

本資料は 2001. 6. 6 日付で登録区分、  
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 (2)

1995年6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

限 定 資 料

PNC TN8410 95-193

1 9 9 5 年 6 月

## 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 (2)



報告者\* 駒 義和, 渡部 雅之, 根本 慎一  
小沢 正基, 岡本 文敏, 田中 康正

### 要 旨

酸化物燃料を前提とした先進的核燃料リサイクルでは、Am を製品として回収し、Cm は冷却保管できる形態にする方針が示され、化学的に類似した性質を有するこれら三価アクチニドとランタニド元素の相互分離技術の重要性が認識されている。これまでに、これらの相互分離技術の開発として、CMPO-TBP 混合溶媒系の溶媒抽出に対して、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) を適用する方法の可能性を確認し、概念的なフローシートを提案した。

本報告では、CMPO 混合溶媒系において、DTPA-塩析剤溶液を用いて三価アクチニドを選択的に逆抽出する工程を中心とした分離プロセスについて検討した。選択的逆抽出工程で主要な分離操作条件である pH、塩析剤 ( $\text{NaNO}_3$ ) 濃度、DTPA 濃度、接触時間の影響を調べた。これらの中では、pH が最も影響の大きな因子であり、pH 2 前後で良い分離が得られることを確認した。分離は錯形成試薬の選択性が支配的であることが分かった。~0.05 M DTPA-~3 M  $\text{NaNO}_3$  のような組成の水溶液が逆抽出液として適当であると考えられる。

また、選択的逆抽出工程において pH を安定化する方策として、装荷溶媒から予め酸を逆抽出する工程を検討した。~0.5 M  $\text{NaNO}_3$  溶液を用いて逆抽出操作を行うことにより、金属を溶媒中に保持したまま酸のみを逆抽出できることを確認した。

以上の結果から、CMPO 混合溶媒系での三価アクチニド/ランタニドの分離はその実現性がかなり高いものと考えられる。

---

\*再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室

## 目 次

1.	はじめに .....	1
2.	目的 .....	2
3.	フローシートの構成 .....	3
3.1	An(III)・Ln 抽出・洗浄工程 .....	3
3.2	硝酸逆抽出工程 .....	3
3.3	An(III) 逆抽出工程 .....	4
3.4	Ln 逆抽出工程 .....	4
4.	試験方法 .....	10
4.1	硝酸逆抽出 .....	10
(1)	Nd 分配比の塩析剤濃度依存性	
(2)	装荷溶媒からの硝酸の逆抽出の確認	
4.2	三価金属の選択的逆抽出 .....	11
5.	結果と考察 .....	17
5.1	硝酸逆抽出 .....	17
(1)	Nd 分配比の塩析剤濃度依存性	
(2)	装荷溶媒からの硝酸の逆抽出の確認	
5.2	三価金属の選択的逆抽出 .....	23
(1)	NaNO <sub>3</sub> 濃度依存性	
(2)	接触時間依存性	
(3)	pH 依存性	
(4)	DTPA 濃度依存性	
(5)	逆抽出操作前後の pH の変化	
6.	おわりに .....	48
	参考文献 .....	49

## 1. はじめに

酸化物燃料を前提とした先進的核燃料リサイクルでは、Am や Cm を燃料物質としてそれぞれの特質に適合した取り扱いをする方針が示されている<sup>1)</sup>。分離プロセスとしては、Am を製品として回収し、Cm は冷却保管できる形態にすることが必要とされ、化学的に類似した性質を有するこれら三価アクチニド（以下、An(III)）とランタニド元素（以下、Ln）の相互分離技術の重要性が認識されている。

これまでに、An(III)/Ln 相互分離の技術開発として、アミノポリ酢酸系試薬を利用した方法の実現性を検討している。前報では、CMPO-TBP 混合溶媒を使用する TRUEX 法に対して、アミノポリ酢酸系試薬（ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA)）を適用する方法の可能性を確認し、概念的なフローシートを提案した<sup>2)</sup>。

本報告では、このフローシートの中で重要な工程である硝酸逆抽出工程と An(III) 選択的逆抽出工程について、実験的にその成立性を評価した結果について述べる。

## 2. 目 的

前報では非常に限定されたデータを基に分離フローシートを提案したが、その実現性を評価するには情報が不足している。そこで、フローシートの概念を整理するとともに、重要な工程である硝酸逆抽出工程と An(III) 選択的逆抽出工程を実験的に評価する作業が必要である。

硝酸逆抽出工程については、溶媒中に金属を保持した状態での硝酸の逆抽出を実験的に確認する。同様に、An(III) 選択的逆抽出工程において相互分離が得られる水溶液条件、特に pH、塩析剤濃度、DTPA 濃度の効果を把握する。

### 3. フローシートの構成

An(Ⅲ)とLnの抽出から相互の分離、回収に至るまでのフローシートの概略を図3-1に示す。溶媒抽出工程は主に以下の4工程から構成される。

- (1) An(Ⅲ)・Ln抽出・洗浄
- (2) 硝酸逆抽出
- (3) An(Ⅲ)逆抽出
- (4) Ln逆抽出

以下、各工程ごとに、それぞれの概要、化学的な成立性を見通し、An(Ⅲ)/Ln分離を実現するために考慮すべき事項等について述べる。

#### 3.1 An(Ⅲ)・Ln抽出・洗浄工程

高酸性溶液からAmやCmを抽出する工程である。以降の工程に影響を与える条件は装荷溶媒中の酸濃度と金属濃度であるが、目的とするAn(Ⅲ)/Ln分離を本質的に阻害するものではない。したがって、FPの除染性や金属の装荷度を中心に運転条件を定めれば良い。

#### 3.2 硝酸逆抽出工程

An(Ⅲ)/Ln分離を行う次工程が本フローシートの中核であり、工程内でpHを $\sim 2$ に調整することが必須である。pHを安定化させるための方策として、

- (1)  $H^+$ を装荷溶媒から予め除去する
- (2) 緩衝剤を使用する
- (3) 酸もしくはアルカリ溶液を工程中で適宜かつ適時に添加することなどが考えられる。

(1)の予備的な硝酸の除去は、溶媒中に存在する硝酸を予め除去することにより、以降の工程に持ち込まれる硝酸量を低減し、pHの変動を最小化するものである。これは、適当な組成の塩析剤溶液を逆抽出液とすることで達成できるものと考えられる。CMPO混合溶媒は、低硝酸濃度領域においてもある程度の濃度の硝酸基が溶液中に存在すると、An(Ⅲ)やLnに対して非常に高い分配比を示す。0.2 M CMPO-1.0 M TBP-NPH混合液を抽出溶媒としたときのAmの分配に対する硝酸および硝酸ナトリウム濃度の影響を計算した例を図3-2に示す。硝酸濃度が0.1以下と低くなっても塩析剤として硝酸ナトリウムを加えることにより、分配比を数100から数1000にまで高めることができる。一方、硝酸の分配を計算すると、図3-3および3-4のようになり、 $< 2 \text{ M NaNO}_3$ の条件では酸を逆抽出できることが分かる。これらのことから、 $< 0.1 \text{ M}$

$\text{HNO}_3$ —0.5~1 M  $\text{NaNO}_3$  のような組成の逆抽出液を用いることで、金属を抽出し、なおかつ硝酸を逆抽出できるものと考えられる。溶媒中の酸濃度は逆抽出液中の塩析剤濃度や工程の段数の設定により調節することができ、0.01 M  $\text{H}^+$  よりも低くすることが十分に可能と思われる。

予備的な酸の除去により、pH 調整が必要な次工程への酸の流入を抑制できると考えられるが、溶媒へのエントレインメントや運転条件の変動により、不必要な酸が流出する可能性もあり、(2) や (3) のような方法を併用することも検討しなければならない。

(2) として挙げた緩衝剤の使用は、化学的に溶液の pH を安定させる方法である。緩衝剤としてはカルボン酸が良く用いられるが、2 前後の pH で使用できる緩衝剤は少なく、種類によっては CMPO 混合溶媒によりかなりの程度で抽出される報告例がある。図 3-5 に塩酸系の例を示す<sup>3)</sup> が、緩衝剤の使用に当たっては、緩衝能力ばかりでなく、その分配挙動の影響も評価する必要がある。また、(1) の手法の実現性いかんによっては不要となる可能性もある。

(3) の方法では工学的に pH を制御することを示したが、その必要性は (1) や (2) の手法を確認してから評価すべきであると思われる。

以上のことから、pH の制御が必要な An(III) 分離工程に対する予備的な処理として、塩析剤溶液により硝酸のみを選択的に逆抽出する工程の実現可能性が高く、緩衝剤や工学的な pH 制御はその成立性を評価した後に検討するものとする。

### 3.3 An(III) 逆抽出工程

DTPA は An(III) と Ln に選択的な錯化剤である。この DTPA と金属間の錯形成と CMPO による金属抽出とは、金属の二相間の移動について競合する反応である。この工程では、pH や化学種の濃度を適当に調整することで An(III) と Ln を分離する。

この工程では以下に示す種々のパラメータを考慮してプロセス条件を設定しなければならない。

- ・ 水相 (pH (酸濃度), DTPA 濃度, 塩析剤濃度)
- ・ 有機相 (酸濃度, 金属濃度)
- ・ 温度
- ・ 接触時間

これらは相互に相関するものが多いが、特に分離に大きな影響を与えると考えられるのは、水相すなわち逆抽出液の組成である。

供給液中に微量含まれる Pu は、この工程でかなり除去できるものと考えられる。

### 3.4 Ln 逆抽出工程

溶媒中に残留する Ln を逆抽出する工程である。溶媒中の酸は既に除去されているため、0.1 M 以下の濃度の希硝酸溶液により容易に逆抽出できるものと考えられる。工程に必要な段数も少なくできるであろう。



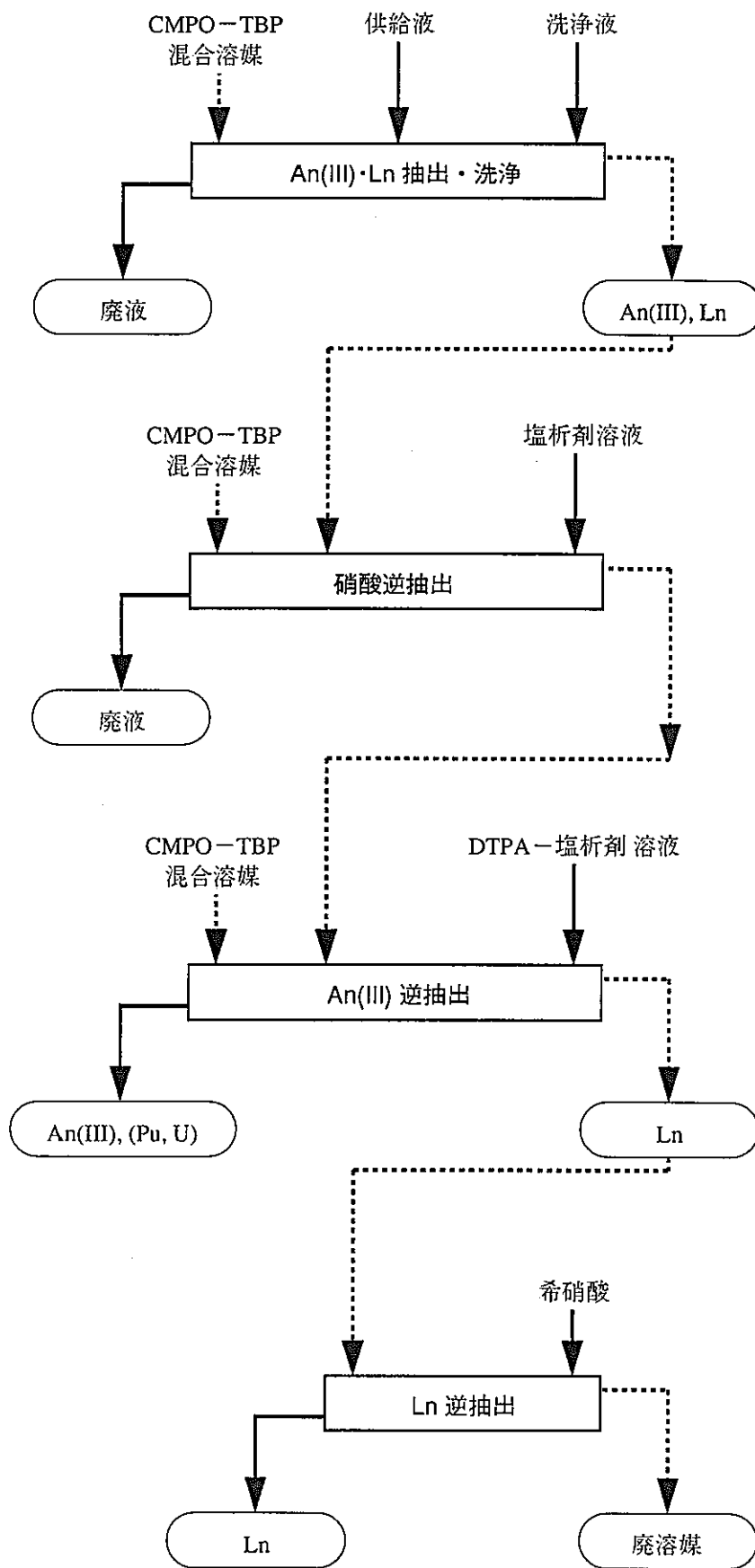


図 3-1 An(III)/Ln 分離の概念的なフローシート

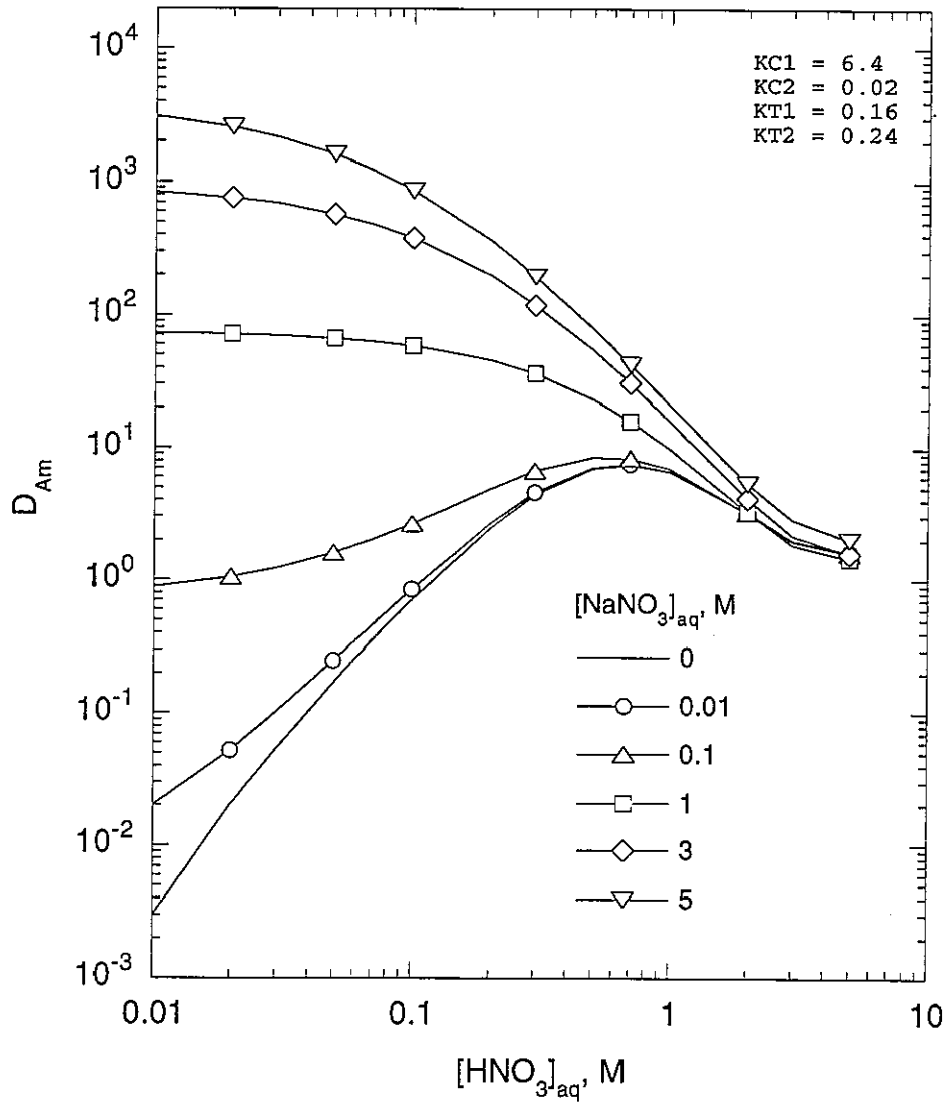


図 3-2  $HNO_3-NaNO_3$  溶液系での  $Am$  の抽出 (計算値)

抽出溶媒：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-NPH

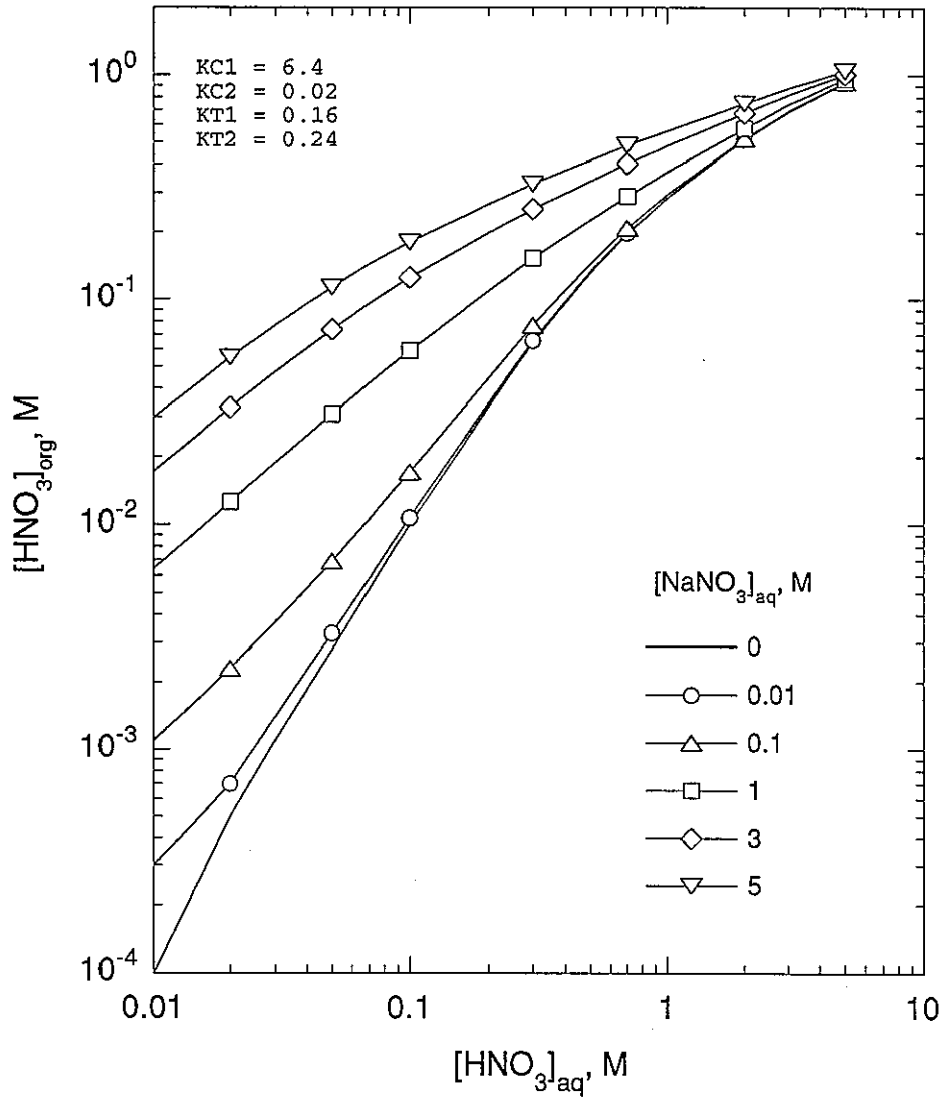


図 3-3  $HNO_3-NaNO_3$  溶液系での硝酸の分配 (計算値)

