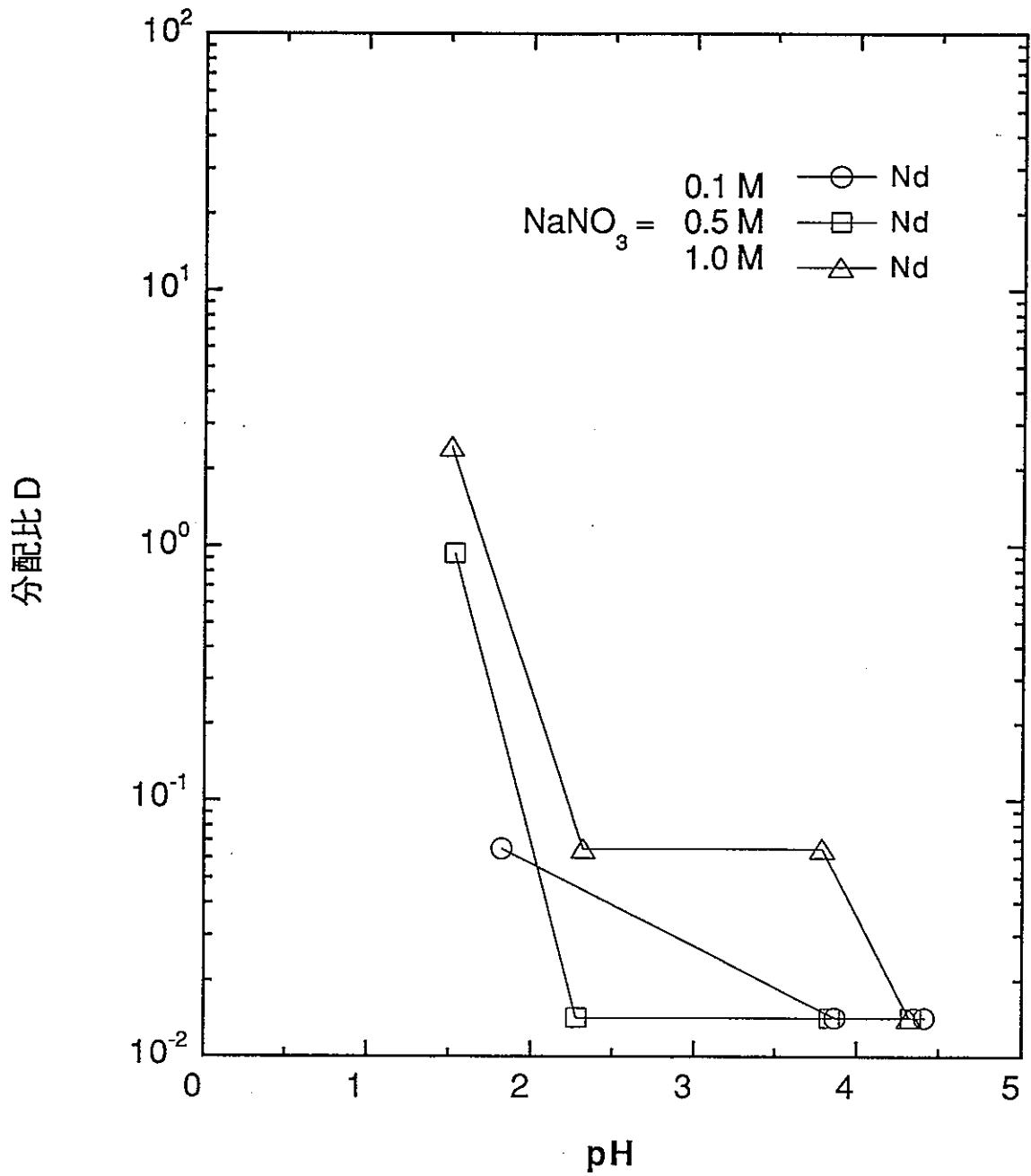


図4-10 NaNO₃-DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出
 抽出: 0.1 M HNO₃, 逆抽出: [DTPA] = 0.05 M

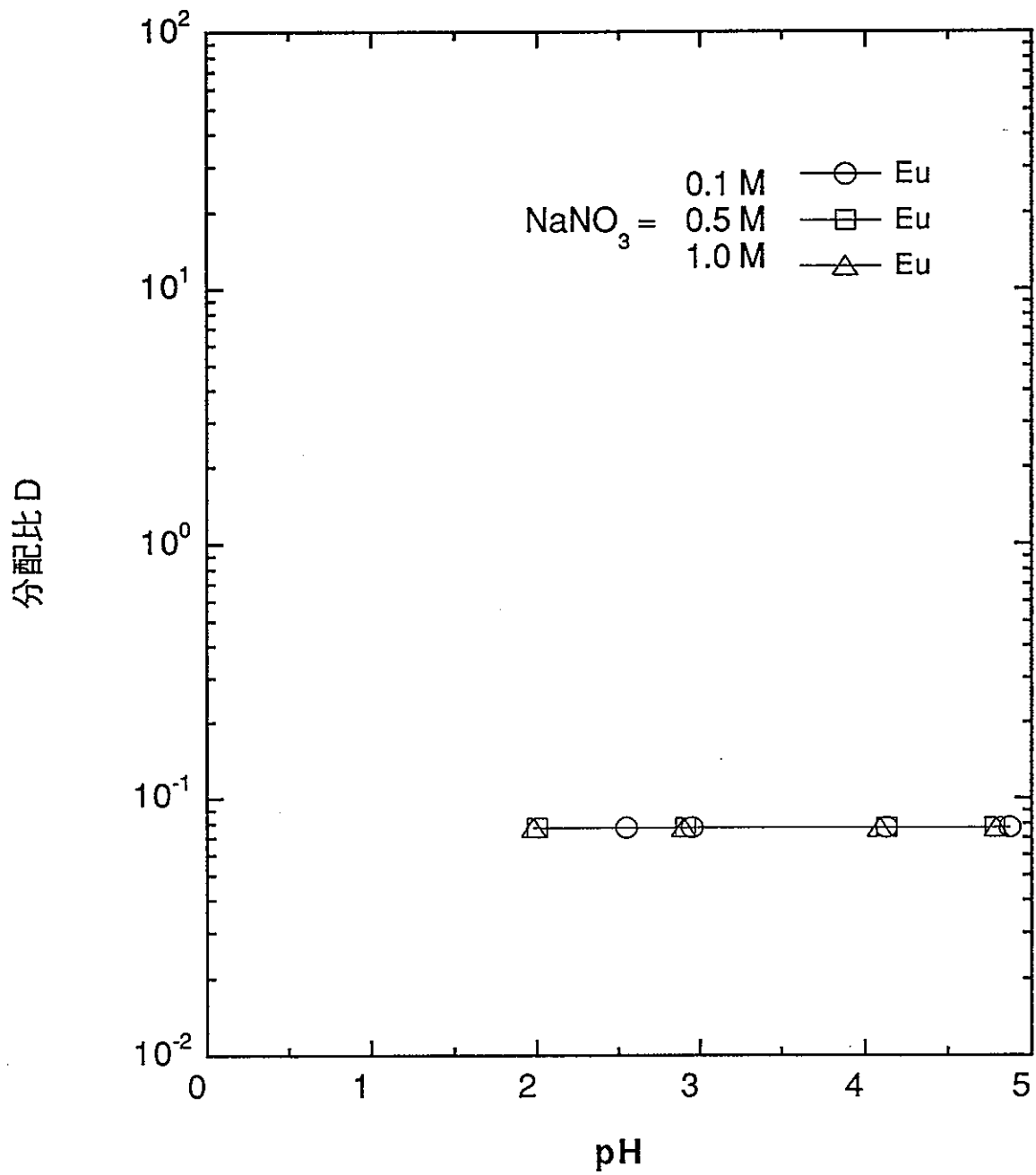


図4-11 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出
抽出: 0.1 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

