

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 (3)

— 実液を用いた向流多段抽出ホット試験 —

1995年11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

1995年11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 (3)

- 実液を用いた向流多段抽出ホット試験 -

渡部 雅之* 駒 義和*
根本 慎一* 小沢 正基*
岡本 文敏* 田中 康正*

要 旨

CMPO-TBP 混合溶媒系において、DTPA を用いて三価アクチニドの選択的な逆抽出を行うプロセス開発の一環として、以前のホット試験で回収した TRUEX 製品を用いて向流多段抽出試験を行い、その可能性の評価を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

抽出・洗浄工程では、三価金属が定量的に抽出された。

装荷溶媒中の硝酸を除去する硝酸逆抽出工程では、三価アクチニドおよび希土類を装荷溶媒中に 10 以上の分配比で保持したまま、硝酸のみを逆抽出することが可能であることを確認した。また、本工程では、水相側に被抽出金属のリーク (10 % 程度) が観測されたものの、上流側に再抽出部を設けることでこのリークは抑えられると考える。

三価アクチニドと希土類の相互分離の主工程となる三価アクチニドの選択的逆抽出工程では、上流側で pH の上昇が観測されたものの、 ^{241}Am に対する除染係数として、Ce で 70、Nd で 40、Sm で 2 程度の値が得られ、混入する希土類の組成は、

$$\text{La} : \text{Ce} : \text{Pr} : \text{Nd} : \text{Sm} = 1 : 1 : 2 : 3 : 20$$

であり、軽希土の除去が良好であることを確認した。この工程に入る希土類の 8 % だけが三価アクチニド製品中へ移行し、Am は 8 % が次工程へ輸送された。三価アクチニドの回収率は供給液に対して約 60 % であった。

希土類の逆抽出工程では、溶媒中の希土類が問題なく回収された。供給液に対し 5 % 程度の Am が混入していた。

本試験から、DTPA を適用した本法により、三価アクチニドと希土類、特に Ce や Nd のような軽希土類元素との分離が十分に可能であることを明らかにした。

* 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. 試験方法	3
3-1. 予備試験	3
3-2. フローシート	7
3-3. 試薬調製	11
3-4. 運転	12
(1) 酸平衡運転	12
(2) 本運転	13
4. 結果と考察	16
4-1. 運転状況	16
4-2. 各バンクからの排出液中の主な核種の濃度の経時変化	19
(1) 抽出・洗浄バンク	19
(2) 硝酸逆抽出バンク	19
(3) An(III) 逆抽出バンク	19
(4) RE 逆抽出バンク	22
4-3. 主な核種の各バンクでの抽出挙動	31
(1) 抽出・洗浄バンク	31
(2) 硝酸逆抽出バンク	31
(3) An(III) 逆抽出バンク	31
(4) RE 逆抽出バンク	32
4-4. 物質収支と除染係数	43
(1) 物質収支	43
(2) 除染係数	43
5. おわりに	46
参考文献	47

1. はじめに

再処理技術開発部では、高レベル廃液を対象とした TRUEX 法の改良の研究開発を行っている。これまでの研究により、Am、Cm 等三価のアクチニド（以後 An(III)）を含む TRU 元素のほとんどが除去でき、Cs、Sr 等の FP 元素と分離できることが明らかとなっている¹⁾。しかし、希硝酸による逆抽出で回収される An(III)に、化学的に類似した挙動を示す希土類元素（以後 RE）が多量に同伴することが問題となっている。先進的核燃料リサイクルでは、Am は RE と分離した上で炉内で燃焼させ、Cm は半減期が短いことから単独で保管・管理することとしており²⁾、Am、Cm 等 An(III)と RE の相互分離が必要となる。

これら元素の相互分離に関し、これまでの文献調査等の結果を基に、CMPO - TBP 混合溶媒（0.2 M CMPO - 1.0 M TBP - n-ドデカン；TRUEX 溶媒）系においてジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）溶液を錯化剤とする溶媒抽出法について検討を進めてきている^{3), 4)}。その結果、予め硝酸を逆抽出することにより、pH を安定に保つための緩衝剤を使用しない系において、pH を 2 程度に調整した 0.05 M DTPA - x M NaNO₃ 溶液を使用して、An(III)を選択的に逆抽出し RE と分離することの可能性を見出している。

今回、この方法について、向流多段抽出での可能性を評価するため、実液（TRUEX 法による An(III)及び RE 回収製品；TRUEX 製品）を使用したホット試験を行ったので、その結果について報告する。

2. 目的

本試験は、TRUEX 溶媒系において、硝酸逆抽出工程を付加することによって、pH を安定に保つための緩衝剤を用いることなく、DTPA 溶液により An(III) を選択的に逆抽出する可能性について、コールドのバッチ基礎試験で得た分配データの確証試験と位置づける。以下の項目の確認を主な目的とし、向流多段抽出ホット試験を行う。

- (1) コールド試験結果の確認及び廃溶媒の再利用の確認（予備的なバッチ試験により行う）
- (2) TRUEX 製品中の三価金属の効率的な抽出の確認（以降の項目は、向流多段抽出試験により行う）
- (3) 装荷溶媒からの硝酸の選択的逆抽出の確認
- (4) An(III) の選択的逆抽出工程における An(III) と RE の分離挙動及び pH の影響の把握
- (5) 溶媒中に残留する RE の希硝酸による逆抽出の確認

3. 試験方法

3-1. 予備試験

コールド試験により An(III) の選択的逆抽出の可能性を見出しているもの⁴⁾、実液を用いた系での可能性を確認するため、向流多段抽出ホット試験の前に、実液を使用したバッチ試験を行った。この際、CPF セル内に保管してある使用済み溶媒（アルカリ洗浄済みである）の再利用の可能性についても併せて試験した。

試験 No. に応じた各操作目的及び使用溶液を表 3-1 に、また、試験フローを図 3-1 にそれぞれ示す。

表 3-1 予備試験の目的と使用した溶液

試験 No.	項目	目的	使用溶液		
			抽出溶媒	被抽出液	逆抽出液
1		<ul style="list-style-type: none"> ・低酸濃度溶液からの抽出性の確認 ・An(III) の選択的な逆抽出の確認 	新規調製溶媒	0.11 M HNO ₃ 1.0 M NaNO ₃ (TRUEX 製品より調製)	0.05 M DTPA 4.0 M NaNO ₃ (pH = 2)
2		<ul style="list-style-type: none"> ・試験 No. 1 に対し、抽出溶媒として溶媒を再利用した場合の適用性の確認 	再利用溶媒		0.05 M DTPA 4.0 M NaNO ₃ (pH = 2)
3		<ul style="list-style-type: none"> ・溶媒を再利用した場合の抽出及び逆抽出性の確認 	再利用溶媒	2.72 M HNO ₃ (TRUEX 製品より調製)	0.01 M HNO ₃

No. 1 及び 2 のバッチ試験では、An(III) の選択的逆抽出を、また、No. 2 の試験では、再利用溶媒の使用の可否を確認することを目的とした。被抽出液として、TRUEX 製品から 0.11 M HNO₃ - 1.0 M NaNO₃ 溶液を調製し、新規に調製した TRUEX 溶媒及び再利用溶媒をそれぞれ 15 mL ずつ加え、5 分振とうの後、分相して酸を含まない装荷溶媒を得た。抽出操作においては、装荷溶媒中の酸濃度を抑えるため、塩析剤として NaNO₃ を加えた。TRUEX 製品溶液から被抽出液を調製する際、実際の酸濃度が予測よりも高かったため、装荷溶媒中の酸濃度が予定よりも高くなる結果となった。逆抽出操作では、抽出操作で得られたそれぞれの有機相 10 mL に対し、0.05 M DTPA - 4.0 M NaNO₃ (pH = 2) 溶液を同量加え、30 分振とう、分相した。

No. 3 のバッチ試験では、再利用溶媒の高酸性溶液からの抽出及び逆抽出性の確認を目的とした。被抽出液として、TRUEX 製品を含む 2.72 M HNO₃ 溶液を調製し、再利用溶媒を 15 mL 加え、5 分振とう後、分相し、装荷溶媒とした。逆抽出操作では、抽出操作で得られた有機相 10 mL に対し、0.01 M HNO₃ 溶

液を同量加え、30分振とうして分相した。

各操作で得られた水相、有機相の試料について γ 及び α 線分析を行った結果を表3-2に示す。

いずれの抽出操作においても、Ce及びEuは共に分配比が高く、効率的に抽出されていることが分かる。新規溶媒を使用した方が分配比は高くなる傾向が見られたが、再利用の溶媒であっても十分な分配比を有している。

No. 1、2の試験での逆抽出は、装荷溶媒中の酸濃度が高かったことにより、逆抽出後のpHがそれぞれ1.53および1.41となった。結果として予測よりも高めの分配比が得られた。Ceの分配比は > 100 、Euは > 10 、AmとCmについては一桁程度の値となった。Amの方がCmよりも値は高くなっているようであった。このように、それぞれの元素の分配比には有意な差があり、装荷溶媒から硝酸の逆抽出が十分に行えるならば、An(III)の選択的逆抽出は十分に可能であろうと判断できる。

また、試験No. 3の逆抽出では、溶媒中にかなりの酸が残留しているため、分配比で抽出時の約半分程度の値にしかかかっていないが、向流多段抽出操作では逆抽出は可能と考えられる。

以上のことから、実液を使用した向流多段抽出操作においても、An(III)の選択的逆抽出が可能であり、また、溶媒の再利用も適当であると判断し、以後の向流多段抽出試験を行った。

表 3-2 予備試験結果

操作	試験 No.	放射能濃度, Bq / mL											分配比						
		水相						有機相											
		¹⁴⁴ Ce	¹⁵⁴ Eu	¹⁵⁵ Eu	²⁴¹ Am	²⁴² Cm	²⁴⁴ Cm	¹⁴⁴ Ce	¹⁵⁴ Eu	¹⁵⁵ Eu	²⁴¹ Am	¹²⁴² Cm	²⁴⁴ Cm	¹⁴⁴ Ce	¹⁵⁴ Eu	¹⁵⁵ Eu	²⁴¹ Am	²⁴² Cm	²⁴⁴ Cm
抽出	1	6.4×10^4	3.7×10^4	3.7×10^4				4.3×10^6	3.4×10^5	1.1×10^6				67	> 9.2	> 30			
	2	1.4×10^5	3.7×10^4	3.8×10^4				4.1×10^6	3.1×10^5	1.0×10^6				29	> 8.4	26			
	3	3.1×10^5	3.7×10^4	8.7×10^4				3.8×10^6	2.8×10^5	9.9×10^5				12	> 7.6	11			
逆抽出	1	3.7×10^4	3.7×10^4	6.7×10^4	7.4×10^4	1.2×10^4	1.9×10^4	4.2×10^6	3.0×10^5	9.9×10^5	6.5×10^5	4.6×10^4	7.8×10^4	> 110	> 8.1	15	8.8	3.8	4.1
	2	3.7×10^4	3.7×10^4	8.2×10^4	4.7×10^4	7.7×10^3	1.3×10^4	4.1×10^6	2.9×10^5	9.5×10^5	2.7×10^5	3.7×10^3	3.7×10^4	> 110	> 7.8	12	5.7	< 4.8	< 2.8
	3	4.1×10^5	4.7×10^4	1.3×10^5				3.4×10^6	2.6×10^5	8.5×10^5				8.3	5.5	6.5			

* 各操作における使用溶液

抽出 No.1 水相：TRUEX 製品 (0.11 M HNO₃ - 1.0 M NaNO₃)

有機相：新規溶媒

抽出 No.2 水相：TRUEX 製品 (0.11 M HNO₃ - 1.0 M NaNO₃)

有機相：再利用溶媒

抽出 No.3 水相：TRUEX 製品 (2.72 M HNO₃)

有機相：再利用溶媒

逆抽出 No.1 水相：0.05 M DTPA - 4.0 M NaNO₃ (pH=2)

有機相：抽出 No.1 の溶媒

逆抽出 No.2 水相：0.05 M DTPA - 4.0 M NaNO₃ (pH=2)

有機相：抽出 No.2 の溶媒

逆抽出 No.3 水相：0.01 M HNO₃

有機相：抽出 No.3 の溶媒

** 網掛の数値は定量下限の値を表す

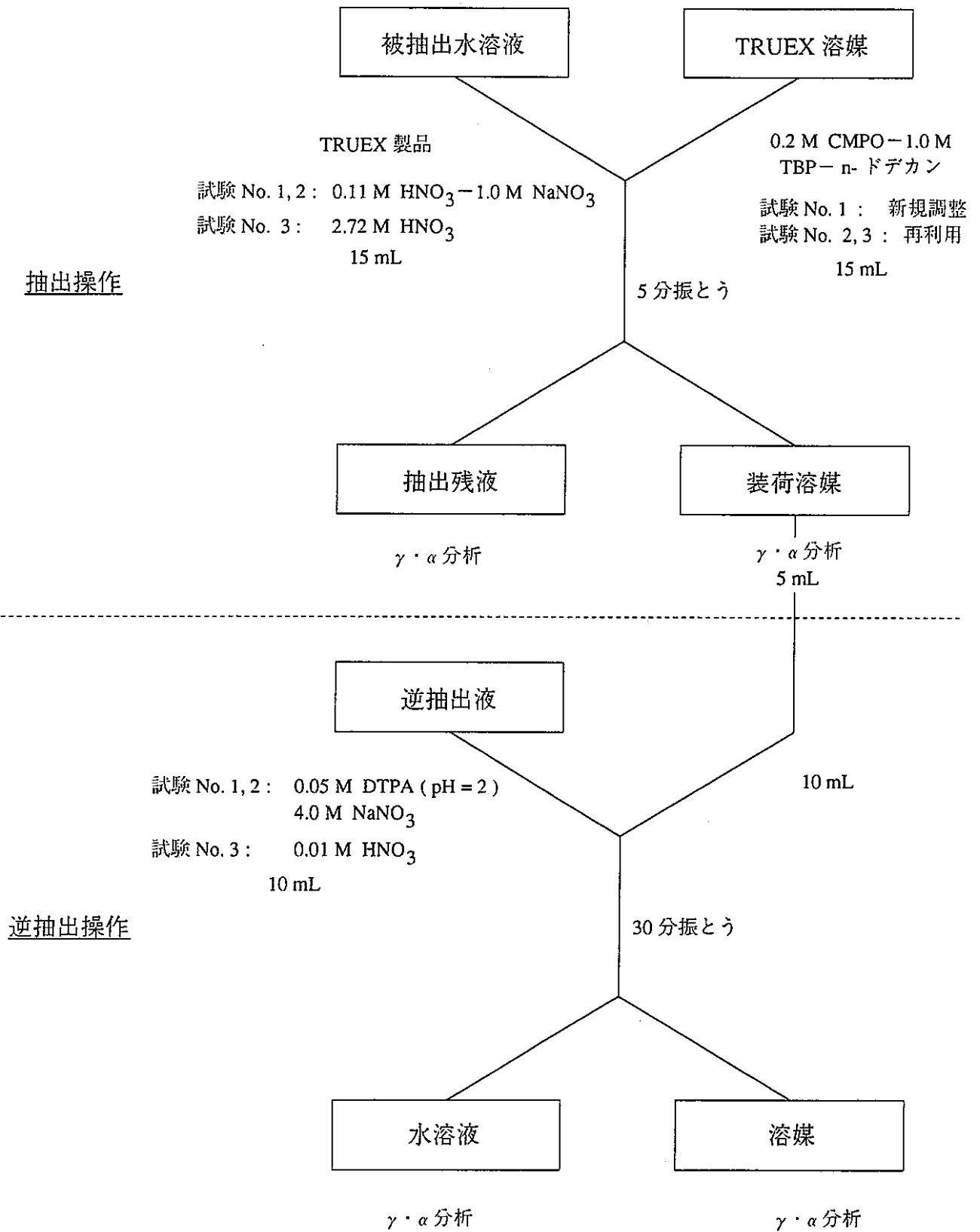


図 3-1. バッチ法による予備試験の操作フロー

3-2. フローシート

本試験のフローシートを図 3-2 に示す。フローシートの考え方は次の通りである。

- ・抽出・洗浄バンクでは TRUEX 製品を供給液として用いるため、洗浄操作には 1 種類の溶液のみを用いる。第三相が生成しないよう、金属の装荷度は低めにした。
- ・硝酸逆抽出バンクでは、操作の都合上、逆抽出された一部の希土類を再抽出・洗浄する操作は行わない。硝酸を確実に除去することを優先し、水相側への金属のリークを許容する。
- ・An(III) 逆抽出バンクでは pH の変動がない場合に Eu の分配比が 1 となるような逆抽出液を供給する。
- ・RE 逆抽出バンクは、通常の TRUEX 法と同様に希硝酸により装荷溶媒中の残留元素を逆抽出する。

抽出器は、小型ミキサセトラ（ミキサ部：6 mL、セトラ部：17 mL）を使用した。抽出・洗浄部、硝酸逆抽出部は各 16 段のバンクを CA-3 セル内に、An(III) 逆抽出部は 19 段、RE 逆抽出部は 16 段のバンクを CA-4 セル内にそれぞれ設置し、各バンク間及びセル間の溶液の移送には、小型定量ポンプを使用した。

