

令和3年度

文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業

原子力システム研究開発事業

合理的な MA 回収工程の構築に向けた溶媒抽出
/低圧損抽出クロマトグラフィを組み合わせた
ハイブリッド型プロセスの開発

成果報告書

令和4年3月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、文部科学省の原子力システム研究開発事業による委託業務として、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が実施した平成30年度～令和3年度「合理的なMA回収工程の構築に向けた溶媒抽出／低圧損抽出クロマトグラフィを組み合わせたハイブリッド型プロセスの開発」の成果を取りまとめたもので

目次

| | |
|--|------|
| 概略 | xiii |
| 1. はじめに | 1 |
| 2. 業務計画 | 3 |
| 2.1 全体計画 | 3 |
| 2.1.1 実施項目及び内容 | 3 |
| 2.1.1.1 配位子数制御型溶媒抽出を用いた MA(Ⅲ)+Ln(Ⅲ)回収プロセスの開発 | 3 |
| 2.1.1.2 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分離プロセスの開発 .. | 4 |
| 2.1.1.3 研究推進 | 5 |
| 2.1.2 実施体制及び工程 | 5 |
| 2.2 令和3年度計画 | 7 |
| 2.2.1 実施項目及び内容 | 7 |
| 2.2.1.1 配位子数制御型溶媒抽出を用いた MA(Ⅲ)+Ln(Ⅲ)回収プロセスの開発 | 7 |
| 2.2.1.2 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分離プロセスの開発 .. | 8 |
| 2.2.1.3 研究推進 | 9 |
| 2.2.2 実施体制及び工程 | 9 |
| 3. 平成30年度～令和2年度の実施内容及び成果（概要） | 10 |
| 3.1 配位子数制御型溶媒抽出を用いた MA(Ⅲ)+Ln(Ⅲ)回収プロセスの開発 | 10 |
| 3.1.1 抽出・逆抽出性能評価 | 14 |
| 3.1.2 抽出・逆抽出速度評価 | 15 |
| 3.1.3 遠心抽出器開発 | 16 |
| 3.1.4 フローシート構築、実証 | 16 |
| 3.2 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分離プロセスの開発 | 17 |
| 3.2.1 吸着材担体構造最適化 | 17 |
| 3.2.2 抽出剤構造最適化 | 18 |
| 3.2.3 吸着材安全性評価 | 18 |
| 3.2.4 吸着・溶離性能評価 | 19 |
| 3.2.5 錯体構造解析 | 20 |
| 3.2.6 吸着・溶離速度評価 | 20 |
| 3.2.7 フローシート構築、実証 | 21 |
| 4. 令和3年度の実施内容及び成果 | 21 |
| 4.1 配位子数制御型溶媒抽出を用いた MA(Ⅲ)+Ln(Ⅲ)回収プロセスの開発 | 21 |
| 4.1.1 抽出・逆抽出性能評価 | 21 |
| 4.1.1.1 RI 試験 | 21 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.1.1.2 | コールド試験（再委託先：芝浦工業大学） | 28 |
| 4.1.1.3 | まとめ | 32 |
| 4.1.2 | 抽出・逆抽出速度評価 | 32 |
| 4.1.2.1 | バッチ試験（再委託先：芝浦工業大学） | 32 |
| 4.1.2.2 | 顕微分光試験（再委託先：筑波大学） | 40 |
| 4.1.2.3 | まとめ | 49 |
| 4.1.3 | 遠心抽出器開発 | 50 |
| 4.1.3.1 | 実験 | 50 |
| 4.1.3.2 | 結果と考察 | 53 |
| 4.1.3.3 | まとめ | 57 |
| 4.1.4 | フローシート構築、実証 | 57 |
| 4.1.4.1 | 計算コードによる検討 | 57 |
| 4.1.4.2 | MA(Ⅲ)を含む供給液を用いたホット試験によるフローシート性能評価 | 61 |
| 4.1.4.3 | 既存プロセスとの比較評価 | 62 |
| 4.1.4.4 | まとめ | 62 |
| 4.2 | 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分離プロセスの開発 | 63 |
| 4.2.1 | 抽出剤構造最適化 | 63 |
| 4.2.1.1 | 抽出剤設計（コストダウン方法検討）（再委託先：ケミクレア） | 63 |
| 4.2.1.2 | 抽出剤合成・性能評価（抽出剤選定）（再委託先：芝浦工業大学） | 65 |
| 4.2.1.3 | まとめ | 67 |
| 4.2.2 | 吸着・溶離性能評価 | 67 |
| 4.2.2.1 | RI 試験 | 67 |
| 4.2.2.2 | コールド試験（再委託先：芝浦工業大学） | 70 |
| 4.2.2.3 | まとめ | 77 |
| 4.2.3 | 錯体構造解析 | 77 |
| 4.2.3.1 | IBIL 測定 | 77 |
| 4.2.3.2 | EXAFS 測定（再委託先：東京都市大学） | 82 |
| 4.2.3.3 | IBIL 及び EXAFS の結果を踏まえた評価 | 91 |
| 4.2.3.4 | まとめ | 94 |
| 4.2.4 | 吸着・溶離速度評価 | 95 |
| 4.2.4.1 | バッチ試験（再委託先：芝浦工業大学） | 95 |
| 4.2.4.2 | 顕微分光試験（再委託先：筑波大学） | 98 |
| 4.2.4.3 | まとめ | 109 |
| 4.2.5 | フローシート構築、実証 | 110 |
| 4.2.5.1 | 計算コードによる検討 | 110 |
| 4.2.5.2 | MA(Ⅲ)を含む供給液を用いたカラム試験 | 111 |
| 4.2.5.3 | ハイブリッド型プロセスの設計・評価 | 116 |
| 4.2.5.4 | まとめ | 119 |
| 4.3 | 研究推進 | 119 |

