

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 (8)
(フローシートの最適化に関するコールド試験)

1998年4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。

〒319-1194 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 (Tokai Works)

技術開発推進部 技術管理室

(Technology Management Section)

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technology Management Section, Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation 4-33, Muramatsu Oaza, Tokai, Naka-gun, Ibaraki,
319-1194, Japan)

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation) 1998

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 (8)

(フローシートの最適化に関するコールド試験)

狩野 純一** 駒 義和*
小山 智造* 田中 康正*

要旨

CMPO-TBP 混合溶媒 (TRUEX 溶媒) 系において DTPA を利用して三価アクチニド (An(III)) を選択的に逆抽出し、ランタニド (Ln) と分離するプロセスの開発の一環として、コールドの向流多段抽出試験を実施した。

本試験では、(1) An(III) 回収率の向上を目的とした An(III) 逆抽出工程の条件の最適化、(2) 回収した An(III) 製品からの塩析剤等 (NaNO₃、DTPA) の除去、(3) 工程の短縮化を目的とした抽出・洗浄工程と硝酸逆抽出工程の結合性評価 について検討を行った。以下の事実が明らかとなった。

(1) An(III) 逆抽出工程の条件の最適化

An(III) 逆抽出液の NaNO₃ 濃度と供給流量 (O/A) を変化させ、Y (本試験の系における An(III) の模擬元素) の回収率、及び Y に対する Ln 元素の除染係数を向上することができた。使用した An(III) 逆抽出液は 0.05 M DTPA - 1.5 M NaNO₃ 溶液 (pH 2) で、O/A 比は 1.33 にて供給した。Y の 9 割を An(III) 製品へ回収し、Ln 廃液へのリークを 1 % 程度に抑えることができた。An(III) 製品には Sm の 3 割と Eu の 4 割が移行し、Ce と Nd については非常に良く除染することができた。An(III) の模擬物質として Y を使用する場合、硝酸逆抽出液には 0.5 M HAN 溶液 (pH 2.0) が適当であった。

(2) An(III) 製品からの塩析剤等 (NaNO₃、DTPA) の除去

低い酸濃度 ($[H^+] = 0.1$ M) に調製した An(III) 製品から、十分な回収率にて製品中の Y、Sm、Eu を溶媒抽出することができ、希硝酸溶液に転換することができた。

(3) 抽出・洗浄工程と硝酸逆抽出工程の結合性評価

抽出・洗浄工程と硝酸逆抽出工程を 1 工程内に収め、統合した工程内の水相の酸濃度 $[H^+]_{aq}$ を 10^{-2} ~ 10^0 M の範囲で制御することができ、金属元素の抽出と硝酸の除去を 1 つの工程内にて実現することができた。工程内の分配比を 10 以上に維持することができ、金属元素 (Nd) の廃液への損失は 1 % 未満であった。

* 東海事業所 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 株式会社

目次

1. はじめに	1
2. 目的	2
3. 試験方法	4
3.1 使用機器	4
3.2 An(III)回収率の向上を目的とした試験（第1、第2、第3回ラン）	4
3.3 三価アクチニド製品からの抽出を目的とした試験（第4回ラン）	10
3.4 工程の短縮化を目的とした試験（第5回ラン）	14
3.5 分析	14
4. 結果と考察	17
4.1 An(III)回収率の向上を目的とした試験（第1、第2、第3回ラン）	17
4.1.1 第1回ラン	17
4.1.2 第2回ラン	36
4.1.3 第3回ラン	55
4.1.4 除染係数	66
4.1.5 操作条件についてのまとめ	66
4.2 三価アクチニド製品からの抽出を目的とした試験（第4回ラン）	69
4.3 工程の短縮化を目的とした試験（第5回ラン）	80
5. まとめ	91
5.1 An(III)回収率の向上を目的とした試験（第1、第2、第3回ラン）	91
5.2 三価アクチニド製品からの抽出を目的とした試験（第4回ラン）	92
5.3 工程の短縮化を目的とした試験（第5回ラン）	92
5.4 操作条件の最適化における課題	93
引用文献	95
補遺 pH測定系の動作試験	96
1. 目的	96
2. 試験方法	96
2.1 使用機器	96
2.2 装置構成	97
2.3 pH自動計測プログラムの作成	97
2.4 pH測定機器の動作確認を目的とした試験	98
3. 結果と考察	106
4. まとめ	116

1. はじめに

先進的核燃料リサイクル・アクチニドリサイクルに係わる分離技術研究開発の一環として、三価アクチニド（以下、An(III)）とランタニド（以下、Ln）を分離するプロセスを開発している。CMPO-TBP 混合溶媒（TRUEX 溶媒）／DTPA-塩析剤溶液系において An(III) と Ln を分離する方法について検討を進めており¹⁾、これを SETFICS 法（Solvent Extraction for Tri-valent f-elements Intra-group separation in CMPO-complexant System の略）と呼んでいる。

現在までに、基礎的な分配特性とともに向流多段抽出操作における挙動^{2,3,4)}を調べてきた。2 回のホット試験^{2,4)}により Am と Cm を軽希土と分離して回収できることが明らかになり、コールド試験⁴⁾によって工程内の pH の安定性に関する DTPA の影響や希土類の相互分離挙動についてのデータを収集した。

しかしながら、製品として回収する Am 及び Cm（もしくは模擬として用いた Dy）の回収率は必ずしも高くない。また、分離工程の簡略化や回収製品の処理に解決すべき課題がある。本報告は、これらの課題に対処するために実施したコールド試験の結果をまとめたものである。試験は平成 8 から 9 年度にかけて実施した。

2. 目的

本試験は以下の項目を目的として行った。各試験項目の目的を SETFICS 法の基本フローシートに記したものを図 2-1 に示す。

(1) 三価アクチニド逆抽出工程の条件の最適化

An(III) の回収率をさらに向上させることを目的とし、An(III) 逆抽出工程の操作条件の最適化を図る。An(III) と希土類の分配比を決定づける要因に、pH、温度、 NO_3^- 濃度がある。試験条件として pH の影響は非常に大きいため pH 2.0 で一定とし、温度の調整は実際上困難であるため、本検討では特に NO_3^- 濃度の影響を調べる方針とした。

(2) 三価アクチニド製品からの抽出

SETFICS 法にて回収した An(III) 製品中において、金属元素は DTPA と錯形成し、また NO_3^- 濃度は高くなっている。この状態では、後の工程（陽イオン交換法、炭酸沈殿法）での分離に支障を来すことが分かっている。よって An(III) 製品から DTPA、 NO_3^- を除去する必要がある。金属元素と DTPA との錯生成は $\text{pH} > 1.5$ において抑制される。また、製品中の NO_3^- 濃度が高いことから低 HNO_3 濃度での三価金属の抽出は十分に可能であると考えられる。そこで、比較的低い酸濃度 ($[\text{H}^+] = 0.1 \text{ M}$) に An(III) 製品を再調整することにより、金属元素を抽出する工程を検討する。

(3) 工程の短縮化（抽出・洗浄工程と硝酸逆抽出工程の結合性評価）

An(III) 逆抽出工程に供給する装荷溶媒は、その酸濃度をできるだけ低く ($[\text{H}^+] \leq 10^{-2} \text{ M}$) する必要がある。従来、金属元素の抽出と硝酸の除去を別々の工程で行っているが、工程の簡素化を図るためこの 2 工程の統合化を検討する。抽出・洗浄工程と硝酸逆抽出工程を 1 工程内に収めることとなるが、これはある 1 つの工程内で水相の酸濃度 $[\text{H}^+]_{\text{aq}}$ を $10^{-2} \sim 10^0 \text{ M}$ の範囲で制御することとなり、この成立性を確認する。

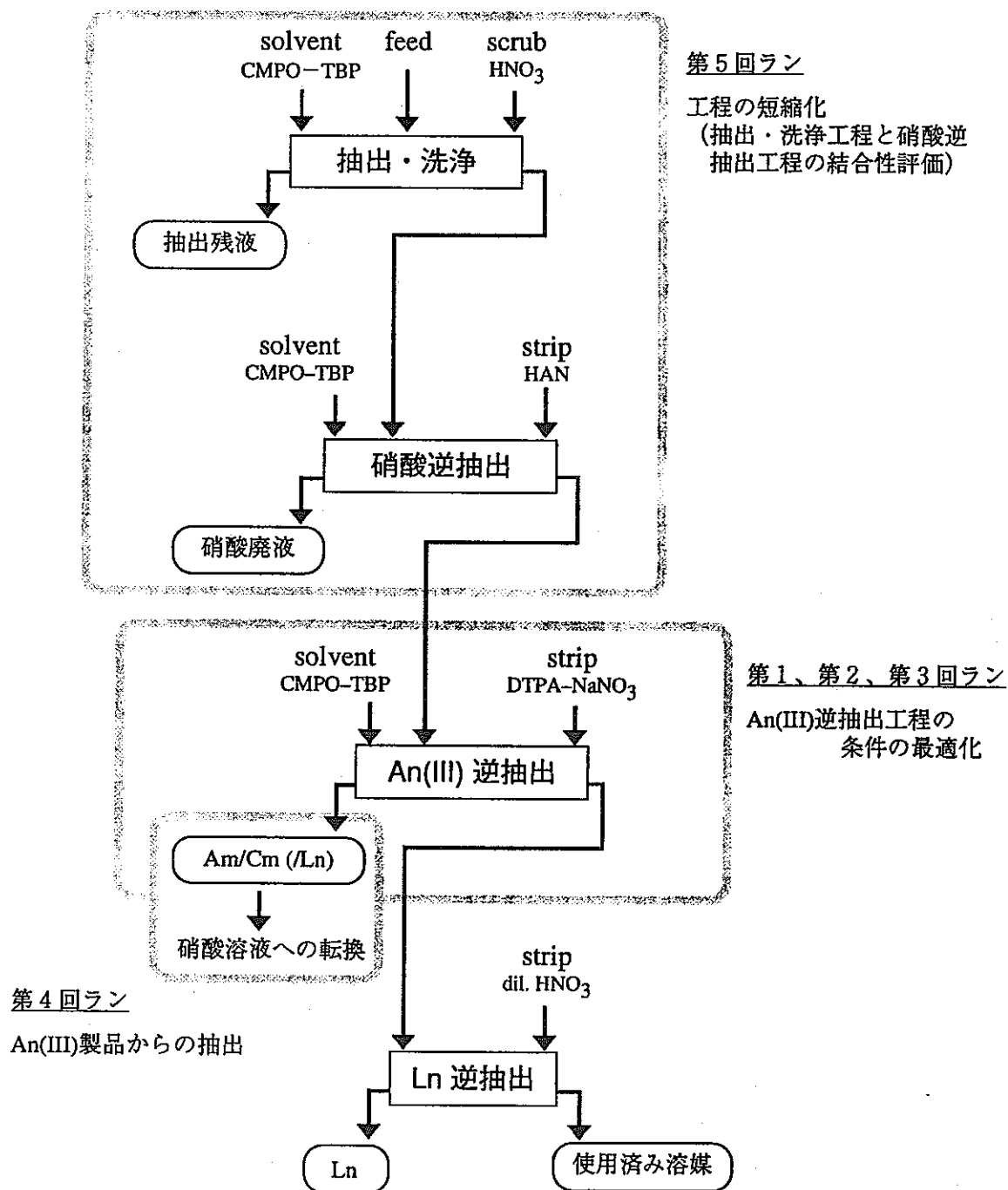


図 2-1. An(III)/Ln 抽出分離工程の基本フローシート

3. 試験方法

3.1 使用機器

本試験に使用した機器は、以下に示す通りである。

(1) 抽出器

本試験では抽出器としてアクリル製のミキサセトラを使用した。従来型（高レベル放射性物質研究施設 (CPF) でのホット試験で使用するものと同型）に加えて、改良型のミキサセトラを導入した。改良型では、1) 本体上部に設置されるギアボックスに pH 電極の挿入口を設け、セトラ部各段の水相の pH 計測を可能としている、2) 本体セトラ部 19 段のすべての下部より各相の抜き出し口を設け、試験終了後に水相及び有機相を分けて回収できるようにしている、3) コールドでの使用を前提とし、ギアボックス及びモーターの簡素化・軽量化を図っている、等の改良を施している。

(2) pH メーター

東亜電波工業社製 HM-60V（本体）、EU-IV（電極切換インターフェイスユニット）、ES-IV（電極切換器）、GST-5428S、GST-5421C（極細試験管用、一般用ガラス電極）

(3) PC（パーソナルコンピュータ）

NEC 社製 PC-9801EX

(4) 送液ポンプ

FLUID METERING, INC. 社製 Lab Pump Jr. Model RHSY

3.2 An(III) 回収率の向上を目的とした試験（第 1、第 2、第 3 回ラン）

(1) フローシート構成（図 3-1, 2, 3）

本試験は硝酸逆抽出工程、An(III) 逆抽出工程及び Ln 逆抽出工程の 3 工程を構成して行った。ただし、第 3 回ランでは硝酸逆抽出工程を省略することとした。各試験共に、抽出溶媒には 0.01 M HNO_3 で洗浄した 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane を用いた。

硝酸逆抽出液として、第 1 回ランでは 0.3 M HAN 溶液 (pH 2) を使用し、Y のほとんどが逆抽出されてしまう結果となったので、第 2 回ランでは HAN 溶液濃度を 0.5 M に上げることとした。An(III) 逆抽出液としては、第 2 回ランで 0.05 M DTPA-2.0 M NaNO_3 溶液 (pH 2) を使用し、分配比が全体的に高い結果となったので、第 3 回ランでは NaNO_3 濃度を 1.5 M に下げることにした。Ln 逆抽出液として、0.01 M HNO_3 溶液を使用した。

(2) 装置構成

硝酸逆抽出工程、Ln 逆抽出工程に従来型のミキサセトラを使用し、An(III) 逆抽出工程に改良型のミキサセトラを使用した。pH 計測は PC によるプログラム制御にて行った。電極を設置する箇所は、An(III) 逆抽出工程の 3、5、7 段目及び排出液 (An(III) 製品、Ln 廃液) の計 5 ポイントとした。

(3) 供給する溶液及び流量条件

表 3-1 に示す組成の溶液を供給した。CMPO-TBP/DTPA-NaNO₃ 系についての Am、Cm の模擬元素として Y を使用した⁵⁾。装荷溶媒の調製方法は次の通りである。

- ・第 1 回ランでは、pH 測定系の動作試験 (補遺参照) にて調製したものをを使用した。
- ・第 2 回ランでは、次のように調製した。0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane 溶媒を 3 M HNO₃ 溶液と O/A 比 1/1 にて 2 回接触させた (攪拌各 30 分)。次に 0.004 M Y, Ce, Nd, Sm, Eu-3 M HNO₃ 溶液と O/A 比 1/1 にて接触させた (攪拌 30 分)。このとき第三相が形成したので、同組成の溶媒にて 2 倍に希釈し、第三相を消失させたものを装荷溶媒とした。
- ・第 3 回ランでは、0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane 溶媒を 0.003 M Y, Ce, Nd, Sm, Eu-0.5 M NaNO₃ 溶液と O/A 比 1/1 にて接触させた (攪拌 30 分) ものを装荷溶媒とした。

表 3-2 に有機相と水相の流量比 (O/A 比) を示す。

(4) 運転方法

所定の水溶液及び抽出溶媒を抽出器内へ液張りした後、酸平衡運転及び本運転を実施した。酸平衡運転では、模擬の装荷溶媒 (金属元素を含まないもの) とその他の供給溶液を所定の流量で供給した。酸平衡運転終了後、装荷溶媒 (金属元素を含む) の供給に切り換え、本運転を行った。運転中には、抽出器より排出される溶液試料を採取した。各ランの運転時間及び排出液の採取時間は、表 3-3 に示す通りである。運転終了後、抽出器の各段から水相及び有機相の試料を採取した。

表 3-1. 第 1、第 2、第 3 回ランにて使用する溶液組成及び流量条件

溶液	ラン	組成	流量, mL/h	備考
装荷溶媒	1	0.002 M Y, Ce, Nd, Sm, Eu - 0.2 M CMPO - 1.0 M TBP - n-dodecane	100	
	2	0.002 M Y, Ce, Nd, Sm, Eu - 0.2 M CMPO - 1.0 M TBP - n-dodecane	150	
	3	0.003 M Y, Ce, Nd, Sm, Eu - 0.2 M CMPO - 1.0 M TBP - n-dodecane	195	
洗浄溶媒	1	0.2 M CMPO - 1.0 M TBP - n-dodecane 低 H ⁺ (0.01 M HNO ₃ と平衡)	30	・ 硝酸逆抽出工程 及び An(III) 逆抽出工程に 共通して使用した。 ・ 各工程の有機相の液 張りに使用した。
	2	0.2 M CMPO - 1.0 M TBP - n-dodecane 低 H ⁺ (0.01 M HNO ₃ と平衡)	45	
	3	0.2 M CMPO - 1.0 M TBP - n-dodecane 低 H ⁺ (0.01 M HNO ₃ と平衡)	45	
硝酸逆抽出液	1	0.3 M HAN (pH 2.00)	130	・ 硝酸逆抽出工程水相 の液張りに使用した。
	2	0.5 M HAN (pH 2.00)	195	
	3	-----	-----	
An(III) 逆抽出液	1	0.05 M DTPA - 2.0 M NaNO ₃ (pH 2.00)	80	・ An(III) 逆抽出工程 水 相の液張りに使用し た。
	2	0.05 M DTPA - 2.0 M NaNO ₃ (pH 2.01)	180	
	3	0.05 M DTPA - 1.5 M NaNO ₃ (pH 2.02)	180	
Ln 逆抽出液	1	0.01 M HNO ₃	50	・ Ln 逆抽出工程水相の 液張りに使用した。
	2	0.01 M HNO ₃	120	
	3	0.01 M HNO ₃	120	

表 3-2. 各ランの有機相／水相流量比

	O/A 比		
	硝酸逆抽出工程 (逆抽出部)	An(III) 逆抽出工程 (逆抽出部)	Ln 逆抽出工程
第 1 回ラン	1	2	3.2
第 2 回ラン	1	1.33	2
第 3 回ラン	---	1.33	2

表 3-3. 各ランの運転時間及び排出液の採取時間

	運転時間, h		経過時間, h										
	酸平衡運転	本運転	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
第 1 回ラン	----	11	○		○		○	○	○	○	○	○	○
第 2 回ラン	3	8	○		○		○		○	○			
第 3 回ラン	3	9	○	○		○		○			○		

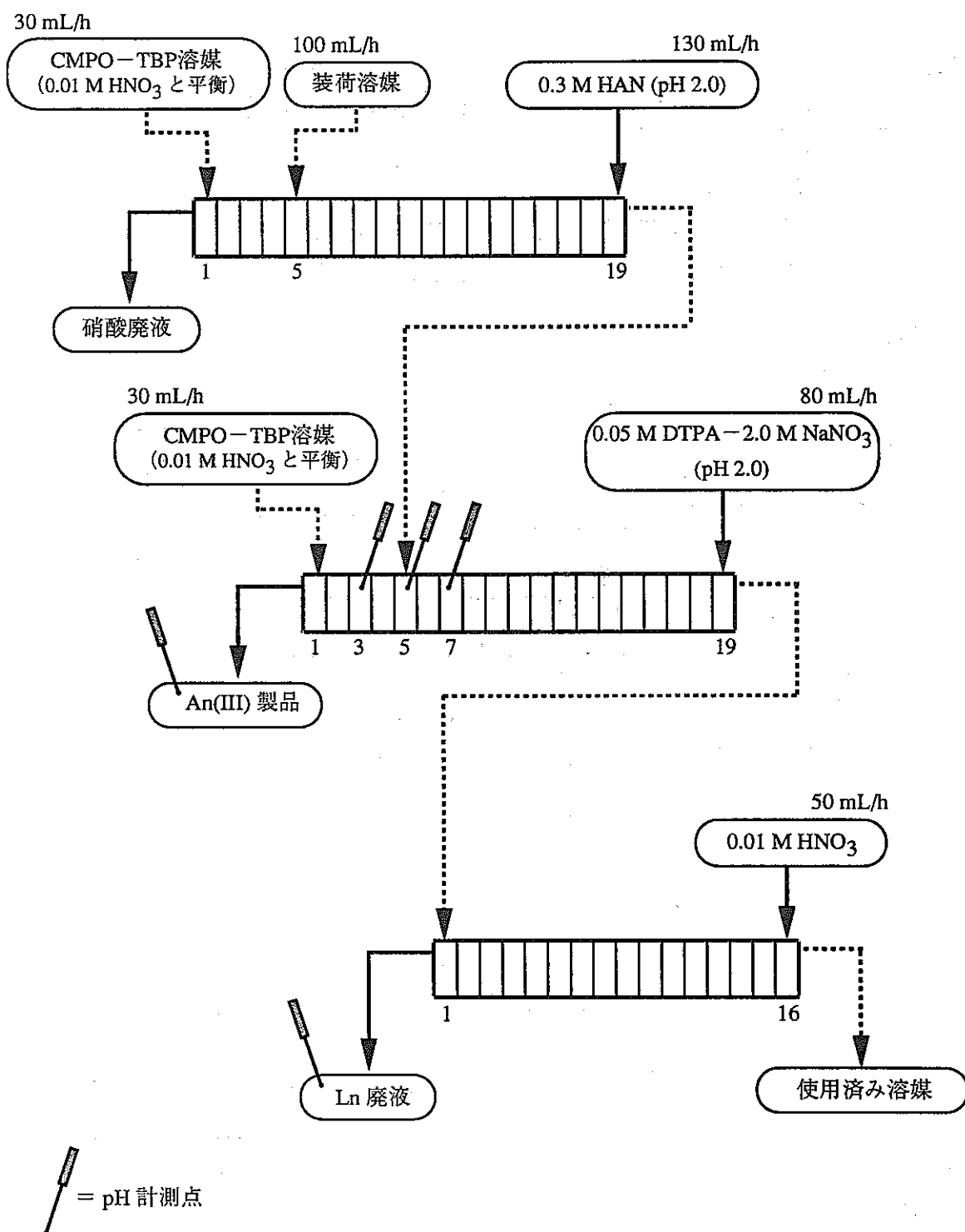


図3-1. An(III) 回収率の向上を目的とした試験 (第1回ラン)

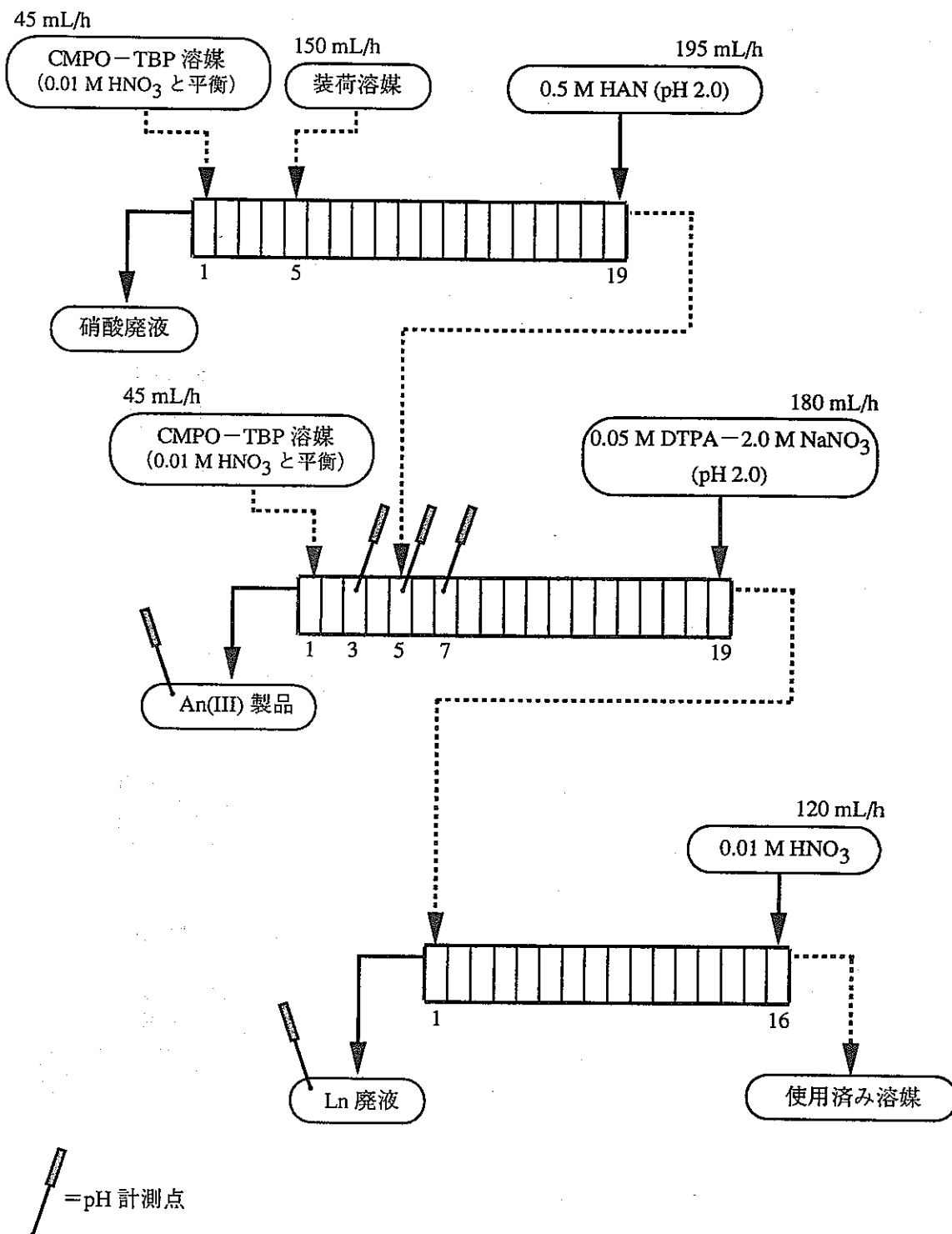


図3-2. An(III) 回収率の向上を目的とした試験 (第2回ラン)

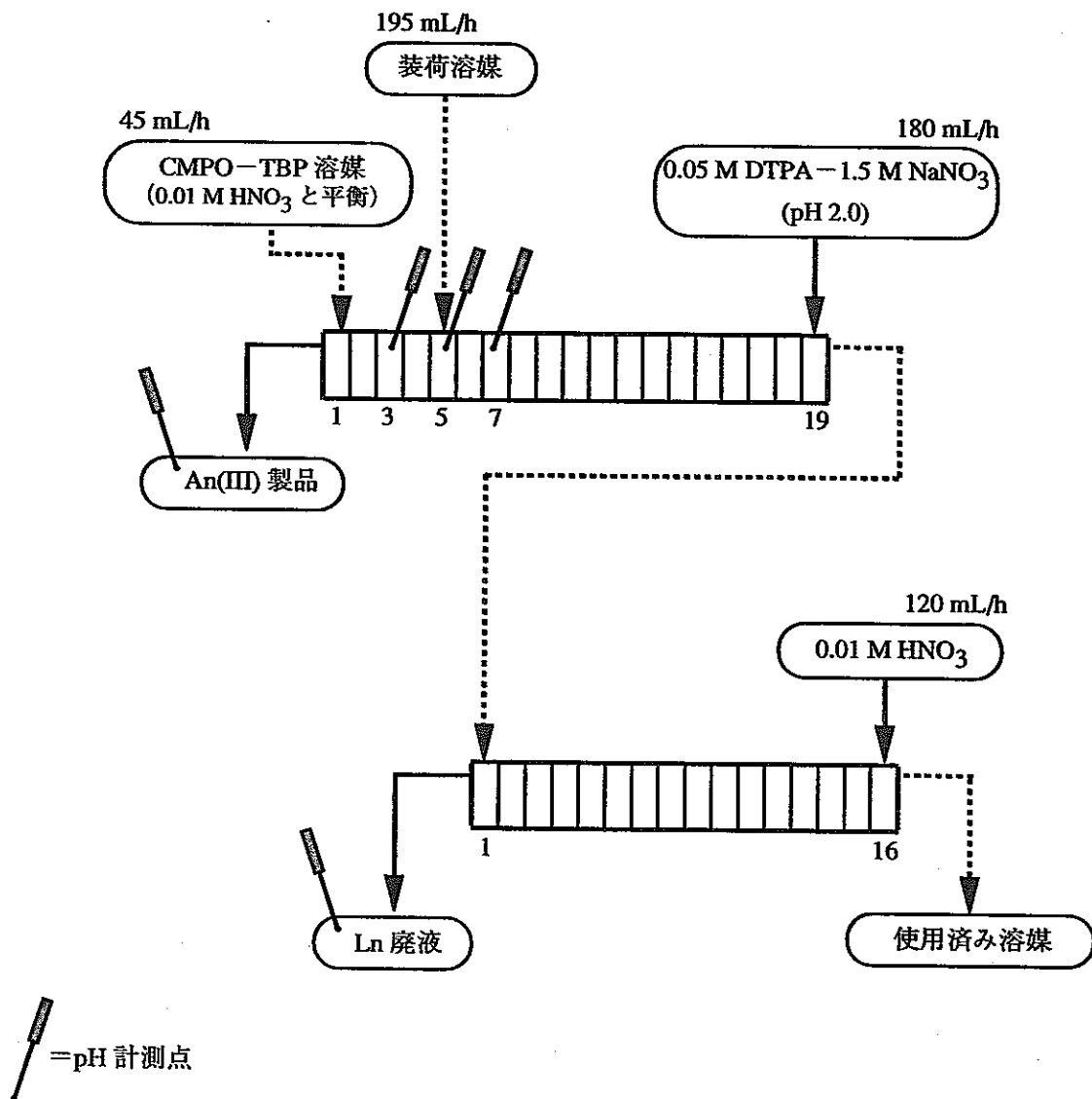


図3-3. An(III) 回収率の向上を目的とした試験 (第3回ラン)

3.3 三価アクチニド製品からの抽出を目的とした試験（第4回ラン）

(1) フローシート構成（図3-4）

本試験は抽出工程及び逆抽出工程の2工程から構成した。抽出溶媒には0.01 M HNO_3 で洗浄した0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecaneを用いた。抽出工程において供給するAn(III)製品は、第3回ランの回収製品を利用した。洗浄液としては、0.3 M HAN 溶液 (pH 2) を使用した。逆抽出液として、0.01 M HNO_3 溶液を使用した。

(2) 装置構成

抽出工程に改良型のミキサセトラを使用し、逆抽出工程に従来型のミキサセトラを使用した。pH 計測はPCによるプログラム制御にて行った。電極を設置する箇所は、抽出工程の13、19段目の計2ポイントとした。

(3) 供給する溶液及び流量条件

表3-4に示す組成の溶液を供給した。このうちAn(III)製品は、第3回ランでの回収製品に3 M HNO_3 を添加してpH調整 (pH 1.98→1.01) したものを使用した。調整した際のpH変動の様子を図3-5に示す。なお、本試験の系 (CMPO-TBP/ HNO_3 系) において、YはAm及びCmに比べて分配比が低いため、AmやCmの模擬元素とはならない。抽出工程の流量条件は、計算により決定した⁶⁾。表3-5に有機相と水相の流量比 (O/A 比) を示す。

(4) 運転方法

所定の水溶液及び抽出溶媒を抽出器内へ液張りした後、各供給溶液を所定の流量で供給し、本運転を計6時間行った。運転中には、抽出器より排出される溶液試料を採取した。排出液の採取時間は、表3-6に示す通りである。運転終了後、抽出器の各段から水相及び有機相の試料を採取した。

表 3-4. 第 4 回ランにて使用する溶液の組成及び流量条件

溶液	組成	流量, mL/h	備考
抽出溶媒	0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane 低 H^+ (0.01 M HNO_3 と平衡)	80	各工程の有機相の液張りに使用した。
An(III)製品	Y+Sm+Eu = ~ 0.01 M と仮定 (pH 1.01)	160	
DTPA溶液	0.05 M DTPA-1.5 M $NaNO_3$ (pH 1.01)	----	抽出工程水相1～10段の液張りに使用した。
洗浄液	0.3 M HAN (pH 2.01)	40	抽出工程水相11～19段の液張りに使用した。
逆抽出液	0.01 M HNO_3	40	逆抽出工程水相1～16段の液張りに使用した。

表 3-5. 第 4 回ランの有機相／水相流量比

	抽出工程		逆抽出工程
	抽出部	洗浄部	
第 4 回ラン	0.4	2	2

表 3-6. 第 4 回ランの運転時間及び排出液の採取時間

運転時間, h		経過時間, h					
酸平衡運転	本運転	1	2	3	4	5	6
----	6	○	○		○		○

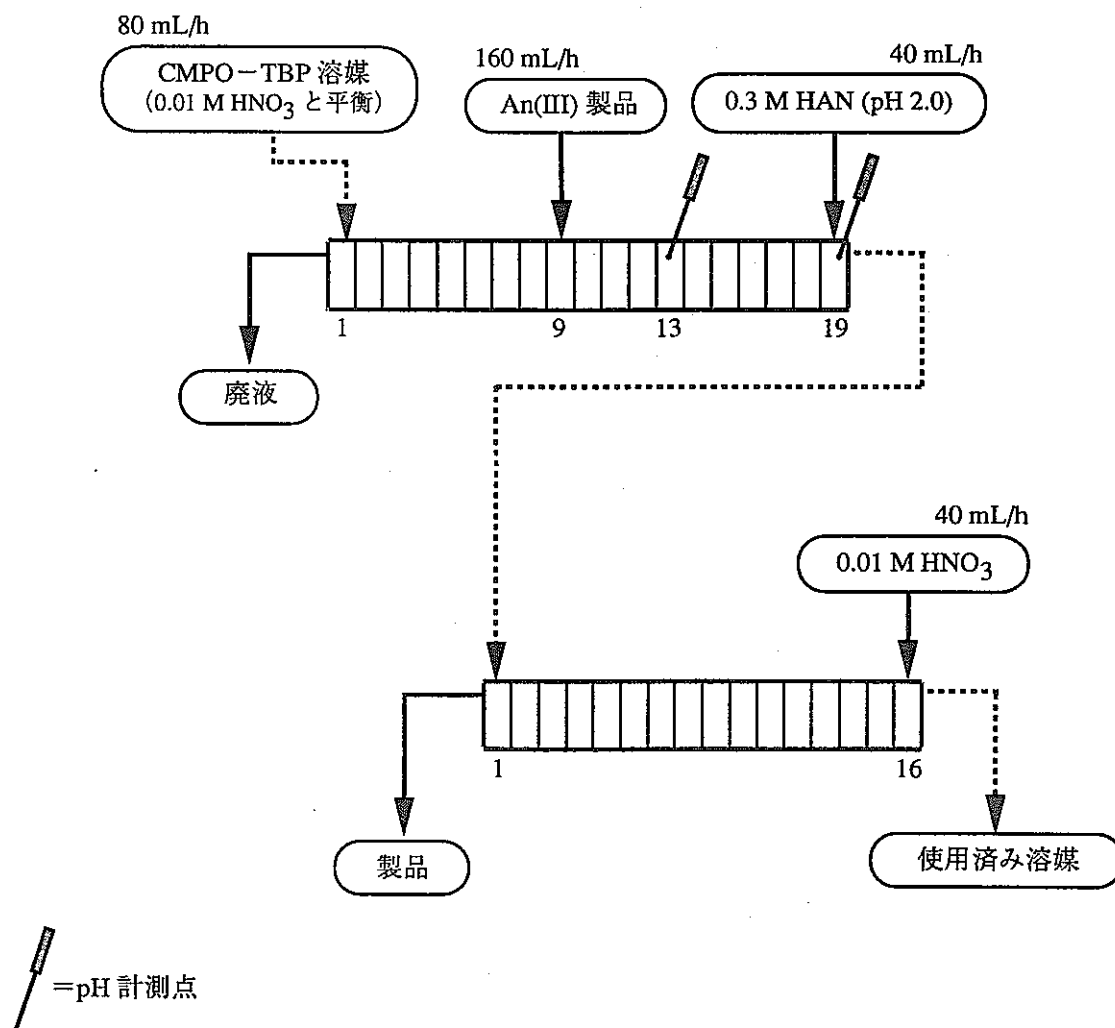


図3-4. An(III) 製品からの抽出を目的とした試験 (第4回ラン)

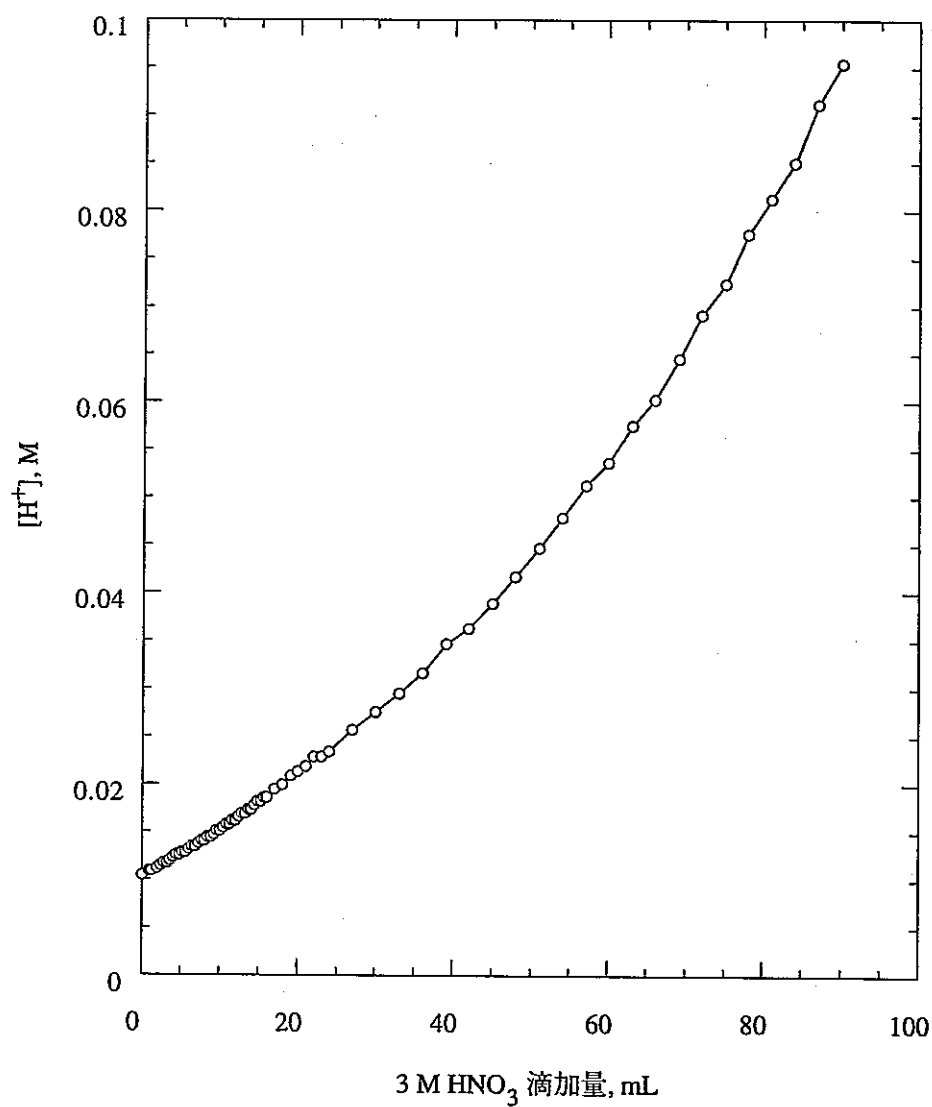


図3-5. An(III) 製品調整時の pH 変動の様子 (第4回ラン)

An(III) 製品 (第3ラン製品溶液) を約 1.4 L 用いた。
 [H⁺] は pH より換算した。

3.4 工程の短縮化を目的とした試験（第5回ラン）

(1) フローシート構成（図 3-6）

本試験は抽出工程、及び逆抽出工程の2工程から成る。抽出溶媒には 0.01 M HNO_3 で洗浄した 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane を用いた。抽出工程における供給液には、0.005 M Nd-3 M HNO_3 -0.003 M シュウ酸を使用した。洗浄液として 3 M HNO_3 -0.003 M シュウ酸、及び 0.3 M HAN 溶液 (pH 2) を使用した。逆抽出液として、0.01 M HNO_3 溶液を使用した。

(2) 装置構成

抽出工程に改良型のミキサセトラを使用し、逆抽出工程に従来型のミキサセトラを使用した。pH 計測は PC によるプログラム制御にて行った。電極を設置する箇所は、抽出工程の 13、19 段目の計 2 ポイントとした。

(3) 供給する溶液及び流量条件

表 3-7 に示す組成の溶液を供給した。抽出工程の流量条件は計算により決定した⁶⁾。表 3-8 に有機相と水相の流量比 (O/A 比) を示す。

(4) 運転方法

所定の水溶液及び抽出溶媒を抽出器内へ液張りした後、酸平衡運転及び本運転を実施した。酸平衡運転では、模擬の供給液 (3 M HNO_3 -0.003 M シュウ酸) を各供給溶液と所定の流量で供給した。酸平衡運転終了後、供給液 (Nd を含む) の供給に切り換え、本運転を行った。運転中には、抽出器より排出される溶液試料を採取した。各ランの運転時間及び排出液の採取時間は、表 3-9 に示す通りである。運転終了後、抽出器の各段から水相及び有機相の試料を採取した。

3.5 分析

向流抽出運転中の工程内水相及び排出液の pH 測定は、PC によるプログラム制御にて行った。測定間隔は 10 分ごととした。pH 電極は、りん酸 (pH 1.68)、フタル酸 (pH 4.01) 及びシュウ酸 (pH 6.86) の標準溶液を用いて 3 点で校正した。

また、各採取サンプル中の希土類元素濃度は ICP 発光分光法により測定した。

表 3-7. 第 5 回ランにて使用する溶液の組成及び流量条件

溶液	組成	流量, mL/h	備考
抽出溶媒	0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane 低H ⁺ (0.01 M HNO ₃ と平衡)	80	各工程の有機相の液張りに使用した。
供給液	0.005 M Nd-3 M HNO ₃ -0.003 M シュウ酸	160	
洗浄液(1)	3 M HNO ₃ -0.003 M シュウ酸	40	抽出工程水相1～8段の液張りに使用した。
洗浄液(2)	0.3 M HAN (pH 2.01)	80	抽出工程水相9～19段の液張りに使用した。
逆抽出液	0.01 M HNO ₃	40	逆抽出工程水相1～16段の液張りに使用した。