抽出・洗浄バンク（MS-1201）では、2.91 M HNO₃ 溶液である TRUEX 製品溶液を 200 mL/h、スクラブ液として 3 M HNO₃ 溶液を 50 mL/h、抽出溶媒（TRUEX 溶媒）として 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-ドデカン溶媒を 100 mL/h、水相溶液に微量混入する溶媒を洗浄するための希釈剤洗浄液として n-ドデカン溶媒を 50 mL/h の流量でそれぞれ供給した。TRUEX 製品溶液及び TRUEX 溶媒はセル内の小型定量ポンプにより、また、スクラブ溶液及び希釈剤洗浄液は試薬供給装置を用いて実験室 A からセル壁貫通配管を通じて所定の段へそれぞれ供給した。

硝酸逆抽出バンク（MS-1202）では、前バンクからの装荷溶媒を同流量（100 mL/h）でセル内ポンプを使用して供給した。また、硝酸逆抽出溶液として 0.01 M HNO₃-0.5 M NaNO₃ 溶液を 100 mL/h の流量で、試薬供給装置を用いて実験室 A からセル壁貫通配管を通じ、所定の段より供給した。硝酸逆抽出溶液の組成は、コールド試験の結果を基に⁴⁾、RE の分配比が 10 以上となり、かつ、次工程の水相の pH を考慮した条件に設定した。硝酸逆抽出溶液の流量の決定には計算コードを用いた。適当な濃度の TBP 溶媒を用いたときの硝酸の抽出プロファイルを計算した結果を図 3-3 に示す。抽出・洗浄工程で供給する水溶液は 3 M HNO₃ 溶液であるとし、逆抽出液としては 0.5 M NaNO₃ 溶液を用いた。TRUEX 溶媒に対応させるため、30 と 35 % TBP の場合について計算を行っている。この結果から、0.5 M NaNO₃ 溶液の流量が 100 mL/h 以上あれば、16 段で十分に水相中の酸濃度が 0.01 M と一定になることが分かり、本試験では、硝酸逆抽出溶液の流量を 100 mL/h に決定した。

An(III) 逆抽出バンク（MS-1205）では、前バンクからの装荷溶媒を同流量（100 mL/h）でセル内ポンプを使用して供給し、さらに、水相側にリークする RE を抽出するための洗浄溶媒を 50 mL/h、また、An(III) の逆抽出溶液として 0.05 M DTPA-4.0 M NaNO₃ (pH=2) 溶液を 50 mL/h の流量で、試薬供給装置を用いて実験室 A からそれぞれ供給した。An(III) の逆抽出溶液の組成は、コールド試験の結果から⁴⁾ An(III) との分離が難しいと予想される Eu が、An(III) 製品中にどの程度混入するのかを観察するため、

Eu の分配比の値が約 1 となるように設定した。ただし、バンク内での pH の変動は考慮していない。An(III) の逆抽出溶液の流量は、装荷溶媒中の金属濃度が DTPA 濃度よりも少ない条件であれば、廃液量の削減や An(III) 製品をできるだけ濃縮した形で得るという観点から、できるだけ少ない流量が望まれる。そこで、An(III) の逆抽出溶液の流量は、フィード液中の全ての金属を抽出したと仮定して装荷溶媒中の金属濃度を求め、この金属濃度を 0.01 M 程度まで濃縮できるよう 50 mL/h に決定した。

RE 逆抽出バンク (MS - 1206) では、前バンクからの装荷溶媒を直接供給した。また、RE の逆抽出溶液として 0.01 M HNO₃ 溶液を 50 mL/h の流量で、試薬供給装置を用いて供給した。本バンクでは、装荷溶媒中に酸が残っていない状態での RE の逆抽出となることから、16 段よりもかなり少ない段数で逆抽出可能と予測でき、RE の逆抽出溶液の流量をできるだけ少なくすることを考え、50 mL/h に流量設定した。

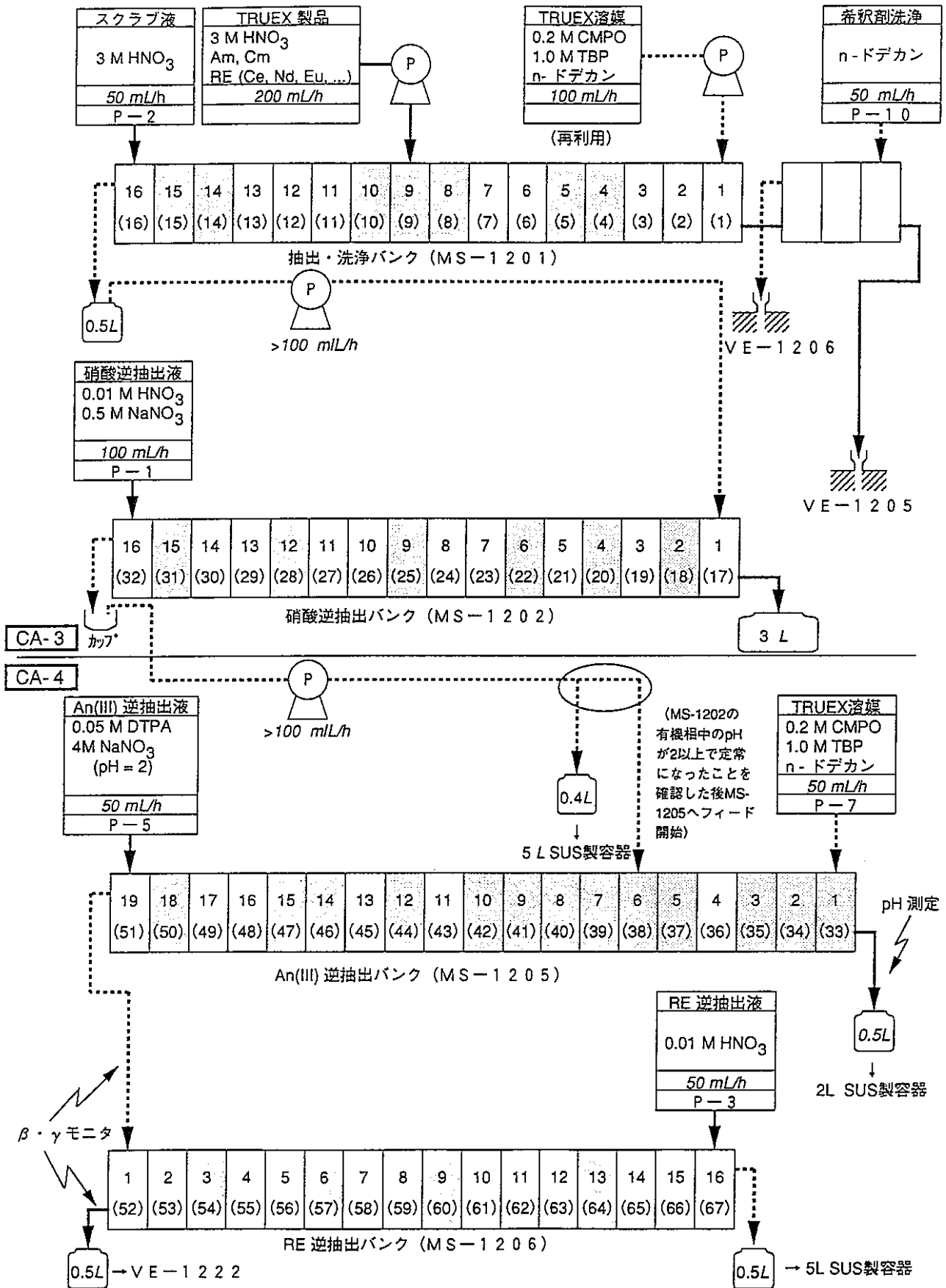


図 3-2 向流多段抽出ホット試験フローシート

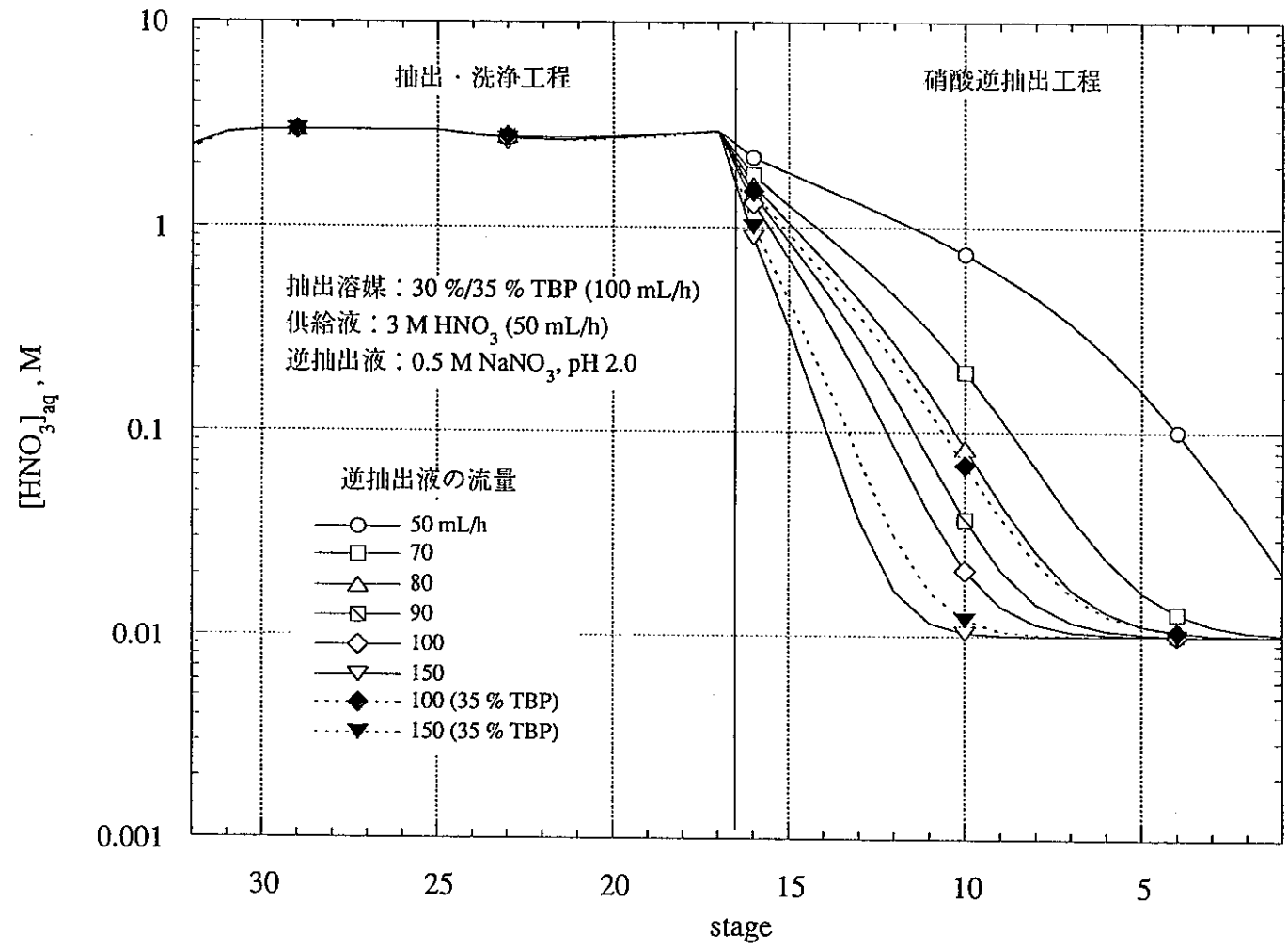


図 3-3 TBP 溶媒を用いた場合の抽出・洗浄工程及び硝酸逆抽出工程の硝酸濃度プロファイル (計算)

3-3. 試薬調製

本試験で供給したフィード液は、以前行われた連続ホット試験で得た TRUEX 製品 (1.67 M H⁺) 溶液である⁵⁾。この溶液を 3 M HNO₃ 溶液とするため、1300 mL に対し、4.3 M HNO₃ 溶液を同量加えフィード液とした。使用したフィード液の組成を表 3-3 に示す。

表 3-3 使用したフィード液の組成

核種/元素	濃度
H ⁺	2.91 M
¹⁴⁴ Ce	2.6×10^7 Bq/mL
¹⁵⁴ Eu	2.6×10^6
¹⁵⁵ Eu	8.3×10^6
²⁴¹ Am	7.6×10^6
²⁴² Cm	8.3×10^5
²⁴⁴ Cm	6.1×10^5
La	37 mg/L
Ce	49
Pr	40
Nd	120
Y	7.6
Sm	35

TRUEX 溶媒は、0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n ドデカンを使用した。本試験では CA-4 セル内に保管してある 1 L の使用済み溶媒を抽出洗浄バンクで再使用することとした。酸平衡運転では、廃溶媒 870 mL に新規溶媒を 430 mL 加え、500 mL 使用した。本運転では、酸平衡運転で残った溶媒 800 mL に新規溶媒を 1.5 L 加えて使用した。また、An(III) の逆抽出段では新規溶媒のみを供給した。

各段で供給する水溶液として、3 M HNO₃ 溶液 (スクラブ液)、0.01 M HNO₃-0.5 M NaNO₃ 溶液 (硝酸逆抽出液)、0.05 M DTPA-4.0 M NaNO₃ (pH = 2) 溶液 (An(III) 逆抽出液)、0.01 M HNO₃ 溶液 (RE 逆抽出液) をそれぞれ 1.5 L 調製した。DTPA 溶液の調製では、H⁺ 型の粉末を使用し、初め水酸化アンモニウムを加えて溶解した後 (pH = 4 程度)、硝酸を加えて pH を 2 に調整した⁸⁾。

3-4. 運転

(1) 酸平衡運転

TRUEX 製品を供給する本運転に先立ち、フィード液と同様の酸濃度である 3 M 硝酸を供給し、酸平衡運転を 5 時間行った。その他の運転条件は本運転と同様である。本試験では、An(III) の逆抽出工程に供給する装荷溶媒中の酸濃度を低く抑えることが重要であるので、硝酸逆抽出バンク (MS - 1202) から排出される溶媒を 1、3、5 時間毎に採取し、酸濃度を測定した。その結果を表 3-4 に示す。

表 3-4 酸平衡運転時の硝酸逆抽出バンク出口の溶媒中の酸濃度の経時変化

経過時間, h	1	3	5
溶媒中の酸濃度, M	0.009	0.005	0.006

溶媒中の酸濃度は 0.01 M 未満の値が得られており、溶媒中の硝酸濃度が低く抑えられていることを確認した。また、3 時間程度で酸濃度はほぼ安定したものと考えられることから、運転条件を変更することなく、以降の本運転を行うこととした。

(2) 本運転

本運転は、平成7年3月1日（水）に2交替制で表3-5の実施体制のもと、11.5時間行った。9:10にフィードを開始し、20:40に終了した。An(III)の選択的な逆抽出を確実にを行うため、硝酸逆抽出バンクから排出される装荷溶媒中の酸濃度が平衡に達したことを確認した後、An(III)の逆抽出バンクに装荷溶媒を供給した。An(III)逆抽出バンクへの装荷溶媒の供給を13:10に開始したので、An(III)逆抽出バンク及びRE逆抽出バンクの総運転時間は7.5時間であった。

表 3-5 試験実施体制

勤務体制	勤務者氏名
日勤	○駒 義和* , 野村 和則* , 木村 通** , 稲田 達夫***
1 勤	○渡部 雅之* , 柴田 淳広* , 岩崎 伊佐央** , 森島 博***
2 勤	○算用子 裕孝* , 坂井 敏幸*** , 岡本 隆*** , 松島 和美***

○ 勤務時主担当者, * 再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室
 ** 検査開発(株), *** 常陽産業(株)

抽出器から排出された各溶液は、図3-2に示したポリ容器、SUS製容器、ベッセルにそれぞれ捕集した。なお、An(III)製品（An(III)逆抽出バンク排出水相）及び使用済み溶媒（RE逆抽出バンク排出溶媒）は、SUS製容器にてCA-4セル内で保管・管理することとした。

各バンクからの排出液の試料を経時サンプルとして所定の時間毎に採取し、 α 、 γ 線、pH、 H^+ 、元素濃度を必要に応じてそれぞれ分析した。各バンクの排出液の採取時間を表3-6に示す。

表 3-6 各バンクの排出液採取時間

バンク		経過時間, h *										
		1	2	3	4	5 (1)	6 (2)	7 (3)	8 (4)	9 (5)	10 (6)	11 (7)
MS-1201	水相	○		○			○					
	有機相	○	○		○		○					
MS-1202	水相	○	○		○	○			○			
	有機相		○	○		○		○			○	
MS-1205	水相					○	○	○		○		○
MS-1206	水相					○	○	○		○		○
	有機相						○	○		○		○

* 経過時間の () 内の数値は、MS-1205、1206 を運転開始してからの経過時間

また、運転終了後、抽出器内の各段の溶液を回収、有機相及び水相にそれぞれ分離し、濃度プロファイルを求めるための試料とした。これらの試料についても、経時サンプル同様必要に応じて測定を行った。試料は図 3-2 で網掛してある段から回収した。試料は、採取から分析を行うまでの間に一部が蒸発により減少することがあったが、試料の重量を測定することにより補正した。