抽出溶媒：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-NPH

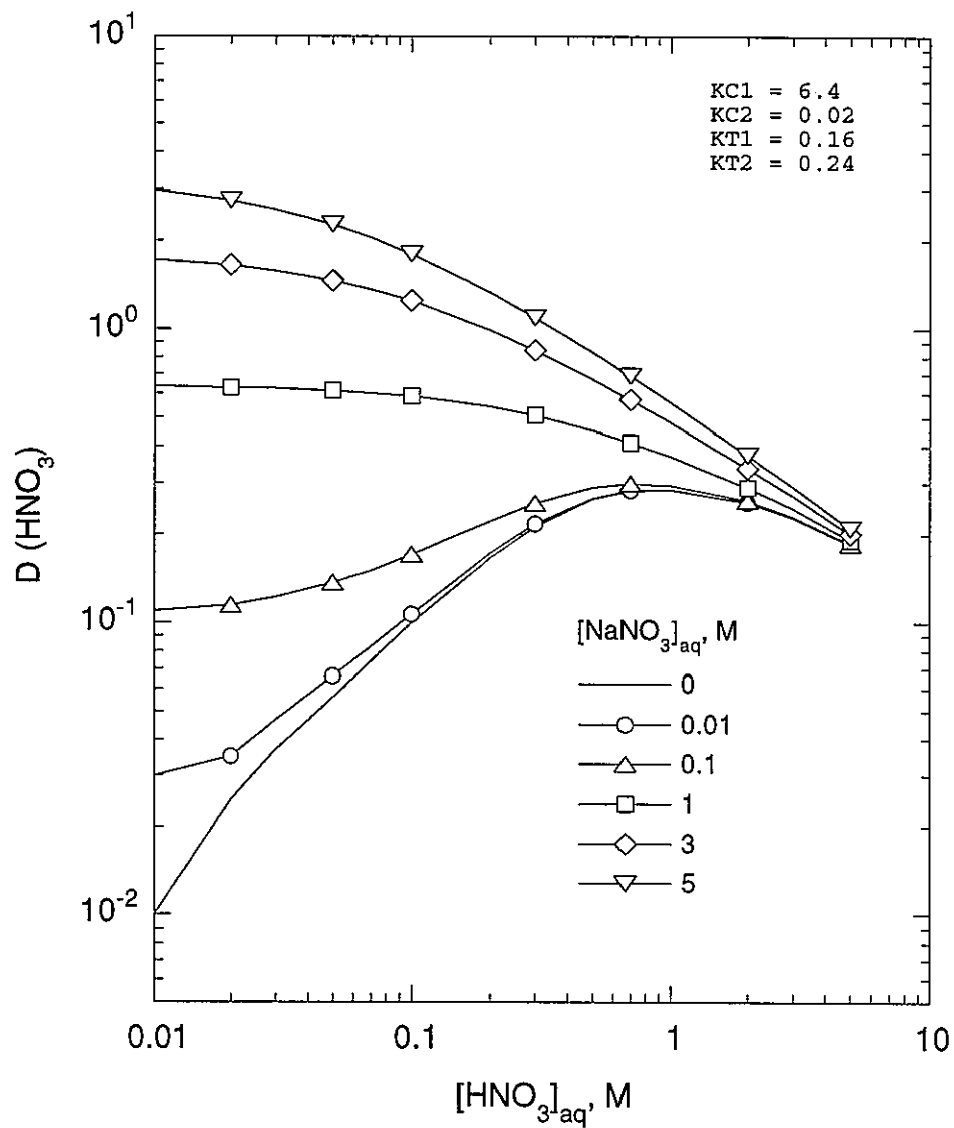


図 3-4  $HNO_3-NaNO_3$  溶液系での硝酸の分配比 (計算値)

抽出溶媒：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-NPH

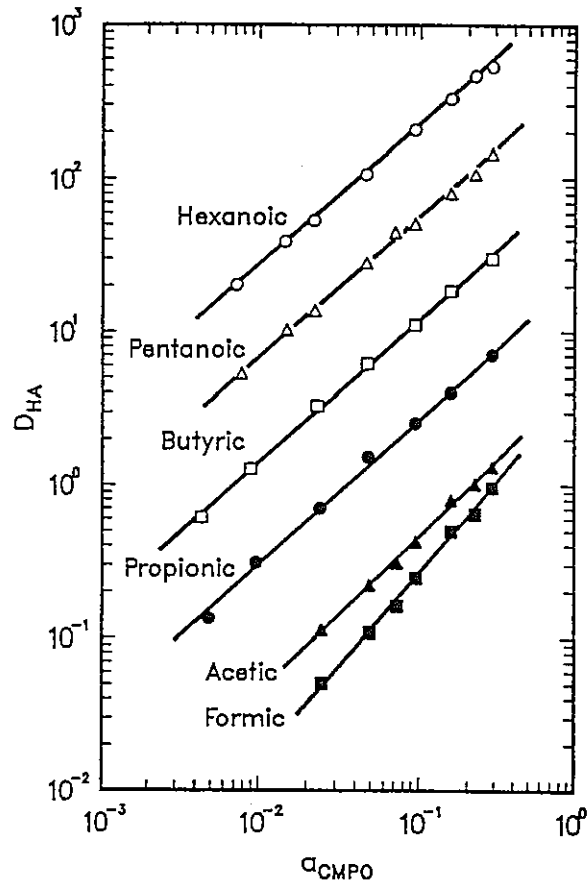


Figure 2.

Distribution ratio of monocarboxylic acids at 25°C as a function of the activity of  $\overline{CMPO}$ . The aqueous phase is initially 0.001 M acid/0.90 M NaCl/0.10 M HCl.

図 3-5 塩酸系におけるカルボン酸の抽出<sup>3)</sup>

(水溶液：0.001 M 酸 - 0.90 M NaCl - 0.10 M HCl)

## 4. 試験方法

前述したフローシートの考え方に基づき、以下に示す工程に関する試験を行った。

- ・抽出・洗浄工程の装荷溶媒からの硝酸逆抽出
- ・硝酸逆抽出工程の装荷溶媒からの三価金属の選択的逆抽出

### 4.1 硝酸逆抽出

抽出・洗浄工程で An(III) や Ln を抽出した装荷溶媒を想定し、硝酸のみを選択的に逆抽出できることを確認するため、以下の試験を行った。すべての操作はバッチ法により行った。

- ・ NaNO<sub>3</sub> 溶液からの Nd の分配比を測定した。NaNO<sub>3</sub> 濃度をパラメータとした。
- ・ 3 M HNO<sub>3</sub> 溶液から Nd を抽出した溶媒を調製し、これと NaNO<sub>3</sub> 溶液を接触して Nd の分配比と水相中の酸濃度を測定した。逆抽出操作は向流多段操作を想定して繰り返し行った。

#### (1) Nd 分配比の塩析剤濃度依存性

硝酸を逆抽出する際には、装荷溶媒中に Ln 元素を保持しておく必要がある。有効な塩析剤濃度を把握するため、NaNO<sub>3</sub> 溶液からの Nd の分配比を測定した。試験フローを図 4-1 に示す。

希硝酸 (~0.01 M) で洗浄した 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane 溶媒 (以後、CMPO 混合溶媒) と、0.01 M Nd-x M NaNO<sub>3</sub> (x = 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0) 溶液をそれぞれ 15 mL づつ加え、JAKE & KUNKEL 製の IKA-VIBRAX-VXR 振とう器を用いて 25 °C で 5 分間振とうした。ヤマト科学製の Lo-Temp Chamber IN-61 型恒温槽を用いて一定温度で行った。日立工機 (株) 製の CT-4D 型遠心分離器により分相し、マイクロピペットを用いて有機相及び水相試料を採取した。分相時間は 3 分とした。各相の Nd 濃度を島津製作所 (株) 製の ICPS 1000-II 型高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置により測定し、各 NaNO<sub>3</sub> 濃度における Nd の分配比を求めた。

#### (2) 装荷溶媒からの硝酸の逆抽出の確認

(1) の試験の結果から逆抽出液の NaNO<sub>3</sub> 濃度を決定することができる。この逆抽出液を用いて、酸を含んだ装荷溶媒に Ln 元素を保持した状態で硝酸の選択的な逆抽出が可能であるかを確認するため、バッチ操作による逆抽出を繰り返して Nd 分配比と pH の変化を調べた。抽出・洗浄工程から排出される装荷溶媒を模擬し、Nd と酸を含む溶媒を調製し、これと NaNO<sub>3</sub> 溶液を 6 回接触させることにより行った。試験フローを図 4-2 に示す。

CMPO 混合溶媒と 3.0 M HNO<sub>3</sub> 溶液を 2 回接触させた後、この溶媒と 0.01 M Nd-3.0 M HNO<sub>3</sub> 溶液をそれぞれ 50 mL ずつ混合し、25 °C で 5 分間振とうすることにより装荷溶媒を調製した。

逆抽出液は酸濃度を調整しないもの (pH ~5.5) と 0.01 M HNO<sub>3</sub> に調整したものを 2 種類用意した。調製した装荷溶媒と NaNO<sub>3</sub> (x=0, 0.01 M) 溶液をそれぞれ 15 mL ずつ加え、5 分間 25 °C で振とうした。遠心分離器により分相した後、各相を採取し、有機相については、同組成の逆抽出液と繰り返し接触させた。この逆抽出操作を 6 回行った。使用した機器は (1) と同様である。

逆抽出操作の前後の pH を東京硝子器械 (株) 製の pH 82 型の pH メーターにより測定した。また、各逆抽出操作後の水相中の Nd 濃度と最終的に得られた有機相中の Nd 濃度を測定し、Nd の分配比を求めた。5 回目までの逆抽出後の分配比は、水相中の Nd 濃度の差分から有機相中の Nd 濃度を算出して求めた。

#### 4.2 三価金属の選択的逆抽出

DTPA-塩析剤溶液による逆抽出で分離を決定する様々なパラメータの影響を調べるため、装荷溶媒から逆抽出する際の分配比を測定した。本試験では、影響を与える主な因子として以下の 4 項目を対象とした。

- 1) 塩析剤 (NaNO<sub>3</sub>) 濃度
- 2) 接触時間
- 3) pH
- 4) DTPA 濃度

基本的な試験操作フローを図 4-3 に示すが、二相の接触、分相等の操作は前述と同様である。コールドで行うため、Am や Cm の挙動を何らかの方法で模擬することが必要であるが、DTPA との安定度定数を考慮すると、Dy と Am は二相間の分配において良く似た挙動を示すものと考えられる。よって、本試験では Dy で Am を模擬できるものとして行った。

CMPO 混合溶媒は希硝酸 (~0.01 M) で洗浄したものを用いた。Dy、Eu、Nd、Ce をそれぞれ 0.0025 M 含む 1.0 M NaNO<sub>3</sub> 溶液を同量混合して装荷溶媒を調製した。

逆抽出液は pH を調整した DTPA-塩析剤混合溶液であるが、DTPA は調製操作の容易さから、Na 型水溶液 (比重 1.304, 40 % DTPA) を用いた。DTPA 濃度は 0.01 ~ 0.1 の範囲で、また、NaNO<sub>3</sub> 濃度は 0.1 ~ 7.0、pH は 1.0 ~ 3.0 と変化させた。pH は 3 M HNO<sub>3</sub> 溶液を添加することにより調整した。東京硝子器械 (株) 製の pH 82 型の pH メーターもしくは東亜電波工業 (株) 製の HM-60V 型滴定装置を使用した。しゅう酸塩 (pH 1.68) とフタル酸 (pH 4.01) を用いて校正を行い、最終的に pH を測定した。

装荷溶媒と DTPA-塩析剤混合溶液をそれぞれ 15 mL ずつ混合し、25 °C で 1 ~ 60 分間振と

うした。遠心分離器により分相した後、各相を採取し、各 Ln 元素濃度を測定して分配比を求めた。また、水相サンプルについては、逆抽出前後の pH を測定した。

試験パラメータを表 41 に示す。



表 4-1 DTPA-塩析剤溶液による三価金属の選択的逆抽出に関する試験のパラメータ

逆抽出液			振とう時間, M	備考	
DTPA 濃度, M	pH	NaNO <sub>3</sub> 濃度, M			
0.01	1.8	3	30		
	2.0	0.1, 0.5, 1, 3			
	2.2	3			
0.02	1.8	3	30		
	2.0	0.5, 1, 3, 4			
	2.2	3			
0.05	1.0	0.1, 0.5, 1, 2, 3	30		
	1.5	0.5, 1, 2, 3, 4	30		
	1.8	1, 2, 3, 4, 5	30		
	1.9	3	30		
	2.0	1	1, 3, 5, 10, 20, 30, 60		
		2	30		
		3	30	2 回	
		4	30		
		5	1, 3, 5, 10, 20, 30, 60		
	2.1	3	30		
	2.2	1, 2, 3, 4, 5	30	3 M NaNO <sub>3</sub> は 2 回	
	2.5	2, 3, 4, 5, 6	30		
	3.0	3, 4, 5, 6, 7	30		
0.1	1.8	3	30		
	2.0	2, 3, 4, 6			
	2.2	3			