表 3-8. 第 5 回ランの有機相／水相流量比

	抽出工程			逆抽出工程
	抽出部	洗浄部(1)	洗浄部(2)	
第 5 回ラン	0.29	0.67	1	2

表 3-9. 第 5 回ランの運転時間及び排出液の採取時間

運転時間, h		経過時間, h				
酸平衡運転	本運転	1	2	3	4	5
1.25	5	○	○	○		○

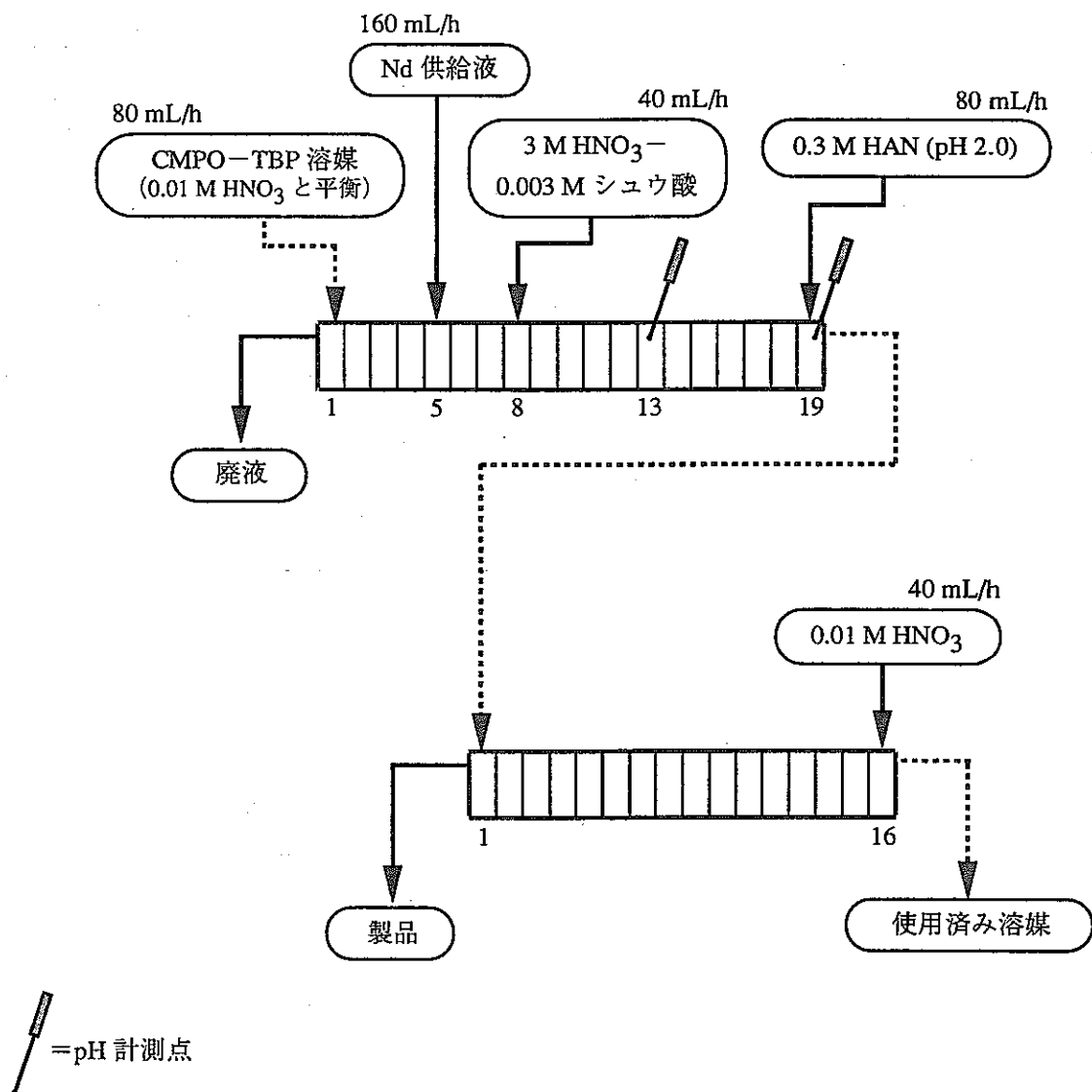


図3-6. 工程の短縮化を目的とした試験 (第5回ラン)

4. 結果と考察

4.1 An(III) 回収率の向上を目的とした試験（第1、第2、第3回ラン）

4.1.1 第1回ラン

第1回ランの各採取試料の元素濃度の分析結果、及び分配比の計算結果を表4-1(1)～(2)に示す。

(1) 工程内及び排出水溶液の pH の時間変化

運転中の pH の時間変化

・本運転第1日目（図4-1(1)）

運転開始後、An(III) 逆抽出工程の水相 pH 値は、いずれも供給した 0.05 M DTPA-2.0 M NaNO₃ 溶液の pH 2.00 よりわずかに高い数値（pH 2.1～2.3）を示している。液張り後、水相から有機相への硝酸の抽出が起こり、初期の pH 値が高めの数値となったものと考えられる。

Ln 廃液の pH は運転開始直後は 1.9 程度であったが、運転に伴い低下している。装荷溶媒から硝酸が逆抽出されるため、pH が下がったと考えられる。約 1.5 時間で pH 1.4 となった。

・本運転第2日目（図4-1(2)）

運転の進行に伴って、An(III) 逆抽出工程の水相 pH 値が高段から順に pH 2 へ近づいていく様子が分かる。これに比べて定常状態にある Ln 廃液の pH 値の変動が大きい、これは Ln 逆抽出工程で供給する 0.01M HNO₃ の流量を低く設定したため、排出流量が一定せずに変動が生じたと考えられる。

・本運転第3日目（図4-1(3)）

An(III) 逆抽出工程の水相 pH は安定した数値をとり、運転開始から約 7 時間で定常状態（pH 1.9～2.1）に達していることが分かる。

採取試料の pH の時間変化

各工程より採取した水相の pH 経時変化を図4-1(4)に示す。他と比較して Ln 廃液の pH が最も不安定な数値を取っているが、前述のとおり排出流量の変動が原因であったと考えられる。

(2) 排出水溶液中の元素濃度の変化

硝酸廃液中の各元素濃度の時間変化（図4-1(5)）

硝酸逆抽出工程では装荷溶媒中の硝酸を除去することを目的としているが、Am の模擬元素として添加した Y が逆抽出されてしまう結果となった。これは、Y の分配比が他の Ln に比べ低いことを考慮していなかったためである。Eu は非常に低い濃度で検出されているが、他の元素の逆抽出はほとんどないことが分かる。

An(III) 製品中の各元素濃度の時間変化 (図 4-1(6))

Sm と Eu の濃度が高く、この 2 元素については定常状態に達していると思われる。Ce は全く逆抽出されていない。Nd については濃度が下降を続けている。pH 値は各元素が定常に達する以前に安定していることが分かる。

Ln 廃液中の各元素濃度の時間変化 (図 4-1(7))

Ce と Nd の濃度が高く現れている。Sm と Eu の濃度は上昇を続けており、分配比の小さいものは定常状態に達しにくいものと見られる。

(3) 各工程内の元素の挙動

硝酸逆抽出工程

硝酸逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイルを図 4-1(8) に示す。Y のみ低い段番号側へ分布し、そのほとんどが水相へ移行していることが分かる。他の元素は装荷溶媒の供給段から高い段番号側へと、溶媒中に残留していることが分かる。硝酸逆抽出液の pH は装荷溶媒と接触する 5 段目から 12 段目の間で変化している。

硝酸逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイルを図 4-1(9) に示す。Y の分配比をみると、装荷溶媒の供給点付近でその数値は 1 の前後である。図 4-1(8) において Y の濃度が 7 段目で最も高い数値を示していたことから、この 5~7 段間にて、Y は水相と有機相中を交互に循環するような形で滞留し、蓄積したものと考えられる。

An(III) 逆抽出工程

An(III) 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイルを図 4-1(10) に示す。Sm と Eu は低い段側で濃度が高く、水相へ移行していることが分かる。一方、Ce と Nd は装荷溶媒の供給段から高い段番号側へと、溶媒中に残留していることが分かる。Y については、濃度値が低いものの逆抽出部への検出がないことから、水相へ回収されている様子が分かる。工程内の An(III) 逆抽出液の pH 変化はほとんど見られず、pH 2 で安定している。

An(III) 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイルを図 4-1(11) に示す。分配比・pH 共に、ほぼ一定の数値を示している。ただし、pH が若干高い所では分配比も低くなっており、良く相関する結果となっている。pH の測定値は、運転中に自動計測したものと運転終了後にサンプリングした試料を計測したものとで、数値に若干の差異があった。

Ln 逆抽出工程

Ln 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイルを図 4-1(12) に示す。溶媒中に残留する元素はすべて 7 段目以降では検出されず、水相への回収は行われたものと判断できるが、3 段目に蓄積の傾向が見られる。また、低い段番号側において pH が低下していることから、溶媒中の硝酸が逆抽出されていると考えられる。

Ln 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイルを図 4-1(13) に示す。各元素とも、分配比は pH の上昇と共に低下する。

(4) 物質収支

各排出液中の濃度分析の結果と供給流量から物質収支を求めた。結果を表 4-1(3) に示す。供給液を 100 % として評価した。元素の分離挙動は以下のようにまとめられる。

- ・ Y はそのほとんどが硝酸廃液に移行した。また硝酸逆抽出工程内で蓄積する傾向がみられた。
- ・ Ce と Nd は Ln 廃液に移行した。Ln 逆抽出工程内での蓄積が認められる。
- ・ Sm は 6 割が An(III) 製品に、3 割が Ln 廃液に移行した。
- ・ Eu はそのほとんどが An(III) 製品に移行した。

第 1 回ランでは、Y のほとんどが硝酸廃液側に移行してしまった。しかしながら、Ln 逆抽出工程での Eu の移行割合が約 3 % であることから、An(III) 逆抽出工程での An(III) 製品への Y の回収率は同等以上が期待できる。

表4-1(1) 第1回ランの分析結果

分類	試料番号	試料採取		液量, mL	pH	濃度, M			元素濃度, ppm *					備考
		バンク-段	時間			H ⁺	CMPO	TBP	Y	Ce	Nd	Sm	Eu	
洗浄溶媒第1回目	LN3-CMPO-1	—	—	—	—	—	0.20	1	—	—	—	—	—	
洗浄溶媒第2回目	LN3-CMPO-2	—	—	—	—	—	0.16	1	—	—	—	—	—	
装荷溶媒 0.002M	LN3-SOUKA	—	—	—	—	0.767	0.20	1	356	561	577	602	608	
硝酸廃液	LN4-A-5H	—	5h	20	—	0.61	—	—	108	<2	<2	<2	3	
	LN4-A-7H	—	7h	20	—	0.62	—	—	116	<2	<2	<2	3	
	LN4-A-9H	—	9h	20	—	0.62	—	—	117	<2	<2	<2	3	
	LN4-A-11H	—	11h	20	—	0.64	—	—	115	<2	<2	<2	3	
An(III)製品 0.0025M	LN4-B-5H	—	5h	20	—	—	—	—	<1	<2	46	193	248	
	LN4-B-7H	—	7h	20	—	—	—	—	<1	<2	29	239	355	
	LN4-B-9H	—	9h	20	—	—	—	—	<1	<2	20	229	395	
	LN4-B-11H	—	11h	20	—	—	—	—	<1	<2	15	218	396	
Ln廃液 0.004M	LN4-C-5H	—	5h	20	—	—	—	—	<1	484	126	4	<2	
	LN4-C-7H	—	7h	20	—	—	—	—	<1	612	464	16	<2	
	LN4-C-9H	—	9h	20	—	—	—	—	<1	676	846	63	4	
	LN4-C-11H	—	11h	20	—	—	—	—	<1	748	867	150	13	
工程内試料	LN4-1B1A	1-1	—	13	0.46	—	—	—	120	<2	<2	<2	3	
	LN4-1B2A	1-2	—	13	0.46	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-1B3A	1-3	—	12	0.46	—	—	—	152	6	7	6	11	
	LN4-1B4A	1-4	—	13	0.46	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-1B5A	1-5	—	13	0.53	—	—	—	172	23	28	21	31	
	LN4-1B7A	1-7	—	10	1.36	—	—	—	212	68	85	62	89	
	LN4-1B9A	1-9	—	11	2.05	—	—	—	70	82	106	77	110	
	LN4-1B12A	1-12	—	10	2.21	—	—	—	26	82	107	77	112	
	LN4-1B15A	1-15	—	11	2.21	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-1B19A	1-19	—	12	2.21	—	—	—	2	63	80	58	78	
	LN4-1B1O	1-1	—	8	—	—	—	—	235	17	22	16	32	
	LN4-1B2O	1-2	—	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-1B3O	1-3	—	10	—	—	—	—	308	100	121	93	146	
	LN4-1B4O	1-4	—	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-1B5O	1-5	—	10	—	—	—	—	282	360	414	303	360	
	LN4-1B7O	1-7	—	13	—	—	—	—	156	404	476	345	418	
	LN4-1B9O	1-9	—	13	—	—	—	—	61	408	483	349	421	
	LN4-1B12O	1-12	—	15	—	—	—	—	29	419	494	353	437	
	LN4-1B15O	1-15	—	14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-1B19O	1-19	—	14	—	—	—	—	1	321	369	273	312	再分析結果

* 符号“<”に続く数値は定量下限値を示す（分析値は定量下限未満）。

表4-1(1) 第1回ランの分析結果 (つづき)

分類	試料番号	試料採取		液量, mL	pH	濃度, M			元素濃度, ppm *					備考
		バンク-段	時間			H ⁺	CMPO	TBP	Y	Ce	Nd	Sm	Eu	
工程内試料	LN4-2B1A	2-1	—	8	1.96	—	—	—	1	<2	12	217	394	
	LN4-2B2A	2-2	—	12	2.03	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-2B3A	2-3	—	11	2.04	—	—	—	2	<2	58	323	507	
	LN4-2B4A	2-4	—	10	2.04	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-2B5A	2-5	—	9	2.03	—	—	—	2	9	105	324	507	
	LN4-2B7A	2-7	—	9	1.96	—	—	—	<1	5	57	188	277	
	LN4-2B9A	2-9	—	9	1.95	—	—	—	<1	6	58	196	235	
	LN4-2B12A	2-12	—	12	1.95	—	—	—	<1	5	62	231	171	
	LN4-2B15A	2-15	—	9	1.96	—	—	—	<1	5	72	248	99	
	LN4-2B19A	2-19	—	8	2.01	—	—	—	<1	8	108	128	20	
	LN4-2B10	2-1	—	9	—	—	—	—	<1	<2	53	190	203	
	LN4-2B20	2-2	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-2B30	2-3	—	7	—	—	—	—	<1	5	144	167	145	
	LN4-2B40	2-4	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-2B50	2-5	—	10	—	—	—	—	<1	239	289	179	163	
	LN4-2B70	2-7	—	9	—	—	—	—	<1	226	283	178	141	
	LN4-2B90	2-9	—	9	—	—	—	—	<1	227	288	188	122	
	LN4-2B120	2-12	—	7	—	—	—	—	<1	220	308	219	91	
	LN4-2B150	2-15	—	10	—	—	—	—	<1	234	323	210	51	再分析結果
	LN4-2B170	2-17	—	—	—	—	—	—	—	244	335	169	28	再分析結果
	LN4-2B190	2-19	—	10	—	—	—	—	<1	241	298	88	9	再分析結果
	LN4-3B1A	3-1	—	11	1.55	—	—	—	<1	824	948	191	19	
	LN4-3B2A	3-2	—	9	1.74	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-3B3A	3-3	—	9	1.91	—	—	—	<1	1080	1080	171	13	
	LN4-3B5A	3-5	—	10	2.03	—	—	—	<1	474	419	59	3	
	LN4-3B7A	3-7	—	9	2.02	—	—	—	<1	30	26	4	<2	
	LN4-3B12A	3-12	—	9	2.03	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-3B16A	3-16	—	10	2.03	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2	
	LN4-3B10	3-1	—	9	—	—	—	—	<1	366	391	83	8	
	LN4-3B20	3-2	—	13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-3B30	3-3	—	12	—	—	—	—	<1	245	235	37	3	
	LN4-3B50	3-5	—	14	—	—	—	—	<1	51	44	7	<2	
	LN4-3B70	3-7	—	16	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2	
	LN4-3B120	3-12	—	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	LN4-3B160	3-16	—	16	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2	

* 符号“<”に続く数値は定量下限値を示す（分析値は定量下限未満）。

表4-1(2) 第1回ランでの分配比

バンク-段	Y	Ce	Nd	Sm	Eu
1-1	2.0	>8.5	>11	>8.0	11
1-3	2.0	17	17	16	13
1-5	1.6	16	15	14	12
1-7	0.74	5.9	5.6	5.6	4.7
1-9	0.87	5.0	4.6	4.5	3.8
1-12	1.1	5.1	4.6	4.6	3.9
1-19	0.50	5.1	4.6	4.7	4.0
2-1	<1.0	—	4.4	0.88	0.52
2-3	<0.50	>2.5	2.5	0.52	0.29
2-5	<0.50	27	2.8	0.55	0.32
2-7	—	45	5.0	0.95	0.51
2-9	—	38	5.0	0.96	0.52
2-12	—	44	5.0	0.95	0.53
2-15	—	47	4.5	0.85	0.52
2-19	—	30	2.8	0.69	0.45
3-1	—	0.44	0.41	0.44	0.42
3-3	—	0.23	0.22	0.22	0.23
3-5	—	0.11	0.11	0.12	<0.67
3-7	—	<0.067	<0.077	<0.50	—
3-16	—	—	—	—	—

* 符号“<,>”に続く数値は定量下限値を計算に含む。

表4-1(3) 第1回ランの物質収支

溶液	Y	Ce	Nd	Sm	Eu
装荷溶媒	100	100	100	100	100
硝酸廃液	88	<0.93	<0.90	<0.86	1.3
An(III) 製品	0.45	<0.57	3.3	58	100
Ln 廃液	<0.28	150	160	32	3.1
使用済み溶媒	<0.90	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1
計	88	150	170	89	110

単位：%

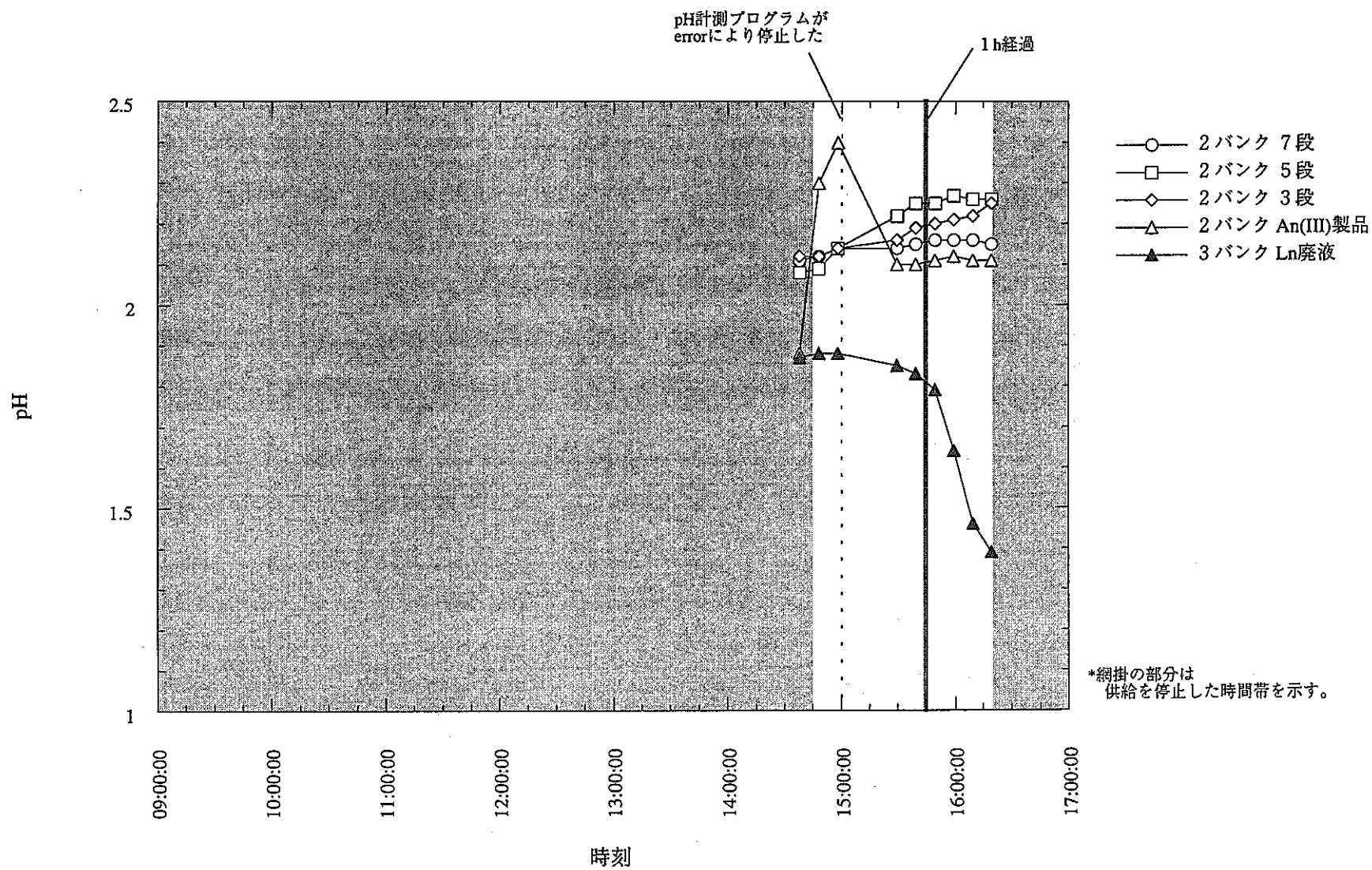


図4-1(1). 第1回ランでの工程内のpH変化 (本運転 第1日目)

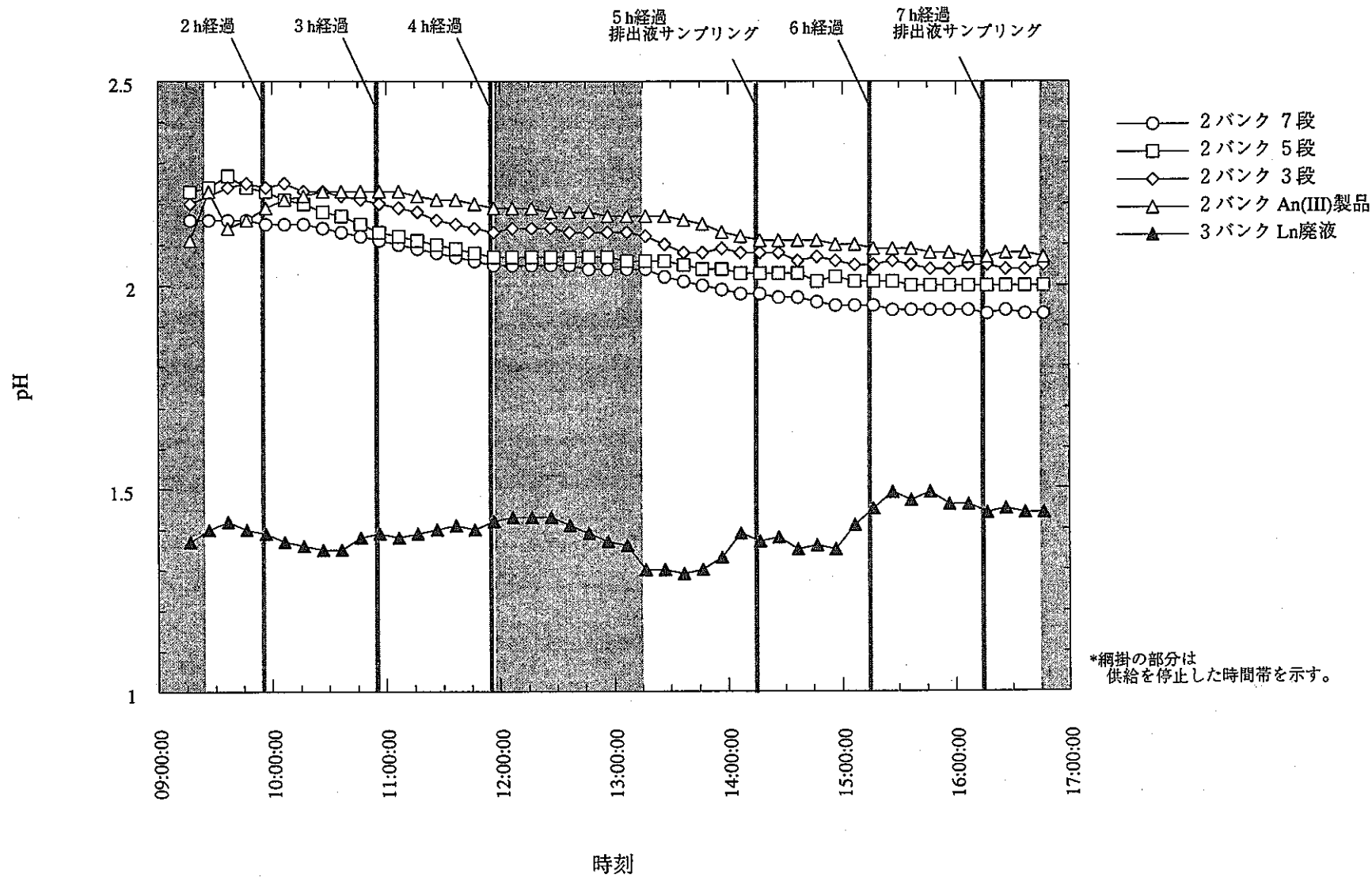


図4-1(2). 第1回ランでの工程内のpH変化 (本運転 第2日目)

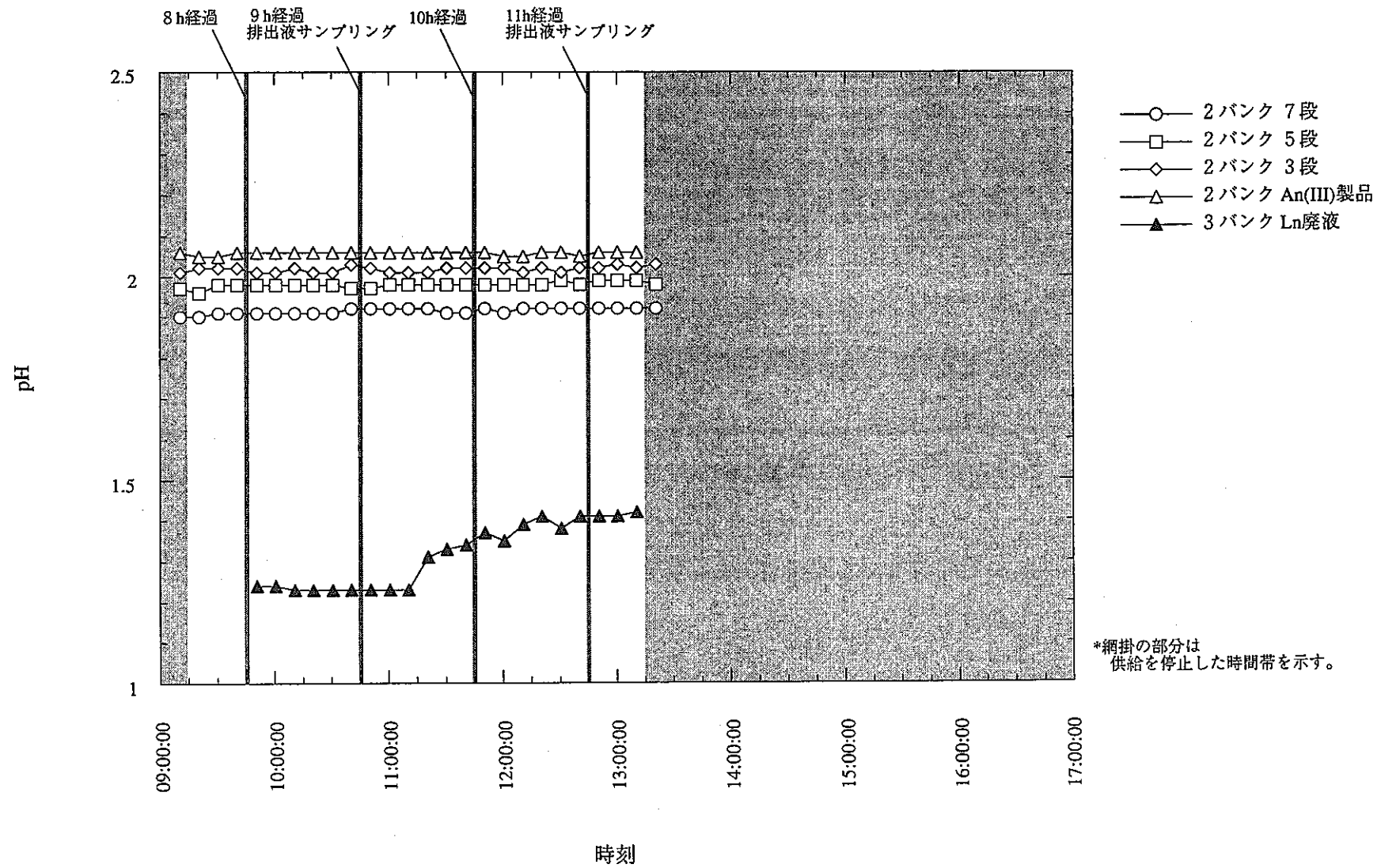


図4-1(3). 第1回ランでの工程内のpH変化 (本運転 第3日目)

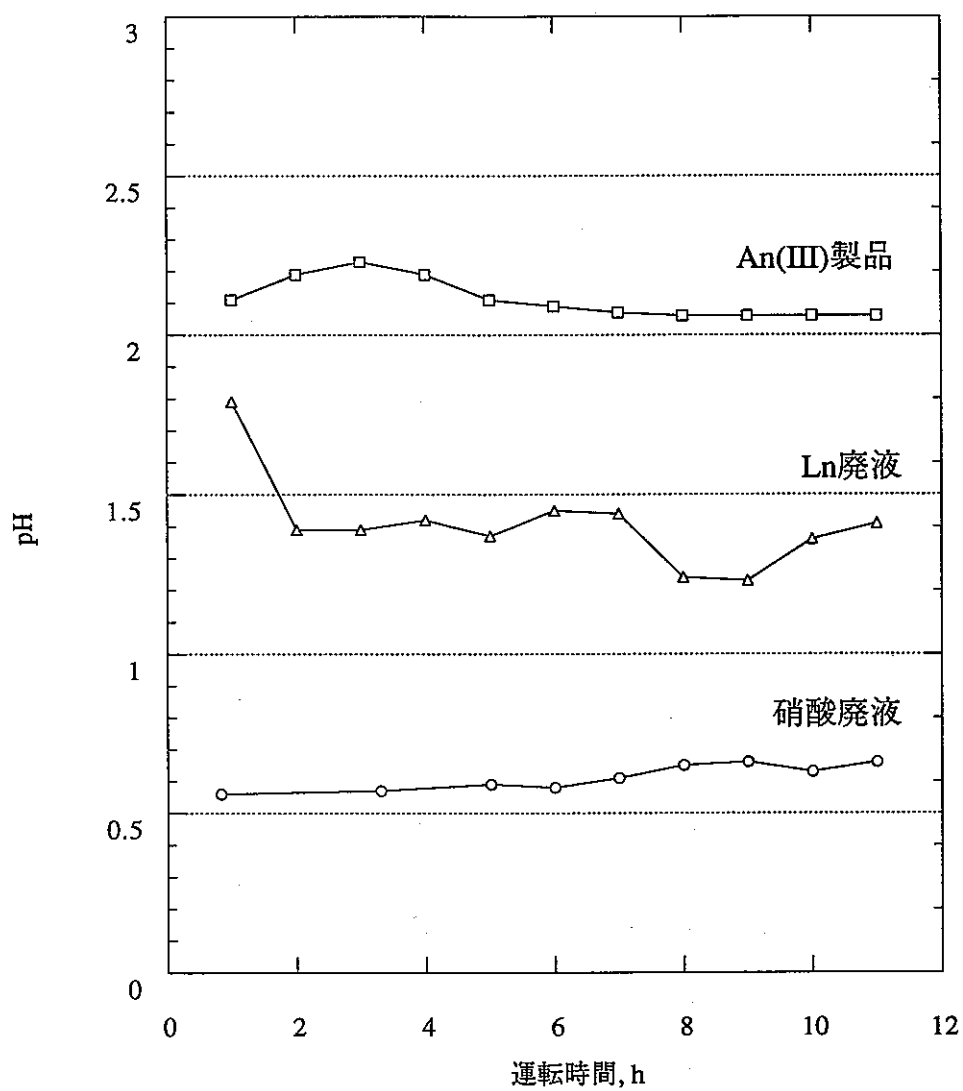


図4-1(4). 排出液試料のpHの時間変化 (第1回ラン)

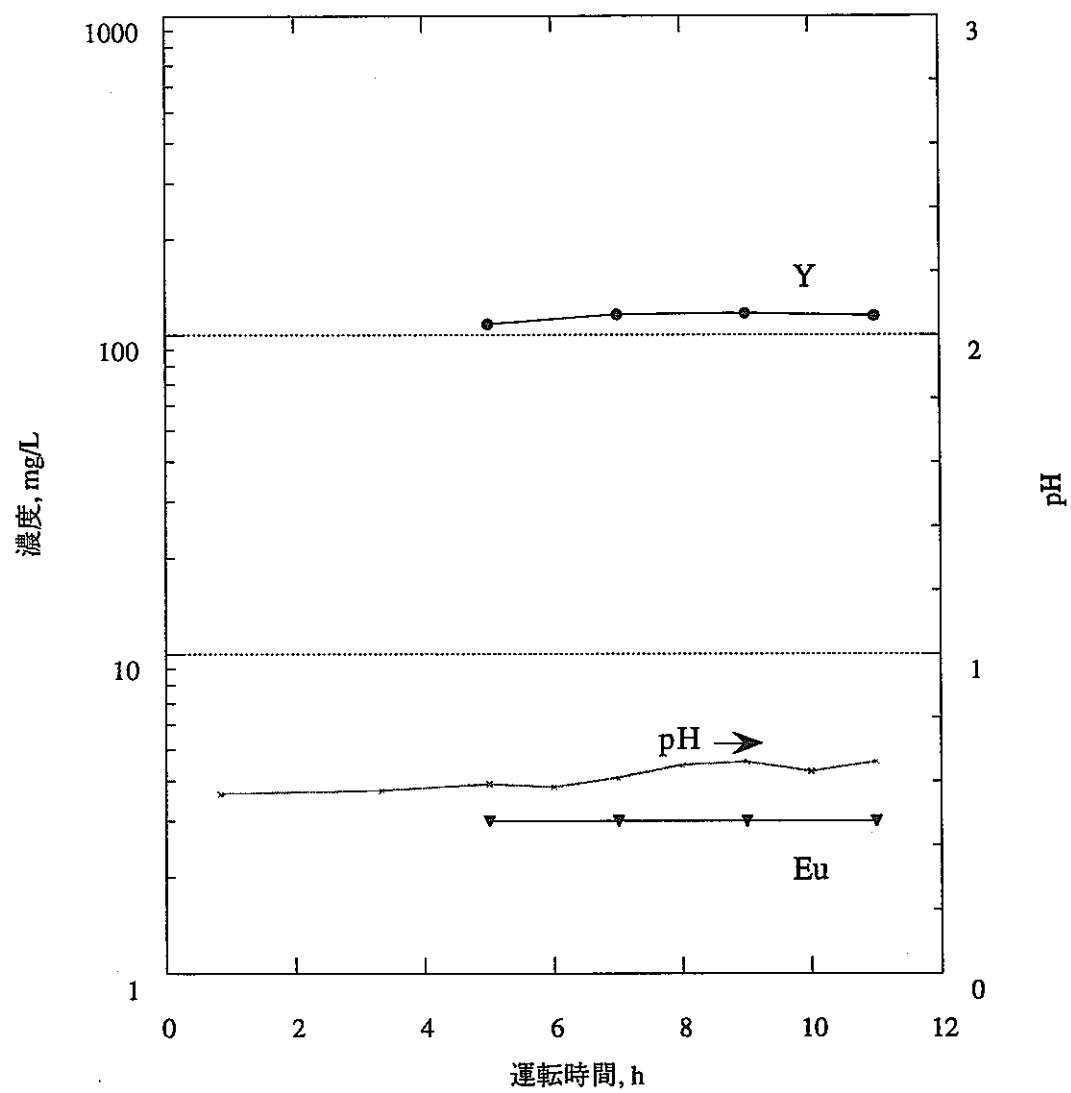


図4-1(5). 硝酸廃液中の各元素濃度の時間変化 (第1回ラン)

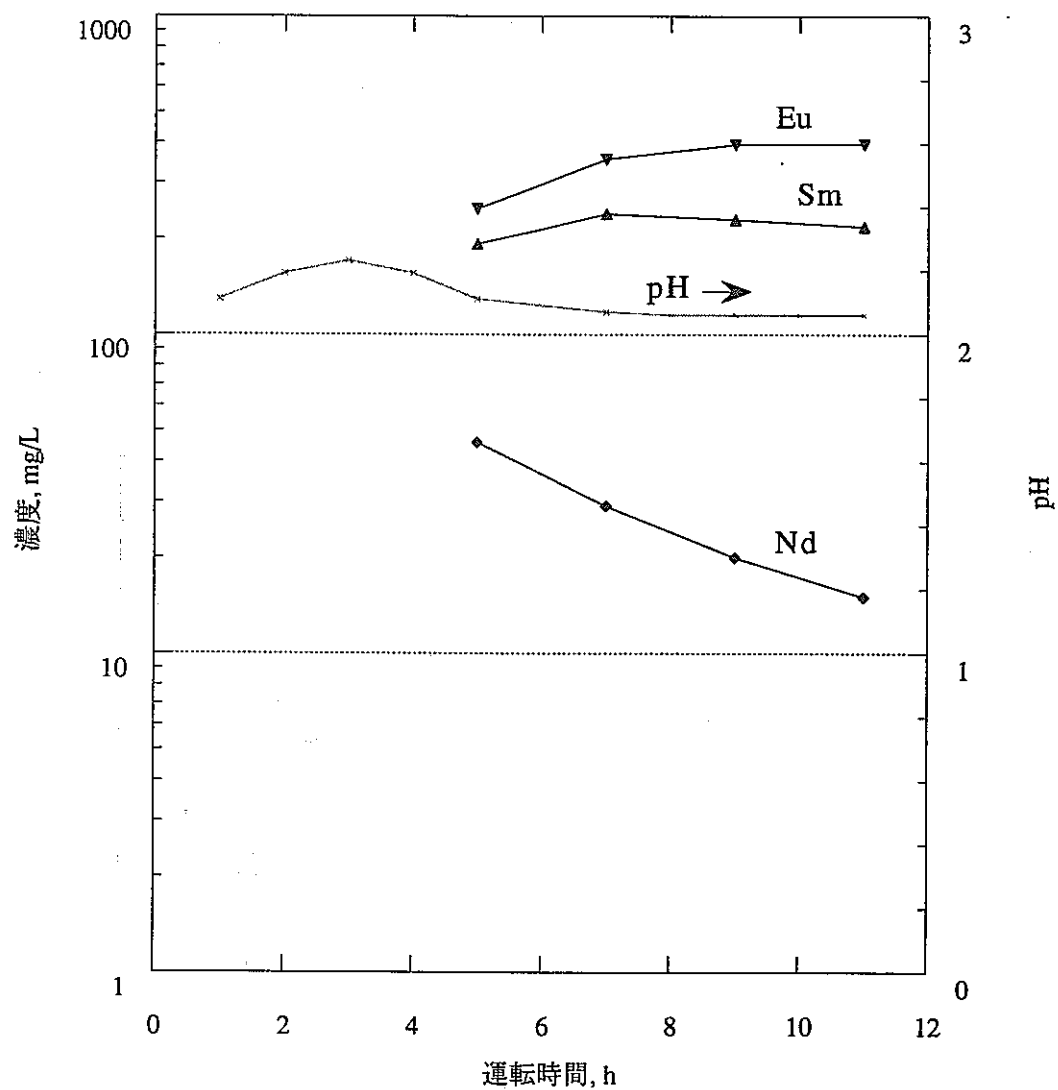


図4-1(6). An(III) 製品中の各元素濃度の時間変化 (第1回ラン)

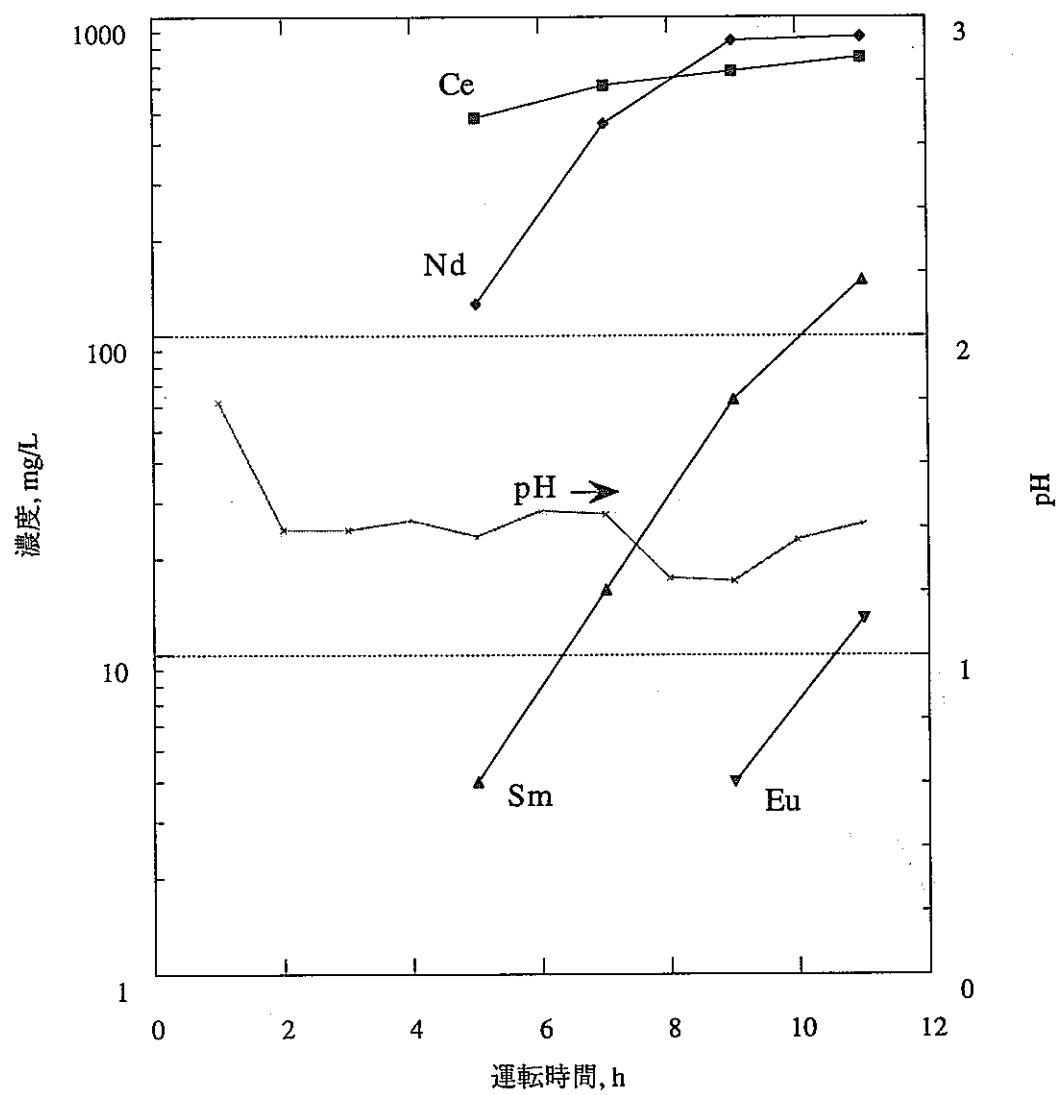


図4-1(7). Ln 廃液中の各元素濃度の時間変化 (第1回ラン)

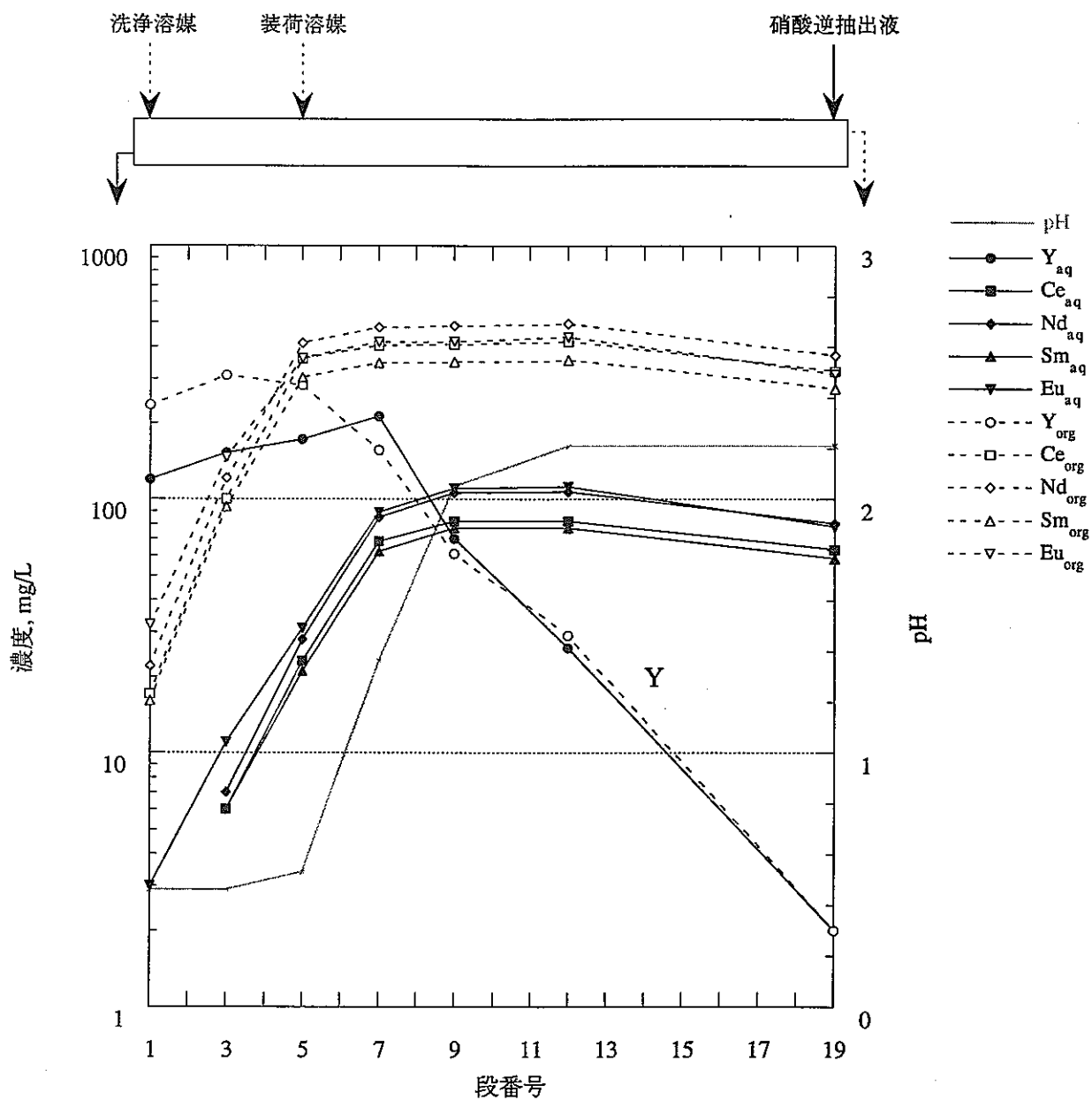


図4-1(8). 硝酸逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル (第1回ラン)