An(III) 逆抽出工程の試料については、Na 濃度が高く希土類元素濃度の定量が困難なため、Na を取り除く処理を行った。操作方法を図 3-4 に示す。試料に 1.0 M HNO₃ を 5 mL 加え酸濃度を 0.5 M 程度に調整し、同量の CMPO 混合溶媒と 5 分間振とうして希土類を抽出した。有機相から金属を逆抽出するため、分相した溶媒と同量の 0.01 M 希硝酸を加え 30 分間振とうした後、分析試料とした。

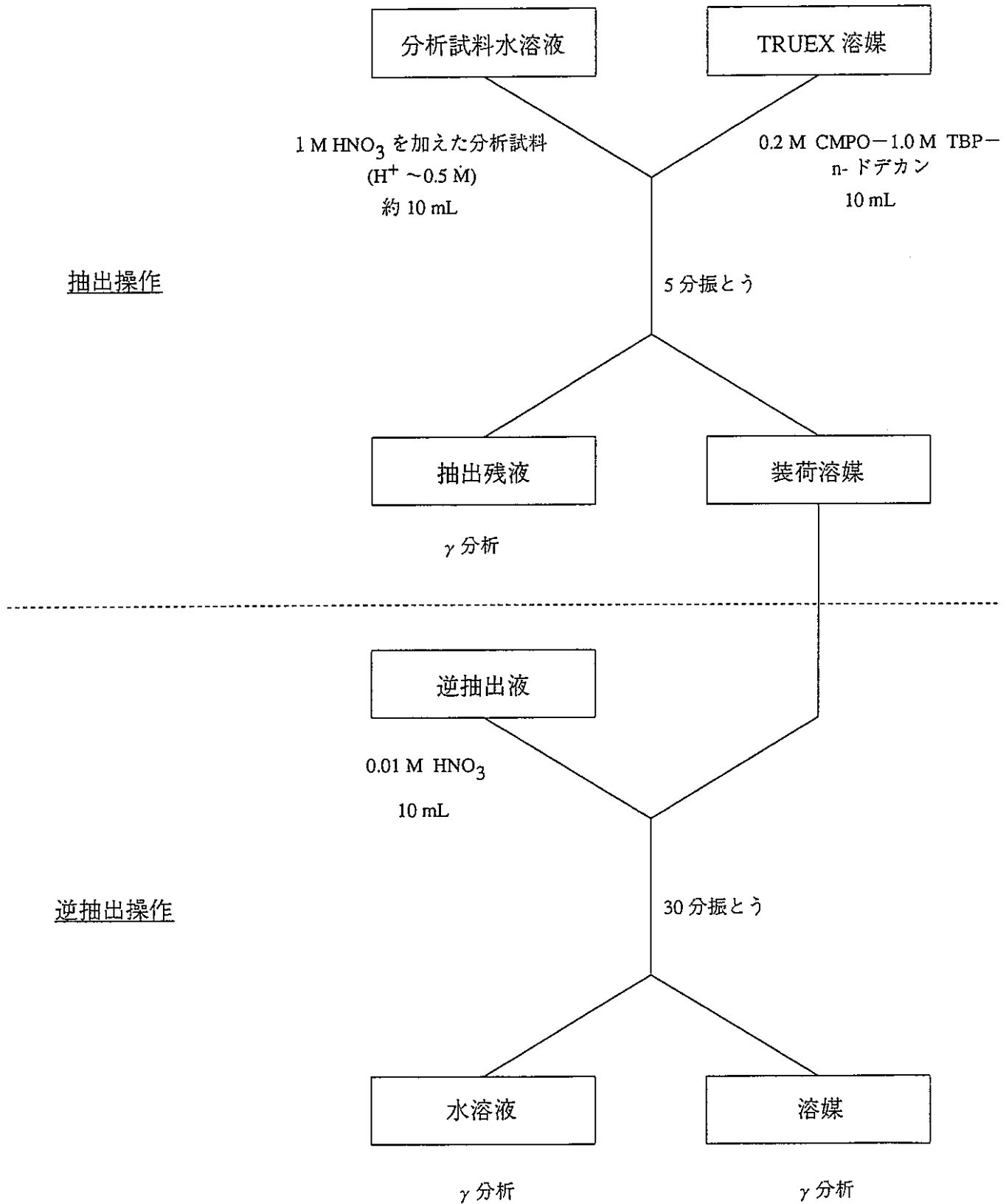


図 3-4. 分析試料からの Na 除去処理の操作フロー

4. 結果と考察

4-1. 運転状況

運転の状況及び各溶液の供給量の監視記録をそれぞれ表 4-1、4-2 に示す。

ホットフィード開始と同時に試薬供給ラインの接続部が緩み、供給が停止した。チューブの詰まりが原因とも考えられたが、接続用のコネクターを押し込み直したところ、安定な供給に戻った。その後の観察においても特に変化は見られず、運転終了時まで順調であった。その他の溶液の供給についても、特に問題となるような事象もみられず、順調な運転であった。

各バンクの観察により、抽出・洗浄バンク (MS-1201) 及び硝酸逆抽出バンク (MS-1202) において、運転中にエマルジョンが観察されたものの、運転終了後に各段の溶液回収を行ったところ、正常に 2 相に分かれ、第 3 相等の発生は観測されなかった。

各経時サンプルを採取した後、直ちに γ 線分析を行い、各バンクからの排出液中の核種濃度 (^{144}Ce 、 ^{154}Eu 、 ^{155}Eu) がほぼ平衡に達したことを確認し、運転を終了した。

表 4-1 運転記録

時刻	記事
8:30	試薬供給装置運転開始 (CA-3セルへ試薬供給)
8:40	3セル酸平衡運転開始
9:10	3セルホットフィード開始 (吐出 OCT 部の緩みにより作動停止、直ちに安定運転に戻る)
9:20	抽出・洗浄及び硝酸逆抽出バンク内にエマルジョンを確認
10:00	第1回経時変化試料の採取を開始
11:00	第2回経時変化試料の採取を開始
11:50	第1回硝酸逆抽出バンク溶媒排出液中の H^+ 濃度の測定結果を得る (0.006 M)
12:00	第3回経時変化試料の採取を開始
11:50	第2回硝酸逆抽出バンク溶媒排出液中の H^+ 濃度の測定結果を得る (0.006 M) *平衡に達したと判断
12:45	4セル酸平衡運転開始
12:59	第4回経時変化試料の採取を開始
13:10	4セル溶媒フィード開始
13:57	第5回経時変化試料の採取を開始
14:55	第6回経時変化試料の採取を開始
15:51	第7回経時変化試料の採取を開始
16:58	第8回経時変化試料の採取を開始
17:20	抽出・洗浄及び硝酸逆抽出バンク内にエマルジョンを確認
17:25	An(III) 逆抽出バンクの溶媒フィード位置変更 (8段目から6段目へ)
17:52	第9回経時変化試料の採取を開始
18:48	第10回経時変化試料の採取を開始
19:56	第11回経時変化試料の採取を開始
20:40	ホット運転終了 (経時サンプルの即日分析結果により運転がほぼ平衡に達したことを確認)
22:15	濃度プロファイル試料の採取を開始

表 4-2 各供給溶液の流量監視記録

時刻	フィード液		TRUEX 溶媒		1202 水相出口		1205 水相出口		1206 水相出口		1206有機相出口	
	残量 mL	流量 mL/h	残量 mL	流量 mL/h	受液量 mL	流量 mL/h	受液量 mL	流量 mL/h	受液量 mL	流量 mL/h	受液量 mL	流量 mL/h
	-	200	-	100	-	100	-	50	-	50	-	150
9:00	2600	-	1650	-	1000	-						
9:30	2500	200	1600	100	1100	200						
10:00	2400	200	1580	40	1150	100						
10:30	2370	60	1530	100	1200	100						
11:00	2200	340	1490	80	1280	160						
11:30	2180	40	1450	80	1320	80						
12:00	2020	320	1410	80	1400	160						
12:30	1950	140	1360	140	1480	160						
13:30	1780	170	1290	70	1600	120	30	-	120	-	25	-
14:30	1580	200	1200	90	1700	100	50	20	175	55	130	105
15:30	1380	200	1100	100	1800	100	90	40	205	30	275	145
16:30	1180	200	1000	100	1950	150	110	20	230	25	400	125
17:30	1000	180	900	100	2070	120	175	65	275	45	550	150
18:30	800	200	800	100	2200	130	210	35	300	25	680	130
19:30	600	200	700	100	2350	150	250	40	350	50	830	150
20:00											900	140
平均		190		90		129		37		38		135

4-2. 各バンクからの排出液中の主な核種の濃度の経時変化

各バンクからの排出液中の酸濃度と主な核種あるいは元素濃度の分析結果の一覧を表 4-3 に、濃度変化の様子を図 4-1 ~ 4-8 に示す。元素濃度は、An(III) 逆抽出と RE 逆抽出工程で得られる水溶液についてのみ分析した。しかし、An(III) 逆抽出バンクの水溶液試料中には高濃度の Na が含まれ、分析値が得られなかった。そのため、11 時間経過した試料については Na を除去する操作を行った。表 4-3 には処理操作の中での試料の希釈と抽出等の収率を補正した値を示した。

(1) 抽出・洗浄バンク

図 4-1 及び 4-2 は、抽出・洗浄バンク (MS - 1201) の有機相及び水相排出液中の主な核種の濃度の経時変化である。有機相中の核種濃度は時間とともに上昇し、6 時間程度経過した時点で頭打ちとなりほぼ平衡に達している。フィード液中の濃度を勘案すると、定量的に抽出されているといえる。4 及び 6 時間後において、アクチニド核種 (^{241}Am 、 ^{242}Cm 、 ^{244}Cm) の濃度が RE 核種 (^{144}Ce 、 ^{154}Eu 、 ^{155}Eu) よりも高くなっているが、これは、 α 線分析を行うまでに溶媒試料が濃縮されたためである。一方、図 4-2 に示したように、水相排出液中からは 6 時間経過後に各核種が検出されたが、この理由は不明である。

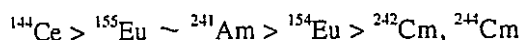
(2) 硝酸逆抽出バンク

このバンクでは、各元素を有機相中に保持したまま硝酸のみを逆抽出することが目的である。図 4-3 には排出される装荷溶媒中の核種濃度をプロットしたが、ほぼ 8 時間の運転で平衡に近くなっていることが分かる。抽出・洗浄バンクから排出される際の濃度に近い値となっており、ほぼ全量が次工程に送られているものと考えられる。また、図 4-4 で分かるように、水相中には予測した通り若干のリークがあるが、数 % 程度にとどまっている。また、有機相排出液中の酸濃度も測定しているが、0.006~0.007 M で一定となっており、硝酸は十分に逆抽出されていた。

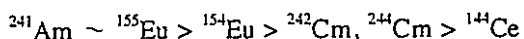
以上のように、塩析剤 (0.5 M NaNO_3) を使用することによって、有機相中に各元素を保持した状態で硝酸のみを逆抽出することが可能であることを確認した。

(3) An(III) 逆抽出バンク

図 4-5 は、An(III) 逆抽出バンク (MS - 1205) の水相排出液中の主な核種の濃度の経時変化である。このバンクは、An(III) を選択的に逆抽出することが目的であるため、得られる水溶液から RE が検出されないことが望まれる。フィード液中の放射能濃度は、



の関係にあるが、本バンクで得られる An(III) 製品ではその関係が大きく変化し、11 時間後では、



という順序になっている。Am と Cm の濃度が相対的に高くなる一方で、Ce の濃度は著しく低くなって

表 4-3 経時変化試料分析結果一覧

排出液	経過時間, h	H	pH	放射能濃度, Bq/mL						元素濃度, mg/L						
				Ce-144	Eu-154	Eu-155	Am-241	Cm-242	Cm-244	La	Ce	Pr	Nd	Y	Sm	
抽出・洗浄バンク水相排出液	1			3.7E+04	3.7E+04	3.7E+04	5.7E+02	3.3E+01	3.2E+01							
	3			3.7E+04	3.7E+04	3.7E+04	1.2E+02	3.7E+00	3.7E+00							
	6			4.7E+06	4.8E+05	1.5E+06	9.2E+05	1.0E+05	1.1E+05							
抽出・洗浄バンク有機相排出液	1			6.0E+06	4.9E+05	1.7E+06	2.0E+06	2.0E+05	1.4E+05							
	2			2.2E+07	1.7E+06	5.9E+06	6.7E+06	6.7E+05	5.1E+05							
	4			5.4E+07	4.3E+06	1.4E+07	1.6E+08	1.7E+07	1.2E+07							
	6			7.3E+07	5.7E+06	1.9E+07	2.0E+08	2.2E+07	1.5E+07							
硝酸逆抽出バンク水相排出液	1			1.3E+05	3.7E+04	3.7E+04	1.5E+04	1.6E+03	1.8E+03							
	2			9.1E+05	8.7E+04	3.1E+05	1.7E+05	2.1E+04	1.8E+04							
	4			2.5E+06	2.4E+05	8.3E+05	5.0E+05	6.2E+04	5.5E+04							
	5			3.9E+06	3.9E+05	1.3E+06	6.4E+05	8.5E+04	7.8E+04							
	8			4.7E+06	4.6E+05	1.6E+06	9.4E+05	1.1E+05	1.1E+05							
硝酸逆抽出バンク有機相排出液	2	0.006		7.0E+05	3.8E+04	1.1E+05	6.7E+06	7.1E+05	5.1E+05							
	3	0.006		5.0E+05	3.7E+04	1.0E+05	1.3E+05	9.8E+03	8.9E+03							
	5	0.007		7.2E+06	4.7E+05	1.6E+06	2.0E+06	1.4E+05	9.5E+04							
	7	0.007		3.8E+07	2.7E+06	9.1E+06	1.4E+07	1.3E+06	9.2E+05							
	10	0.007		6.8E+07	5.2E+06	1.8E+07	1.6E+07	1.7E+06	1.6E+06							
An(III) 逆抽出バンク水相排出液	5 (1)		2.84	3.7E+04	1.4E+05	4.4E+05	7.3E+04	4.0E+03	3.4E+03	3.0E+02	3.0E+02	1.0E+02	3.0E+02	1.0E+02	1.0E+02	1.0E+02
	6 (2)		2.75	3.7E+04	1.6E+05	5.4E+05	8.6E+04	6.2E+03	4.4E+03	3.0E+02	3.0E+02	1.0E+02	3.0E+02	1.0E+02	1.0E+02	1.0E+02
	7 (3)		2.80	3.7E+04	4.9E+05	1.6E+06	1.7E+06	1.4E+05	1.3E+05	3.0E+02	3.0E+02	1.0E+02	3.0E+02	1.0E+02	1.0E+02	1.0E+02
	9 (5)		2.77	1.7E+05	1.5E+06	4.8E+06	5.9E+05	4.8E+04	3.9E+04	3.0E+02	3.0E+02	1.0E+02	3.0E+02	1.0E+02	1.0E+02	1.0E+02
	11 (7)		2.82	9.2E+05	4.7E+06	1.5E+07	1.9E+07	1.9E+06	1.6E+06	1.8E+00	1.2E+01	3.6E+00	6.6E+00	6.0E-01	3.8E+01	
RE 逆抽出バンク水相排出液	5 (1)			6.5E+05	3.7E+04	6.0E+04	1.3E+04	3.7E+02	3.7E+02	3.0E+00	3.0E+00	1.1E+00	6.5E+00	1.0E+00	1.0E+00	
	6 (2)			3.6E+06	3.7E+04	7.8E+04	2.5E+04	6.9E+02	3.7E+02	3.6E+00	1.1E+01	5.6E+00	1.4E+01	1.0E+00	1.0E+00	
	7 (3)			1.8E+07	8.8E+04	2.7E+05	7.0E+04	2.1E+03	9.2E+02	2.0E+01	5.5E+01	1.9E+01	4.4E+01	1.0E+00	5.0E+00	
	9 (5)			6.4E+07	6.3E+05	2.1E+06	5.5E+05	1.8E+04	6.2E+03					1.0E+00		
	11 (7)			8.8E+07	1.5E+06	5.0E+06	1.7E+06	5.3E+04	1.8E+04	7.7E+01	1.9E+02	1.1E+02	3.4E+02	1.0E+00	4.8E+01	
RE 逆抽出バンク有機相排出液	6 (2)			3.7E+04	3.7E+04	3.7E+04	3.4E+03	3.7E+01	3.7E+01							
	7 (3)			3.7E+04	3.7E+04	3.7E+04	1.8E+03	3.7E+01	3.7E+01							
	9 (5)			3.7E+04	3.7E+04	3.7E+04	1.4E+03	3.7E+01	3.7E+01							
	11 (7)			3.7E+04	3.7E+04	3.7E+04	3.9E+03	3.7E+01	3.7E+01							

*網掛の数値：定量下限値未満

いる。これは、Am 及び Cm が選択的に逆抽出されていることを表すものである。ただし、11 時間の運転でもそれぞれの核種の濃度は上昇傾向を見せており、平衡には到達していない。9 時間のところで Am と Cm の分析値が低くなっているが、後述する濃度プロファイルのデータから考えると、実際には一桁高い値であると判断できる。