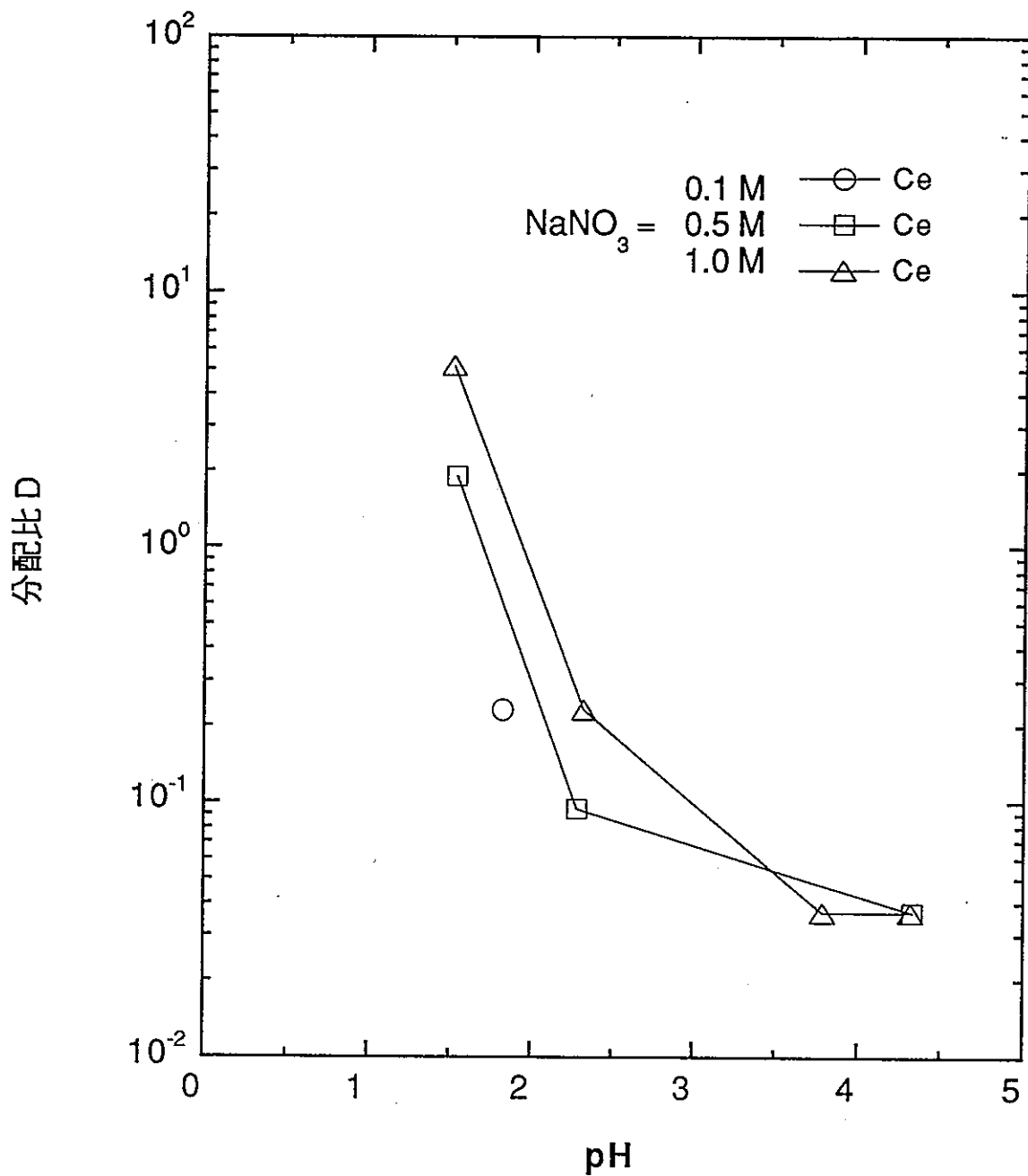


図4-12 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出
抽出: 0.5 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

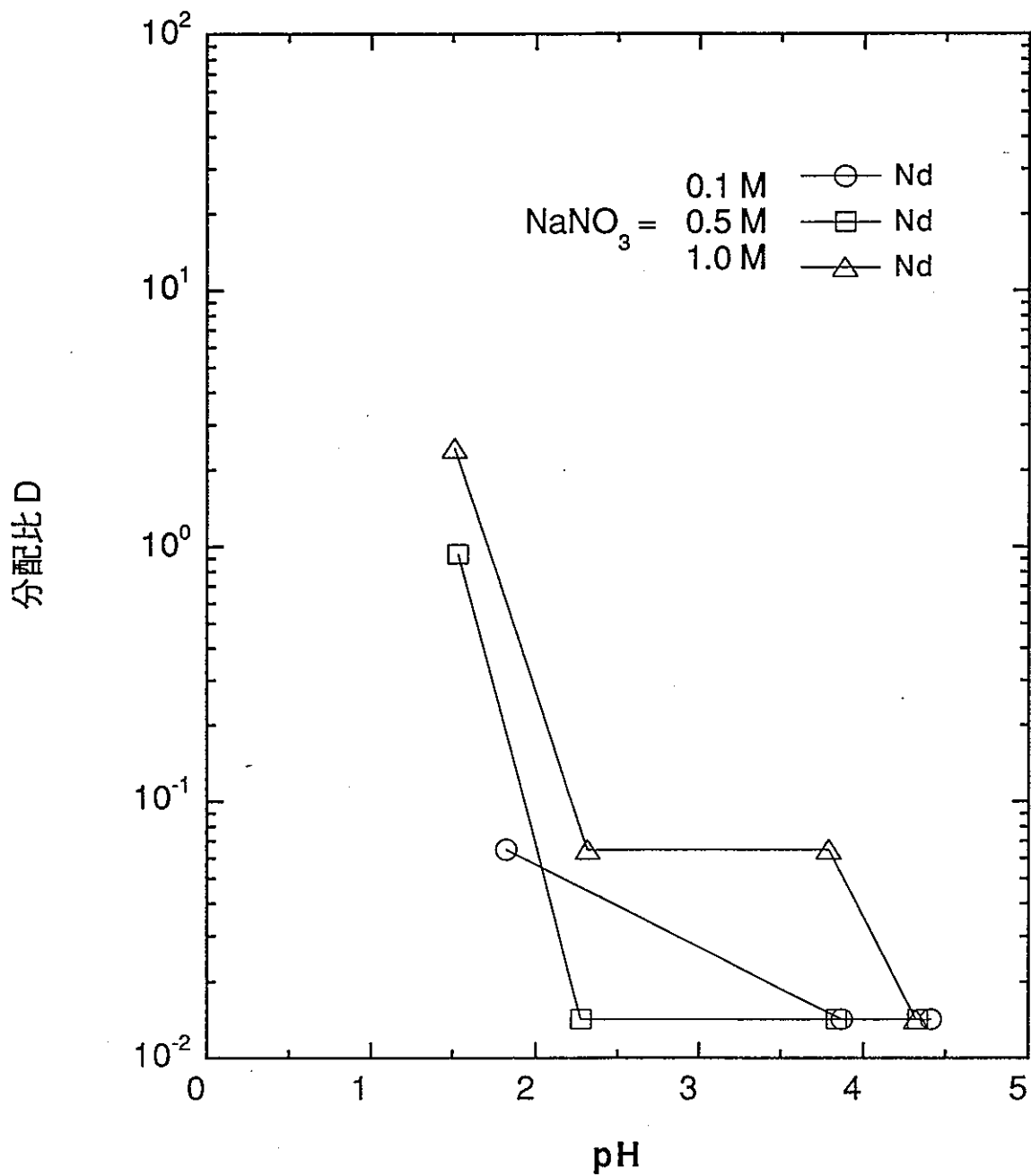


図4-13 NaNO₃-DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出
抽出: 0.5 M HNO₃, 逆抽出: [DTPA] = 0.05 M

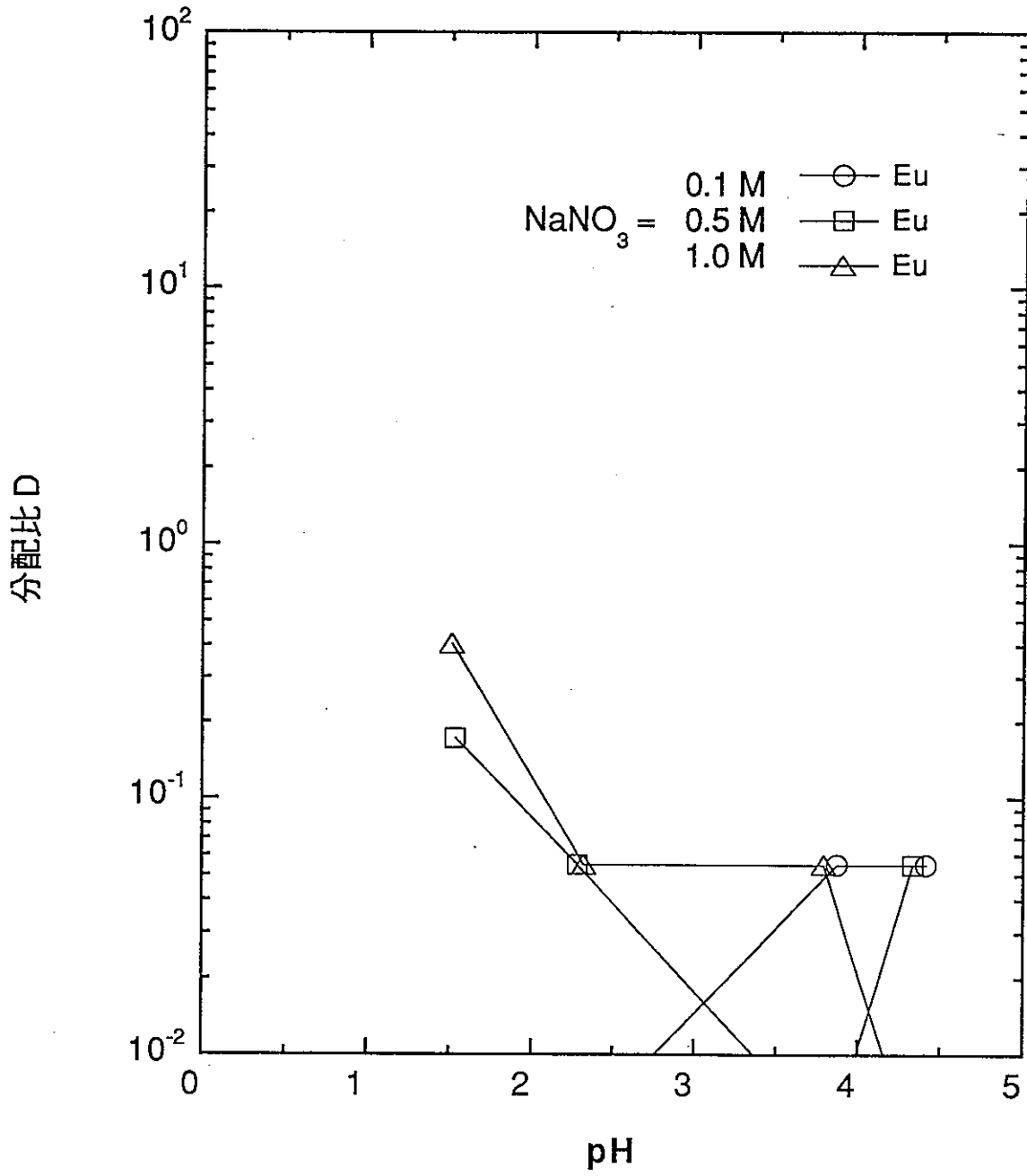


図4-14 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出
 抽出: 0.5 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