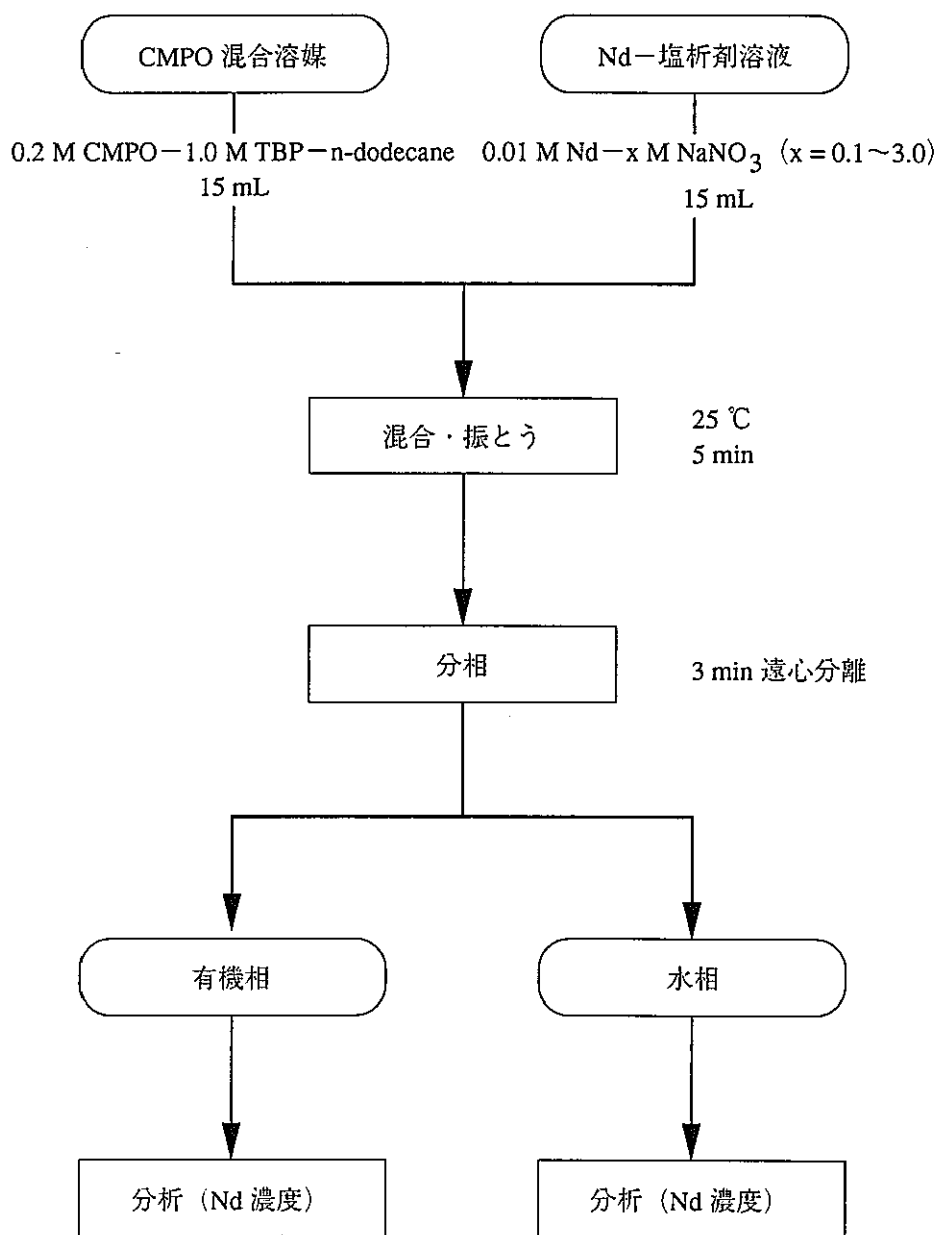


図 4-1 Nd 分配比の塩析剤濃度依存性に関する試験のフロー

装荷溶媒調製

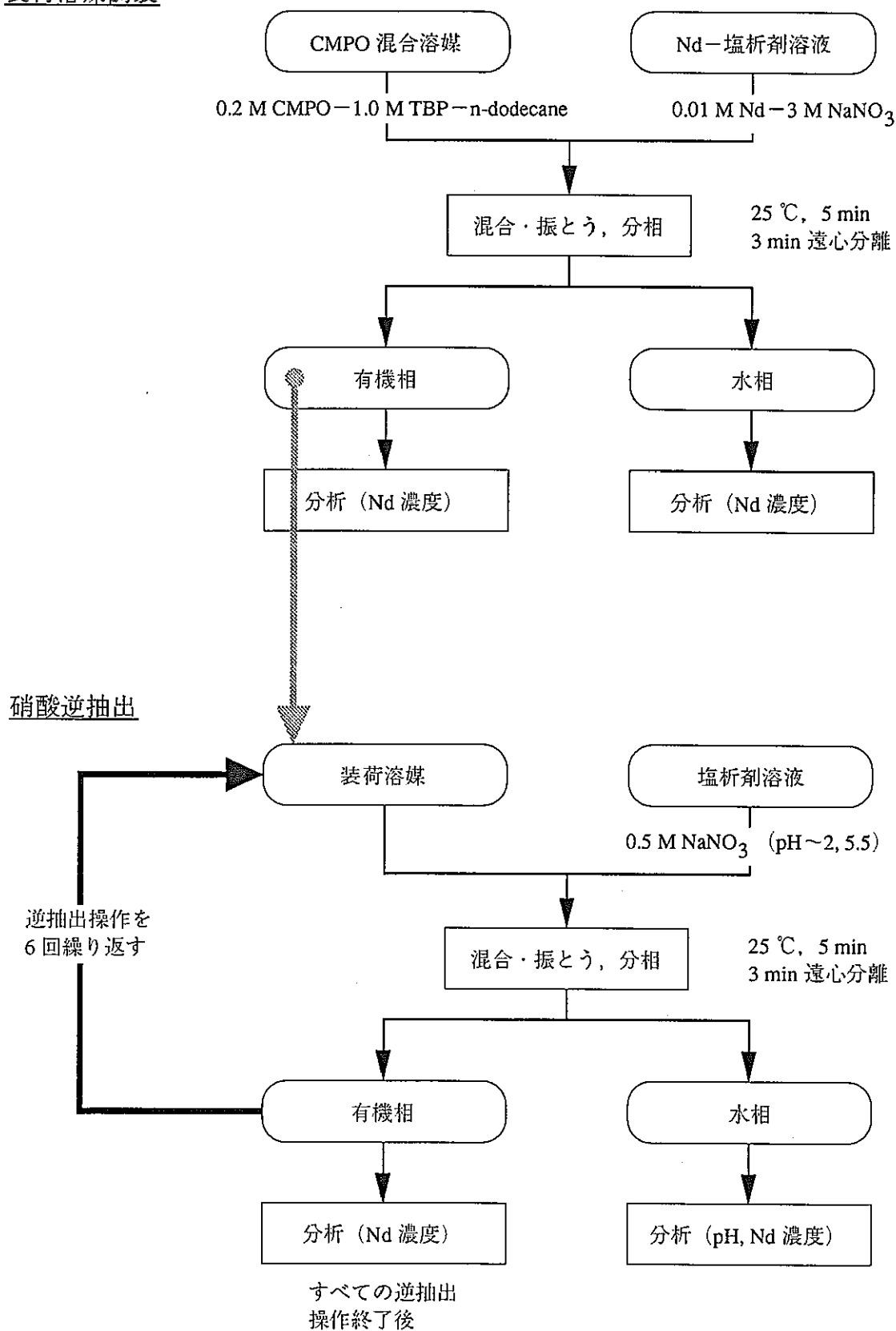
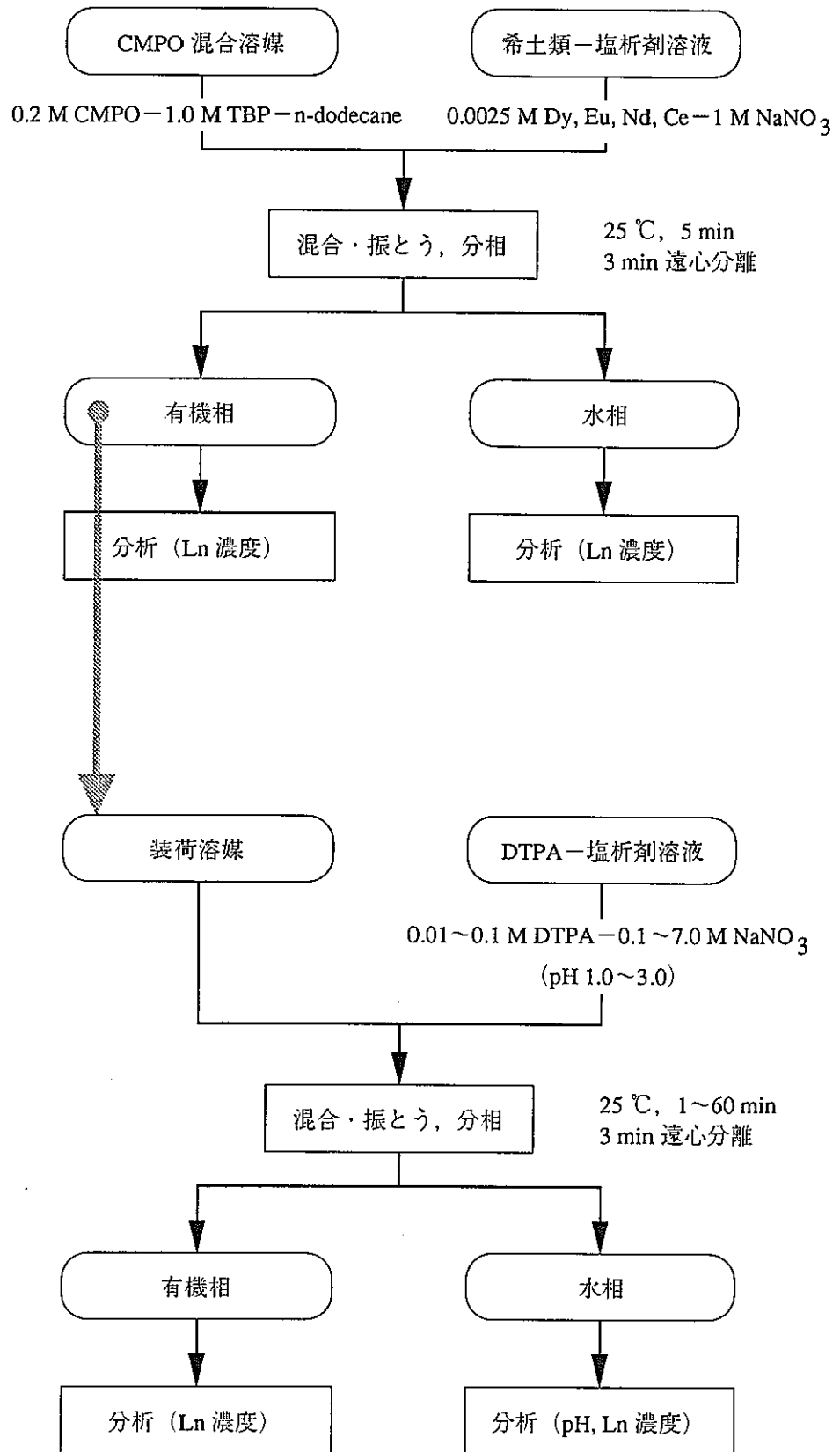


図 4-2 装荷溶媒からの硝酸逆抽出の確認試験のフロー

装荷溶媒調製



希土類選択逆抽出

図 4-3 装荷溶媒からの希土類の選択的逆抽出に関する試験のフロー

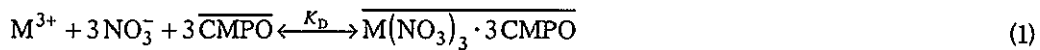
## 5. 結果と考察

### 5.1 硝酸逆抽出

#### (1) Nd 分配比の塩析剤濃度依存性

塩析剤として  $\text{NaNO}_3$  を用いたときの Nd 分配比の塩析剤濃度に対する変化を調べた。抽出前の水溶液の pH は 5 前後であった。結果を図 5-1 に示す。また、分析結果を次項のものと併せて表 5-1 に示す。

Nd の分配比は  $\text{NaNO}_3$  濃度とともに増加するが、(1) 式に表される抽出反応から分かるように、硝酸基の存在の効果である。



0.5 M で約 10 の分配比を示しているが、これは硝酸溶液では 1 M 以上の酸濃度で到達する値であり、抽出時に酸との競合が少ない方が効率的に抽出できることが分かる。また、2 M  $\text{NaNO}_3$  を超えると、分配比は 1000 にも達する。高濃度の酸性溶液では達し得ない値である。

工程を設計する際に、Nd を溶媒中に保持した状態で硝酸を逆抽出する目的に対して、 $\text{NaNO}_3$  濃度を適切に設定する必要がある。Nd の抽出を満足するには、上述の結果から  $\geq 0.5$  M  $\text{NaNO}_3$  溶液が適当であると考えられる。一方、硝酸の分配比は図 3-2 から読み取れるように、2 M 以下でないと 1 を下回らず、向流多段抽出操作において硝酸の逆抽出を効率良く行うには、 $\leq 1$  M  $\text{NaNO}_3$  としなければならない。

廃液処理の観点からは、塩析剤として投入する Na 量をできるだけ少なくすることが望まれる。酸と Nd の分配から導かれる範囲と考えあわせ、硝酸を逆抽出する工程で供給する溶液の  $\text{NaNO}_3$  濃度は、0.5 M が適していると判断し、次項の試験をこの濃度で行った。

#### (2) 装荷溶媒からの硝酸の逆抽出の確認

0.5 M  $\text{NaNO}_3$  溶液を用いた向流多段抽出工程を模擬し、Nd を装荷した溶媒に繰り返し逆抽出操作を行い、逆抽出回数に対する逆抽出後の pH および Nd の分配比の変化の様子について調べた。逆抽出液として pH $\sim$ 5.5 と $\sim$ 2.0 の溶液を用いて比較した。試験の結果を図 5-2 および 5-3 に示す。

図 5-2 に逆抽出回数と pH の関係を示した。pH は逆抽出回数ともに増加していくことが分かる。これは、逆抽出を重ねるに伴い、装荷溶媒中の酸が確実に減少していることを表すものである。0.01 M  $\text{HNO}_3$  とした pH $\sim$ 2 の逆抽出液では、4 回目の逆抽出以降は pH の変化が小さくなり、pH の値は逆抽出液の pH に近づいている。有機相-水相間の酸の移動がなくなり、平衡に近づいていることが分かる。pH $\sim$ 5.5 の溶液では、6 回の逆抽出後においても pH

は単調に増加する傾向を示しているが、pH ~2.0 の場合と同様に、さらに逆抽出操作を行うことにより、一定の pH の値に近づいていくものと考えられる。

図 5-3 には Nd の分配比の変化を示した。分配比は 4 回の逆抽出まで減少するが以後はほぼ一定の値となっている。分配比の値は 12 程度であり、装荷溶媒中に Nd を保持することが十分に可能であると考えられる。また、pH が高い逆抽出液で分配比も高くなっているが、逆抽出液の組成に影響するほどではない。

以上のことから、0.5 M NaNO<sub>3</sub> 溶液を逆抽出液とすることにより、Ln 元素を装荷溶媒中に保持したまま、硝酸のみを逆抽出することが可能であることを確認することができた。次の工程である DTPA を使用した An(III)/Ln 元素分離工程では、pH を 2 前後で制御するものと考えられるが、この工程内で、できるだけ酸の移動がないこと、つまり水相と有機相の酸濃度が平衡状態であることが望まれる。また、pH をあまり高くすると分相への悪影響が懸念される。したがって、硝酸の逆抽出溶液としては、0.5 M NaNO<sub>3</sub>-0.01 M HNO<sub>3</sub> 溶液が妥当であると考えられる。

表 5-1 硝酸逆抽出に関する試験で発生した試料の分析結果

(1) Nd 分配比の塩析剤濃度依存性

NaNO <sub>3</sub>		原液			抽出後水溶液			抽出後有機相		D <sub>Nd</sub>
		ppm	M	pH	Nd ppm	M	pH	Nd, ppm	D <sub>Nd</sub>	
1500	0.065	1100	0.0076	4.91	750	0.0052	4.41	415	0.55	
4400	0.191	1100	0.0076	5.16	230	0.0016	4.41	771	3.3	
12000	0.522	1200	0.0083	5.08	53	0.0004	4.88	920	17	
22000	0.957	1400	0.0097	5.21	15	0.0001	4.89	1050	70	
45000	1.957	1300	0.009	5.09	1.7	1E-05	4.61	1050	610	
69000	3.001	1300	0.009	5.05	0.7	5E-06	4.74	1110	1500	

(2) 装荷溶媒からの硝酸の逆抽出の確認

逆抽出回数	0.5 M NaNO <sub>3</sub>						0.5 M NaNO <sub>3</sub> - 0.01 M HNO <sub>3</sub>							
	pH	HNO <sub>3</sub>	Na		Nd, ppm		D <sub>Nd</sub>	pH	HNO <sub>3</sub>	Na		Nd, ppm		D <sub>Nd</sub>
抽出時	5.48		ppm	M	aq	org	29	1.96	0.011	ppm	M	aq	org	29
1	0.55	0.515	10000	0.435	44	1300	24	0.52	0.555	11000	0.4785	44	1300	20
2	0.91	0.157			52	1248	18	0.88	0.16			60	1240	17
3	1.32	0.047			64	1184	14	1.27	0.052			68	1172	13
4	1.84				75	1109	13	1.63				79	1093	12
5	2.42				76	1033	13	1.84				82	1011	11
6	2.99				73	960	12	1.92				79	932	12
					66	850						74	900	