La、Ce、Pr、Nd、Y、Sm の元素分析も行ったが、5 から 9 時間までの試料については、Na を含んだ状態で分析を行い、定量下限値が非常に高くなったため、値が得られていない。RE の中では、Nd の生成量が最も多いが、11 時間の時点での分析値では、An(III) 製品中で Sm の濃度が最も高くなっている。これは、軽 RE の大部分が装荷溶媒に保持されることを意味している。また、この傾向から、Sm 以降の中・重 RE は Am や Cm とともに回収されたものと考えられる。今回の試験から、特に多くの軽 RE 元素を除去できたことが分かり、An(III) の選択的な逆抽出は十分に可能であると判断される。

水相排液中の pH の経時変化についても併せて測定した。結果を表 4-4 に示す。

表 4-4 An(III) 逆抽出バンク水相出口の pH の経時変化

経過時間, h	1	2	3	4	5	6	7
pH	2.84	2.75	2.80	2.80	2.77	2.79	2.82

An(III) 製品の pH は 2.8 程度で一定になっていたことが分かる。pH がやや高くなっているが、これは工程内で水相中の酸が抽出されたことによると考えられる。pH の上昇は分配比の低下をもたらすので、An(III) 製品中への RE のリークは当初の予定よりも多くなったことになる。しかしながら、An(III) 製品に Am や Cm を回収するという観点からは、pH 上昇に伴う分配比の低下は、An(III) の回収率の増加に結びつくことから、必ずしもマイナスの要因にはならない。運転中に pH の値そのものは良く安定しているため、フローシート作成には大きな不都合とはならないであろう。

以上のように、pH に多少の変動はあったものの、前工程において硝酸を逆抽出することにより、塩析剤濃度や DTPA 濃度等、条件を適切に設定すれば、特に pH の制御を必要としなくとも、本工程において、An(III) を選択的に逆抽出し、RE、特に Ce、Nd のような軽希土類元素と分離できる可能性を確認した。

An(III) 逆抽出工程における pH 制御の要件として酸の分配に関与する因子を以下のようにまとめた。

- ・溶媒組成として、酸を抽出する CMPO、TBP の量が重要となる。
- ・装荷溶媒中の硝酸は工程内に流入し、大きな影響を与える。
- ・DTPA-塩析剤逆抽出液の pH は、工程内の pH に大きく影響する。
- ・DTPA-塩析剤逆抽出液の塩析剤濃度は、酸の分配比の制御に寄与する。
- ・DTPA-塩析剤逆抽出液の DTPA 濃度は、水溶液に対し緩衝効果をもたらす。

これらの条件を適宜組み合わせることによって、pH を安定に保つことは十分に可能であると思われる。

(4) RE 逆抽出バンク

図 4-6 には、RE 逆抽出バンク (MS - 1206) の水相排出液中の主な核種の濃度の経時変化を示した。いずれの核種も運転を終了した 11 時間の時点でも上昇傾向を示しており、運転が十分な平衡には至っていないと考えられる。これは、前工程が平衡に達していないことの反映であろう。 ^{144}Ce についてはその他の核種とは異なり頭打ちになっているように見える。Ce は前工程でほとんど逆抽出されていないため、速く平衡に達したのではないかと思われる。また、Am と Cm が少量ながら混入しており、An(III) 逆抽出工程での回収が不十分であったと判断される。

また、図 4-7 には、同様に元素濃度の推移をまとめた。Y は検出されなかったが、他の RE はフィード液中の濃度より高い濃度で回収されており、RE のほとんどが RE 廃液に移行したものと考えられる。

図 4-8 は、有機相排出液中の主な核種の濃度の経時変化を示した。 γ 線放出核種と Cm は検出されなかったが、 ^{241}Am が α 線分析により低濃度ながら観察された。Am のみが特異的に残留することはないので、特に問題とはならないものとする。0.01 M 硝酸を用いた逆抽出により、ほとんどの核種が有機相中から除去されたといえる。