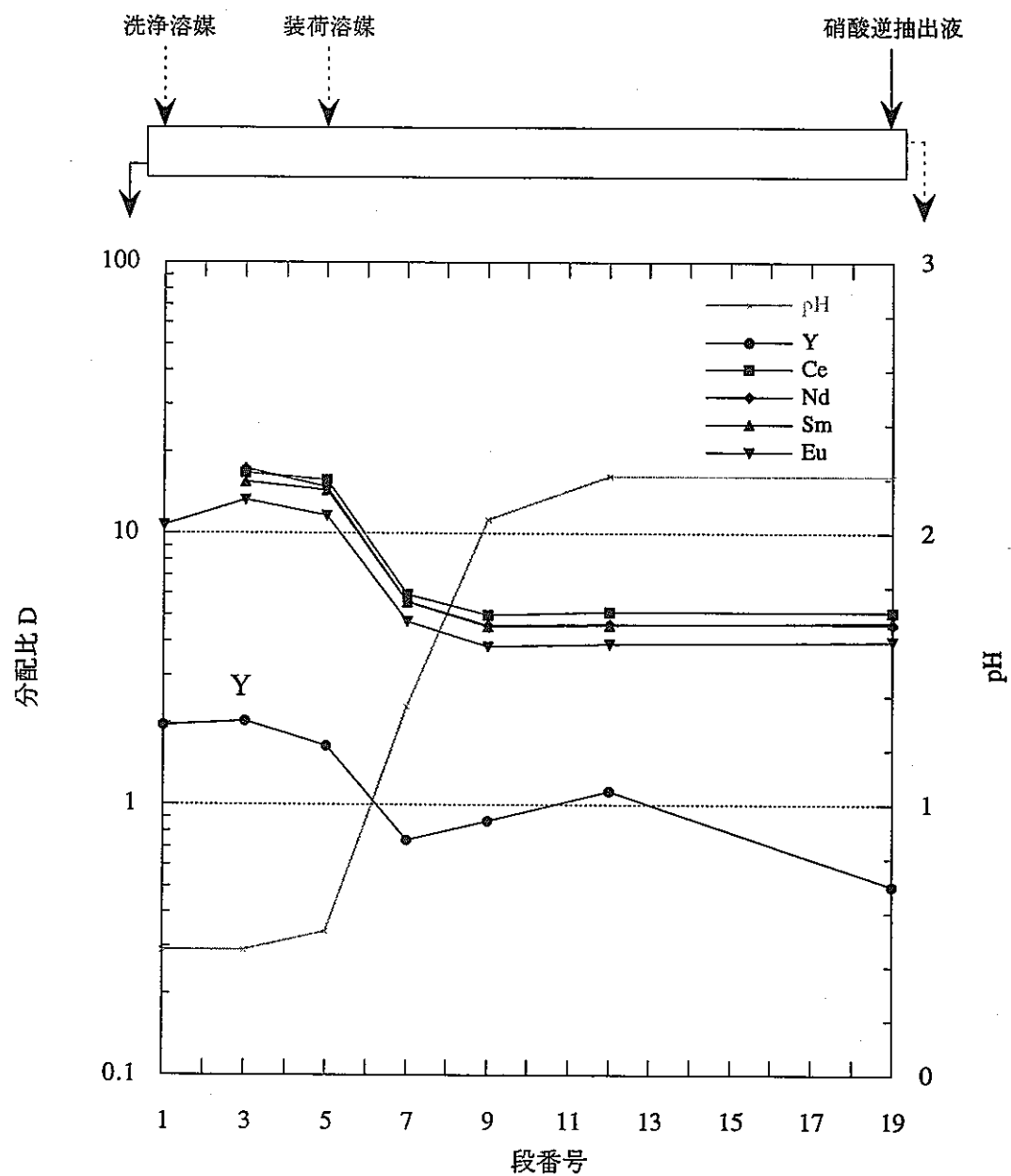


図4-1(9). 硝酸逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第 1 回ラン)

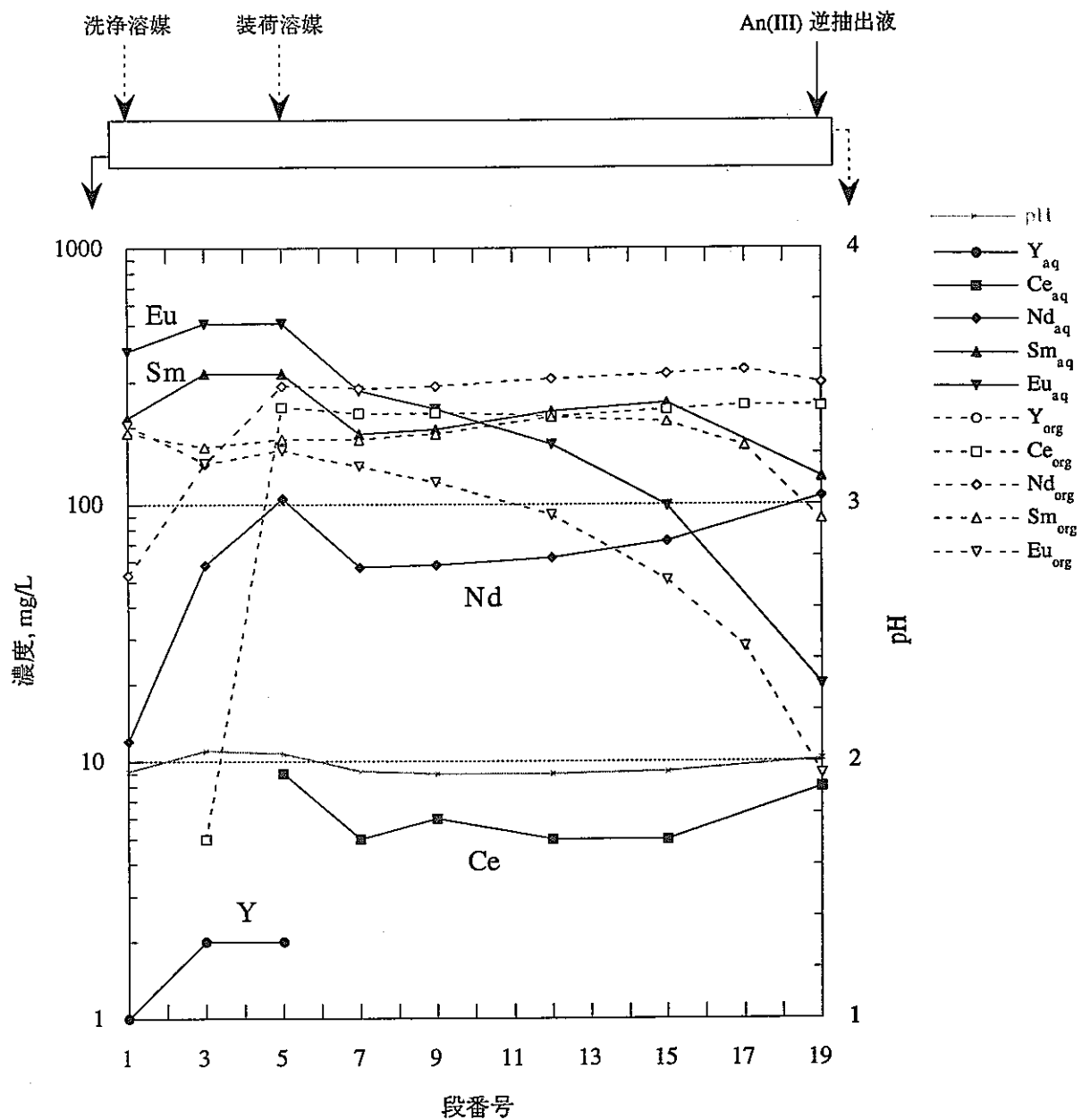


図4-1(10). An(III) 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル（第1回ラン）

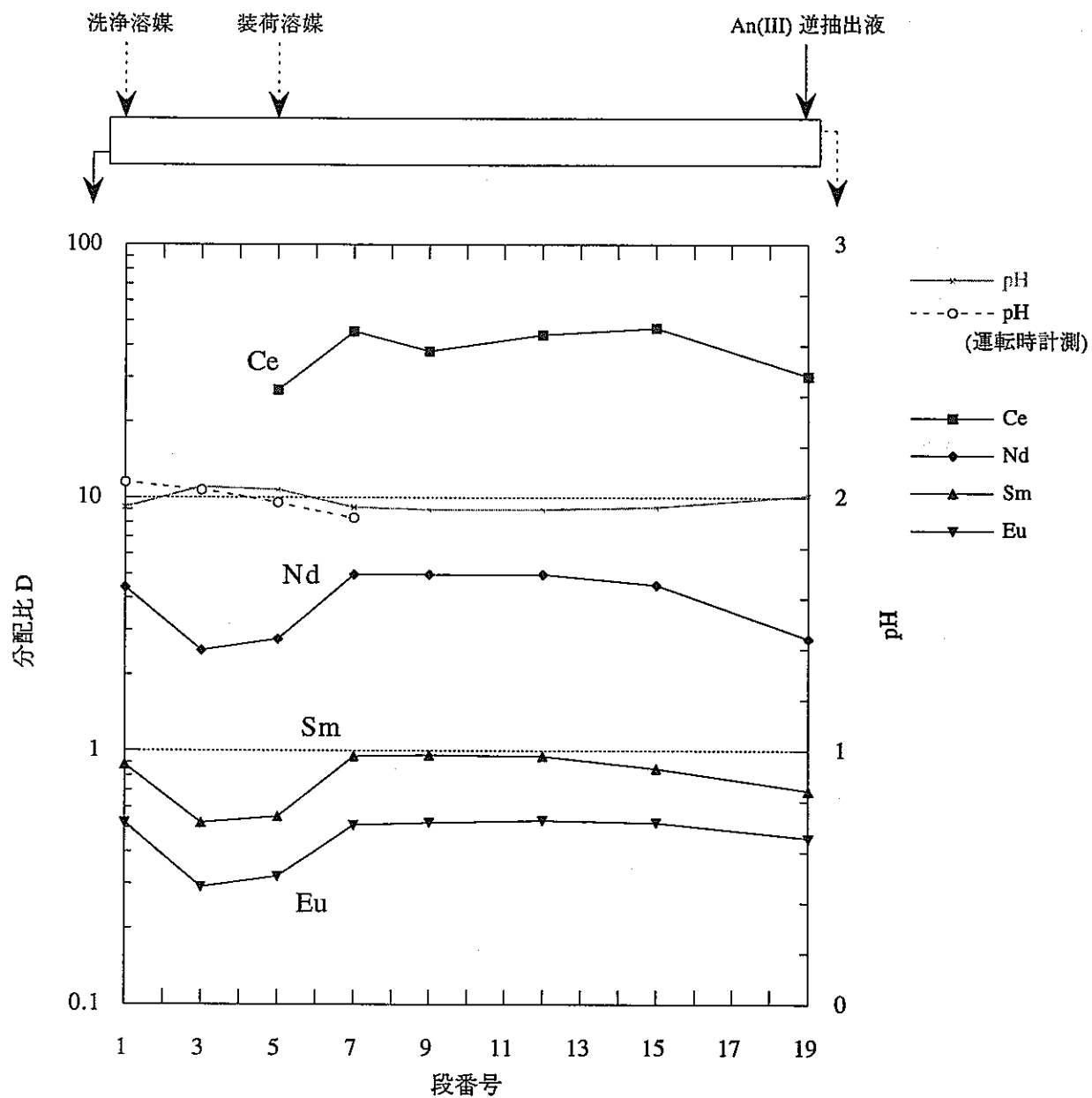


図4-1(11). An(III) 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第1回ラン)

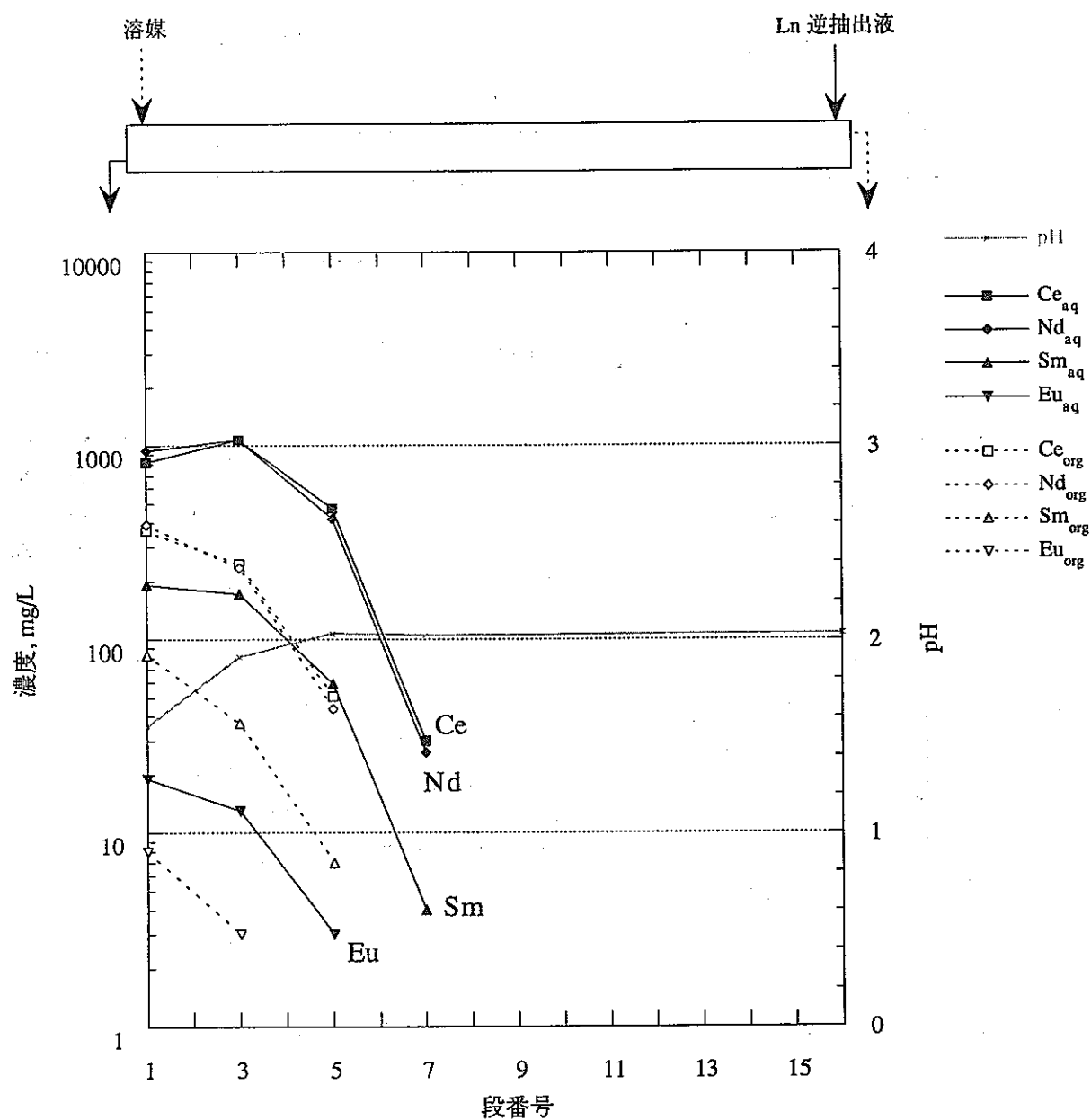


図4-1(12). Ln 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル (第1回ラン)

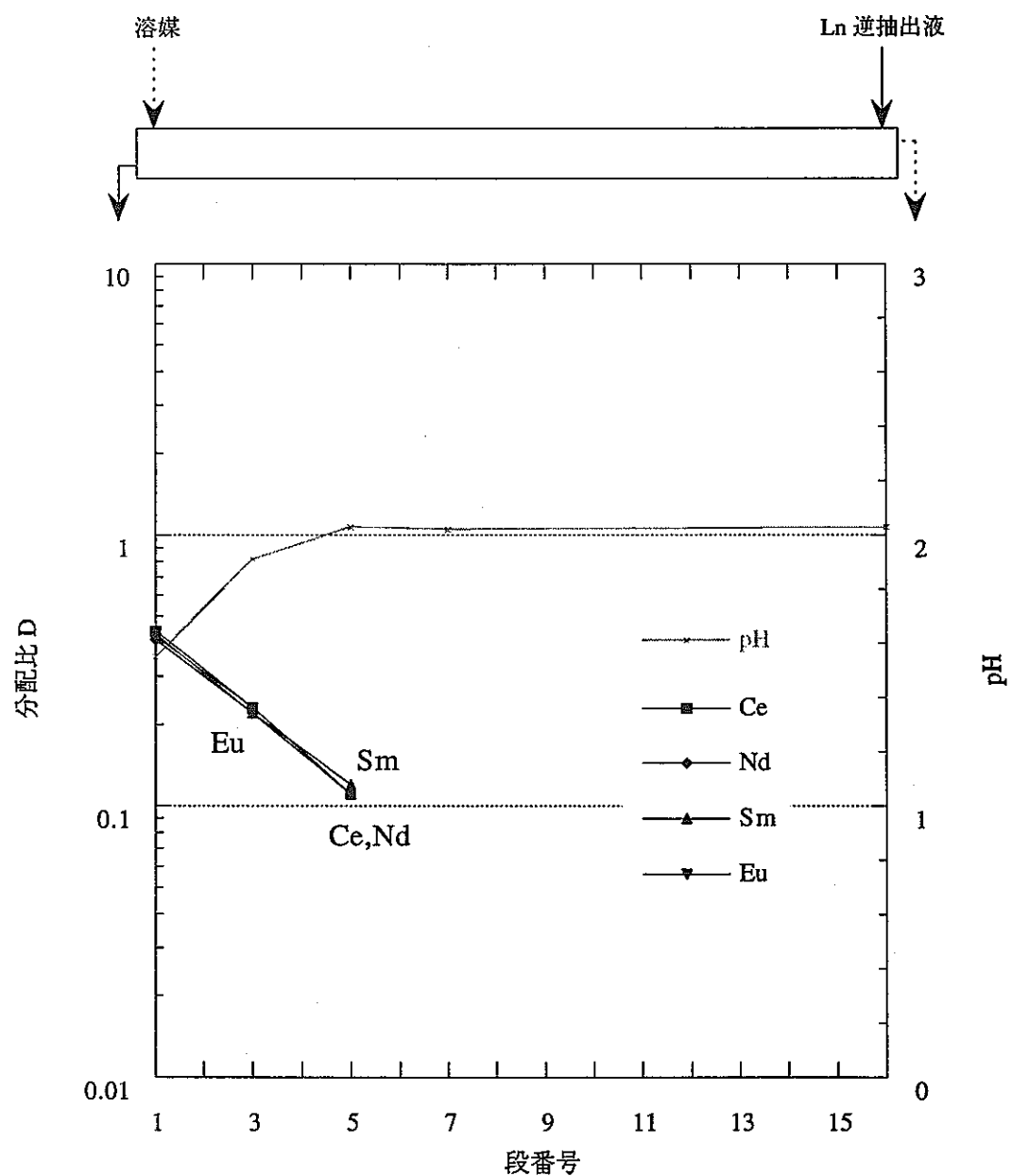


図4-1(13). Ln 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第 1 回ラン)

4.1.2 第2回ラン

第2回ランの各採取試料の元素濃度の分析結果、及び分配比の計算結果を表 4-2(1)～(2) に示す。

(1) 工程内及び排出水溶液の pH の時間変化

運転中の pH の時間変化

・ 酸平衡運転第1日目 (図 4-2(1))

2 バンク水相排出液の pH 値は、運転開始後しばらく正常な指示値が得られていないが、これは計測を行う pH 電極の液浸が十分でなかったことによるものである。一方、2 バンク各段の pH 値は供給した 0.05 M DTPA-2.0 M NaNO_3 溶液の pH 2.01 より低い数値 (pH 1.2～1.7) を示している。

1 時間の運転終了後、供給液の残液量が予定より少なくなっていたことから、供給ポンプの流量設定に誤りがあるのを確認した。通常、ポンプ内のストローク設定は 150 としているが、洗浄溶媒、及び模擬装荷溶媒の供給に用いたポンプの設定は、それぞれ 300、600 ストロークとなっていた。それぞれの設定を 150 に訂正した。

・ 酸平衡運転第2日目 (図 4-2(2))

2 バンク各段の pH 値が、前日から継続して減少する様子が分かる。1 バンクで 0.5 M HAN 溶液と接触させる模擬装荷溶媒の供給流量が大きかったため、溶媒中の硝酸の逆抽出が不十分のまま 2 バンクに流入し、2 バンク各段の pH を減少させる結果となったと考えられる。よって模擬装荷溶媒の供給流量を 150 mL/h から 100 mL/h に設定変更した。設定変更後、各段とも pH 変動が小さくなり、供給水溶液の pH 2.01 に近い数値 (pH 1.4～1.7) まで回復している。

・ 本運転第1日目 (図 4-2(2))

装荷溶媒の供給を流量 150 mL/h にて開始した。An(III) 逆抽出工程の水相 pH 値は、運転開始から約 1 時間で定常状態 (pH 1.6～1.9) に達していることが分かる。

運転から 1 時間を経過した後、Ln 逆抽出工程の 0.01 M HNO_3 溶液の供給が停止していたことを確認した。使用したポンプのスイッチの接触不良が原因と判明し、直ちに供給を再開した。

・ 本運転第2日目 (図 4-2(3))

ガラス電極の感応時間が長くなっていたため、pH 計の各チャンネル毎の測定間隔を 90 秒から 100 秒に設定変更し、運転を再開した。途中、供給する洗浄溶媒の残液量が少なくなったため (多めに供給していたと判断し)、流量設定を 45 mL/h から 14 mL/h に変更した。全体としては大きな pH 変動はなく、運転終了まで定常状態が継続した。

2 バンク各段の pH に注目すると、段番号と数値が関連しない結果となっている。計測にはそれぞれ独立した電極を用いているが、電極ごとの校正が適正に行われておらず、指示値に差が現れたものと考えられる。なお、後述する An(III) 逆抽出工程における pH プロファイルでは、同一電極により測定した結果を示す。

採取試料の pH の時間変化

各工程より採取した水相の pH の変化を図 4-2(4) に示す。第 1 回ランでは Ln 廃液の pH が不安定な数値を取っていたが、第 2 回ランでは、その原因と見られる希硝酸の供給流量を 50 mL/h から 120 mL/h に変更したことで、流量が安定し pH の変動は小さくなった。

(2) 排水溶液中の元素濃度の変化

硝酸廃液中の各元素濃度の時間変化 (図 4-2(5))

HAN の濃度を 0.5 M としたことにより、第 1 回ランで廃液中に損失した Y の逆抽出も小さく、他の元素の逆抽出はほとんどなかったことが分かる。

An(III) 製品中の各元素濃度の時間変化 (図 4-2(6))

Y、Sm、Eu の濃度が高く、Nd がわずかに観察された。これら 4 元素の回収は、共に定常状態に達していると見られる。Ce は定量下限値未満であった。pH 値は各元素が定常に達する以前に安定していたことが分かる。

Ln 廃液中の各元素濃度の時間変化 (図 4-2(7))

Ce、Nd 及び Sm の濃度が高く、定常状態に達していると思われる。Y と Eu の濃度は上昇を続けており、An(III) 逆抽出工程での分配比が小さいものは定常状態に達しにくい傾向が見られた。

(3) 各工程内の元素の挙動

硝酸逆抽出工程

硝酸逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイルを図 4-2(8) に示す。低い段側でも Y のみ水相への逆抽出が見られるが、他の Ln 元素は装荷溶媒の供給段から高い段番号側へと、溶媒中に残留していることが分かる。工程内の pH は装荷溶媒と接触する 5 段目から 15 段目の間で変化している。

硝酸逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイルを図 4-2(9) に示す。Y の分配比が他の Ln 元素に比べ、低いことが分かる。

An(III) 逆抽出工程

An(III) 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイルを図 4-2(10) に示す。Y、Sm 及び Eu は低い段側で濃度が高く、水相へ移行していることが分かる。また、各 Ln 元素共に装荷溶媒の供給段から高い段番号側へと、溶媒中に残留していることが分かる。これと逆に、Y は高い段番号側へ向けて濃度値が低下する (19 段目の水相中濃度が ~6 mg/L) ことから、水相への回収が良く行われている様子が分かる。

工程内の An(III) 逆抽出液の pH 変化はほとんど見られず、pH 2 のままで安定している。前述したように、ここに示した pH は運転中のモニタリング結果ではなく、試験終了後に同一電極を用いて測

定した結果である。

An(III) 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイルを図 4-2(11) に示す。分配比及び pH 共に、ほぼ一定の数値を示している。pH が若干高い数値となる低い段側では分配比も低くなっており、pH と良く相関している。ただし、分配比が当初の見込みよりも全体的に高い結果となっていた。要因として考えられるものを挙げると、

- ・ NaNO₃ 濃度が所定の濃度よりも高かった。
- ・ DTPA 濃度が所定の濃度よりも低かった。
- ・ pH が所定の濃度よりも低かった。
- ・ 温度が低かった (25 ℃ のデータを参考としていた)。

それぞれの要因について考察する。NaNO₃ 濃度及び DTPA 濃度については、供給した 0.05 M DTPA-2.0 M NaNO₃ 溶液 (pH 2.01) の元素濃度分析を行い、確認することとした。結果は [Na]=2.24 M (51400 ppm)、[DTPA]=0.05 M であった。Na 濃度が若干高いが、これは調製に用いた DTPA が Na 型の溶液であったため、0.05 M×5=0.25 M 分加わったものであり、調製上の間違いはなかったと判断できる。分配比を高めた主たる要因とは考えにくい。

工程内の pH が低下する要因には、An(III) 逆抽出液の pH が低かったことが考えられるが、試薬の調製には一般型のガラス電極を用いており、特に問題はないと思われる。

運転時の温度は 22～23 ℃ であり、これは、第 2 回ランの試験条件の設定の際に参考としたバッチ試験のデータ (25 ℃)、ホット試験データ (～30 ℃) と比べて低い。温度の低下は分配比の上昇をもたらすので、これが主要因となり、分配比が予測よりも高くなったものと考えられる。

Ln 逆抽出工程

Ln 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイルを図 4-2(12) に示す。溶媒中に残留する元素はすべて 7 段目以降では検出されず、水相への回収が良好に行われたものと判断できる。また、低い段において pH が低下していることから、溶媒中の硝酸が逆抽出されていると考えられる。

Ln 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイルを図 4-2(13) に示す。各元素とも、分配比は pH の上昇と共に低下する。

(4) 物質収支

各排出液中の元素濃度の分析結果と供給流量から物質収支を求めた。結果を表 4-2(3) に示す。供給液を 100 % として評価した。

- ・ Y の 9 割を An(III) 逆抽出工程にて回収し、Ln 廃液への損失は 4 % であった。
- ・ Ce と Nd は、ほとんどが Ln 廃液に移行した。
- ・ Sm は全体の 3 割が An(III) 製品に、7 割が Ln 廃液に移行した。
- ・ Eu は全体の 6 割が An(III) 製品に、4 割が Ln 廃液に移行した。

表 4-2(1) 第 2 回ランの分析結果

分類	試料番号	試料採取		液量, mL	pH	濃度, M			元素濃度, ppm *					
		バンク-段	時間			H ⁺	HAN	DTPA	Na	Y	Ce	Nd	Sm	Eu
装荷溶媒 0.002 M	LN7-SOUKA	—	—	20		0.74	—	—	—	134	229	240	254	251
	LN7-SOUKA (計算値)	—	—	—	—	—	—	—	—	178	280	288	301	304
0.5 M HAN 溶液	LN7-HAN	—	—	20	1.98	—	0.45	—	—	—	—	—	—	—
DTPA/NaNO ₃ 溶液	LN7-DTPA	—	—	20	2.02	—	—	0.05	51400	—	—	—	—	—
硝酸廃液	LN7-A-1H	1-out	1h	20	0.27	0.68	—	—	—	2	<2	<2	<2	<2
	LN7-A-3H	1-out	3h	20	0.28	0.69	—	—	—	3	<2	<2	<2	<2
	LN7-A-5H	1-out	5h	20	0.25	0.72	—	—	—	14	<2	<2	<2	<2
	LN7-A-7H	1-out	7h	20	0.25	0.73	—	—	—	14	<2	<2	<2	<2
	LN7-A-8H	1-out	8h	20	0.23	0.73	—	—	—	14	<2	<2	<2	<2
An(III) 製品 0.0025 M	LN7-B-1H	2-out	1h	20	2.05	—	—	—	—	1	<2	<2	<2	3
	LN7-B-3H	2-out	3h	20	2.04	—	—	—	—	95	<2	8	107	184
	LN7-B-5H	2-out	5h	20	2.03	—	—	—	—	109	<2	7	104	183
	LN7-B-7H	2-out	7h	20	2.01	—	—	—	—	124	<2	6	107	197
	LN7-B-8H	2-out	8h	20	2.03	—	—	—	—	131	<2	6	105	193
Ln 廃液 0.004 M	LN7-C-1H	3-out	1h	20	1.28	—	—	—	—	<1	111	83	58	38
	LN7-C-3H	3-out	3h	20	1.43	—	—	—	—	<1	456	441	210	71
	LN7-C-5H	3-out	5h	20	1.52	—	—	—	—	5	417	404	280	131
	LN7-C-7H	3-out	7h	20	1.5	—	—	—	—	7	438	454	340	178
	LN7-C-8H	3-out	8h	20	1.49	—	—	—	—	9	409	431	337	199
工程内試料	LN7-1B1A	1-1	—	8.5	0.27	—	—	—	—	13	<2	<2	<2	<2
	LN7-1B3A	1-3	—	12	0.26	—	—	—	—	31	<2	<2	<2	<2
	LN7-1B5A	1-5	—	12	0.32	—	—	—	—	44	5	6	7	8
	LN7-1B7A	1-7	—	12	0.84	—	—	—	—	60	8	10	11	14
	LN7-1B9A	1-9	—	11	1.34	—	—	—	—	74	10	13	14	17
	LN7-1B11A	1-11	—	10	1.72	—	—	—	—	80	11	14	15	18
	LN7-1B15A	1-15	—	11	1.99	—	—	—	—	79	12	15	16	19
	LN7-1B19A	1-19	—	11	2	—	—	—	—	45	11	13	15	17
	LN7-1B1O	1-1	—	11	—	—	—	—	—	48	<2	<2	<2	<2
	LN7-1B3O	1-3	—	10.5	—	—	—	—	—	117	6	6	7	10
	LN7-1B5O	1-5	—	10	—	—	—	—	—	139	166	177	189	191
	LN7-1B7O	1-7	—	14	—	—	—	—	—	153	195	208	223	223
	LN7-1B9O	1-9	—	13	—	—	—	—	—	184	228	242	257	259
	LN7-1B11O	1-11	—	15	—	—	—	—	—	190	236	247	261	264
	LN7-1B15O	1-15	—	15	—	—	—	—	—	162	206	218	234	236
	LN7-1B19O	1-19	—	15	—	—	—	—	—	111	197	208	221	219

* 符号“<”に続く数値は定量下限値を示す（分析値は定量下限未満）。

表 4-2(1) 第 2 回ランの分析結果 (つづき)

分類	試料番号	試料採取		液量, mL	pH	濃度, M			元素濃度, ppm *					
		バンク-段	時間			H ⁺	HAN	DTPA	Na	Y	Ce	Nd	Sm	Eu
工程内試料	LN7-2B1A	2-1	—	10	2.05	—	—	—	—	129	<2	5	102	191
	LN7-2B3A	2-3	—	8	2	—	—	—	—	136	<2	11	121	208
	LN7-2B5A	2-5	—	9	1.98	—	—	—	—	134	2	26	133	215
	LN7-2B7A	2-7	—	10	1.92	—	—	—	—	74	<2	16	86	149
	LN7-2B9A	2-9	—	9	1.92	—	—	—	—	59	<2	16	85	146
	LN7-2B11A	2-11	—	8	1.92	—	—	—	—	46	<2	16	86	147
	LN7-2B15A	2-15	—	9	1.93	—	—	—	—	26	<2	17	97	142
	LN7-2B19A	2-19	—	8.5	1.97	—	—	—	—	6	3	24	68	64
	LN7-2B1O	2-1	—	8	—	—	—	—	—	19	<2	11	40	43
	LN7-2B3O	2-3	—	9	—	—	—	—	—	36	3	49	102	98
	LN7-2B5O	2-5	—	9	—	—	—	—	—	52	137	161	169	154
	LN7-2B7O	2-7	—	8	—	—	—	—	—	41	151	164	171	151
	LN7-2B9O	2-9	—	9	—	—	—	—	—	34	145	159	160	149
	LN7-2B11O	2-11	—	10.5	—	—	—	—	—	28	146	162	166	153
	LN7-2B15O	2-15	—	10	—	—	—	—	—	16	149	166	175	144
	LN7-2B19O	2-19	—	10	—	—	—	—	—	4	157	164	124	71
	LN7-3B1A	3-1	—	9	1.57	—	—	—	—	7	413	435	335	193
	LN7-3B3A	3-3	—	10.5	1.99	—	—	—	—	<1	153	135	108	48
	LN7-3B5A	3-5	—	13.5	2.04	—	—	—	—	<1	5	4	4	<2
	LN7-3B7A	3-7	—	11.5	2.05	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2
	LN7-3B9A	3-9	—	13.5	2.06	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2
	LN7-3B12A	3-12	—	9.5	2.06	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2
	LN7-3B16A	3-16	—	10.5	2.05	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2
	LN7-3B1O	3-1	—	11	—	—	—	—	—	<1	137	127	101	48
	LN7-3B3O	3-3	—	15	—	—	—	—	—	<1	13	11	9	4
	LN7-3B5O	3-5	—	13	—	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2
	LN7-3B7O	3-7	—	13	—	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2
	LN7-3B9O	3-9	—	11.5	—	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2
	LN7-3B12O	3-12	—	16.5	—	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2
	LN7-3B16O	3-16	—	16	—	—	—	—	—	<1	<2	<2	<2	<2

* 符号“<”に続く数値は定量下限値を示す（分析値は定量下限未満）。

表 4-2(2) 第 2 回ランでの分配比

バンク-段	Y	Ce	Nd	Sm	Eu
1-1	3.7	—	—	—	—
1-3	3.8	>3.0	>3.0	>3.5	>5.0
1-5	3.2	33	30	27	24
1-7	2.6	24	21	20	16
1-9	2.5	23	19	18	15
1-11	2.4	21	18	17	15
1-15	2.1	17	15	15	12
1-19	2.5	18	16	15	13
2-1	0.15	—	2.2	0.39	0.23
2-3	0.27	>1.5	4.5	0.84	0.47
2-5	0.39	69	6.2	1.3	0.72
2-7	0.55	>76	10	2.0	1.0
2-9	0.58	>73	9.9	1.9	1.0
2-11	0.61	>73	10	1.9	1.0
2-15	0.62	>75	9.8	1.8	1.0
2-19	0.67	52	6.8	1.8	1.1
3-1	<0.14	0.33	0.29	0.30	0.25
3-3	—	0.085	0.081	0.083	0.083
3-5	—	<0.40	<0.50	<0.50	—
3-7	—	—	—	—	—
3-9	—	—	—	—	—
3-12	—	—	—	—	—
3-16	—	—	—	—	—

* 符号 “<, >” に続く数値は定量下限値を計算に含む。

表 4-2(3) 第 2 回ランの物質収支

	Y	Ce	Nd	Sm	Eu
装荷溶媒	100	100	100	100	100
硝酸廃液	10	<0.93	<0.90	<0.86	<0.86
An(III) 製品	88	<0.86	2.5	42	76
Ln 廃液	4.0	117	120	90	52
使用済み溶媒	<0.9	<1.1	<1.1	<1.1	<1.1
計	103	120	125	134	130

単位：%

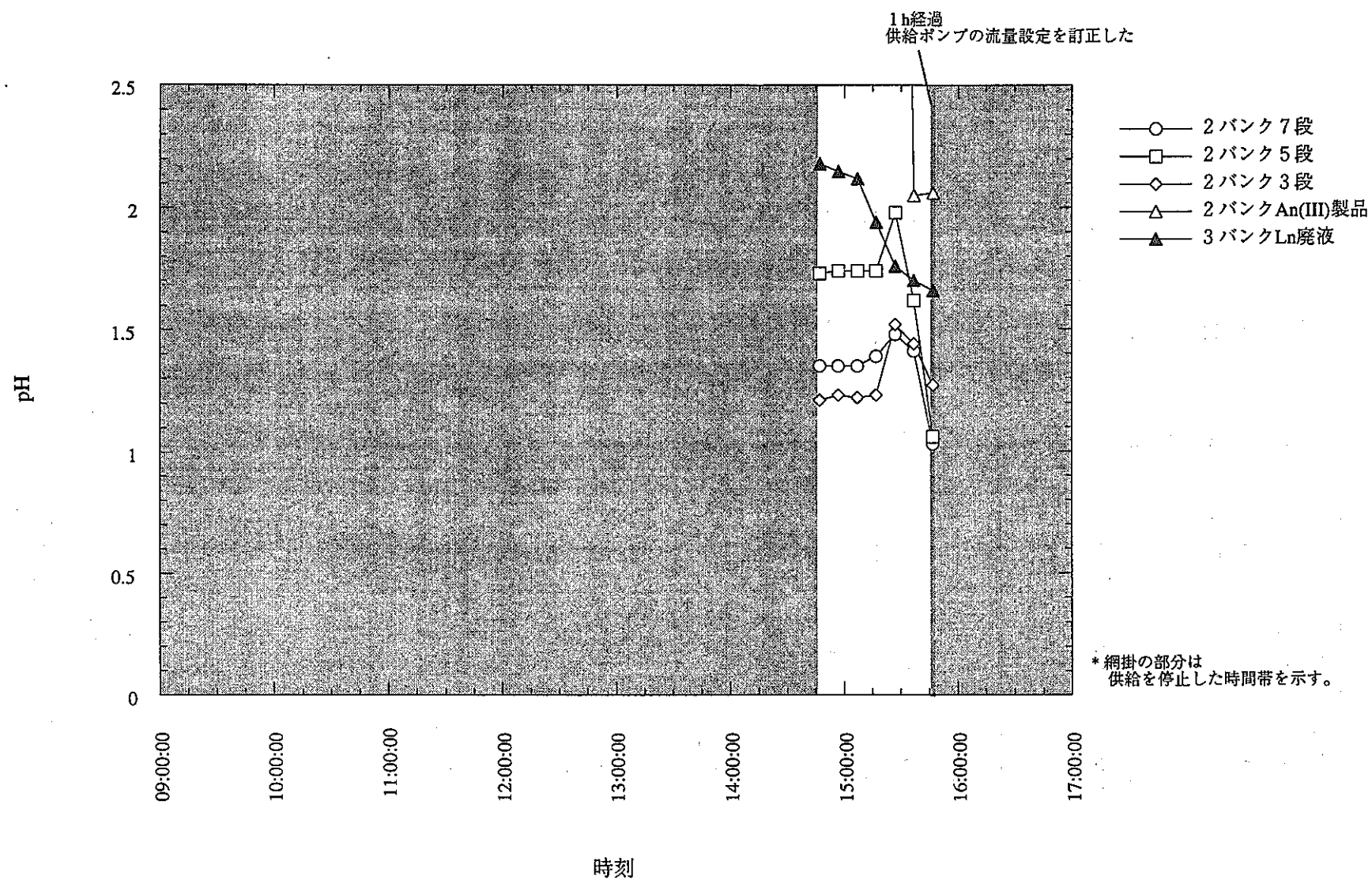


図 4-2(1). 第 2 回ランでの工程内の pH の変化 (酸平衡運転 第 1 日目)

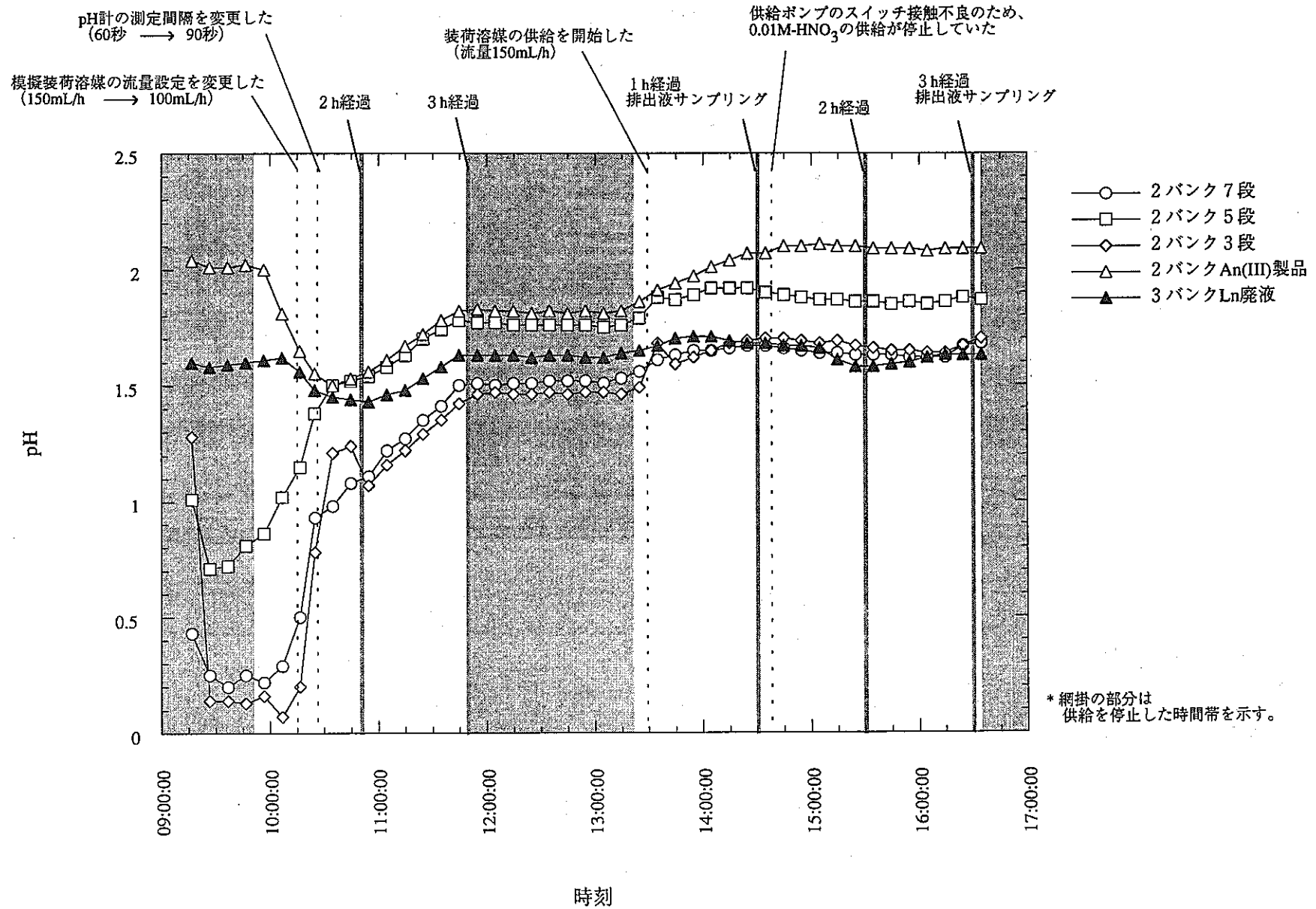


図 4-2(2). 第2回ランでの工程内の pH の変化 (酸平衡運転 第2日目および本運転 第1日目)

