

# CMPOを用いた溶媒抽出による三価 アクチニドとランタニドの分離（４）

－ 温度と塩析剤陽イオンの効果 －

1 9 9 7 年 3 月

動力炉・核燃料開発事業団  
東 海 事 業 所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松4-33

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所 技術開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, 4-33 O-aza-Muramatsu, Tokai-mura, Naka, Ibaraki-ken, 319-11, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

CMPO を用いた溶媒抽出による三価アクチニドとランタニドの分離 (4)

－ 温度と塩析剤陽イオンの効果 －

渡部 雅之<sup>\*\*</sup> 駒 義和<sup>\*</sup>  
小山 智造<sup>\*</sup> 根本 慎一<sup>\*</sup>  
田中 康正<sup>\*</sup>

要 旨

先進的核燃料リサイクルに係わる研究開発の一環として、三価のアクチニドとランタニド元素の分離技術の試験研究を進めている。CMPO-TBP 混合溶媒/DTPA-塩析剤溶液系に基づく分離法 (SETFICS 法) について、温度と塩析剤に着目したコールド試験を行い、以下の結果を得た。

(1) DTPA 混合溶液系における分配比の温度依存性の把握

分配比は温度上昇とともに低下する。この傾向は、主に CMPO による抽出反応と DTPA の酸解離反応による。分離条件としては低温が有効である。

(2) 硝酸逆抽出液への硝酸ヒドロキシルアミンの適用性評価

NaNO<sub>3</sub> と同様の分配比が得られる。硝酸逆抽出工程への適用は可能と考えられる。

(3) 種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価

アルカリ土類金属溶液では分配比が低く、硝酸 Al 溶液では分離係数が低い。pH、硝酸イオン濃度、温度に対する依存性は NaNO<sub>3</sub> の場合と同様である。希土類元素の分配比は、硝酸塩の種類により次のような大小関係となる。

一価陽イオン種      K > Rb > HAN > Na > Li

二価陽イオン種      Mg > Sr > Ca

全体                      Al > K > Rb > HAN > Mg > Na > Li > Sr > Ca

理由としては、DTPA-金属の錯生成反応と CMPO による抽出反応に関する塩析剤陽イオンと Ln 元素間での競合が考えられる。

分離係数もわずかながら変化する。小さい陽イオン半径の硝酸塩溶液で分離係数が大きくなる。また、分離係数が大きい場合にこの傾向が顕著となる。

\* 再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室

\*\* 現在、本社 核燃料サイクル技術開発部 再処理技術開発室

## 目次

1. はじめに	1
2. 目的	3
3. 方法	5
3.1 DTPA 混合溶液系における分配比の温度依存性	5
3.2 硝酸逆抽出液への硝酸ヒドロキシルアミンの適用性	7
3.3 種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価	7
4. 結果と考察	12
4.1 DTPA 混合溶液系における分配比の温度依存性	12
4.1.1 分配比	12
4.1.2 分離係数	18
4.1.3 操作条件	18
4.2 硝酸逆抽出液への硝酸ヒドロキシルアミンの適用性	23
4.3 種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価	25
4.3.1 分配比	25
4.3.2 分離係数	44
4.3.3 塩析剤を選択する観点	48
5. おわりに	52
参考文献	53

## 図表目次

図 1-1	SETFICS 法の基本フローシート	2
図 3-1	分配比の温度依存性に関する試験の操作フロー	6
図 3-2	Nd 分配比の HAN 濃度依存性に関する試験の操作フロー	8
図 3-3	種々の塩析剤溶液による分配特性に関する試験の操作フロー	9
図 4-1	希土類元素の分配比の温度に対する依存性	14
図 4-2	CMPO による抽出の温度依存性に関する文献データ	17
図 4-3	Eu の分配比の $\text{NaNO}_3$ 濃度に対する依存性	20
図 4-4	Eu の分配比の pH に対する依存性	21
図 4-5	希土類元素の分離係数の温度に対する依存性	22
図 4-6	塩析剤溶液からの Nd の抽出	24
図 4-7	硝酸 Li 溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (硝酸イオン濃度依存性)	28
図 4-8	硝酸 Li 溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (温度依存性)	29
図 4-9	アルカリ金属硝酸塩溶液からの抽出での Nd の分配比	30
図 4-10	硝酸ヒドロキシルアミン溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (硝酸イオン濃度依存性)	31
図 4-11	硝酸ヒドロキシルアミン溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (温度依存性)	32
図 4-12	硝酸ヒドロキシルアミン溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (pH 依存性)	34
図 4-13	アルカリ土類硝酸塩溶液からの抽出での Nd の分配比	35
図 4-14	硝酸 Al 溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (硝酸イオン濃度依存性)	36
図 4-15	硝酸 Al 溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (pH 依存性)	37
図 4-16	種々の硝酸塩溶液からの抽出での Nd の分配比	38
図 4-17	塩析剤陽イオンの分配	40
図 4-18	キレート化合物の錯安定度定数	42
図 4-19	種々の硝酸塩溶液系における Eu/Dy の分離係数	45
図 4-20	種々の硝酸塩溶液系における Nd/Dy の分離係数	46
図 4-21	種々の硝酸塩溶液系における Ce/Dy の分離係数	47
図 4-22	Ce/Dy 分離係数の塩析剤陽イオンに対する依存性	49

表 3-1	試験条件 (分配比の温度依存性)	5
表 3-2	試験条件 (分配比の HAN 濃度依存性)	7
表 3-3	試験条件と陽イオン種の対応 (An(III) 逆抽出時における種々の硝酸塩溶液による分配特性)	10
表 3-4	試験条件 (An(III) 逆抽出時における種々の硝酸塩溶液による分配特性)	10
表 3-5	硝酸塩の溶解度 (25 ℃)	11
表 4-1	試験結果 (DTPA 混合溶液系における分配比の温度依存性)	13
表 4-2	酸解離指数の文献値	15
表 4-3	酸解離に係わる熱力学パラメータの文献値	15
表 4-4	金属錯体生成に係わる安定度定数及び熱力学パラメータの文献値	16
表 4-5	CMPO による抽出に係わる熱力学パラメータの文献値	16
表 4-6	主要な反応の温度による影響	18
表 4-7	試験結果 (硝酸逆抽出液への硝酸ヒドロキシルアミンの適用性)	23
表 4-8	試験結果 (種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価)	26
表 4-9	分配比の値に関する塩析剤陽イオン種間の比較	39
表 4-10	塩析剤として用いた陽イオンの錯安定度定数 ( $\log K$ )	41
表 4-11	ガラス原料 (PF798) の組成	50
表 4-12	塩析剤の選定評価	51

## 1. はじめに

先進的核燃料リサイクルでは、Am や Cm のような三価アクチニド（以下、An(III) という）を高速炉で燃焼あるいはサイクル内で管理することが大きな特徴である<sup>1,2)</sup>。ここで、Am は製品として回収して燃焼させ、Cm は半減期が比較的短いことから数十年間冷却保管する方針が示されている<sup>3,4)</sup>。

PUREX 工程高レベル廃液からの An(III) 回収に関しては、既に TRUEX 法の適用性を明らかにしている<sup>5)</sup>。An(III) 製品中には化学的に類似した挙動を示すランタニド元素（以下、Ln という）が多量に含まれるが、An(III) のリサイクルにおいて、燃料製造や原子炉側からは Ln の混入はできるだけ少ないことが望まれている<sup>3,4)</sup>。再処理開発において An(III) と Ln の相互分離は重要な課題である。

この相互分離技術の開発として、CMPO-TBP 混合溶媒（TRUEX 溶媒）系に対し、キレート試薬であるジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）を適用する方法（SETFICS 法<sup>6)</sup>）について検討してきた<sup>6,7)</sup>。SETFICS 法では、TRUEX 溶媒により三価金属を抽出し、DTPA-塩析剤溶液を用いて An(III) を選択的に逆抽出することにより分離を行う。基本的なフローシートを図 1-1 に示す。第一の工程（抽出・洗浄）では、酸性溶液から三価金属を抽出する。このとき、同時に硝酸も溶媒に移行するが、第二の工程（硝酸逆抽出）において、塩析剤溶液により金属を溶媒に保持したまま、硝酸を逆抽出する。このことにより次工程内の pH が安定化される。第三の工程（An(III) 逆抽出）では、DTPA と塩析剤の混合溶液（pH を 2 に調整）を用いて An(III) を選択的に逆抽出する。溶媒に残留する Ln は第四の工程（Ln 逆抽出）において希硝酸により逆抽出する。

これまでに、コールドでのバッチ試験により基礎的な分離特性を把握するとともに<sup>6)</sup>、向流多段抽出ホット試験を行い分離プロセスとしての可能性を確認している<sup>7)</sup>。

本報告では、基礎的な分離特性として温度依存性を調べ、また、種々の硝酸塩について塩析剤としての有用性を検討した結果について述べる。

\* Solvent Extraction for Trivalent f-elements Intra-group Separation in CMPO-complexant System

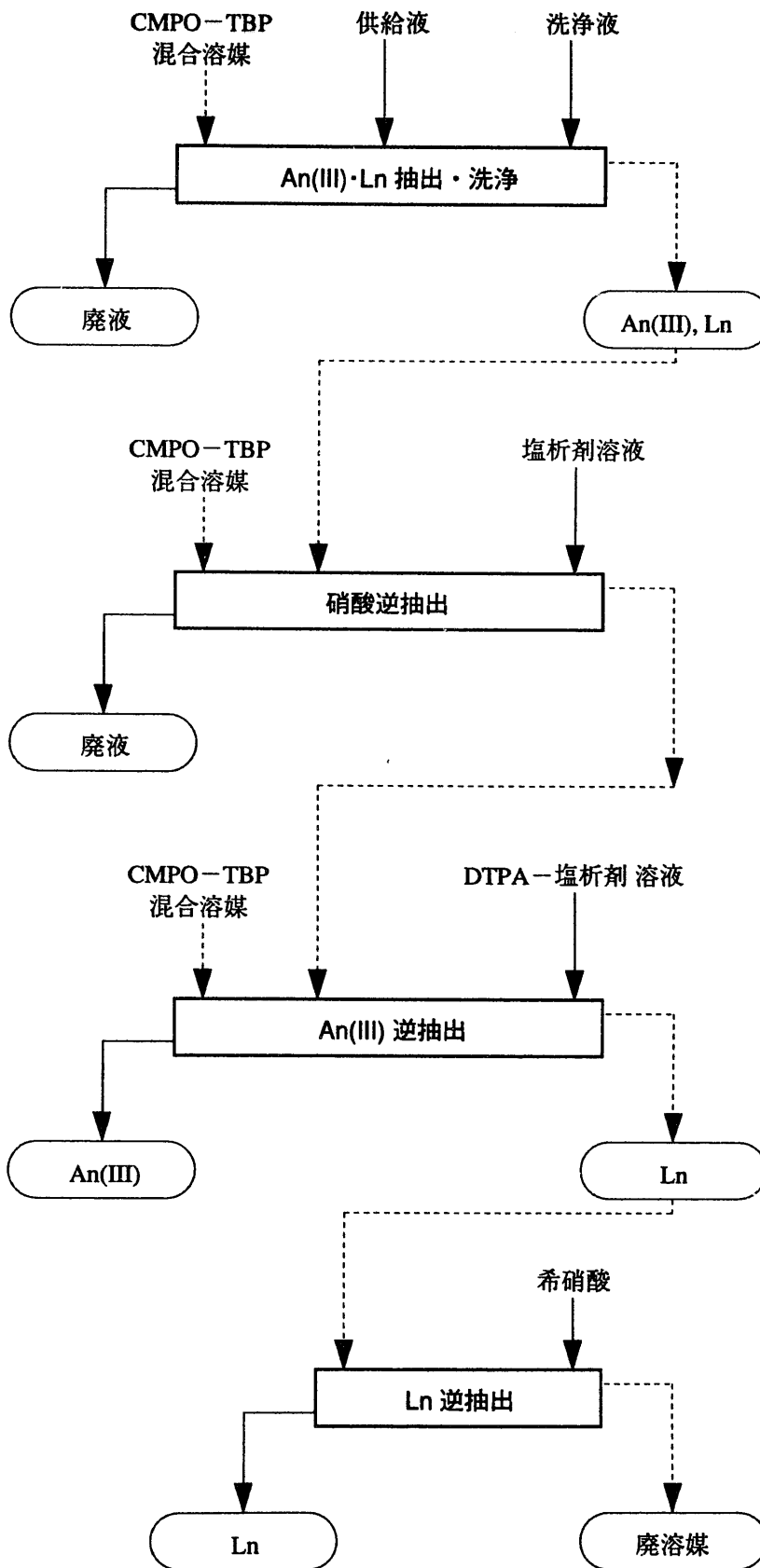


図 1-1 SETFICS 法の基本フローシート



## 2. 目的

これまでに進めてきた試験研究の中で得られた課題から、以下の項目を目的として試験を実施した。

### (1) DTPA 混合溶液系における分配比の温度依存性の把握

CMPO-TBP 混合溶媒/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 溶液系の基本的な分離挙動として、pH、NaNO<sub>3</sub> 濃度、DTPA 濃度及び振とう時間依存性に関する分配データを収集している<sup>9)</sup>。重要な分離操作条件の一つである温度について希土類元素の分配データを求め、得られた傾向を CMPO の抽出反応と DTPA の酸解離反応に着目して考察した。

### (2) 硝酸逆抽出液への硝酸ヒドロキシルアミンの適用性評価

硝酸逆抽出工程では、逆抽出試薬として 0.5 M 程度の濃度の硝酸塩溶液を用いる。廃棄物発生抑制の観点からは、分解可能な硝酸塩を用いることが望ましい。硝酸ヒドロキシルアミン (HAN) は、Pu の還元剤としても利用され、亜硝酸等により分解が可能である。

そこで、還元剤としてではなく、分解可能な硝酸塩である点に着目し、硝酸逆抽出液への HAN の適用性を調べた。CMPO-TBP 混合溶媒/HAN 溶液系での Nd の分配データを採取することにより行った。

### (3) 種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価

これまでの試験研究では、An(III) 逆抽出液の塩析剤として NaNO<sub>3</sub> を用いた。分離に必要であるのは本質的に硝酸イオンであるので、対となる陽イオンに関しては選択の余地が残されており、分離や廃棄物処理等の諸条件を検討の上決定していく作業が要求される。

分離のために添加する塩析剤は最終的には廃棄物となるため、使用量の低減を図らねばならない。使用条件の改善方策は以下の通り考えられる。

#### i) 分解可能な試薬の利用

金属を含まない硝酸塩（例えば HAN）を適用し、塩廃棄物を最小化する。

#### ii) 高レベル廃棄物に許容される試薬の利用

ガラス成分となる金属から構成される硝酸塩を利用し、ガラス固化体への負担を軽減する。

#### iii) 塩析剤濃度低減

塩析剤濃度を低減することを目的として、その他の条件（温度、pH 等）を最適化する。

これらのそれぞれに対して見解をまとめる必要がある。

硝酸塩を構成する陽イオンは、その化学種により DTPA との錯生成の程度が異なるとともに、水の活量に対する影響の大きさや有機相への抽出挙動も異なると考えられる。そのため、塩析剤陽イオン種の種

類が三価金属の相互分離に少なからず影響を与えるものと推測できる。塩析剤陽イオンの効果は本分離法の基本原理に関わることになり、基礎化学としても着目すべき項目である。

以上のことから、CMPO-TBP 混合溶媒と種々の硝酸塩を含む DTPA 溶液の系において分配データを収集し、分配挙動に与える陽イオンの効果を調べた。

### 3. 方法

#### 3.1 DTPA 混合溶液系における分配比の温度依存性

4 種類の希土類元素について、溶媒から逆抽出する際の分配比を測定した。図 3-1 に示すフローに従ってバッチ法により操作した。

CMPO 混合溶媒 (0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-ドデカン) はアルカリ (0.5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 及び希酸 (0.01 M HNO<sub>3</sub>) により洗浄を行った。Dy、Eu、Nd 及び Ce をそれぞれ 0.0025 M 含む 1 M NaNO<sub>3</sub> 溶液と洗浄済みの CMPO 混合溶媒を同体積混合、室温で 5 分間振とうすることにより装荷溶媒とした。希土類は純度が 99.0 % 以上の硝酸塩を使用した。Dy は DTPA との錯安定度定数が An(III) に近いことから、その模擬元素として添加した。

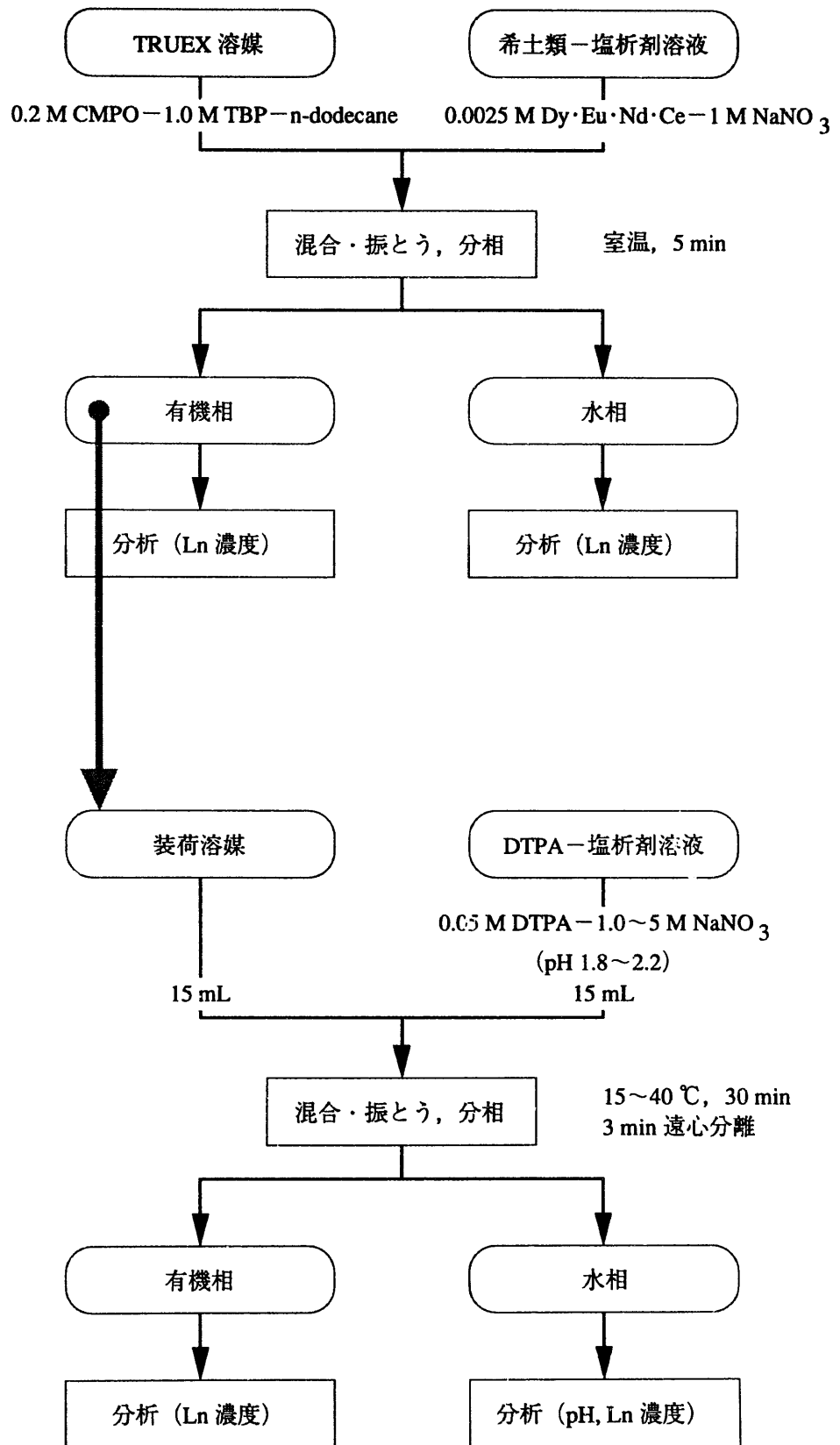
装荷溶媒と 0.05 M DTPA-NaNO<sub>3</sub> 溶液を同体積混合、定温で 30 分間振とうし希土類を逆抽出した。DTPA は調製の容易さの観点から 40 % 溶液 (比重 1.304) を用いた。硝酸ナトリウムは純度 99.5 % の試薬を使用した。pH は硝酸を加えて調整した。試験パラメータとした逆抽出液の NaNO<sub>3</sub> 濃度及び pH、振とう温度を表 3-1 に示す。水溶液の pH は逆抽出操作前後に測定し、水相及び有機相中の金属濃度は、分液した試料について分析した。