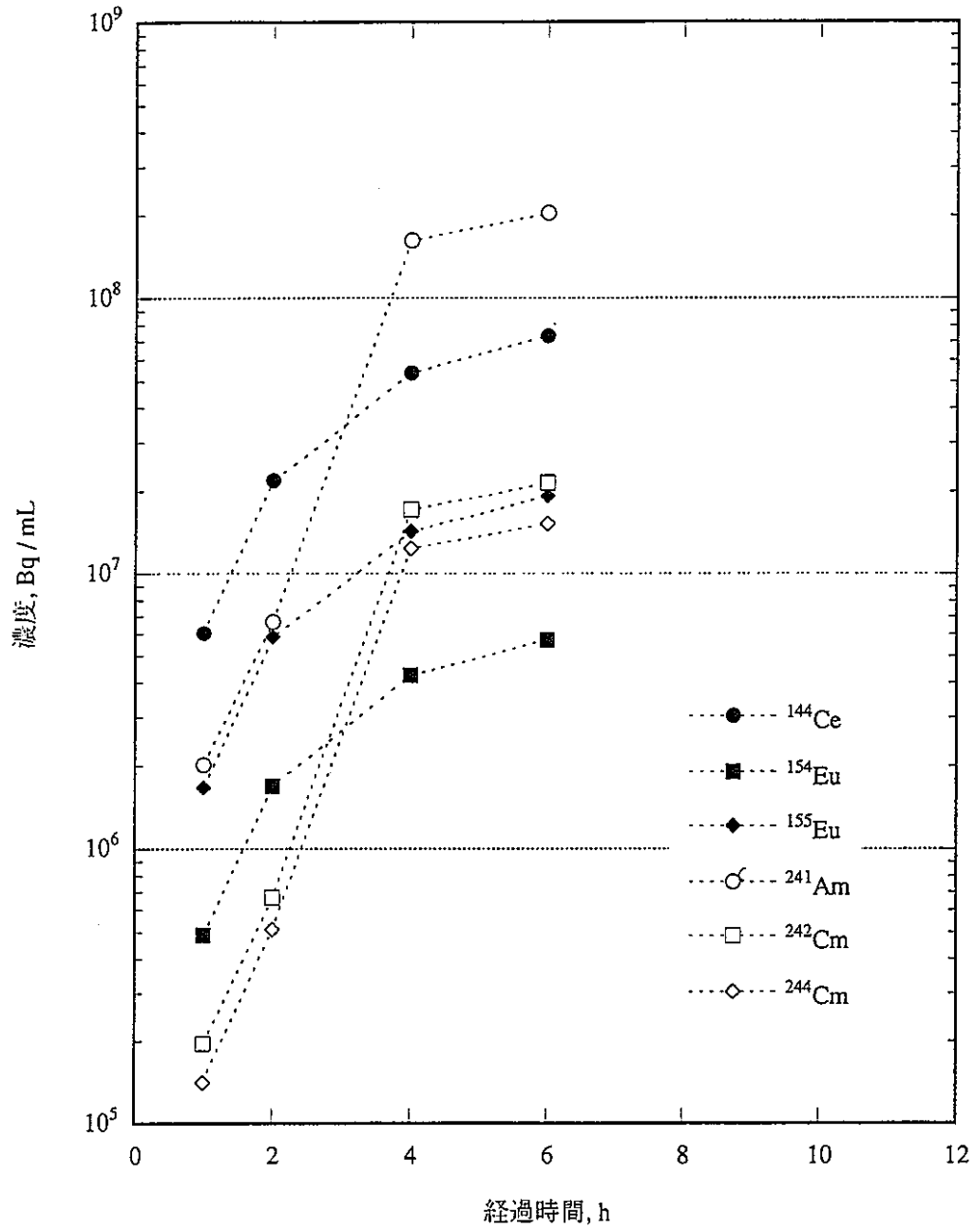


図 4-1 抽出・洗浄バンク排出溶媒中の核種濃度の経時変化

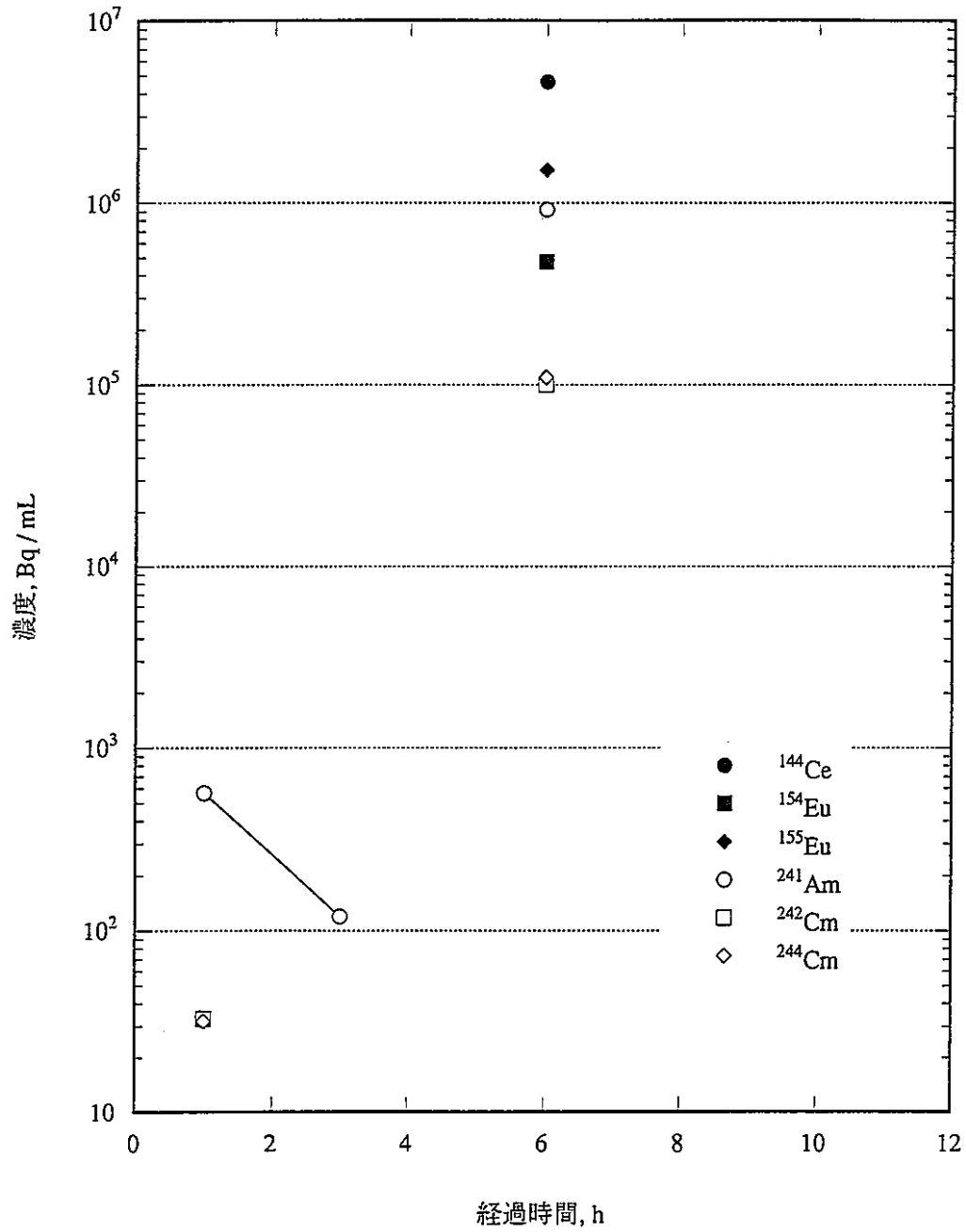


図 4-2 抽出・洗浄バンク排水溶液中の核種濃度の経時変化

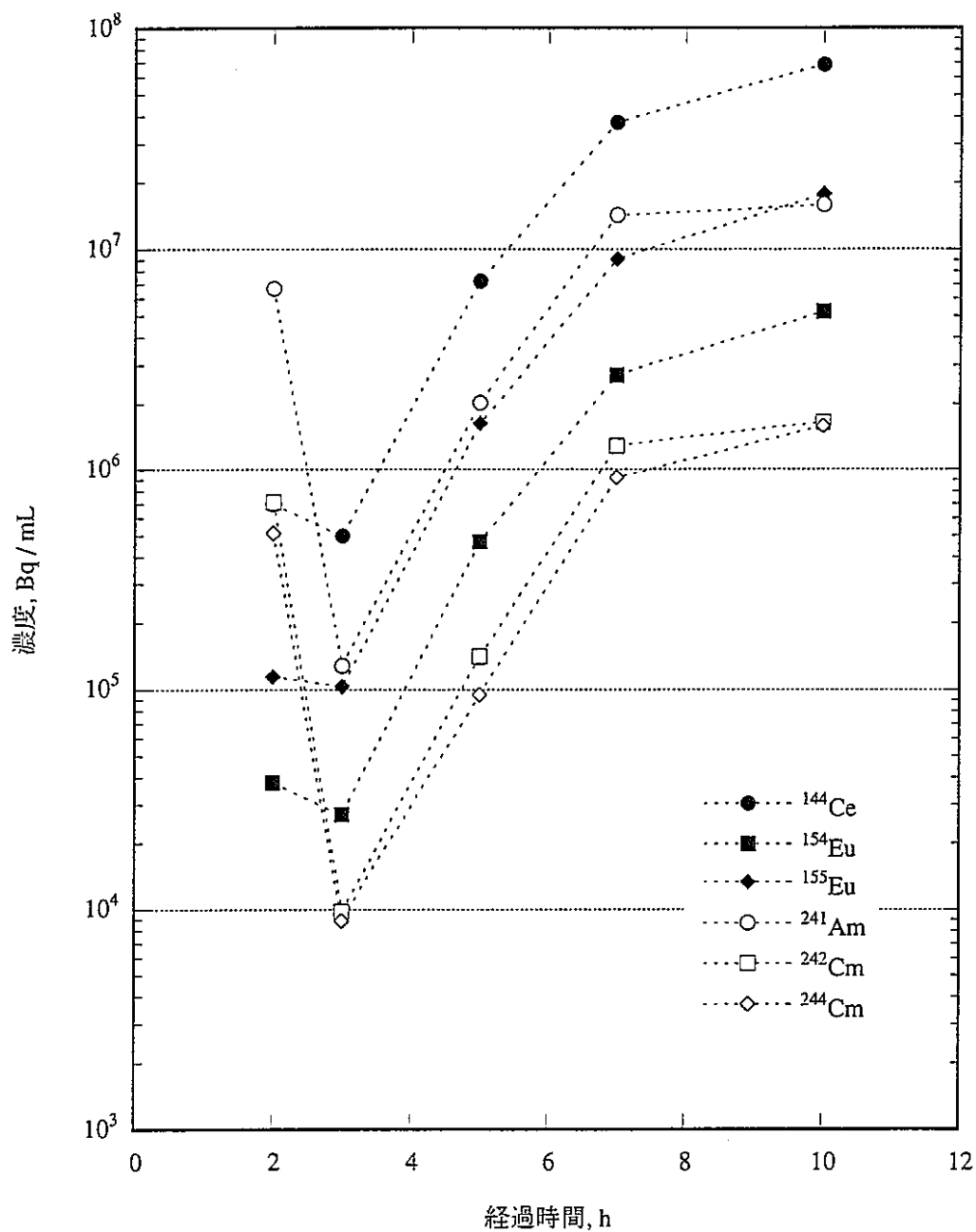


図 4-3 硝酸逆抽出バンク排出溶媒中の核種濃度の経時変化

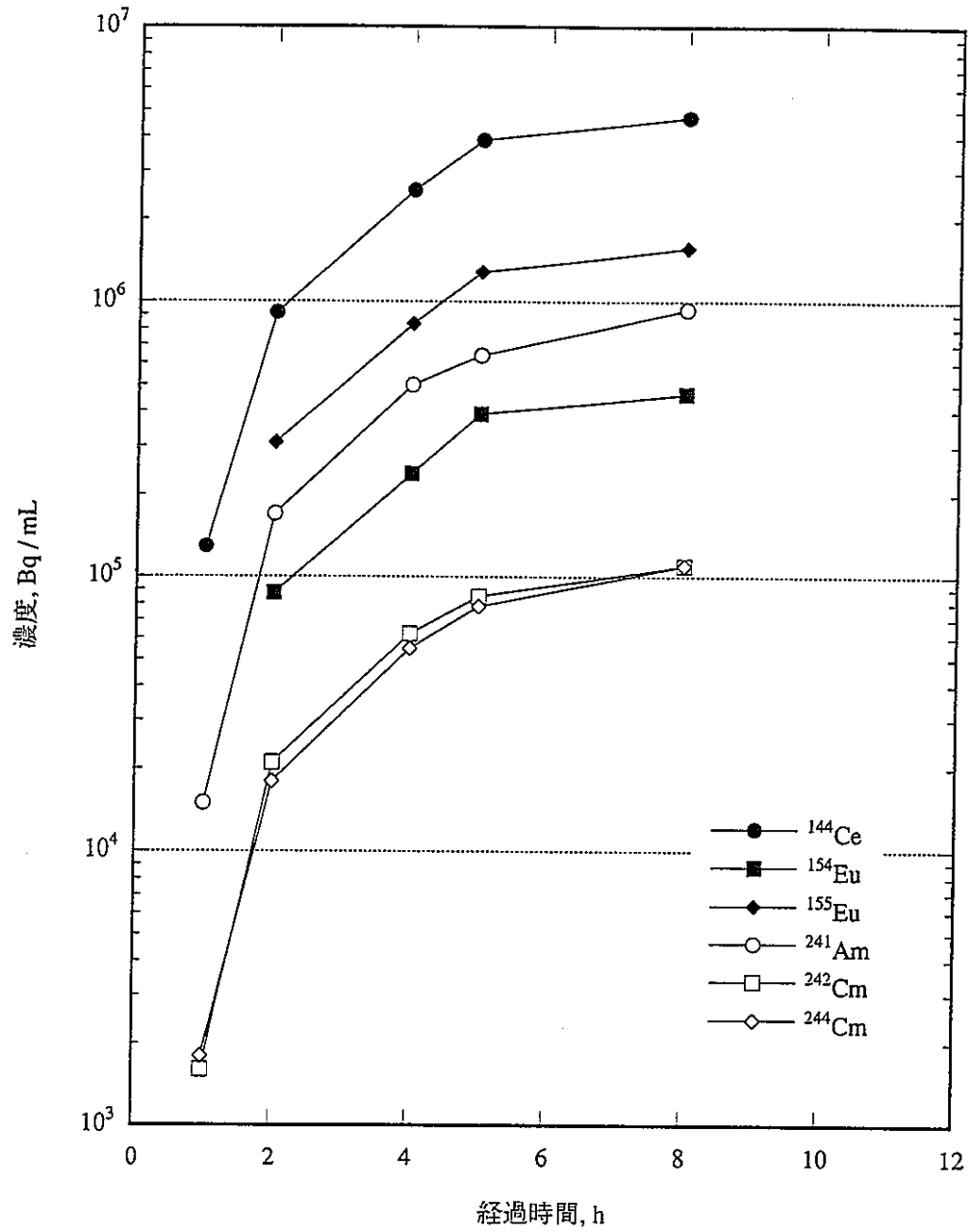


図 4-4 硝酸逆抽出バンク排水溶液中の核種濃度の経時変化

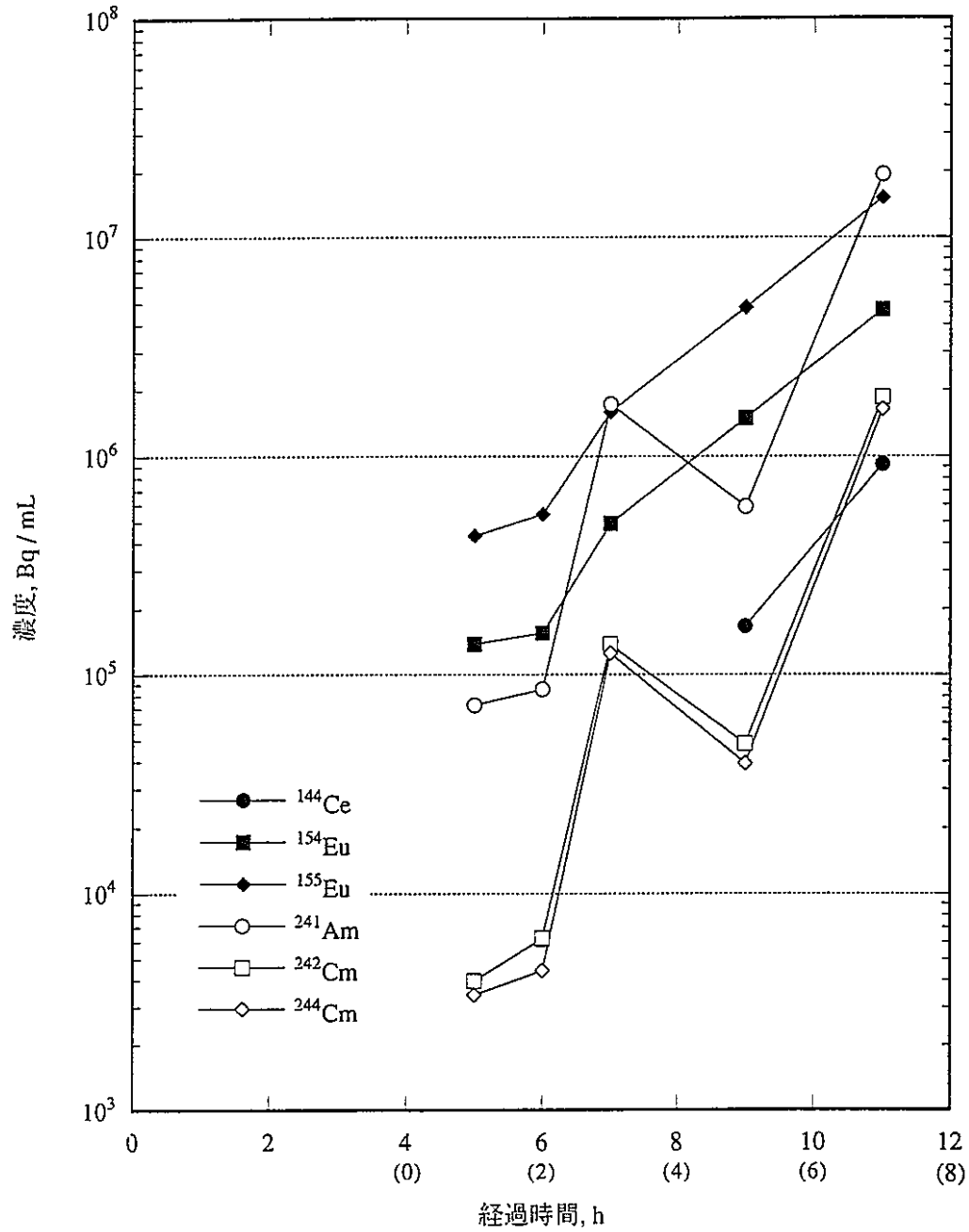


図 4-5 An(III) 逆抽出バンク排出水溶液中の核種濃度の経時変化

* ()内は本バンク運転後の経過時間

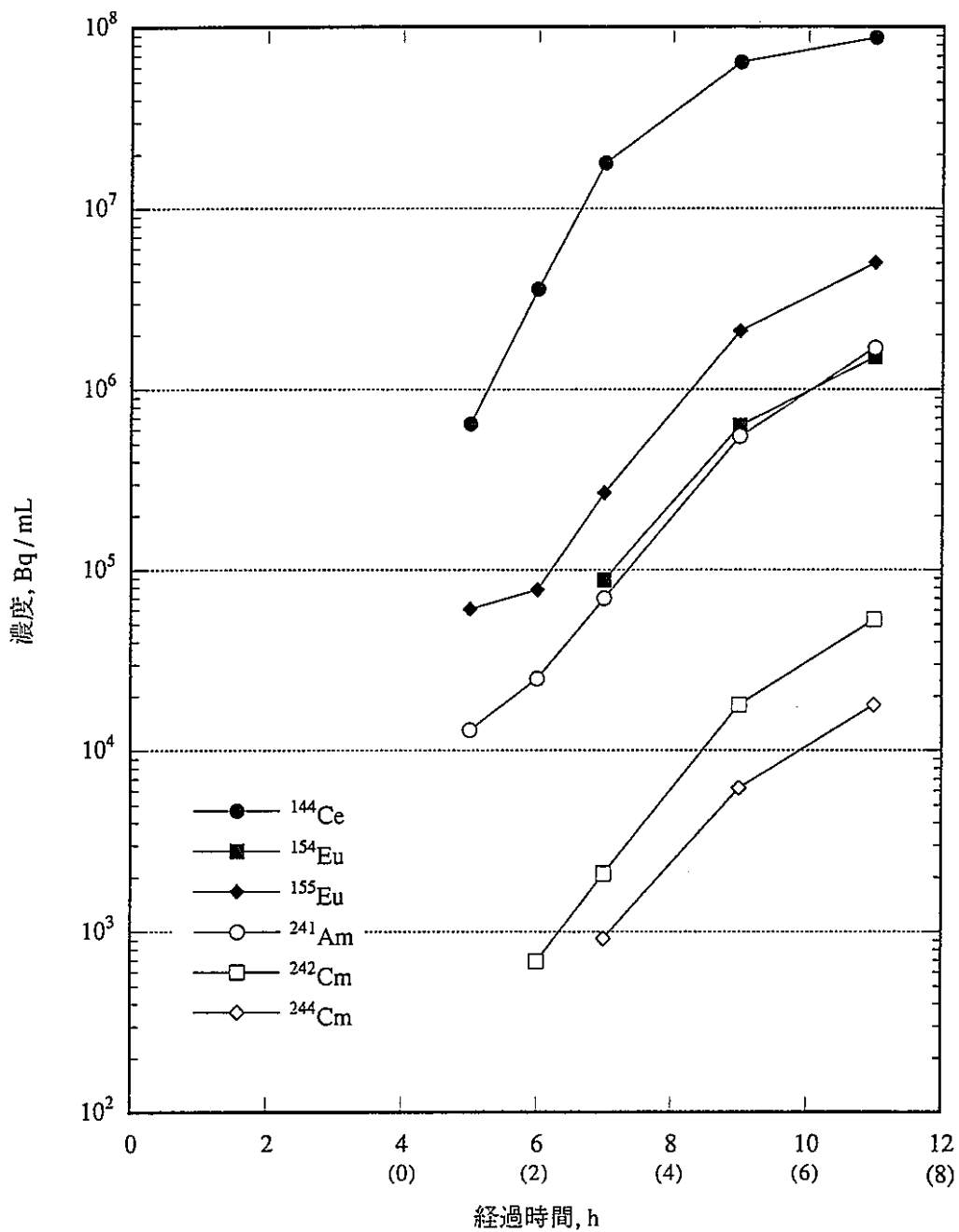


図 4-6 RE 逆抽出バンク排出水溶液中の核種濃度の経時変化

* () 内は本バンク運転後の経過時間

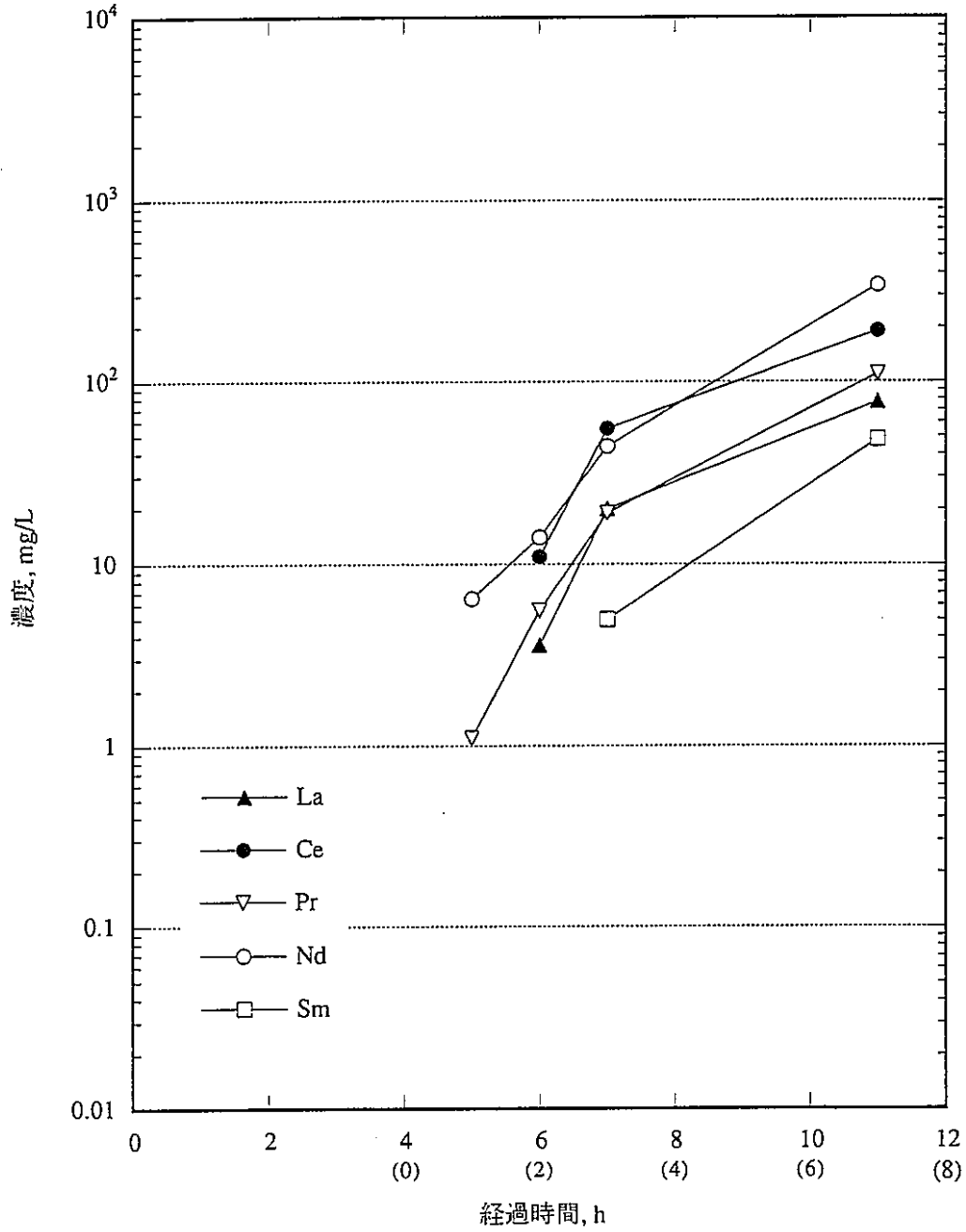


図 4-7 RE 逆抽出バンク排出水溶液中の元素濃度の経時変化

* ()内は本バンク運転後の経過時間

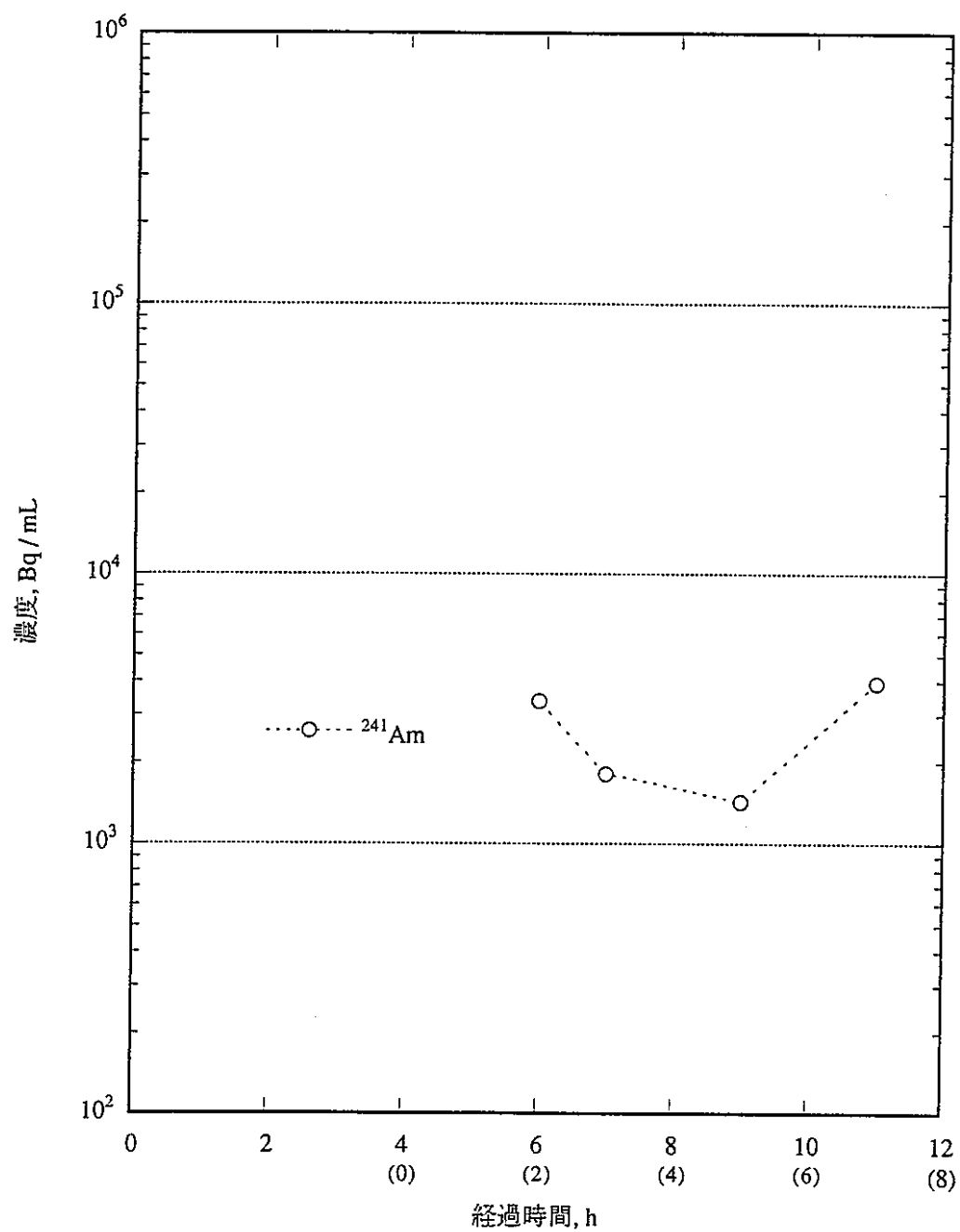


図 4-8 RE 逆抽出バンク排出溶媒中の核種濃度の経時変化

* ()内は本バンク運転後の経過時間

4-3. 主な核種の各バンクでの抽出挙動

運転終了後各段から溶液を採取し、酸濃度と主な核種の放射能濃度を分析した。分析結果を表 4-5 に示す。値には、試験の実施から分析までの間の試料の濃縮に係わる補正を行っている。また、濃度から算出した核種の分配比を表 4-6 にまとめた。