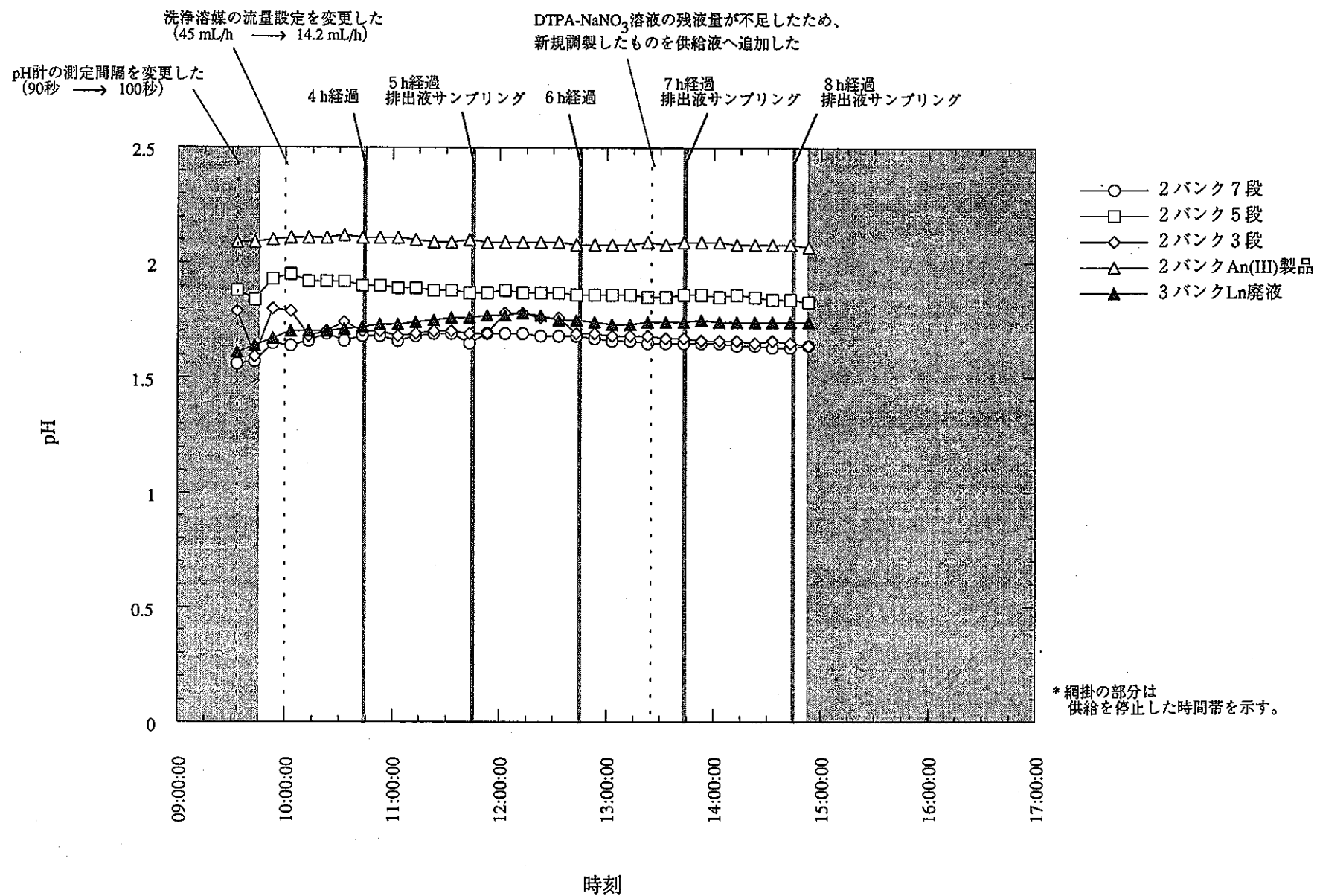


図 4-2(3). 第 2 回ランでの工程内の pH の変化 (本運転 第 2 日目)

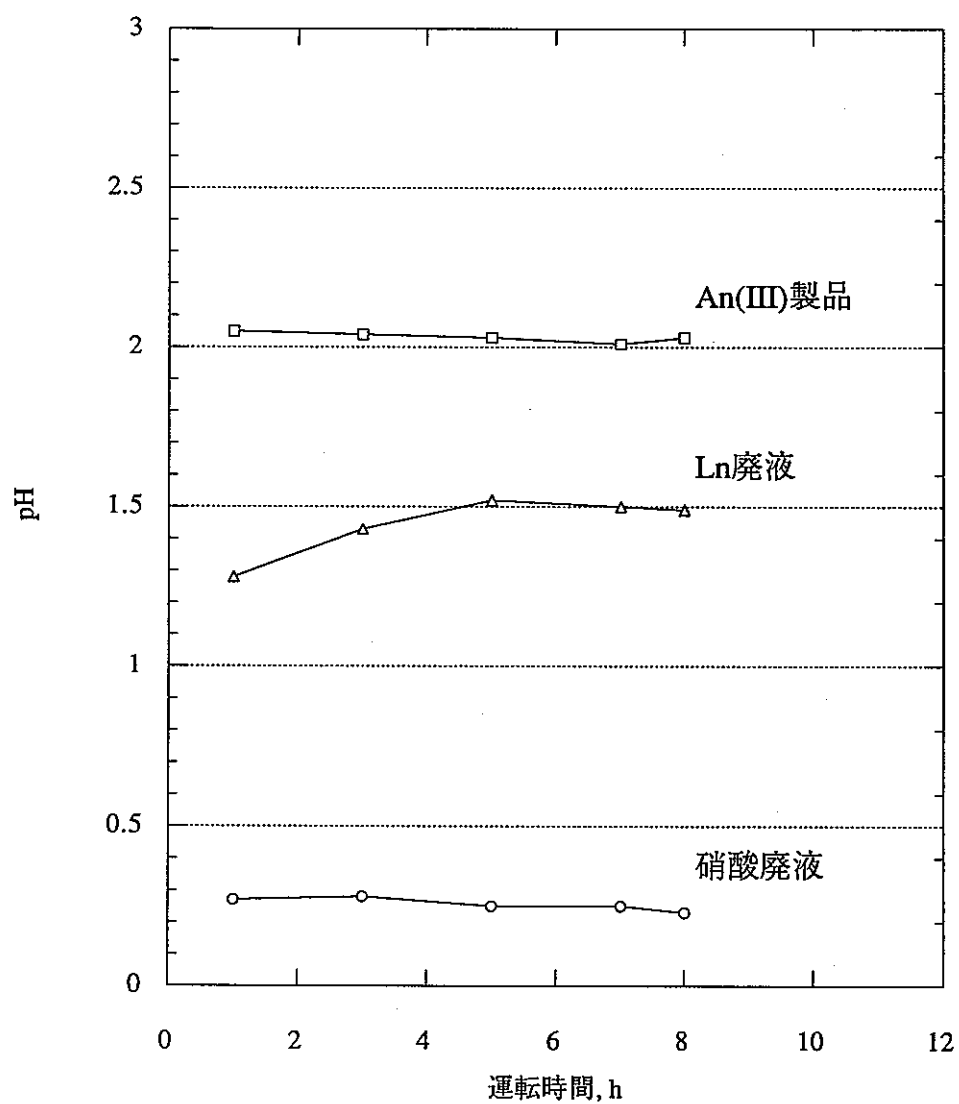


図 4-2(4). 排出液試料の pH の時間変化 (第 2 回ラン)

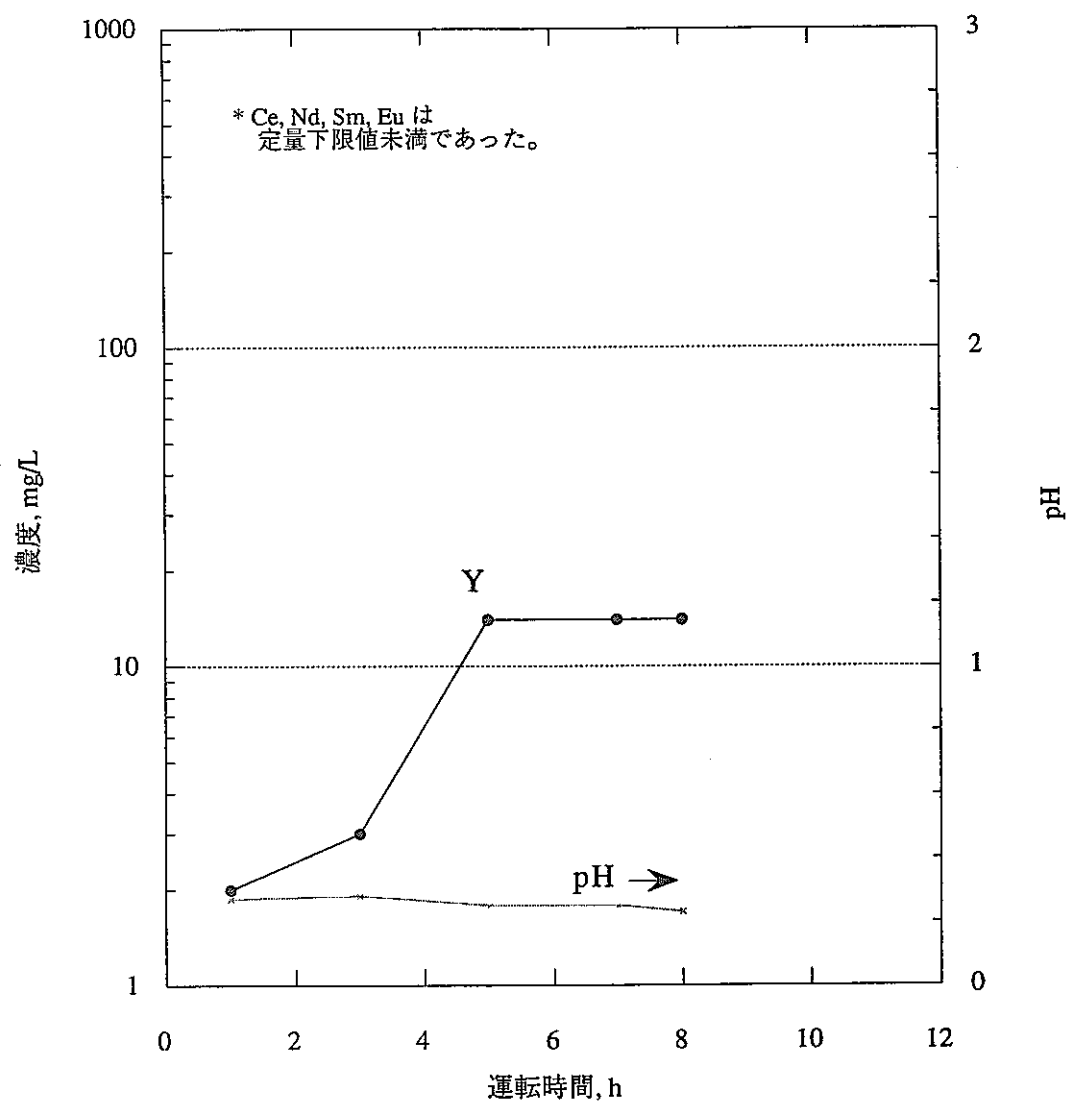


図 4-2(5). 硝酸廃液中の元素濃度の時間変化 (第 2 回ラン)

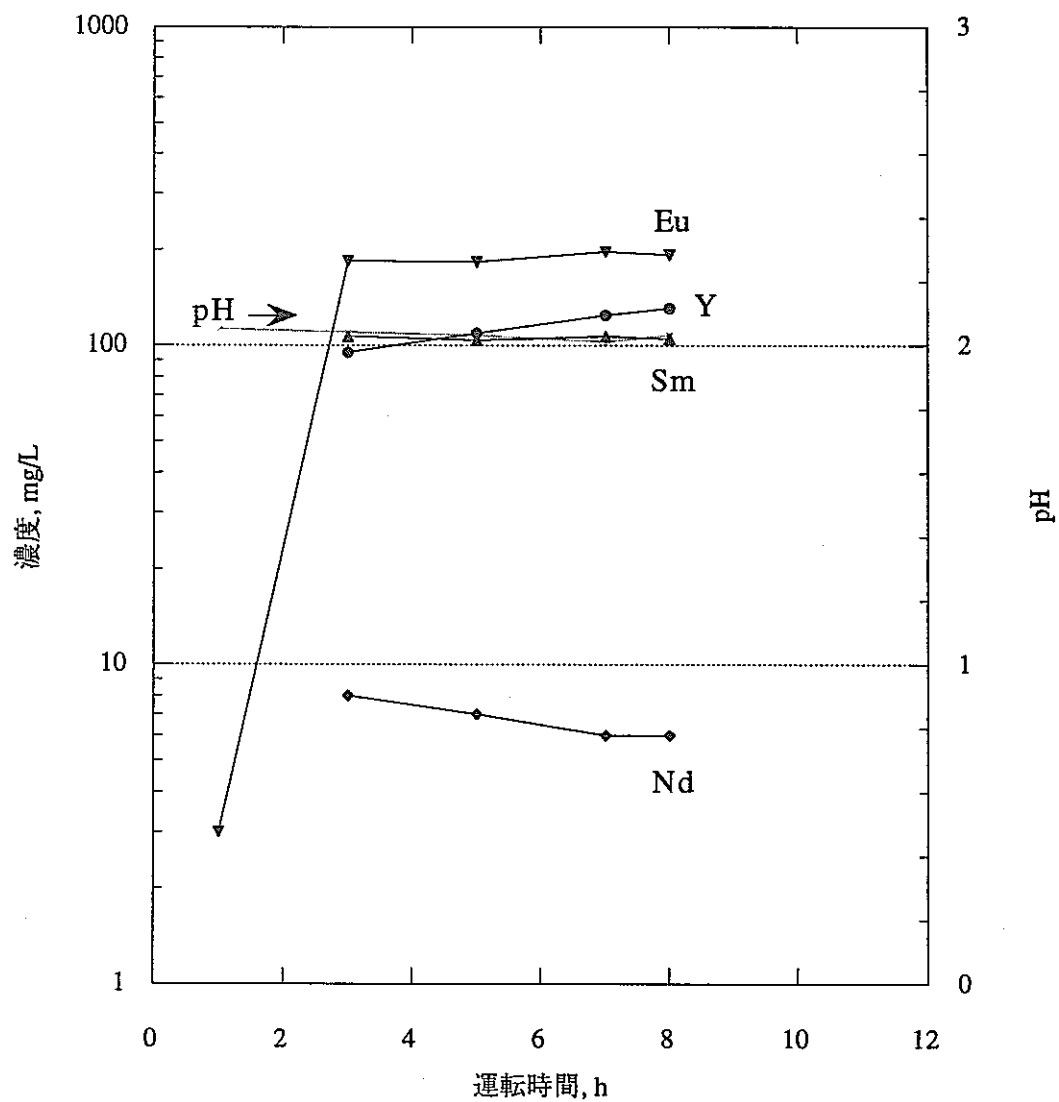


図 4-2(6). An(III) 製品中の各元素濃度の時間変化 (第 2 回ラン)

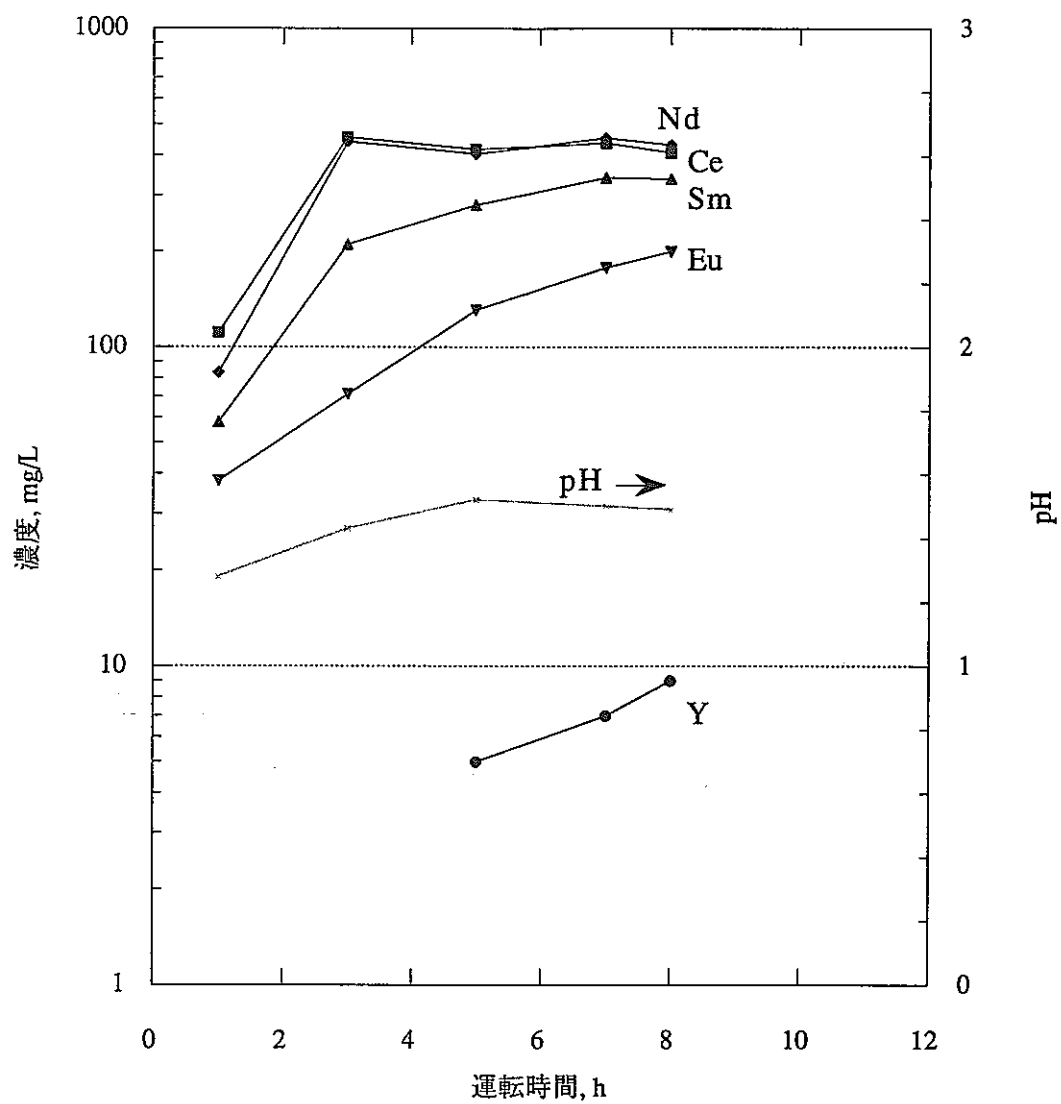


図 4-2(7). Ln 廃液中の各元素濃度の時間変化 (第 2 回ラン)

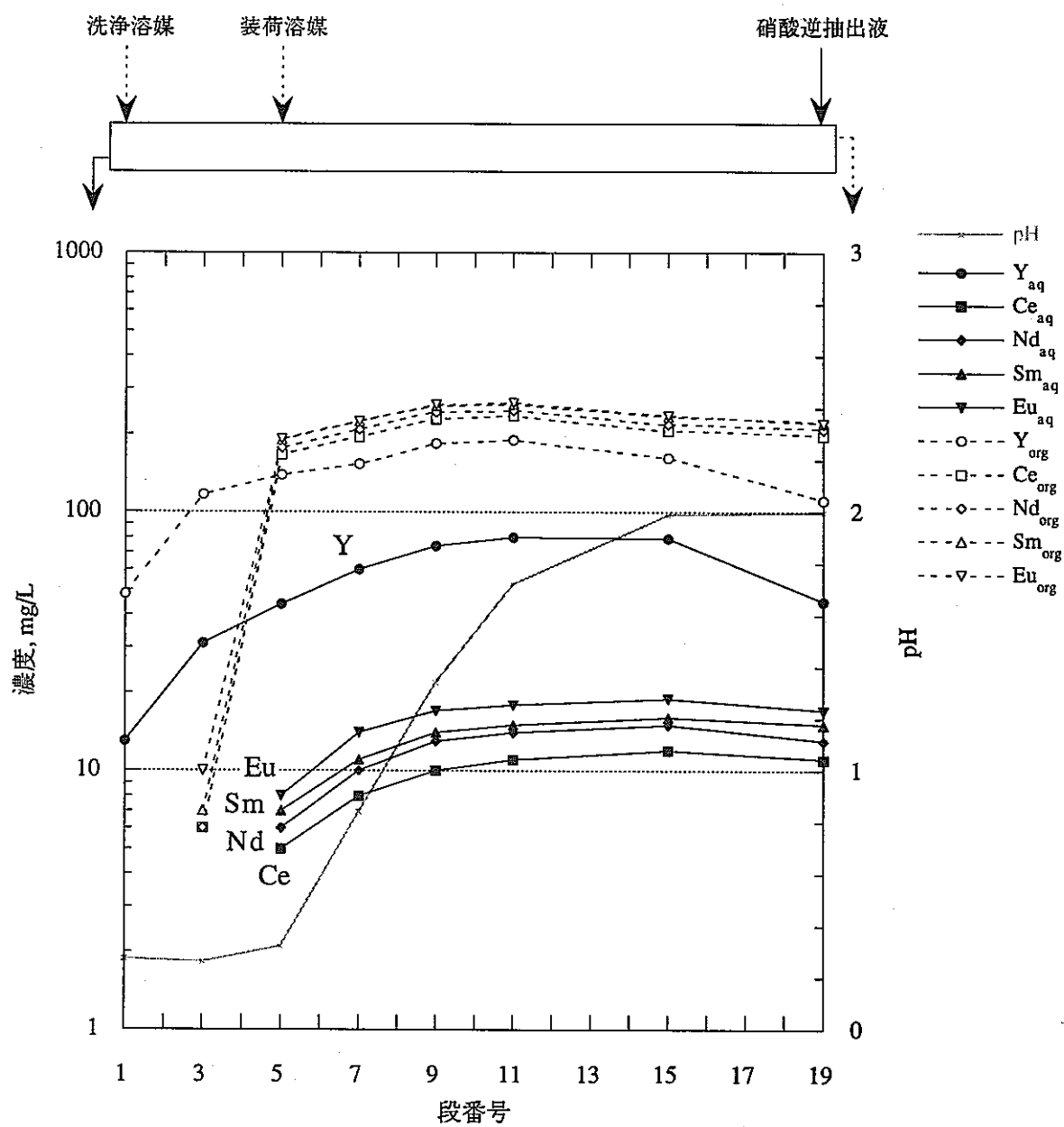


図 4-2(8). 硝酸逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル (第 2 回ラン)

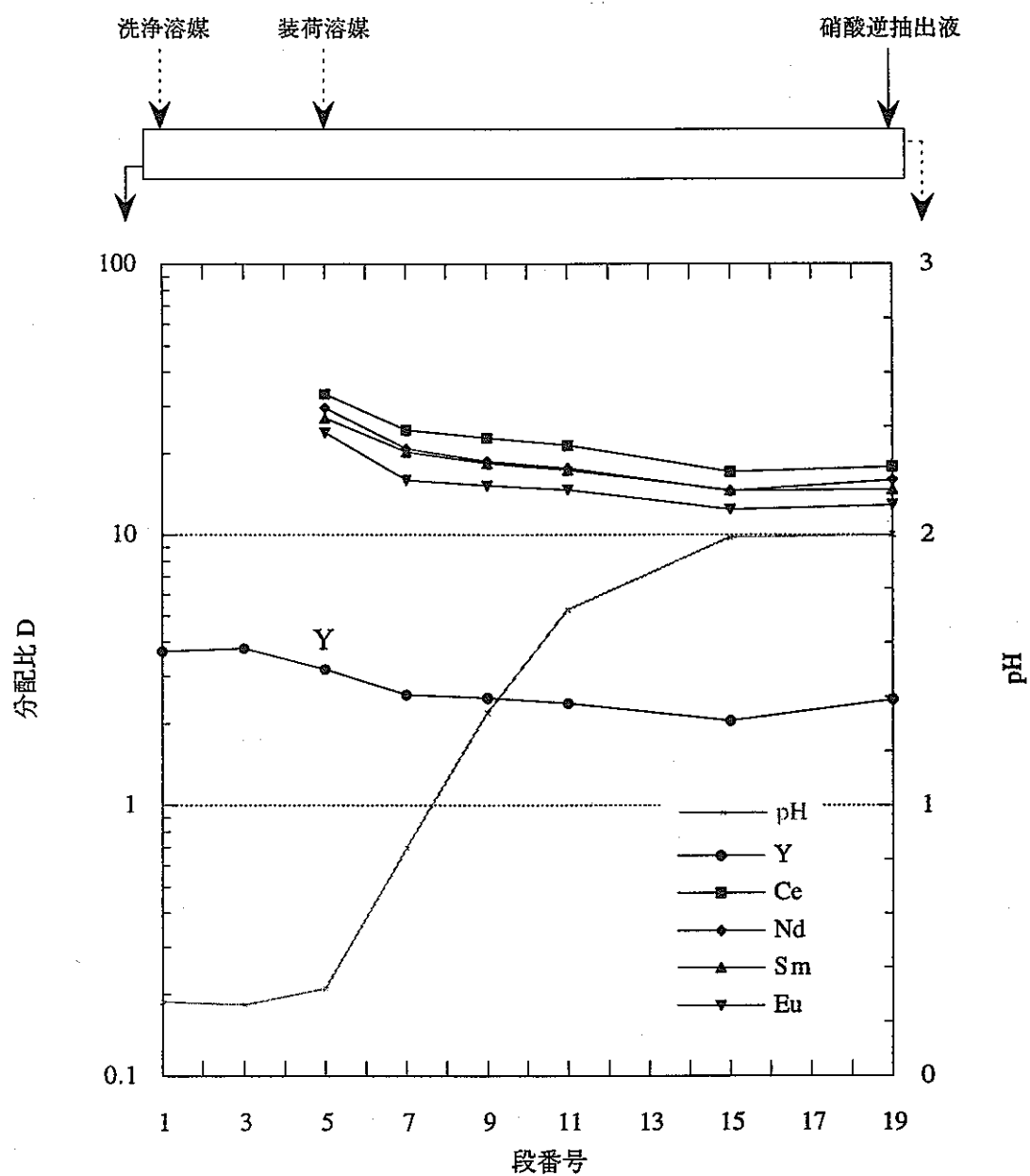


図 4-2(9). 硝酸逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第 2 回ラン)

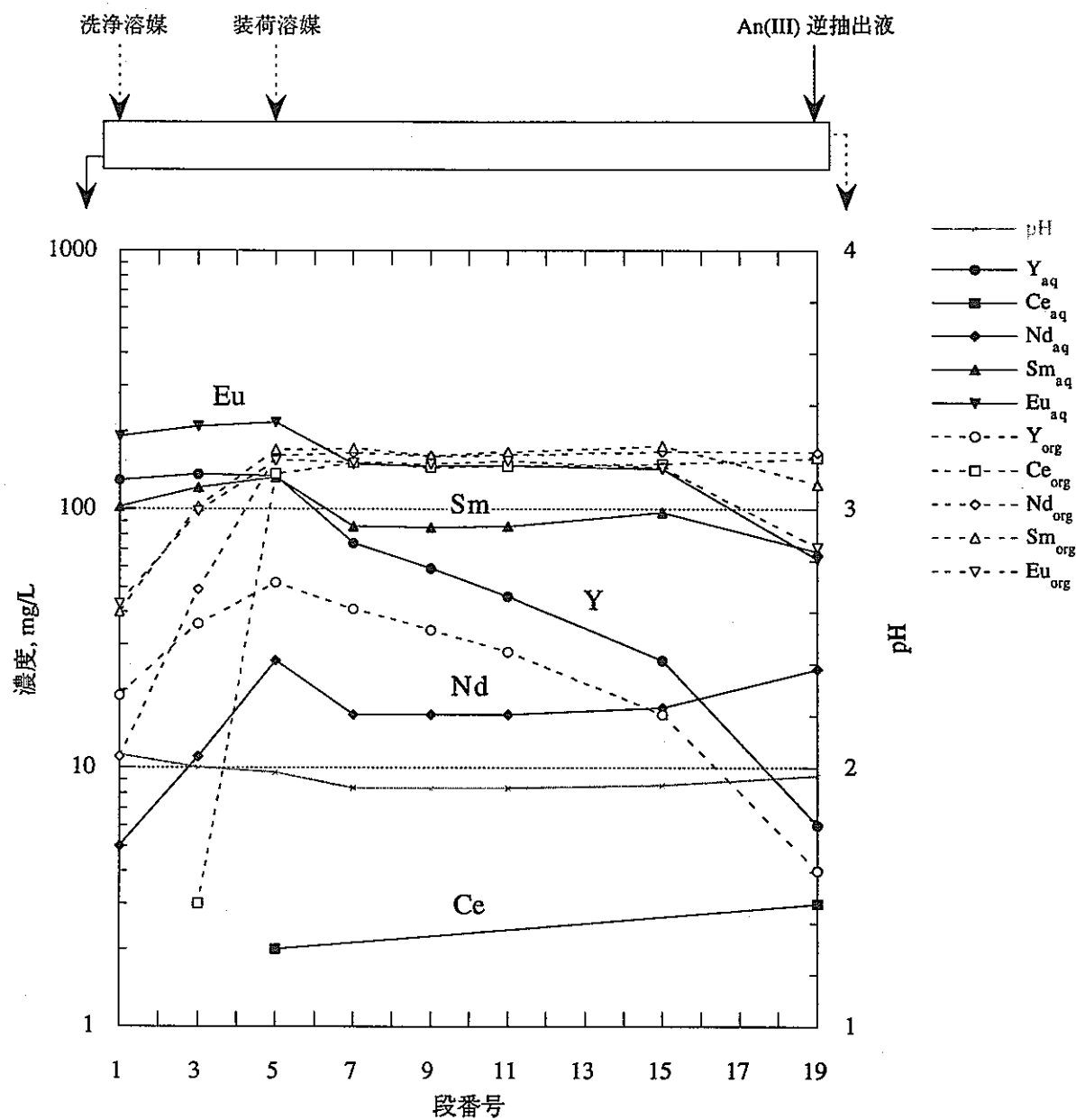


図 4-2(10). An(III) 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル (第 2 回ラン)

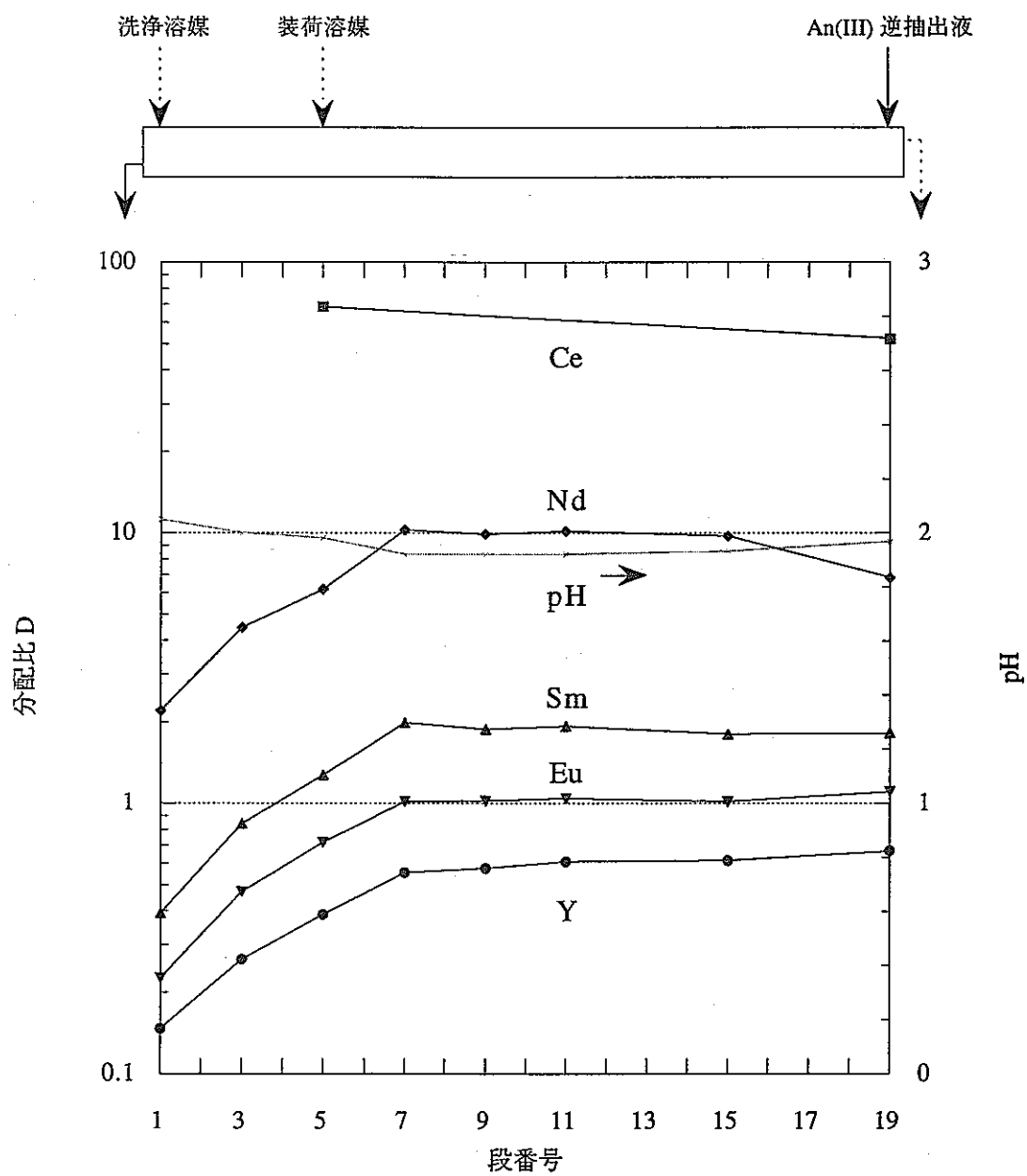


図 4-2(11). An(III) 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第 2 回ラン)

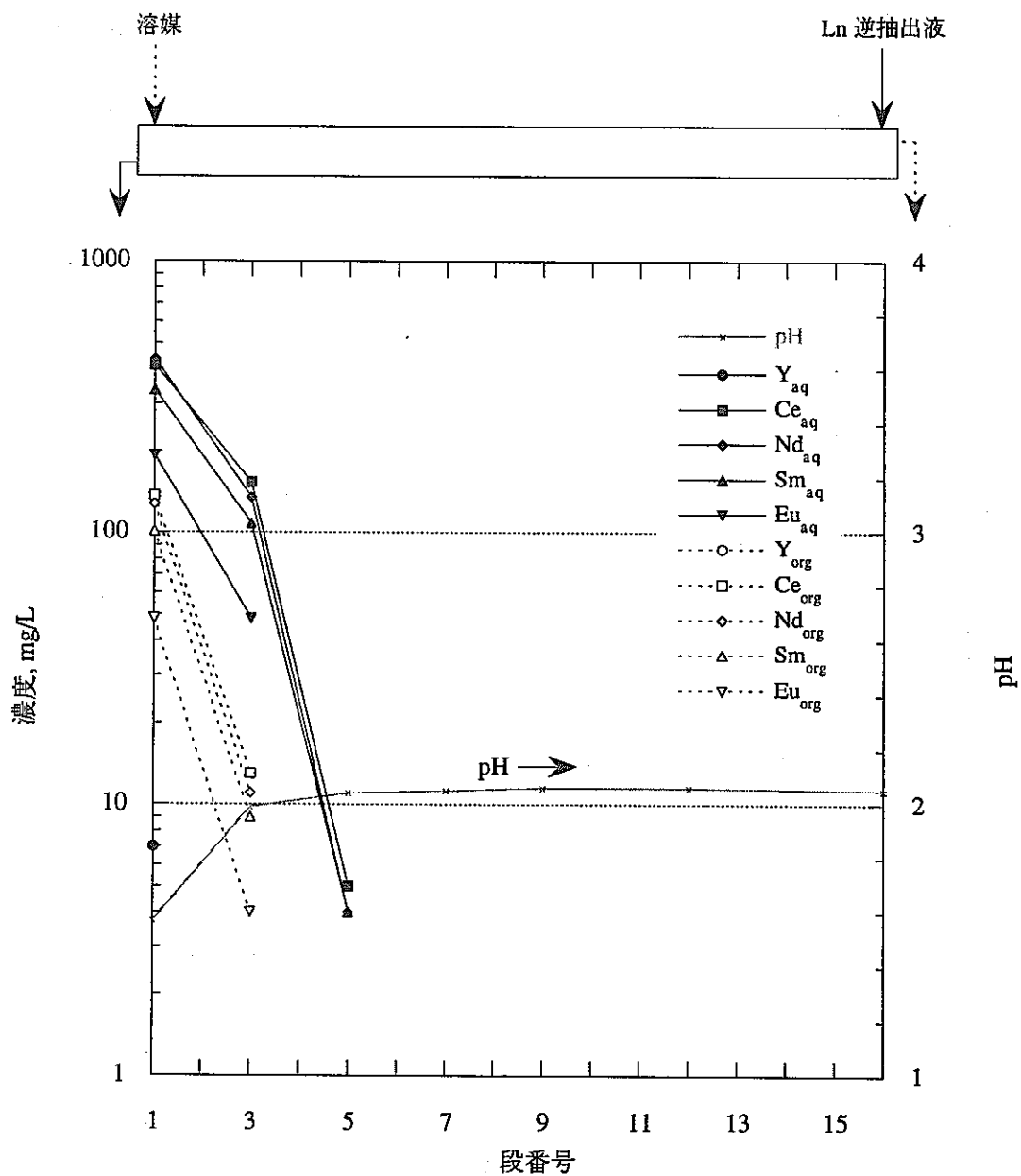


図 4-2(12). Ln 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル (第 2 回ラン)

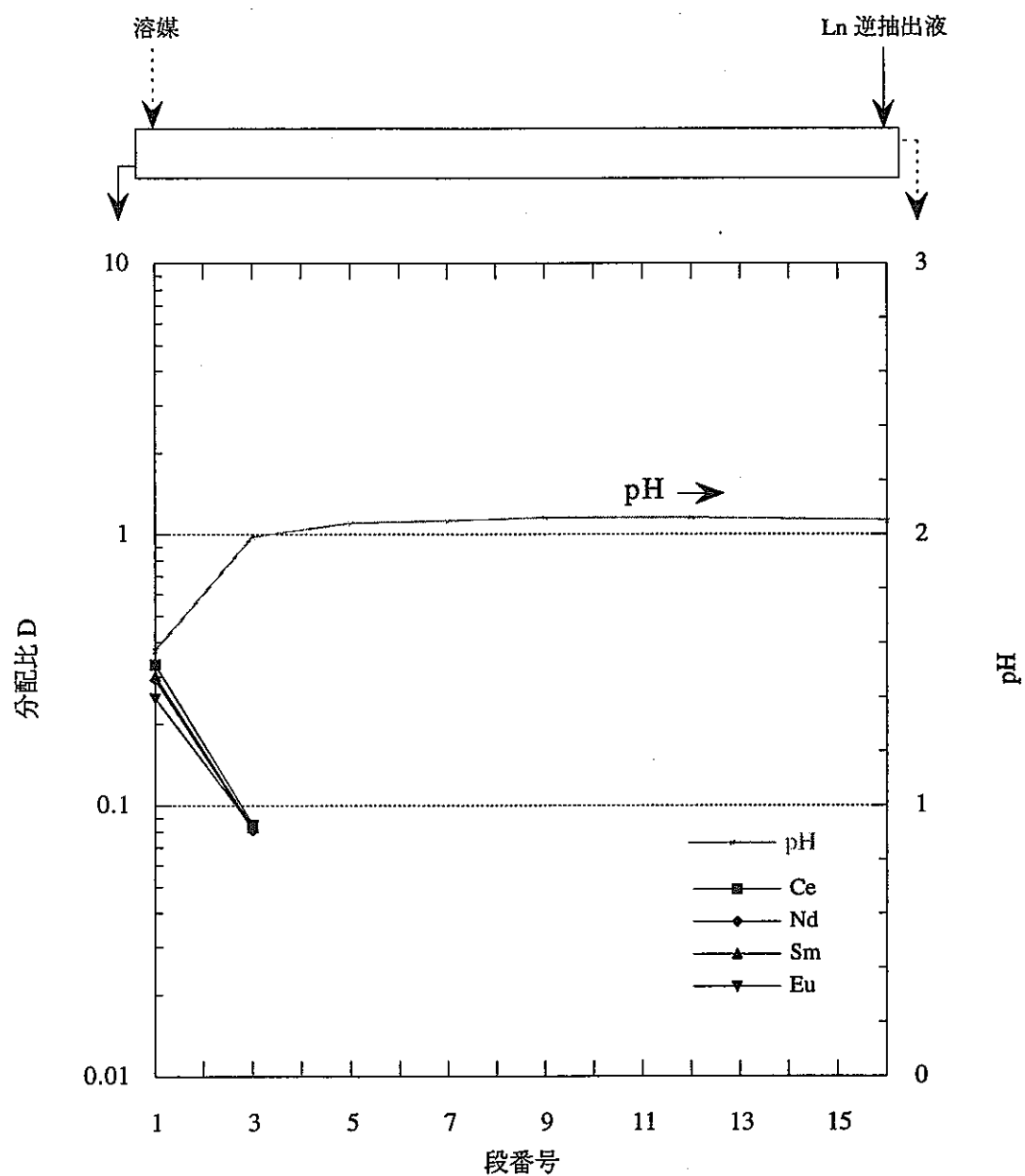


図 4-2(13). Ln 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第 2 回ラン)

4.1.3 第3回ラン

第3回ランの各採取試料の元素濃度の分析結果、及び分配比の計算結果を表 4-3(1)～(2) に示す。

(1) 工程内及び排出水溶液のpHの時間変化

本運転第3日目の pH 挙動変化を図 4-3(1) に示す。1 バンク各段の pH は、供給した 0.05 M DTPA - 1.5 M NaNO₃ 溶液の pH 2.01 に近い数値 (pH 1.8～2.0) を示し、大きな変動はなく、運転終了まで定常状態が継続していることが分かる。

2 バンク Ln 廃液の pH についても同様に、pH 1.6 付近で安定した数値を取り、定常状態にあることが分かる。

(2) 排出水溶液中の元素濃度の変化

An(III) 製品中の各元素濃度の時間変化 (図 4-3(2))

Y、Sm、Eu の濃度が高く (Y: ~200 mg/L、Sm: ~125 mg/L、Eu: ~260 mg/L)、Nd がわずかに検出 (~6 mg/L) されている。Ce は定量下限値未満であり、ほとんど逆抽出されていない。これは第2回ランでの傾向と一致する。pH は 1.9 付近で安定していた。

Ln 廃液中の各元素濃度の時間変化 (図 4-3(3))

Ce と Nd の濃度が高く (~750 mg/L)、次いで Sm、Eu (~550 mg/L) が見られる。Y の濃度は他の 4 元素に比べてかなり低く (~9 mg/L)、分離が良くなされている。第2回ランの運転では Ln 廃液中の金属濃度が定常状態に達するまでに運転開始から約 8 時間を要していたが、第3回ランでは 1 時間で定常状態に達している。第3回ランの試験条件では硝酸逆抽出工程がなく、第1、第2回ランに比べて工程が短いため、An(III) 逆抽出工程が定常に達するのが速かったものと思われる。