表 3-1 試験条件 (分配比の温度依存性)

振とう温度 (°C)	NaNO <sub>3</sub> 濃度 (M)	pH
15	1	2.0
	3	1.8, 2.0, 2.2
	5	2.0
30	1	2.0
	3	1.8, 2.0, 2.2
	5	2.0
40	1	2.0
	3	1.8, 2.0, 2.2
	5	2.0

溶媒抽出操作では、ヤマト科学製の Lo - Temp Chamber IN - 61 型恒温槽を用いて温度を一定に保ち、JAKE & KUNKEL 製の IKA - VIBRAX - VXR 振とう器により振とうを行った。また、日立工機 (株) 製の CT - 4D 型遠心分離器を使用して、遠心分離を 3 分間行った後、各相を分離した。

装荷溶媒調製



希土類選択逆抽出

図 3-1 分配比の温度依存性に関する試験の操作フロー

水溶液の pH 測定には東京硝子器械（株）製の pH 82 型の pH メーターを用いた。校正はシュウ酸 (pH 1.68) 及びフタル酸 (pH 4.01) の標準溶液により行った。

希土類金属濃度は島津製作所（株）製の ICPS 1000 - II 型高周波誘導結合プラズマ発光分析装置により測定した。

### 3.2 硝酸逆抽出液への硝酸ヒドロキシルアミンの適用性

抽出時の Nd の分配比を求めた。抽出操作はバッチ法により行った。試験フローを図 3-2 に示す。洗浄済みの CMPO 混合溶媒と、0.01 M Nd-HAN (pH 2.0) 溶液を同体積混合、室温で 10 分間振とう後分相した。使用した Nd は、純度が 99.0 % 以上の硝酸塩である。硝酸を加えて pH を調整した。試験パラメータとした HAN 濃度を表 3-2 に示す。

表 3-2 試験条件 (分配比の HAN 濃度依存性)

HAN 濃度 (M)
0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3

抽出操作後の相分離は、HAN 濃度が高い試料で速くなる傾向が見られた。3 M HAN 溶液の場合には速やかに分離できたのに対し、0.1 M 溶液では約 2 分ほどの時間がかかった。

抽出操作で得られた水相及び有機相について、含まれている Nd 濃度を測定し分配比を求めた。また、水溶液については、HAN 濃度及び抽出前後の pH を測定した。

### 3.3 種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価

操作方法は 3.1 項と基本的に同様である。試験フローを図 3-3 に示す。3.1 項と同じ装荷溶媒を用いた。

装荷溶媒と、0.05 M DTPA-塩析剤溶液を同体積混合、定温で 30 分間振とうし希土類の逆抽出を行った。各種塩析剤は、純度 99.5 % の試薬を使用した。pH 調整には硝酸もしくは水酸化アンモニウムを用いた。

逆抽出液の塩析剤濃度及び pH、振とう時の温度、DTPA 濃度を試験変数とした。試験条件と塩析剤陽イオン種との対応を表 3-3 に示す。また、抽出操作を行った試験条件を表 3-4 にまとめて示す。

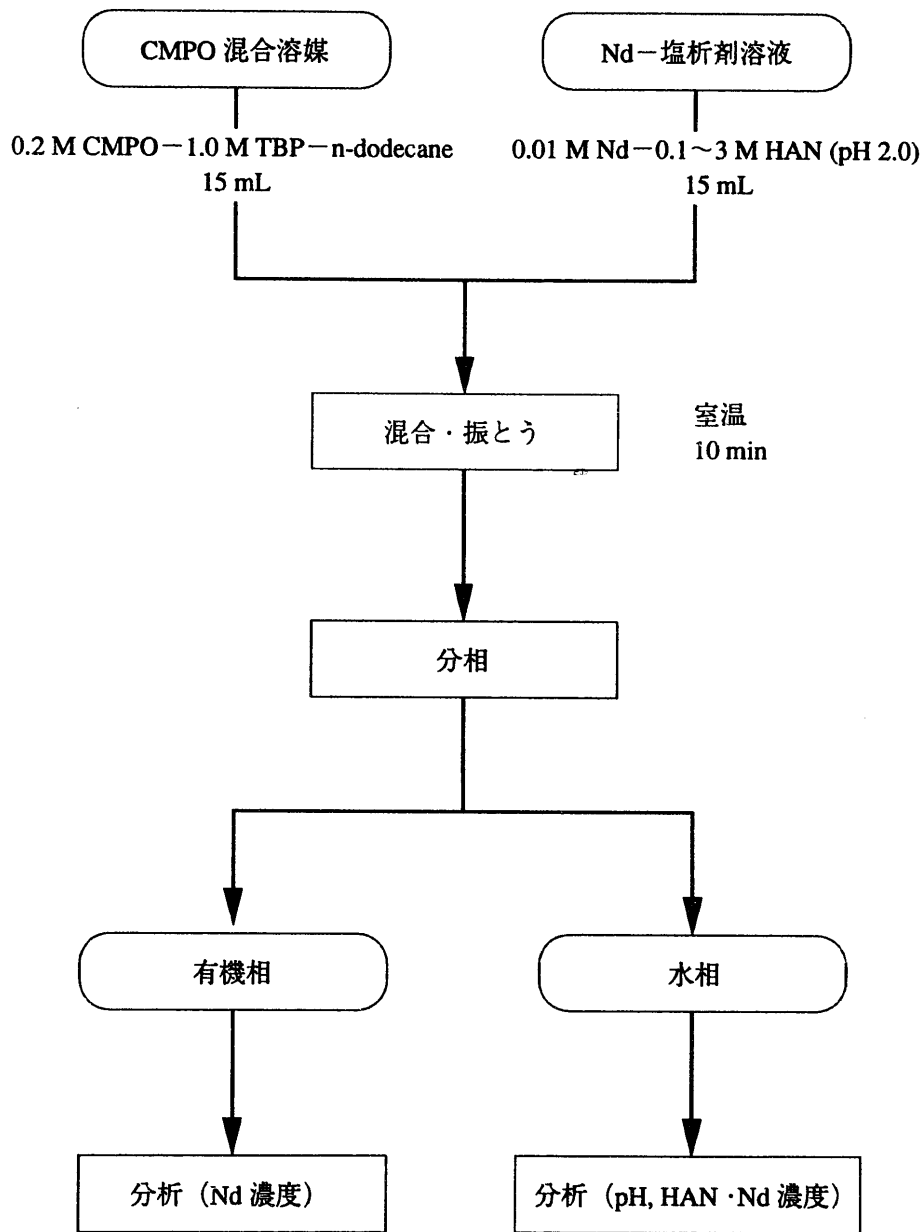
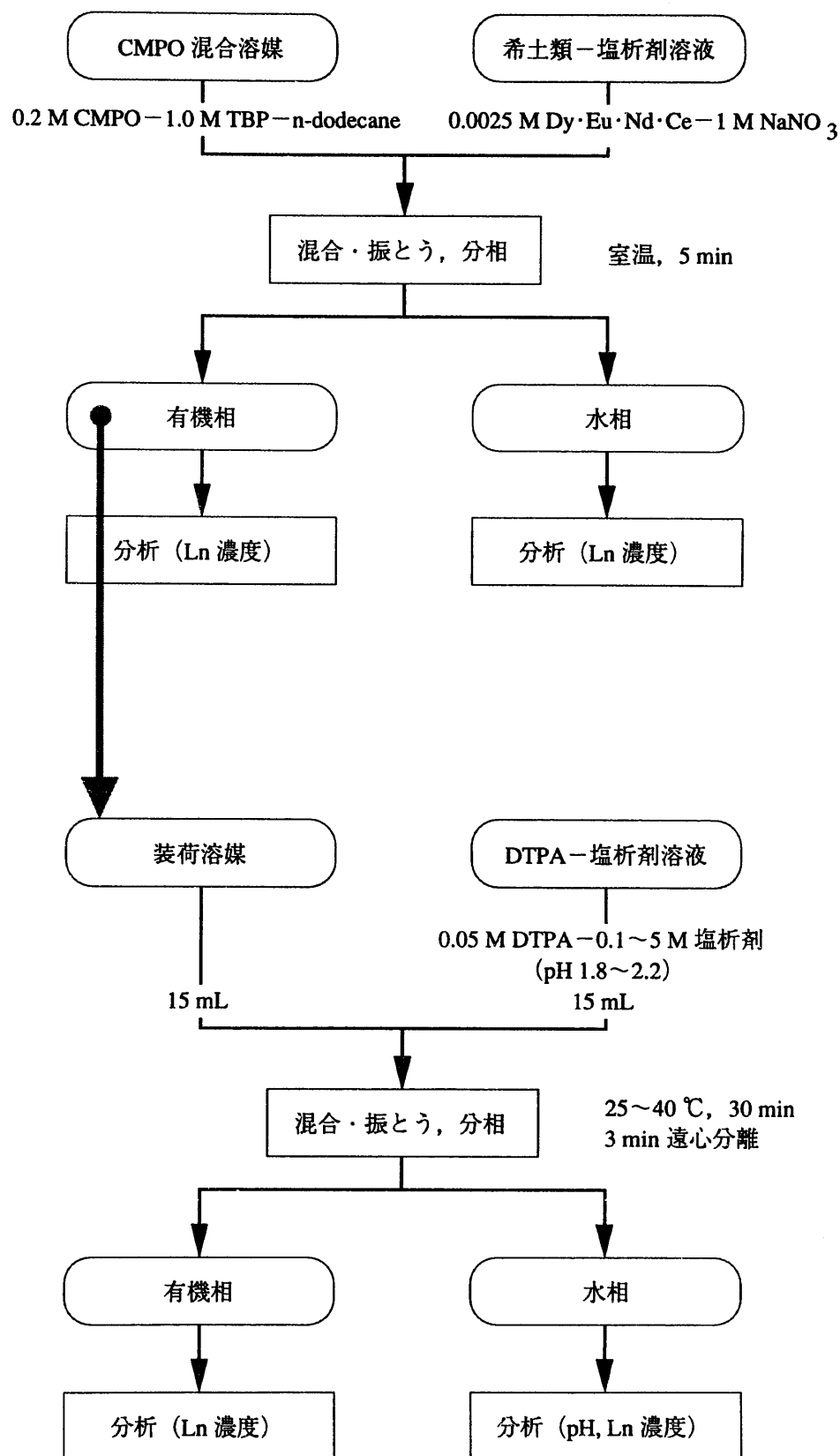


図 3-2 Nd 分配比の HAN 濃度依存性に関する試験の操作フロー

装荷溶媒調製



希土類選択逆抽出

図 3-3 種々の塩析剤溶液による分配特性に関する試験の操作フロー

表 3-3 試験条件と陽イオン種の対応 (An(III) 逆抽出時における種々の硝酸塩溶液による分配特性)

変数	観察
硝酸イオン濃度	Li, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Al, HAN (すべての硝酸塩)
温度	Li, HAN, Al
pH	HAN, Al
DTPA 濃度	Al

表 3-4 試験条件 (An(III) 逆抽出時における種々の硝酸塩溶液による分配特性)

使用塩析剤	DTPA 濃度 (M)	塩析剤濃度 (M)	pH	振とう温度 (°C)
HAN	0.05	1, 2	2.0	25
			1.8	
		3	2.0	25, 40
			2.2	25
LiNO <sub>3</sub>	0.05	1		25
		3	2.0	25, 40
		5		25
KNO <sub>3</sub>	0.05	1, 2, 3	2.0	25
RbNO <sub>3</sub>	0.05	1, 2, 3	2.0	25
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.05	0.5, 1.5, 2.5	2.0	25
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.05	0.25, 0.5, 1, 1.5, 2.5	2.0	25
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.05	0.5, 1.5, 2.5	2.0	25
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.05	0.1	2.0, 2.2	25
	0.05	0.17, 0.33, 1, 1.67	2.0	25
	0.05	1	1.8, 2.2	25
	0.02, 0.1	1	2.0	25
	0.05	1	2.0	40



硝酸塩溶液を調製する過程で以下の現象が観察された。

- ・ 4 及び 5 M  $\text{KNO}_3$  溶液の調製において塩が析出したため、抽出操作は行わなかった。
- ・  $\text{RbNO}_3$  は室温では溶解しなかった。
- ・ 2.5 M  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  は室温では溶解しなかった。
- ・  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液は 0.5～2.5 M の範囲で調製できなかった。
- ・  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液の調製では、加水分解によって pH が低下するため  $\text{NH}_4\text{OH}$  で pH を調整した。

これらの観察は表 3-5 にまとめた各種硝酸塩の溶解度の値と合致している。

抽出操作においては、1.67 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (pH 2.0) 溶液及び 2.5 M  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  (pH 2.0) 溶液を用いたバッチで第三相が生成した。第三相は青白色で約 3 mL の体積であった（有機相全体では 15 mL）。

表 3-5 硝酸塩の溶解度 (25 °C) <sup>8)</sup>

分子	溶解度		備考
	wt%	mol/kg*	
$\text{LiNO}_3$	45.8	6.64	
$\text{NaNO}_3$	47.9	5.64	
$\text{KNO}_3$	27.5	2.72	
$\text{RbNO}_3$	39.5	2.68	
$\text{CsNO}_3$	21.53	1.10	
$\text{Be}(\text{NO}_3)_2$	51.7	3.89	20 °C
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	42.1	2.84	
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	57.98	3.53	
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	44.1	2.08	
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	9.27	0.35	
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	43.5	2.04	
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	68.2	8.52	

\* wt% の値より計算

## 4. 結果と考察

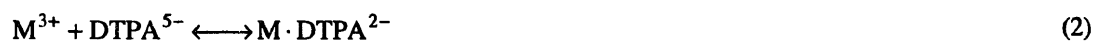
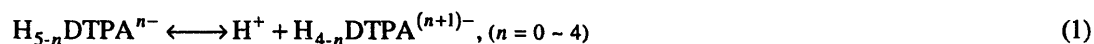
### 4.1 DTPA 混合溶液系における分配比の温度依存性

CMPO-TBP 混合溶媒/DTPA-NaNO<sub>3</sub> 溶液系における Ln 元素 (Ce, Nd, Eu, Dy) の抽出分配の温度依存性を調べた。求めた分配比等の値を表 4-1 に示す。分配比は有機相中の金属濃度を水相中濃度で除して求めた。分離係数は Dy に対する値として計算した。分配比と分離係数について以下にまとめる。

#### 4.1.1 分配比

温度に対する依存性のデータとして、0.05 M DTPA-3 M NaNO<sub>3</sub> (初期 pH 2.0) 溶液を用いた場合の結果を図 4-1 に示す。25 °C でのデータは前報<sup>9)</sup> から引用した (以下、同様)。各元素の分配比が温度の上昇とともに低下することが分かる。この傾向は、今回試験した他の初期 pH 及び NaNO<sub>3</sub> 濃度条件において同様であった。

本法では、CMPO-TBP 混合溶媒/DTPA-塩析剤溶液系において三価のアクチニドとランタニドの分離を行うが、直接的に分離に係わる主な反応は、(1) DTPA の酸解離反応、(2) DTPA と金属の錯生成反応及び (3) CMPO による金属の抽出反応である。反応はそれぞれ次式のように表現される。



ここで、M は金属を表す。

それぞれの反応について温度による影響をまとめる。

酸解離反応の指標としては酸解離指数  $\text{p}K_a$  が用いられる。 $\text{p}K_a$  の温度依存性については Moeller らが求めており<sup>9)</sup>、 $\text{p}K_a$  は温度の上昇に伴い減少し、 $\Delta H^\circ$  は正である (吸熱反応である) ことが報告されている。表 4-2 に酸解離指数、表 4-3 に熱力学パラメータを示す。酸解離反応は温度上昇とともに促進され、金属の分配比は低下する方向に作用する。

金属とキレート化合物との錯形成反応では、 $\Delta H^\circ$  が負である (発熱反応である) ことから<sup>9)</sup>、錯生成は温度上昇により抑制される。表 4-4 に文献値を示す。分配比は上昇する方向に作用することになる。

CMPO による金属の分配比は温度上昇とともに減少する<sup>10,11)</sup>。図 4-2 に Horwitz らのデータを示す。抽出反応は  $\Delta H^\circ$  が負の発熱反応である<sup>11)</sup>。表 4-5 に三宅の求めた熱力学パラメータを示す。

温度の上昇による影響を表 4-6 にまとめる。

表 4-1 試験結果 (DTPA 混合溶液系における分配比の温度依存性)

温度 (°C)	NaNO <sub>3</sub> 濃度 (M)	pH			Ce			Nd			Eu			Dy			分離係数*		
		逆抽出前	逆抽出後	ΔpH	濃度 (mg/L)		分配比	濃度 (mg/L)		分配比	濃度 (mg/L)		分配比	濃度 (mg/L)		分配比	Ce	Nd	Eu
					水相	有機相		水相	有機相		水相	有機相		水相	有機相				
15.2	3	1.80	1.85	+0.05	< 2	336	> 170	6.9	345	50	164	314	1.9	200	188	0.94	>180	53	2.0
	1	1.98	1.87	-0.11	10.1	336	33	61.2	290	4.7	256	126	0.49	351	35.8	0.10	330	46	4.8
	3	1.99	1.98	-0.01	2.4	350	150	17.5	332	19	129	250	1.9	287	104	0.36	400	52	5.3
	5	1.99	2.07	+0.08	< 2	351	> 180	8.7	342	39	80.7	299	3.7	217	159	0.73	>240	54	5.1
	3	2.20	2.11	-0.09	5.1	343	67	7.1	306	43	238	147	0.62	336	42.1	0.13	540	344	4.9
30.0	3	1.80	1.82	+0.02	3.9	348	89	23.9	324	14	148	233	1.6	279	106	0.38	240	36	4.1
	1	1.98	1.81	-0.17	39.5	310	7.8	158	195	1.2	325	54.7	0.17	368	15.6	0.042	190	29	4.0
	3	1.99	1.93	-0.06	8.7	338	39	59.6	289	4.8	240	146	0.61	334	51.6	0.15	250	31	3.9
	5	1.99	2.03	+0.04	3.3	332	100	28.8	309	11	166	209	1.3	292	91.2	0.31	320	34	4.0
	3	2.20	2.06	-0.14	18.0	324	18	122	227	1.9	313	71.7	0.23	364	20.7	0.057	320	33	4.0
41.1	3	1.80	1.78	-0.02	7.3	337	46	47.5	296	6.2	206	185	0.90	302	74.8	0.25	190	25	3.6
	1	1.98	1.80	-0.18	72.9	280	3.8	209	140	0.67	350	38.7	0.11	377	11.7	0.031	120	22	3.6
	3	1.99	1.91	-0.08	18.7	325	17	106	244	2.3	289	96.7	0.33	346	32.0	0.092	190	25	3.6
	5	1.99	1.96	-0.03	8.6	336	39	65.2	292	4.5	243	148	0.61	331	55.7	0.17	230	27	3.6
	3	2.20	2.00	-0.20	43.7	306	7.0	191	163	0.85	349	45.7	0.13	372	15.0	0.040	170	21	3.2