(1) 抽出・洗浄バンク

供給液と洗浄液の酸濃度はいずれも 3 M としたため、水溶液中の酸濃度は、3 M 程度でほぼ一定となっている。洗浄部での蓄積等の事象は考えにくい条件となっている。

放射性核種の濃度プロファイルを図 4-9 に示す。抽出部・洗浄部ともに良好な運転が行われていたことがわかる。抽出部での濃度の傾きから、An(III) および RE について 10^3 程度の除染係数が得られているものと考えられる。

図 4-10 には分配比をプロットした図を示したが、いずれの核種も 10 以上の分配比を示しており、正常な抽出挙動であると判断できる。

TRUEX 溶媒として再利用の溶媒を混合して供給して用いたが、本工程においては特に問題は認められなかった。

(2) 硝酸逆抽出バンク

酸濃度は、2 段目で 0.22 M であり、4 段目以降は 0.01 M 未満となっている。予測に比べかなり効率的に溶媒から硝酸が除去されたことになる。

主な核種の濃度プロファイルでは（図 4-11）、いずれの核種の濃度も工程の全領域にわたって平坦なプロファイルとなっており、水相と有機相間では被抽出金属の物質移動がほとんどなかったことがわかる。しかし、今回の試験では洗浄用の溶媒を供給していないため、排出される水溶液中に一部がリークしている。

分配比は図 4-12 に示すように、すべての核種について 10 以上の値が予測通り得られている。分配比の値は段数とともに（有機相の流れる方向）減少する傾向にあるが、これは、水相の pH の増加に起因するものと思われる。10 段以降では分配比の変化が小さいが、これはこの領域で pH の変化が少ないことを示すものと考えられる。

以上の結果から、本工程により装荷溶媒中に各元素を保持したまま、硝酸のみの逆抽出が可能であり、実液を使用した向流多段抽出操作でも、本工程が十分に機能することを確認できた。

(3) An(III) 逆抽出バンク

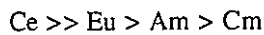
主な核種の濃度プロファイルを図 4-13 に示した。DTPA-NaNO₃ 逆抽出液は 19 段目より供給しており、1 段目側より排出される水溶液が An(III) 製品となる。また、装荷溶媒は 6 段目より供給しており、19 段

目側より排出される溶媒中には RE が残留していることが期待される。

Am と Cm は 1 から 6 段目までの範囲で濃度が高く、以降は緩やかに減少していく。このことから、大半の An(III) が製品側に移行していることが分かる。軽希土である Ce はまったく逆の傾向を示し、1 から 6 段では濃度が非常に低く、以降の段ではほぼ一定の値で推移する。このため、排出される溶媒中にほとんどの ^{144}Ce が残留しているものと考えられる。また、Eu は An(III) に近い濃度プロファイルを示し、かなりの量が An(III) 製品側に移行している。

工程内の pH の変化と核種の分配比のプロファイルを図 4-14 に示す。pH は段数とともに減少する傾向にあるが、特に洗浄溶媒と装荷溶媒の供給段の間では非常に pH が高くなっている。これは、洗浄溶媒中の酸濃度が低すぎたため、水相中の硝酸が抽出された結果と推測される。予めある程度の酸を洗浄溶媒に抽出させておくことにより、pH プロファイルの急激な変化は抑えることが可能であろう。また、再抽出部では、pH の上昇によりそれぞれの核種の分配比が低下している。これは、pH の上昇に伴い DTPA の酸解離反応が促進され、錯形成反応が進行することによって、分配比が上昇したのと考えられる。

分配比は



の順序となっているが、これは DTPA の錯安定度定数の大きさの逆順である。Eu あるいは Cm と Am との分離係数は約 2 であり、これらの相互分離にはかなり精密な運転操作を要するであろう。また、Am の分配比は相対的に Dy よりも高く、Dy の分配比については CMPO による抽出の選択性も寄与しているものと考えられる。

本試験で得られた分配比の値は、コールド試験の結果に比べかなり高めとなっている⁴⁾。図 4-14 には、本試験で得た分配比の値をコールド試験の結果と比べ、逆算した pH も併せて示している。評価した pH は測定値よりも 0.3 以上低くなり、逆抽出液の供給段付近では、ほぼ 2 となっている。この原因については不明である。

本試験では、緩衝剤の添加や運転中の pH 調整を一切行わずにかなりの分離が達成できたものと考えられ、本プロセスにおいて、十分に An(III) と RE、特に軽 RE との分離が可能であると判断できる。

(4) RE 逆抽出バンク

図 4-15 に主な核種の濃度プロファイルを示した。水溶液が排出される 3 段目で最も濃度が高く、6 段目では非常に低くなっている。一部の核種が 9 および 13 段目の水相試料で観察されているが、工程の条件を考慮するとこの領域で存在することは考えにくい。排出される溶媒中にこれらの核種は見られないので、逆抽出工程は正常に機能していたものと判断できる。

図 4-16 には分配比を示した。3 段目では 0.1 程度となっており、RE が予定の分配比で逆抽出されていることが分かる。

表 4-5 各バンクにおける酸濃度と主な核種濃度の分析結果一覧

バンク	水・有機相	段	H	pH	放射能濃度, Bq/mL							
					Ce-144	Eu-154	Eu-155	Am-241	Cm-242	Cm-244		
抽出・洗浄	水相	4	3.31									
		5			3.5E+04	5.3E+03	1.7E+04	1.5E+03	5.4E+02	5.2E+02		
		8			1.4E+06	1.6E+05	4.5E+05	1.9E+05	3.4E+04	2.9E+04		
		9	3.01									
		10			5.9E+06	6.4E+05	1.8E+06	1.2E+06	1.6E+05	1.4E+05		
		14			5.7E+06	6.2E+05	1.7E+06	1.2E+06	1.6E+05	1.2E+05		
	有機相	5				6.0E+05	7.5E+04	2.6E+05	8.0E+04	1.3E+04	1.2E+04	
		8				1.6E+07	1.8E+06	5.0E+06	1.1E+06	1.1E+06	1.1E+06	
		10				6.7E+07	7.5E+06	2.1E+07	1.9E+07	1.9E+06	1.4E+06	
		14				6.7E+07	7.5E+06	2.1E+07	2.1E+07	2.2E+06	1.6E+06	
		硝酸逆抽出	水相	2	0.22		2.3E+06	3.3E+05	1.1E+06	4.1E+05	7.2E+04	6.0E+04
		4		6.01		5.1E+06	6.5E+05	2.1E+06	9.6E+05	1.5E+05	1.2E+05	
		6		6.01		3.3E+06	4.4E+05	1.4E+06	6.5E+05	1.2E+05	8.6E+04	
		9			1.8	4.2E+06	5.4E+05	1.8E+06	7.8E+05	1.3E+05	9.9E+04	
12				4.1E+06	5.7E+05	1.7E+06	8.2E+05	1.3E+05	1.1E+05			
15		1.7		3.8E+06	4.9E+05	1.7E+06	7.6E+05	1.2E+05	9.9E+04			
有機相	2				8.1E+07	8.1E+06	2.7E+07	2.2E+07	2.3E+06	1.7E+06		
	4				8.0E+07	8.0E+06	2.7E+07	2.2E+07	2.4E+06	1.7E+06		
	6				8.8E+07	8.8E+06	2.8E+07	2.3E+07	2.4E+06	1.8E+06		
	9				8.9E+07	8.9E+06	2.9E+07	1.8E+07	1.9E+06	1.4E+06		
	12				8.1E+07	8.1E+06	2.7E+07	1.4E+07	1.5E+06	1.1E+06		
	15				8.6E+07	8.6E+06	2.9E+07	1.2E+07	1.3E+06	9.4E+05		
	An(III) 逆抽出	水相	1		3.6							
			2			5.2E+05	5.4E+06	1.8E+07	2.0E+07	2.5E+06	1.6E+06	
3				3.2								
5				3.2	7.3E+05	7.1E+06	2.3E+07	2.1E+07	2.5E+06	1.6E+06		
6					3.5E+06	8.5E+06	2.7E+07	2.6E+07	3.0E+06	2.1E+06		
7				2.8	2.2E+06	4.5E+06	1.4E+07	1.3E+07	1.4E+06	8.9E+05		
8					1.7E+06	3.2E+06	9.9E+06	8.1E+06	7.5E+05	4.8E+05		
9				2.5	1.4E+06	2.3E+06	7.7E+06	5.6E+06	4.4E+05	3.1E+05		
10					1.3E+06	1.8E+06	5.9E+06	4.0E+06	2.8E+05	1.8E+05		
12				2.4	9.1E+05	1.2E+06	3.9E+06	2.6E+06	1.5E+05	9.6E+04		
14					7.7E+05	8.1E+05	2.6E+06	1.8E+06	8.9E+04	4.9E+04		
16				2.3	7.3E+05	5.5E+05	1.8E+06	1.1E+06	5.0E+04	2.8E+04		
18			2.3	3.8E+05	3.7E+05	1.2E+06	4.9E+05	2.0E+04	1.1E+04			
有機相		2				1.5E+06	4.5E+05	1.5E+06	8.8E+05	6.3E+04	3.9E+04	
		5				2.9E+06	1.4E+06	4.5E+06	2.3E+06	1.5E+05	9.1E+04	
		6				5.2E+07	2.7E+06	8.6E+06	2.5E+06	3.3E+05	3.3E+05	
		7				4.0E+07	2.0E+06	6.7E+06	2.6E+06	3.3E+05	3.3E+05	
		8				3.8E+07	1.9E+06	6.2E+06	2.2E+06	3.3E+05	3.3E+05	
	9				3.9E+07	1.7E+06	5.5E+06	2.0E+06	3.4E+05	3.4E+05		
	10				4.2E+07	1.6E+06	5.2E+06	1.9E+06	3.3E+05	3.3E+05		
	12				3.8E+07	1.3E+06	4.4E+06	1.7E+06	3.4E+05	3.4E+05		
	14				4.0E+07	1.2E+06	3.9E+06					
	15				3.9E+07	1.1E+06	3.7E+06	1.3E+06	3.4E+05	3.4E+05		
RE 逆抽出	水相	3			5.5E+07	1.1E+06	3.4E+06					
6				7.5E+01	7.9E+01	3.7E+01						
9				6.2E+02	3.7E+01	3.7E+01						
13				2.2E+04	4.4E+02	1.6E+03						
有機相	3				5.1E+06	8.4E+04	3.0E+05					
	6				9.8E+01	3.0E+01	3.0E+01					
	9				3.0E+01	3.0E+01	3.0E+01					
	14				3.1E+01	3.1E+01	3.1E+01					

* 網掛の数値：定量下限値未満

表 4-6 各バンクにおける主な核種の分配比

バンク	段	Ce-144	Eu-154	Eu-155	Am-241	Cm-242	Cm-244
抽出・洗浄	5	17	14	15	55	24	23
	8	12	11	11			
	10	11	12	12	16	12	11
	14	12	12	12	18	14	13
硝酸逆抽出	2	35	24	25	53	33	28
	4	16	12	13	23	16	13
	6	27	20	19	36	21	22
	9	21	16	16	23	14	14
	12	20	14	16	17	11	11
	15	23	18	17	15	11	9.5
An(III) 逆抽出	2	2.9	0.083	0.083	0.044	0.025	0.024
	5	4.0	0.19	0.20	0.11	0.058	0.057
	6	15	0.32	0.32	0.097		
	7	18	0.44	0.48	0.20		
	8	22	0.59	0.62	0.26		
	9	28	0.75	0.72	0.36		
	10	33	0.91	0.88	0.48		
	12	42	1.1	1.1	0.64		
	14	52	1.5	1.5			
18	100	2.5	2.5	1.1			
RE 逆抽出	3	0.094	0.079	0.089			
	6	1.3					
	9	0.049					