(3) 各工程内の元素の挙動

An(III) 逆抽出工程

An(III) 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイルを図 4-3(4) に示す。Y、Sm 及び Eu は低い段側で濃度が高く、水相へ移行していることが分かる。また、各 Ln 元素共に装荷溶媒の供給段から高い段番号側へと、溶媒中に残留していることが分かる。これと逆に、Y は高い段番号側へ向けて濃度が低下する (19 段の水相中濃度が <5 mg/L) ことから、水相への回収が良く行われている様子が分かる。工程内の An(III) 逆抽出液の pH 変化はほとんど見られず、pH 1.9 付近で安定している。第1回ラン、第2回ランに比べて pH は若干低くなっているが、第3回ランでは硝酸逆抽出工程を省いたため、供給した装荷溶媒の酸濃度が比較的に高いものであったことが要因であると考えられる。

An(III) 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイルを 図4-3(5) に示す。pH は 1.9 前後であるが、抽出器の中央付近で低下する傾向にあり、これに伴い分配比は中央部で最大値をとる。

Ln 逆抽出工程

Ln 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイルを 図 4-3(6) に示す。溶媒中に残留する元素は水相へ回収されたものと判断できる。また、低い段番号において pH が低下しており、溶媒中の硝酸は逆抽出されていると考えられる。

Ln 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイルを 図 4-3(7) に示す。各元素とも、分配比は pH の上昇と共に低下した。

(4) 物質収支

各排出液中の元素濃度の分析結果と供給流量から、物質収支を求めた。結果を表 4-3(3) に示す。供給液を 100 % として評価した。

- ・ Y の 9 割を An(III) 逆抽出工程にて回収し、Ln 廃液への損失は 1 % 程度であった。
- ・ Ce と Nd は 99 % 以上が Ln 廃液に移行した。
- ・ Sm は全体の 3 割が An(III) 製品に、7 割が Ln 廃液に移行した。
- ・ Eu は全体の 6 割が An(III) 製品に、4 割が Ln 廃液に移行した。

表 4-3(1) 第 3 回ランの分析結果

分類	試料番号	試料採取		液量, mL	pH	元素濃度, ppm *				
		バンク-段	時間			Y	Ce	Ni	Sm	Eu
装荷溶媒 0.003M	LN11-SOUKA	—	—	100	—	208	387	386	434	432
	LN11-SOUKA (計算値)	—	—	—	—	267	420	433	451	456
DTPA/NaNO ₃ 溶液	LN11-DTPA	—	—	100	2.02	—	—	—	—	—
An(III)製品 0.004M	LN11-A-1H	1-out	1h	30	1.98	215	<1.4	5.5	106	240
	LN11-A-2H	1-out	2h	30	1.97	187	<1.4	4.7	109	240
	LN11-A-4H	1-out	4h	30	1.97	192	<1.4	3.8	106	235
	LN11-A-6H	1-out	6h	30	1.96	196	<1.4	4.8	118	251
	LN11-A-9H	1-out	9h	30	1.95	195	<1.4	5.7	125	261
Ln廃液	LN11-B-1H	2-out	1h	30	1.63	3.1	711	633	453	276
	LN11-B-2H	2-out	2h	30	1.52	6.9	723	706	523	323
	LN11-B-4H	2-out	4h	30	1.53	8.5	703	697	563	368
	LN11-B-6H	2-out	6h	30	1.51	8.8	709	744	562	362
	LN11-B-9H	2-out	9h	30	1.52	5.6	694	713	521	308
工程内サンプル	LN11-1B1A	1-1	—	9.5	1.95	206	<2.8	3.7	119	270
	LN11-1B3A	1-3	—	10	1.9	218	<2.8	9.9	147	300
	LN11-1B5A	1-5	—	9	1.87	224	<2.8	28	167	321
	LN11-1B7A	1-7	—	9.5	1.83	141	<2.8	22	122	253
	LN11-1B9A	1-9	—	9	1.83	116	<2.8	23	131	274
	LN11-1B12A	1-12	—	11	1.85	74	<2.8	24	151	316
	LN11-1B15A	1-15	—	9.5	1.85	40	<2.8	29	175	331
	LN11-1B19A	1-19	—	9.5	1.96	4.4	4.9	50	159	151
	LN11-1B1O	1-1	—	9.5	—	56	2.3	21	99	134
	LN11-1B3O	1-3	—	8.8	—	110	8.1	94	238	292
	LN11-1B5O	1-5	—	10.5	—	132	316	363	328	388
	LN11-1B7O	1-7	—	10.5	—	112	330	357	344	413
	LN11-1B9O	1-9	—	10.5	—	87	328	362	353	434
	LN11-1B12O	1-12	—	9.5	—	60	374	410	410	516
	LN11-1B15O	1-15	—	10	—	25	330	372	398	430
	LN11-1B19O	1-19	—	10.8	—	<0.095	334	335	214	139
	LN11-2B1A	2-1	—	7	1.52	3.9	623	631	461	295
	LN11-2B2A	2-2	—	10	1.83	<0.095	726	636	469	252
	LN11-2B3A	2-3	—	10	1.97	<0.095	474	375	288	132
	LN11-2B1O	2-1	—	11	—	<0.095	443	380	277	145
	LN11-2B2O	2-2	—	11	—	<0.095	250	194	143	62
	LN11-2B3O	2-3	—	11	—	<0.095	70	51	38	13

* 符号“<”に続く数値は定量下限値を示す（分析値は定量下限未満）。

表4-3(2) 第3回ランでの分配比

バンク-段	Y	Ce	Nd	Sm	Eu
1-1	0.27	>0.80	5.8	0.83	0.50
1-3	0.51	>2.8	9.5	1.6	0.97
1-5	0.59	>111	13	2.0	1.2
1-7	0.80	>116	16	2.8	1.6
1-9	0.75	>116	16	2.7	1.6
1-12	0.82	>132	17	2.7	1.6
1-15	0.63	>116	13	2.3	1.3
1-19	<0.02	68	6.7	1.4	0.92
2-1	<0.02	0.71	0.60	0.60	0.49
2-2	—	0.34	0.30	0.30	0.24
2-3	—	0.15	0.14	0.13	0.10

* 符号 “<, >” に続く数値は定量下限値を計算に含む。

表4-3(3) 第3回ランの物質収支

	Y	Ce	Nd	Sm	Eu
装荷溶媒	100	100	100	100	100
An(III) 製品	91	<0.68	0.87	25	58
Ln 廃液	1.2	99	101	65	42
計	92	99	102	90	100

単位：%

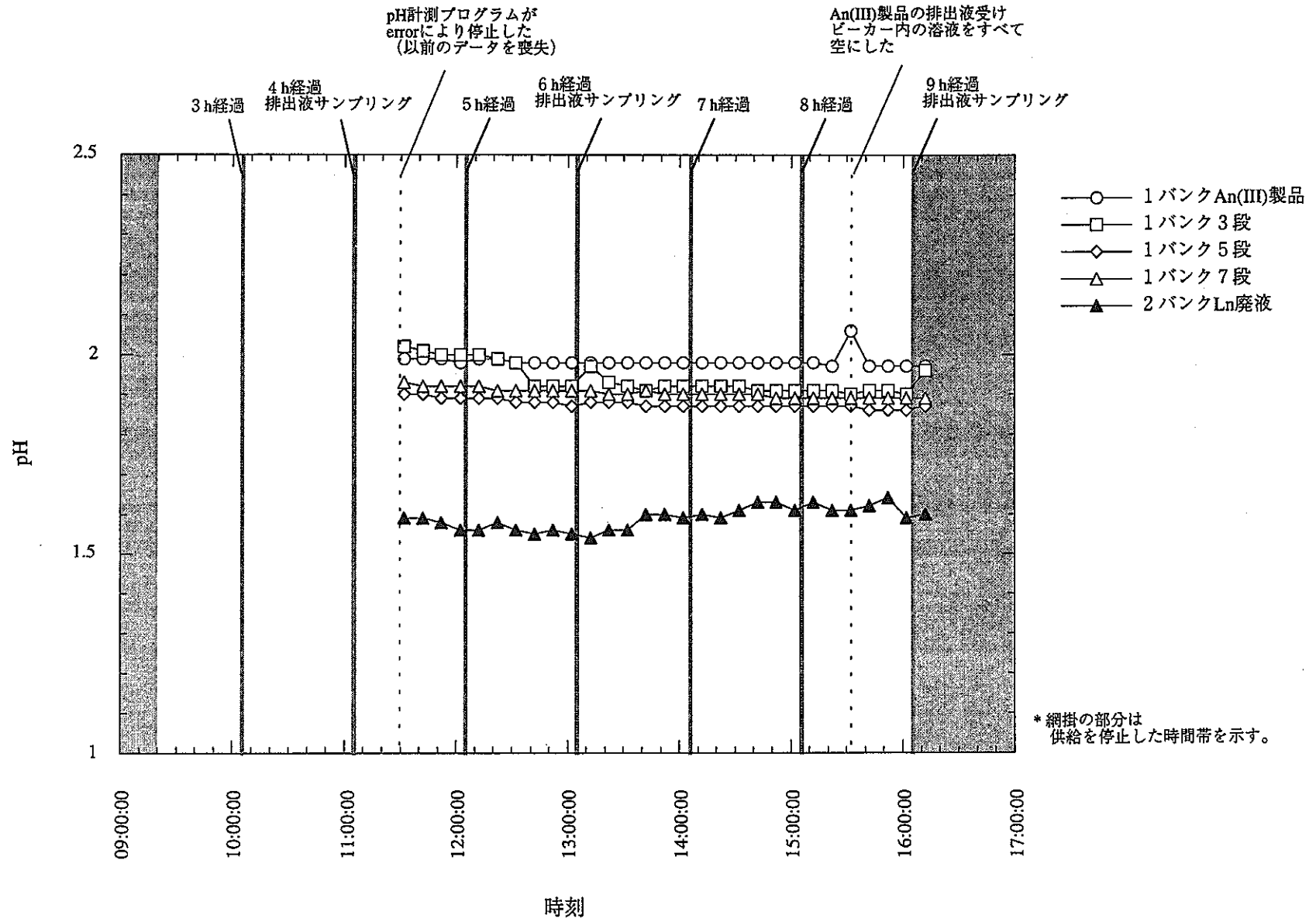


図 4-3(1). 第 3 回ランでの工程内の pH の変化 (本運転 第 3 日目)

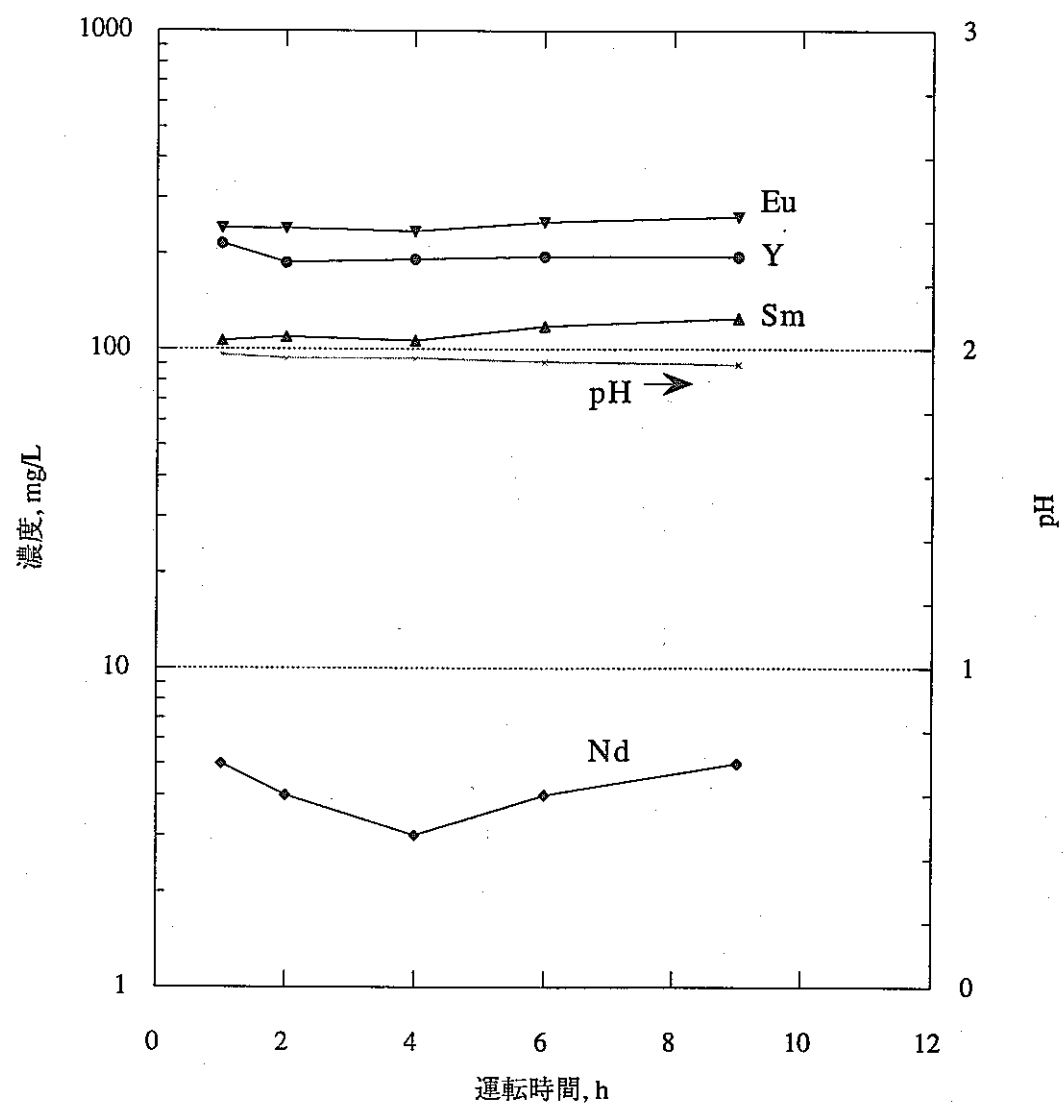


図 4-3(2). An(III) 製品中の各元素濃度の時間変化 (第 3 回ラン)

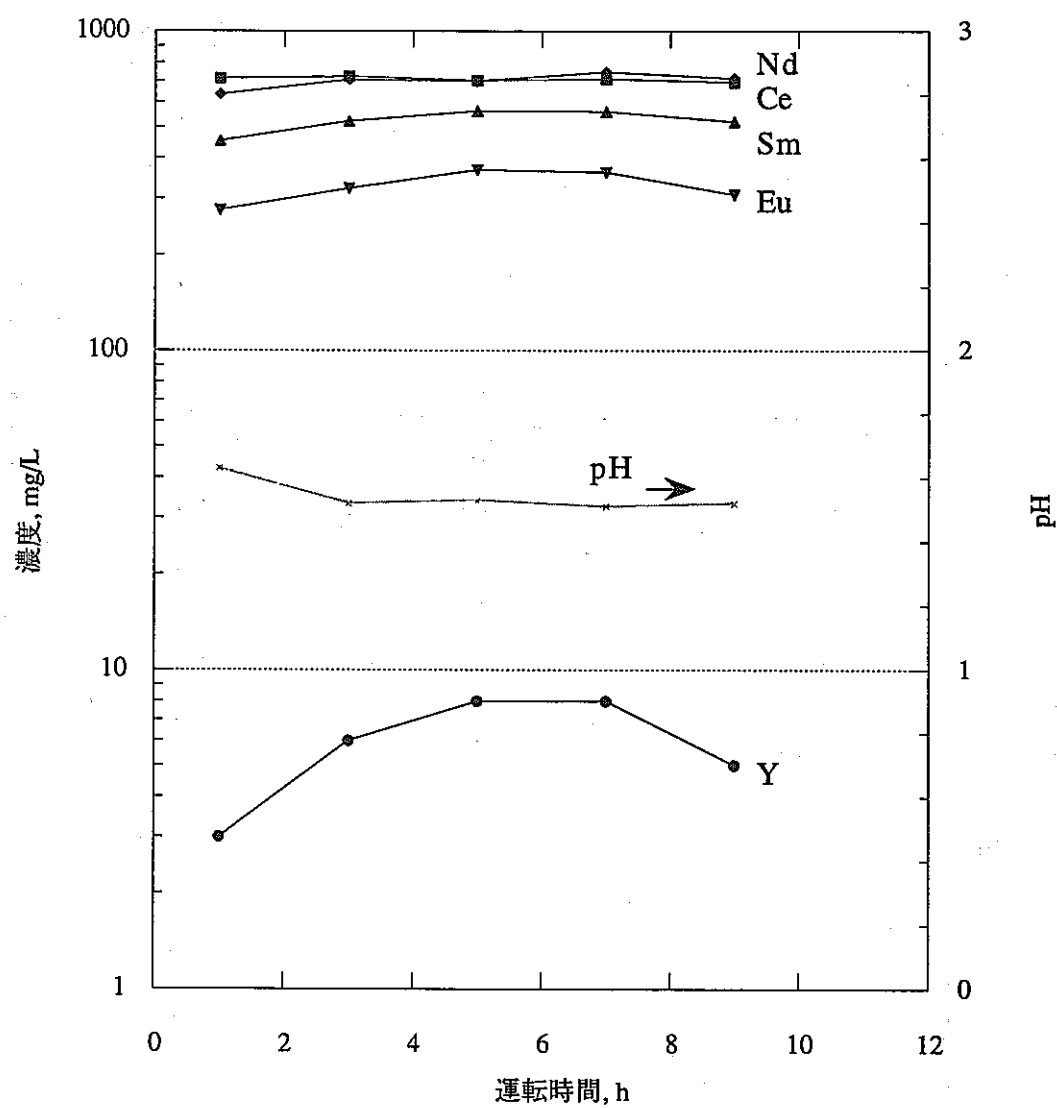


図 4-3(3). Ln 廃液中の各元素濃度の時間変化 (第 3 回ラン)

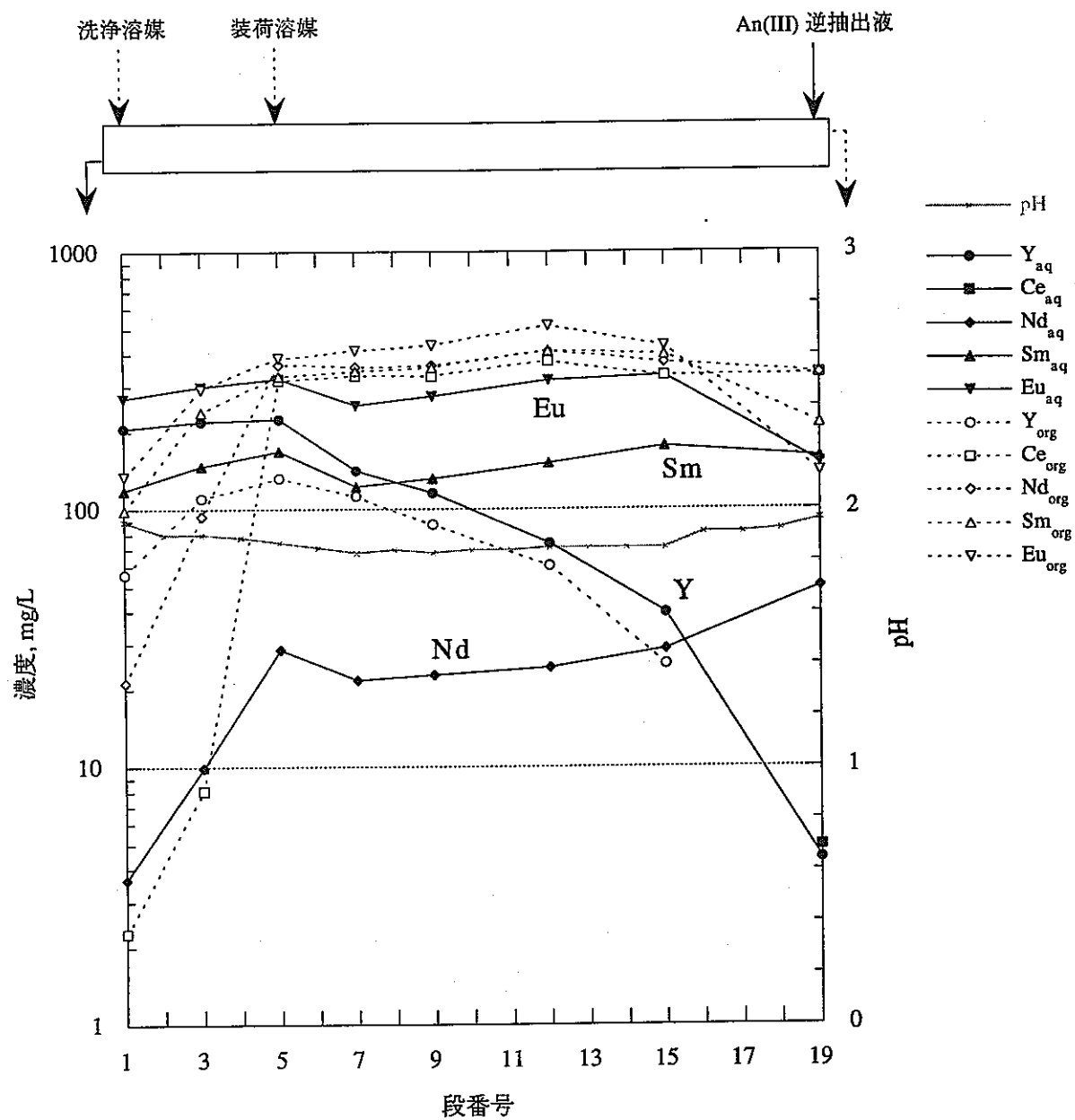


図 4-3(4). An(III) 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル (第 3 回ラン)

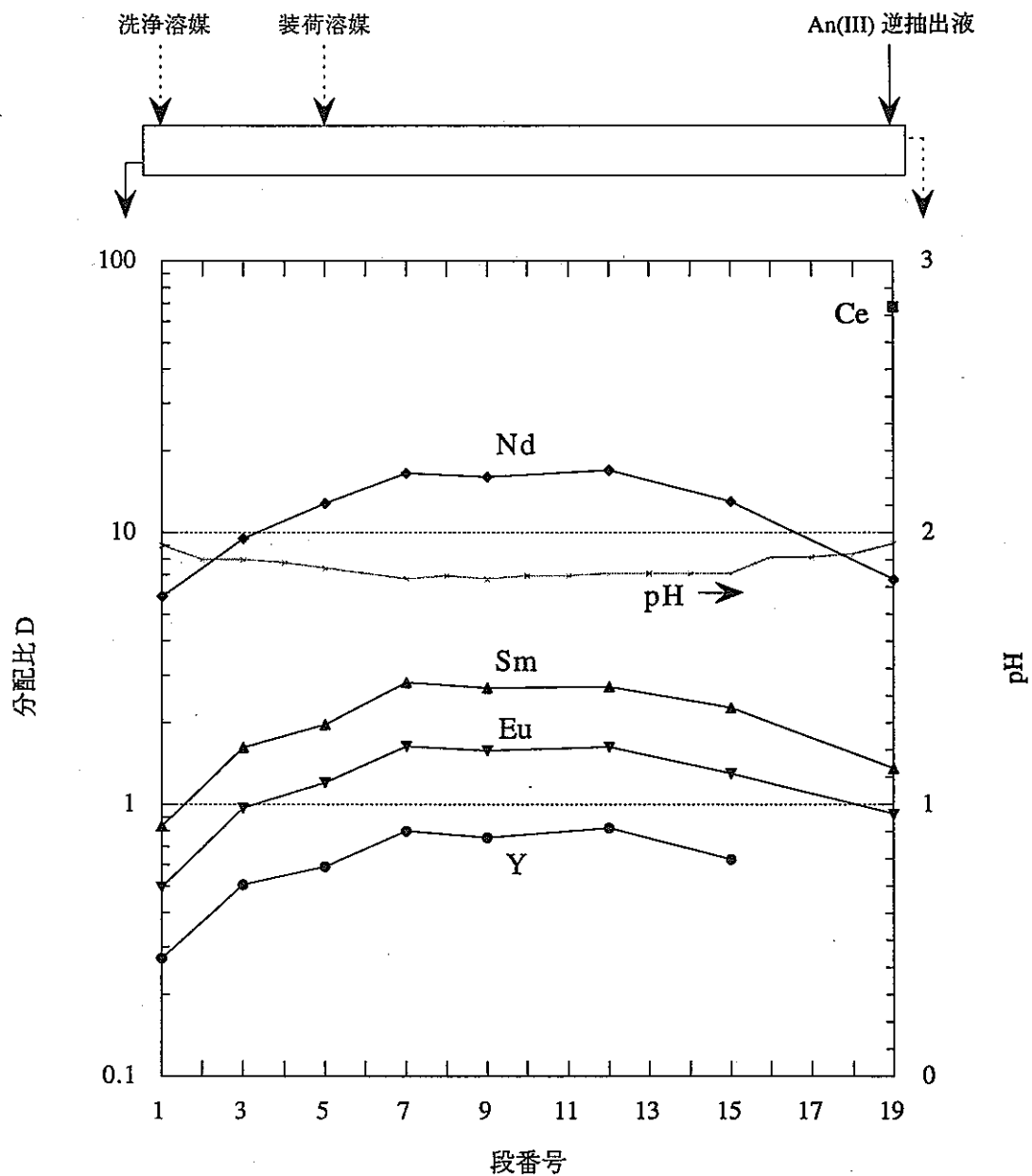


図 4-3(5). An(III) 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第 3 回ラン)

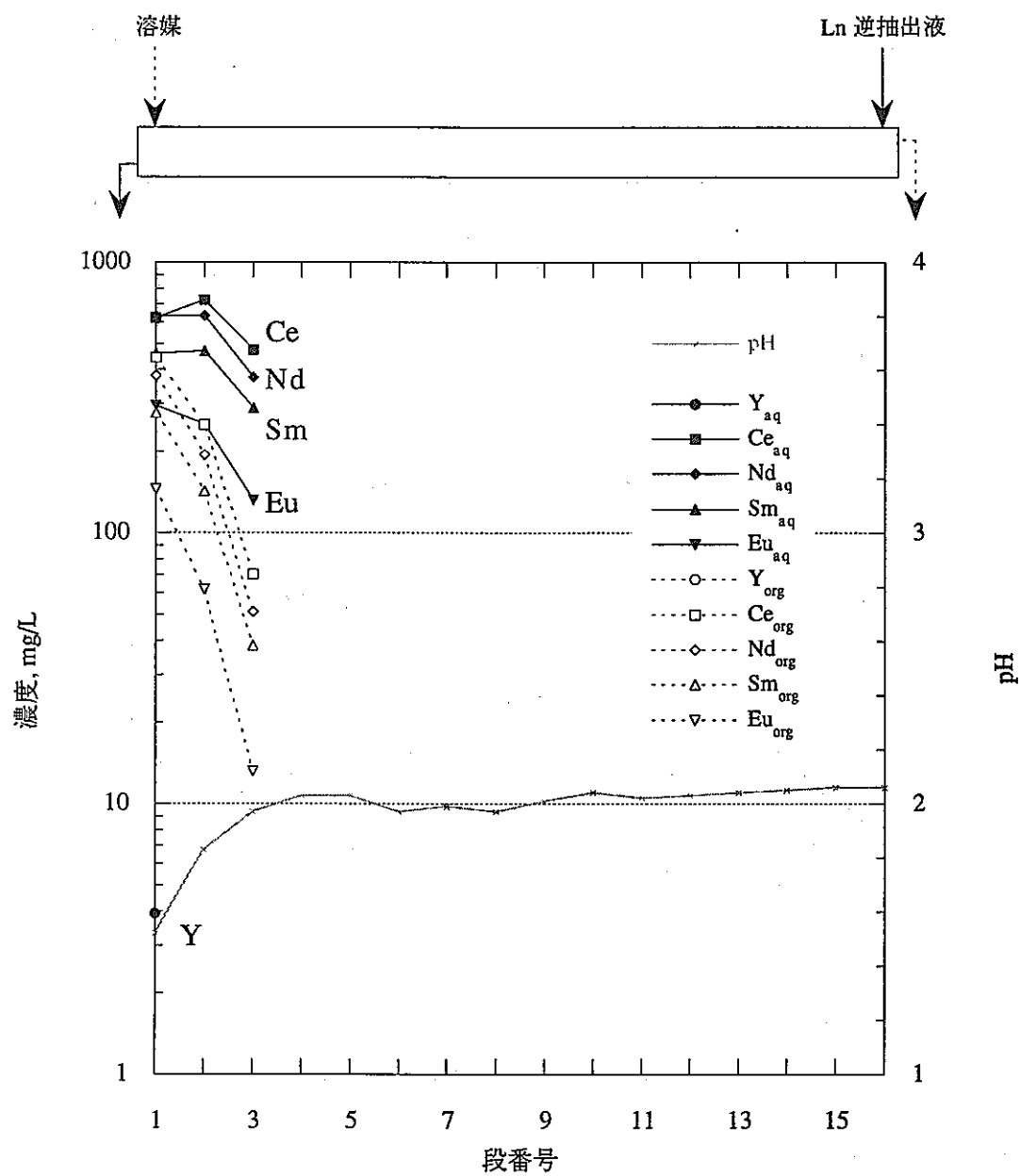


図 4-3(6). Ln 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル (第 3 回ラン)

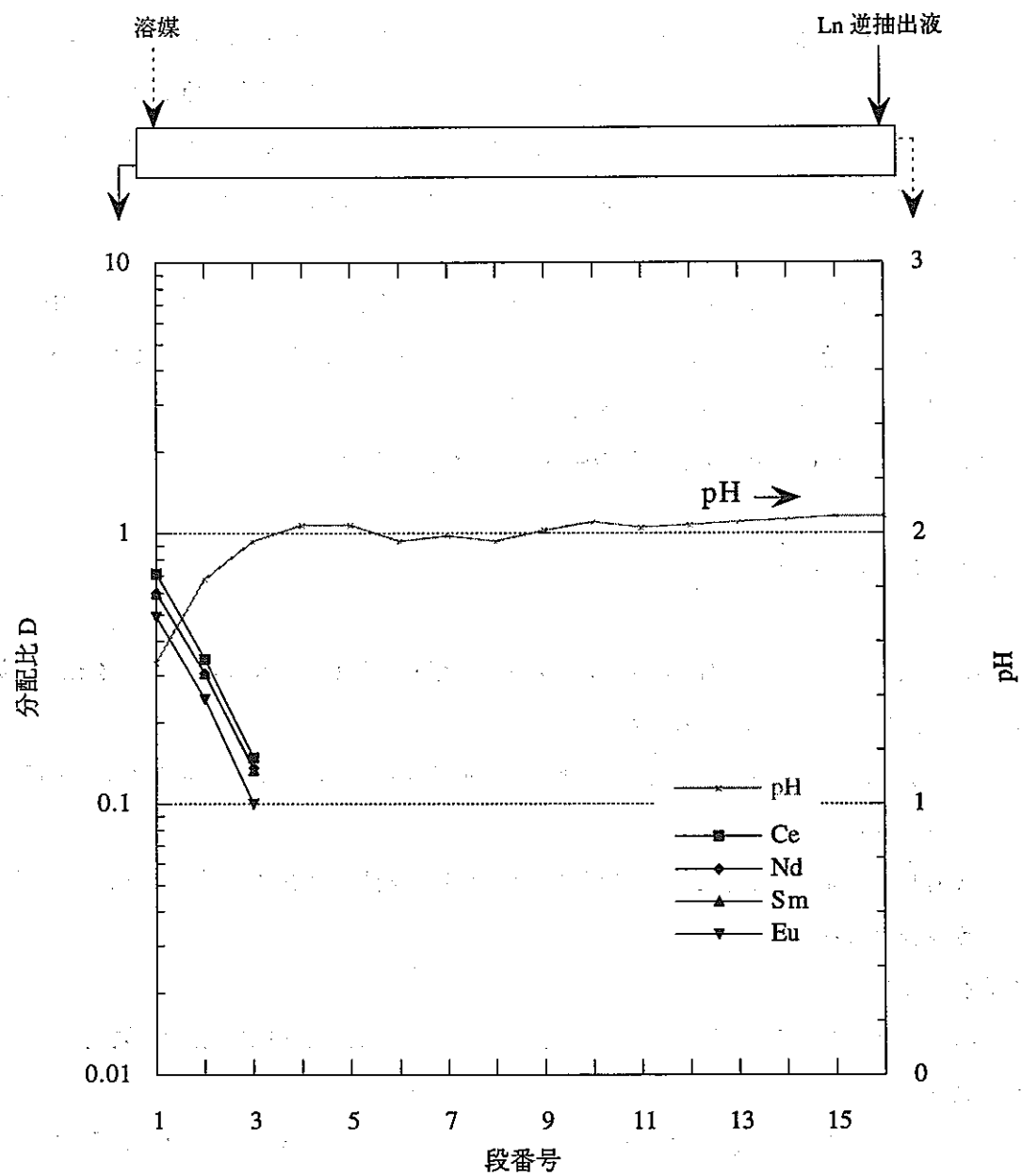


図 4-3(7). Ln 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第 3 回ラン)

4.1.4 除染係数

装荷溶媒及び An(III) 製品の元素濃度の分析結果から、Y についてランタニドの除染係数 DF_{LwY} を求めた。結果を表 4-3(4) に示す。

第 1 回ランでは、Y のほとんどが硝酸廃液に移行したため、除染係数 DF_{LwY} は非常に小さい数値となった。この結果からは、各ランを相互に比較できない。このため、第 1 回及び第 2 回ランについては、An(III) 逆抽出工程に供給した溶媒（値としては硝酸逆抽出工程の 19 段有機相を用いた）及び An(III) 製品の元素濃度の分析結果を用い、An(III) 逆抽出工程での除染係数 DF_{LwY} を求めることとした。結果を表 4-3(5) に示す。

- ・各ラン共に、Ce、Nd については良く除染することができた。Ce については、An(III) 製品中の濃度分析値が定量下限値未満であったため、真の除染係数はこの結果よりも大きい。Sm、Eu については、その一部が An(III) 製品中に混入した。
- ・第 3 回ランにおいて最も大きい除染係数 DF_{LwY} が得られた。

4.1.5 操作条件についてのまとめ

硝酸逆抽出工程

硝酸逆抽出液として 0.3 M HAN 溶液 (pH 2.0) を使用すると Ce、Nd、Sm、Eu は有機相に保持されたが、Y が逆抽出される結果となった。

- ・0.3 M HAN 溶液 (pH 2.0) を逆抽出液として使用可能である（このとき Y のみは硝酸とともに逆抽出される）。
- ・An(III) の模擬物質として Y を使用する場合には、硝酸逆抽出液には 0.5 M HAN 溶液 (pH 2.0) が適当である。

An(III) 逆抽出工程

An(III)/Ln の分離挙動に影響を与える因子として DTPA 濃度 [DTPA]、塩析剤濃度 $[\text{NaNO}_3]$ 、pH、温度、流量比 (O/A 比) がある。

- ・本試験の操作条件は、[DTPA]=0.05 M、 $[\text{NaNO}_3]$ =1.5、2.0 M、pH 2.0、室温、O/A 比=1.0、1.33 である。
- ・ $[\text{NaNO}_3]$ と流量比を変えることにより、An(III) 回収率を向上することができた。
- ・An(III) 回収率は目標値 (> 99.9 %) が得られていないが、操作条件をさらに最適化していくことにより達成は可能であると考ええる。

第 1 回から第 3 回ランの工程内の pH プロファイルを図 4-3(8) に示す。

- ・工程内の pH プロファイルは絶対値に上下はあるが、各ランで同様の挙動を示した。

表 4-3(4) 試験フローシート全体での除染係数 $DF_{Lr/Y}$

	Ce	Nd	Sm	Eu
第1回ラン	>0.79	0.13	0.008	0.004
第2回ラン	>100	35	2.1	1.2
第3回ラン	>130	100	3.6	1.6

表 4-3(5) An(III) 逆抽出工程での除染係数 $DF_{Lr/Y}$

	Ce	Nd	Sm	Eu
第1回ラン	>160	31	1.3	0.8
第2回ラン	>110	41	2.5	1.3
第3回ラン	>130	100	3.6	1.6

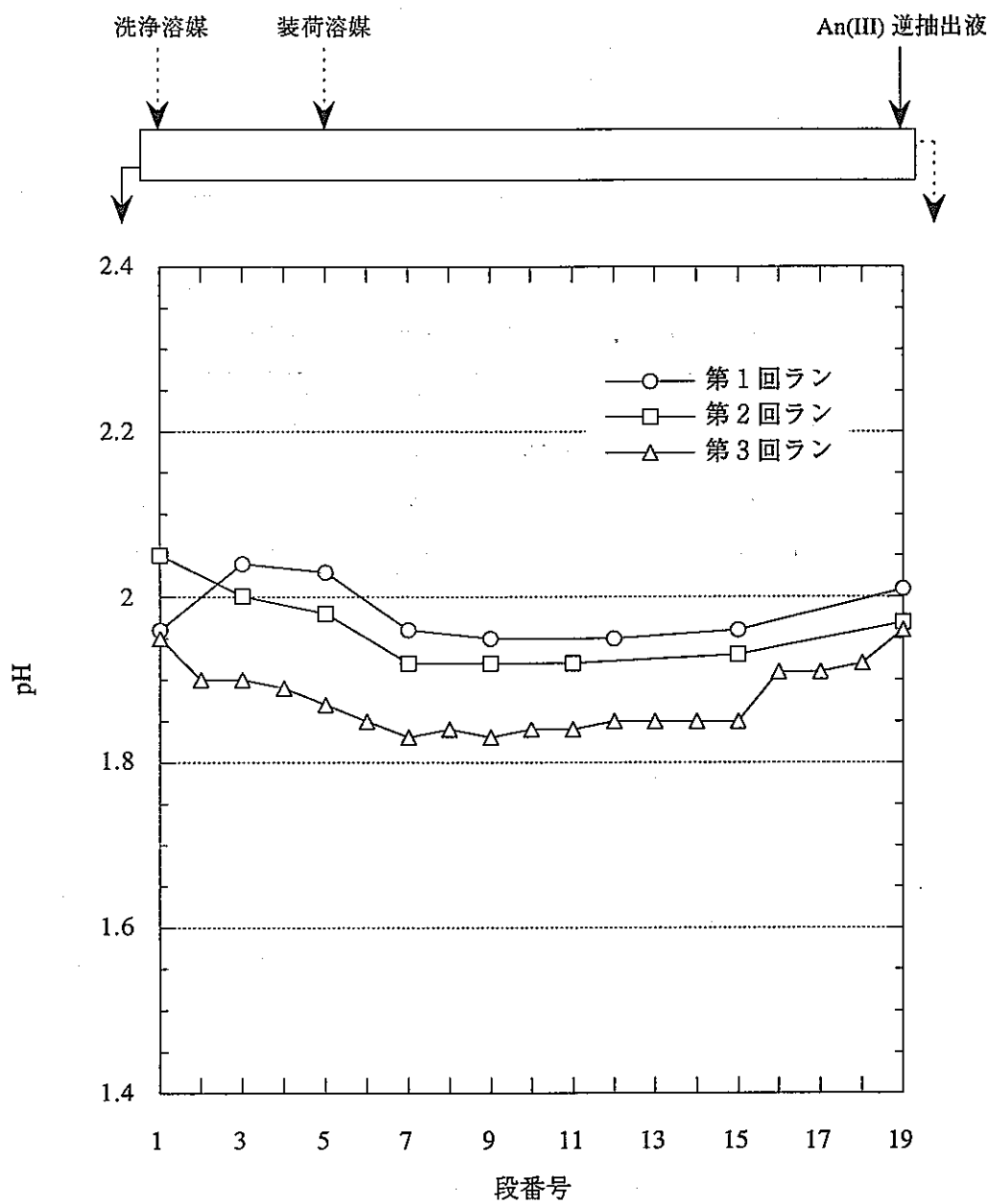


図 4-3(8). An(III) 逆抽出工程における pH のプロファイル (第1、第2、第3回ラン)

4.2 三価アクチニド製品からの抽出を目的とした試験（第4回ラン）

第4回ランの各採取試料の元素濃度の分析結果、及び分配比の計算結果を表4-4(1)～(2)に示す。供給液中にはわずかにCeとNdが含まれるが、Y、Sm及びEuについてのみ分析を行った。

(1) 工程内のpHの時間変化

本運転時のpHの変化を図4-4(1)に示す。1バンク19段のpHは、供給した0.3M HAN溶液のpHである2.01に近い数値を示し、大きな変動はない。一方、1バンク13段のpHは運転初期状態のpH2から、9段目に供給したAn(III)製品のpH1.01に近づくような変動が見られる。運転開始より6時間を経過したところでpH1.1付近の数値を示し、わずかながらさらに減少する傾向にあった。

(2) 排出水溶液中の元素濃度の変化

廃液中の各元素濃度の時間変化（図4-4(2)）

廃液中からはY、Sm及びEuのいずれもほとんど検出されず、十分な抽出が行われている。pH値は1.1付近で安定している。

製品中の各元素濃度の時間変化（図4-4(3)）

運転開始から約4時間でSmとEuの濃度がほぼ一定となり（Sm：460 mg/L、Eu：1000 mg/L）、定常に達している。Yの濃度は6時間を経過してなお上昇する傾向にあった（Y：> 670 mg/L）。Yの分配比が他の2元素に比べて低いことが、定常に達するまでに時間を要している原因と思われる。

(3) 各工程内の元素の挙動

抽出工程

抽出工程における各元素の濃度及びpHのプロファイルを図4-4(4)に示す。各元素ともAn(III)製品の供給段から低い段番号側では検出されず、有機相へ移行していることが分かる。An(III)製品供給段から高い段番号側にかけての水相の濃度に注目すると、Yについては山なりとなる濃度分布となっている。SmとEuについてはわずかに上昇する傾向を示している。これは、バンク内のpHの上昇に相関して分配比が低下したためと考えられる。

また、計算により求めた工程内のpHプロファイルを図中に破線にて示した。実測したpH値は、抽出部では計算値と良く一致したが、洗浄部では計算値に比べて高くなる結果となった。要因として、所定の値に比べて硝酸逆抽出液の流量が高かったこと、[HAN]が低かったことが考えられる。

抽出工程における各元素の分配比及びpHのプロファイルを図4-4(5)に示す。SmやEuに比べ、Yの分配比が低い結果となっている。本試験の系（CMPO-TBP/HNO₃系）において、AmやCmの分配比はSmやEuと近い値を取るため、十分にAn(III)の回収は行われるものと判断される。また、

各元素とも An(III) 製品の供給段から高い段番号側にかけて分配比はわずかに低下する傾向にある。

逆抽出工程

逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイルを図 4-4(6) に示す。溶媒中に残留するすべての元素は低下する傾向を示し、水相への回収が行われたものと判断できる。また、低い段において pH が低下しており、溶媒中の硝酸は逆抽出されている。

逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイルを図 4-4(7) に示す。各元素とも、pH の上昇に伴い分配比は低下した。