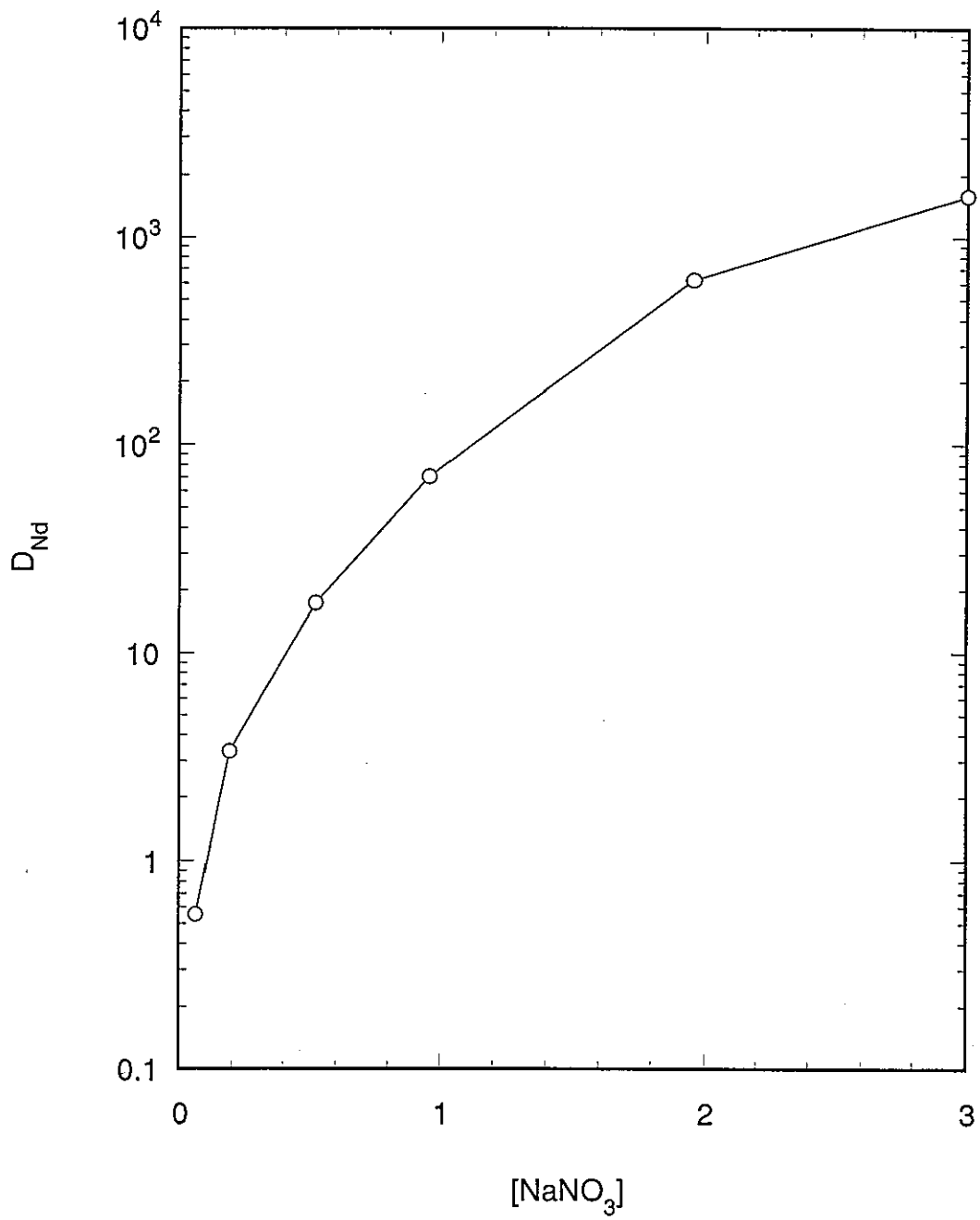


図 5-1 Nd の分配比の  $[NaNO_3]$  濃度依存性



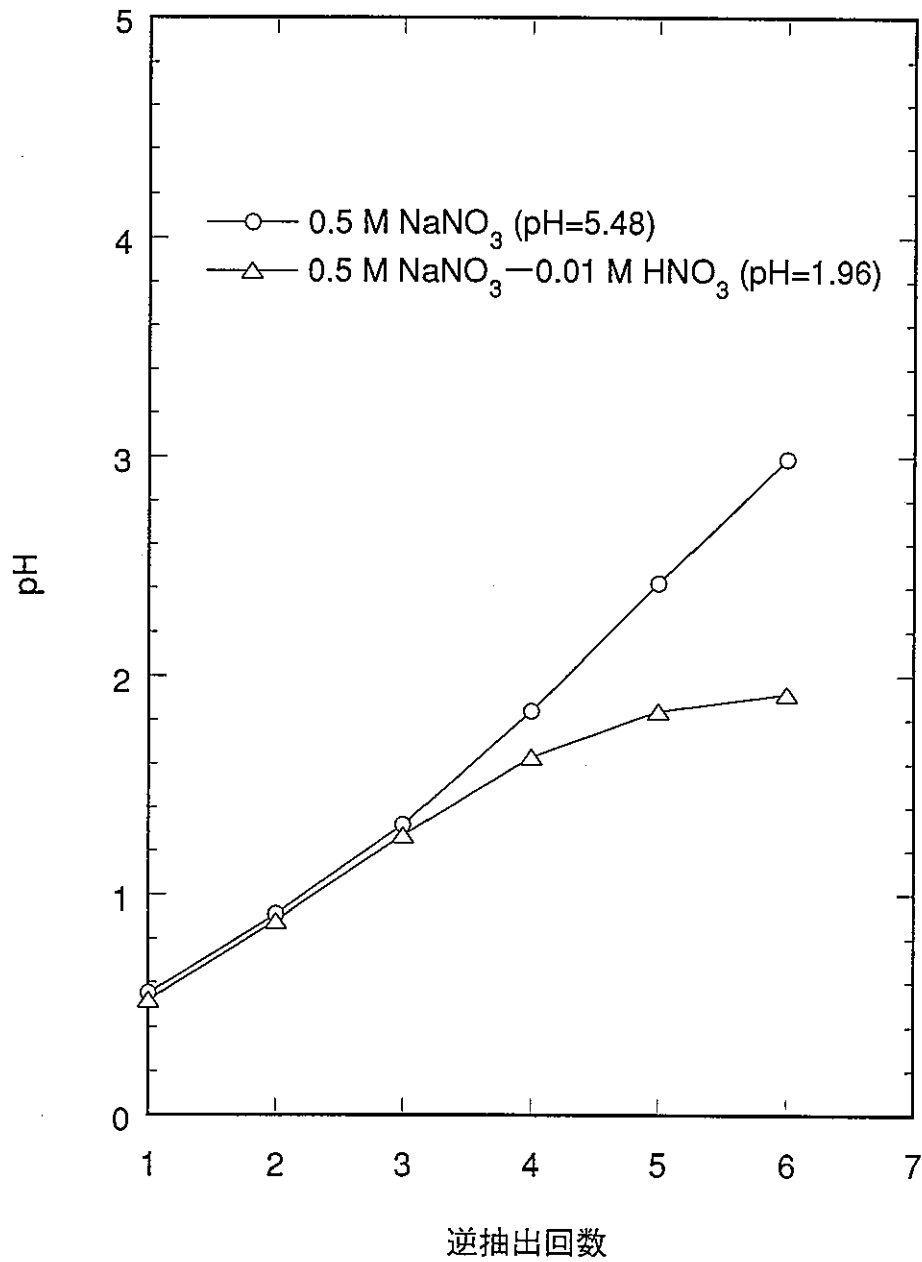


図 5-2 NaNO<sub>3</sub> 溶液による逆抽出での pH の変化

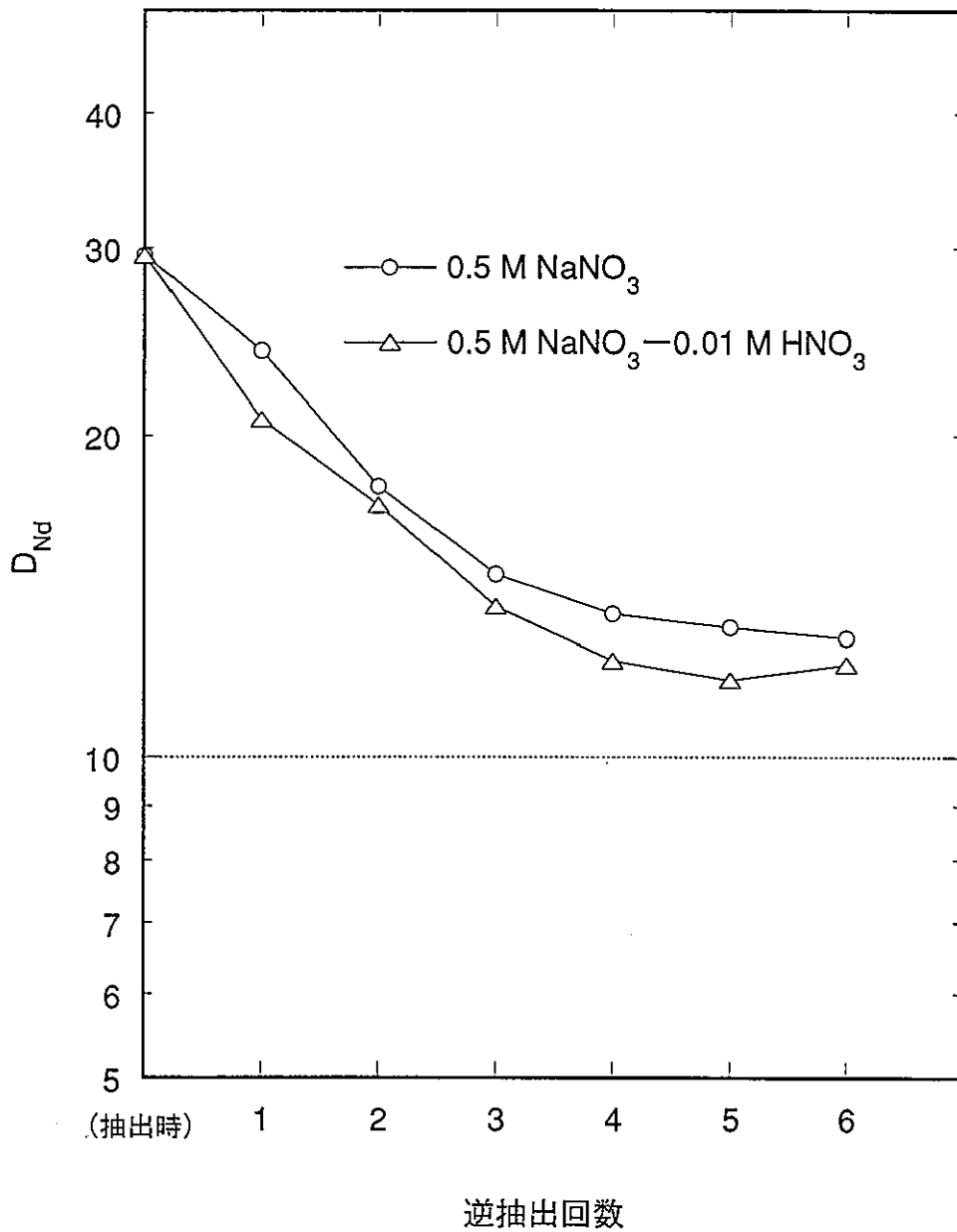


図 5-3 NaNO<sub>3</sub> 溶液による逆抽出での Nd の分配比の変化

## 5.2 三価金属の選択的逆抽出

今回の試験で対象としたパラメータごとに以下に述べる。各試料の分析結果は表 5-2 にまとめて示す。

(1)  $\text{NaNO}_3$  濃度依存性

0.05 M DTPA-x M  $\text{NaNO}_3$  溶液 (pH = 2.0) を逆抽出液として、Ln 元素 (Dy, Eu, Nd, Ce) の分配比を求めた。振とう時間は TALSPEAK 法の報告<sup>4)</sup> を参考に 30 min とした。逆抽出操作前後の pH の変化はほぼ  $\pm 0.1$  の範囲内にあった。 $\text{NaNO}_3$  濃度に対して分配比をプロットした結果を図 5-4 に示す。

DTPA が共存する条件においても、 $\text{NaNO}_3$  濃度が増加するにつれて各元素の分配比が増加する。また、元素間で分配比に有意な差が認められ、分配比は DTPA 錯体の安定度定数の大きなものほど小さくなる傾向がある。Ce や Nd の抽出性が高く、相対的に質量の大きな Eu や Dy は分配比が低くなっている。

三価の金属は (2) 式の反応のように錯形成し、(1) 式の抽出反応と競合しながら金属を水相側に逆抽出する。



このとき、錯体の安定度定数  $K_c$  が大きいものが優先的に錯形成し、結果として分配比が小さくなる。

Am の DTPA との安定度定数の値は Dy に近く、同様の分配傾向を示すものと考えられる。したがって、An(III) と Ln 元素、特に Ce や Nd 等の比較的軽い Ln 元素の間では、分配比に十分な差があるため、An(III) と Ln 元素の粗分離は十分に可能と考えられる。

Am と Cm を回収する上での必要条件としては、An(III) の純度 (希土類の除去率) よりも回収率を高く保つことが優先される。すなわち、分離工程としては、An(III) が溶媒に残留し、次工程にリークすることを避けなければならない。図 5-4 に示した 0.05 M DTPA、pH = 2.0 という条件では、Dy が An(III) と同じ挙動を示すものと仮定すると、Eu の分配比が 1 あるいはそれ以下になる程度が好ましいと考えられ、塩析剤濃度は 4 M 以下が妥当であろう。

選択性が錯形成のみに依存する場合には、分離係数  $K_s$  は一般に錯生成の安定度定数を用いて、

$$K_s = \frac{K_{D_1}}{K_{D_2}} = \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} \quad (3)$$

のように表される。安定度定数の比と実験から求めた分離係数を比較することにより、分離に寄与する因子を推定することができる。表 5-3 に、An(III) と Ln の安定度定数と、Dy および Am に対する比をまとめた。

表 5-2 三価金属の選択的逆抽出に関する試験で発生した試料の分析結果

pH	ΔpH	DTPA 濃度, M	振とう時間, min	NaNO <sub>3</sub> , M	Ce			Nd			Eu			Dy		
					濃度, ppm		分配比	濃度, ppm		分配比	濃度, ppm		分配比	濃度, ppm		分配比
					水相	有機相		水相	有機相		水相	有機相		水相	有機相	
1.98	-0.12	0.05	30	1	31	300	9.6	150	200	1.3	320	60	0.18	360	20	0.055
1.93	-0.05	0.05	30	2	10	300	30	73	270	3.6	260	120	0.46	340	40	0.11
1.98	-0.02	0.05	30	3	6	310	51	48	290	6.0	220	150	0.68	320	50	0.15
2.01	0.03	0.05	30	4	3	290	96	30	280	9.3	180	180	1.0	300	70	0.23
2.03	0.07	0.05	30	5	3	290	96	19	300	15	130	230	1.7	260	110	0.42
1.92	-0.10	0.05	1	1	23	320	13	120	220	1.8	300	70	0.23	350	20	0.057
1.92	-0.11	0.05	3	1	24	280	11	120	200	1.6	310	70	0.22	370	20	0.054
1.91	-0.11	0.05	5	1	25	300	12	120	210	1.7	310	60	0.19	360	20	0.055
1.91	-0.12	0.05	10	1	27	300	11	130	200	1.5	320	60	0.18	350	20	0.057
1.89	-0.13	0.05	20	1	31	300	9.6	140	190	1.3	320	50	0.15	350	20	0.057
1.89	-0.12	0.05	60	1	35	310	8.8	150	190	1.2	320	50	0.15	350	10	0.028
2.05	0.09	0.05	1	5	4	270	67	15	270	18	120	210	1.7	250	110	0.44
2.05	0.09	0.05	3	5	4	250	62	15	250	16	120	190	1.5	240	100	0.41
2.05	0.08	0.05	5	5	4	230	57	16	240	15	130	180	1.3	250	90	0.36
2.03	0.08	0.05	10	5	4	250	62	17	250	14	130	190	1.4	250	90	0.36
2.03	0.06	0.05	20	5	4	200	50	20	250	12	150	170	1.1	260	80	0.30
2.01	0.05	0.05	60	5	5	280	56	27	270	10	160	180	1.1	270	80	0.29
1.68	0.01	0.05	30	1	7	313	44	16	335	20	100	247	2.4	210	132	0.62
1.71	0.08	0.05	30	2	4	346	86	9	386	42	45	340	7.5	150	227	1.5
1.71	0.12	0.05	30	3	2	320	160	5	320	64	34	320	9.4	150	230	1.5
1.66	0.16	0.05	30	4	1	310	310	2	330	160	16	310	19	76	270	3.5
1.77	0.19	0.05	30	5	2	340	170	2	359	170	13	352	27	69	314	4.5
1.95	-0.12	0.05	30	1	23	312	13	130	236	1.8	310	70.2	0.22	350	21.3	0.060
1.93	-0.09	0.05	30	2	7	318	45	64	287	4.4	260	107	0.41	340	35.4	0.10
1.96	-0.04	0.05	30	3	4	310	77	41	296	7.2	210	170	0.80	310	63.8	0.20
1.98	0.02	0.05	30	4	1	320	320	21	342	16	160	216	1.3	240	98.7	0.41
1.99	0.04	0.05	30	5	2	350	170	15	352	23	120	256	2.1	210	134	0.63
1.34	0.11	0.05	30	0.5	8.67	330	38	11.1	340	30	31.9	350	10	93.7	280	2.9
1.43	0.14	0.05	30	1	2.71	320	110	4.66	320	68	21.4	330	15	77.7	280	3.6
1.49	0.21	0.05	30	2	2	340	170	2	340	170	10.1	380	37	44	330	7.5
1.52	0.25	0.05	30	3	2	300	150	2	310	150	4.82	340	70	26	320	12
1.56	0.33	0.05	30	4	2	300	150	2	310	150	2.33	340	140	19.1	310	16
2.15	-0.16	0.05	30	2	30.2	280	9.2	188	140	0.74	335	28	0.083	348	7	0.020
2.18	-0.12	0.05	30	3	14.2	310	21	128	200	1.5	309	53	0.17	344	13	0.037
2.18	-0.08	0.05	30	4	9.8	330	33	91.5	250	2.7	275	84	0.30	323	24	0.074
2.22	-0.03	0.05	30	5	5.2	360	69	64.9	290	4.4	249	130	0.52	321	36	0.11
2.24	0.02	0.05	30	6	2.9	330	110	40.4	290	7.1	210	160	0.76	311	50	0.16
1.15	0.09	0.05	30	0.1	25	310	12	31	340	10	43	330	7.6	94	290	3.0
1.19	0.13	0.05	30	0.5	8	340	42	9	360	40	16	380	23	40	360	9.0
1.25	0.19	0.05	30	1	2	350	170	3	380	120	6	400	66	20	390	19
1.34	0.28	0.05	30	2	2	360	180	2	390	190	2	410	200	12	400	33
1.38	0.33	0.05	30	3	2	340	170	2	360	180	2	380	190	5	390	78
2.56	-0.48	0.05	30	3	160	180	1.1	310	30	0.096	370	4	0.010	370	4	0.010
2.55	-0.45	0.05	30	4	86	260	3.0	280	68	0.24	360	10	0.027	370	4	0.010
2.58	-0.41	0.05	30	5	59	290	4.9	250	100	0.40	330	16	0.048	350	4	0.011
2.61	-0.37	0.05	30	6	36	320	8.8	300	150	0.75	320	27	0.084	350	7	0.020
2.62	-0.33	0.05	30	7	20	340	17	150	210	1.4	310	48	0.15	340	11	0.032
1.76	-0.39	0.01	30	0.1	151	211	1.3	224	151	0.67	342	44.3	0.12	369	14.3	0.038
1.87	-0.30	0.01	30	0.5	29.6	343	11	90.8	295	3.2	271	125	0.46	341	41.3	0.12
1.95	-0.24	0.01	30	1	8	370	46	47.6	349	7.3	213	174	0.81	313	64.1	0.20
2.10	-0.05	0.01	30	3	2	377	180	15.9	389	24	140	265	1.8	247	123	0.49
1.88	-0.28	0.02	30	0.5	43.2	319	7.3	154	222	1.4	324	59.6	0.18	353	17.0	0.048
1.92	-0.24	0.02	30	1	18.7	355	18	97.9	293	2.9	285	96.2	0.33	339	30.6	0.090
2.08	-0.06	0.02	30	3	2	366	180	28.9	366	12	171	205	1.1	275	77.3	0.28
2.10	-0.02	0.02	30	4	2	367	180	21.3	374	17	163	229	1.4	272	96.3	0.35
2.15	-0.09	0.1	30	2	30.7	330	10	166	187	1.1	311	39.4	0.12	373	11.8	0.031
2.07	-0.04	0.1	30	3	13.7	358	26	120	270	2.2	308	123	0.39	356	22.6	0.063
2.10	0.02	0.1	30	4	4	375	93	37.3	350	9.3	211	167	0.88	317	73.2	0.23
2.14	0.05	0.1	30	6	3	376	120	29.5	356	12	180	217	1.2	297	87.5	0.29
2.02	0.11	0.01	30	3	2	375	180	13.7	373	27	107	294	2.7	208	160	0.76
1.98	0.06	0.02	30	3	3	374	120	22.3	367	16	149	239	1.6	248	119	0.47
1.97	0.01	0.1	30	3	7	368	52	62.7	319	5.0	253	131	0.51	337	48.0	0.14
2.16	-0.20	0.01	30	3	2	370	180	31.1	348	11	166	208	1.2	271	87.2	0.32
2.14	-0.21	0.02	30	3	6	354	59	66.2	304	4.5	236	125	0.52	304	43.7	0.14
2.24	-0.09	0.1	30	3	56.4	300	5.3	249	114	0.45	361	25.3	0.070	371	9.4	0.025
1.92	0.04	0.05	30	3	3	328	100	25	326	13	158	221	1.3	287	96.8	0.33
1.98	0.01	0.05	30	3	4	328	82	35	314	8.9	195	182	0.93	304	70.9	0.23
2.04	-0.02	0.05	30	3	6	308	51	54	290	5.3	242	140	0.57	338	46.7	0.13
2.10	-0.05	0.05	30	3	8	288	36	76	261	3.4	275	103	0.37	348	31.9	0.091
2.14	-0.08	0.05	30	3	12	298	24	103	241	2.3	301	78.1	0.25	358	22.3	0.062

表 5-3 DTPA との錯生成の安定度定数

元素	安定度定数 log K	安定度定数の比	
		$K_M/K_{Dy}$	$K_M/K_{Am}$
La	19.48	2200	2700
Ce	20.5	210	260
Pr	21.07	56	70
Nd	21.60	17	20
Y	22.05	5.9	7.4
Sm	22.34	3.0	3.8
Eu	22.39	2.7	3.3
Lu	22.44	2.4	3.0
Gd	22.46	2.3	2.8
Yb	22.62	1.6	2.0
Tb	22.71	1.3	1.6
Tm	22.72	1.3	1.5
Er	22.74	1.2	1.5
Ho	22.78	1.1	1.3
Dy	22.82	1.0	1.2
Am	22.92	0.79	1.0
Cm	22.99	0.68	0.85