\* Dy に対する分離係数

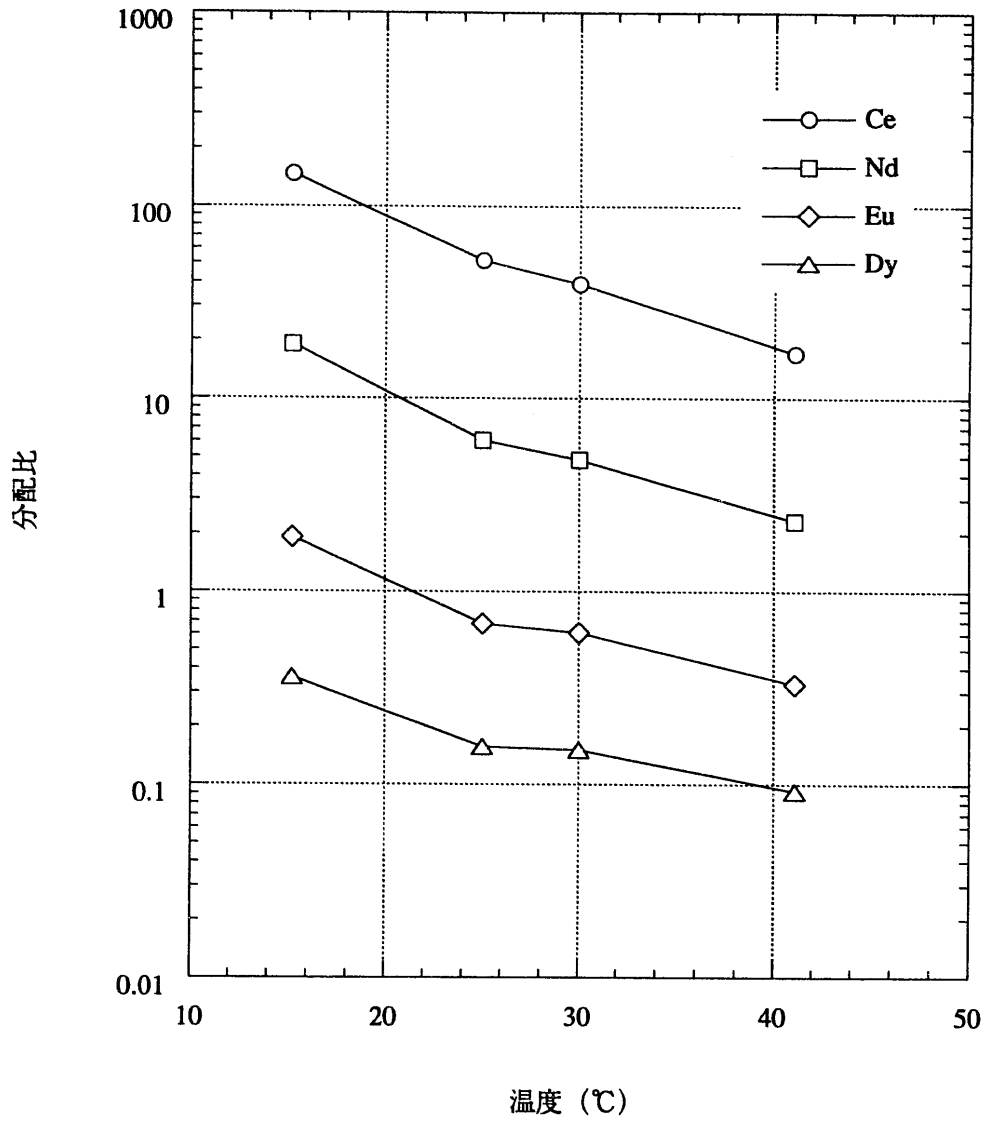


図 4-1 希土類元素の分配比の温度に対する依存性

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-3 M NaNO<sub>3</sub> (初期 pH 2.0)

表 4-2 酸解離指数の文献値<sup>9)</sup>TABLE 2.—DISSOCIATION CONSTANTS FOR DIETHYLENTRIAMINEPENTAACETIC ACID  
 $\mu = 0.1$  (KNO<sub>3</sub>)

	10° C	20° C	30° C	40° C
pK <sub>1</sub>	—	1.80	—	—
pK <sub>2</sub>	—	2.55	—	—
pK <sub>3</sub>	4.39	4.33	4.30	4.27
pK <sub>4</sub>	8.72	8.60	8.46	8.37
pK <sub>5</sub>	10.63	10.58	10.34	10.23

表 4-3 酸解離に係わる熱力学パラメータの文献値<sup>9)</sup>TABLE 3.—THERMODYNAMIC FUNCTIONS FOR THE DISSOCIATION OF DIETHYLENTRIAMINE-  
PENTAACETIC ACID, ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID,<sup>(29)</sup> AND  
DIETHYLENTRIAMINE (DEN)<sup>(30)</sup>

Dissociation step	$\Delta F^\circ$ (kcal/mole)	$\Delta H^\circ$ (kcal/mole)	$\Delta S^\circ$ (e.u./mole)	$\mu$	$t$ (° C)
<b>H<sub>5</sub>DTPA</b>					
3rd	5.88 ± 0.03	1.49 ± 0.70	-14.7 ± 2.2	0.1 (KNO <sub>3</sub> )	25
4th	11.64 ± 0.03	4.86 ± 0.70	-22.7 ± 2.4		
5th	14.23 ± 0.02	5.44 ± 0.42	-29.5 ± 1.4		
<b>H<sub>4</sub>EDTA</b>					
3rd	8.26	4.39	-13.2	0.1 (KCl)	20
4th	13.76	5.69	-27.5		
<b>den</b>					
1st	5	7.6	+8	0.1 (KCl)	25
2nd	11	12.2	+1		
3rd	13	11.1	-8		

表 4-4 金属錯体生成に係わる安定度定数及び熱力学パラメータの文献値<sup>9)</sup>

TABLE 5.—FORMATION CONSTANTS AND VALUES OF THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS FOR  
Ln-DTPA AND Hg(II)-DTPA CHELATES AT 25° C  
 $\mu = 0.1 \text{ KNO}_3$

$M_n^{+}$	$-\log K_{III}$	$\Delta H_{III}$	$\log K_{MZ}$	$-\Delta F_{MZ}^\circ$ (kcal/mole)	$-\Delta H_{MZ}^\circ$ (kcal/mole)	$\Delta S_{MZ}^\circ$ (e.u./mole)	$(\Delta S_{LnZ}^\circ - S_{Ln}^\circ)^*$
Hg <sup>2+</sup>	—	—	26.27 ± 0.07	35.85 ± 0.09	22.1 ± 1.0	46.1 ± 3.3	
La <sup>3+</sup>	6.80 ± 0.05	16.4 ± 2.1	19.48 ± 0.08	26.57 ± 0.12	5.7 ± 2.3	70.0 ± 7.7	35.3
Ce <sup>3+</sup>			ca. 20.5				
Pr <sup>3+</sup>	5.20 ± 0.05	15.0 ± 2.1	21.07 ± 0.08	28.74 ± 0.12	7.1 ± 2.3	72.0 ± 7.7	34.5
Nd <sup>3+</sup>	4.67 ± 0.03	16.3 ± 1.3	21.60 ± 0.08	29.47 ± 0.12	5.8 ± 1.6	79.4 ± 5.4	40.9
Sm <sup>3+</sup>	3.93 ± 0.02	13.9 ± 0.9	22.34 ± 0.07	30.48 ± 0.10	8.2 ± 1.3	74.7 ± 4.4	34.4
Eu <sup>3+</sup>	3.88 ± 0.04	14.0 ± 1.5	22.39 ± 0.08	30.55 ± 0.12	8.1 ± 1.8	75.3 ± 6.0	34.2
Gd <sup>3+</sup>	3.81 ± 0.03	14.6 ± 1.3	22.46 ± 0.07	30.65 ± 0.10	7.5 ± 1.6	77.6 ± 3.4	35.8
Tb <sup>3+</sup>	3.56 ± 0.03	14.4 ± 1.2	22.71 ± 0.07	30.99 ± 0.10	7.7 ± 1.5	78.1 ± 5.0	36.4
Dy <sup>3+</sup>	3.45 ± 0.03	14.1 ± 1.1	22.82 ± 0.07	31.14 ± 0.10	8.0 ± 1.5	77.6 ± 5.0	34.0
Ho <sup>3+</sup>	3.49 ± 0.03	14.5 ± 1.4	22.78 ± 0.07	31.08 ± 0.10	7.6 ± 1.7	78.7 ± 5.7	34.2
Er <sup>3+</sup>	3.53 ± 0.04	14.8 ± 1.7	22.74 ± 0.08	31.02 ± 0.12	7.3 ± 2.0	79.6 ± 6.7	34.3
Tm <sup>3+</sup>	3.55 ± 0.02	16.6 ± 1.0	22.72 ± 0.07	31.00 ± 0.10	5.5 ± 1.4	85.5 ± 4.7	39.4
Yb <sup>3+</sup>	3.65 ± 0.03	16.6 ± 1.1	22.62 ± 0.07	30.87 ± 0.10	5.5 ± 1.5	85.1 ± 5.0	38.3
Lu <sup>3+</sup>	3.83 ± 0.03	17.5 ± 1.0	22.44 ± 0.07	30.61 ± 0.10	4.6 ± 1.4	87.2 ± 4.7	40.7
Y <sup>3+</sup>	4.22 ± 0.03	16.9 ± 1.0	22.05 ± 0.07	30.08 ± 0.10	5.2 ± 1.4	83.4 ± 4.7	36.2

\* Values of  $S_{Ln}^\circ$  taken from reference 14.

表 4-5 CMPO による抽出に係わる熱力学パラメータの文献値<sup>11)</sup>

表 5 熱力学的パラメータ

Metal	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol·K)	イオン半径
Pr (III)	-30.06	-35.90	-19.60	1.01 Å
Nd (III)	-30.12	-36.47	-21.38	0.99 Å
Eu (III)	-30.26	-39.81	-32.05	0.95 Å
Am (III)	—	-28.00 <sup>5)</sup>	—	0.96 Å

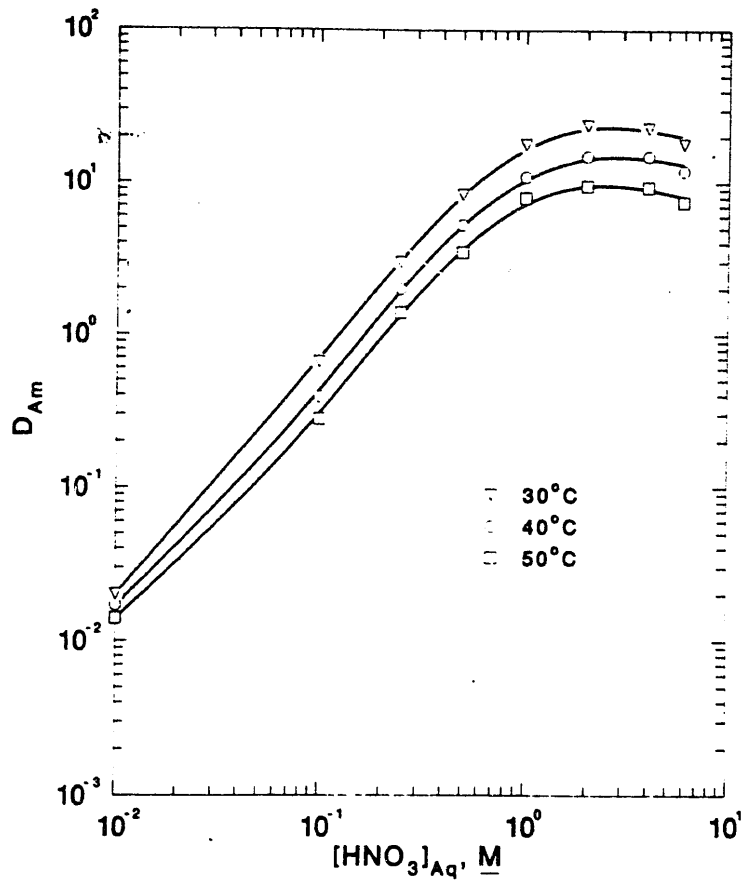


Fig. 3. Influence of Temperature on the Acid Dependency of  $D_{Am}$  using 0.20 M O $\phi$ D(iB)CMPO - 1.4 M TBP-Conoco(C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>).

図 4-2 CMPO による抽出の温度依存性に関する文献データ <sup>10)</sup>

表 4-6 主要な反応の温度による影響

反応	温度の上昇による効果	
	反応の進行	分配への影響
DTPA の酸解離反応	酸解離反応が促進される	低下する方向に作用
DTPA-金属錯体の生成反応	錯生成反応が抑制される	上昇する方向に作用
CMPO による抽出反応	抽出反応が抑制される	低下する方向に作用

温度の上昇によって、DTPA-金属錯体の生成反応が抑制されるが、CMPO による抽出と DTPA の酸解離の寄与により、総合的には分配比が低下する方向となったものと考えられる。上記の基本反応が得られた条件はいずれも今回の試験条件とは異なる。詳細な評価のためには、上記の基本反応の平衡定数等を別途求める必要がある。

Eu の分配比の硝酸イオン濃度 ( $\text{NaNO}_3$  濃度) 及び pH に対する依存性を図 4-3 と図 4-4 にそれぞれ示す。分配比は硝酸イオン濃度とともに増加し、pH の上昇とともに低下する。この基本的な傾向は温度条件の変化には影響を受けていない。また、他の Ln 元素についても同様であった。

#### 4.1.2 分離係数

図 4-1 の分配比を用いて分離係数を求めた結果を図 4-5 に示す。分離係数も温度により影響を受け、わずかではあるが温度とともに低下する。分配比とともに相互分離についても基本的に低温が好ましいと言える。

Ln 元素の相互分離は、主に DTPA-金属間の錯形成反応 (2) 式) と CMPO による抽出反応 ((3) 式) に支配され、分離係数は錯安定度定数と抽出平衡定数の関数として表される<sup>12)</sup>。温度の上昇により分離係数が低下する原因を明らかにするためには、それぞれの反応の温度依存性を検討する必要がある。

#### 4.1.3 操作条件

本分離系では、装荷溶媒からの逆抽出時に相互分離を行うが、逆抽出液の条件として、DTPA 及び硝酸イオン濃度を決定しなければならない。pH が相対的に低い条件で分離を行う必要性から、全体的に高い分配比を得ることが好ましい。DTPA 濃度の増加は分配比を下げ、硝酸イオンの増加は逆に分配比を上げる効果を有する。DTPA 濃度は装荷溶媒中に含まれる金属濃度に対して十分に高いことが望まれるので、0.05 M 未満の値に設定することは避けたい。一方、塩析剤の添加は廃棄物の増加につながる。分配比を高く維持しつつ硝酸イオン濃度を下げる観点からは、操作温度は低い方が望ましいことになる。また、上述のように、低温での操作は分離係数の面からも好ましい。



工学的な工程では、低温側で温度を制御することは難しいと考えられるので、室温での分離操作が適当と思われる。

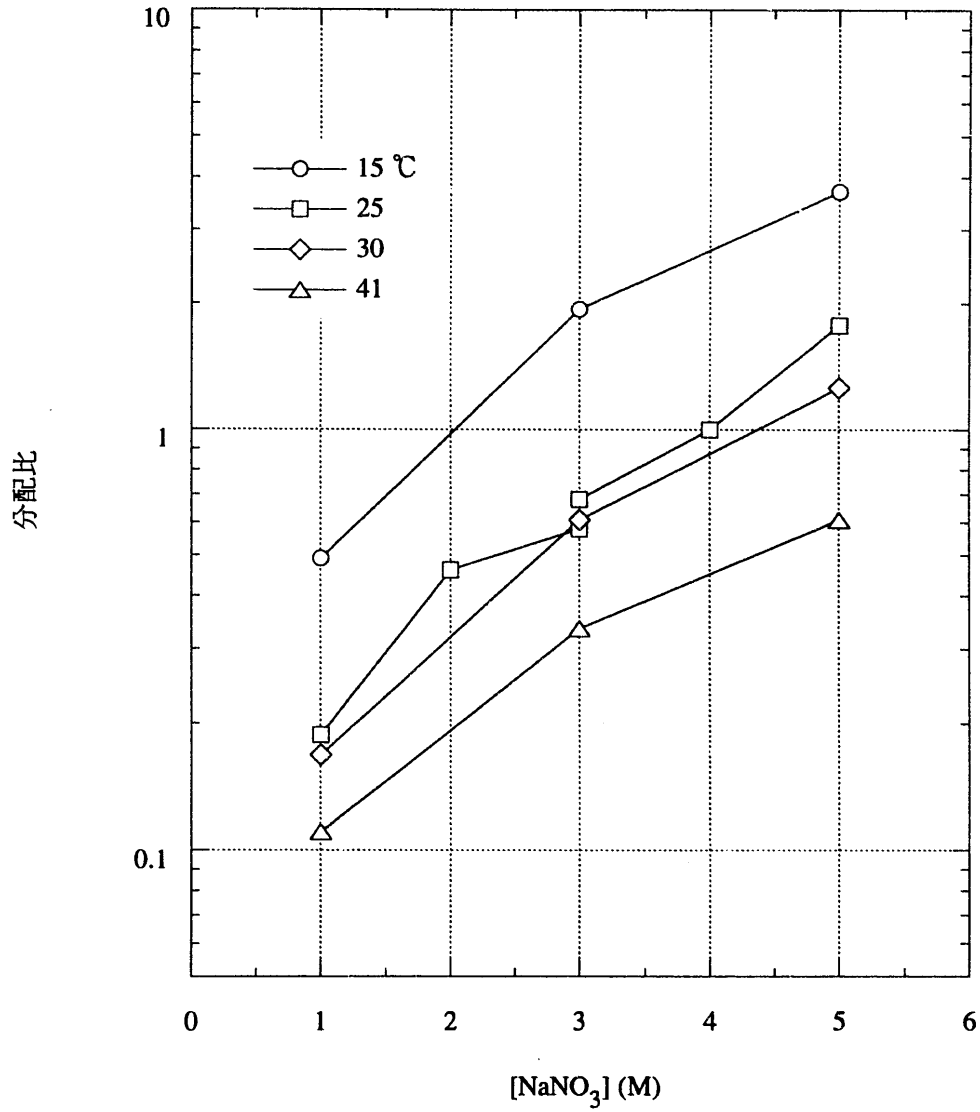


図 4-3 Eu の分配比の  $\text{NaNO}_3$  濃度に対する依存性

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-X M  $\text{NaNO}_3$  (初期 pH 2.0)

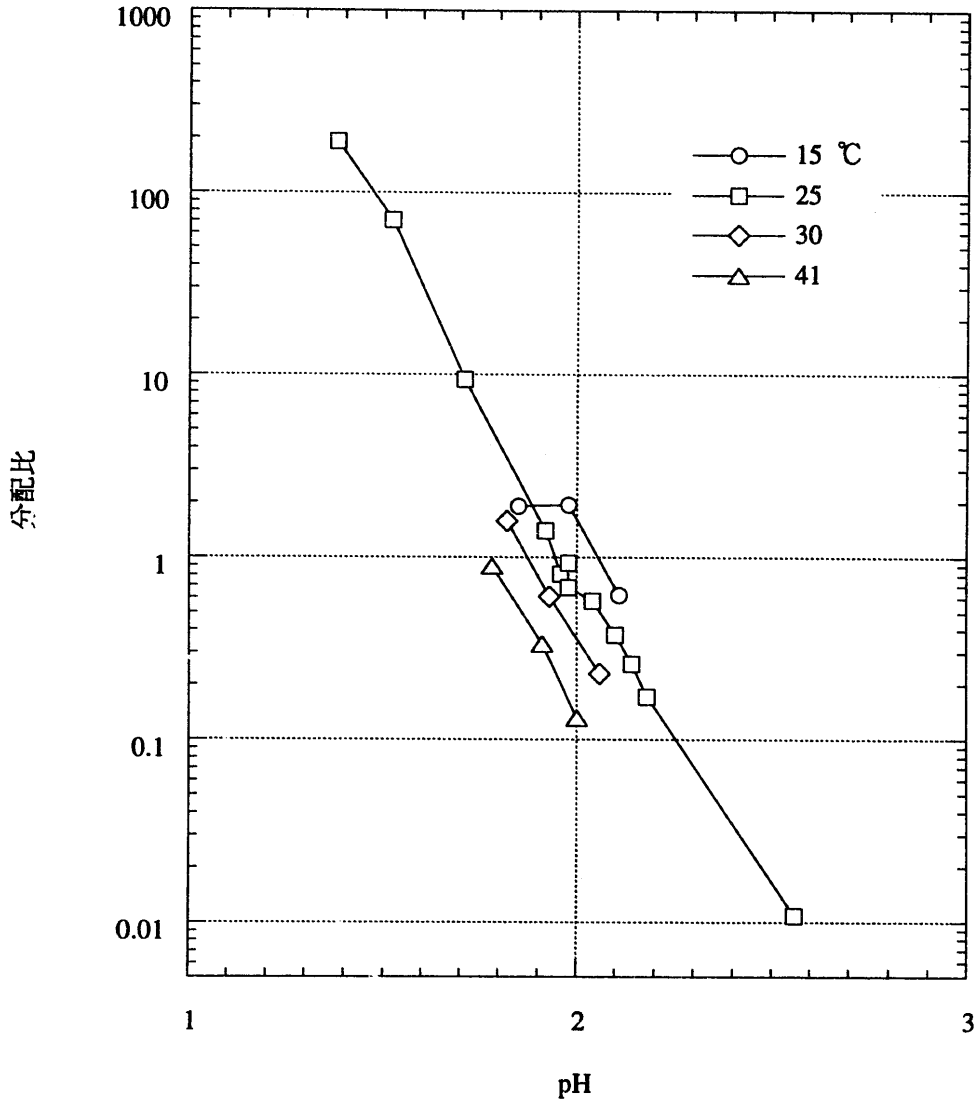


図 4-4 Eu の分配比の pH に対する依存性

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
水相：0.05 M DTPA-3 M NaNO<sub>3</sub>