(4) 物質収支

各排出液中の元素濃度の分析結果と供給流量から、物質収支を求めた。結果を表 4-4(3) に示す。供給液を 100 % として評価した。

- ・逆抽出工程にて Y の約 100 %、Sm の約 87 %、Eu の約 96 % を回収し、廃液への損失は 1 % を大きく下回る良好な結果であった。

表 4-4(1) 第 4 回ランの分析結果

分類	試料番号	試料採取		液量, mL	pH	元素濃度, ppm *		
		バンク-段	時間			Y	Sm	Eu
An(III) 製品	LN12-An(III)	—	—	100	1.01	197	111	254
HAN 溶液	LN12-HAN	—	—	100	2.01	—	—	—
廃液	LN12-A-1H	1-out	1 h	30	1.28	<0.047	0.27	<0.18
	LN12-A-2H	1-out	2 h	30	1.18	<0.047	<0.21	<0.18
	LN12-A-4H	1-out	4 h	30	1.1	<0.047	<0.21	<0.18
	LN12-A-6H	1-out	6 h	30	1.08	<0.047	<0.21	<0.18
製品	LN12-B-1H	2-out	1 h	30	1.89	<0.047	3.4	1.6
	LN12-B-2H	2-out	2 h	30	1.82	35	102	215
	LN12-B-4H	2-out	4 h	30	1.8	441	411	928
	LN12-B-6H	2-out	6 h	30	1.8	677	460	1024
工程内試料	LN12-1B4A	1-4	—	10	0.87	<0.094	<2.1	<0.35
	LN12-1B6A	1-6	—	10	0.86	<0.094	<2.1	<0.35
	LN12-1B8A	1-8	—	10.5	0.84	<0.094	<2.1	<0.35
	LN12-1B9A	1-9	—	8.5	0.85	16	<2.1	<0.35
	LN12-1B11A	1-11	—	9.5	0.87	297	13	34
	LN12-1B13A	1-13	—	9.5	1.16	386	16	44
	LN12-1B16A	1-16	—	8.5	1.59	423	19	52
	LN12-1B19A	1-19	—	9	1.95	254	20	53
	LN12-1B4O	1-4	—	10	—	—	<2.1	<0.35
	LN12-1B6O	1-6	—	10	—	—	<2.1	<0.35
	LN12-1B8O	1-8	—	9	—	62	8.0	17
	LN12-1B9O	1-9	—	11	—	455	184	435
	LN12-1B11O	1-11	—	11	—	525	195	467
	LN12-1B13O	1-13	—	11	—	536	196	460
	LN12-1B16O	1-16	—	13	—	509	199	467
	LN12-1B19O	1-19	—	12	—	325	203	477
	LN12-2B1A	2-1	—	12.5	1.85	799	385	972
	LN12-2B2A	2-2	—	8	2.02	226	460	1013
	LN12-2B3A	2-3	—	11.5	2.16	48	251	474
	LN12-2B1O	2-1	—	7	—	57	270	538
	LN12-2B2O	2-2	—	18	—	8.2	125	218
	LN12-2B3O	2-3	—	12	—	—	27	39

* 符号 “<” に続く数値は定量下限値を示す（分析値は定量下限未満）。

表 4-4(2) 第 4 回ランでの分配比

バンク-段	Y	Sm	Eu
1-4	—	—	—
1-6	—	—	—
1-8	>660	>3.8	>49
1-9	28	>88	>1200
1-11	1.8	16	14
1-13	1.4	12	10
1-16	1.2	10	9.0
1-19	1.3	10	9.1
2-1	0.072	0.70	0.55
2-2	0.036	0.27	0.22
2-3	—	0.11	0.082

* 符号 “>” に続く数値は定量下限値を計算に含む。

表 4-4(3) 第 4 回ランの物質収支

	Y	Sm	Eu
An(III) 製品	100	100	100
廃液	<0.03	<0.23	<0.09
製品	101	87	96
計	101	87	96

単位：%

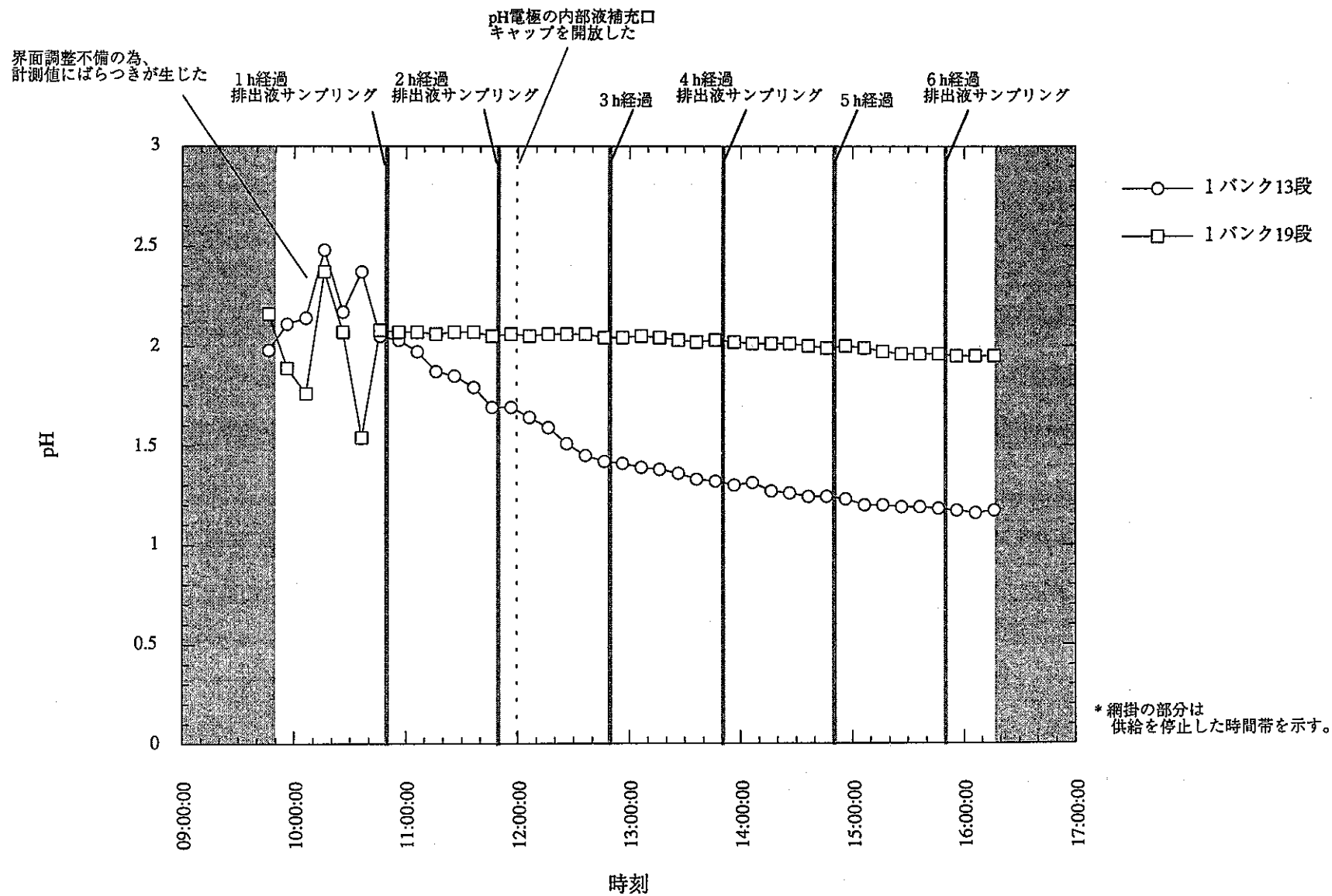


図 4-4(1). 第 4 回ランの本運転での pH の変化

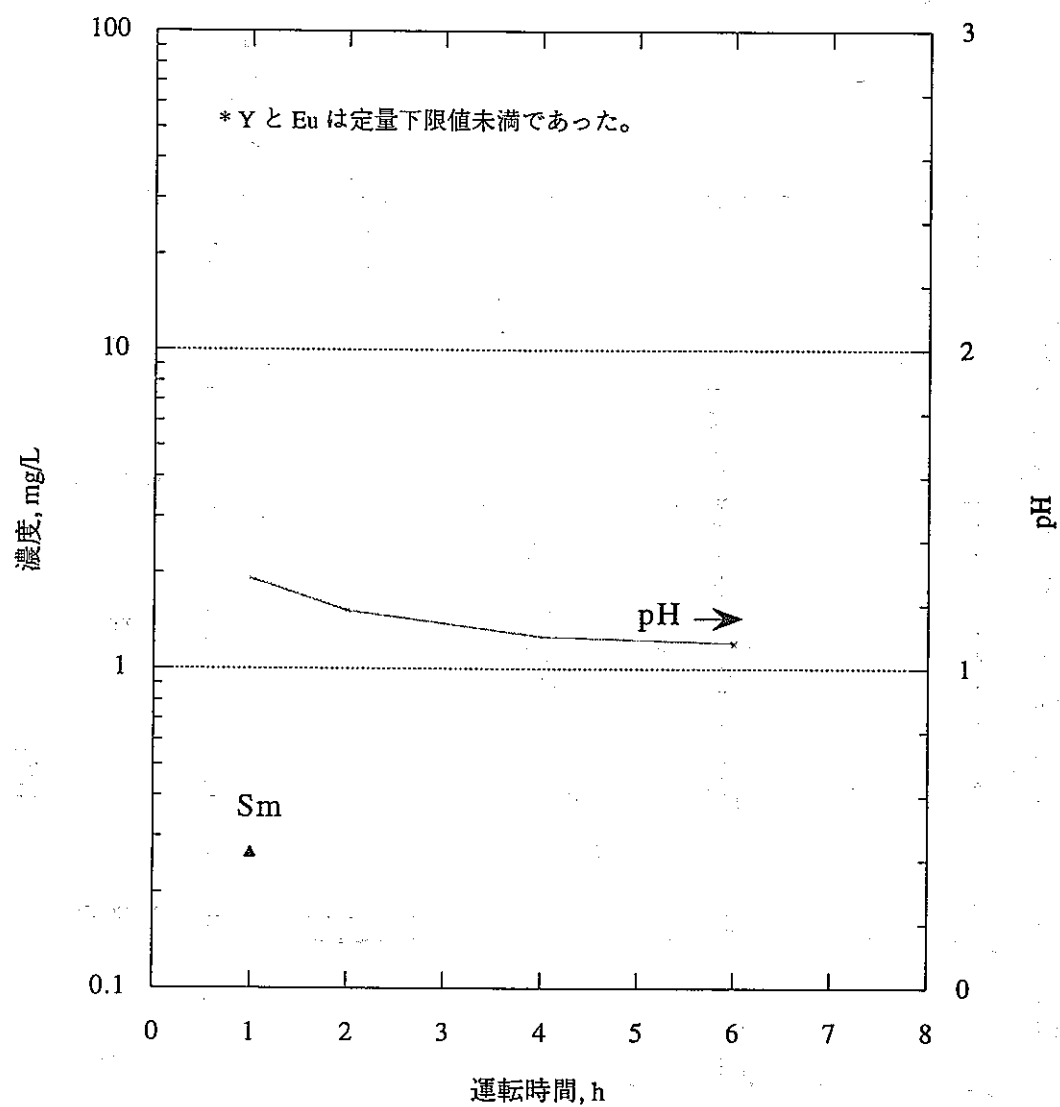


図 4-4(2). 廃液中の各元素濃度の時間変化 (第 4 回ラン)

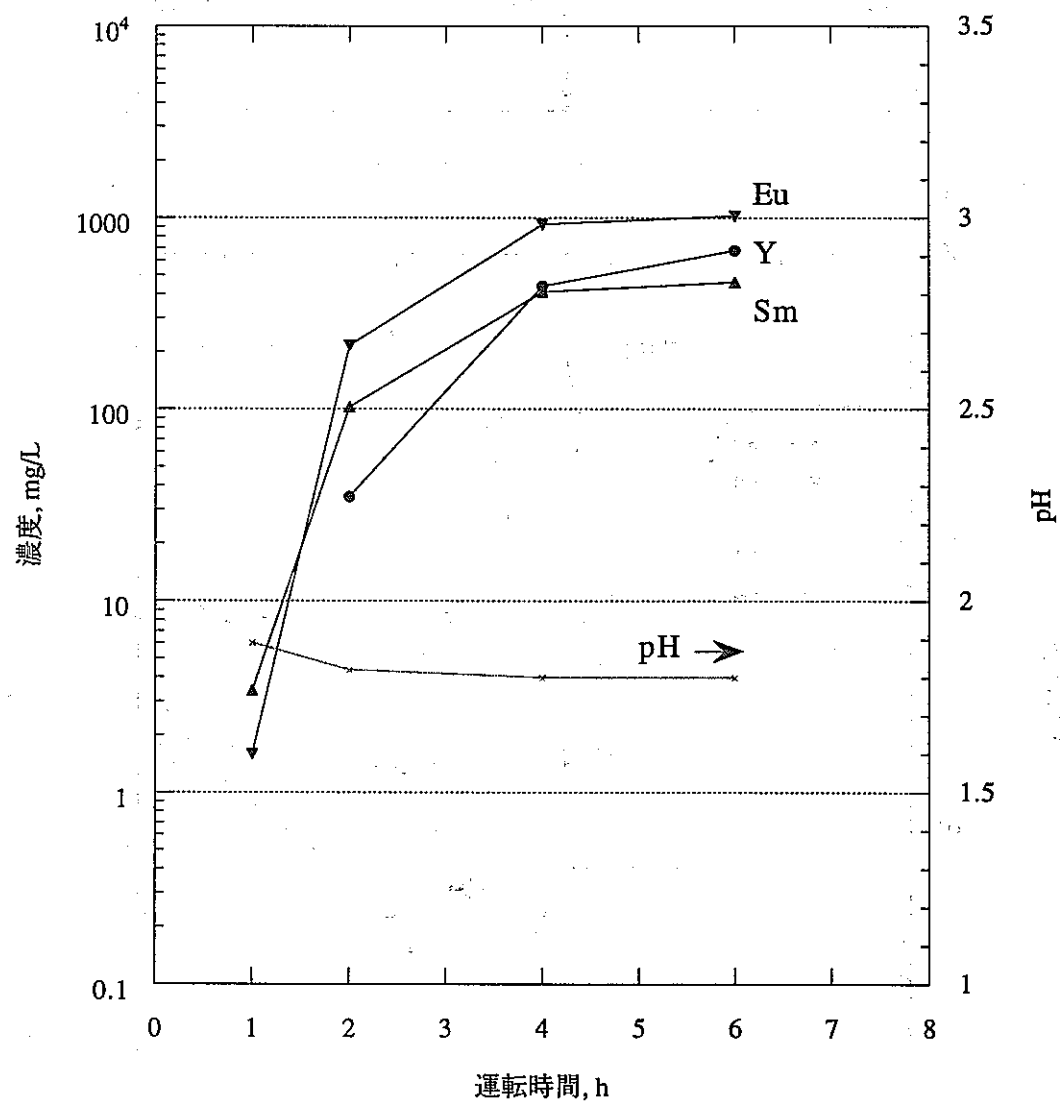


図 4-4(3). 製品中の各元素濃度の時間変化 (第 4 回ラン)

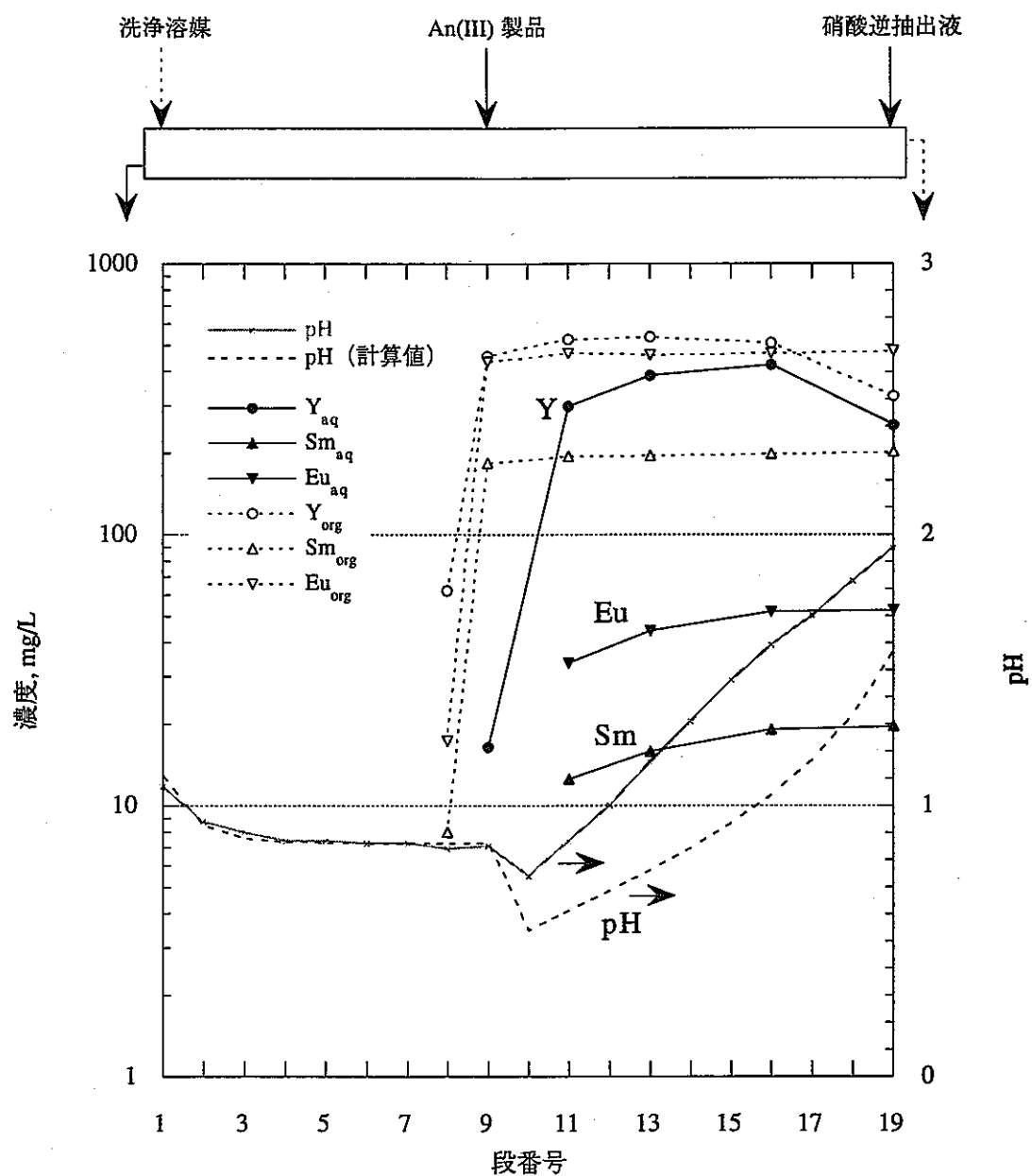


図 4-4(4). 抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル (第 4 回ラン)

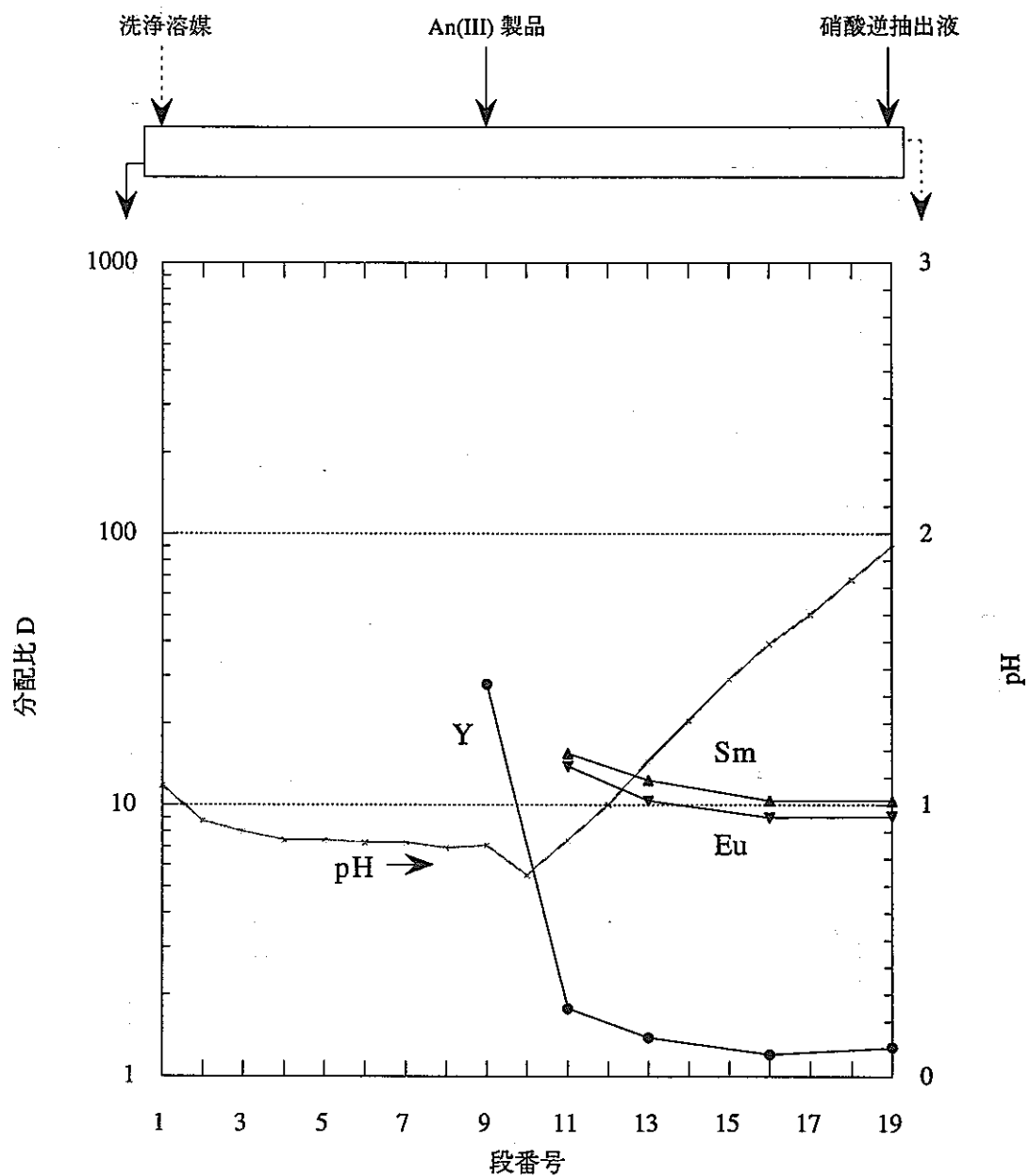


図 4-4(5). 抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第 4 回ラン)

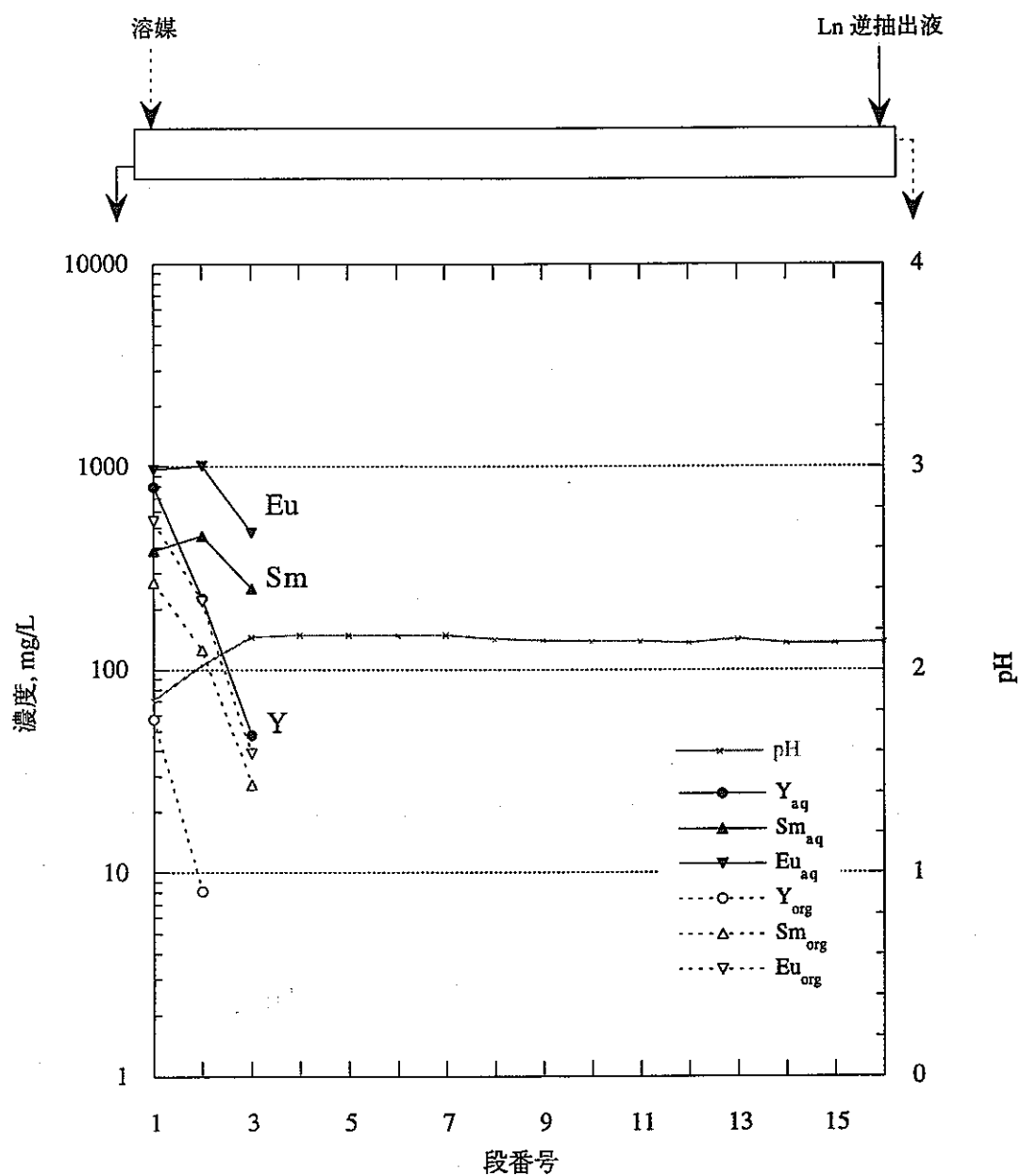


図 4-4(6). 逆抽出工程における各元素の濃度及び pH のプロファイル (第 4 回ラン)

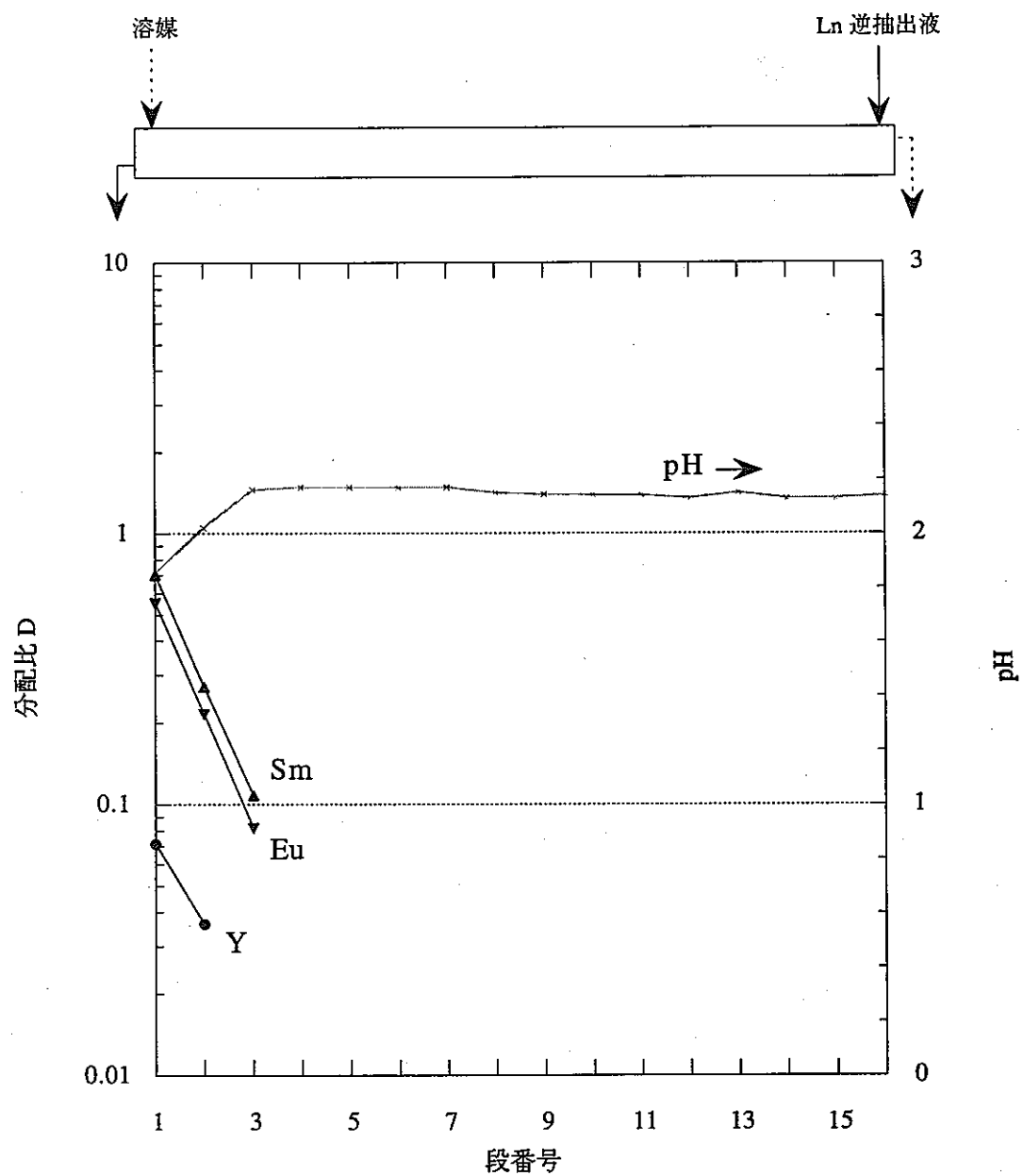


図 4-4(7). 逆抽出工程における各元素の分配比及び pH のプロファイル (第 4 回ラン)

4.3 工程の短縮化を目的とした試験（第5回ラン）

第5回ランの各採取試料のNd濃度の分析結果、及び分配比の計算結果を表4-5(1)～(2)に示す。

(1) 工程内のpHの時間変化

酸平衡運転及び本運転時のpHの変化を図4-5(1)に示す。1バンク19段のpHは、運転初期状態のpH2からpH1.6付近まで低下し、1バンク13段のpHは運転初期状態のpH2からpH0.5付近まで低下する。計5時間の本運転を行ったが、pHはわずかながらさらに低下する傾向を見せている。

(2) 排出水溶液中の元素濃度の変化

廃液中の元素濃度の時間変化（図4-5(2)）

廃液中からNdは検出されず、十分な抽出が行われている。pHは-0.2付近で安定している。

製品中の元素濃度の時間変化（図4-5(3)）

運転開始から約3時間でNdの濃度が定常に達している（～1150 mg/L）。

(3) 各工程内の元素の挙動

抽出工程

抽出工程におけるNd濃度及びpHのプロファイルを図4-5(4)に示す。供給液の供給段から高い段番号側では水相及び有機相共にNdの濃度が高く、Ndが有機相へ移行していることが分かる。また、濃度は段番号と共に上昇しており、これはバンク内のpHの上昇に相関して分配比が低下したためと考えられる。

また、計算により求めた工程内のpHプロファイルを図中に破線にて示した。実測したpH値は、抽出部では計算値に比べてわずかに高くなる結果となった。抽出部におけるpHは0以下であり計測誤差が大きくなったものと考えられる。洗浄部では実測値が低くなる結果となった。この要因としては、所定の値に比べて硝酸逆抽出液の流量が低かったこと、塩析剤濃度[HAN]が高かったことが考えられる。

抽出工程におけるNdの分配比及びpHのプロファイルを図4-5(5)に示す。工程内の8段から11段にかけて分配比は上昇を示し、11段から19段にかけては分配比が低下する傾向にある。11段以降、 HNO_3 による抽出への影響は大きく減少し、HANの NO_3^- による抽出の寄与が大きくなっていると考えられる。 NO_3^- による金属抽出の促進と、 HNO_3 の抽出による金属抽出の抑制が競合し、結果として分配比10以上を維持していると結論される。

逆抽出工程

逆抽出工程におけるNd濃度及びpHのプロファイルを図4-5(6)に、分配比及びpHのプロファイ

ルを図 4-5(7) にそれぞれ示す。Nd の逆抽出は十分に行われず、工程内の 13 段目まで残留・蓄積する結果となった。要因として、次のものが挙げられる。

- ・流入する装荷溶媒の pH が低かった (pH 1.41) ため、分配比が高くなった。
- ・Ln 逆抽出液の供給流量が設定値より低かった。

試験終了後に Ln 逆抽出液の供給に用いたポンプの流量を再検定したところ、設定流量が 40 mL/h であるのに対し、実際の供給量は 37.7 mL/h であった。この両者が影響して Nd の回収が悪かったものと考えられる。

(4) 物質収支

各排出液中の Nd 濃度の分析結果と供給流量から物質収支を求めた。結果を表 4-5(3) に示す。供給液を 100 % として評価した。

- ・抽出工程での Nd の廃液への損失は、1 % 未満であった。
- ・逆抽出工程にて Nd の約 32 % を回収した。逆抽出工程内で Nd の蓄積が起こり、定常状態に至っていなかったため、製品への Nd 回収割合は低いものとなった。

表 4-5(1) 第 5 回ランの分析結果

分類	試料番号	試料採取		液量, mL	pH	[H ⁺], M	Ni 濃度, ppm *
		バンク-段	時間				
Ni 供給液	LN13-Nd	—	—	100	—	3.00	683
HAN 溶液	LN13-HAN	—	—	100	2.01	—	—
廃液	LN13-A-1H	1-out	1 h	30	-0.2	—	<1.5
	LN13-A-2H	1-out	2 h	30	-0.21	—	<1.5
	LN13-A-3H	1-out	3 h	30	-0.19	—	<1.5
	LN13-A-5H	1-out	5 h	30	-0.18	—	<1.5
製品	LN13-B-1H	2-out	1 h	16	1.54	—	292
	LN13-B-2H	2-out	2 h	25	1.51	—	980
	LN13-B-3H	2-out	3 h	13	1.39	—	1150
	LN13-B-5H	2-out	5 h	15	1.38	—	1133
工程内試料	LN13-1B1A	1-1	—	8.5	-0.18	—	<1.5
	LN13-1B3A	1-3	—	8.5	-0.24	—	<1.5
	LN13-1B5A	1-5	—	8	-0.24	—	13
	LN13-1B8A	1-8	—	10	-0.03	—	17
	LN13-1B11A	1-11	—	7	0.36	—	20
	LN13-1B13A	1-13	—	8.5	0.55	—	26
	LN13-1B16A	1-16	—	9	0.91	—	39
	LN13-1B19A	1-19	—	8.5	1.55	—	57
	LN13-1B1O	1-1	—	13	—	—	<1.5
	LN13-1B3O	1-3	—	13.3	—	—	2.5
	LN13-1B5O	1-5	—	12.3	—	—	297
	LN13-1B8O	1-8	—	10.5	—	—	390
	LN13-1B11O	1-11	—	13.8	—	—	581
	LN13-1B13O	1-13	—	11.5	—	—	574
	LN13-1B16O	1-16	—	12.5	—	—	657
	LN13-1B19O	1-19	—	13.2	—	—	659
	LN13-2B1A	2-1	—	12	1.41	—	861
	LN13-2B3A	2-3	—	9	1.61	—	1830
	LN13-2B5A	2-5	—	12.5	1.87	—	2255
	LN13-2B7A	2-7	—	6	1.98	—	2078
	LN13-2B10A	2-10	—	7	2.06	—	1380
	LN13-2B13A	2-13	—	10	2.11	—	96
	LN13-2B16A	2-16	—	9	2.15	—	<4.2
	LN13-2B1O	2-1	—	9.7	—	—	868
	LN13-2B3O	2-3	—	15	—	—	948
	LN13-2B5O	2-5	—	10.7	—	—	894
	LN13-2B7O	2-7	—	17.5	—	—	703
	LN13-2B10O	2-10	—	15	—	—	234
	LN13-2B13O	2-13	—	13	—	—	<4.2
	LN13-2B16O	2-16	—	14	—	—	<4.2

* 符号 “<” に続く数値は定量下限値を示す（分析値は定量下限未満）。

表 4-5(2) 第 5 回ランでの Nd の分配比

バンク-段	Nd 分配比
1-1	—
1-3	>1.7
1-5	22
1-8	23
1-11	28
1-13	22
1-16	17
1-19	12
2-1	1.0
2-3	0.52
2-5	0.40
2-7	0.34
2-10	0.17
2-13	<0.044
2-16	—

* 符号 “<, >” に続く数値は定量下限値を計算に含む。

表 4-5(3) 第 5 回ランの物質収支

溶液	Nd 収支
供給液	100
廃液	<0.38
製品	32
計	32

単位：%

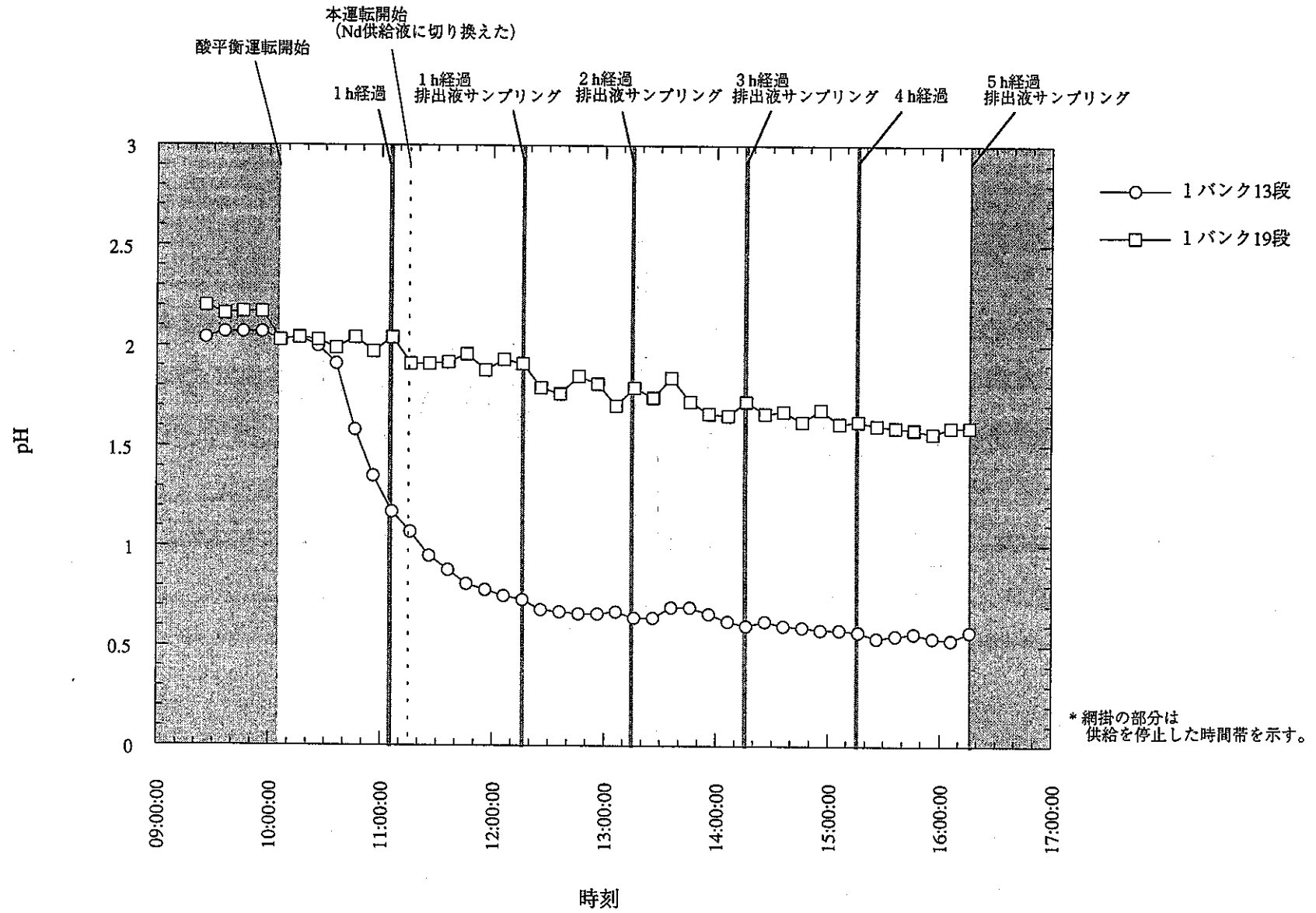


図 4-5(1). 第 5 回ランでの工程内の pH の変化 (酸平衡及び本運転)

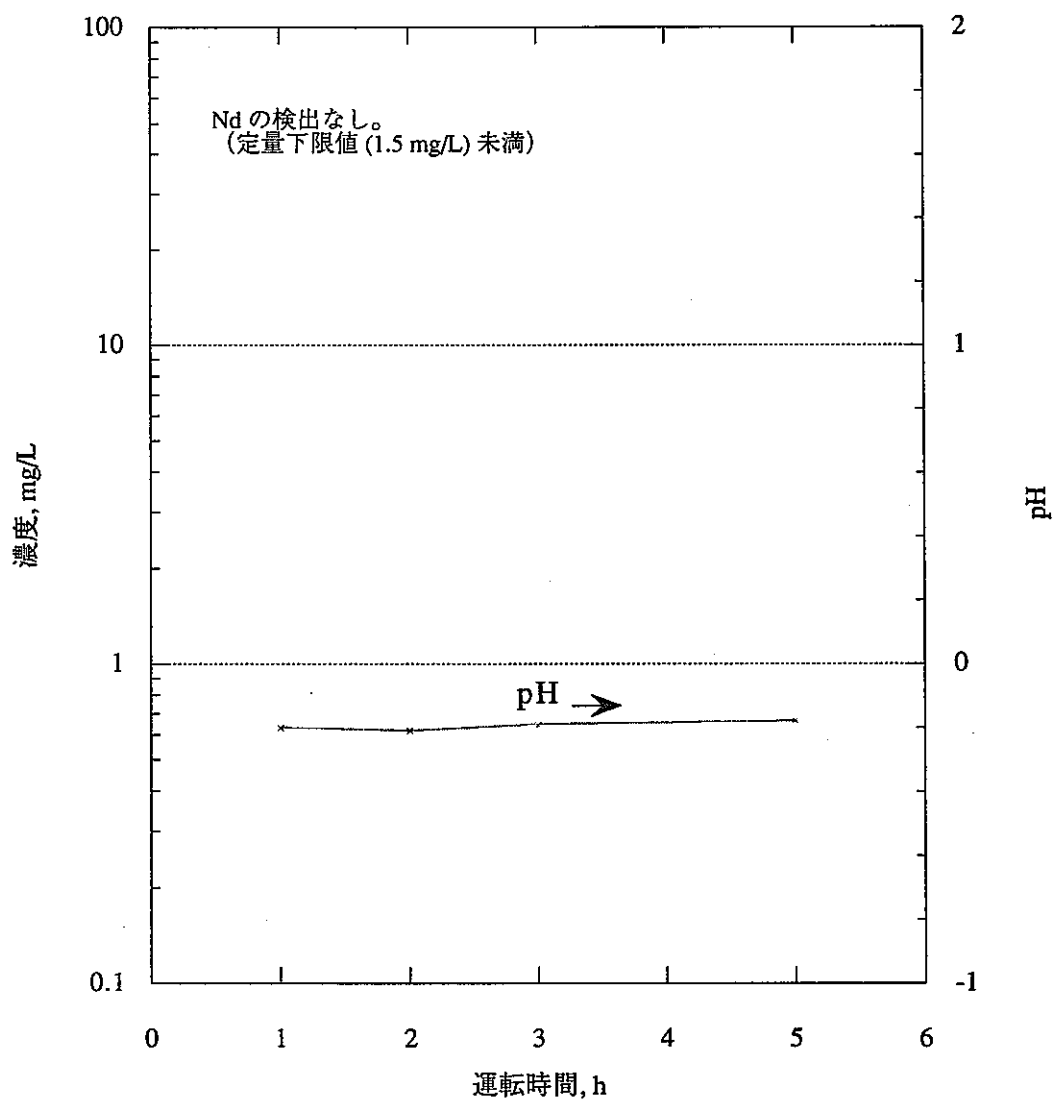


図 4-5(2). 廃液中の Nd 濃度の時間変化 (第 5 回ラン)