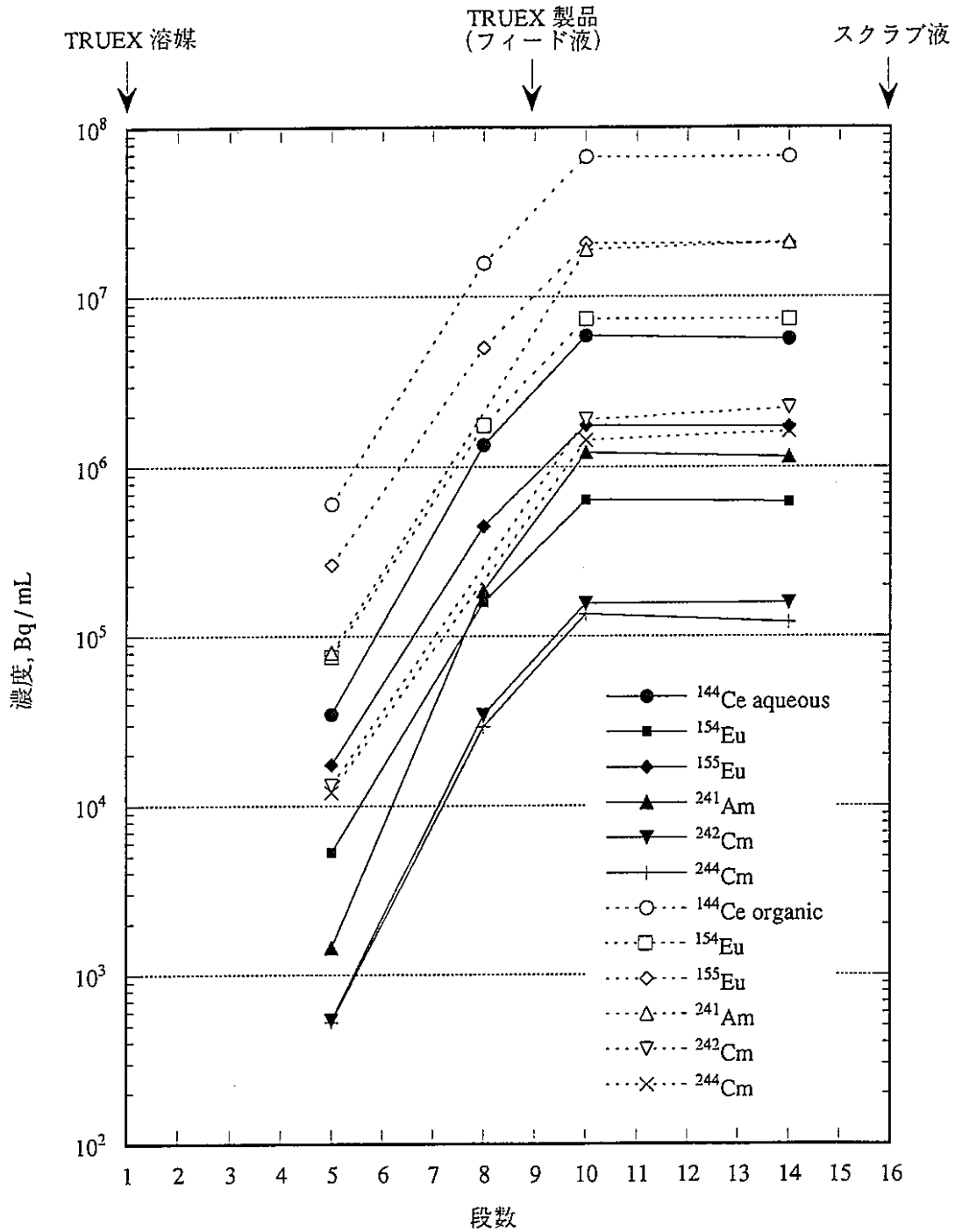


図 4-9 抽出・洗浄バンクにおける主な核種の濃度プロファイル

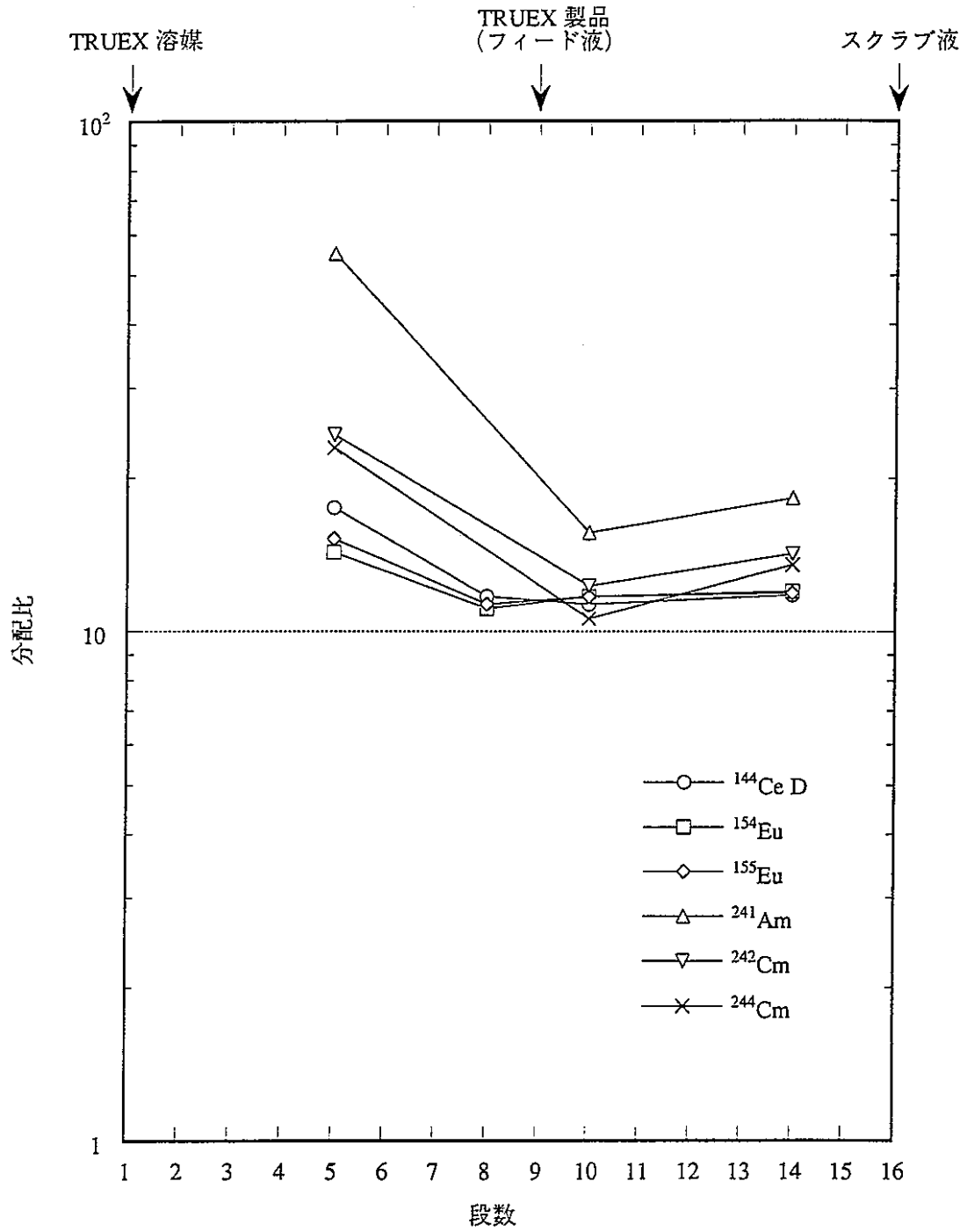


図 4-10 抽出・洗浄バンクにおける主な核種の分配比

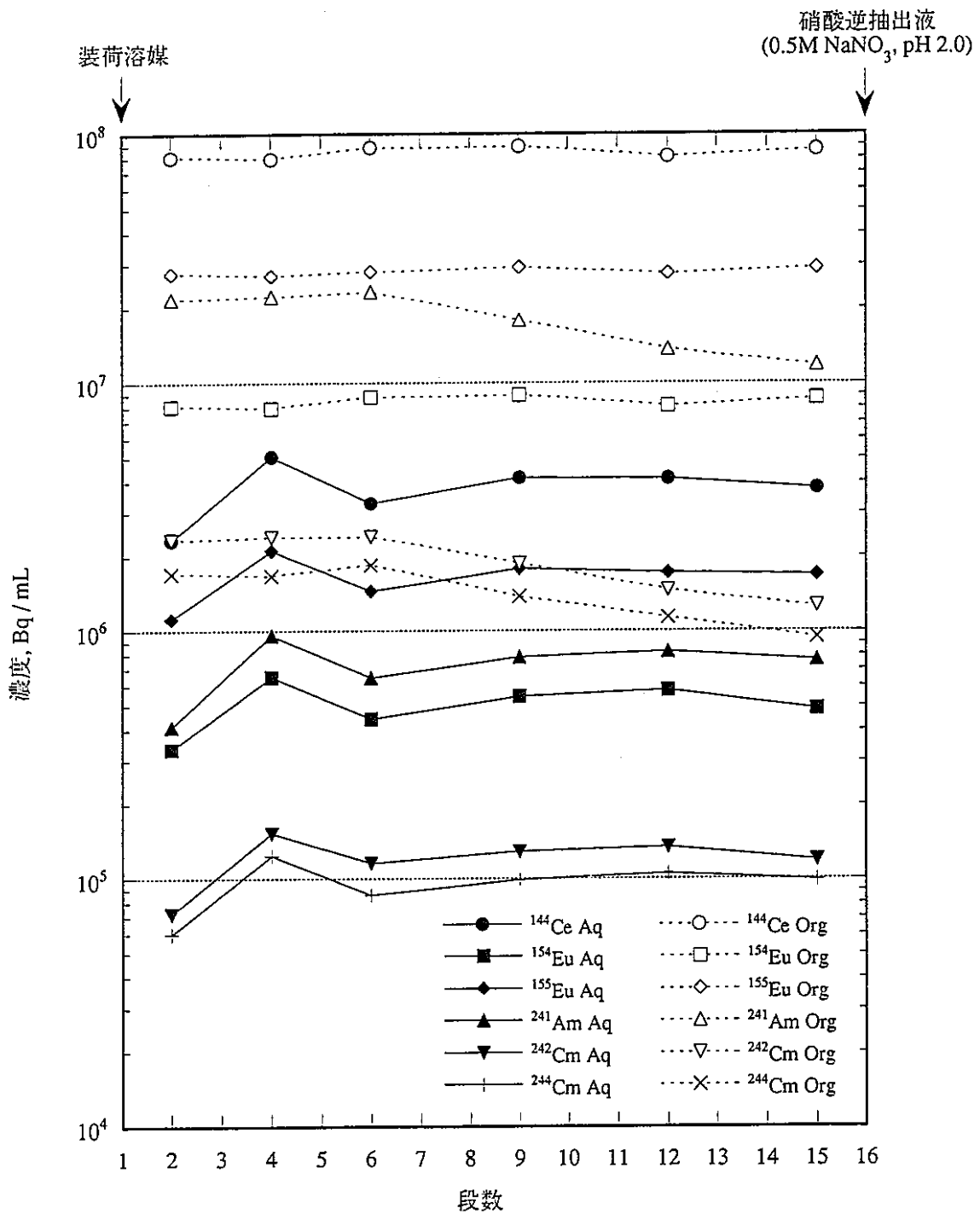


図 4-11 硝酸逆抽出バンクにおける主な核種の濃度プロファイル

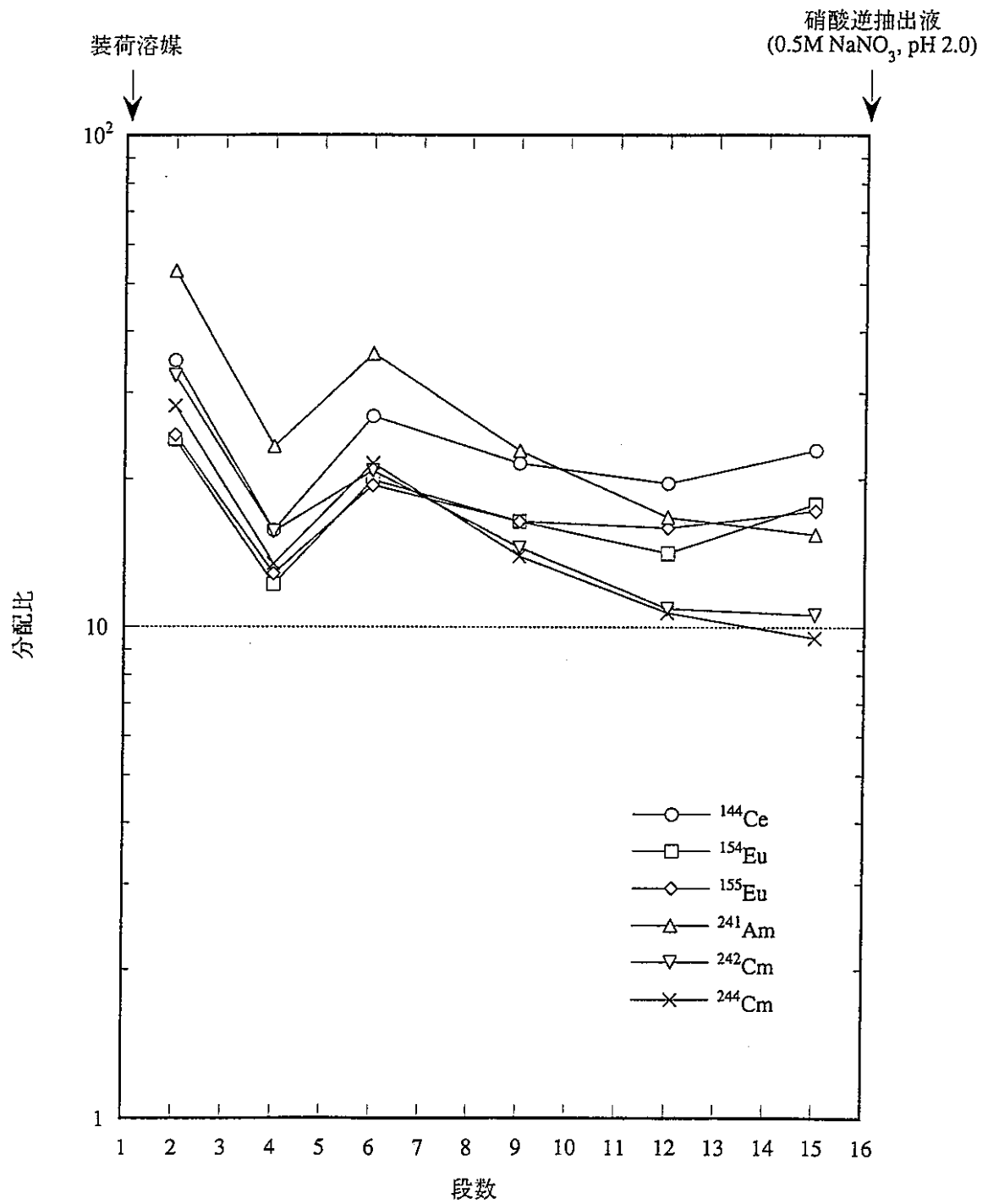


図 4-12 硝酸逆抽出バンクにおける主な核種の分配比

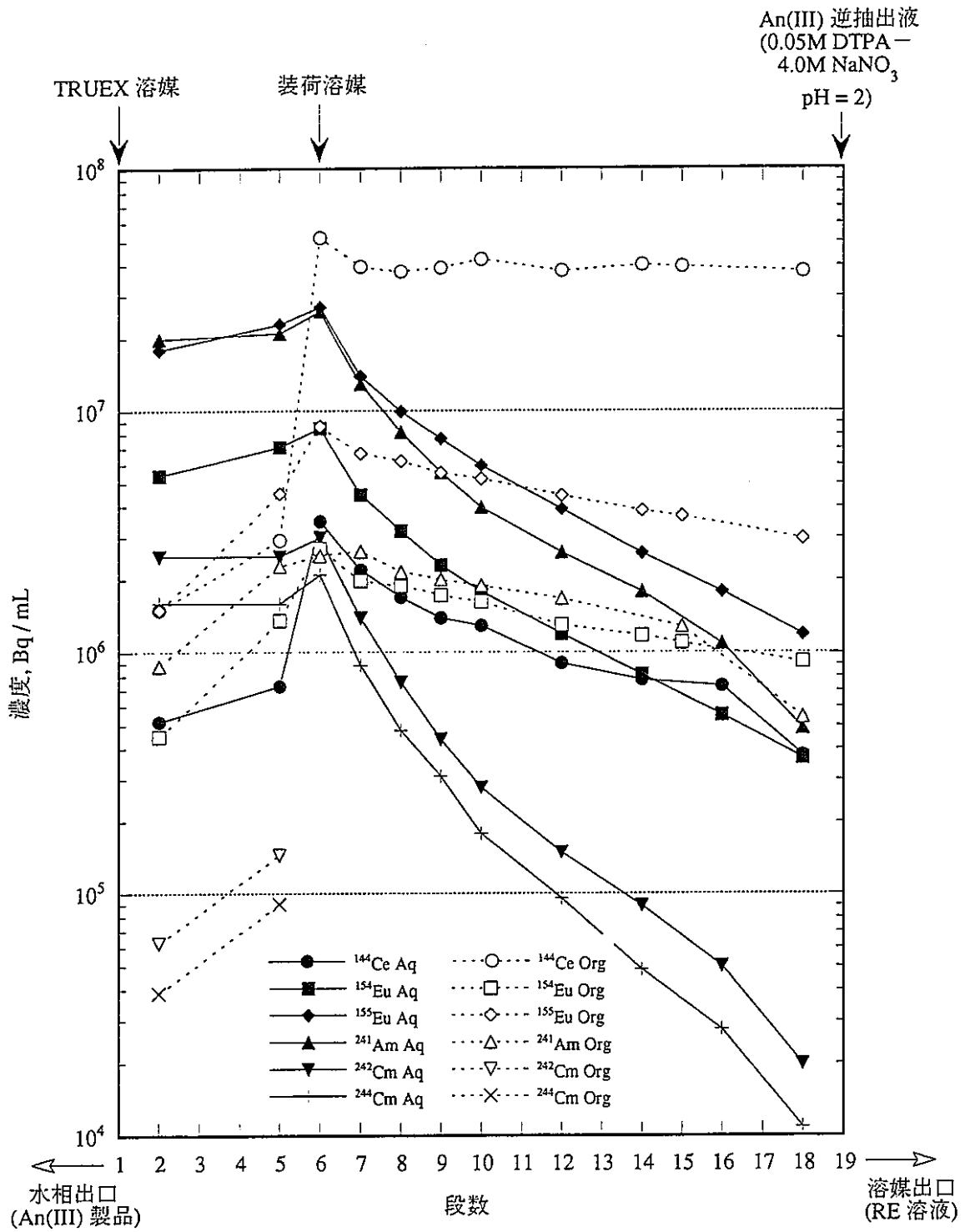


図 4-13 An(III) 逆抽出バンクにおける主な核種の濃度プロファイル

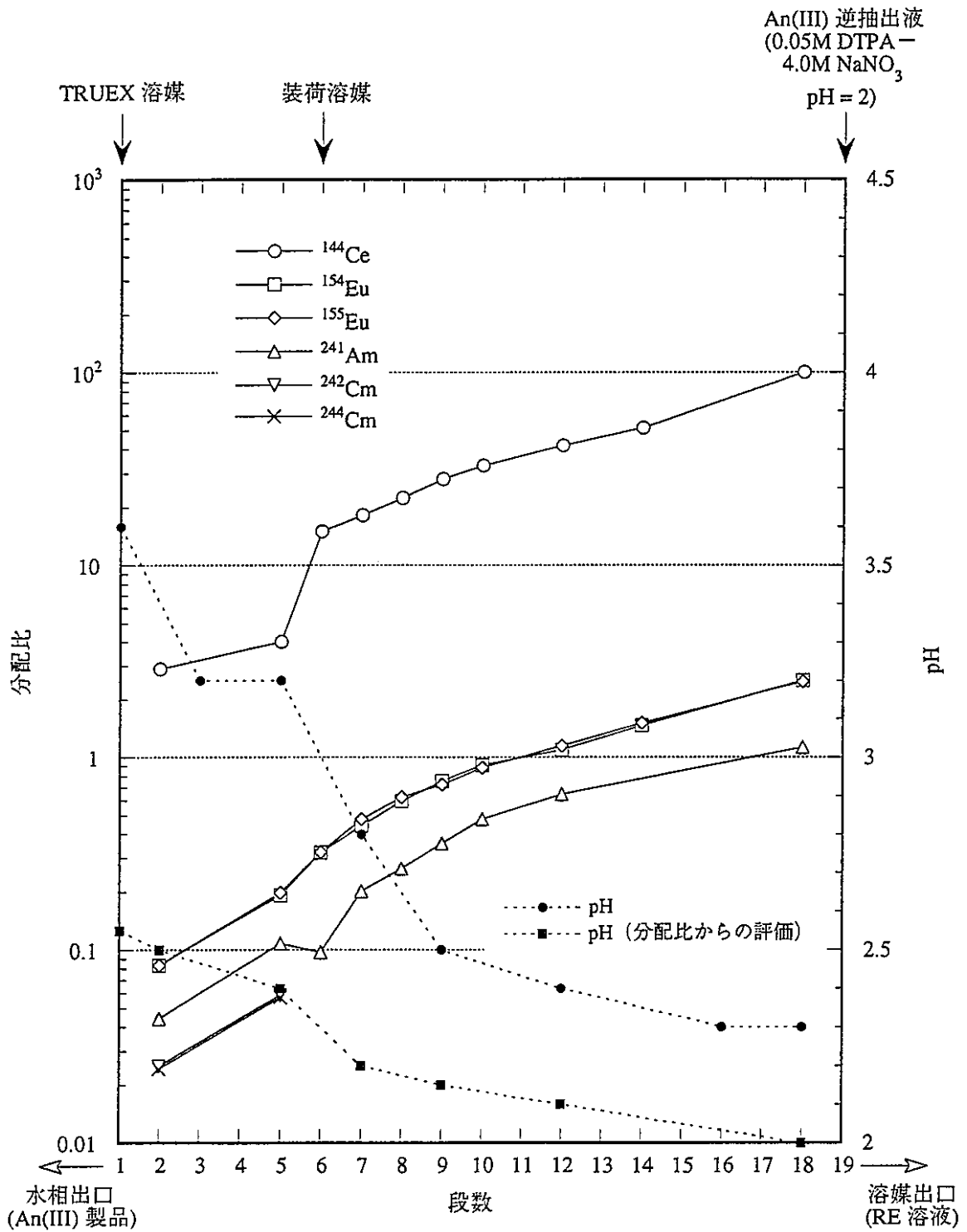


図 4-14 An(III) 逆抽出バンクにおける主な核種の分配比と pH のプロファイル

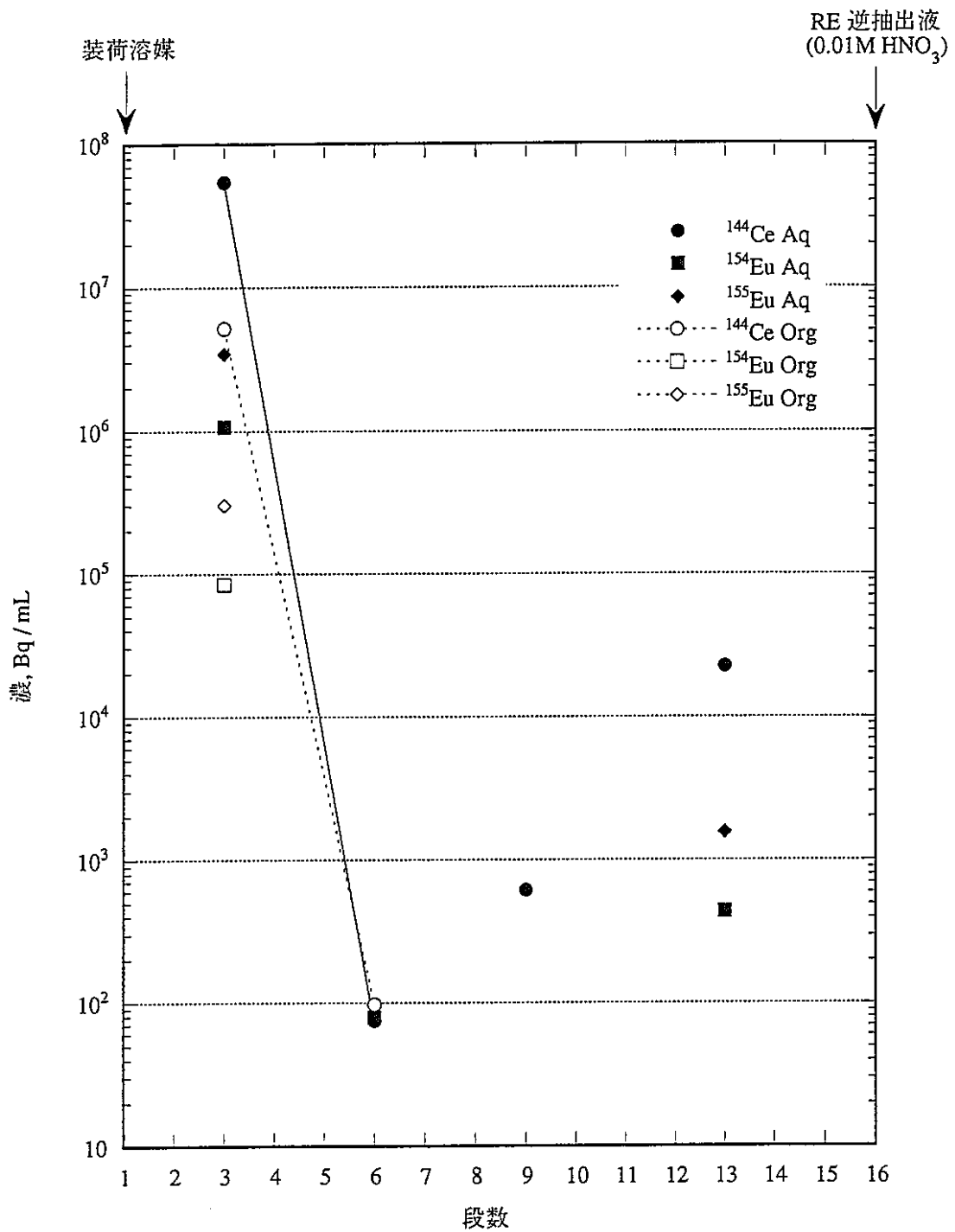


図 4-15 RE 逆抽出バンクにおける主な核種の濃度プロファイル

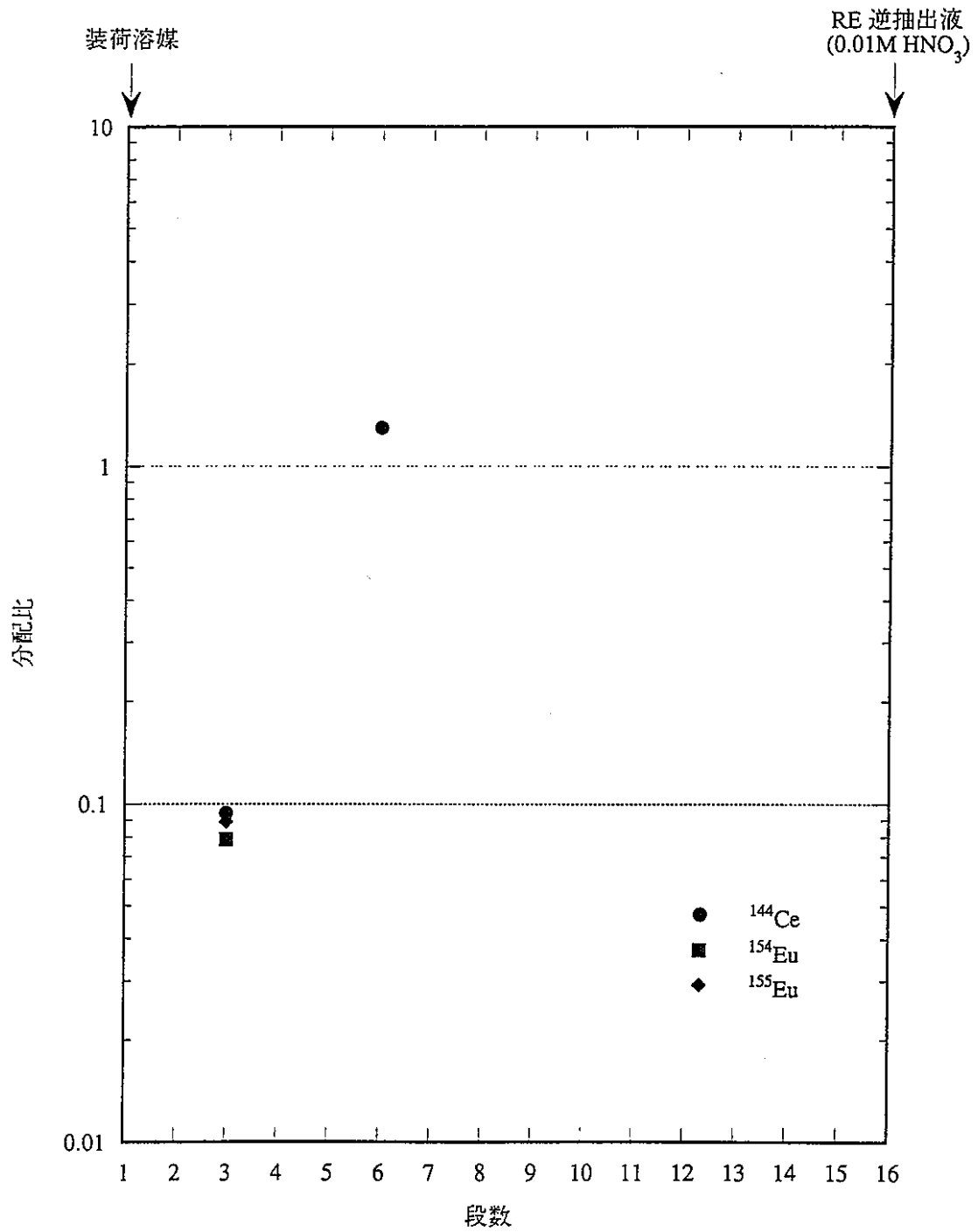


図 4-16 RE 逆抽出バンクにおける主な核種の分配比

4-4. 物質収支と除染係数

(1) 物質収支

主な核種と元素の物質収支を以下のようにして求めた。系への流入は TRUEX 製品から調整した供給液のみであり、排出液としては、硝酸逆抽出バンク、An(III) 逆抽出バンク、RE 逆抽出バンクからの排水溶液を対象とした。抽出・洗浄バンクでの抽出と、RE 逆抽出バンクでの逆抽出操作は正常に行われたため、抽出・洗浄バンクのラフィネートと最終的な使用済み溶媒は無視して計算した。表 4-7 に濃度と流量の積をまとめた。濃度は最後に採取した経時サンプルの値を用いた。

硝酸逆抽出部でリークする成分を除き、An(III) 逆抽出工程に入った金属がすべて An(III) 製品と RE 廃液に移行したとすると、An(III) 製品にはすべての RE の約 8 % しか混入しなかった計算となる。また、その時の RE の組成はおおむね

$$\text{La} : \text{Ce} : \text{Pr} : \text{Nd} : \text{Sm} = 1 : 1 : 2 : 3 : 20$$

であった。燃焼による生成では、Nd や Ce の量が多いのに対し、これらを非常によく除去しているといえる。一方、同様な仮定に基づくと、An(III) の RE 廃液へのリークも約 8 % であった。

表 4-7 の値から、供給液を 100 % としたときの各水相ストリームへの移行率を算出した。結果は表 4-8 に示した。An(III) 逆抽出バンクで十分な平衡には達していないことを述べたが、各排出液への移行率の和は Ce を除き 100 % をかなり下回っている。An(III) 工程において逆抽出しやすい金属ほど収支が取れていない傾向にある。

硝酸逆抽出バンクの排出液中にはいずれの核種も 10 % 程度移行した。元素濃度は分析していないので、放射能濃度の値を参考に 10 % とした。これらの移行については、本工程に再抽出部を付加することにより低減できると考えている。

An(III) 製品中には、Am や Cm とともに主に Sm 以降の RE が回収された。An(III) の回収率は 60 % 程度にとどまった。また、La、Ce が約 1 %、Pr、Nd、Y が約 2 %、Sm が約 30 %、Eu が約 50 % 移行しており、重い RE ほど An(III) 製品への混入割合が多くなることが分かる。

RE 廃液中には、Ce、Nd 等の軽 RE がほぼ回収されていることが分かる。さらに、5 % 程度の An(III) の移行も認められる。

(2) 除染係数

経時採取の試料の分析結果から、An(III) 製品中に含まれる ^{241}Am に対する各成分の除染係数 (DF) を次式により求めた。

$$\text{DF} = ([M]_{\text{Feed}} / [^{241}\text{Am}]_{\text{Feed}}) / ([M]_{\text{Product}} / [^{241}\text{Am}]_{\text{Product}})$$

ここで、[M] は核種もしくは元素濃度、添え字の "Feed" は供給液、"Product" は製品を表す。計算結果を表 4-9 に示す。

表 4-7 主な核種と元素の各入／排出液濃度・流量積

供給／排出液	流量, mL/h	核種濃度・流量積, Bq/h						元素濃度・流量積, mg/h				
		Ce-144	Eu-154	Eu-155	Am-241	Cm-242	Cm-244	La	Ce	Pr	Nd	Sm
供給液	200	5.20E+09	5.20E+08	1.66E+09	1.52E+09	1.66E+08	1.22E+08	7400	9800	8000	24000	7000
硝酸逆抽出水相	100	4.70E+08	4.63E+07	1.57E+08	9.42E+07	1.06E+07	1.05E+07	—	—	—	—	—
An(III) 逆抽出水相	50	4.61E+07	2.34E+08	7.60E+08	9.70E+08	9.30E+07	8.20E+07	90	< 600	180	330	1920
RE 逆抽出水相	50	4.40E+09	7.56E+07	2.52E+08	8.50E+07	2.64E+06	9.10E+05	3850	9500	5500	17000	2400
排出液の和		4.91E+09	3.56E+08	1.17E+09	1.15E+09	1.06E+08	9.34E+07	3.94E+03	1.01E+04	5.68E+03	1.73E+04	4.32E+03