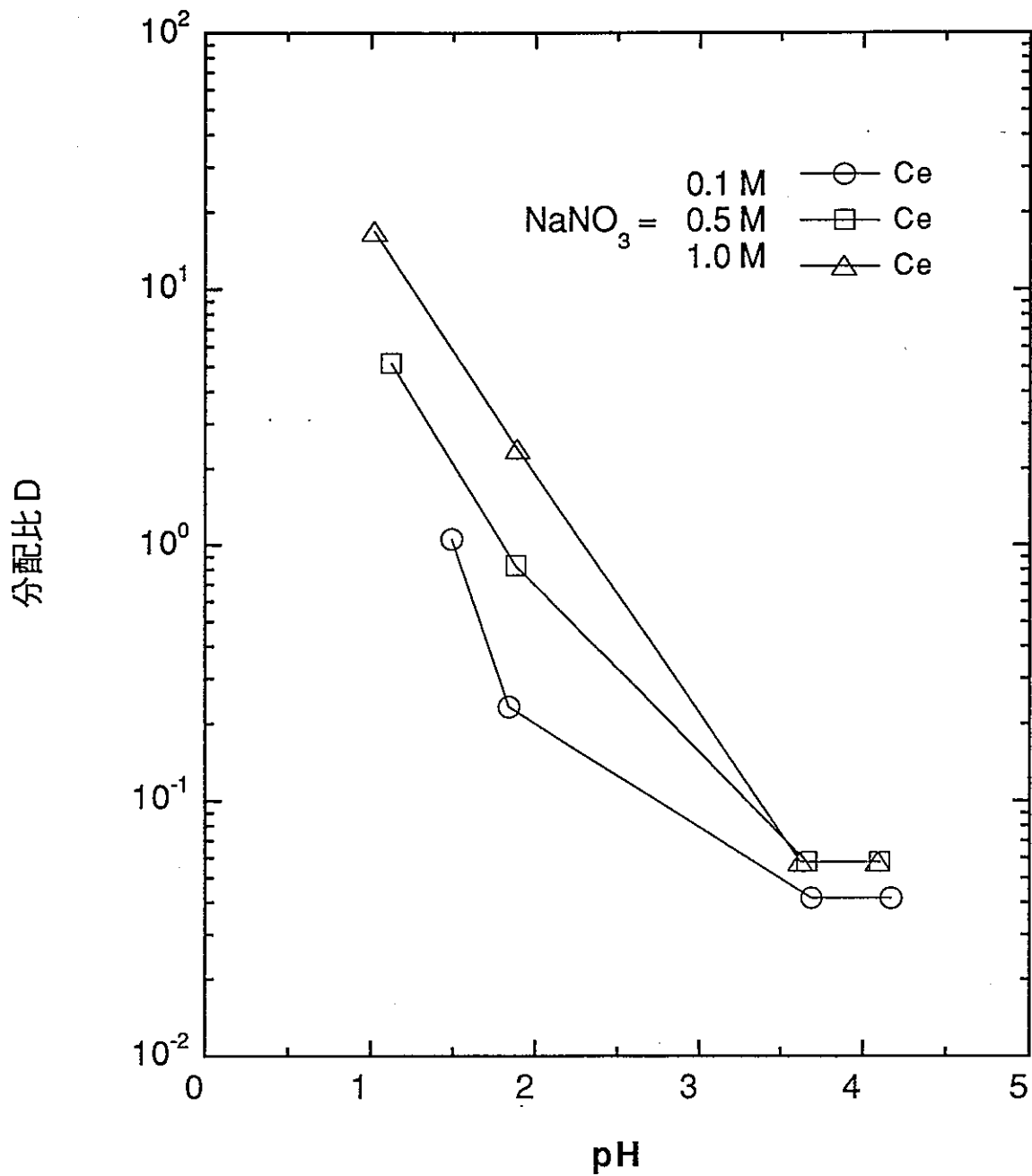


図4-15 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出
抽出: 1 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

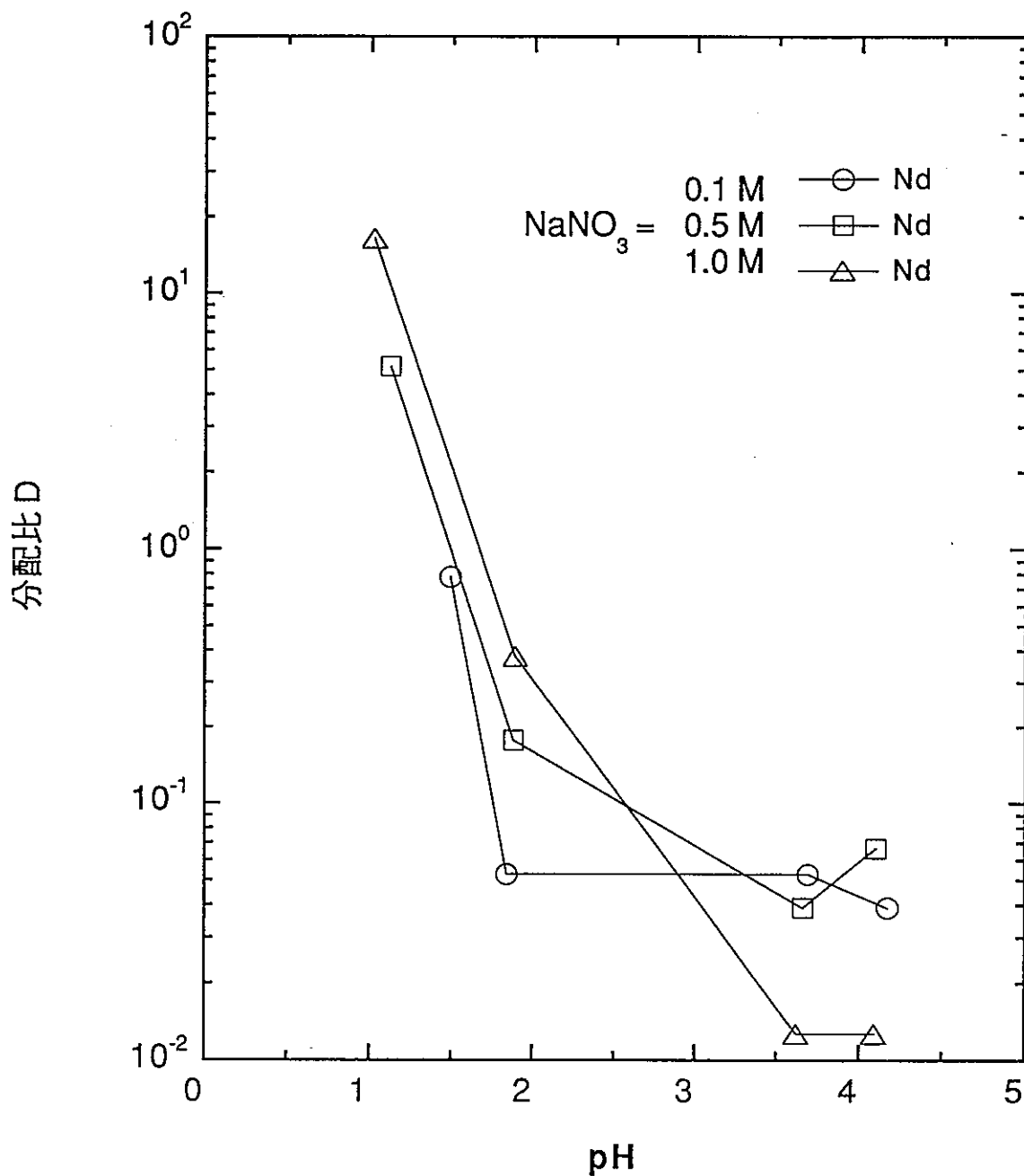


図4-16 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出
抽出: 1 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