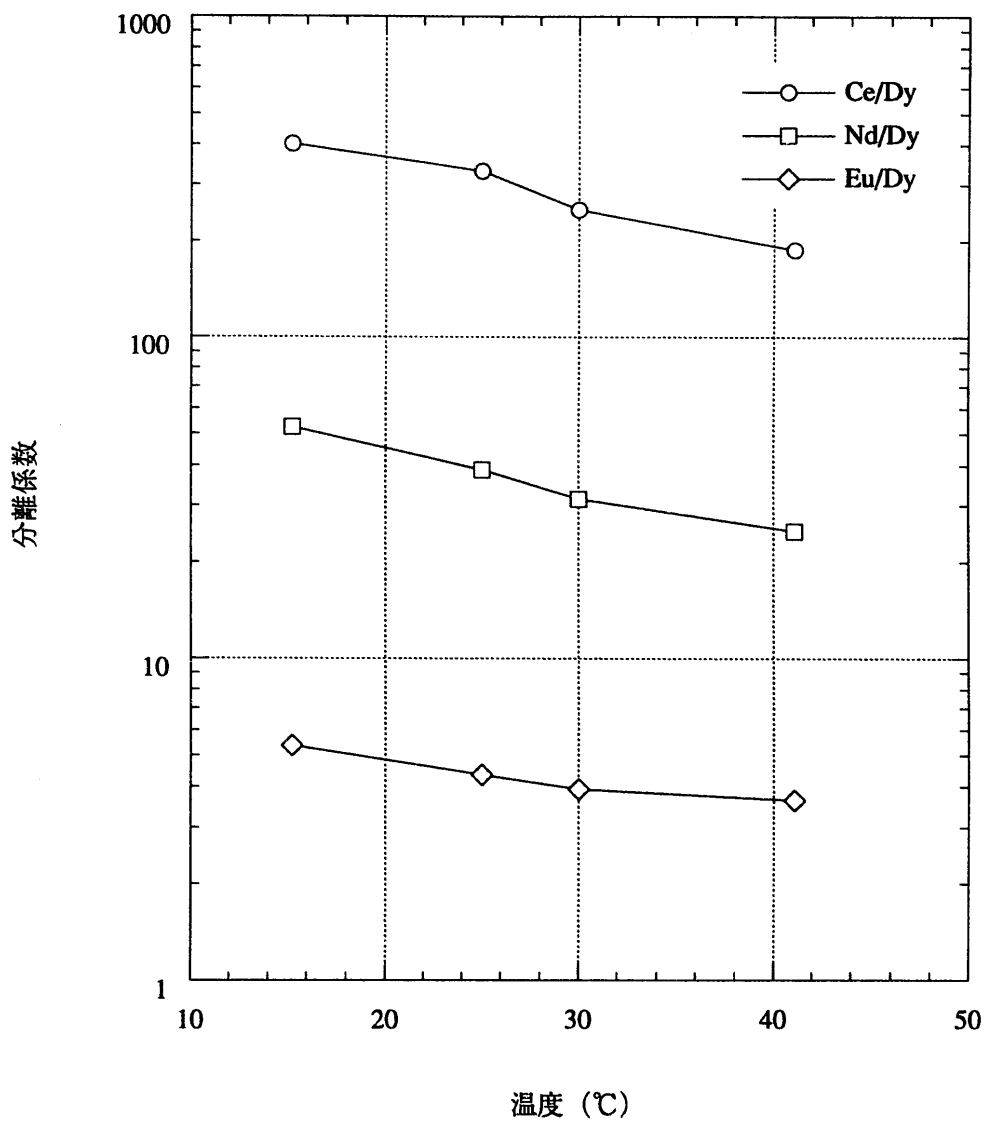


図 4-5 希土類元素の分離係数の温度に対する依存性

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-3 M NaNO<sub>3</sub> (初期 pH 2.0)

## 4.2 硝酸逆抽出液への硝酸ヒドロキシルアミンの適用性

装荷溶媒中の硝酸を除去する逆抽出試薬として、金属陽イオンを含まない硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)を使用する可能性を調べた。pHを2に調製した硝酸ヒドロキシルアミン溶液からのNdの分配比を求めた。得られた分配比の値を表4-7に示す。

表 4-7 試験結果 (硝酸逆抽出液への硝酸ヒドロキシルアミンの適用性)

HAN 濃度 (M)	pH			Nd 濃度, mg/L		Nd 分配比
	抽出前	抽出後	$\Delta$ pH	水相	有機相	
0.1	2.00	2.03	+0.03	615	873	1.2
0.2	2.00	2.05	+0.05	328	1160	3.5
0.5	1.99	2.09	+0.10	60	1470	25
1	2.00	2.21	+0.21	11	1550	140
2	2.00	2.35	+0.35	< 4	1470	> 370
3	2.00	2.40	+0.40	< 10	1530	> 150

HANの濃度を0.1から3Mの間で変化させたが、いずれの場合においても抽出後の水溶液のpHが増加している。また、pHの増分( $\Delta$ pH)はHAN濃度とともに増加している。これは、HANが存在することによって硝酸が有機相に抽出されたことを示している。使用した有機相は前処理として0.01M硝酸と接触していたが、有機相中の硝酸濃度がNd抽出した際の平衡濃度より低かったことが原因であると考えられる。

求めたNd分配比をNaNO<sub>3</sub>溶液からの抽出におけるデータ<sup>6)</sup>と併せて図4-6にプロットした。分配比は硝酸イオン濃度(塩析剤濃度)とともに単調に増加することが分かる。また、分配比の値は塩析剤の種類にかかわらずほぼ同様の値を示し、むしろHANを用いた場合の値がより高い傾向がうかがえる。金属の分配については硝酸塩の陽イオンの種類の影響は比較的小さいものと考えられる。

この結果から、これまでその有用性を確認してきたNaNO<sub>3</sub>の代わりにHANを用いることが妥当であると判断できる。

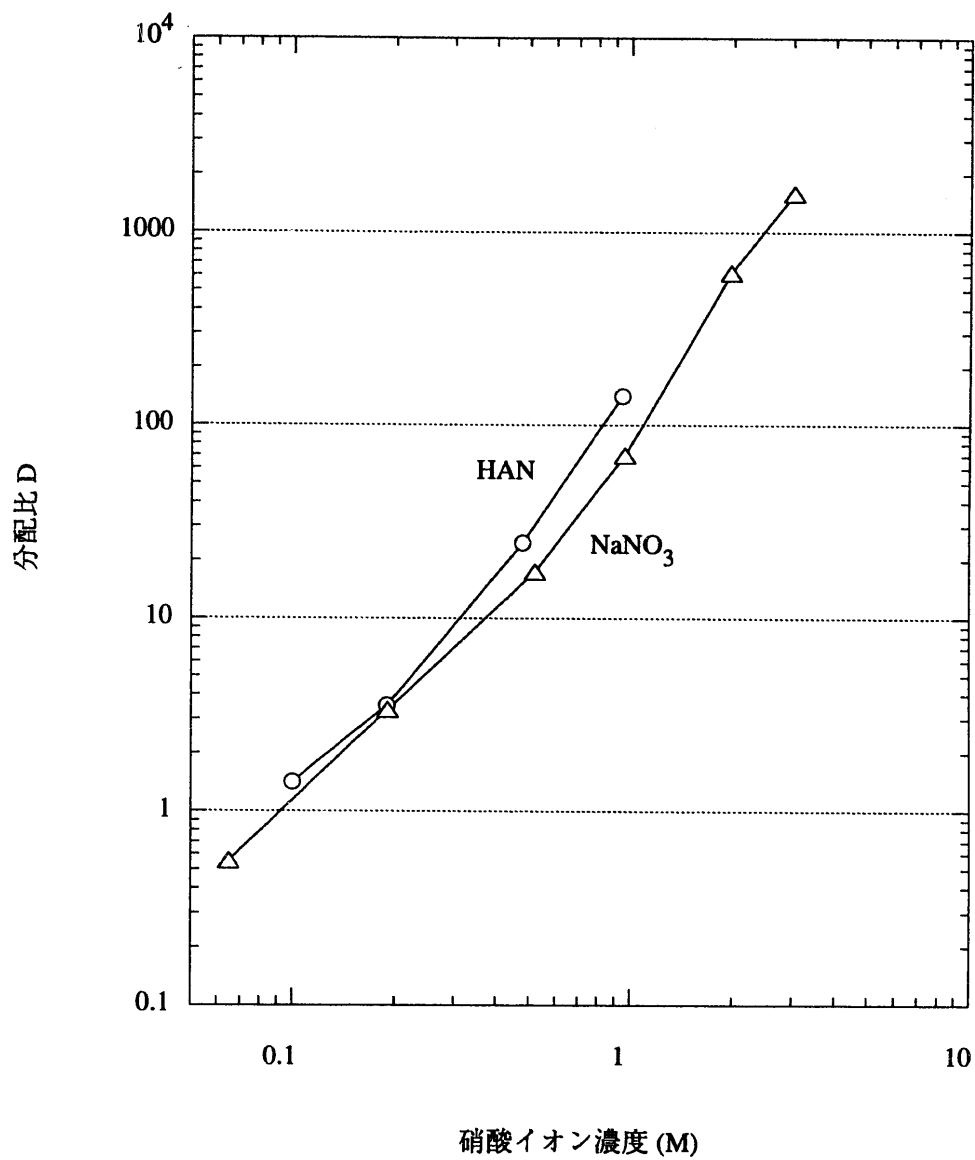


図 4-6 塩析剤溶液からの Nd の抽出

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相： x M HAN (pH 2.0) / x M NaNO<sub>3</sub> (pH ~5)

### 4.3 種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価

DTPA-硝酸塩溶液による三価金属の相互分離に関し、硝酸塩を構成する陽イオン種の効果を調べた。アルカリ金属をはじめとする種々の硝酸塩を用いて Ce、Nd、Eu 及び Dy の分配比を求めた。得られた濃度や分配比を表 4-8 に示す。

分配比と分離係数のそれぞれについて結果をまとめ考察を加えていく。

#### 4.3.1 分配比

##### (1) 各塩析剤ごとの挙動

初期の pH は 2.0 を中心とし、1.8 から 2.2 の範囲とした。逆抽出操作後に pH は低下する傾向が見られ、特に  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  を用いた場合に操作前後の pH の差 ( $\Delta\text{pH}$ ) が大きい結果であった。

以下に分配挙動を塩析剤のグループ別にまとめる。特に断らない限り、 $\text{NaNO}_3$  混合溶液でのデータは前報<sup>6)</sup>から引用した。

##### i) アルカリ金属 (Li, K, Rb)

塩析剤として  $\text{LiNO}_3$  を用いた場合の Ln 元素の分配比を図 4-7 に示す。硝酸イオン濃度に対してプロットしている。分配比は硝酸イオン濃度とともに増加する傾向が分かる。また、分配比は

$$\text{Ce} > \text{Nd} > \text{Eu} > \text{Dy}$$

の順序となっている。

同じく  $\text{LiNO}_3$  について、温度に対する依存性を図 4-8 に示す。分配比は温度の上昇に伴い低下する。

硝酸イオン濃度<sup>6)</sup>や温度(図 4-1)についてのこれらの傾向は、 $\text{NaNO}_3$  を用いた場合と同様である。

K や Rb も硝酸イオン濃度に対し同じような挙動を示す。Li から Rb までのアルカリ金属について Nd の分配比を図 4-9 に示す。いずれのアルカリ金属陽イオンについても同様の傾向にある。分配比の値は

$$\text{K} > \text{Rb} > \text{Na} > \text{Li}$$

の順列であり、イオン半径と関連しない結果となった。

##### ii) ヒドロキシルアミン

硝酸イオン濃度と温度に対する依存性をそれぞれ図 4-10 及び 4-11 に示す。Ce については分配後の水相中の濃度が低いため正確な分配比が求められなかったが、基本的な挙動はアルカリ金属の場合と同様である。

表 4-8 試験結果 (種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価)

塩析剤	pH				DTPA M	温度 ℃	塩析剤陽イオン濃度・分配比						Ce			Nd			Eu			Dy			分離係数*			備考				
	調製		前水相				後水相		後有機相		分配比		濃度,mg/L		分配比		濃度,mg/L		分配比		濃度,mg/L		分配比		濃度,mg/L		分配比		Ce	Nd	Eu	
	調製	試験前	試験後	Δ			M	℃	M	mg/L	mg/L	M	mg/L	M	水相	有機相	水相	有機相	水相	有機相	水相	有機相	水相	有機相	水相	有機相	水相		有機相			
LiNO <sub>3</sub>	2.0	1.99	1.88	-0.11	0.05	24.9	1	6.82e+3	6.78e+3	0.98	31.9	0.005	0.0047	30	358	12	174	207	1.2	341	48.1	0.14	372	13.0	0.035	340	34	4.0				
	2.0	2.00	1.97	-0.03	0.05	24.9	3	2.00e+4	1.95e+4	2.81	325	0.047	0.017	7	388	55	69	337	4.9	272	136	0.50	351	40.3	0.11	480	43	4.4				
	2.0	2.00	1.92	-0.08	0.05	41.7	3	2.00e+4	1.96e+4	2.82	180	0.026	0.0092	23	365	16	139	250	1.8	317	77.2	0.24	361	24.1	0.067	240	27	3.6				
	2.0	2.00	2.05	0.05	0.05	24.9	5	3.10e+4	3.01e+4	4.34	976	0.14	0.032	5	380	76	46	368	8.0	227	176	0.78	335	52.7	0.16	480	51	4.9				
KNO <sub>3</sub>	2.0	1.99	1.88	-0.11	0.05	25.0	0.7	2.72e+4	2.68e+4	0.69				30.3	341	11	126	253	2.0	314	82.8	0.26	373	22.4	0.060	190	33	4.4				
	2.0	1.98	1.94	-0.04	0.05	25.0	1.5	5.52e+4	5.43e+4	1.39				14.4	382	27	69.7	343	4.9	262	164	0.63	340	51.8	0.15	170	32	4.1				
	2.0	2.00	1.91	-0.09	0.05	25.0	2	7.27e+4	7.13e+4	1.82				6.9	346	50	40.3	355	8.8	204	242	1.2	309	77.6	0.25	200	35	4.7				
RbNO <sub>3</sub>	2.0	2.00	1.90	-0.10	0.05	25.0	1	8.64e+4	8.18e+4	0.96				36.2	288	8.0	128	218	1.7	332	74.2	0.22	403	21.1	0.052	150	33	4.3				
	2.0	1.99	1.95	-0.04	0.05	25.0	2	1.66e+5	1.60e+5	1.87				14.5	356	25	63.4	319	5.0	237	180	0.76	339	55.2	0.16	150	31	4.7				
	2.0	1.99	1.97	-0.02	0.05	25.0	3	2.30e+5	2.31e+5	2.70				7.7	405	53	35.8	385	11	172	261	1.5	293	99.7	0.34	160	32	4.5				
HAN	1.8	1.81	1.81		0.05	24.1	3	2.94		2.96				<10	389	>39	19	365	19	141	269	1.9	288	103	0.36	>110	54	5.3				
	2.0	2.00	1.84	-0.16	0.05	24.1	1	0.98		1.00				22	356	16	119	258	2.2	311	76.2	0.25	356	20.0	0.056	290	39	4.4				
	2.0	2.00	1.88	-0.12	0.05	24.1	2	2.01		2.00				9	382	42	72	316	4.4	269	121	0.45	346	33.1	0.096	440	46	4.7				
	2.0	1.99	1.90	-0.09	0.05	24.1	3	2.92		3.07				<10	394	>39	39	357	9.2	219	176	0.80	334	50.3	0.15	>260	61	5.3				
	2.2	2.19	2.02	-0.17	0.05	24.1	3	3.01		2.96				11	374	34	97	281	2.9	300	79.7	0.27	357	18.6	0.052	650	56	5.1				
	2.0	1.99	1.86	-0.13	0.05	41.7	3	2.92		3.05				13	370	28	103	267	2.6	282	89.0	0.32	338	26.4	0.078	360	33	4.0				
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0	2.00	1.81	-0.19	0.05	25.0	0.5	1.22e+4	1.21e+4	0.50				29.0	359	12	167	217	1.3	357	54.1	0.15	391	14.2	0.036	340	36	4.2				
	2.0	1.98	1.93	-0.05	0.05	25.0	1.5	3.55e+4	3.46e+4	1.42				5.6	437	78	53.7	389	7.2	253	184	0.73	353	53.3	0.15	520	48	4.8				
	2.0	1.99	2.05	0.06	0.05	25.0	2.5	5.92e+4	5.64e+4	2.32				7.7	138		58.1	116		261	62.0		361	21.0					軽有機相			
															356			958			421			178						重有機相		
														182	24		284	4.9		134	0.51		52	0.15		160	34	3.5	有機相平均			

\* Dy に対する分離係数



表 4-8 (つづき) 試験結果 (種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価)

塩析剤	pH				DTPA M	温度 ℃	塩析剤陽イオン濃度・分配比						Ce		Nd		Eu		Dy		分離係数*			備考							
	調製		試験前				試験後		Δ	M	℃	調製 M	前水相		後水相		後有機相		分配比	濃度,mg/L	分配比	濃度,mg/L	分配比		濃度,mg/L	分配比	濃度,mg/L	分配比	Ce	Nd	Eu
	調製	試験前	試験後	Δ			M	mg/L					mg/L	M	mg/L	M	水相	有機相													
	調製	試験前	試験後	Δ			M	℃	M	mg/L	mg/L	M	mg/L	M	水相	有機相	水相	有機相	水相	有機相	水相	有機相	水相		有機相	水相	有機相	Ce	Nd	Eu	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0	2.00	1.80	-0.20	0.05	24.2	0.5	1.97e+4	1.94e+4	0.48	799	0.020	0.041	49	342	7.0	206	166	0.81	344	32.4	0.094	365	15.6	0.043	160	19	2.2			
	2.0	2.00	1.81	-0.19	0.05	24.2	1.5	5.69e+4	5.50e+4	1.37	3670	0.092	0.067	31	369	12	166	222	1.3	347	44.5	0.13	379	9.0	0.024	500	56	5.4			
	2.0	2.01	1.84	-0.17	0.05	24.2	2.5	9.54e+4	9.07e+4	2.26	6440	0.16	0.071	29	349	12	161	233	1.4	349	47.4	0.14	376	9.3	0.025	490	59	5.5			
	2.0	1.99	1.69	-0.30	0.05	25.0	1	3.88e+4	3.67e+4	0.92					34.9	396	11	179	228	1.3	364	44.1	0.12	371	8.6	0.023	490	55	5.2		
	2.0	2.00	1.70	-0.30	0.05	25.0	0.25	9.77e+3	9.65e+3	0.24					72.0	352	4.9	231	165	0.71	368	30.7	0.083	390	7.0	0.018	270	40	4.6		
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.0	1.99	1.86	-0.13	0.05	25.0	0.5	4.34e+4	4.42e+4	0.50				39.0	373	9.6	185	211	1.1	365	45.8	0.13	407	11.1	0.027	350	42	4.6			
	2.0	1.99	1.89	-0.10	0.05	25.0	1.5	1.29e+5	1.28e+5	1.46				15.6	416	27	88.5	339	3.8	296	114	0.39	377	28.1	0.075	360	51	5.2			
	2.0	2.01	1.91	-0.10	0.05	25.0	2.5	2.14e+5	2.14e+5	2.44				13.5	406	30	55.8	369	6.6	252	165	0.65	362	42.3	0.12	260	57	5.6			
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2.0	2.00	1.86	-0.14	0.02	25.0	1	2.58e+4	2.58e+4	0.96	355	0.013	0.014	<2	306	>150	<2	327	>160	<2	357	>180	<2	344	>170						
	1.8	1.81	1.86	0.05	0.05	25.0	1	2.57e+4	2.56e+4	0.95	334	0.012	0.013	<2	300	>150	<2	326	>160	<2	357	>180	2	342	170	>0.88	>0.95	>1.0			
	2.0	2.00	1.99	-0.01	0.05	25.0	0.33	8.50e+3	8.61e+3	0.32	14.6	0.001	0.0017	7	302	43	11	319	29	44	320	7.3	124	237	1.9	23	15	3.8			
	2.0	2.02	2.00	-0.02	0.05	25.0	1	2.56e+4	2.52e+4	0.93	327	0.012	0.013	<2	315	>160	<2	325	>160	<2	359	>180	2	349	180	>0.90	>0.93	>1.0			
	2.0	2.02	1.98	-0.04	0.05	41.7	1	2.56e+4	2.53e+4	0.94	172	0.006	0.0068	<2	307	>150	<2	323	>160	<2	356	>180	<2	346	>170						
	2.0	2.00	2.01	0.01	0.05	25.0	1.67	3.88e+4	3.77e+4	1.40	482	0.018		<2	117		<2	111		<2	149		<2	192					軽有機相		
												5820	0.22		914		1470		1460		1210								重有機相		
											1550	0.057	0.041	276	>140	383	>190	471	>210	396	>200							有機相平均			
2.2	2.20	2.15	-0.05	0.05	25.0	1	2.55e+4	2.54e+4	0.94	275	0.010	0.011	<2	309	>160	<2	320	>160	<2	356	>180	<2	336	>170							
2.0	2.00	1.98	-0.02	0.10	25.0	1	2.55e+4	2.51e+4	0.93	258	0.010	0.010	<2	267	>130	<2	315	>160	<2	344	>170	<2	334	>170							
2.0	2.00	1.86	-0.14	0.05	25.0	0.1	2.63e+3	2.53e+3	0.09				49.4	379	7.7	121	301	2.5	299	122	0.41	370	38.9	0.11	73	24	3.9				
2.2	2.18	2.12	-0.06	0.05	25.0	0.1	2.58e+3	2.55e+3	0.09				68.2	346	5.1	158	244	1.5	326	81.3	0.25	379	24.8	0.065	78	24	3.8				
2.0	2.00	1.87	-0.13	0.05	25.0	0.17	4.50e+3	4.46e+3	0.17				22.8	407	18	48.0	382	8.0	177	269	1.5	298	112	0.38	47	21	4.0				