表 4-8 主な核種と元素の移行率

供給／排出液	核種／元素の移行率, %										
	Ce-144	Eu-154	Eu-155	Am-241	Cm-242	Cm-244	La	Ce	Pr	Nd	Sm
供給液	100										
硝酸逆抽出水相	9.0	8.9	9.5	6.2	6.4	8.6	10 *	10 *	10 *	10 *	10 *
An(III) 逆抽出水相	0.89	45	46	64	56	67	1.2	< 6.1	2.3	1.4	27
RE 逆抽出水相	85	15	15	5.6	1.6	0.75	52	97	69	71	34
合計	94	68	70	76	64	77	63	< 110	81	82	72

* 放射性核種の移行率と同等として評価

表 4-9 An(III) 製品中に含まれる主な成分の ^{241}Am に対する除染係数

核種					元素					
^{144}Ce	^{154}Eu	^{155}Eu	^{242}Cm	^{244}Cm	La	Ce**	Pr	Nd	Y	Sm
72	1.4	1.1	1.1	0.95	52	> 10	28	46	32	2.3

Ce** の DF は分析値として定量下限の値を用いて計算しているが、実際には ^{144}Ce の 72 に近いものと考えられる。Nd までの軽 RE については 20~30 までの値が得られている。Sm と Eu については DF は非常に小さくなっており、前述の移行率と考えあわせると、これらの元素が An(III) 製品の主要な成分となると考えられる。

分離係数から推測すると向流多段抽出操作を行えばより高い DF が得られるものと期待されるが、An(III) 逆抽出工程の pH が十分に一定ではなかったことに起因して、実際には表 4-9 程度の値しか得られなかった。しかし、今回の実液を用いたホット試験において、An(III) と RE、特に軽 RE との分離の可能性については、十分に確認されたものと考えられる。

5. おわりに

CMPO-TBP 混合溶媒系において、DTPA を用いて An(III) の選択的な逆抽出を行うプロセス開発の一環として、以前のホット試験で回収した TRUEX 製品を用いて向流多段抽出試験を行い、その可能性の評価を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

抽出・洗浄工程では、三価金属が定量的に抽出され、水相への排出はなかった。

装荷溶媒中の硝酸を除去する硝酸逆抽出工程では、An(III) 及び RE を装荷溶媒中に 10 以上の分配比で保持したまま、硝酸のみを逆抽出することが可能であることを確認した。また、本工程では、水相側に被抽出金属のリーク（10% 程度）が観測されたものの、上流側に再抽出部を設けることでこのリークは抑えられると考える。

An(III) と RE の相互分離の主工程となる An(III) の選択的逆抽出工程では、上流側で pH の上昇が観測されたものの、²⁴¹Am に対する除染係数として、Ce で 70、Nd で 40、Sm で 2 程度の値が得られ、混入する希土類の組成は、

$$\text{La} : \text{Ce} : \text{Pr} : \text{Nd} : \text{Sm} = 1 : 1 : 2 : 3 : 20$$

であり、軽希土の除去が良好であることを確認した。この工程に入る希土類の 8% だけが An(III) 製品中へ移行し、8% の Am が次工程へ輸送された。An(III) の回収率は供給液に対して約 60% であった。

RE 逆抽出工程では、溶媒中の希土類が問題なく回収された。供給液に対し 5% 程度の Am が混入していた。

本試験から、DTPA を適用した本法により、An(III) と RE、特に Ce や Nd のような軽希土類元素との分離が十分に可能であることを明らかにした。

今後は、発生廃棄物の低減を考慮して NaNO₃ 以外の塩析剤の適用性、あるいは、An(III) 逆抽出工程における pH 制御の検討などの評価をさらに進めていく。

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」, 小沢ら, 動燃技法, No. 82, 1992
- 2) 「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)」, PNC PN9430 95-001, 1994
- 3) 「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)」, 駒ら, PNC ZN8410 94-073, 1994
- 4) 「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)」, 駒ら, PNC ZN8410 95-193, 1995
- 5) 「CMPO を用いた向流連続ホット試験・ソルトフリー試薬による逆抽出」, 駒ら, PNC ZNR410 93-811X, 1993
- 6) "Extraction of Am from Nitric Acid by Carbamoyl-Phosphoryl Extractants : The Influence of Substituents on the Selectivity of Am over Fe and Selected Fission Products", Horwitz et al., Solv. Extr. Ion Exch., 4(3), 449-494, 1986
- 7) 「CMPO を用いた溶媒抽出による第三相の生成挙動 (II)」, 駒ら, PNC ZN8410 93-046, 1993
- 8) 「イオン交換法による 3 価アクチニドと希土類元素の分離 (1)」, 渡部ら, PNC ZNR410 94-801X, 1994