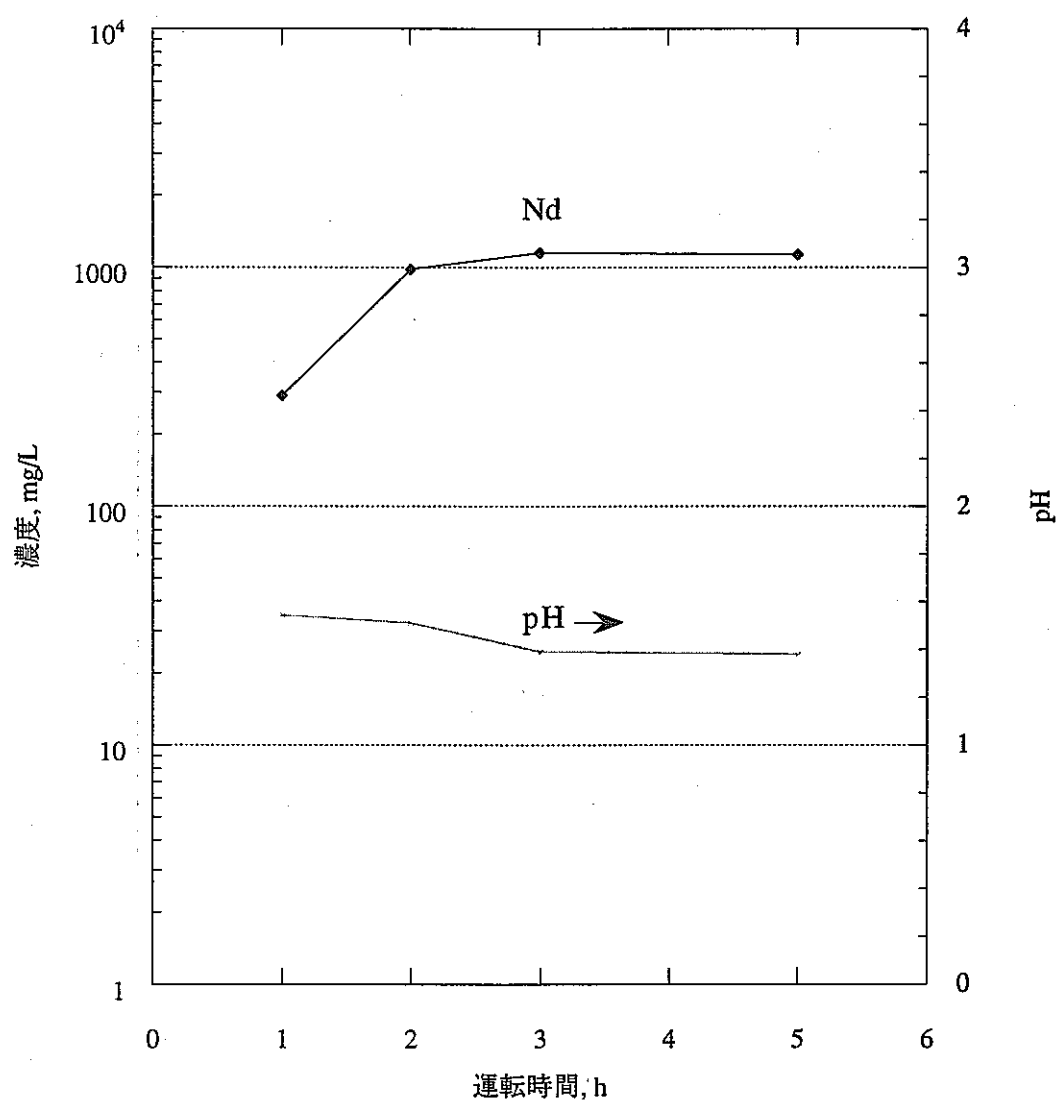


図 4-5(3). 製品中の Nd 濃度の時間変化 (第 5 回ラン)

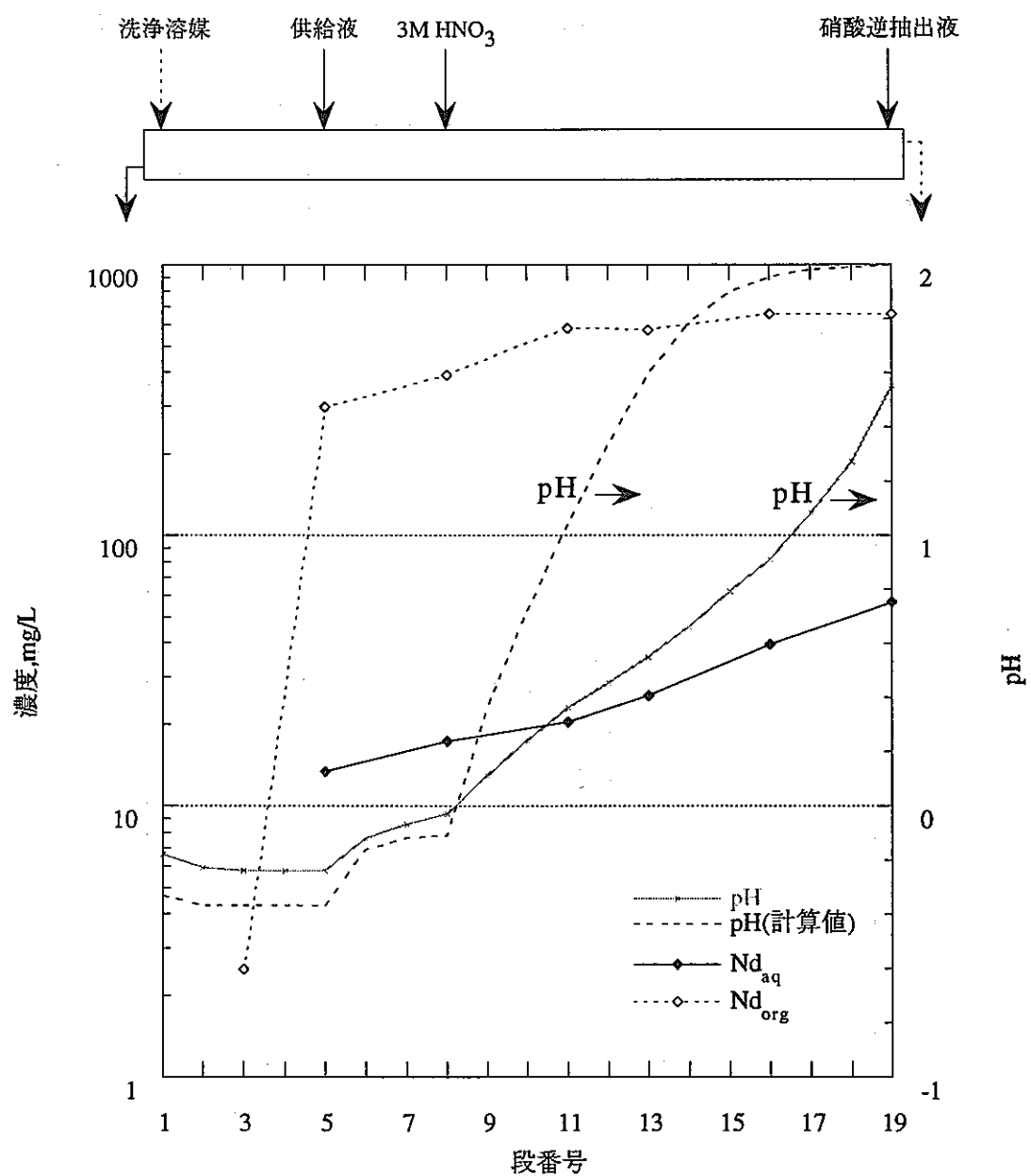


図4-5(4). 抽出工程におけるNdの濃度及びpHのプロファイル (第5回ラン)

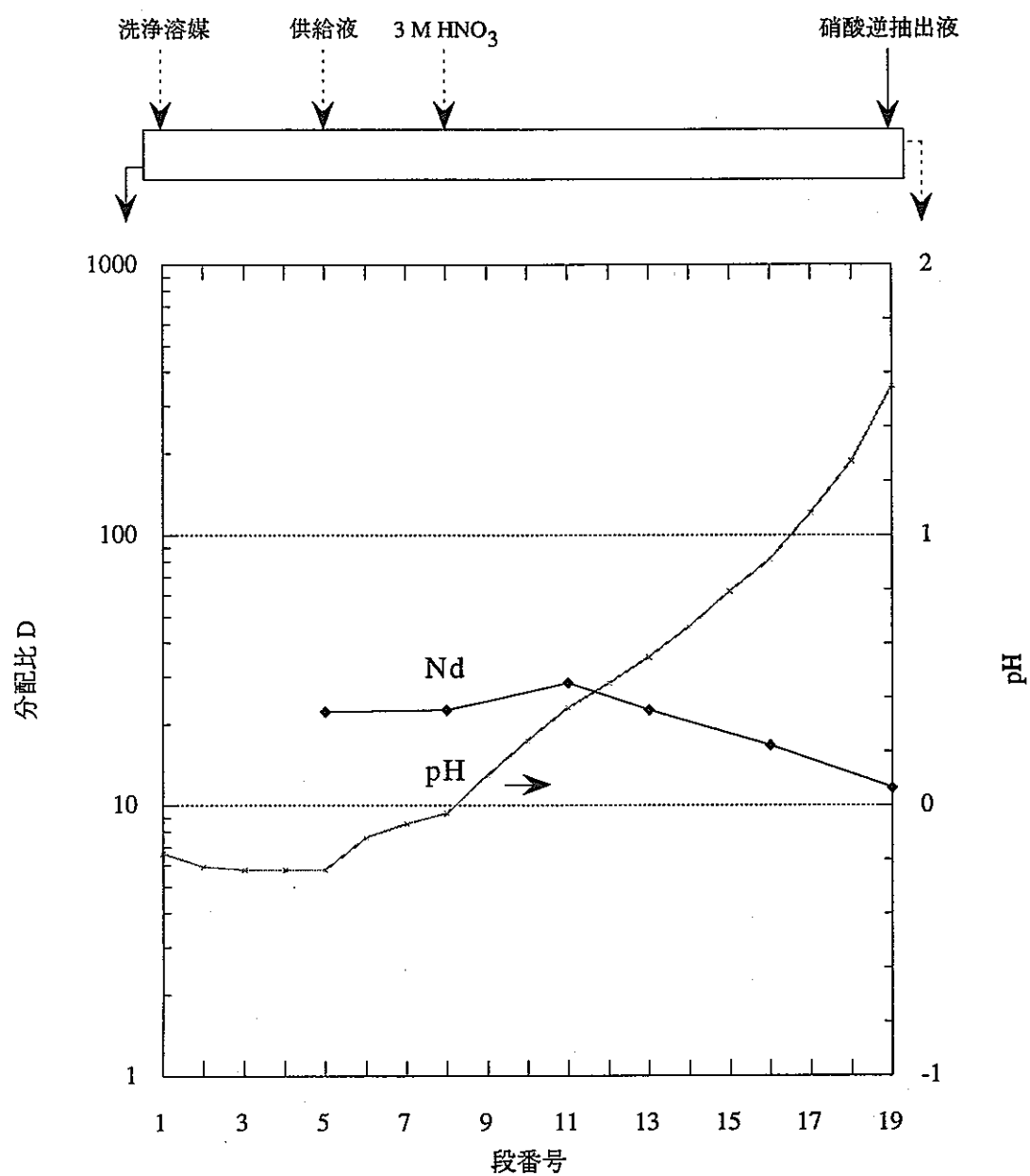


図 4-5(5). 抽出工程における Nd の分配比及び pH のプロファイル (第 5 回ラン)

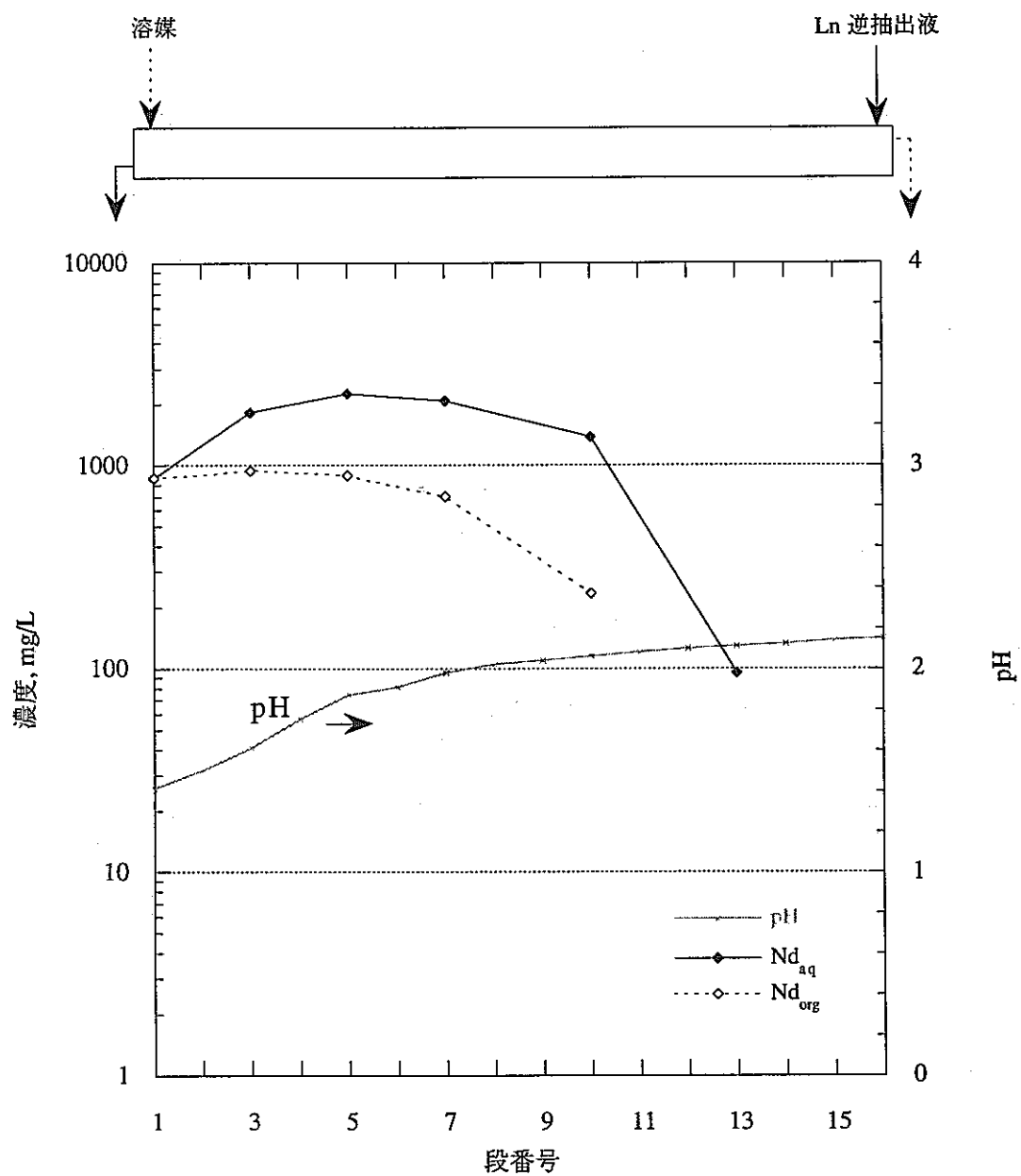


図 4-5(6). 逆抽出工程における Nd の濃度及び pH のプロファイル (第 5 回ラン)

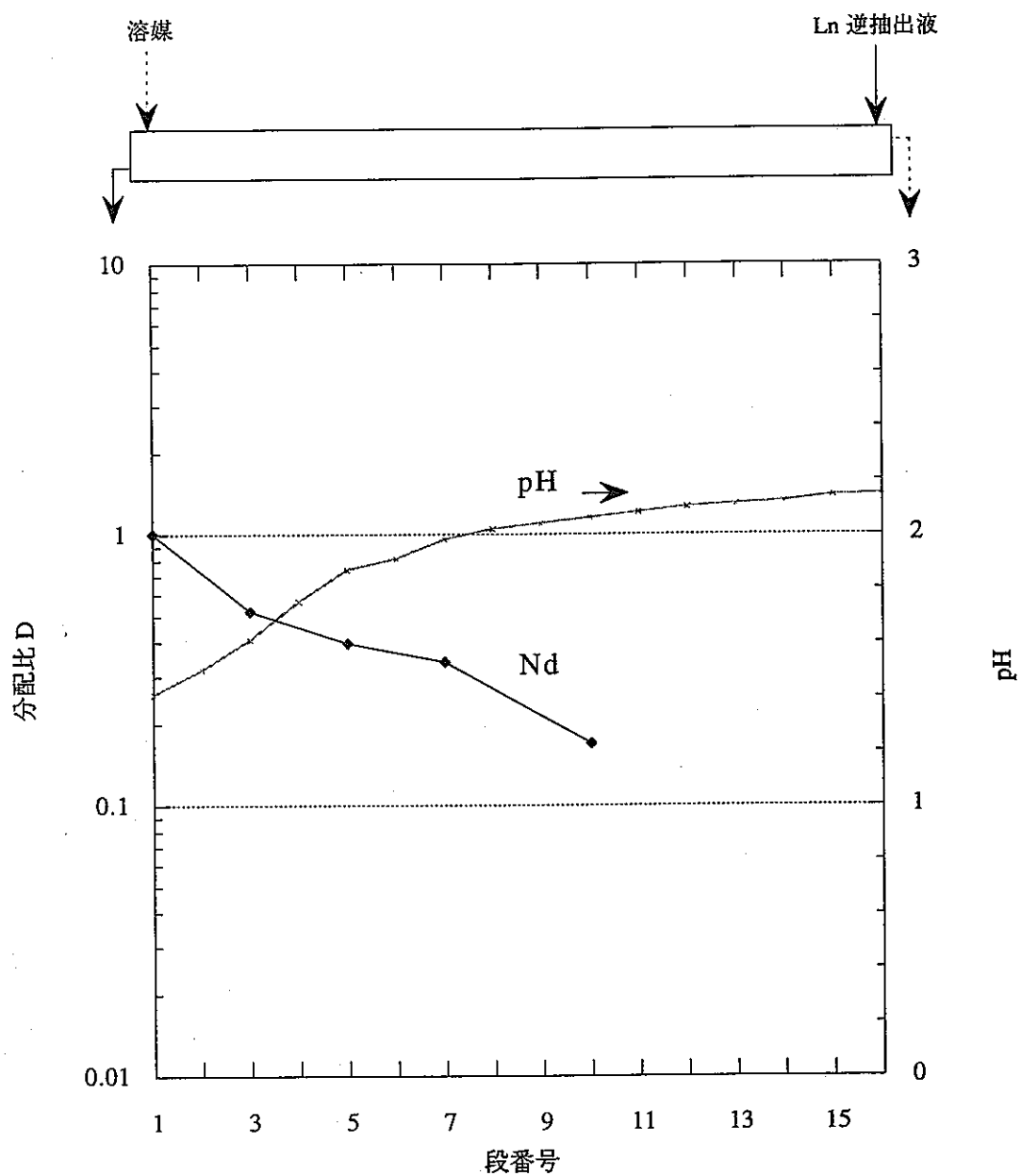


図 4-5(7). 逆抽出工程における Nd の分配比及び pH のプロファイル (第 5 回ラン)

5. まとめ

CMPO-TBP 混合溶媒系において DTPA を利用して An(III) を選択的に逆抽出し、Ln と分離するプロセスの開発の一環として、コールドの向流多段抽出試験を実施した。主な結果は以下の通りである。

5.1 An(III) 回収率の向上を目的とした試験（第 1、第 2、第 3 回ラン）

An(III) 逆抽出液の NaNO_3 濃度と供給流量を変化させ、計 3 回にわたって向流多段抽出試験を行った。Y（本試験の系における An(III) の模擬元素）の回収率、及び Y に対する Ln 元素の除染係数は、第 3 回ランの操作条件において最も高い結果が得られた。第 3 回ランにて使用した An(III) 逆抽出液は 0.05 M DTPA-1.5 M NaNO_3 溶液 (pH 2) で、O/A 比は 1.33 にて供給した。各ランの技術的な着目点は次の通りである。

硝酸逆抽出工程

（第 1 回ラン）

- ・硝酸逆抽出液として 0.3 M HAN 溶液 (pH 2.0) を使用すると Ce、Nd、Sm、Eu は有機相に保持されたが、Y が逆抽出される結果となった。

（第 2 回ラン）

- ・An(III) の模擬物質として Y を使用する場合、硝酸逆抽出液には 0.5 M HAN 溶液 (pH 2.0) が適当である。

An(III) 逆抽出工程

- ・ $[\text{NaNO}_3]$ と流量比 (O/A 比) を変えることにより、回収率および除染係数を向上することができた。

（第 1 回ラン）

- ・Y はほとんどが前工程にて逆抽出されてしまい、当工程にて回収することができなかった。
- ・Sm の 6 割と Eu のほとんどが An(III) 製品に移行した。

（第 2 回ラン）

- ・Y の 9 割を An(III) 製品へ回収し、Ln 廃液へのリークは 4 % 程度であった。
- ・Sm の 3 割と Eu の 6 割が An(III) 製品に移行した。

（第 3 回ラン）

- ・Y の 9 割を An(III) 製品へ回収し、Ln 廃液へのリークを 1 % 程度に抑えることができた。
- ・Sm の 3 割と Eu の 4 割が An(III) 製品に移行した。
- ・An(III) 製品中の元素濃度は、運転開始から 1 時間で定常状態に達した。

(各ラン共通)

- ・Ce と Nd については各ランとも非常に良く除染することができた。
- ・工程内の pH プロファイルは各ランで同様の挙動を示した。

Ln 逆抽出工程

- ・各ランとも溶媒中に残留する元素はすべて水相へ回収することができた。

(第3回ラン)

- ・Ln 廃液中の元素濃度は、運転開始から1時間で定常状態に達した。

5.2 三価アクチニド製品からの抽出を目的とした試験 (第4回ラン)

低い酸濃度 ($[H^+] = 0.1 \text{ M}$) に調製した An(III) 製品 から NaNO_3 や DTPA を除去することを目的として、向流多段抽出試験を行った。十分な回収率にて製品中の Y、Sm、Eu を溶媒抽出することができ、希硝酸溶液に転換することができた。技術的な着目点は次の通りである。

抽出工程

- ・各元素とも An(III) 製品の供給段から低い段側では検出されず、有機相へ移行した。
- ・当工程内において低い酸濃度 ($[H^+] = 0.1 \text{ M}$) での供給で溶媒抽出することができた。
- ・工程内の pH は、洗浄部においては計算より求めた pH 値に比べて高い結果となった。

逆抽出工程

- ・Y の約 100 %、Sm の 87 %、Eu の 96 % を回収し、廃液への損失は 1 % 未満であった。
- ・第4回ランの試験条件では、製品中の Y 濃度が定常に達するまで6時間以上を要した。

5.3 工程の短縮化を目的とした試験 (第5回ラン)

抽出・洗浄工程と硝酸逆抽出工程を1工程内に収めた条件にて、向流多段抽出試験を行った。統合した工程内の水相の酸濃度 $[H^+]_{aq}$ を $10^{-2} \sim 10^0 \text{ M}$ の範囲で制御することができ、金属元素の抽出と硝酸の除去を1つの工程内にて実現することができた。技術的な着目点は次の通りである。

抽出工程

- ・金属元素 (Nd) の廃液への損失は1%未満であった。
- ・当工程内で水相の酸濃度 $[H^+]_{aq}$ を $10^{-2} \sim 10^0 \text{ M}$ の範囲で制御することができ、工程内の分配比を10以上に維持することができた。
- ・工程内の pH は、洗浄部においては計算より求めた pH 値に比べて低い結果となった。第4回、第

5 回ラン共に pH の実測値には計算値と大きく差がある。要因として、操作条件が適切でなかったか、あるいは計算コードの信頼性が低いものと見られる。

逆抽出工程

・Nd の逆抽出は十分に行われず、工程内の 13 段目まで残留・蓄積する結果となった。

5.4 操作条件の最適化における課題

分離操作条件の最適化については、主に向流多段抽出試験により進めてきた^{2,3,4)}。これまでに明らかとなっている各工程の操作条件を表 5-1 にまとめて示す。

分離工程の全体に係わるのは、温度条件と抽出溶媒中の TBP 濃度である。温度の制御を工学設備で行うことは設備費用の増大につながるため、室温が望ましいと思われる。今回の試験は室温で行ったが、温度は実工程のセル内温度と異なると考えられる。温度の上昇は分配比を低下する効果があるため、今後、実工程の温度を想定して各種の操作条件を決めていく必要がある。

TBP 濃度は溶媒に装荷できる金属濃度限度を増加する効果がある。これまで主に 0.2 M CMPO-1.0 M TBP 溶媒を用いて検討を進めてきたが、処理液量は発生廃液量の低減の観点から、今後は 1.4 M TBP 溶媒での検討が必要である。TBP 濃度が高まることにより工程内の硝酸の分布が影響されることから各種の条件の最適化は改めて行う必要がある。

抽出・洗浄工程は典型的な TRUEX 法と同様であり、SETFICS 工程に特有な課題はないと考えられる。

硝酸逆抽出工程の条件は、計算コードでほぼ予測が可能となっている⁶⁾。このため、操作条件を確認する必要性はあるが、広範なパラメータサーベイは行わなくとも良いと考えられる。

An(III) 逆抽出工程は、温度条件及び TBP 濃度条件に合わせた最適化が必要である。十分な An(III) 回収率が得られるよう塩析剤濃度、酸度、逆抽出液流量を最適化する検討が望まれる。また、塩析剤として HAN を使用した場合に関する検討が必要である。

Ln 逆抽出工程は、工程内の酸濃度は典型的な TRUEX 法に比べ SETFICS 工程の方が低いですが、基本的には TRUEX と同様である。このため、金属の蓄積の可能性も低く、SETFICS 工程に特有な課題はないと考えられる。

表 5-1. 操作条件の設定

工程	項目		考えられる影響	設定条件	今後の検討
共通	温度		温度高で分配比が下がる。	温度制御の必要性がないことが望ましい。室温。	なし。
	溶媒		TBP 濃度高で金属の装荷度が高。	高いこと (1.4 M) が望ましい。	1.4 M を基準として検討。
抽出・洗浄	供給液	酸濃度	酸濃度高で金属の装荷度低。1 M 以上であれば分配比には問題なし。	高すぎないことが望ましい。支障なければ調整しない。	なし。 (TRUEX と共通)
		シュウ酸濃度	シュウ酸濃度が Zr や Mo の濃度よりも高いと沈殿を生じやすくなる。	Zr と Mo の濃度に合わせて設定する。	なし。 (TRUEX と共通)
	洗浄液	酸度	酸濃度高で金属の装荷度低。1 M 以上であれば分配比には問題なし。Zr と Ru の除染に影響を与える可能性あり。	分配比が十分である条件において、低く設定し、溶媒中の硝酸濃度を低くする。	なし。 (TRUEX と共通)
		シュウ酸濃度	シュウ酸濃度が Zr や Mo の濃度よりも高いと沈殿を生じやすくなる。	Zr と Mo の濃度に合わせて設定する。	なし。 (TRUEX と共通)
		流量	大きいと抽出された金属が逆抽出されやすくなる。小さいと洗浄効果が低下するおそれが生じる。	溶媒流量に合わせて設定する。	なし。 (TRUEX と共通)
	溶媒	流量	小さいと第三相が生成しやすくなる。大きいと次工程以後の各種給液の流量が大きくなる。	第三相が生成しない下限に設定する。	なし。 (TRUEX と共通)
硝酸逆抽出	硝酸逆抽出液	塩析剤種類	NaNO ₃ と HAN は使用可能。原理的には硝酸塩であれば何でも可。	廃棄物低減の観点から HAN が適当。	なし。
		塩析剤濃度	高いと硝酸の逆抽出が阻害される。低いと金属が逆抽出されてやすくなる。	0.3~0.4 M が適当。	なし。
		酸度	高いと溶媒中の酸を逆抽出しにくくなる。低いと加水分解のおそれが生じる。	pH 2 が適当。	なし。
		流量	小さいと硝酸が逆抽出されない。大きいと金属が損失おそれが生じ、廃液量が増大する。	溶媒流量に合わせて設定する。	なし。
	洗浄溶媒	流量	小さいと抽出された金属の損失が大きくなる。大きいと次工程以後の流量が大きくなる。	逆抽出液流量に合わせて設定する。	なし。
An(III) 逆抽出	An(III) 逆抽出液	塩析剤種類	NaNO ₃ と HAN が使用可。HAN は実績なし。	NaNO ₃ もしくは HAN。	HAN の検討が必要。
		塩析剤濃度	低いと金属が逆抽出されやすくなる。高いと最終的な廃棄物量が增大する。	2~3 M が適当。	最適化に当たって調整すべき条件。
		DTPA 濃度	低いと金属が逆抽出されにくくなる。高いと DTPA が析出しやすくなる。	最大値である 0.05 M が適当。	特になし。
		酸度	低いと逆抽出しにくくなる。	DTPA による緩衝効果も期待し、pH 2 程度が適当。	最適化に当たって調整すべき条件。
		流量	小さいと目的の金属が逆抽出されにくくなる。大きいと製品溶液の量が增大する。	溶媒流量に合わせて設定する。	最適化に当たって調整すべき条件。
	洗浄溶媒	流量	小さいと抽出された金属の損失が大きくなる。大きいと次工程以後の流量が大きくなる。	逆抽出液流量に合わせて設定する。	特になし。
Ln 逆抽出	Ln 逆抽出液	酸度	高いと逆抽出しにくくなり、製品の酸度も高くなる。低いと金属が加水分解しやすくなる。	0.01 M が適当。	特になし。
		流量	小さいと金属が逆抽出しにくくなる。大きいと製品溶液の量が增大する。	溶媒流量に合わせて設定する。	特になし。

引用文献

- 1) 溶媒抽出による三価アクチニドとランタニドの分離, 駒 他, 動燃技報, 101 (1997)
- 2) 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)
- 3) 同 (5), 駒 他, PNC ZN8410 96-039 (1996)
- 4) 同 (6), 駒 他, PNC ZN8410 96-258 (1996)
- 5) 同 (7), 駒 他, PNC ZN8410 97-024 (1997)
- 6) CMPO 混合溶媒による硝酸抽出のモデル化および計算コード, 駒 他, PNC ZN8410 93-083 (1993)

補遺 pH 測定系の動作試験

本試験は先述した第1回～第6回ランの実施に先立ち、pH 測定機器の動作確認を目的として行ったものである。

1. 目的

従来のミキサセトラにおいては、装置の構造上 pH 電極を設置することができない。つまり向流抽出運転中の工程内の pH 挙動変化を計測することはできなかった。本試験では pH 電極を設置可能とした改良型ミキサセトラを使用し、複数（5 ポイント）の測定点の pH をパーソナルコンピュータ (PC) 制御により自動測定する pH 測定系の動作確認を目的とした。また、第1回ランにて供給する装荷溶媒の調製運転を兼ねて実施した。

2. 試験方法

2.1 使用機器

本試験に使用した機器は、以下に示す通りである。

(1) 抽出器

本報告の試験では、改良型ミキサセトラを使用した。改良型ミキサセトラの製作図面を図 2-1 に示す。改良に関する設計・製作の技術仕様は以下の通りである。

1) pH 測定が可能となる構造

ミキサセトラのすべての段において、水相中の pH 測定が可能となる構造の改良を行った。ミキサセトラ本体の構造は従来型（19 段）とし、本体上部に設置するギアボックスは pH 電極が挿入可能となるような挿入口をもつ構造とした。

2) 水相及び有機相の個々の抜き出しが可能となる構造

ミキサセトラの各段のセトラ部において、試験中及び試験終了後に水相及び有機相のそれぞれを単独で回収できるように構造の改良を行った。本体セトラ部 19 段すべての下部より各相の抜き出しが可能となるよう、水相及び有機相の抜き出し口を設置した。

3) ギアボックス及びモーター

従来型のギアボックスは、ホット試験での作業に適した設計が施されていたが、コールドでの使用

を前提とし、次のような簡素化を図った。1 セット 3 枚の鋼板で構成されていたものを 2 枚とし、各々の厚みもできるだけ薄いものとした。また、本体界面調整器の上に穴が開いている等ミキサセトラによるコールド試験では不要となる加工は省くこととした。

モーターについては、コールドでの仕様となるので特に防爆である必要はなく、できるだけ軽量なものとした。ただし性能は従来型と同様とし、ミキサの回転数が従来型と同等を保てるものとした。

4) pH 測定装置

上記 1)~3) の改良点を施したミキサセトラ一式に対し、pH 電極の挿入、及び複数点の pH 測定が可能となる pH 測定装置を用いることとした。ギアボックスに固定する pH 電極には、破損防止を兼ねて治具を取り付けた。pH の測定に関しては、5 箇所のセトラ部において同時に pH 測定ができるものとした。但し、本体は 1 つであり、他の情報処理装置への接続が可能なもの（通信機能を有するもの）とした。

(2) pH メーター

東亜電波工業社製 HM-60V（本体）、EU-1V（電極切換インターフェイスユニット）、ES-1V（電極切換器）、GST-5428S、GST-5421C（極細試験管用、一般用ガラス電極）

(3) PC（パーソナルコンピュータ）

NEC 社製 PC-9801EX

(4) 送液ポンプ

FLUID METERING, INC. 社製 Lab Pump Jr. Model RHSY

2.2 装置構成

(1) ミキサセトラの構成

2 台のミキサセトラを使用した。バンク 1 に改良型、バンク 2 に従来型のミキサセトラを用いた。

(2) pH測定系の構成（図 2-2）

PC と pH 計本体の接続には RS-232C を使用した。pH 計本体へは専用のユニットを介して電極切換器を接続し、5 ポイントの pH 測定を可能とした。

電極を設置する箇所は、改良型ミキサセトラで 3 点（1 バンク 3、5、7 段目）及び 1、2 バンクの水相排出部へそれぞれ 1 点ずつとした。排出液は一度ビーカーに受けて攪拌しながら測定を行った。溶液は常にポンプ吸引により別容器へ移すようにした。

2.3 pH 自動計測プログラムの作成

(1) 機器特性の確認

本試験に使用する pH 計は電極のチャンネル切り換え操作後、それぞれ安定した指示値が得られるまで 0.5～1 分かかる。実際の pH 指示値の時間経過例を表 2-1 に示す。切り換え操作直後の 1 秒不足の間は切り換え前の数値を指示し、この数値から安定する数値へと近づいていく傾向がある。1 分経過すると指示値はほぼ安定することから、電極の切り換えは 1 分間おいてから行うこととした。

なお、CH3 に接続した極細型電極の先端部に気泡が混入しており、pH 指示値がばらつく傾向を示している。

(2) BASIC プログラムの作成

以下の測定条件を満たす BASIC プログラムを作成した。プログラムリストをリスト 2-1 に示す。

- ・ pH 電極の自動切り換え (5 チャンネル)
- ・ pH 自動測定 (1 件につき 60 秒の時間幅)
- ・ 任意の測定間隔設定
- ・ モニターへの測定データ表示
- ・ フロッピーディスクへの測定データ記録

pH 計と PC を接続することで、フロッピーディスクによるデータ管理、他のソフトを利用したデータ処理 (グラフ描画等) などの効果が得られる。

2.4 pH 測定機器の動作確認を目的とした試験

先述した pH 測定系機器を用い、向流多段抽出試験を実施した。運転は、廃溶媒洗浄運転及び装荷溶媒調製運転を実施した。

(1) 廃溶媒洗浄運転

フローシート構成 (図 2-3)

装荷溶媒調製の準備運転を兼ねて、廃溶媒の洗浄操作を行った。1 バンクのみの運転で洗浄液として 0.01 M HNO_3 を低流量で供給した。

供給する溶液及び流量条件

表 2-2 に示す組成の溶液を供給した。有機相と水相の流量比 (O/A 比) は 4 である。

(2) 装荷溶媒調製運転

フローシート構成 (図 2-3)

An(III)/Ln 抽出分離試験第 1 回ランで使用するための装荷溶媒の調製を行った。硝酸溶液による洗浄工程、希土類の硝酸溶液と接触する抽出工程から構成する。抽出工程には、0.004 M Y, Ce, Nd, Sm, Eu-3 M HNO_3 溶液を供給した。

供給する溶液及び流量条件

表 2-3 に示す組成の溶液を供給した。O/A 比は洗浄工程（バンク 1）で 4、抽出工程（バンク 2）の抽出部で 1.54 である。

(3) 運転方法

所定の水溶液及び抽出溶媒を 2 バンクの抽出器内へ液張りした後、各供給溶液を所定の流量で供給し、向流抽出運転を実施した。1 バンクについては、先の廃溶媒洗浄運転から継続して抽出器及び工程内の溶液をそのまま使用した。運転中には、pH 自動計測プログラムを実行し、モニターにて工程内の pH 挙動を監視した。

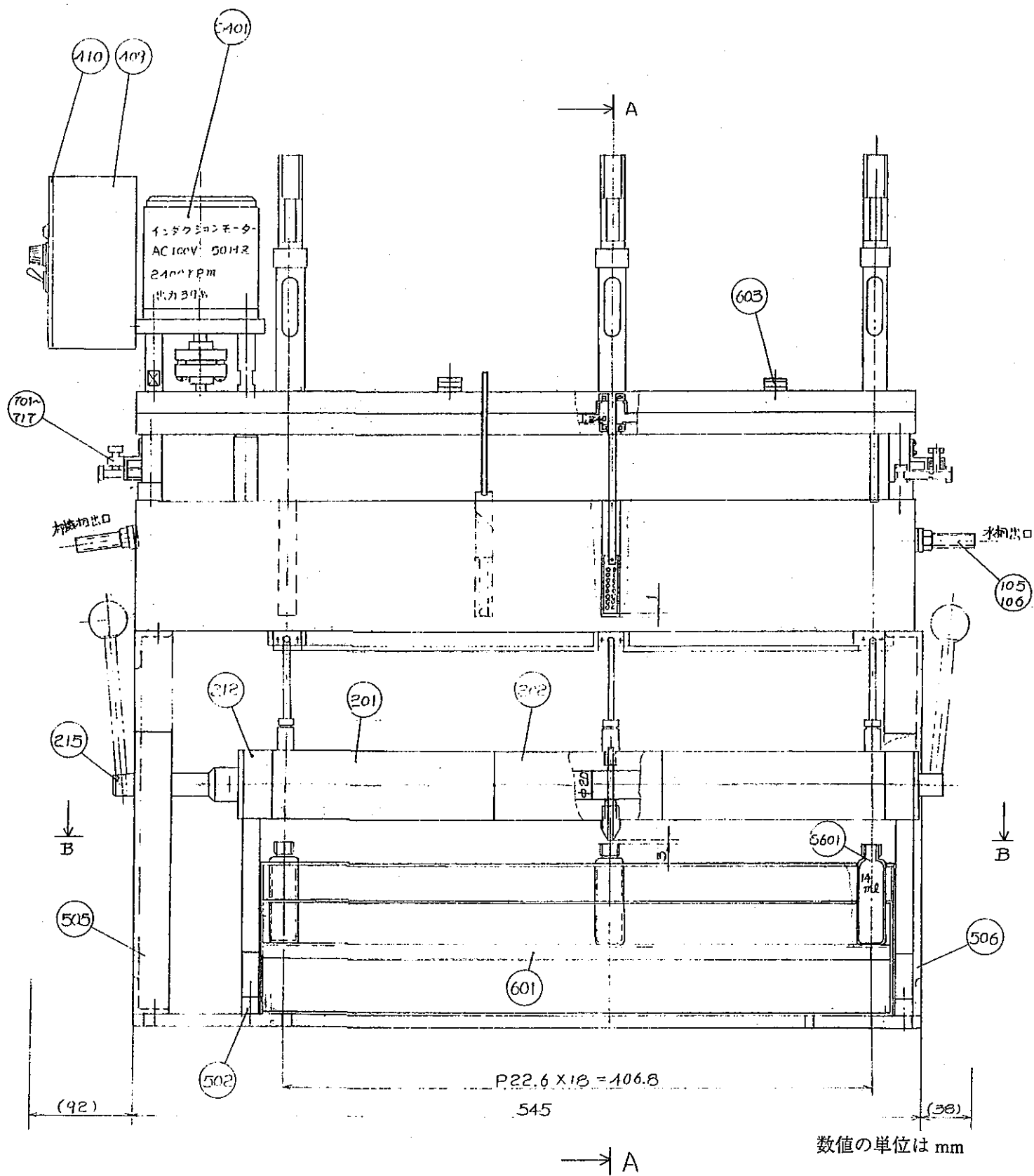


図 2-1. 改良型ミキサセトラの正面図

PC (パーソナルコンピュータ)

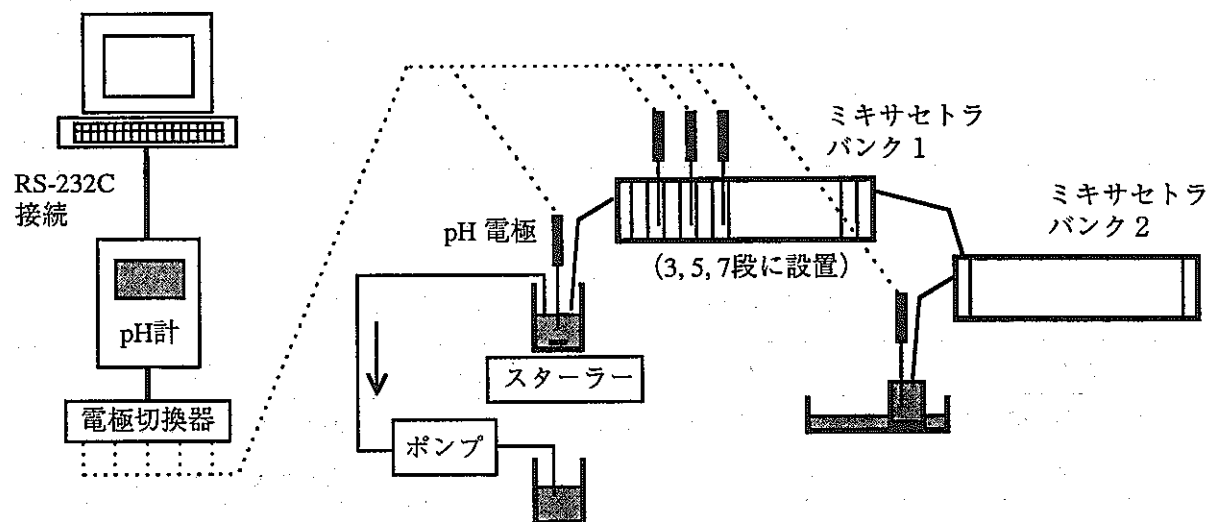


図 2-2. pH 測定系の構成

表 2-1 電極切り換え時の pH 指示値の安定性

チャンネル	電極形式	計測対象液	切り換え前の指示値	経過時間, sec									
				10	20	30	40	50	60	90	120	180	240
CH1	極細型	なし (キャップ)	5.09	0.59	0.47	0.44	0.42	0.41	0.41	0.40	0.40	0.40	---
CH2	極細型	なし (キャップ)	0.40	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.47	0.46	0.46	0.46	---
CH3	極細型	なし (キャップ)	0.46	0.74	0.50	0.29	0.33	0.48	0.62	0.52	0.42	0.43	0.65
CH4	一般型	純水	0.54	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	4.30	---
CH5	極細型	なし (キャップ)	4.30	5.06	5.08	5.08	---	5.09	5.09	5.09	5.09	5.09	---
CH1	極細型	なし (キャップ)	5.09	0.68	0.51	0.46	0.44	0.43	0.42	0.41	0.41	0.41	---

表 2-2 廃溶媒洗浄運転にて使用する溶液組成及び流量条件

溶液	組成	流量, mL/h	備考
使用済み溶媒	0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane	200	有機相の液張りに使用した。
洗浄液	0.01 M HNO ₃	50	水相の液張りに使用した。

表 2-3 装荷溶媒調製運転にて使用する溶液組成及び流量条件

溶液	組成	流量, mL/h	備考
使用済み溶媒	0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane	200	抽出工程有機相の液張りに使用した。
洗浄液(1)	0.01 M HNO ₃	50	
供給液	0.004 M Y, Ce, Nd, Sm, Eu-3 M HNO ₃	100	
洗浄液(2)	3 M HNO ₃	30	抽出工程水相の液張りに使用した。