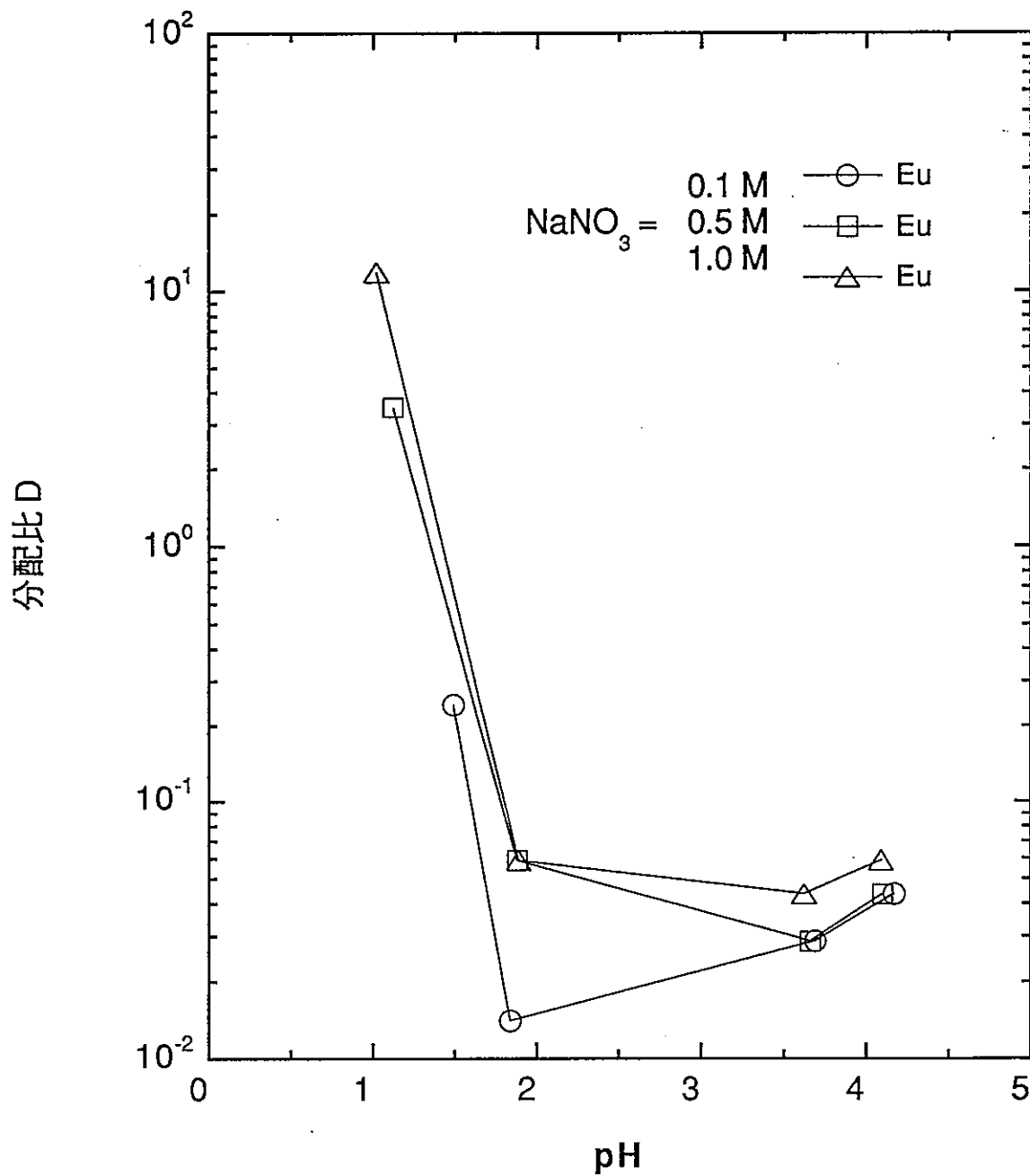


図4-17 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出
抽出: 1 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

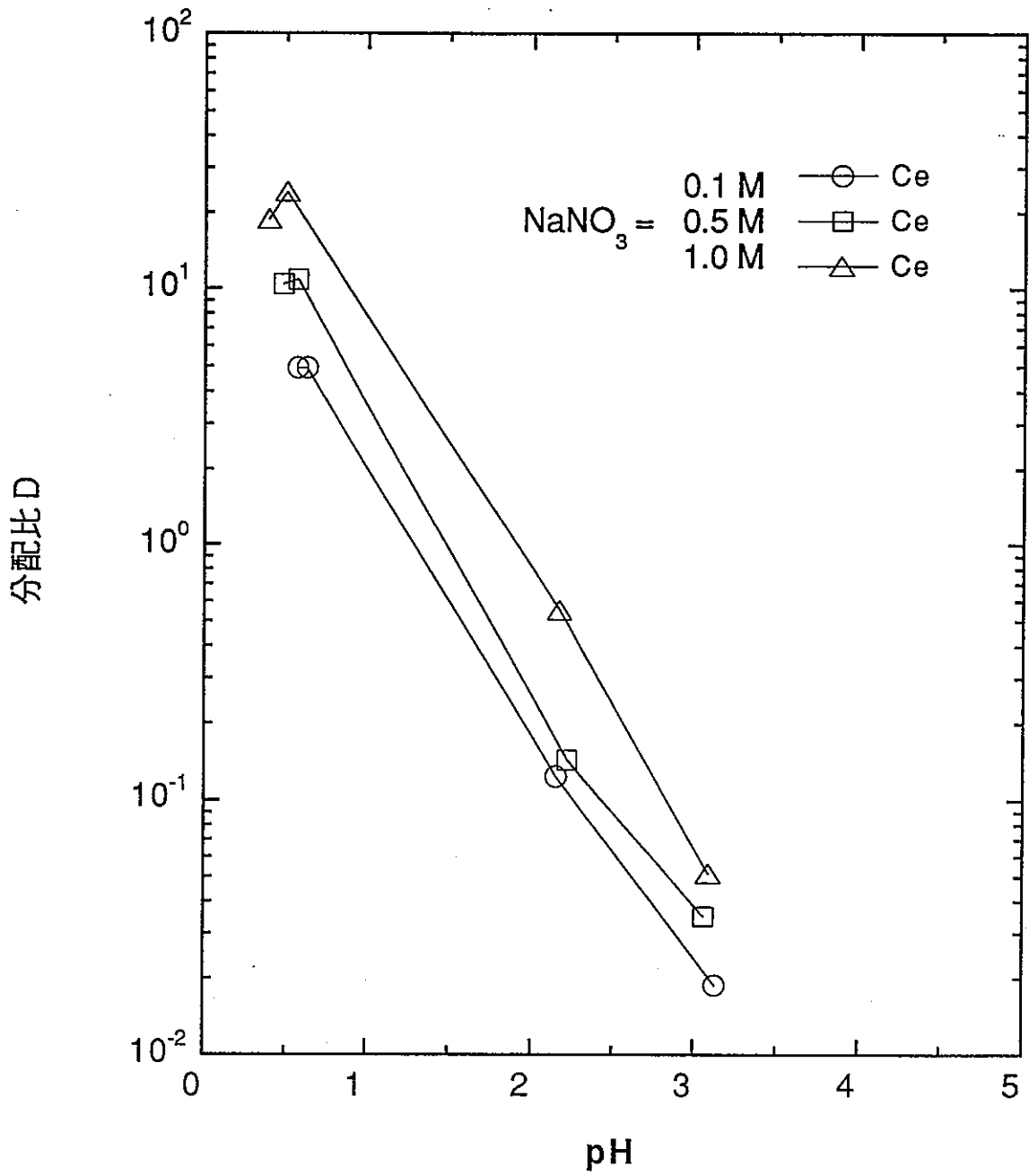


図4-18 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出
抽出: 3 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

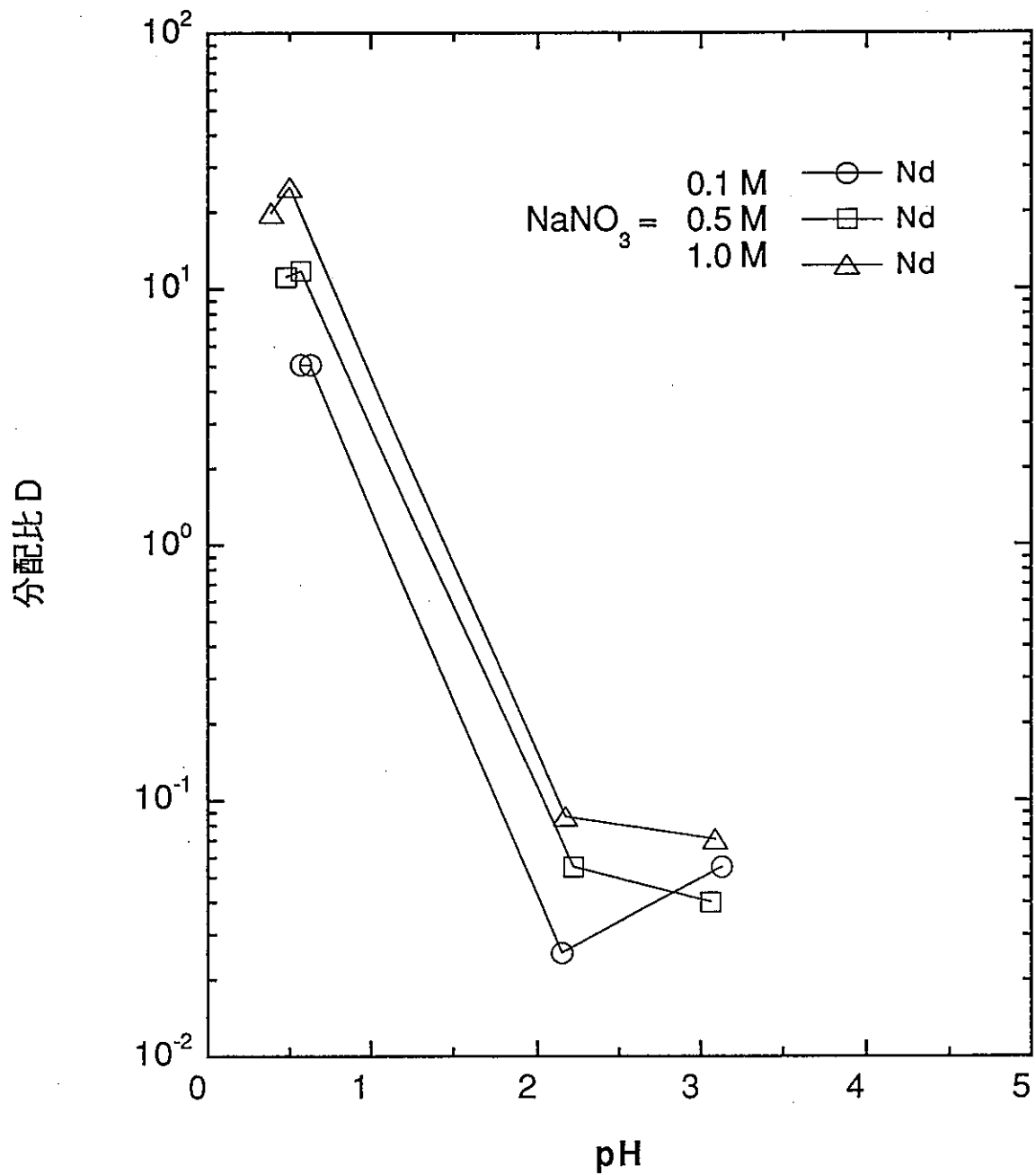


図4-19 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出
抽出: 3 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