また、Dy に対する各元素の分離係数  $K_s$  を分配比から求め、塩析剤濃度に対してプロットしたものを図 5-5 に示す。分離係数は塩析剤の濃度には依存せず、ほぼ一定の値をとることが分かる。表 5-3 に表したように、Ce/Dy、Nd/Dy、Eu/Dy 間の安定度定数の比は、それぞれ、210、17、2.7 である。これらの値は、分配比から求めた分離係数（図 5-5）に比べやや大きい値となっているが、良く一致している。Horwitz らは、種々の CMPO 類縁体を用いて希土類元素と Am の分配比を求めている<sup>5)</sup>。図 5-6 に示す彼らのデータは、希釈剤として TCE を用いたときのものであるが、軽～中希土の分配比には大きな差異は見られず、以降、質量数が大きくなるに伴い分配比が低下する傾向にある。今回求めた分離係数は、Dy の抽出性がやや低いために大きくなったものと考えられる。このことから、軽・中希土の分離は、抽出剤ではなく錯形成剤の選択性に支配されるものと判断される。

表 5-3 には Am に対する比も示した。値は Dy よりも大きくなっているが、図 5-6 から読み取れるように、Am の分配比は Ln 元素よりもわずかに高いために、DTPA を用いた逆抽出に

よる分離係数は、安定度定数の比よりも小さくなるものと推測できる。

本試験では DTPA を用いたが、上述のように、錯形成剤を変えることによって分離係数を調節できることが分かり、希土類の相互分離の分野等の用途にも対応するプロセス設計を行える可能性を確認できた。

## (2) 接触時間依存性

DTPA を用いる逆抽出は、酸性溶液からの単純な溶媒抽出の反応に比べて、その速度が遅いものと推測される。図 5-7 に、分配比の接触時間（振とう時間）に対する依存性を調べた結果を示す。

数分から 10 分程度まではわずかに減少する傾向が見られるが、全体としては逆抽出は速やかに進行し、10 ～ 20 分程度で見かけ上は平衡に達している。

逆抽出操作をバッチ法で行ったため、数 10 秒程度の短い接触時間については試験していないが、少なくともミキサセトラでの向流抽出操作には大きな支障がない程度の反応速度であると考えられる。

## (3) pH 依存性

分離のための条件として pH は非常に重要なパラメータである。

逆抽出操作後の pH に対する分配比を元素ごとに整理した。結果を図 5-8 ～ 5-11 に示す。分配比が数 10 を超える、あるいは 0.01 以下のものの中には、濃度分析の値が定量下限を下回っているものもあるが、便宜上、定量下限の値を用いて分配比を求め、併せて表示している。

いずれの元素においても、分配比は pH の増加に伴い、低下する傾向にある。これは、pH の増加、つまり、水相中の  $H^+$  濃度が減少することにより、DTPA の酸解離反応が進行し、錯形成反応が CMPO による抽出反応に対して強くなっていくためである。また、pH の影響は  $NaNO_3$  に比べてかなり大きいといえる。 $NaNO_3$  濃度が高いほど分配比も高くなる傾向は同様である。Dy は、pH 2 以上では 5 M 程度の高い硝酸塩濃度に対しても 1 以下の低い分配比を示し、逆抽出はかなり容易であることが分かる。一方、Ce は pH 2.5 と高くなっても抽出性はかなり良く維持される。

図 5-12 ～ 5-14 には、 $NaNO_3$  濃度がそれぞれ 1、3、5 M の場合について分配比を整理した。それぞれの  $NaNO_3$  濃度において、安定度定数に相関する分離係数がかなり広い pH 範囲で得られていることが分かる。原子番号が隣接する元素間の分離は困難であるが、An(III) と軽い Ln との粗分離を前提とするならば、操作条件の裕度はかなり広く取れるものと思われる。

3 M  $NaNO_3$  溶液を逆抽出液とするとき、An(III) の選択的逆抽出に有効となる pH の範囲は、図 5-13 より 1.9 ～ 2.1 程度であると考えられる。 $NaNO_3$  濃度の変動は供給液の調製の正確さ

によることから、向流多段抽出の工程内において pH を ±0.1 程度の範囲で制御すれば比較的良好な分離が得られるものと思われる。

#### (4) DTPA 濃度依存性

三価金属と錯形成する試薬濃度を高めることにより、逆抽出を促進できることは明らかである。ここでは、0.01 から 0.1 M まで DTPA 濃度を变化させて分配比を測定し、その効果を調べた。逆抽出水溶液の pH は 2.0 になるように調整し、振とう時間は 30 min とした。

図 5-15 ~ 5-18 に、 $\text{NaNO}_3$  溶液に対する分配比の変化を元素ごとに示す。各元素とも DTPA 濃度が増加するとともに分配比が減少する。Dy は分配比が低く、0.01 M と DTPA 濃度を低くしても分配比は 1 を下回り、逆抽出が容易であることが分かる。一方、Ce や Nd は今回の DTPA の濃度変化の範囲では抽出性は維持される。DTPA および  $\text{NaNO}_3$  濃度の変動は、pH に比べて分離に与える影響が小さいといえる。

DTPA 濃度に対してプロットしたものを図 5-19 に示す。pH は 2、 $\text{NaNO}_3$  濃度は 3 M でのデータである。各元素の分配比は直線に近い形状であり、ほぼ -1 の傾きを示していることから DTPA との錯形成は一次の反応であると考えられる。

逆抽出液の DTPA 濃度は、溶媒中の金属濃度を考慮し、フリーな DTPA を十分な濃度で維持するように決定していくことになる。

#### (5) 逆抽出操作前後の pH の変化

逆抽出操作に伴う水溶液の pH の変動は、向流抽出操作を行う上で非常に重要である。

逆抽出操作の前後で pH を測定し、その増減を求めた。この値 ( $\Delta\text{pH}$ ) を  $\text{NaNO}_3$  濃度に対して逆抽出液の初期の pH ごとにプロットした結果を図 5-20 に示す。初期 pH が増加するに伴い  $\Delta\text{pH}$  は減少する。また、 $\text{NaNO}_3$  濃度とともに単調に増加する傾向にある。

逆抽出液と接触させた装荷溶媒は、希硝酸 (~0.01 M  $\text{HNO}_3$ ) で洗浄し、硝酸塩溶液を用いて金属を抽出して調製した。したがって、溶媒中に存在する  $\text{HNO}_3$  量はごく少ないものと考えられる。逆抽出液の pH は 1 ~ 3 であることから、0.001 ~ 0.1 M の  $\text{HNO}_3$  が含まれている。このため、逆抽出液中の酸は装荷溶媒との接触により、二相間で分配されるため、pH は高くなる傾向を示すはずである。

一方、pH の変化は初期 pH が 2 前後で  $\Delta\text{pH}$  が 0 に近く、pH が高くなると  $\Delta\text{pH}$  は負、低くなると正になる様子が分かる。これは、水溶液に緩衝効果があることの反映であると思われる。DTPA は 5 つのカルボキシル基を有しており、pH の上昇とともに段階的に酸を放出する。酸解離指数  $\text{p}K_a$  を表 5-4 に示す<sup>6)</sup>。水溶液中には多量の Na イオンが存在し、DTPA が緩衝剤としても機能する環境にあると考えられる。表に示した第一段の酸解離の  $\text{p}K_a$  は 1.82、第二段では 2.65 であり、結果として 2 程度で pH が安定化されたものと考えられる。

DTPA を含む 3 M  $\text{NaNO}_3$  溶液に  $\text{NaOH}$  を滴下し、pH の変化する様子を調べた。図 5-21 で明らかなように、DTPA を含む水溶液は 1 から 4 までの pH の範囲では緩やかに pH が上昇する。これは、1 から 3 段の解離に相当するものであり、この領域での操作においてある程度の緩衝効果が期待できる。



表 5-4 主なキレート試薬の酸解離指数<sup>6)</sup>

キレート試薬 (H <sub>n</sub> L) *	各解離段の pK <sub>a</sub> **	t, °C	イオン強度, mol/dm <sup>3</sup>
DTPA (H <sub>5</sub> L)	1.82, 2.65, 4.28, 8.53, 10.45	25	0.1
EDTA (H <sub>6</sub> L)	1.5, 2.0, 2.68, 6.11, 10.17	25	0.1
NTA (H <sub>4</sub> L)	1.8, 2.48, 9.65	25	0.1

\* ( ) 内に完全にプロトン化した状態を H<sub>n</sub>L で示す。H はプロトン、L は遊離化合物、n は結合し得るプロトンの数である。

\*\* 定数の数が n と異なる場合には高解離段の pK<sub>a</sub> を示す。

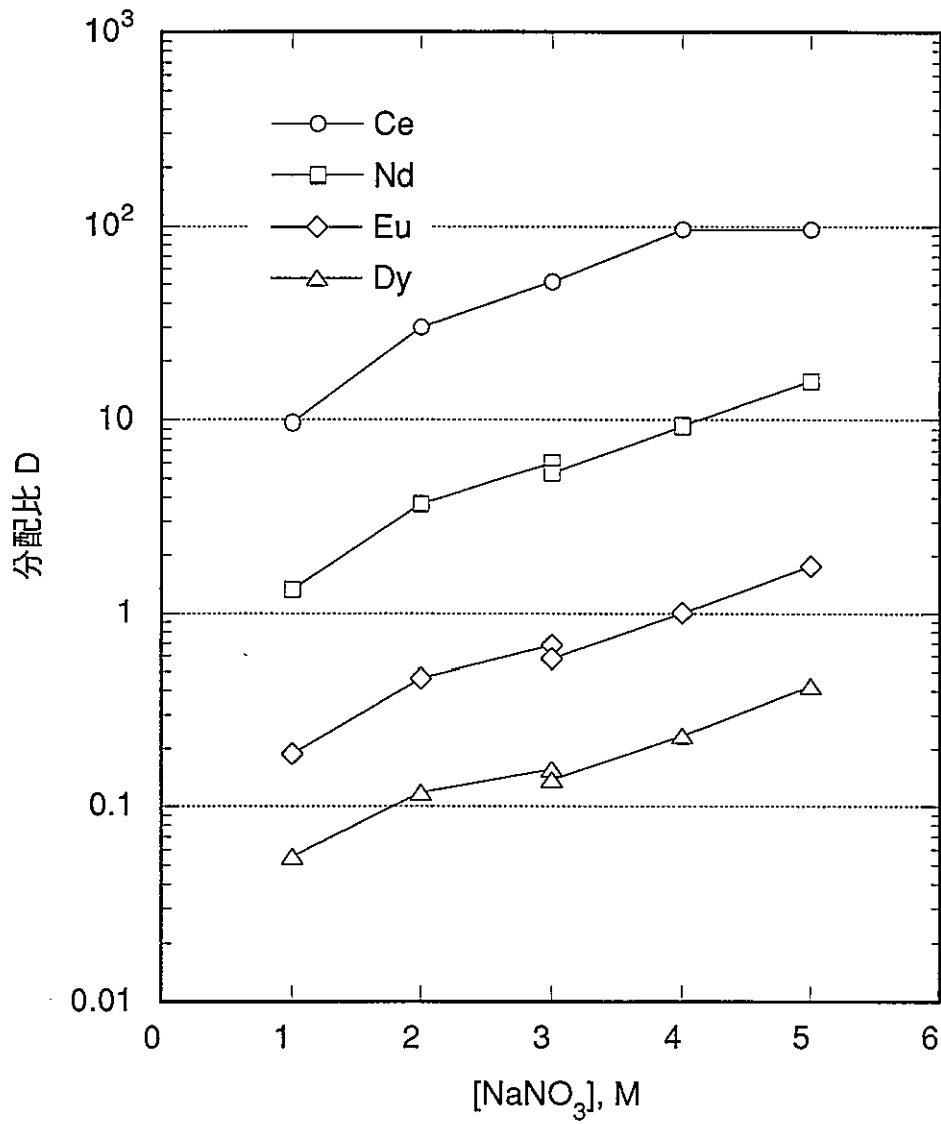


図 5-4 0.05 M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液 (pH = 2.0) を用いた逆抽出における希土類元素の分配比の塩析剤濃度依存性

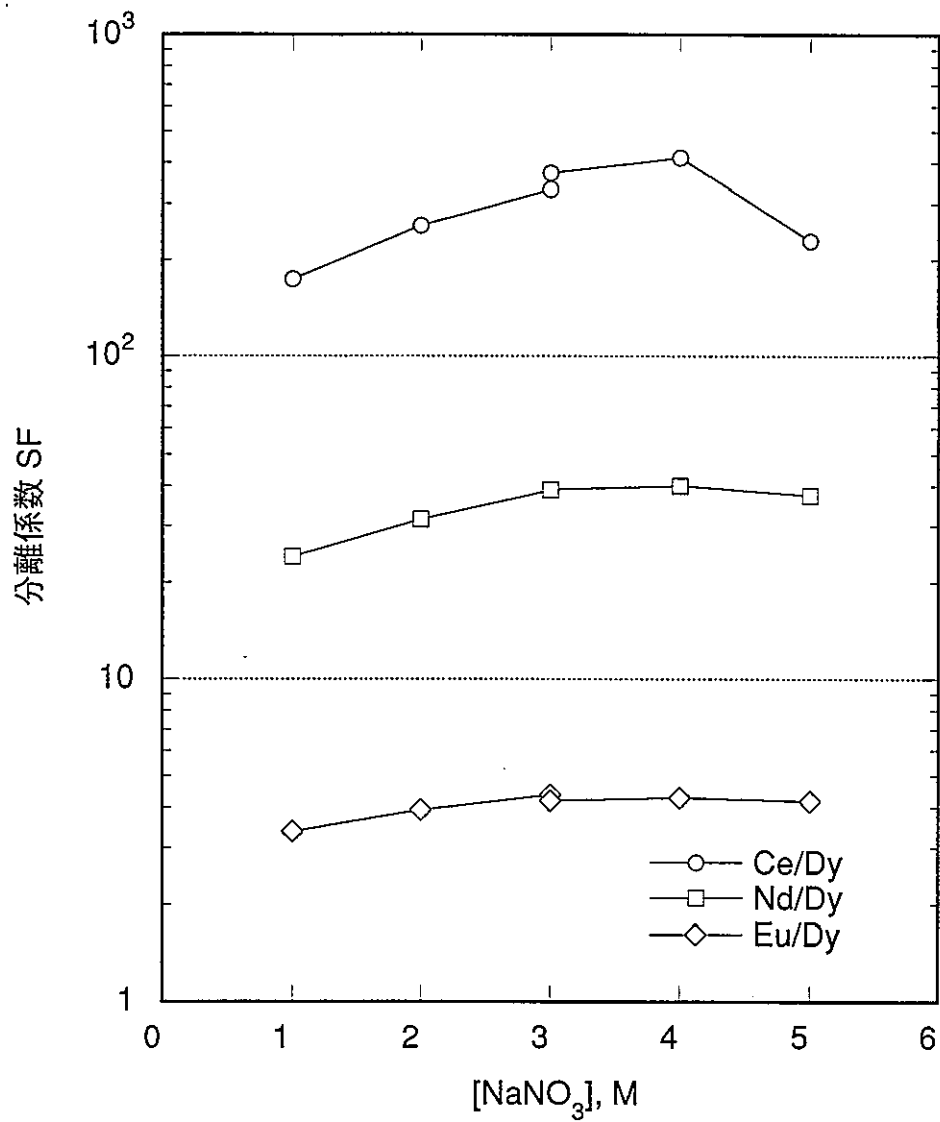


図 5-5 0.05 M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液 (pH=2.0) を用いた逆抽出における Dy に対する分離係数の塩析剤濃度依存性

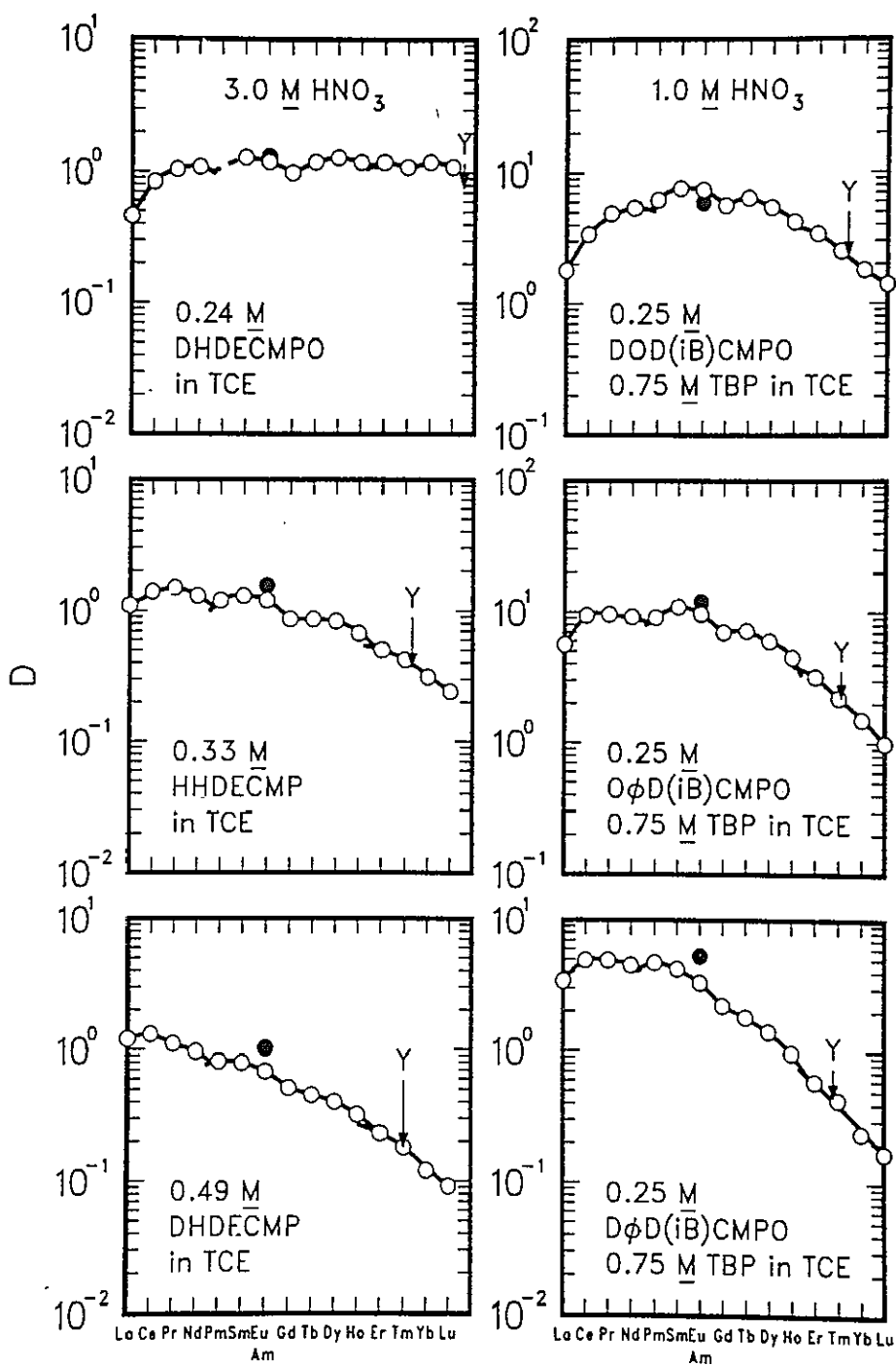


Figure 5.  
Comparison of the Distribution Ratios for the Lanthanides,  
Yttrium, and Americium (closed circle).