リスト 2-1 pH メータ運転プログラム

```

10 '----- 5 CH pH meter interface -----
20 ' 文字列、変数の定義
30 DIM A$(10)
40 DIM PH(5),TEMP(5)
41 DIM ST(5)
42 ' 各チャンネルの計測時間
43 ST(1)=60!
44 ST(2)=60!
45 ST(3)=90!
46 ST(4)=90!
47 ST(5)=90!
50 ' RS-232C、Cドライブの使用宣言
60 OPEN "COM:N83NN" AS #1
70 OPEN "c:AAA" FOR OUTPUT AS #2
80 STOP STOP
90 ' 画面上へ項目表示
100 PRINT"  TIME      PAST  pH              TEMP"
110 PRINT"                CH-1 CH-2 CH-3 CH-4 CH-5 CH-1 CH-2 CH-3 CH-4 CH-5"
120 ' 測定開始時刻を基準秒数 (S0) に変換
130   T0$=TIME$
140   CALL *ELAPSED.TIME(S0,T0$)
150 ' 測定ループ
160 DO WHILE(1)
170 ' 計測開始時間 (T1) の表示
180   T1$=TIME$
190   PRINT T1$;
200   PRINT #2,T1$;
210   CALL *ELAPSED.TIME(S1,T1$)
220   T1=S1-S0
230   PRINT USING"#####S";T1;
240   PRINT #2,USING"#####";T1;
250 ' pH測定 (チャンネル I = 1 ~ 5)
260 FOR I=1 TO 5 STEP 1
270 ' チャンネル切換命令 (N)
280   PRINT #1,USING"N,#";I
290   LINE INPUT #1,A$
300   CALL *WAIT.SECONDS(ST[I])
310 ' 測定データの要求 (D)
320   PRINT #1,"D"
330   LINE INPUT #1,A$
340 ' 受信データの数量化
350   CALL *PICKOUT(A$( ),A$)
360   TEMP(I)=VAL(A$(3))
370   IF TEMP(I)>=100 THEN TEMP(I)=99.9
380   PH(I)=VAL(A$(4))
390 NEXT I
400 ' 計測データの表示
410 FOR I=1 TO 5
420   PRINT USING "##.##";PH[I];
430   PRINT #2,USING"##.##";PH[I];
440 NEXT I
450 FOR I=1 TO 5
460   PRINT USING " ##.##";TEMP[I];
470   PRINT #2,USING" ##.##";TEMP[I];
480 NEXT I
490 PRINT
500 PRINT #2,

```

リスト2-1 pH メータ運転プログラム (つづき)

```

510 'プログラムの終了 (q或いはQ入力でDO LOOPを抜ける)
520 K$=INKEY$
530 IF K$="q" OR K$="Q" THEN EXIT DO
540 '測定間隔 (1ターンの測定時間)
550 DO
560   T2$=TIME$
570   CALL *ELAPSED.TIME(S2,T2$)
580   T2=S2-S0
590 LOOP WHILE(T2-T1<600)
600 LOOP
610 CLOSE #1
620 CLOSE #2
630 END
640 'サブプログラム"経過時間 (文字列T$をトータル秒数SECに変換して出力)"
650 SUB *ELAPSED.TIME(SEC,T$)
660 H=VAL(LEFT$(T$,2))
670 M=VAL(MID$(T$,4,2))
680 S=VAL(RIGHT$(T$,2))
690 SEC=H*3600+M*60+S
700 END SUB
710 'サブプログラム"待ち時間 (設定秒数)"
720 SUB *WAIT.SECONDS(SEC)
730 T0$=TIME$
740 CALL *ELAPSED.TIME(S0,T0$)
750 DO
760   T1$=TIME$
770   CALL *ELAPSED.TIME(S1,T1$)
780 LOOP WHILE(S1-S0<SEC)
790 END SUB
800 'サブプログラム"受信データの分割 (文字列A$を変数A$()に変換して出力)"
810 SUB *PICKOUT(A$(),A$)
820 DIM CAMMA(10)
830 K=1
840 CAMMA(0)=1
850 WHILE CAMMA(K-1)>0
860 IF K=1 THEN CAMMA(K)=INSTR(A$,".")
870 IF K>1 THEN CAMMA(K)=INSTR(CAMMA(K-1)+1,A$,".")
880 K=K+1
890 WEND
900 CAMMA(L)=LEN(A$)
910 L=K-1
920 FOR N=1 TO L STEP 1
930 IF N=1 THEN A$(N)=MID$(A$,1,CAMMA(1)-1)
940 IF L>N AND N>1 THEN A$(N)=MID$(A$,CAMMA(N-1)+1,CAMMA(N)-1-CAMMA(N-1))
950 IF N=L THEN A$(L)=MID$(A$,CAMMA(L-1)+1,LEN(A$))
960 NEXT N
970 END SUB

```

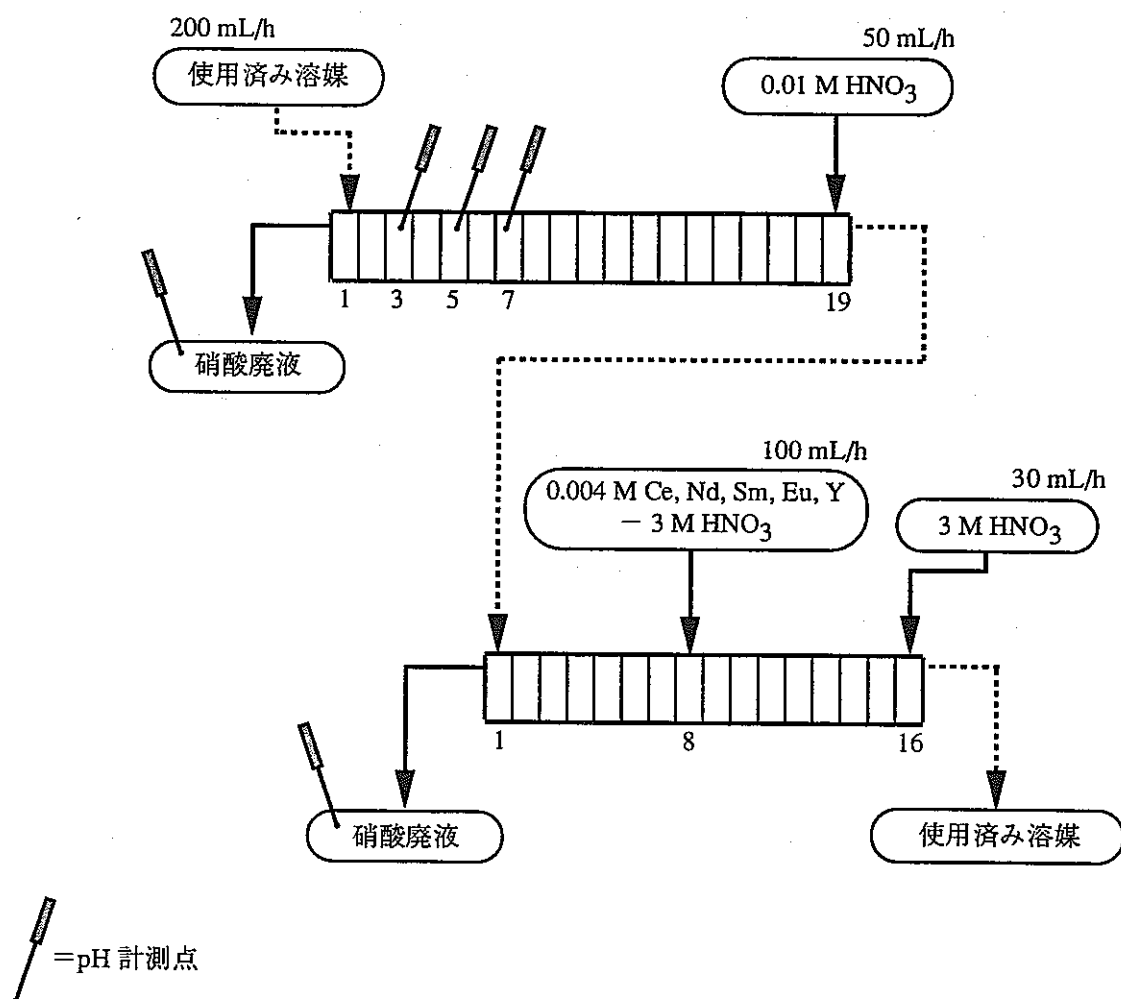


図 2-3. pH 測定系の動作試験フローシート

3. 結果と考察

(1) 廃溶媒洗浄運転

第1日目 (図 3-1)

工程内 3、5、7 各段共に pH は上昇する傾向にある。バンク内の液張りに使用した廃溶媒の酸濃度が高かったために初期の pH は低い数値になり (pH~0.4)、運転の進行に伴って希硝酸の洗浄効果が低い段側に向かって現れ、徐々に上昇していく様子が分かる。一方、排出される硝酸廃液の pH は大きくばらつく結果となったが、これは設置した pH 電極が十分に溶液中に入っていなかったことによる。

第2日目 (図 3-2)

pH 値は前日から継続してわずかな上昇傾向を示し、総運転時間約 6 時間後 (~11:30) に平衡に達した。次に供給する廃溶媒の切り換えを行い (13:45)、それ以降では pH は 2 付近へ速やかに収束した。切り換えた廃溶媒の酸濃度が低く、希硝酸の供給が過剰となったためと考えられる。

第3日目 (図 3-3)

前日の結果にある理由から、希硝酸の流量設定を 100 から 50 mL/h に変更した (09:55)。その後の経過を見ると pH 値は全体として緩やかに下降しているが、7 段目における pH 値が 2 に十分近いことから、希硝酸への逆抽出は十分行われていると考えられる。

第4日目 (図 3-4)

pH 値は前日から継続して緩やかに下降する傾向を示し、廃溶媒を切り換えてからの運転約 10 時間後 (14:00) に定常に達した。なお、16:15 に廃溶媒の送液ポンプの管内に気泡が混入し、除去作業を行うため一時供給を停止した。

第5日目 (図 3-5)

廃溶媒の切り換えから約14時間後に運転を停止した。pH 値は前日と近い数値を示しているが、多少のバラツキが見られる。この原因は不明である。

(2) 装荷溶媒調製運転

第1日目 (図 3-6)

洗浄工程において、硝酸廃液、工程内 3、5、7 各段共に pH 値は低下する傾向にある。供給した廃溶媒中の酸濃度が高く、また希硝酸の供給量が十分でなかったためと考えられる。よって希硝酸の流量設定を 50 から 100 mL/h に変更した (15:10)。

抽出工程の硝酸廃液は、pH 0 付近で安定している。運転開始から 1 時間ほどの間で数値が大きくずれているが、pH 電極が十分液に浸っていなかったためである。運転開始から 3 時間経過後、排出

された装荷溶媒約 400 mL を分取した (13:20)。

第 2 日目 (図 3-7)

洗浄工程では希硝酸の洗浄効果が現れ、溶媒の下流側で pH 値が順に上昇していく様子が分かる。運転開始から 10 時間経過後、供給廃溶媒の残液量が少なくなったため、前日に分取した「装荷溶媒 第 1 回目」分を供給液に加えた (15:05)。第 1 回目の分取液は当運転の開始直後のため希土類元素の抽出が十分でないと考えられることから、本試験での使用を避け、再度廃溶媒として供給液に加えることとした。この影響で硝酸廃液、工程内 3、5、7 段共に pH 値が低下する結果となった。

抽出工程の硝酸廃液は、前日同様に pH 0 付近で安定している。運転開始から 11 時間経過後、装荷溶媒の調製を終了した。装荷溶媒調製供給液 ($\text{Ln}-3\text{ M HNO}_3$) 及び洗浄液 (3 M HNO_3) の供給を停止し、排出された装荷溶媒約 1.1 L を分取した (16:05)。また、洗浄液を 3 M HNO_3 溶液から 0.01 M HNO_3 溶液に変更して供給を開始し、当工程を 1 バンク同様、洗浄工程として運転を継続した。

第 3 日目 (図 3-8)

装荷溶媒調製の終了から 1.5 時間運転を行った。1 バンクにおいて、硝酸廃液、工程内 3、5、7 段共に pH 値は前日から継続して低下する傾向を示し、平衡に達した。2 バンクの硝酸廃液の pH 値に変化は見られず、前日同様に pH 0 付近であった。

(3) 改良型ミキサセトラからのサンプル抜き出し

運転終了後、改良型ミキサセトラよりサンプルの抜き出し操作を行った。エア・ロック現象は見られず各相ともサンプルはすべて良好に抜き出せたが、互いに他相が一部混入する結果となった。この機能については、今後の改良が必要である。

(4) その他ハード上の問題点

ガラス電極取り扱い上の注意点

セトラ各段の pH 測定に用いた電極は、NMR 測定の極細試験管用のもので、検出部が直径 2.8 mm ϕ 、長さ 180 mm のガラス電極である。この電極をギアボックスの小さな挿入口を通して垂直にセトラ内へと設置するのであるが、検出部が極細のガラス製であるために非常に破損し易く、取り扱いには注意を要する。

ケーブルが煩雑となる

本試験で使用する装置構成では、ケーブルが非常に錯綜する。従来のミキサセトラのモーター部、各供給ポンプからの電源ケーブルに加え、pH 測定系 (pH 計、電極切換器、5 電極、PC、接続・信号ケーブル、スターラー、排出ポンプ) が加わったことによる。

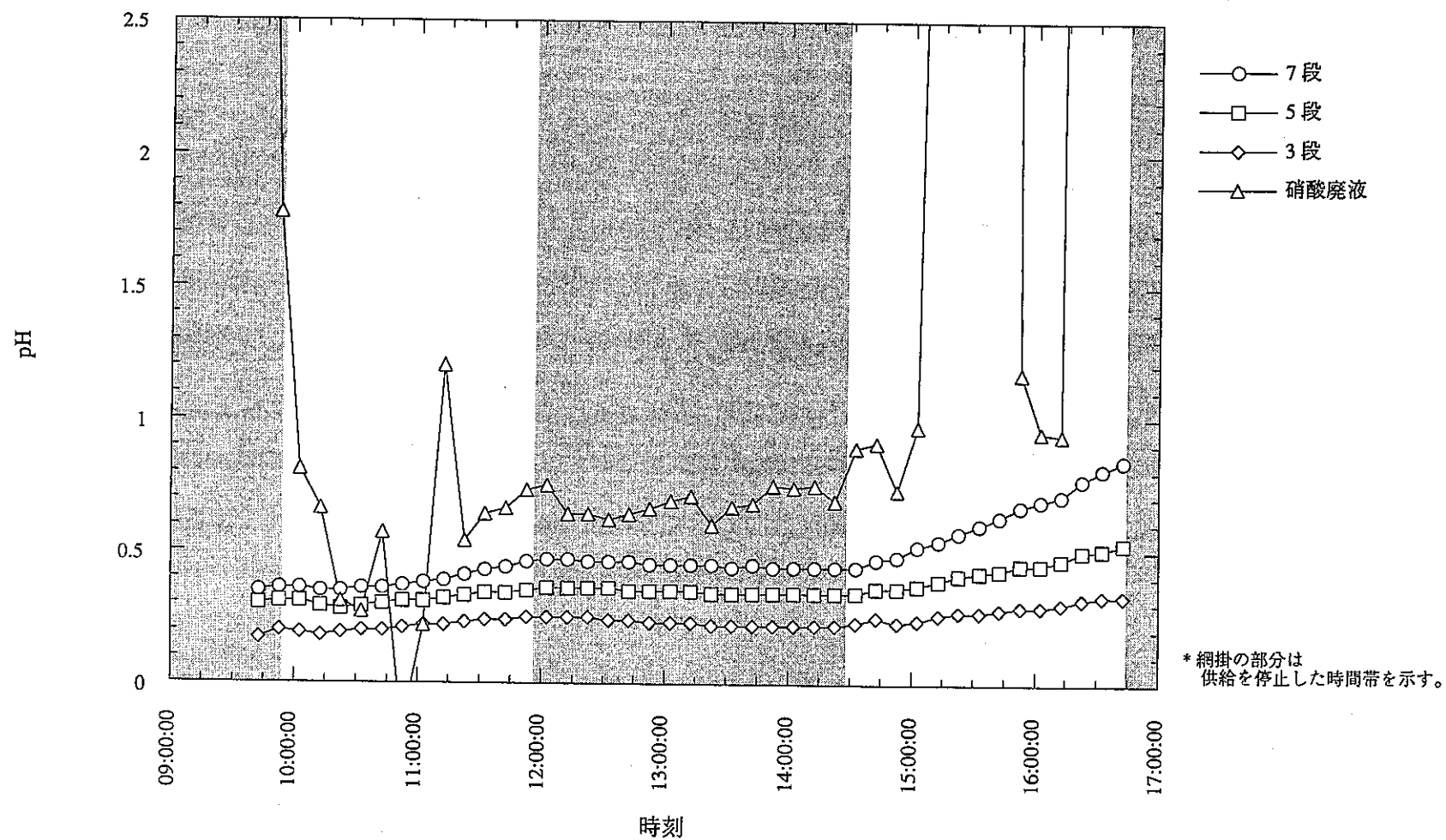


図 3-1. 運転中の pH の変化 (廃溶媒洗浄運転 第 1 日目)

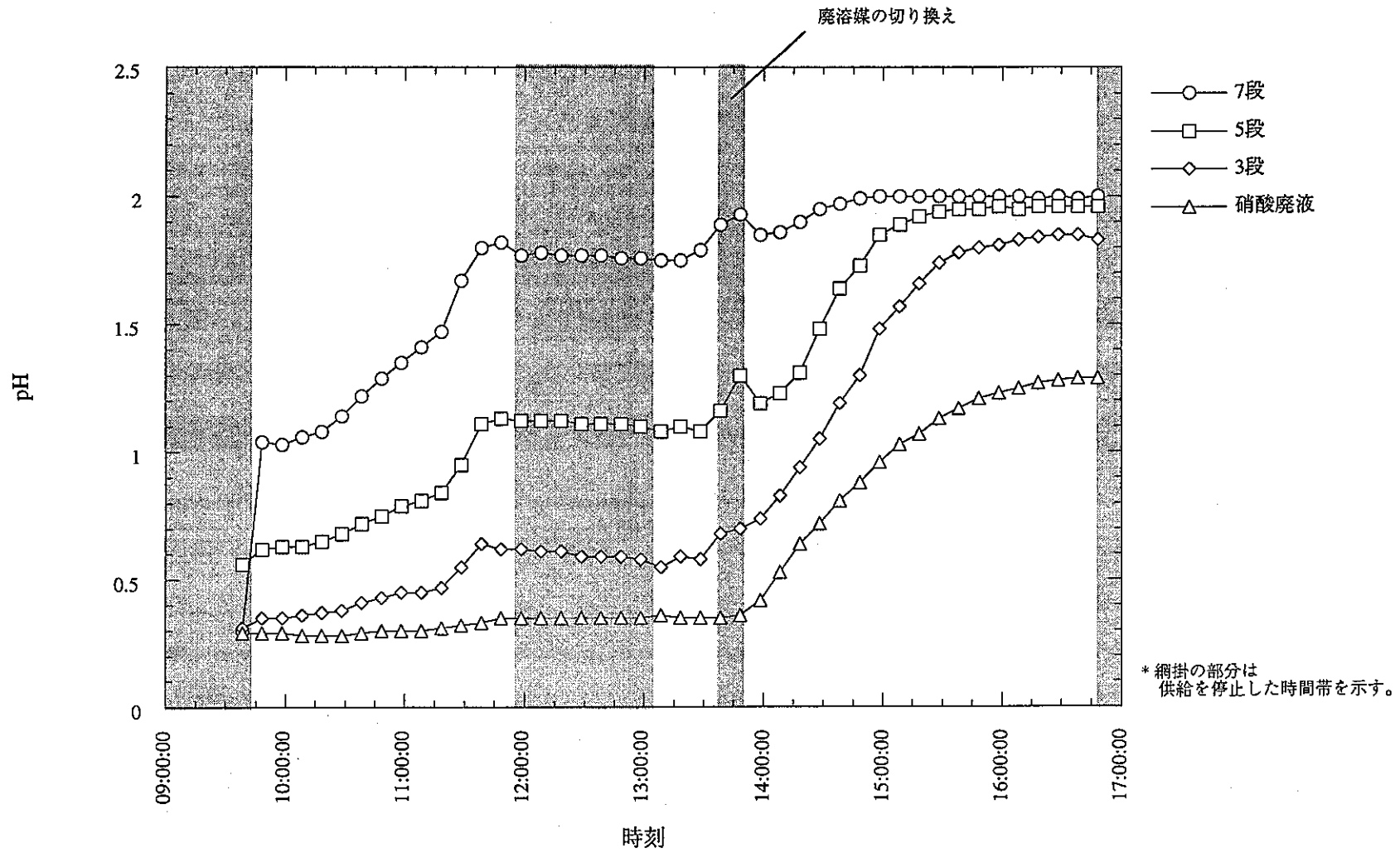


図 3-2. 運転中の pH の変化 (廃溶媒洗浄運転 第 2 日目)

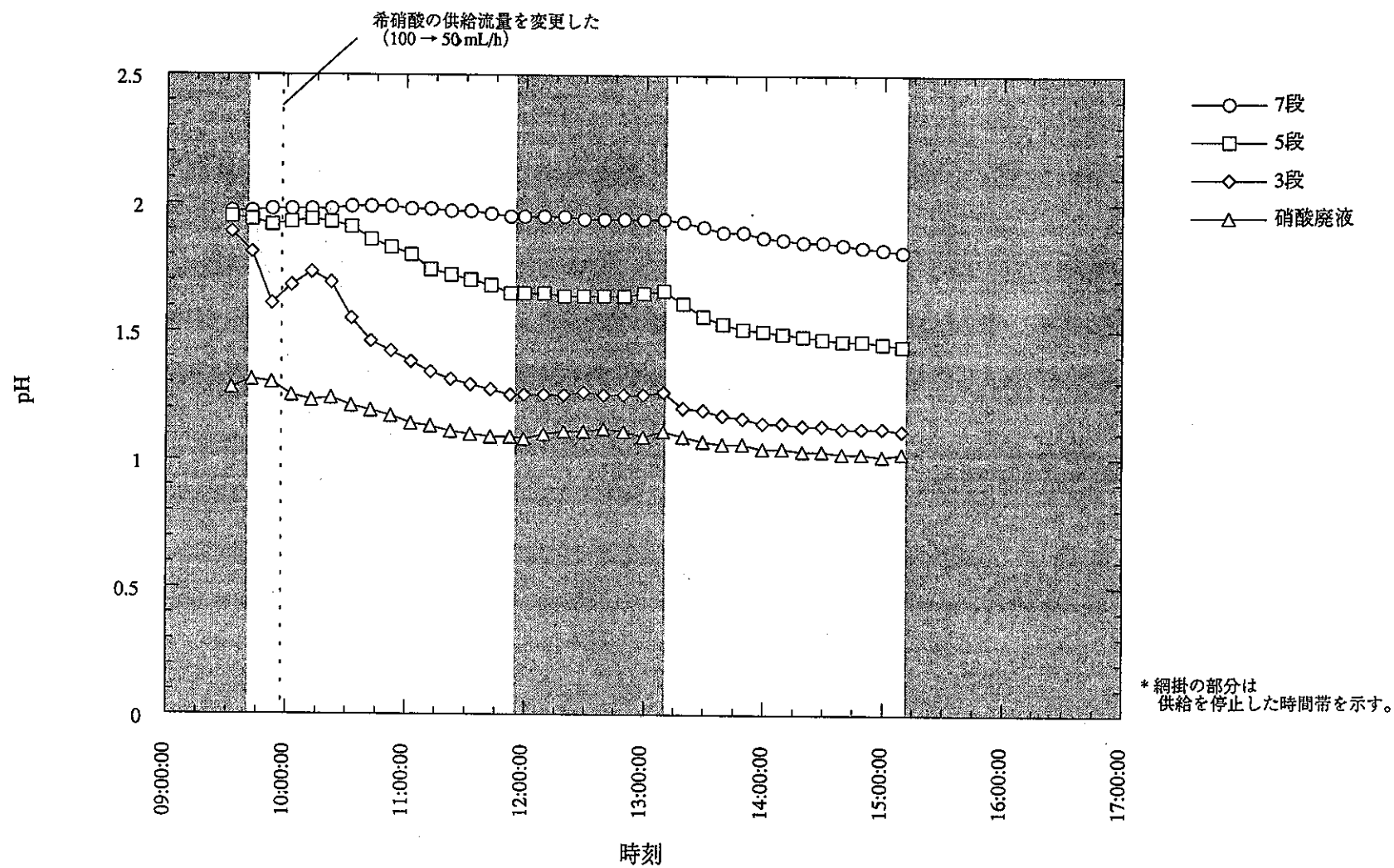


図 3-3. 運転中の pH 変化 (廃溶媒洗浄運転 第 3 日目)

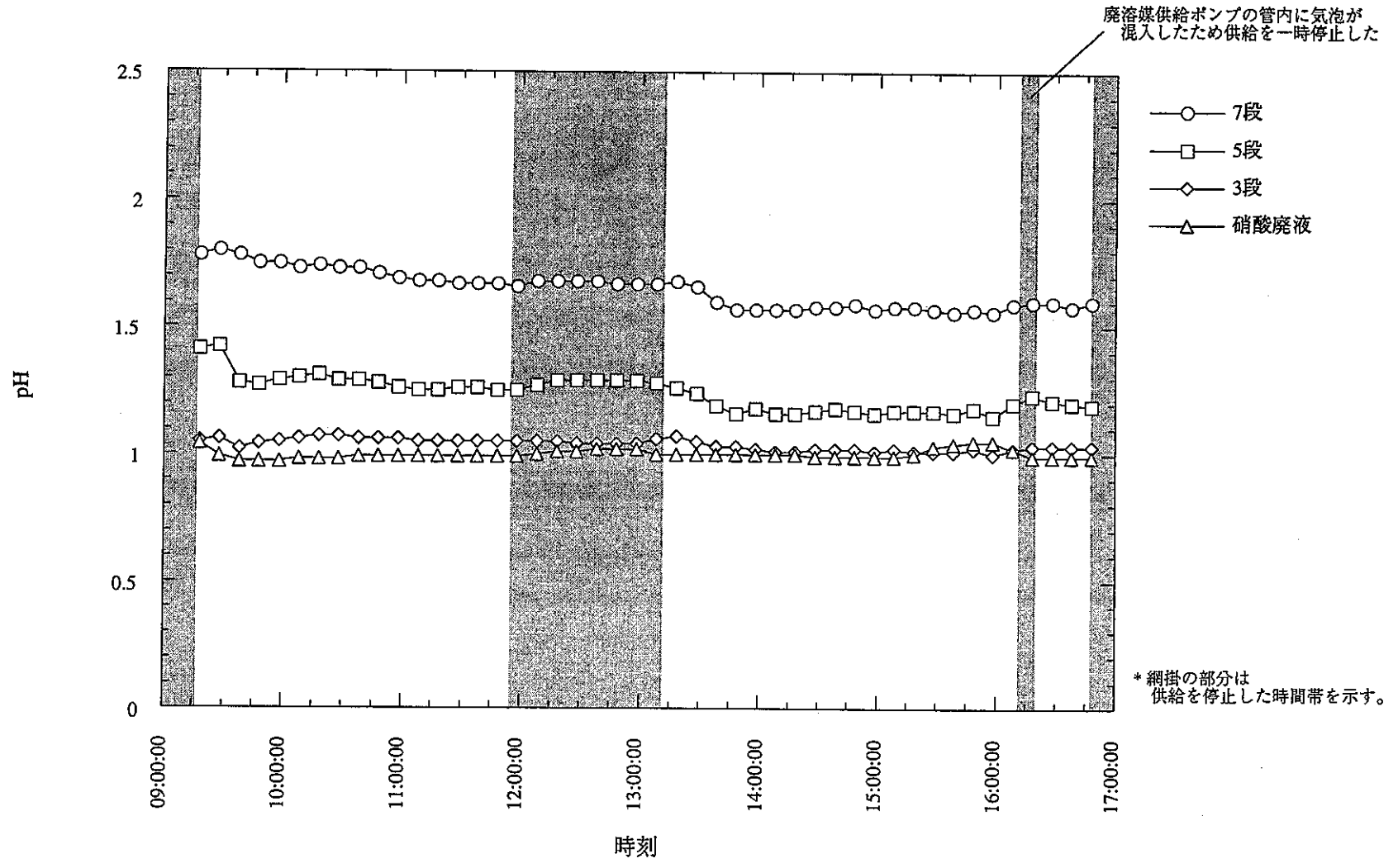


図 3-4. 運転中の pH の変化 (廃溶媒洗浄運転 第 4 日目)

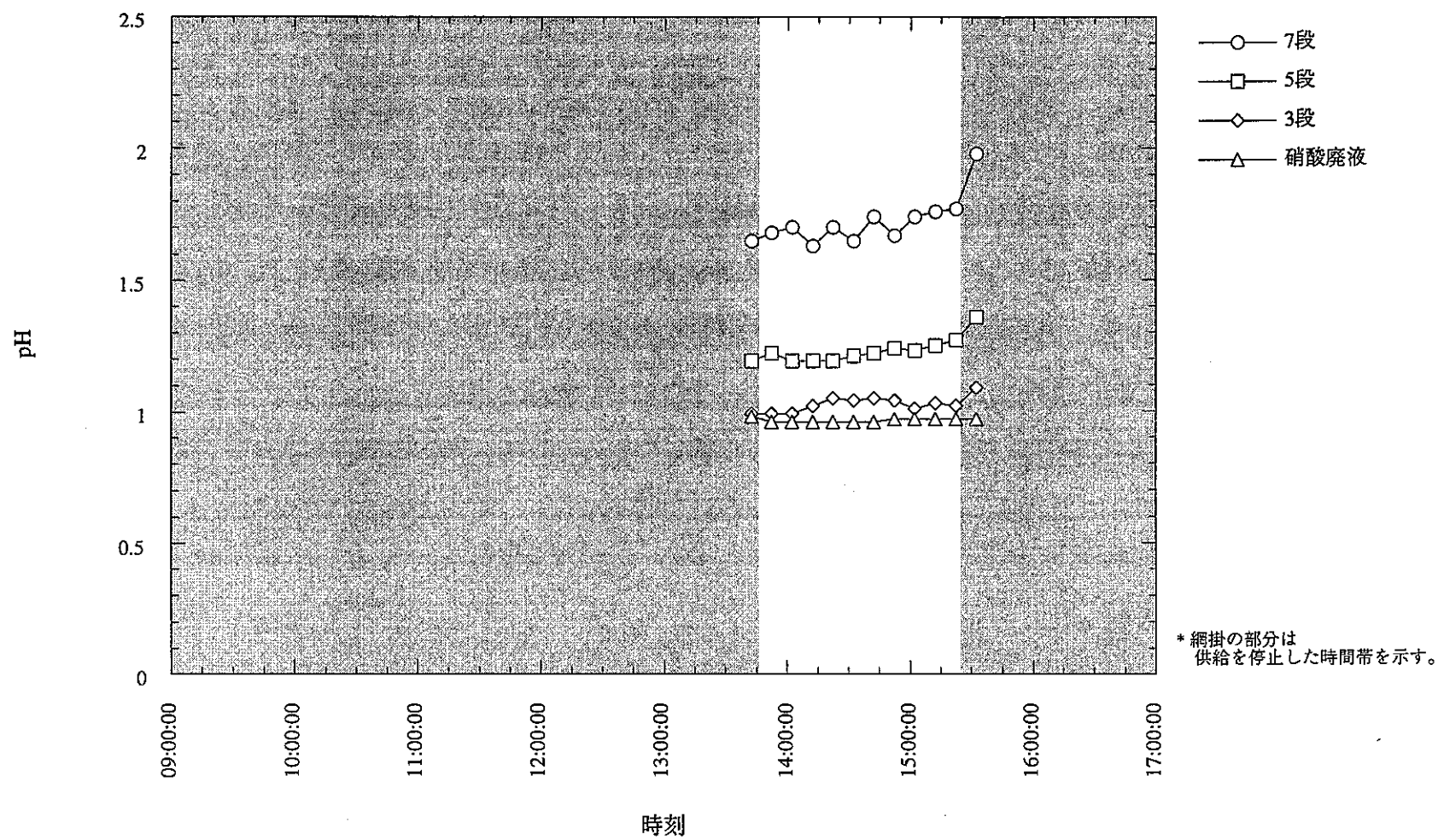


図 3-5. 運転中の pH の変化 (廃溶媒洗浄運転 第 5 日目)

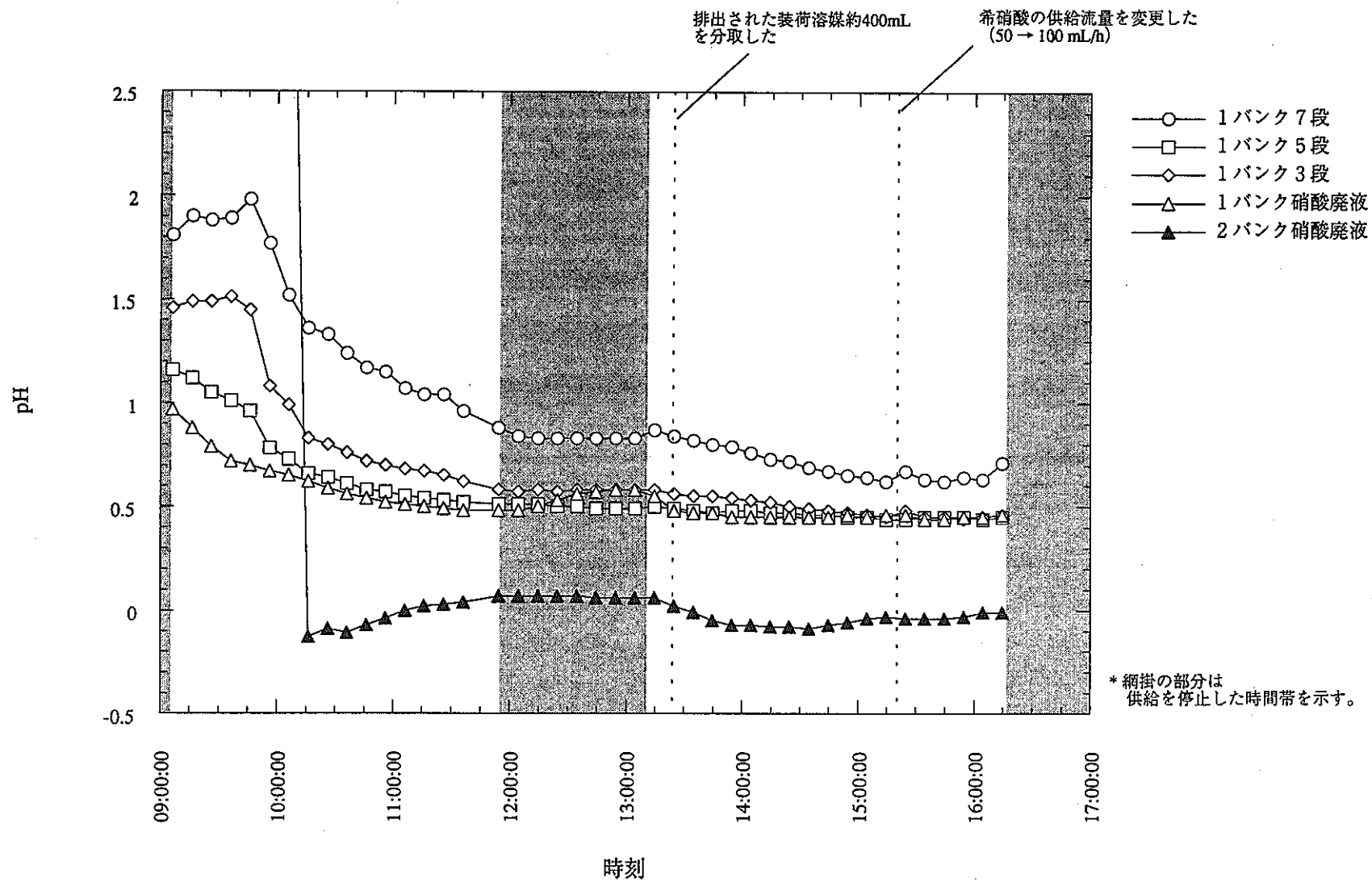


図 3-6. 運転中の pH の変化 (装荷溶媒調製運転 第 1 日目)

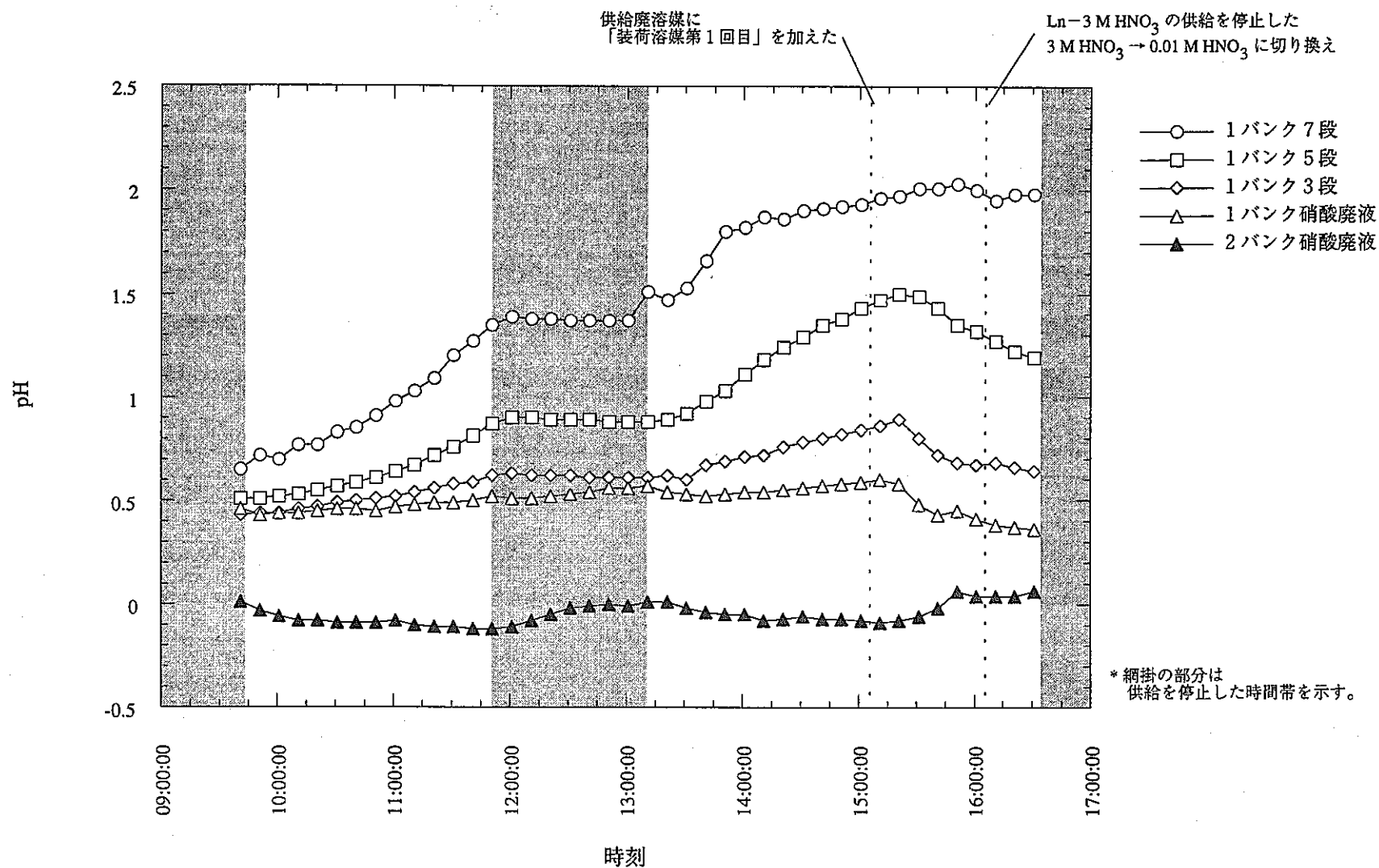


図 3-7. 運転中の pH の変化 (装荷溶媒調製運転 第 2 日目)

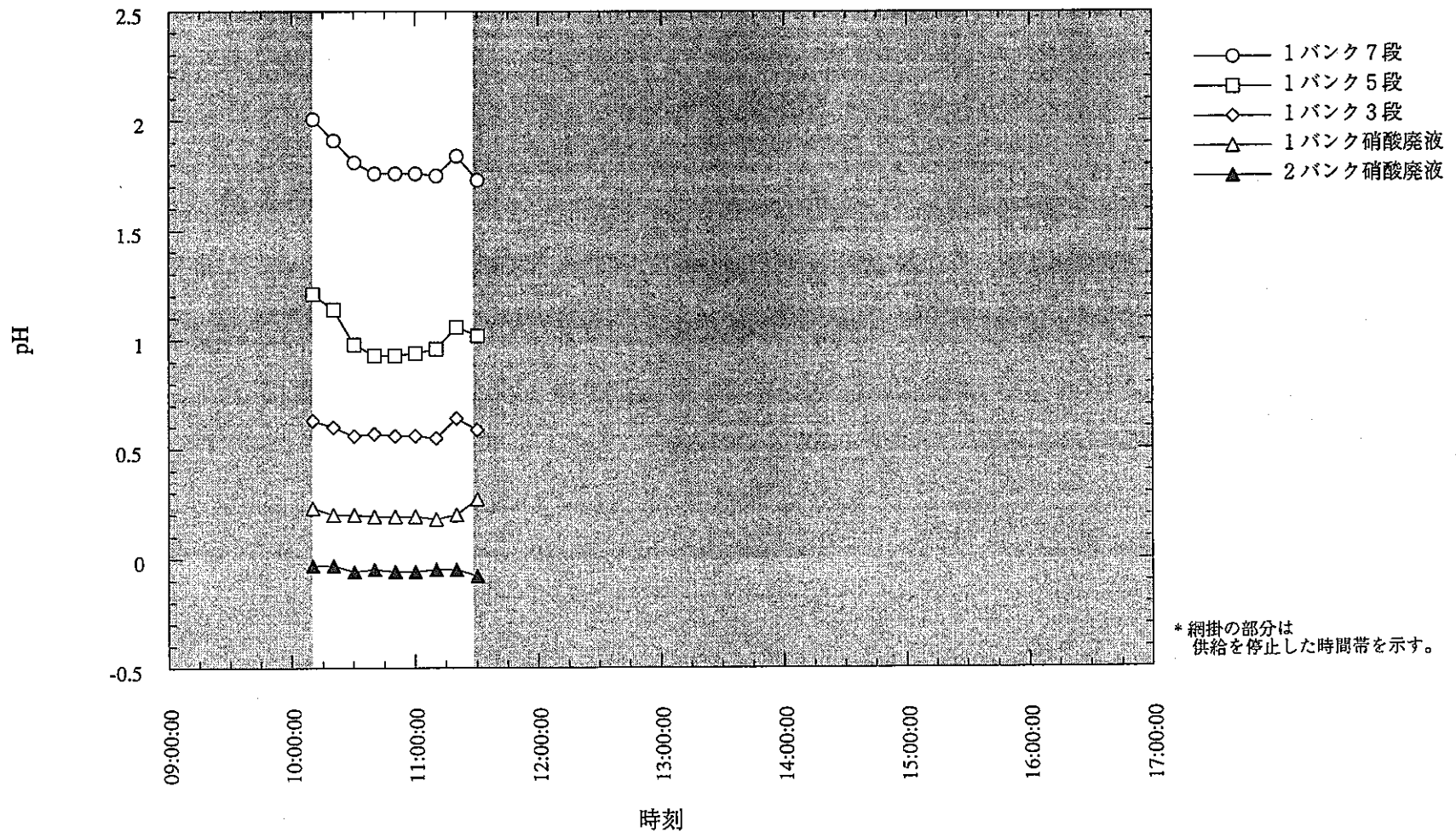


図 3-8. 運転中の pH の変化 (装荷溶媒調製運転 第 3 目)

4. まとめ

- ・改良型ミキサセトラを用いて廃溶媒洗浄運転及び装荷溶媒調製運転を行い、工程内の水相の pH 計測を行った。
- ・pH 測定は、PC によるインターフェイス制御機能を利用し、作成した BASIC プログラムにより自動的に pH データを計測、転送、記録することができた。
- ・工程内の pH 挙動変化が運転中に常に確認でき、向流運転の進行状況を把握しながらの操作が可能となった。
- ・廃溶媒洗浄運転では、約 20 時間の運転で廃溶媒約 4.6 L を洗浄処理し、装荷溶媒調製運転では、約 8 時間の運転で装荷溶媒約 1.1 L を調製した。