\* Dy に対する分離係数

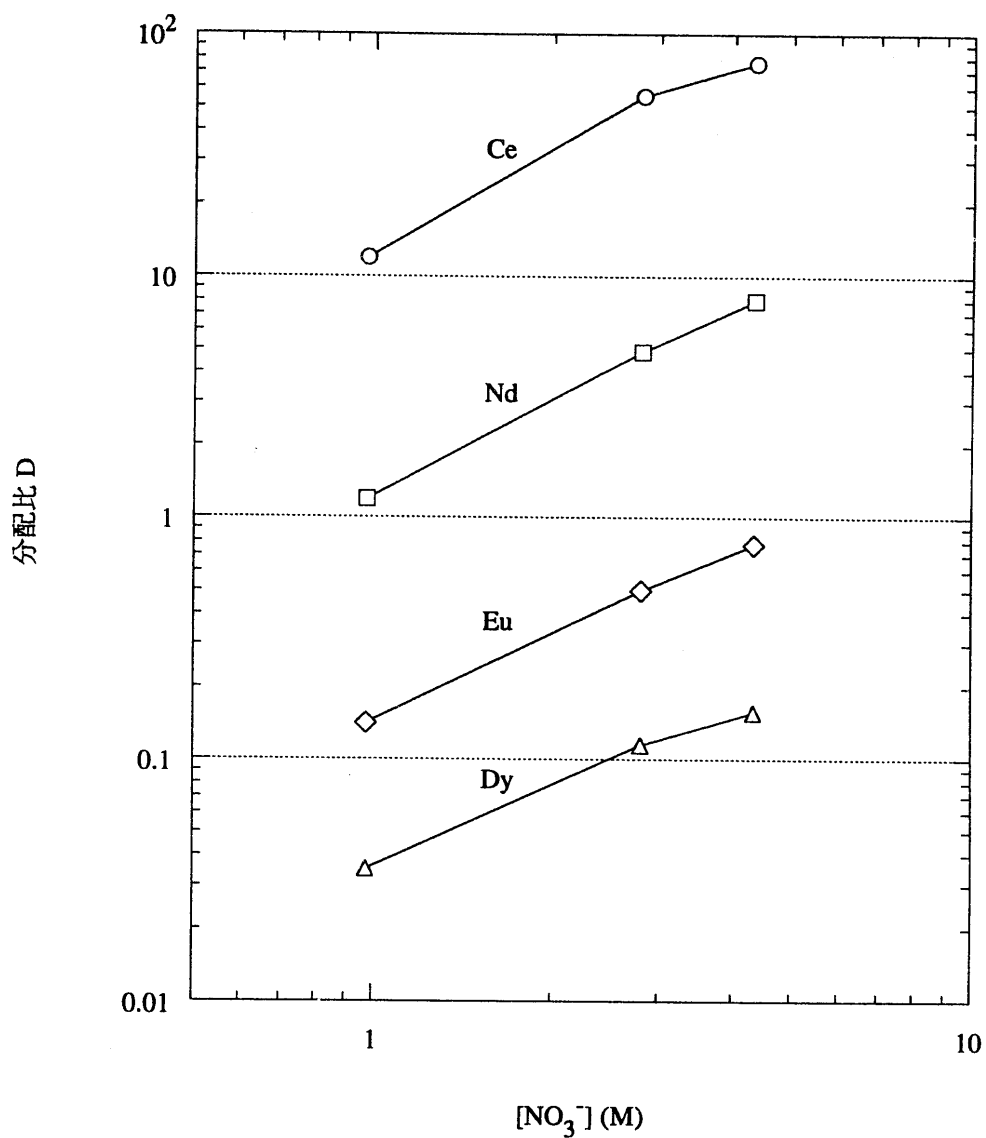


図 4-7 硝酸 Li 溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (硝酸イオン濃度依存性)

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-LiNO<sub>3</sub> 溶液 (初期 pH 2.0)  
 温度：25 °C

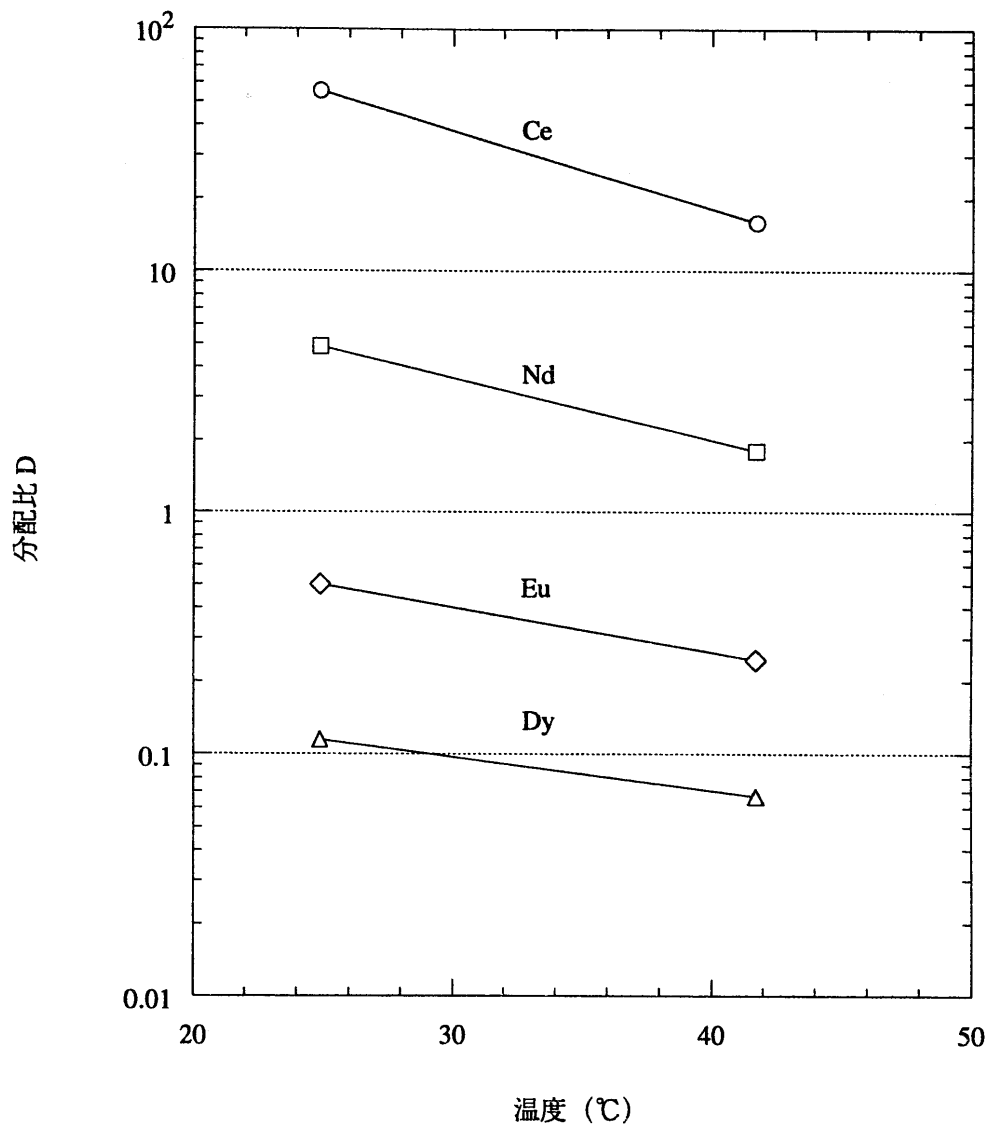


図 4-8 硝酸 Li 溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (温度依存性)

有機相: 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
水相: 0.05 M DTPA-3 M LiNO<sub>3</sub> 溶液 (初期 pH 2.0)

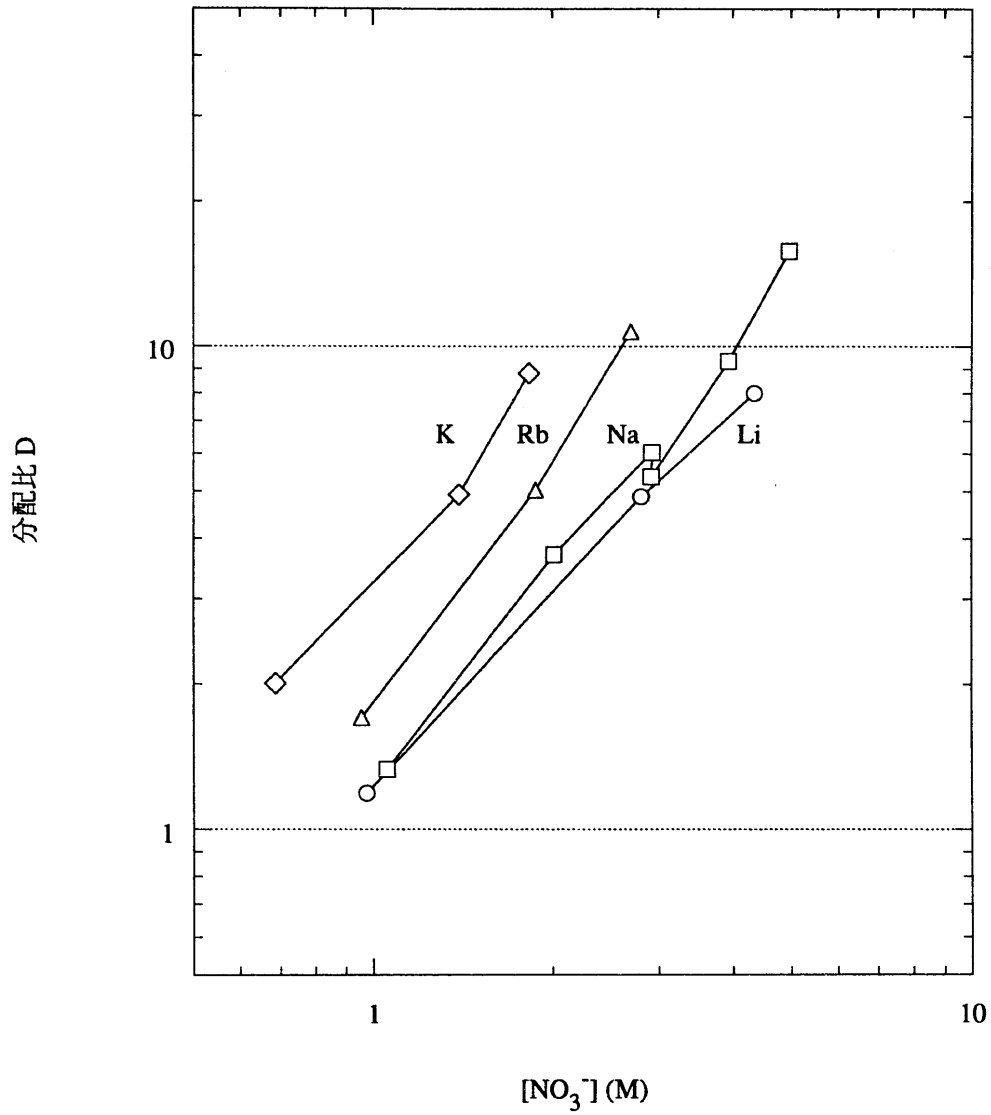


図 4-9 アルカリ金属硝酸塩溶液からの抽出での Nd の分配比

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA 溶液 (初期 pH 2.0)  
 温度：25 °C

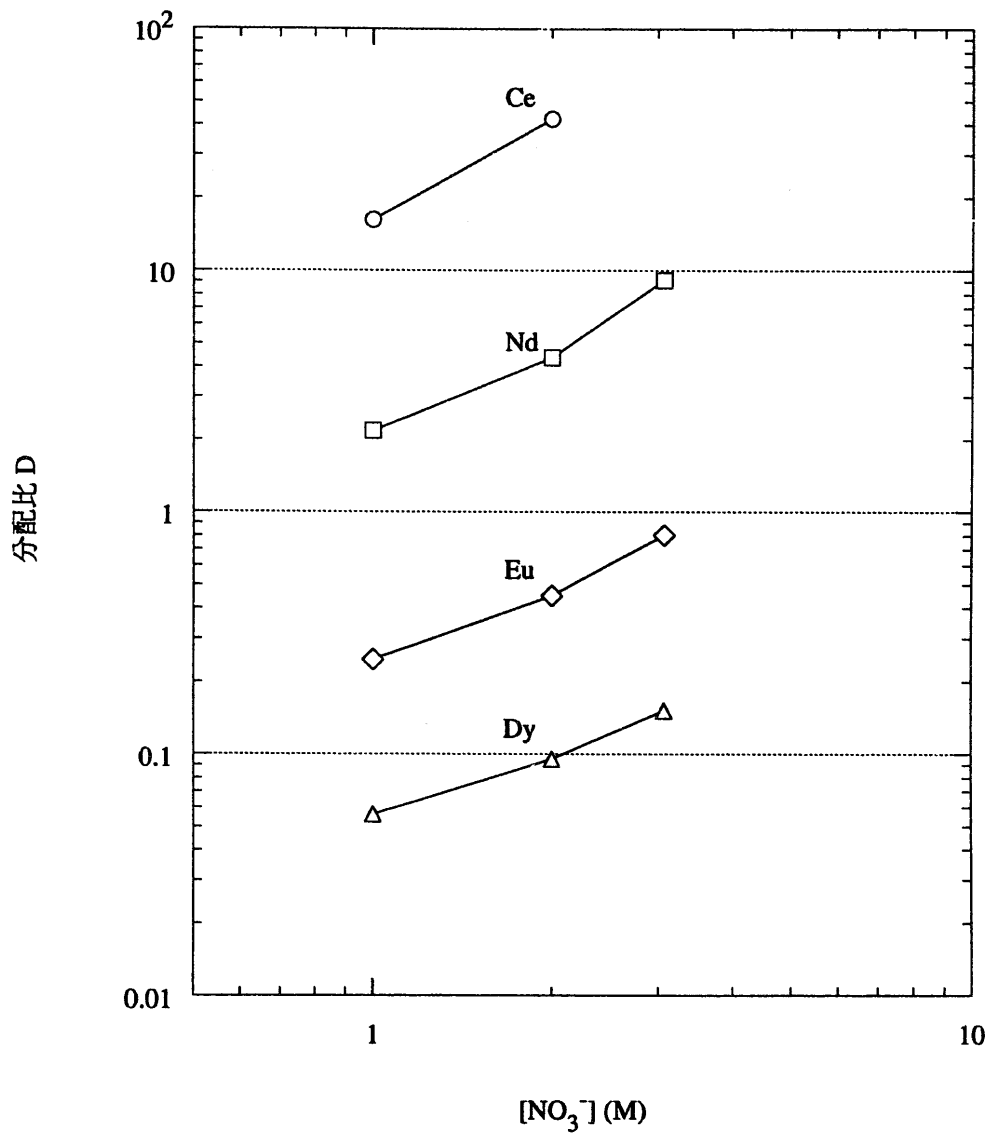


図 4-10 硝酸ヒドロキシルアミン溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (硝酸イオン濃度依存性)

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-HAN 溶液 (初期 pH 2.0)  
 温度：25 °C

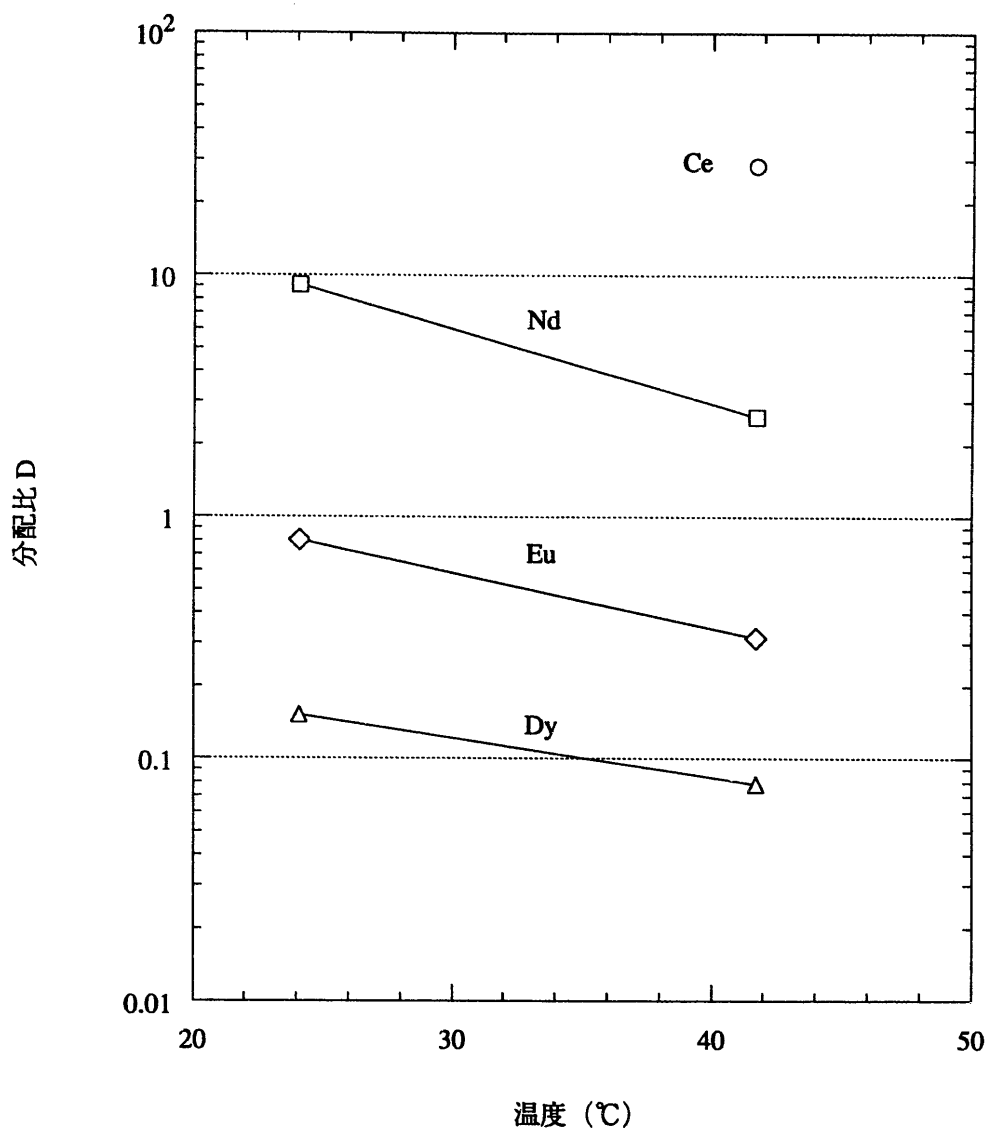


図 4-11 硝酸ヒドロキシルアミン溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (温度依存性)

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-3 M HAN 溶液 (初期 pH 2.0)

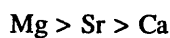
pH に対する依存性を 図 4-12 に示す。pH の上昇とともに分配比は低下する。他の条件因子に比べ、pH の効果は非常に大きい。