図 5-6 CMPO 類縁体による希土類元素と Am の抽出挙動<sup>5)</sup>

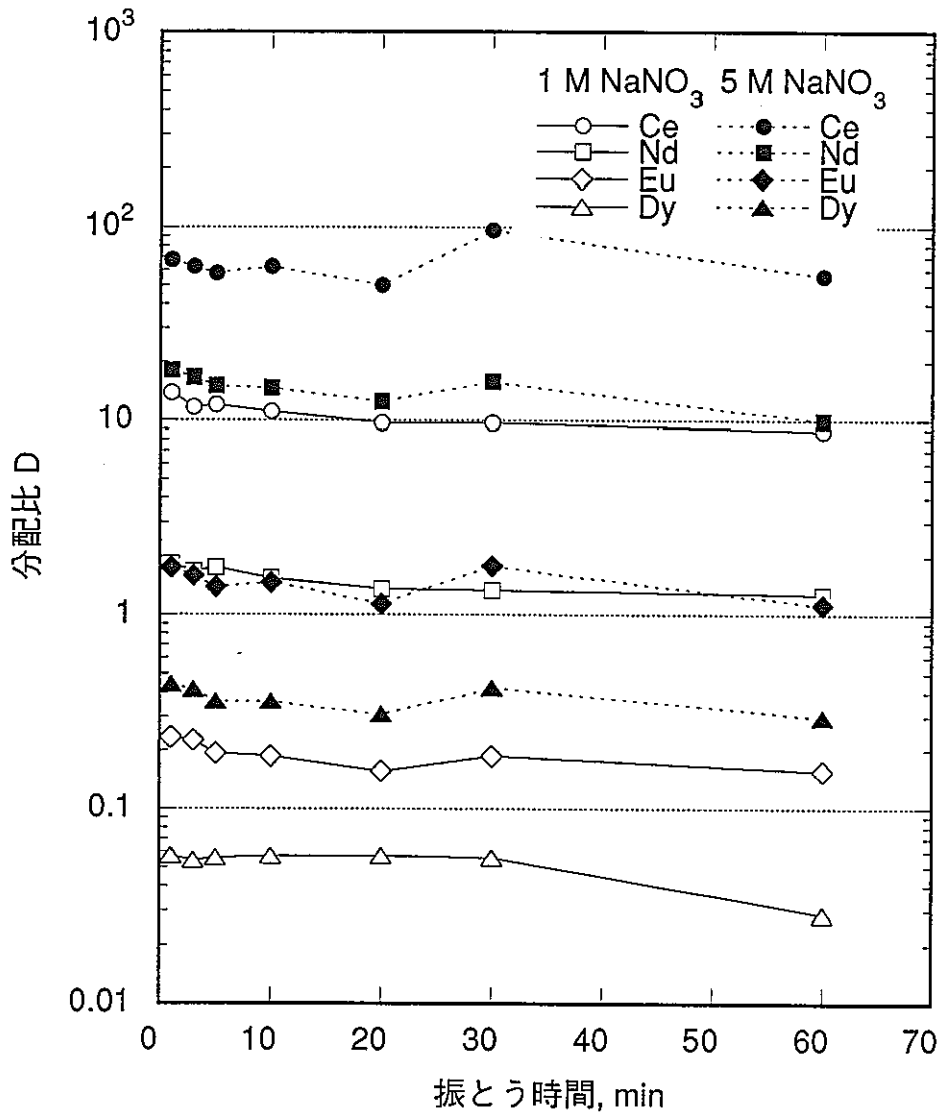


図 5-7 0.05 M DTPA-1 及び 5 M NaNO<sub>3</sub> 溶液 (pH = 2.0) を用いた逆抽出における希土類元素の分配比の振とう時間依存性

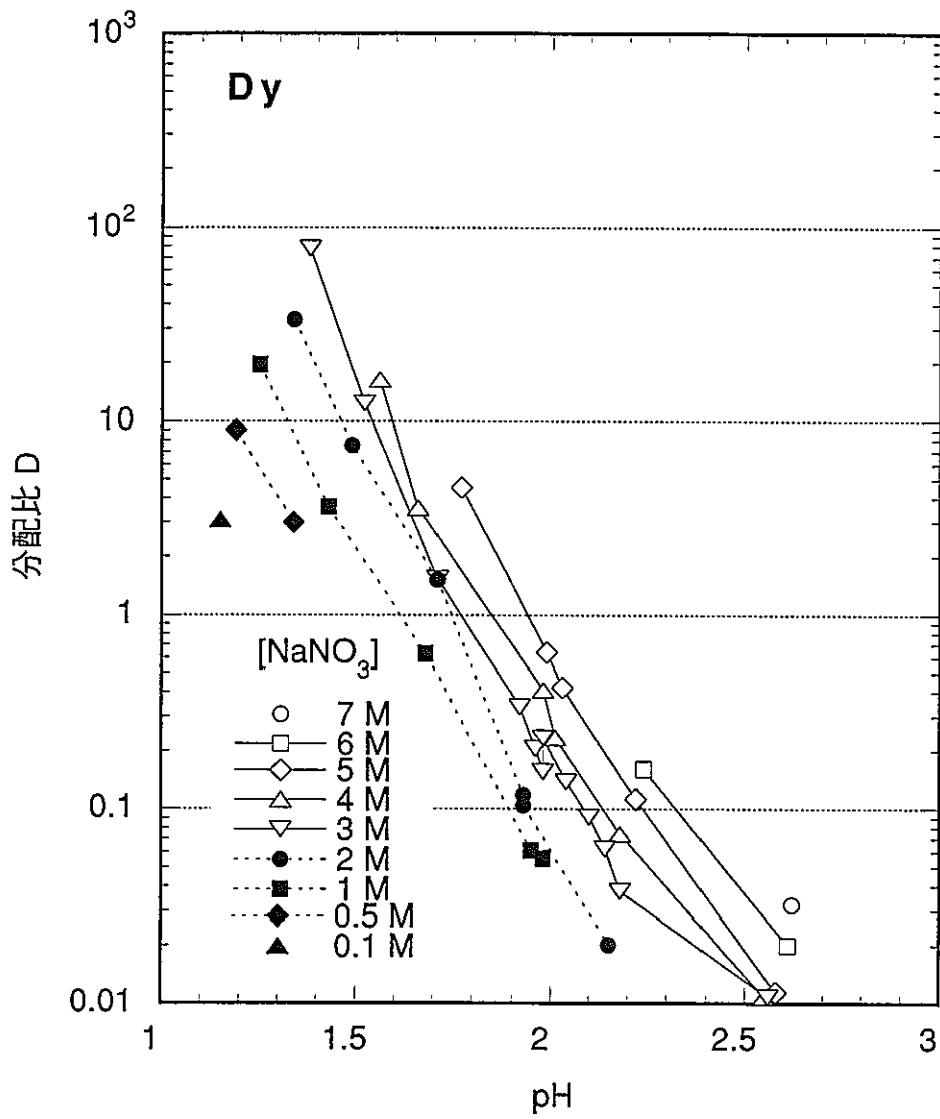


図 5-8 0.05 M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液を用いた逆抽出における Dy の分配比の pH 依存性

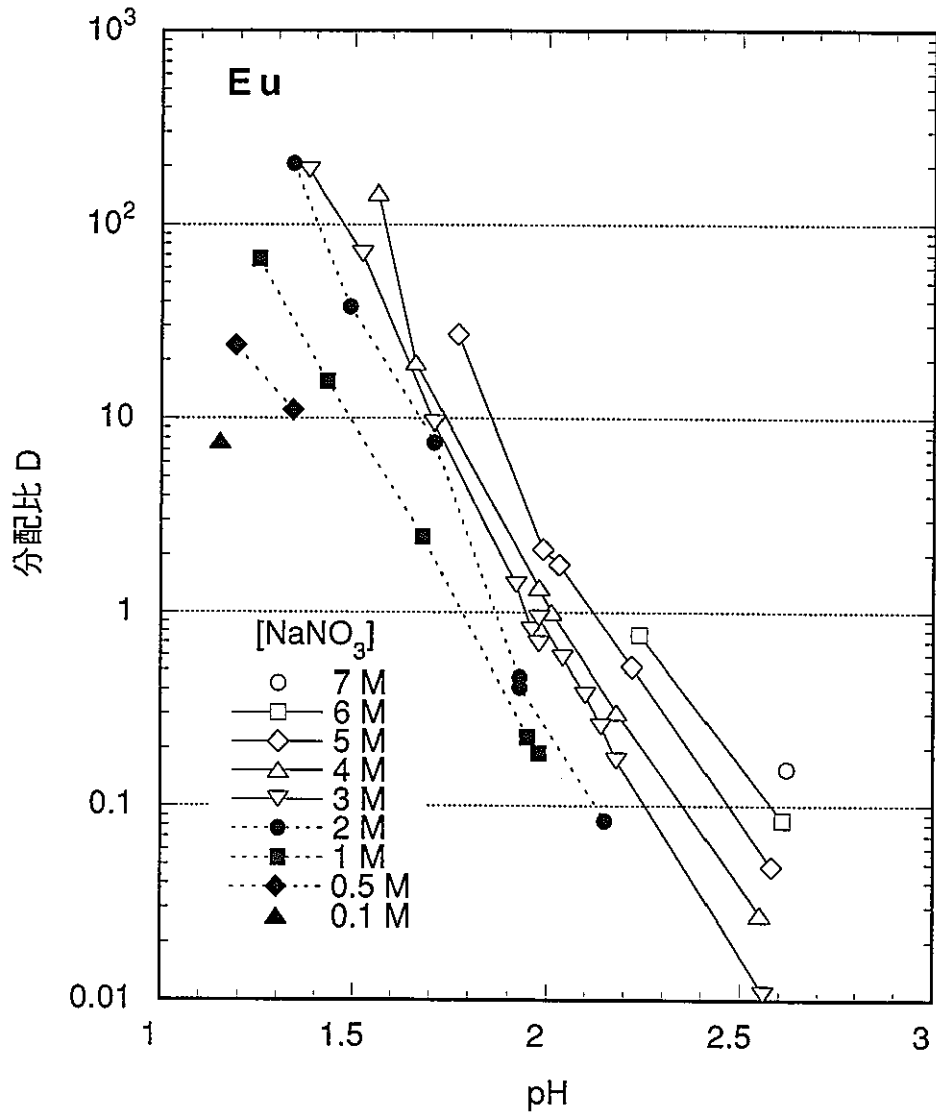


図 5-9 0.05 M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液を用いた逆抽出における Eu の分配比の pH 依存性

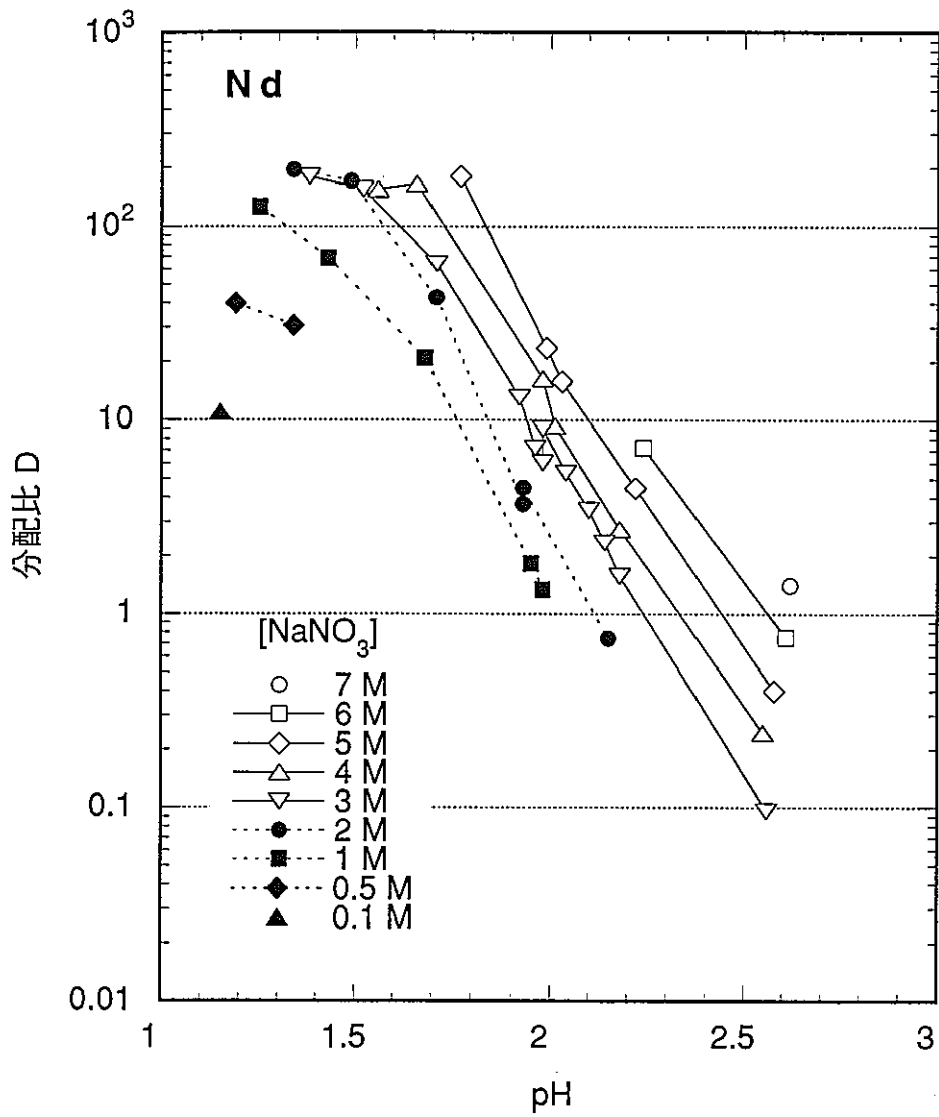


図 5-10 0.05 M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液を用いた逆抽出における Nd の分配比の pH 依存性



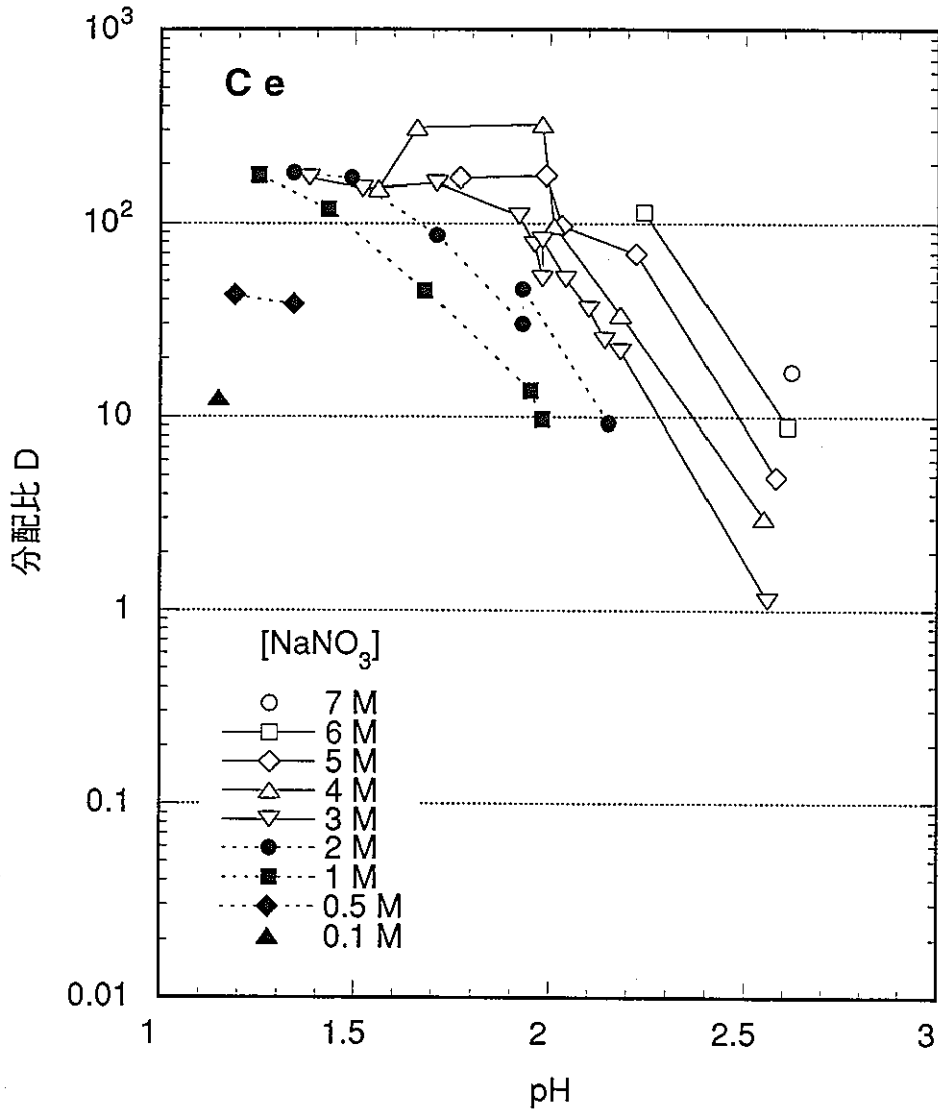


図 5-11 0.05 M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液を用いた逆抽出における Ce の分配比の pH 依存性