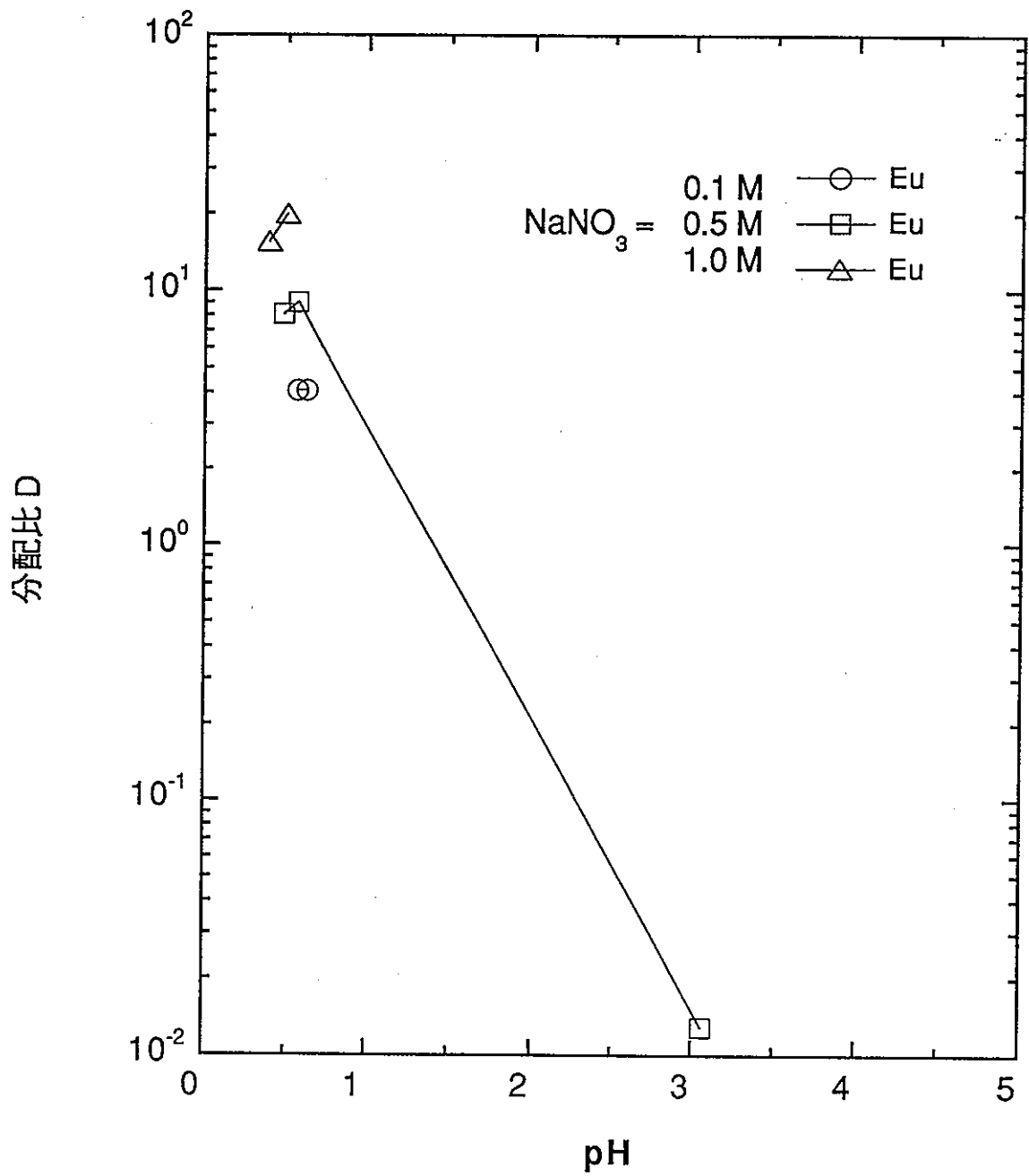


図4-20 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出
抽出: 3 M HNO_3 , 逆抽出: $[\text{DTPA}] = 0.05 \text{ M}$