基本的な応答はいずれのパラメータに関してもアルカリ金属と同様であり、また、分配比の値は Na と同等もしくはそれ以上である。HAN は逆抽出試薬として適用可能と考えられる。

### iii) アルカリ土類金属 (Mg, Ca, Sr)

Nd の分配挙動を 3 種類のアルカリ土類金属溶液間で比較する。硝酸イオン濃度に対する依存性を 図 4-13 に示す。2.5 M  $Mg(NO_3)_2$  の条件では第三相が生成した。その結果、Nd の分配比が低下している。Mg と Sr に比べ、Ca の傾きが小さい。

分配比の値は



の順であるが、アルカリ金属と同等もしくは低い傾向にある。

### iv) アルミニウム

上記の塩析剤に対し、 $Al(NO_3)_3$  溶液ではより高い分配比が得られる。1 M  $Al(NO_3)_3$  の条件で温度依存性と DTPA 濃度依存性についてのデータを求めようとしたが、分配比が高く正確な値が得られなかった。また、1.67 M  $Al(NO_3)_3$  溶液で第三相生成が生成した。

硝酸イオン濃度の依存性を 図 4-14 に示す。1 M  $Al(NO_3)_3$  (3 M  $NO_3^-$ ) では Dy の分配比がおよそ 200 であり、他の Ln 元素もこれ以上の値となっている。2 M  $Al^{3+}$  以上の濃度条件では相互分離は不可能である。

相対的に低い硝酸イオン濃度においては、Ce の分配比は 10 未満と逆に低い。この領域も分離には不適と考えられる。

0.1 M  $Al^{3+}$  の条件での pH 依存性を 図 4-15 に示す。1 M  $Al^{3+}$  では分配比が高いために求められなかった。pH の上昇により分配比は低下するが、その程度は例えば HAN と比べると (図 4-12) 小さい。このことは工程内の pH 制御の観点からは好都合であるが、前述の通り、Ce 等の軽い Ln の分配比が低くなる点がマイナス要因となる。

以上のように、硝酸イオン濃度、pH、温度に対する分配比の依存性に関しては、陽イオンの種類にかかわらず基本的な挙動は同様であった。DTPA 濃度に対する依存性は調べられなかったが、Na と同じ傾向を示すものと予想できる。

陽イオン種による分配比を比較する。試験を行ったすべての塩析剤について、硝酸イオン濃度に対し Nd の分配比をプロットしたものを 図 4-16 に示す。硝酸イオン濃度により若干変動はあるが、分配比はおおむね



といった大小関係にある。

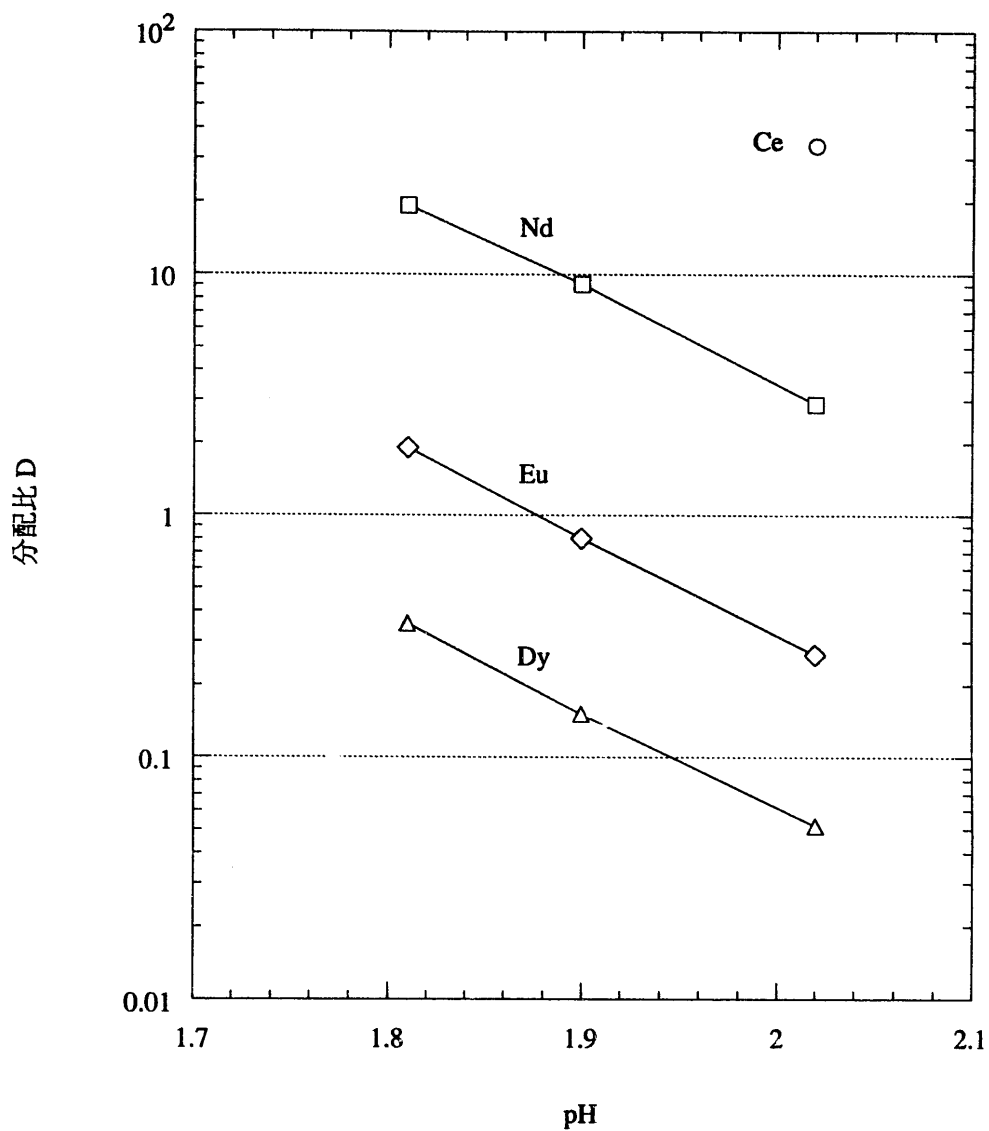


図 4-12 硝酸ヒドロキシルアミン溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (pH 依存性)

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-3 M HAN 溶液  
 温度：25 °C



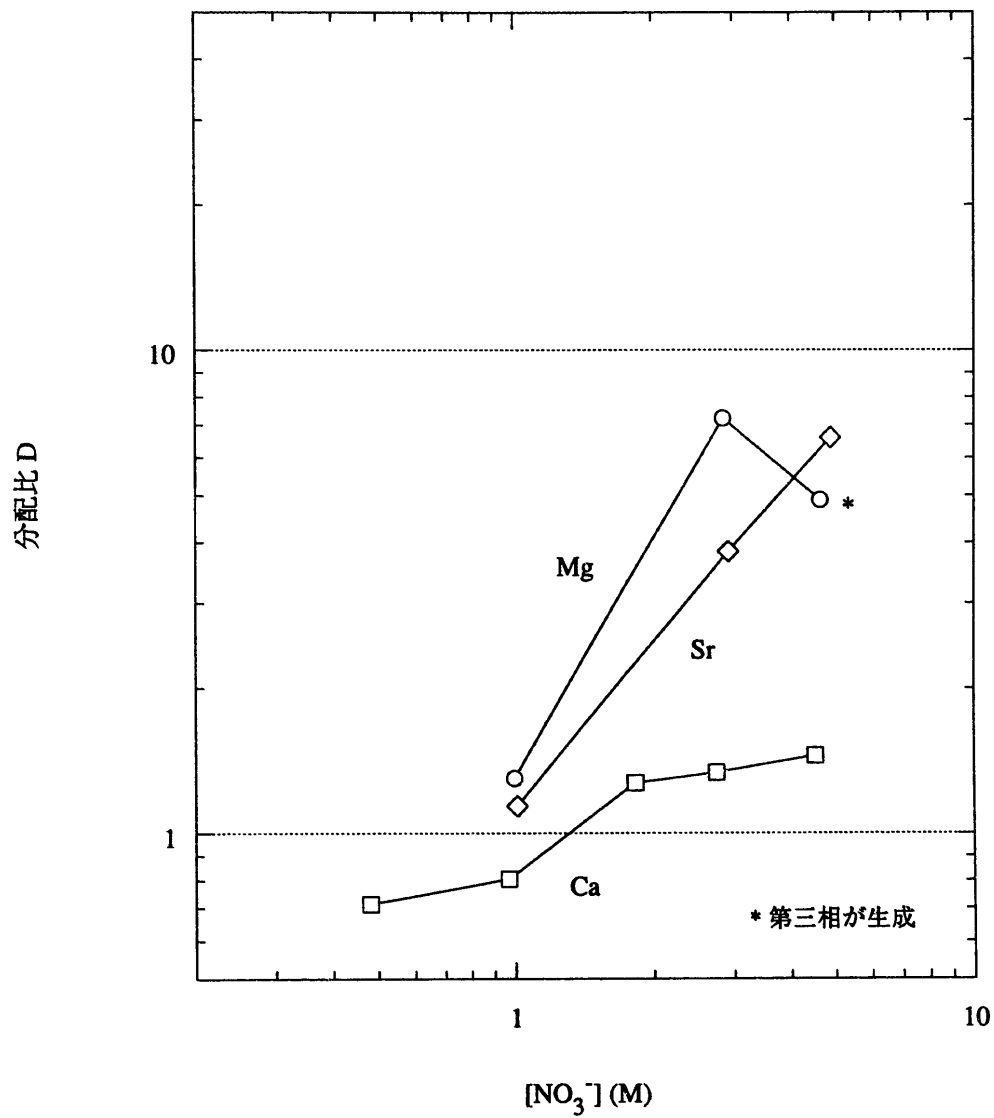


図 4-13 アルカリ土類硝酸塩溶液からの抽出での Nd の分配比

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA 溶液 (初期 pH 2.0)  
 温度：25 °C

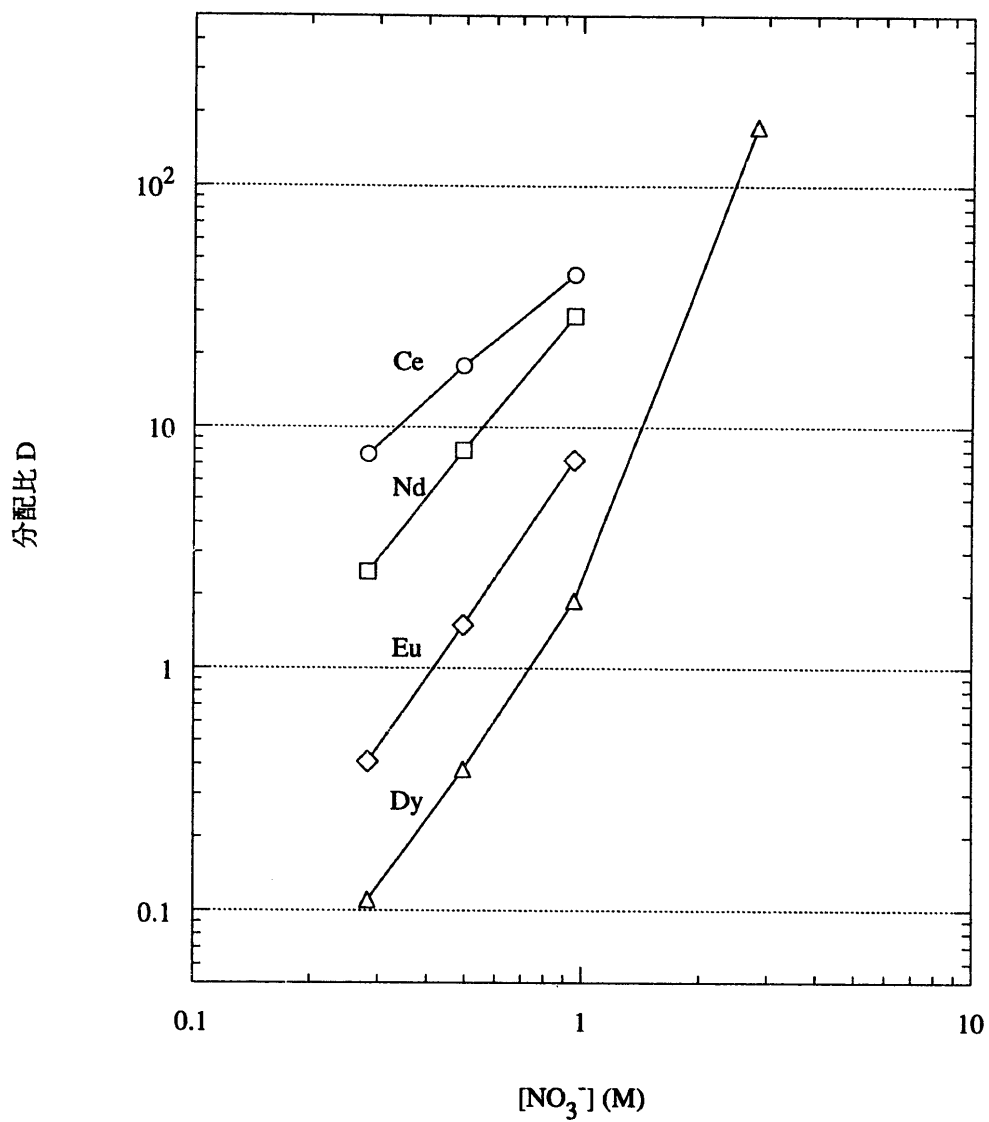


図 4-14 硝酸 Al 溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (硝酸イオン濃度依存性)

有機相： 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相： 0.05 M DTPA-Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液 (初期 pH 2.0)  
 温度： 25 °C

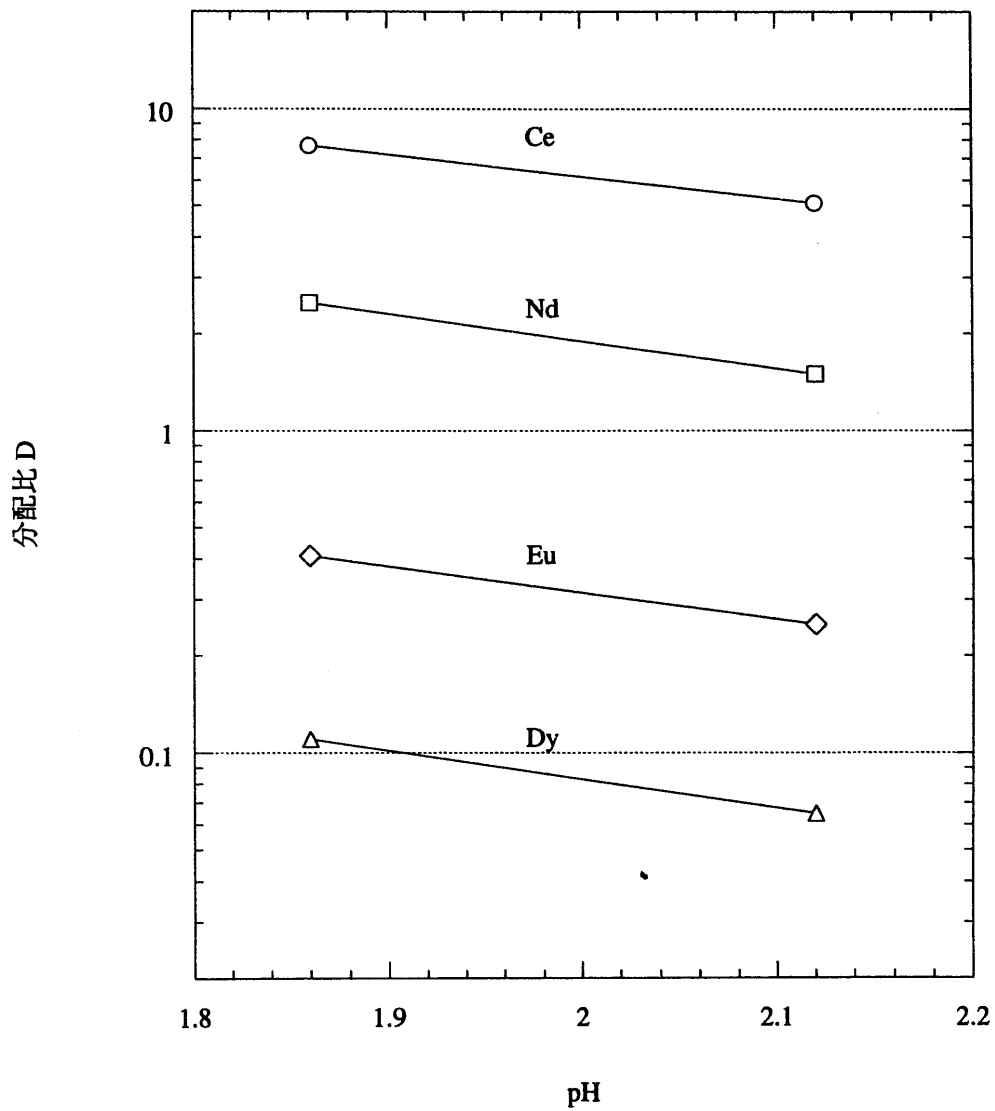


図 4-15 硝酸 Al 溶液からの抽出での Ln 元素の分配比 (pH 依存性)

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-0.1 M Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液  
 温度：25 °C

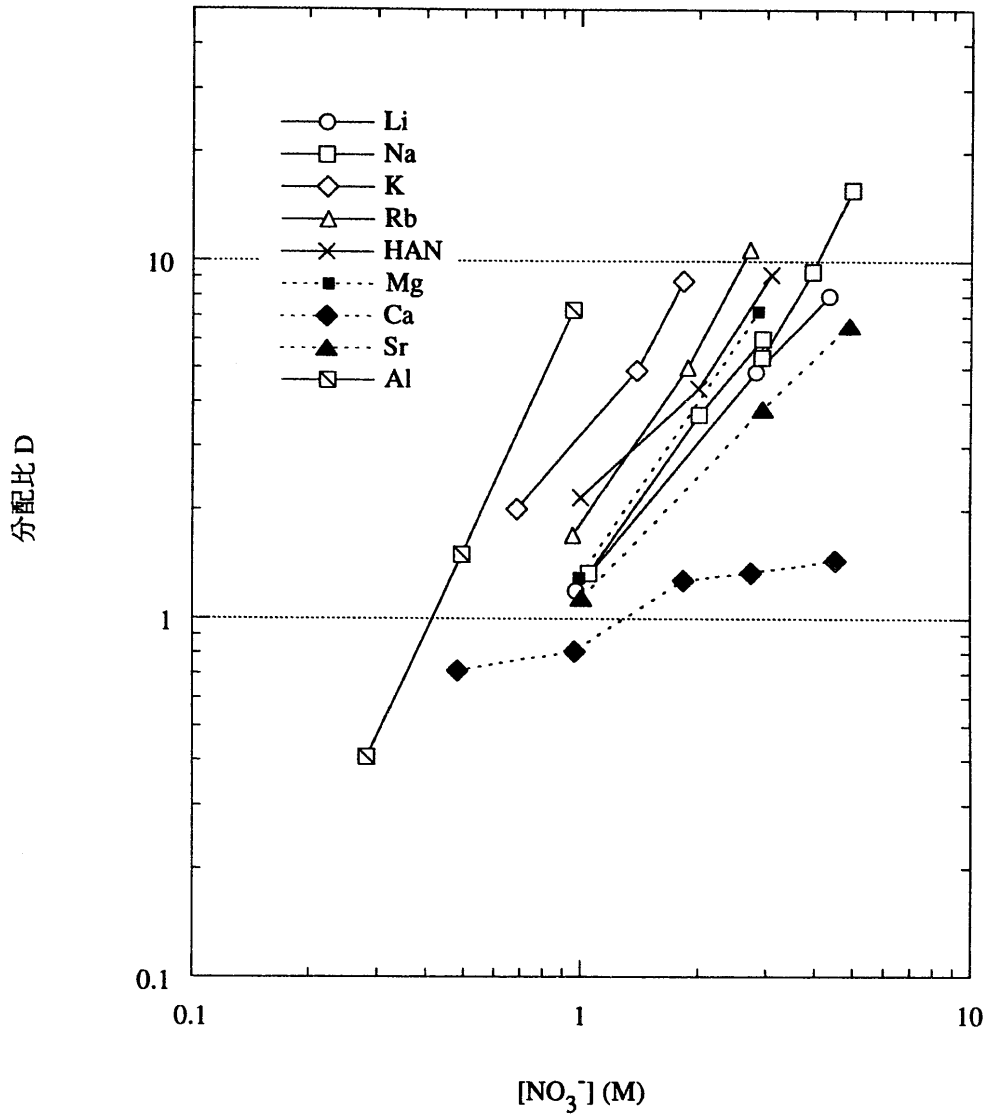


図 4-16 種々の硝酸塩溶液からの抽出での Nd の分配比

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA 溶液 (初期 pH 2.0)  
 温度：25 °C