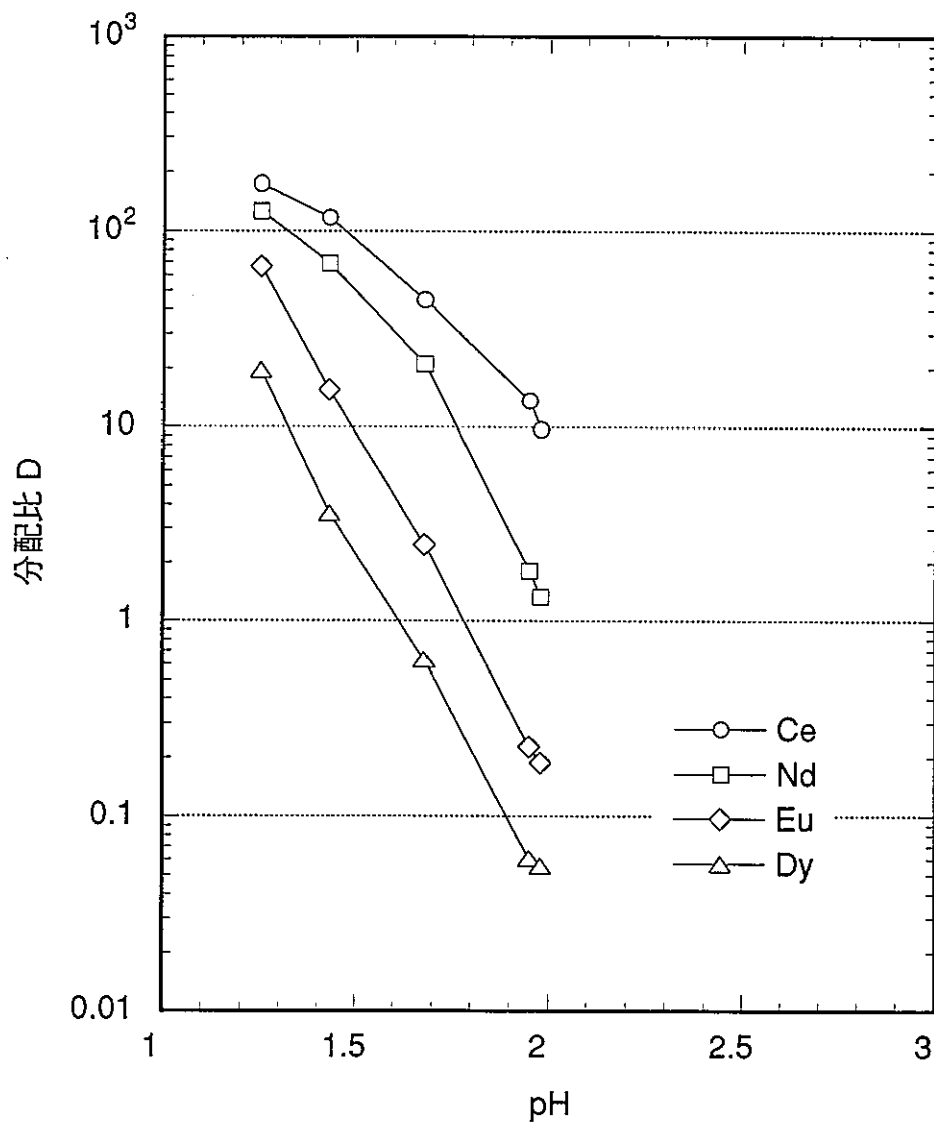


図 5-12 0.05 M DTPA-1 M NaNO<sub>3</sub> 溶液を用いた逆抽出における希土類の分配比の pH 依存性

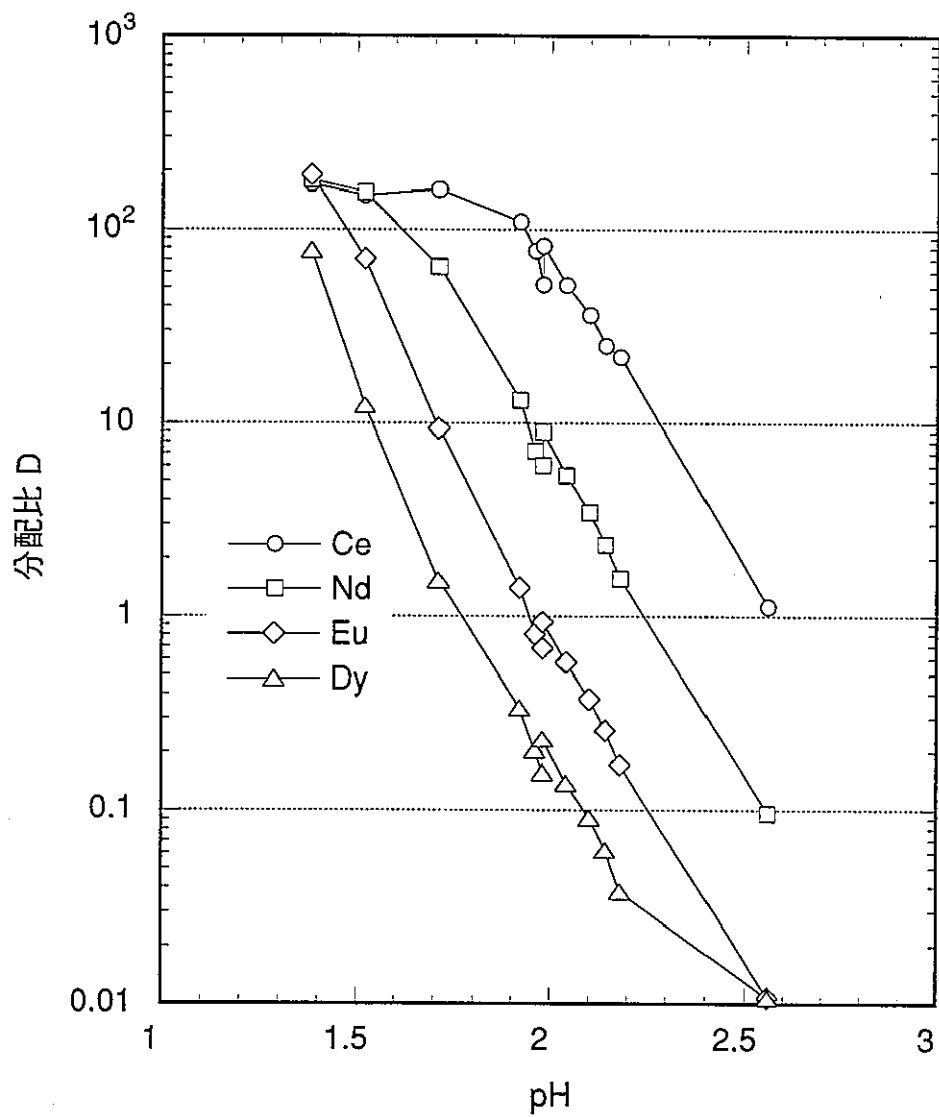


図 5-13 0.05 M DTPA-3 M NaNO<sub>3</sub> 溶液を用いた逆抽出における希土類の分配比の pH 依存性

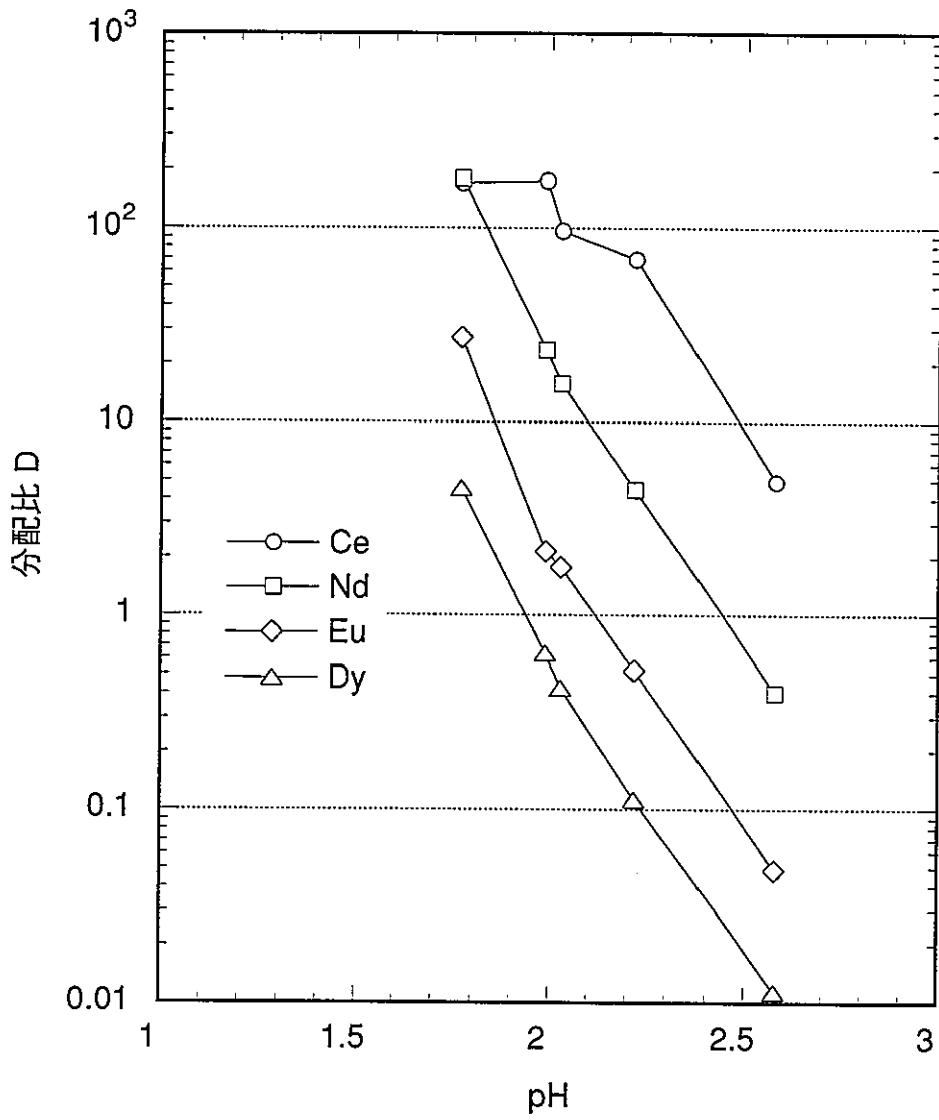


図 5-14 0.05 M DTPA-5 M NaNO<sub>3</sub> 溶液を用いた逆抽出における希土類の分配比の pH 依存性

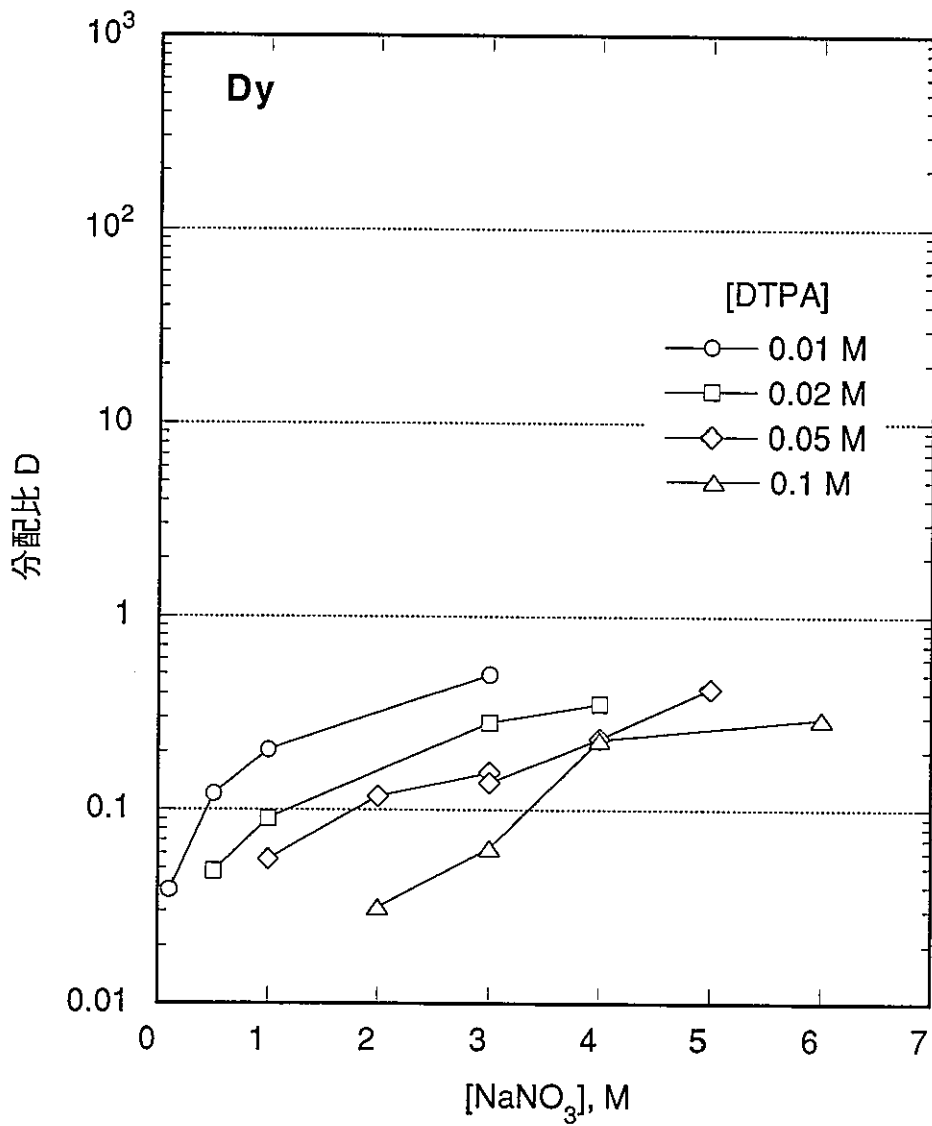


図 5-15 x M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液 (pH = 2.0) を用いた逆抽出における Dy の分配比に対する DTPA 濃度の効果

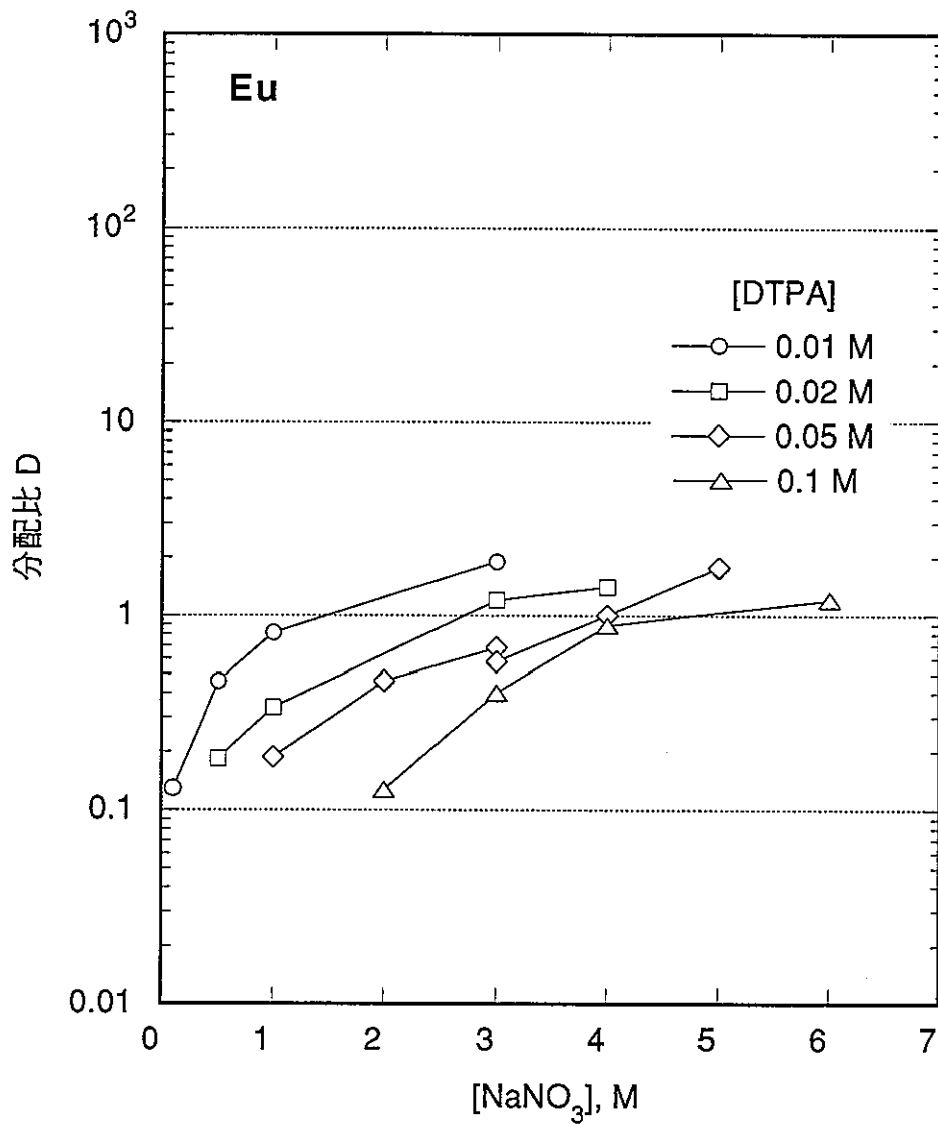


図 5-16 x M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液 (pH = 2.0) を用いた逆抽出における Eu の分配比に対する DTPA 濃度の効果