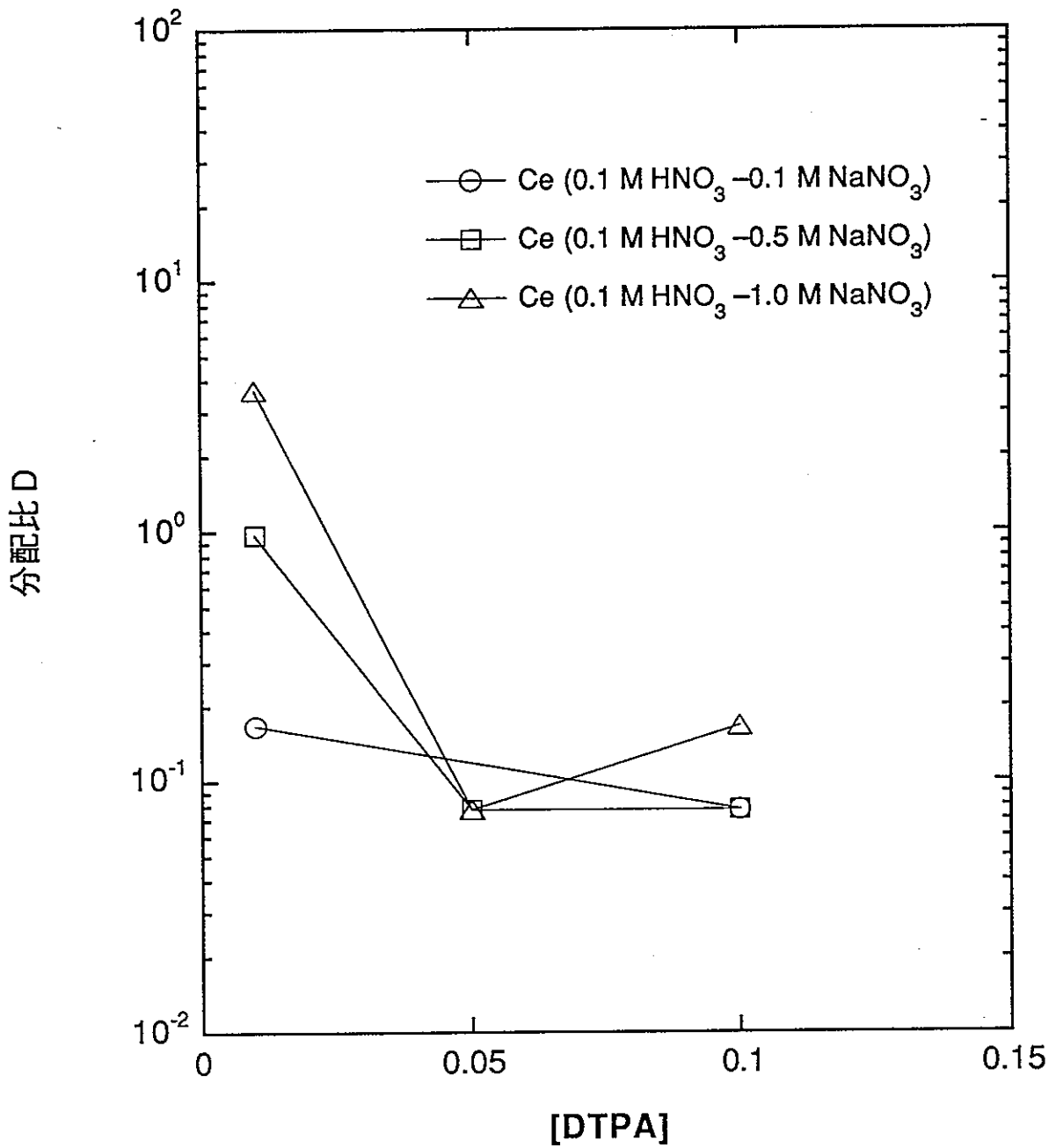


図4-21 NaNO_3 -DTPA-硝酸溶液によるCeの逆抽出のDTPA濃度依存性
抽出: 0.1 M HNO_3 , 逆抽出後の pH \sim 3

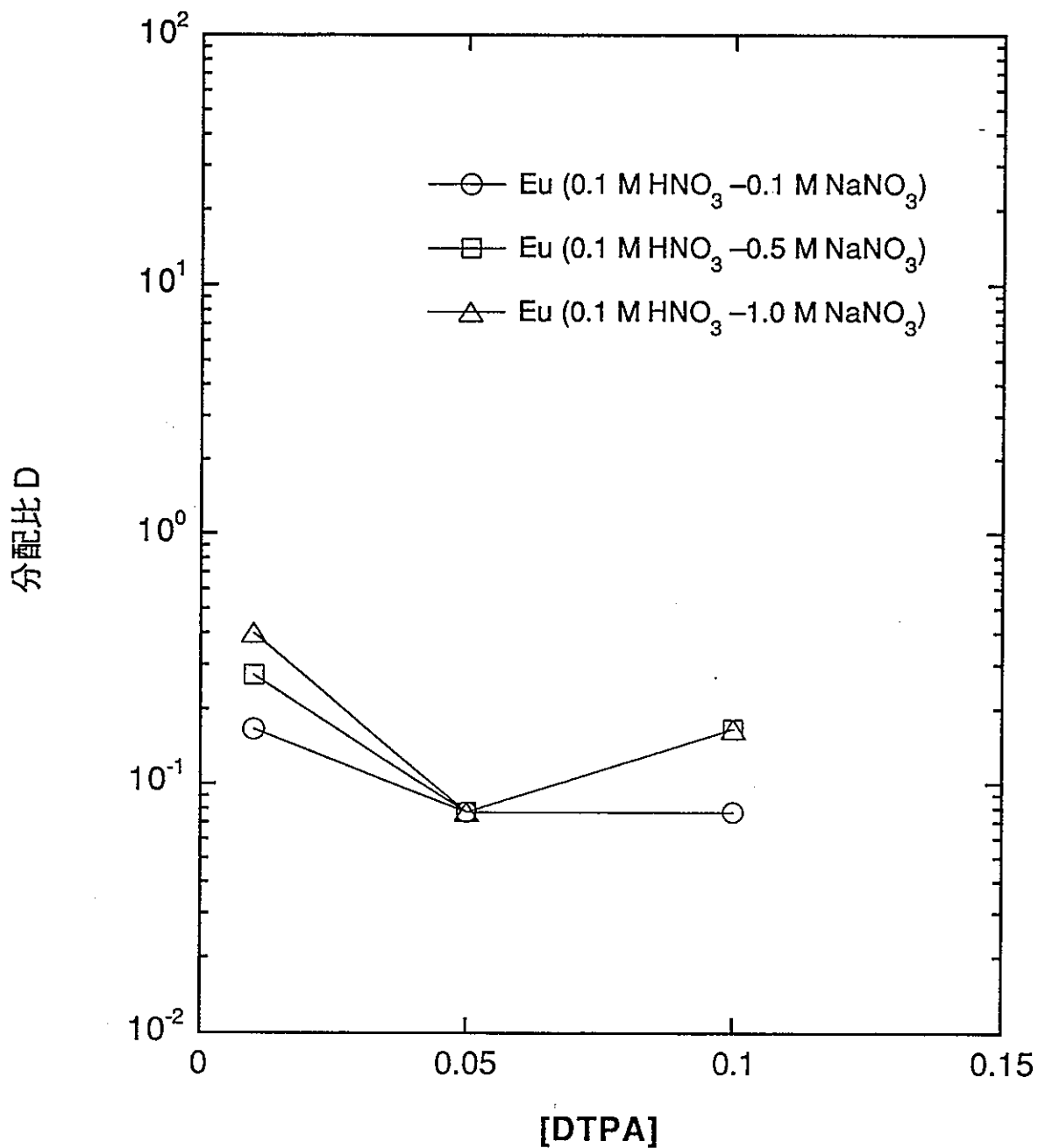


図4-22 NaNO_3 -DTPA-ギ酸溶液によるEuの逆抽出のDTPA濃度依存性
抽出: 0.1 M HNO_3 , 逆抽出後の pH \sim 3

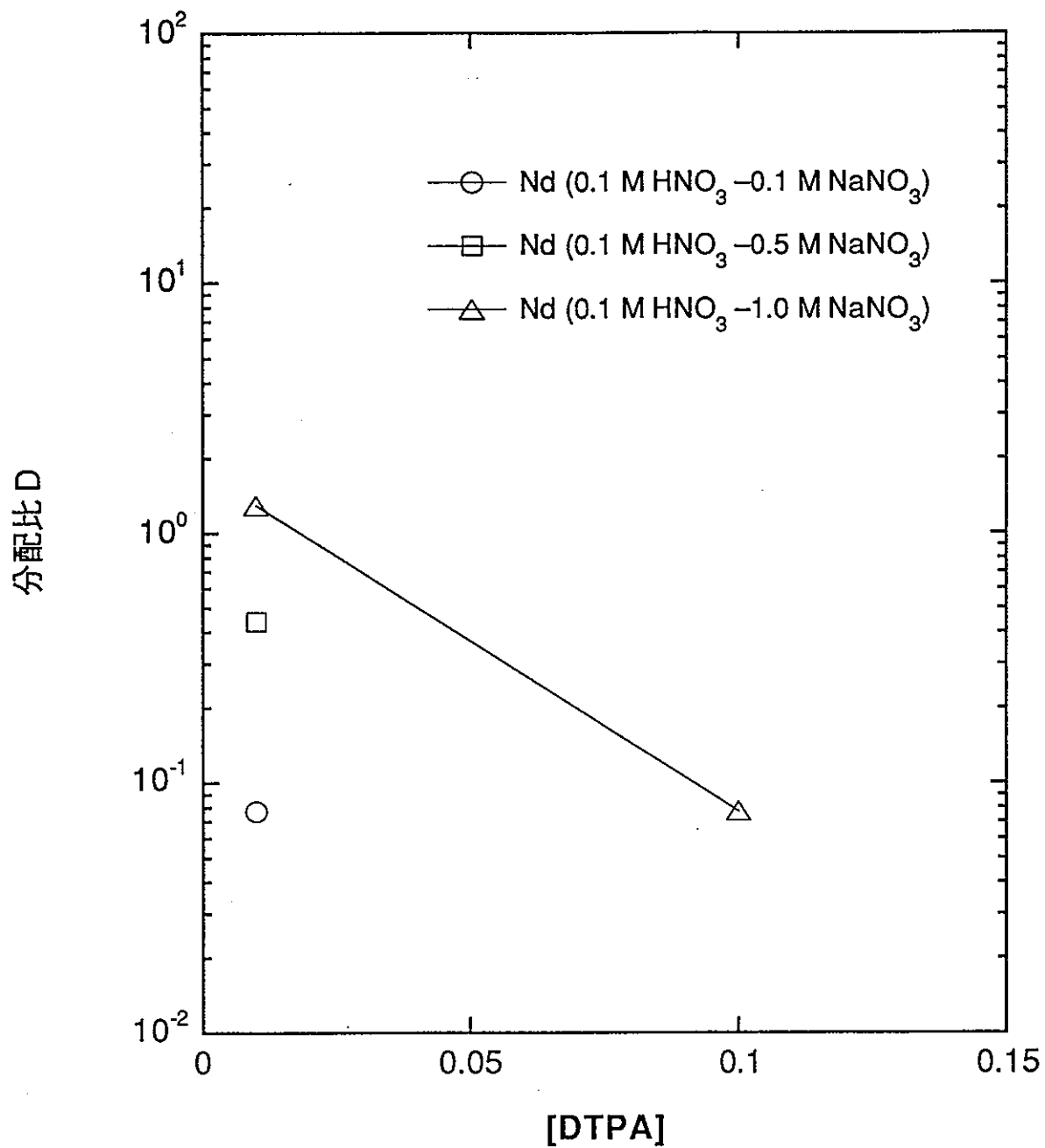


図4-23 NaNO₃-DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出のDTPA濃度依存性
抽出: 0.1 M HNO₃, 逆抽出後のpH~3