Ln ばかりでなく、塩析剤として添加する陽イオン種もわずかながら有機相に分配される。Li、Ca 及び Al について、有機相中の濃度から分配比を求めた。水相中の硝酸イオン濃度に対し分配比をプロットした (図 4-17)。Ln 元素と同様に、硝酸イオン濃度とともに増加する傾向が分かる。

1 価の Li の分配比は硝酸イオン濃度に対しておよそ 1 の傾きで増加する。2 価の Ca は  $1 \text{ M NO}_3^-$  以上で分配比は頭打ちとなるが、 $1 \text{ M}$  以下では傾きは 2 に近い。3 価の Al は、比較的低い領域では約 2、濃度がさらに高くなると傾きが増す。このことから、抽出錯体には、それぞれの価数に対応した数の硝酸イオンが含まれているものと推測される。

$1 \text{ M NO}_3^-$  程度の領域では、分配比は



の順序となる。2 価の Ca が最も抽出性が高い。

## (2) 機構

上述のように、分配比は pH や硝酸イオン濃度ばかりでなく、塩析剤として用いる陽イオンの種類によっても影響される。今回の試験で用いた陽イオン種について、分配比の大小関係を表 4-9 にまとめた。

表 4-9 分配比の値に関する塩析剤陽イオン種間の比較

分類	大小関係
一価陽イオン種 (アルカリ金属, HAN)	$\text{K} > \text{Rb} > \text{HAN} > \text{Na} > \text{Li}$
二価陽イオン種 (アルカリ土類金属)	$\text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ca}$
全体	$\text{Al} > \text{K} > \text{Rb} > \text{HAN} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Sr} > \text{Ca}$

分配比に関しては、塩析剤陽イオンの原子番号 (イオン半径) や原子価による単純な相関関係が認められない。表 4-9 のような順列は、複数の因子が影響を及ぼした総合的な結果であると推察される。そこで、分離の化学反応から考えられる影響因子について検討を加えることとする。

分離に主に影響する DTPA-金属間の錯形成反応 (2) 式) と CMPO による抽出反応 (3) 式) について、塩析剤の種類によりこれらの反応がどのような影響を受けるかを説明する必要がある。また、濃硝酸塩溶液中での分離であることから水や硝酸イオンの活量も考慮すべきであろう。以下に、脱水和反応、DTPA との錯生成反応、CMPO による抽出反応を中心に述べる。

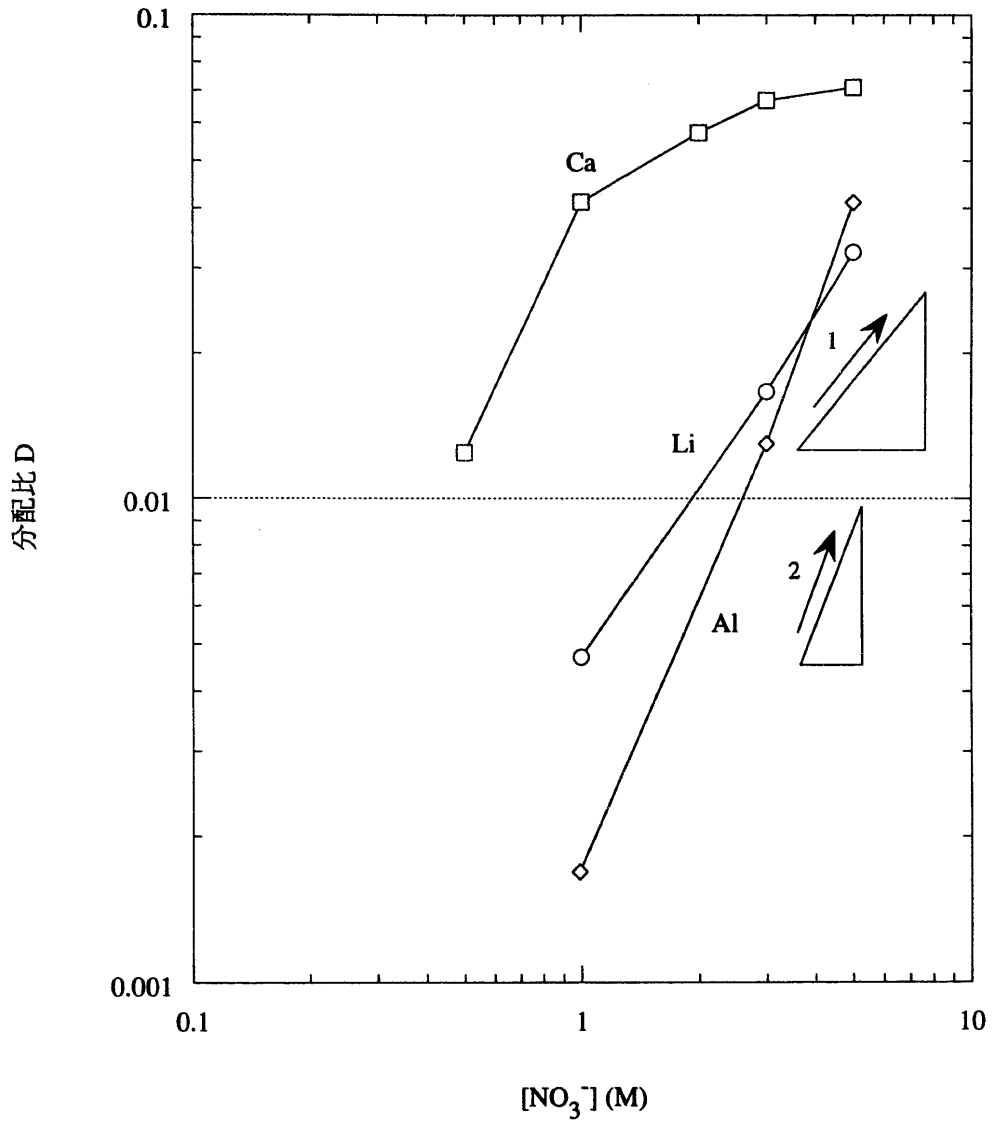


図 4-17 塩析剤陽イオンの分配

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA 溶液 (初期 pH 2.0)  
 温度：25 °C

## i) 脱水和反応

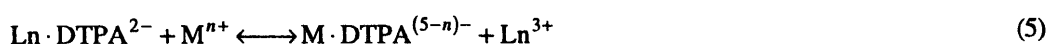
塩溶液では、一般に陽イオンの電荷密度が高くなると、水の活量が低下する。水の活量の低下は Ln イオンの脱水和反応 (4) 式) を促進し、Ln 及び An(III) と DTPA との錯形成、あるいは CMPO による抽出を促進するものと考えられる。しかしながら、アルカリ金属及びアルカリ土類金属硝酸塩について、原子番号 (イオン半径) に対する単純な相関が見られない。



また、DTPA と Ln の錯安定度定数は非常に大きいため、水溶液中で Ln イオンはフリーの状態で存在しているとは考えにくい。抽出の強度に対し脱水和反応は大きく影響していないものと考えられる。

## ii) 陽イオン種-DTPA 錯形成反応

Ln 元素は (3) 式で表される反応の平衡定数が異なることにより分離される。同様のことが塩析剤陽イオン種についても考えられる。一般に塩析剤として用いる陽イオンは Ln や An(III) 金属イオンに比べ、錯安定度定数ははるかに小さい。しかし、塩析剤は分離対象である三価金属に対して数 10 倍以上の濃度で存在するので、塩析剤陽イオン種  $M^{n+}$  と Ln イオンの間での (5) 式のような競争反応の影響が考えられる。



今回使用した金属陽イオンと DTPA との錯安定度定数 (log K) を表 4-10 に示す。また、図 4-18 にプロットしたものを示す。参考として EDTA (エチレンジアミン四酢酸) と NTA (ニトリロ三酢酸) の値を付記した。

表 4-10 塩析剤として用いた陽イオンの錯安定度定数 (log K)

	Li	Na	K	Rb	Mg	Ca	Sr	Al	引用文献
DTPA	3.1		0.9		9.34	10.75	9.68	18.7	K: 14) 他: 13)
EDTA	2.90	1.84	0.8		8.85	10.65	8.74	16.5	Al: 13) 他: 14)
NTA	2.45	1.2	0.6	0.4	5.50	6.44	4.99	11.4	14)

DTPA とアルカリ金属との錯安定度定数は、Na と Rb についての値が見られなかったが、EDTA や NTA での値から、安定度定数は原子番号とともに単調に減少するものと類推できる。Ln や

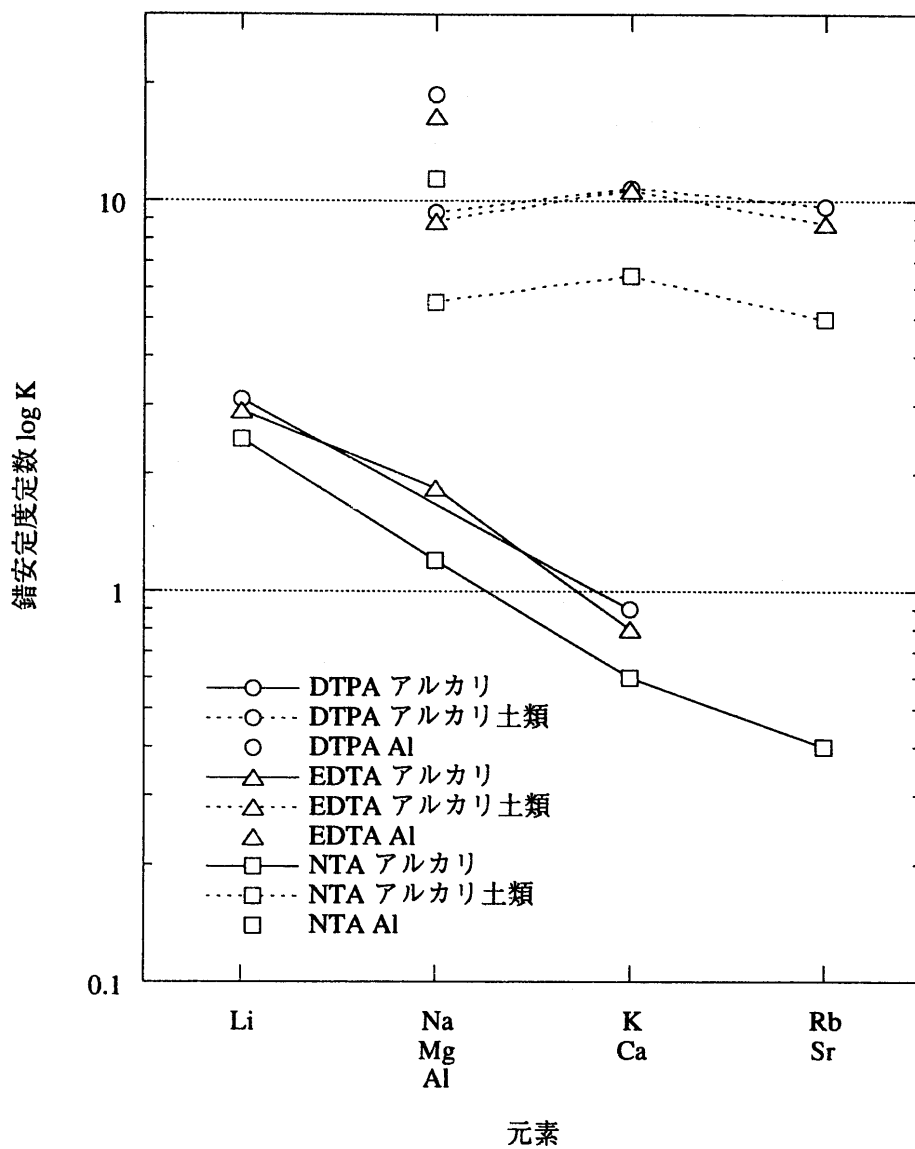


図 4-18 キレート化合物の錯安定度定数<sup>13, 14)</sup>



An(III)の安定度定数は $10^{20} \sim 10^{22}$ 程度であり、アルカリ金属の値ははるかに小さい。

アルカリ土類金属では、値は



の順序である。これは分配比の順列とまったく逆である。安定度定数の大きさは、LnやAn(III)に比べると10桁以上小さい。

Alは三価であるため、DTPAについてlog Kが18.7と大きく、Ln・An(III)との差も3~4桁程度となる。

塩析剤として添加する陽イオン種とLnイオンとの間で、DTPAとの錯生成反応が(5)式のように競合するならば、塩析剤陽イオンの錯安定度が相対的に高くなると、LnとDTPAの錯形成が抑制される。このため、結果としてCMPOによるLn抽出が促進されて分配比が増加することが考えられる。

しかし、アルカリ及びアルカリ土類の塩溶液では、逆の傾向が観察されている。アルカリ金属では、錯安定度が高いLiの場合に最もLnの分配比が低い。アルカリ土類金属についても同様である。これらの例では、Lnとの錯安定度の差が十分に大きいため、競合は実質的に起こっていないものと推測される。

塩析剤として $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を用いた場合には、他の硝酸塩溶液と比べて非常に高い分配比が得られる(図4-14)。1 M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を超えると、すべてのLnの分配比が相互分離に適してない程度にまで上昇している。Alについては、(5)式の競合反応に影響されている可能性があると考えられる。

## ii) CMPOによる抽出反応

LnはCMPOにより(3)式により抽出され、硝酸イオンの活量が増加すると抽出反応が進行する。アルカリやアルカリ土類金属では、原子番号が増加する(イオン半径が増加する)と活量係数が減少する。硝酸の活量が抽出に影響するならば、アルカリ金属では $\text{LiNO}_3$ 溶液からの抽出において最も高い分配比が得られることになるが、実際には図4-9に示すように逆の相関が見られる。また、アルカリ土類金属についても硝酸イオンの活量との関連は認められない。

そこで、Ln-DTPAとの錯生成についてと同様に、抽出反応での塩析剤陽イオンとLnの競合を考える。反応は



と表される。図4-17に示したように、塩析剤として添加する陽イオン種の分配比は、Ln元素に比べてかなり低い。しかし、濃度が非常に高いため、その抽出に伴って有機相中のフリーのCMPO濃度が低下し、Lnの抽出を抑制する可能性がある。特にCaの分配比はLiやAlに比べて大きく、有機相中の濃度は0.01~0.1 Mのオーダーとなる。Ca抽出においてCMPOとTBPの寄与の割合は不明であるが、フリーのCMPOがいくらかは消費されているものと考えられる。

図 4-16 に見られるように、アルカリ土類金属の溶液での分配比は、アルカリ金属や Al に比べ低くなっている。アルカリ土類金属の分配比が相対的に高いため、Ln の抽出が抑制された結果であることが示唆される。

以上の議論から、表 4-9 にまとめた Ln の分配比の順序についてまとめてみたい。

アルカリ金属硝酸塩溶液では、Rb を除き、原子番号とともに Ln の分配比が増加した。アルカリ金属イオンと DTPA の錯生成による影響は考えにくく、CMPO 抽出の効果については、本検討では明らかにできなかった。

アルカリ土類金属は、DTPA の錯安定度定数が大きくなると分配比が減少した。これは、DTPA との錯生成における塩析剤陽イオンと Ln の競合という観点からは、逆の順序である。Ca 自身の分配比が他の塩析剤よりも高く、アルカリ土類溶液での Ln の分配比が相対的に低いことから、CMPO 抽出における Ln イオンとの競合による影響が大きいものと考えられる。

Al は他の塩析剤に比べ高い Ln 分配比が得られている。Al 自身の分配比は比較的低いので、DTPA との錯生成について、Al と Ln イオンの間での競合による影響が主に寄与していると考えられる。

塩析剤の種類によって、DTPA との錯生成あるいは CMPO による抽出の影響の割合が変化する結果として、Ln 元素の分配比の大きさは複雑な順序となると考えられる。水や硝酸イオンの活量による明確な効果は確認できなかった。

今回の検討で求めた試験データでは、定性的な説明も十分にできない結果となった。CMPO 混合溶媒と DTPA 溶液系での分離に関し、さらに検討を進める上で基礎データの拡充をさらに行うことが必要であろう。

#### 4.3.2 分離係数

$\text{NaNO}_3$  と HAN 溶液の系について Ln 元素の分離係数を調べたところ<sup>12)</sup>、主に DTPA との錯生成と CMPO の抽出が支配的であり、pH や硝酸イオン濃度の影響は小さいことが分かっている。本検討では種々の塩析剤陽イオン種について取り扱ったので、それらによる差異をまとめる。

Eu、Nd 及び Ce について、Dy に対する分離係数を求めた。分離係数は対象とする元素の分配比を Dy の分配比で除して計算した。硝酸イオン濃度に対する変化の様子をそれぞれ図 4-19 から 21 に示す。

Eu と Dy の分離係数を図 4-19 に示す。1 M Ca の特異な点を除き、ほぼ 3~4 程度の値となっており、硝酸イオン濃度に対する依存性はない。塩析剤陽イオン間の挙動の差も特に見られない。

Nd/Dy の分離係数は図 4-20 のように、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  の場合を除き 20~50 の値となる。塩析剤間での分離係数の差は Eu/Dy に比べて大きくなっている。また、Al では硝酸イオン濃度の増加に伴って分離係数が減少している。これは、Dy や Eu の分配比がかなり高くフリーの抽出剤が減少したためと考えられる。

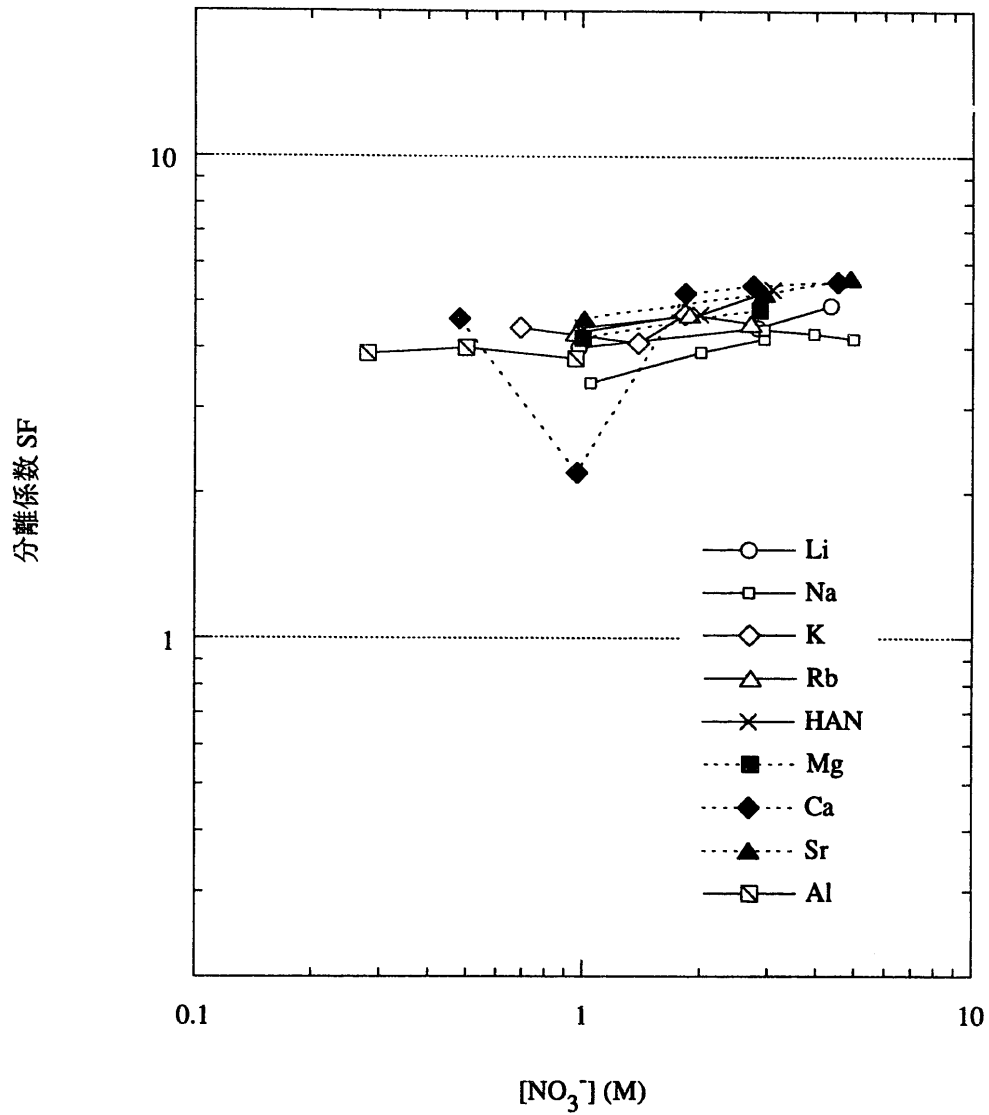


図 4-19 種々の硝酸塩溶液系における Eu/Dy の分離係数

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-硝酸塩溶液（初期 pH 2.0）  
 温度：25 °C