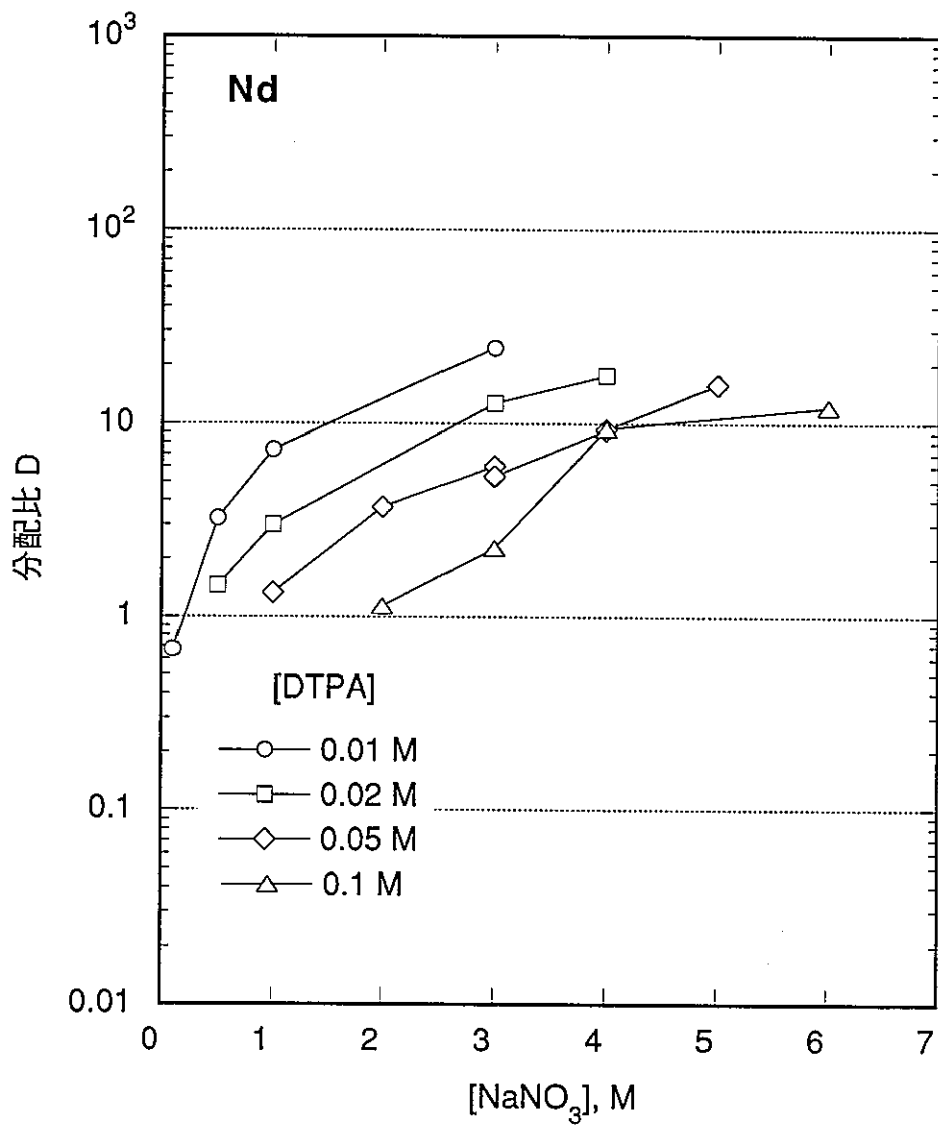


図 5-17 x M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液 (pH = 2.0) を用いた逆抽出における Nd の分配比に対する DTPA 濃度の効果

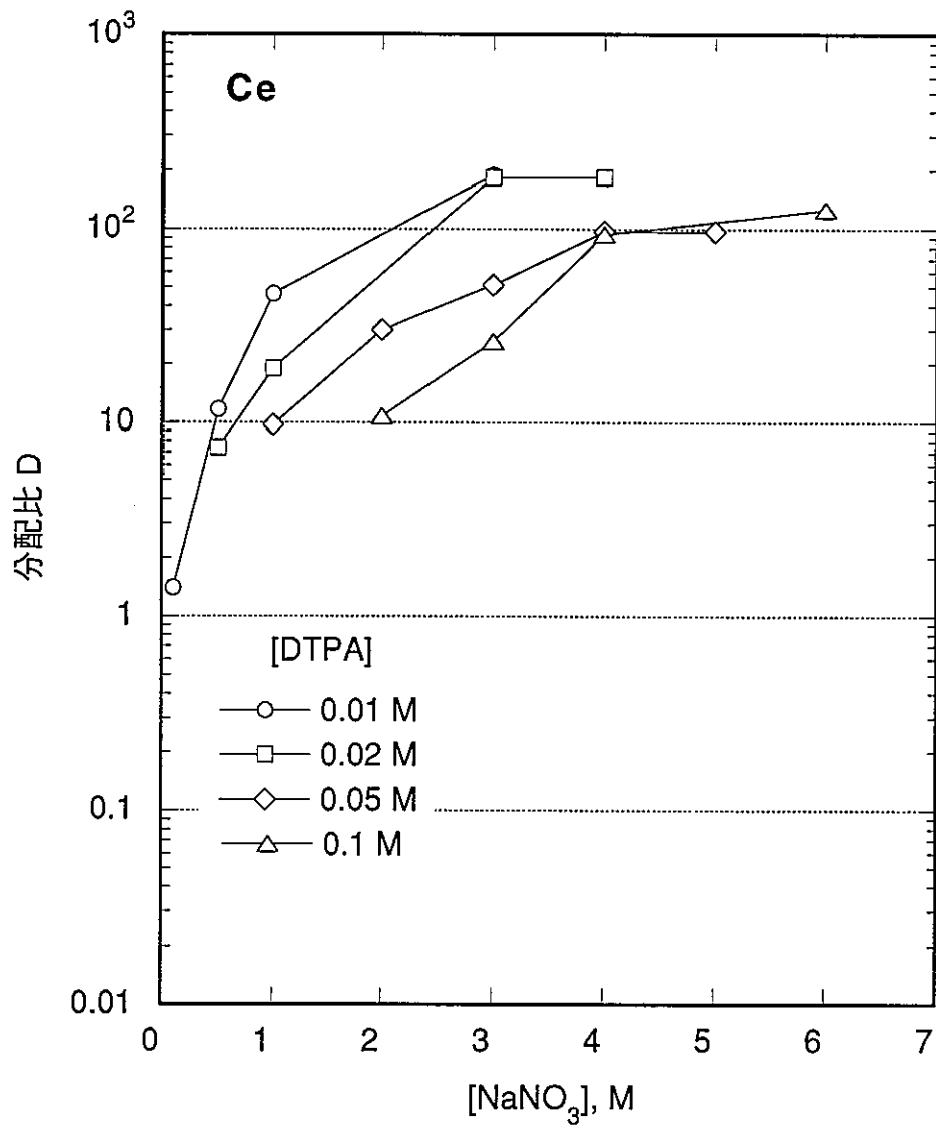


図 5-18 x M DTPA-x M NaNO<sub>3</sub> 溶液 (pH = 2.0) を用いた逆抽出における Ce の分配比に対する DTPA 濃度の効果



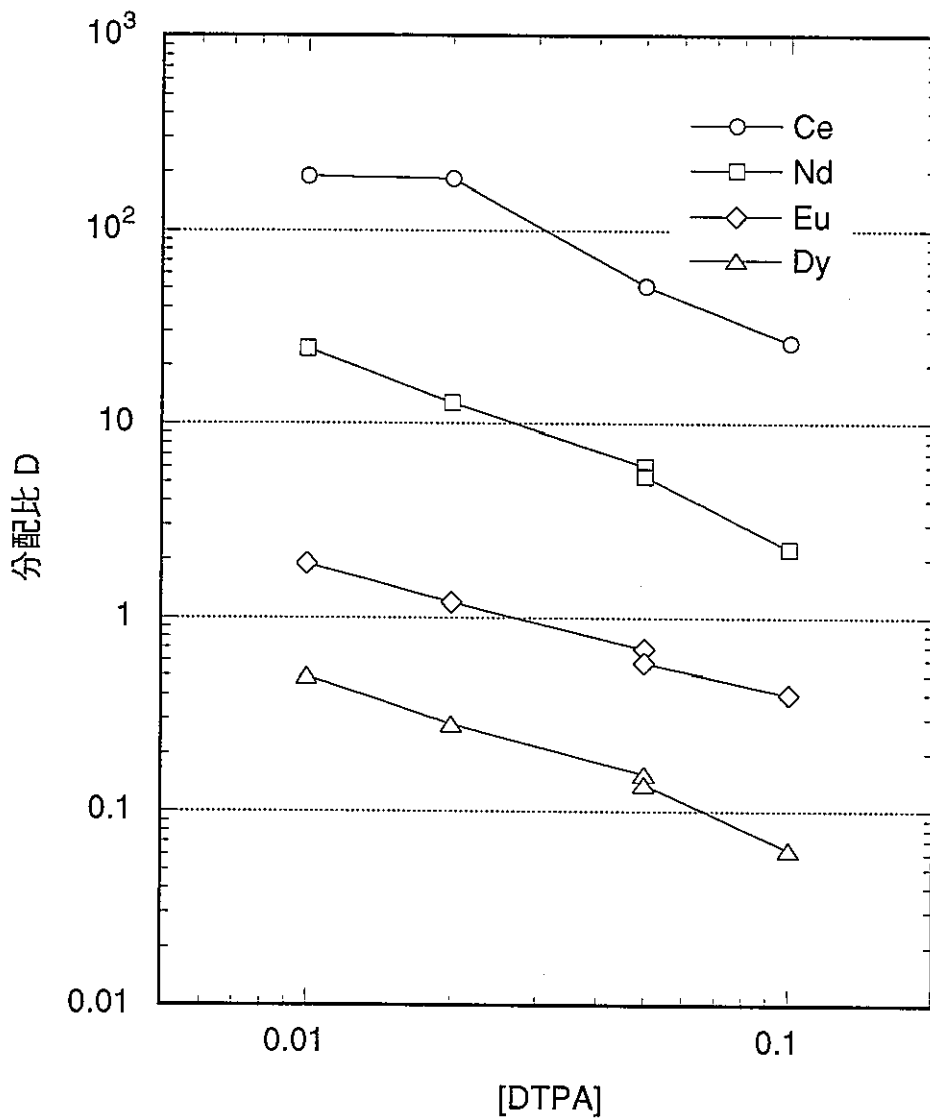


図 5-19 x M DTPA - 3 M NaNO<sub>3</sub> 溶液 (pH = 2.0) を用いた逆抽出における希土類の分配比の DTPA 濃度依存性

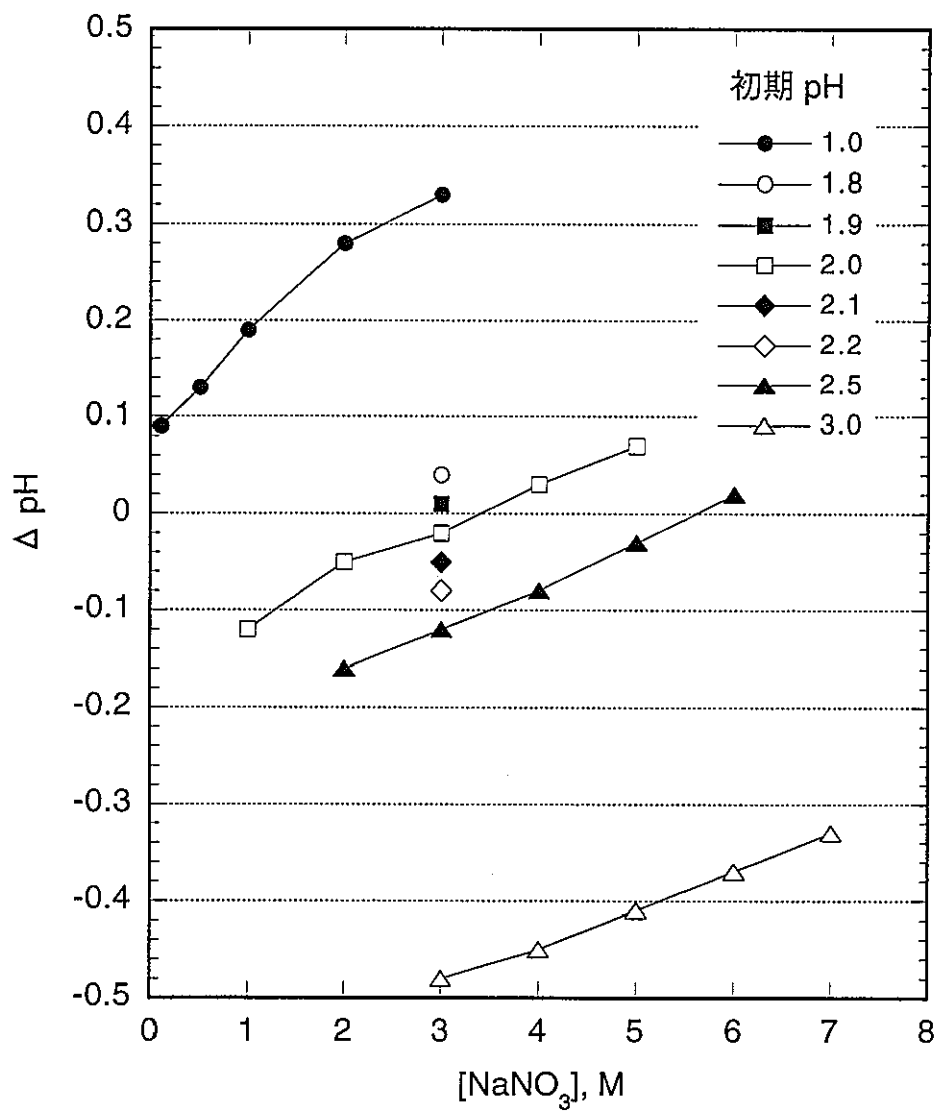


図 5-20 逆抽出操作前後の pH の変化

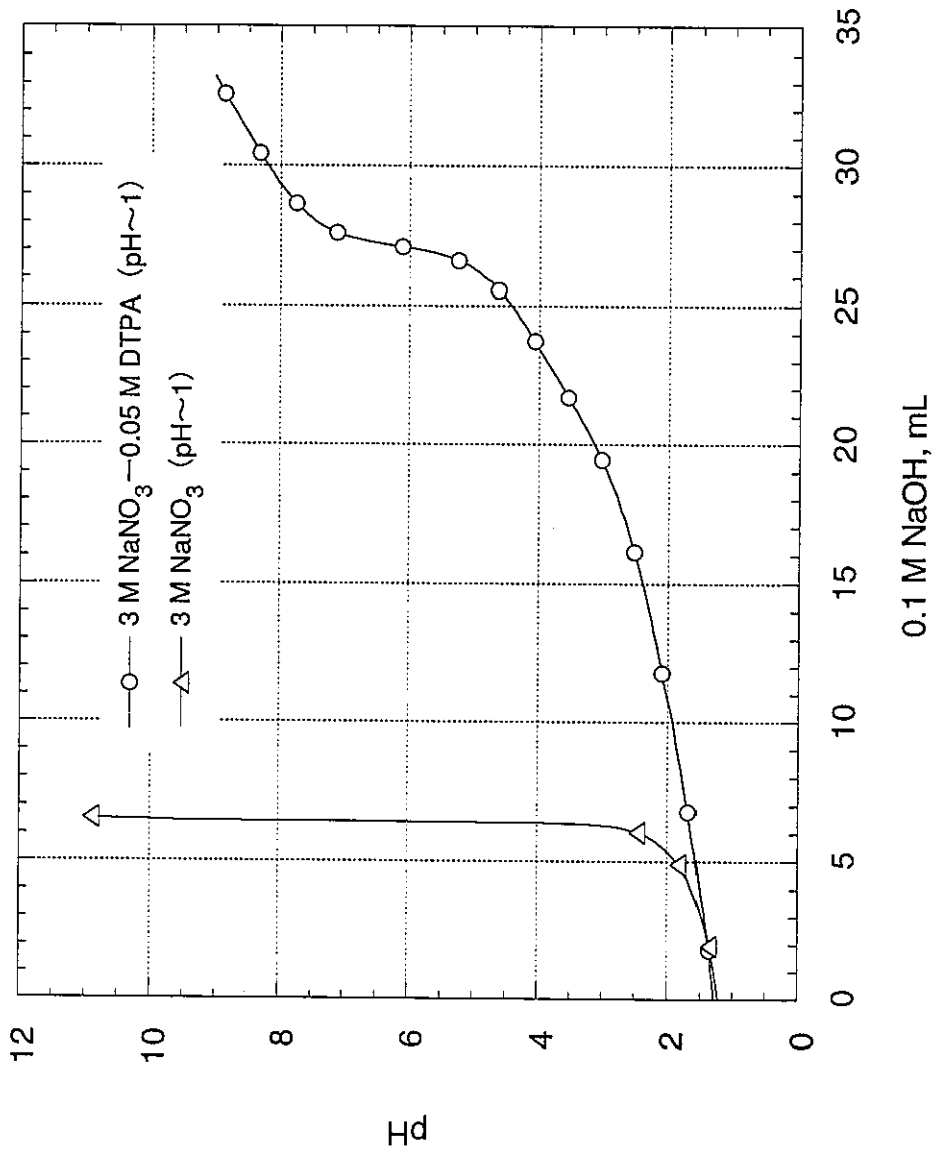


図 5-21 3 M NaNO<sub>3</sub>溶液でのDTPAの緩衝効果

## 6. おわりに

CMPO 混合溶媒系において、DTPA-塩析剤溶液を用いて三価アクチニドを選択的に逆抽出する工程を中心とした分離プロセスについて検討した。

選択的逆抽出工程で主要な分離操作条件である pH、塩析剤 ( $\text{NaNO}_3$ ) 濃度、DTPA 濃度、接触時間の影響を調べた。これらの中では、pH が最も影響の大きな因子であり、pH 2 前後で良い分離が得られることを確認した。分離は錯形成試薬の選択性が支配的であることが分かった。～0.05 M DTPA-～3 M  $\text{NaNO}_3$  のような組成の水溶液が逆抽出液として適当であると考えられる。

また、選択的逆抽出工程において pH を安定化する方策として、装荷溶媒から予め酸を逆抽出する工程を検討した。

～0.5 M  $\text{NaNO}_3$  溶液を用いて逆抽出操作を行うことにより、金属を溶媒中に保持したまま酸のみを逆抽出できることを確認した。以上の結果から、CMPO 混合溶媒系での An(III)/Ln 分離はその実現性がかなり高いものと考えられる。

DTPA-塩析剤溶液による逆抽出では温度も重要な因子であり、また、今回は塩析剤として  $\text{NaNO}_3$  を用いたが、廃液処理や燃料製造との整合性を考慮して、より合理的な塩析剤を選定すべきである。今後はこのような観点からの検討を継続して進めていく。

本検討によって、向流多段抽出操作を行う上での重要な条件が求められたものと考えられる。今回の結果を反映した向流多段抽出試験を行い、工学的な可能性についても確認していく計画である。

参考文献

- 1) アクチニドリサイクル研究開発の進め方について (中間報告書), PNC PN9430 95-001, 1994
- 2) 駒ら, 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), PNC ZN8410 94-073, 1994
- 3) G.A. Clark et al., Solv. Extr. Ion Exch., 5(3), 471-491, 1987
- 4) B. Weaver et al., ORNL-3559, 1964
- 5) Horwitz et al., Solv. Extr. Ion Exch., 4(3), 449-494, 1986
- 6) 化学便覧 基礎編 改訂 3 版, (社) 日本化学会編, 丸善 (株), II-342, 1984