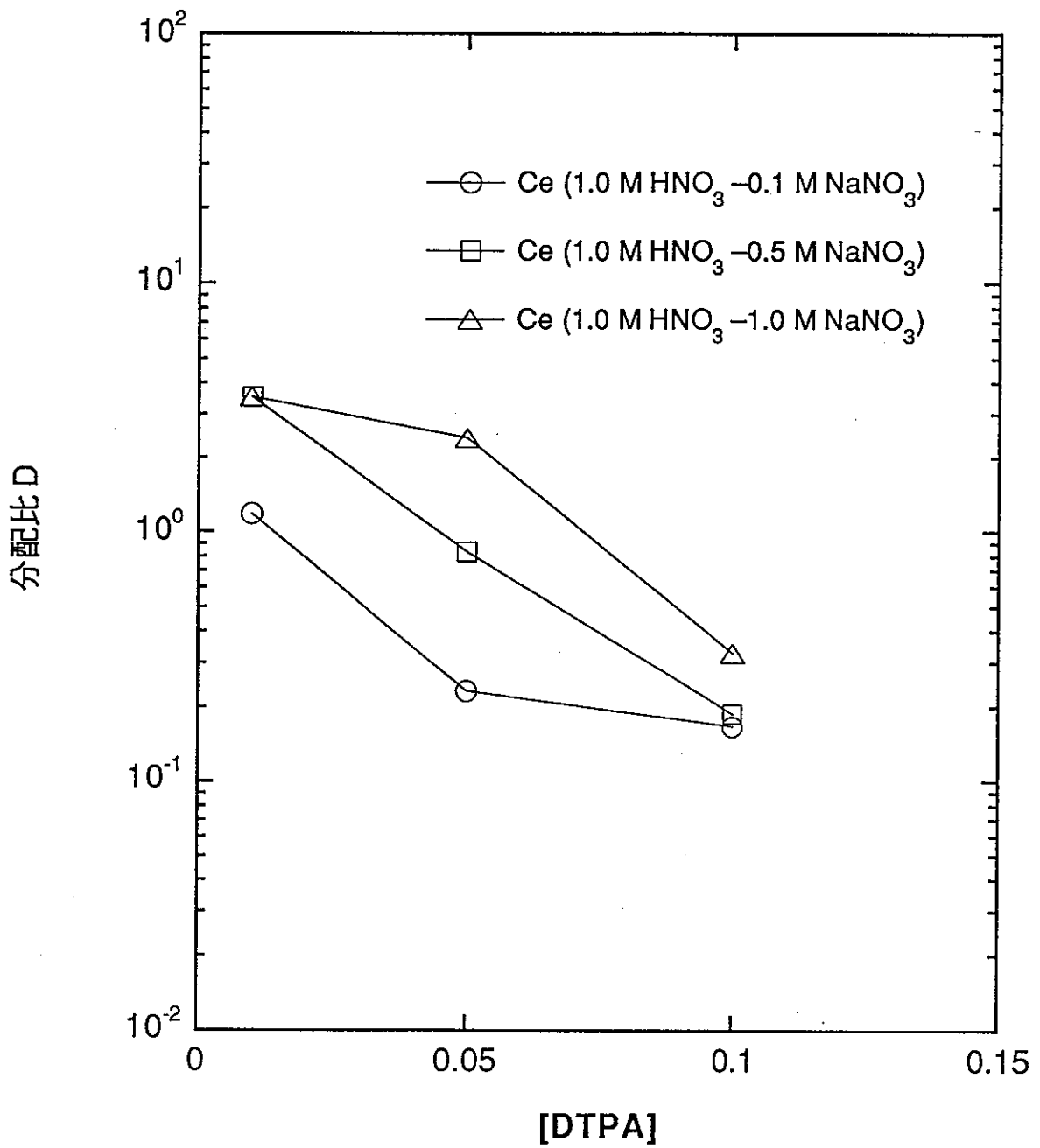


図4-24 NaNO₃-DTPA-ギ酸溶液によるCeの逆抽出のDTPA濃度依存性
抽出: 1.0 M HNO₃, 逆抽出後のpH~2

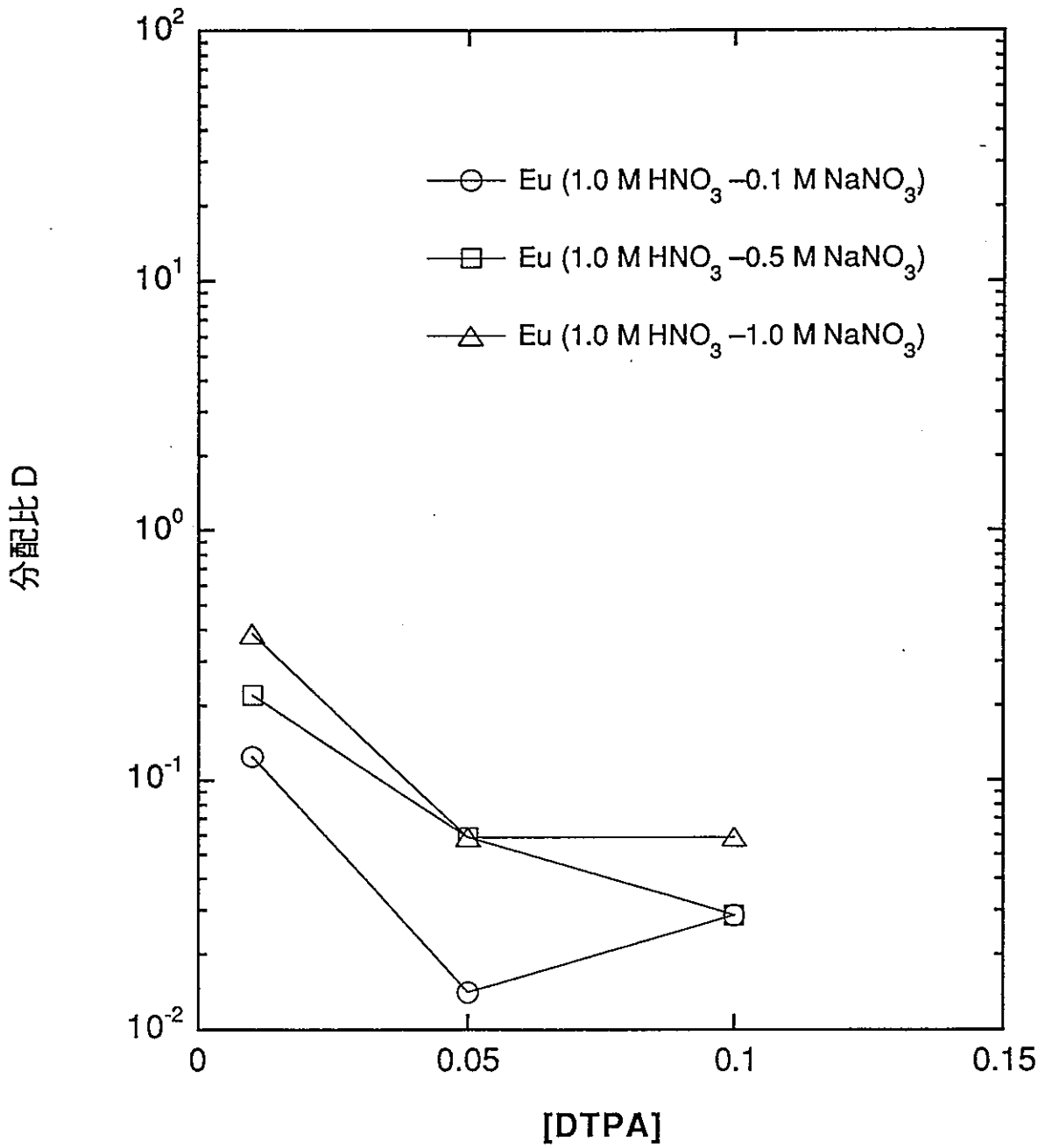


図4-25 NaNO₃-DTPA-硝酸溶液によるEuの逆抽出のDTPA濃度依存性
抽出: 1.0 M HNO₃, 逆抽出後のpH~2

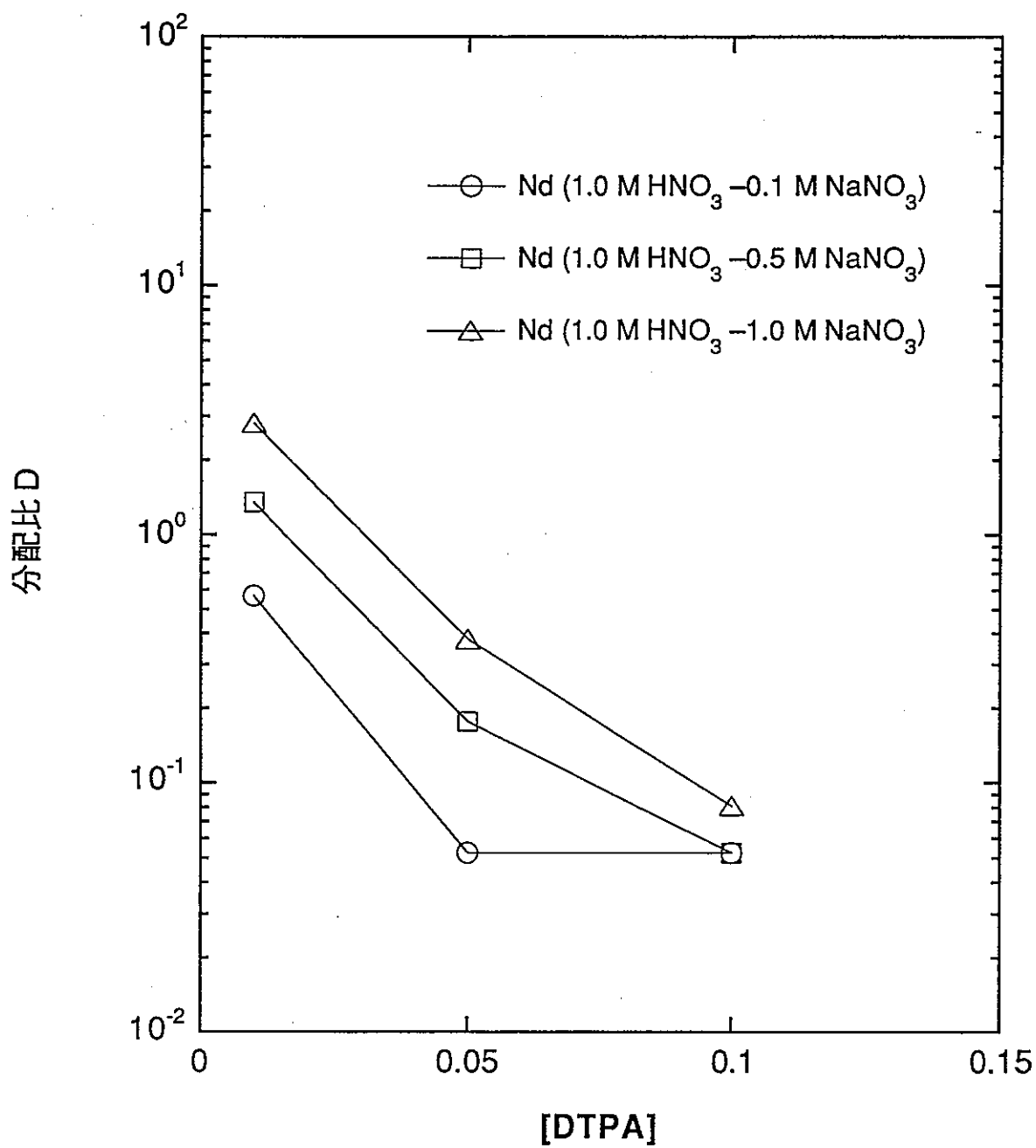


図4-26 NaNO₃-DTPA-ギ酸溶液によるNdの逆抽出のDTPA濃度依存性
抽出: 1.0 M HNO₃, 逆抽出後のpH~2