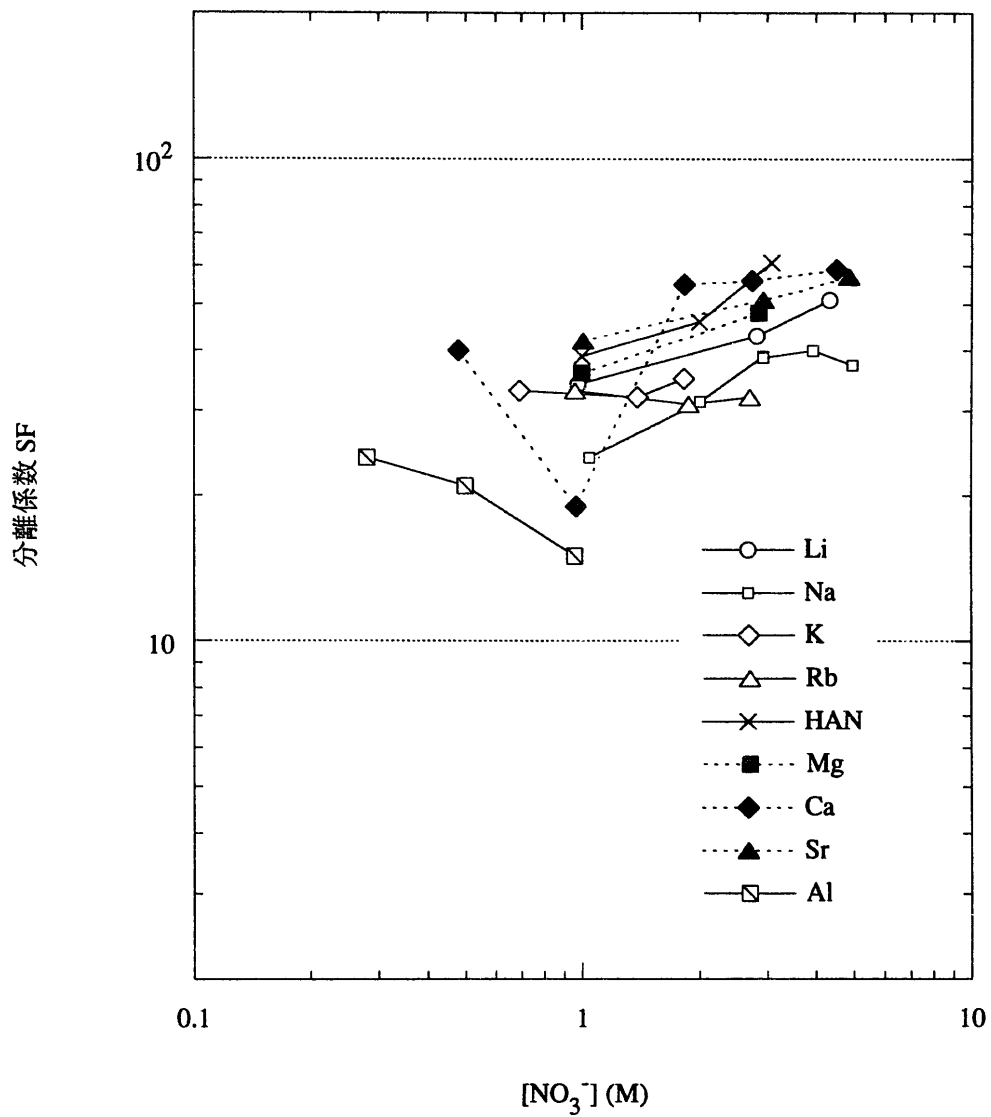


図 4-20 種々の硝酸塩溶液系における Nd/Dy の分離係数

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-硝酸塩溶液（初期 pH 2.0）  
 温度：25 °C

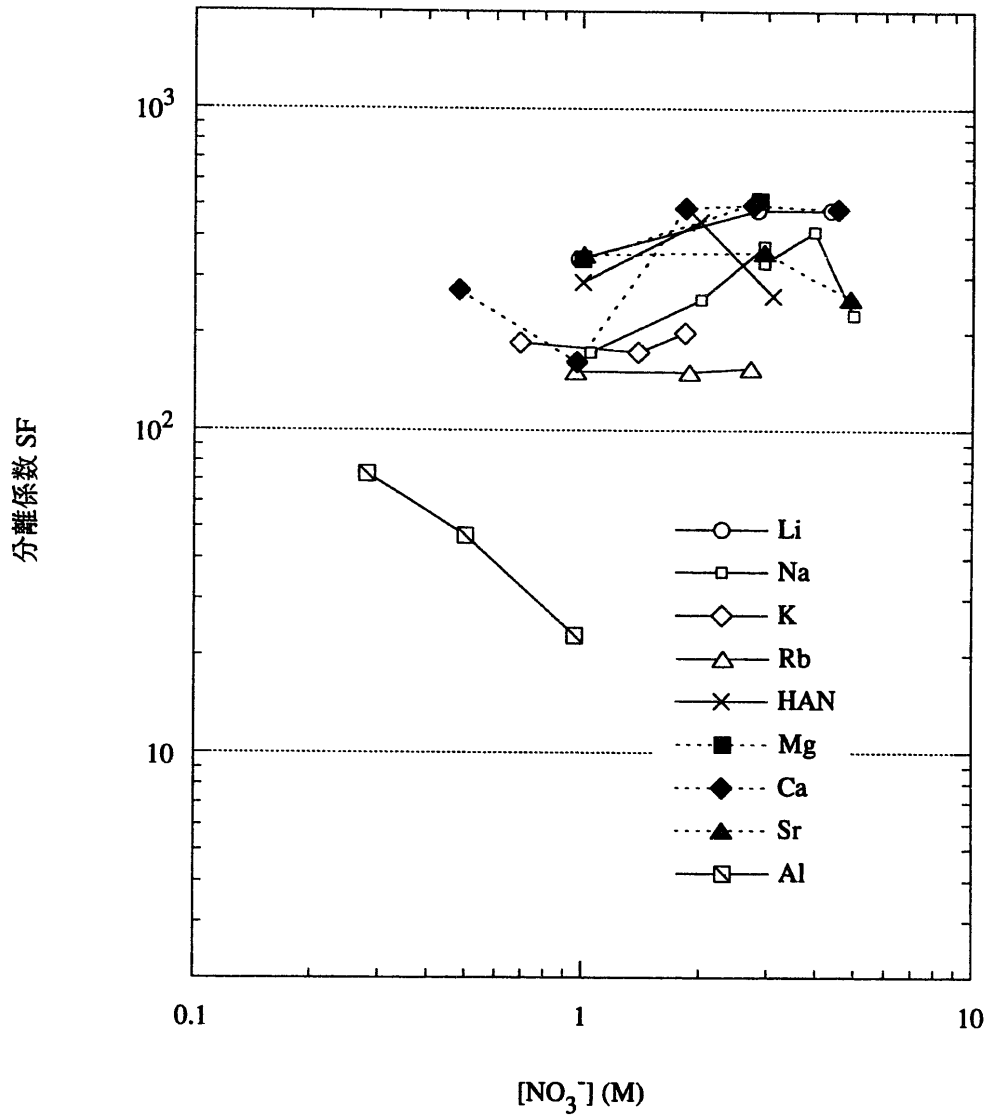


図 4-21 種々の硝酸塩溶液系における Ce/Dy の分離係数

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-硝酸塩溶液 (初期 pH 2.0)  
 温度：25 °C

Ce/Dy の分離係数は図 4-21 に見られるように数 100 の値が得られている。Al については分離係数の低下傾向がより顕著となる。塩析剤陽イオンが分離係数に与える影響は Eu/Dy や Nd/Dy に対してさらに大きくなる。アルカリ金属及びアルカリ土類金属陽イオンについて、Ce/Dy 分離係数の塩析剤陽イオンに対する依存性をプロットすると図 4-22 のようになる。値は非常にばらついているが、

アルカリ金属：  $Li > Na > K > Rb$

アルカリ土類金属：  $Mg > Ca > Sr$

という大小関係となっている。塩析剤陽イオンの原子番号（イオン半径）に対する依存性が認められる。このような傾向は、Na と HAN を用いた試験<sup>12)</sup>では、分離係数の差が偶然小さかったために見られなかったものである。

以上のことから、分離係数に対する塩析剤陽イオンによる効果は、

- ・ 塩析剤陽イオンのイオン半径が大きくなると、分離係数が低下する
- ・ この効果は分離係数が大きい場合に顕著である

とまとめられる。この理由としては、塩析剤陽イオンのイオン半径が関与していることから、水の活量等が DTPA の錯生成（錯安定度定数）に影響した結果と推測できる。塩析剤陽イオンの半径が増加し、水の活量が増加する（脱水和しにくくなる）と分離が悪くなることが考えられる。

#### 4.3.3 塩析剤を選択する観点

塩析剤を選定するに当たっては、分離に与える影響と使用後の処理方法を考慮する必要がある。考慮すべき項目として以下のものが挙げられる。

- ・ 高い分離係数が得られること。
- ・ 高い分配比が得られること。
- ・ 高レベル放射性廃棄物として処理できること。

塩析剤の使用濃度を低下するためには、高い分配比が得られることが望ましい。また、分離プロセスからの廃液は高放射性廃液としての処理が前提となると考えられるので、ガラス固化体の製造に与える影響を小さくすることが要求されることになる。

分離係数と分配比についてはこれまでに議論しているので、ガラス固化体添加成分との関連について検討する。

ガラス固化体はホウケイ酸ガラスを基本としている<sup>15)</sup>。ガラス固化技術開発施設 (TVF) で用いられるガラス原料 (PF798) の組成を表 4-11 に示す。SiO<sub>2</sub> と B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の他に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO 及び ZnO が添加される。Na と K はそれぞれ溶媒洗浄工程廃液、分析廃液から流入するため、通常は添加されない。

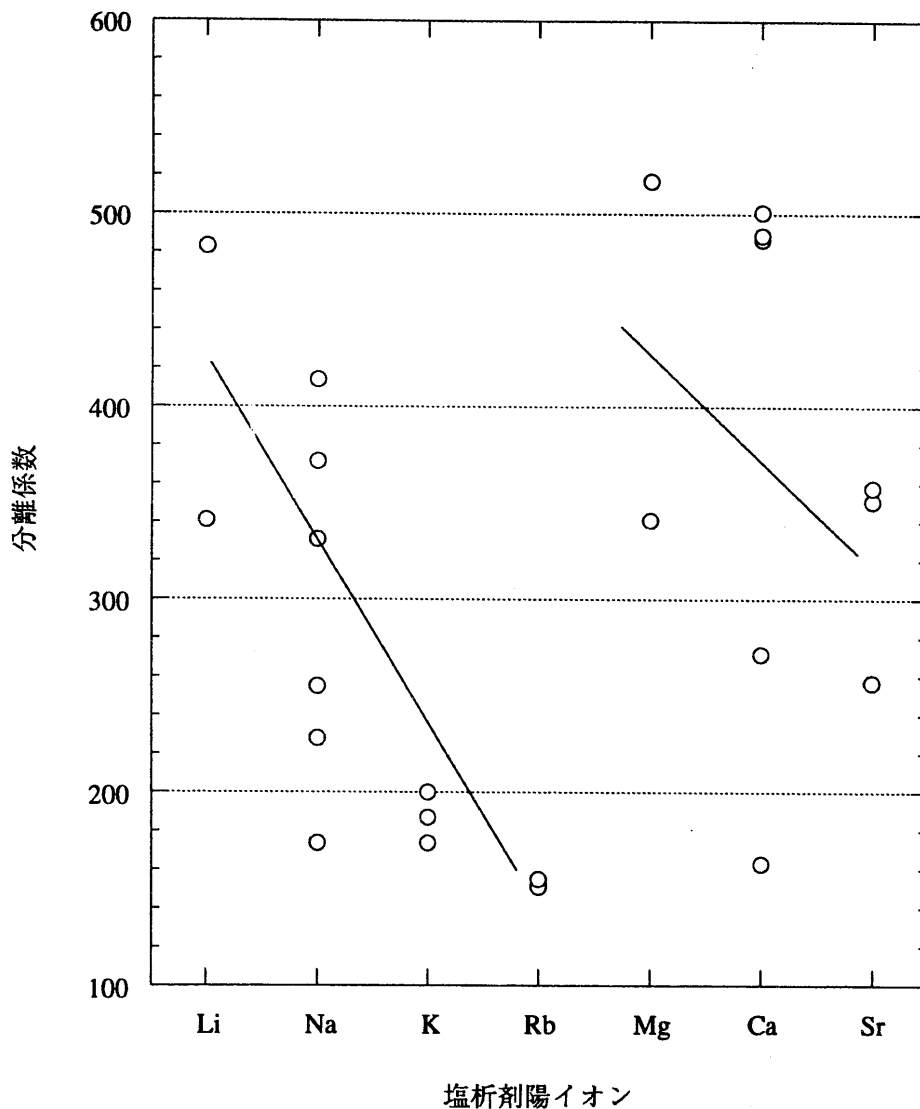


図 4-22 Ce/Dy 分離係数の塩析剤陽イオンに対する依存性

有機相：0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane  
 水相：0.05 M DTPA-硝酸塩溶液 (初期 pH 2.0)  
 温度：25 °C

表 4-11 ガラス原料 (PF798) の組成 <sup>15)</sup>

成分	組成 (wt%)
SiO <sub>2</sub>	62.3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7
Li <sub>2</sub> O	4.0
Na <sub>2</sub> O	—
K <sub>2</sub> O	—
CaO	4.0
ZnO	4.0
BaO	—
SnO <sub>2</sub>	—

現状のガラス固化条件を変更することなく、単純に添加の可能性が考えられる元素は Al、Li、Ca 及び Zn である。アルカリ金属はガラス固化体には不可欠な成分であるが、Na については、現状では溶媒洗浄工程において発生し、このために添加が不必要となっている。将来的にシュウ酸ヒドラジンや炭酸ヒドラジンといったソルトフリー試薬が適用されれば、本分離工程での Na や K の使用も負荷にはならないと考えられる。

金属イオンを含まない HAN については、その分解方法及び分解に伴い発生する二次廃棄物を考慮する必要がある。

分離の観点を含め、総合的には表 4-12 のようにまとめられる。

分離性能を考えるとアルカリ金属の硝酸塩や HAN が好ましいが、廃棄物の発生量に関して、将来的な溶媒洗浄工程へのソルトフリー試薬の適用も含めた検討が必要である。一方、アルカリ土類と Al は、使用による負荷は大きくはないと予測されるが、分離性能が悪くなるため、分離フローシートの評価が先決となる。



表 4-12 塩析剤の選定評価

分類	分離に与える影響		ガラス固化に与える影響	評価
	分配比	分離係数		
アルカリ金属	高 (高原子番号が良好)	高 (低原子番号が良好)	現行の処理対象廃液組成との比較検討が必要	○
アルカリ土類金属	低 (Caは低)	高 (低原子番号が良好)	添加は基本的に可能	△
アルミニウム	高	低 (他と比べ最も低い)	添加は基本的に可能	△
HAN	高	高	分解方法及びそれに伴う二次廃棄物の発生を検討	○

## 5. おわりに

CMPO-TBP 混合溶媒/DTPA-塩析剤溶液系に基づく分離法 (SETFICS 法) について、温度と塩析剤に着目したコールド試験を行い、以下の結果を得た。

## (1) DTPA 混合溶液系における分配比の温度依存性の把握

- ・分配比は温度上昇とともに低下する。
- ・この傾向は、CMPO による抽出反応と DTPA の酸解離が影響することによる。DTPA と金属の錯生成反応の寄与は打ち消される。
- ・分離係数も温度上昇とともに低下する。
- ・分離条件としては、低温が有効である。

## (2) 硝酸逆抽出液への硝酸ヒドロキシルアミンの適用性評価

- ・ $\text{NaNO}_3$  と同様の分配比が得られる。
- ・硝酸逆抽出工程への適用は可能と考えられる。

## (3) 種々の硝酸塩溶液による三価金属の相互分離への影響評価

- ・アルカリ土類金属溶液では分配比が低く、硝酸 Al 溶液では分離係数が低い。
- ・pH、硝酸イオン濃度、温度に対する依存性は  $\text{NaNO}_3$  の場合と同様である。
- ・希土類元素の分配比は、硝酸塩の種類により次のような大小関係となる。

一価陽イオン種       $\text{K} > \text{Rb} > \text{HAN} > \text{Na} > \text{Li}$

二価陽イオン種       $\text{Mg} > \text{Sr} > \text{Ca}$

全体                       $\text{Al} > \text{K} > \text{Rb} > \text{HAN} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{Li} > \text{Sr} > \text{Ca}$

- ・上記のような分配比の関係が見られる理由としては、DTPA-金属の錯生成反応と CMPO による抽出反応に関する塩析剤陽イオンと Ln 元素間の競合が考えられる。Al については前者、アルカリ土類については後者の寄与が大きいと思われる。
- ・分離係数もわずかながら変化する。小さい陽イオン半径の硝酸塩溶液で分離係数が大きくなる。また、分離係数が大きい場合にこの傾向が顕著となる。
- ・塩析剤の選定に当たっては、廃棄物処理への影響や分離性能を総合的に評価する必要がある。

今後の試験研究活動における基礎化学的な課題としては、

- ・相互分離について CMPO による抽出と DTPA との錯生成反応の寄与を定量的に明らかにすること。
- ・他のキレート試薬や中性抽出剤を用いた系と比較すること。
- ・非希土類の FP 元素 (Ru, Zr, Mo 等) の分配比を測定すること。

が挙げられる。高レベル放射性物質研究施設 (CPF) が改造工事中であるので、主にコールド試験を中心に進めていきたい。

参考文献

- 1) 「新しい燃料サイクル・アクチニドリサイクル」, 笹尾 他, エネルギーレビュー, 14(6), 20-23, 1994
- 2) 「アクチニドリサイクルに関わる研究開発計画の検討結果」, アクチニドリサイクル研究開発計画策定タスクフォース, PNC ZN8410 95-178, 1994
- 3) 「MOX 燃料-高度化 PUREX を用いた先進的核燃料リサイクルにおけるレファレンス概念についての予備的検討」, 遠藤 他, PNC ZN8410 95-197, 1995
- 4) "System Studies on the Advanced Fuel Recycle System at PNC", M. Shiotsuki, I. Nakajima, Global 95, France, September 11-14, 1995
- 5) 「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, 56-69, 1992
- 6) 「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 他, PNC ZN8410 95-193, 1995, 6
- 7) 「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)」, 渡部 他, PNC ZN8410 95-387, 1995, 11
- 8) 「化学便覧 基礎編 改訂 3 版」, (社) 日本化学会, 丸善 (株), 1984
- 9) "Observations on the Rare Earths-LXXV", T. Moeller, L.C.Thompson, J. Inorg. Nucl. Chem, 24, 499, 1962
- 10) "The TRUEX Process - A Process for the Extraction of the Transuranic Elements from Nitric Acid Wastes Utilizing Modified PUREX Solvent", E. P. Horwitz et al., Solv. Extr. Ion Exch., 3(1&2), 75-109, 1985
- 11) 「CMPO による抽出プロセスにおける錯化挙動メカニズムに関する基礎化学的研究」, 三宅, PNC ZJ1605 92-005, 1992
- 12) 「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 (7)」, 駒 他, PNC ZN8410 97-024, 1996, 12
- 13) Critical Stability Constants Volume 1: Amino Acids, R. M Smith et al., Plenum Publishing Corporation, 1974
- 14) Critical Stability Constants Volume 6: First Supplement, R. M Smith et al., Plenum Publishing Corporation, 1982
- 15) 「ガラス固化技術開発施設固化ガラス組成及び特性評価」, 河村 他, PNC SN8410 90-061, 1990