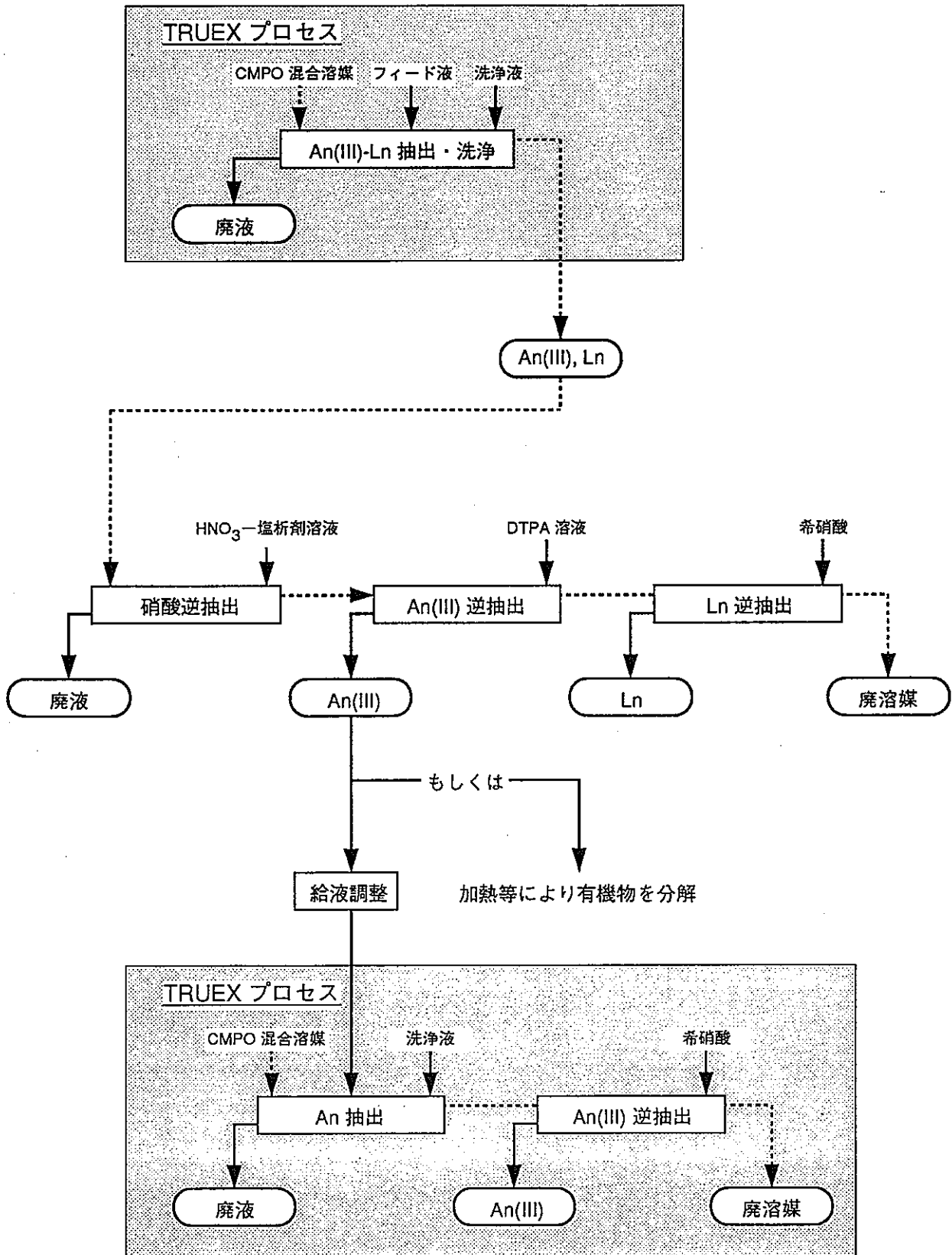


図 5-1 An(III)/Ln 分離プロセスの概念 (1)

(a) 溶媒抽出法で逆抽出時に分離する場合
(reversed TALSPEAK プロセスに対応)

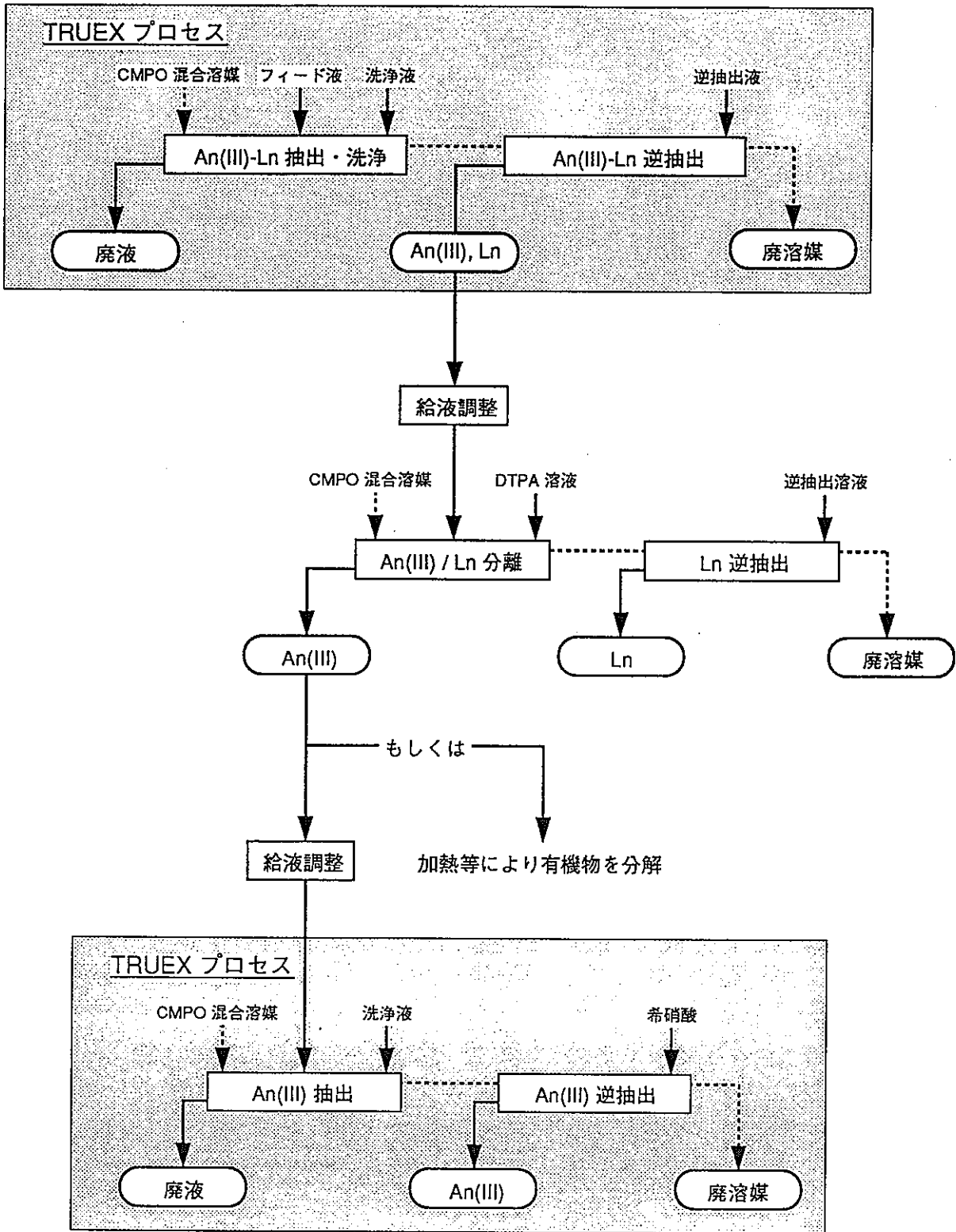


図 5-2 An(III)/Ln 分離プロセスの概念 (2)

(b) 溶媒抽出法で抽出時に分離する場合 (TALSPEAK プロセスに対応)

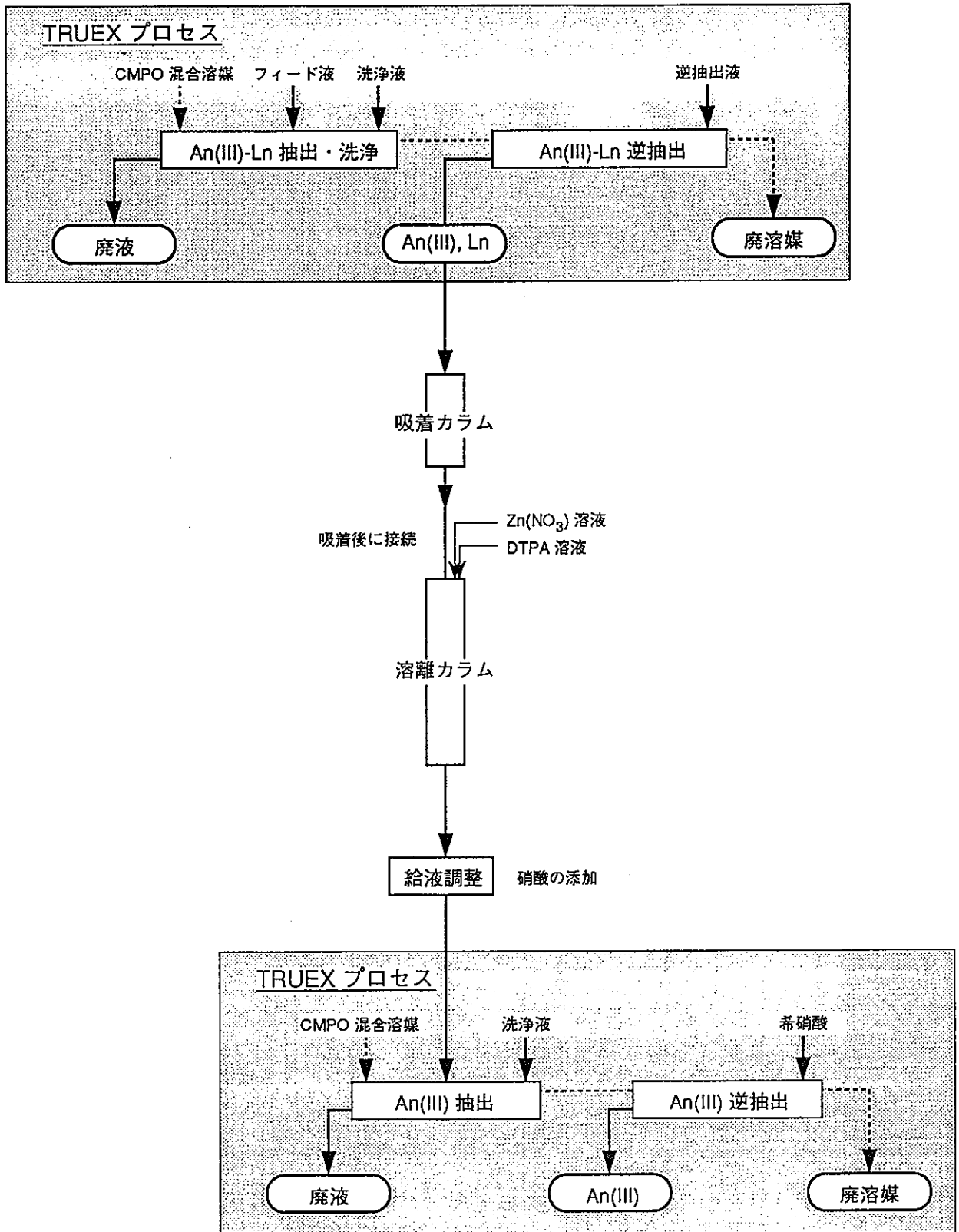


図 5-3 An(III)/Ln 分離プロセスの概念 (3)

(c) イオン交換による場合