| | |
|-------------|-----|
| 5. 結言 | 121 |
|-------------|-----|

表一覧

| | | |
|-------------|---|----|
| 表 3-1 | 想定した HLLW 組成 | 13 |
| 表 3.1-2 | 計算コードにより評価した有機相出口における各元素の回収率 | 14 |
| 表 3.1.4-1 | 設定したフローシート条件における各元素移行率及び除染係数 | 17 |
| 表 4.1.1.1-1 | 使用した試薬 | 22 |
| 表 4.1.1.1-2 | 抽出条件表 | 23 |
| 表 4.1.1.2-1 | コールド試験で用いた金属試薬の詳細 | 28 |
| 表 4.1.1.2-2 | コールド試験におけるバッチ式抽出試験条件 | 29 |
| 表 4.1.1.2-3 | 有機相に抽出された元素濃度の測定のための逆抽出操作条件 | 29 |
| 表 4.1.2.1-1 | 抽出速度評価試験条件 | 32 |
| 表 4.1.2.1-2 | 逆抽出速度評価試験条件 | 33 |
| 表 4.1.3.1-1 | 試験に用いた模擬 HLLW 中の金属元素濃度 | 51 |
| 表 4.1.3.1-2 | 供給液中酸濃度と硝酸イオン濃度 | 51 |
| 表 4.1.3.1-3 | 試験に用いた模擬 HLLW 中の金属元素濃度 | 53 |
| 表 4.1.3.1-4 | 供給液中酸濃度と硝酸イオン濃度 | 53 |
| 表 4.1.3.2-1 | Ln 元素の MA+Ln 製品中への移行率 | 54 |
| 表 4.1.3.2-2 | Eu に対する主要 FP 元素の DF | 55 |
| 表 4.1.3.2-3 | Ln 元素の MA+Ln 製品中への移行率 | 56 |
| 表 4.1.3.2-4 | Eu に対する FP 元素の DF | 56 |
| 表 4.1.4.1-1 | 想定したフィード液組成 | 59 |
| 表 4.1.4.1-2 | 令和 2 年度に設定したフローシートにおける各元素の移行率（計算値） | 60 |
| 表 4.1.4.1-3 | 改良したフローシートにおける各元素の移行率（計算値） | 60 |
| 表 4.1.4.2-1 | 各吐出口における核種の移行率 | 62 |
| 表 4.1.4.2-2 | Am-241 に対する核種及び主要元素の DF | 62 |
| 表 2.1.1.1-1 | 各抽出剤の比較 | 66 |
| 表 4.2.2.2-1 | 多孔性 SiO ₂ 粒子の諸物性 | 71 |
| 表 4.2.2.2-2 | 硝酸濃度依存性試験条件 | 71 |
| 表 4.2.2.2-3 | TOD2EHNTA 含浸吸着材及び HNOTA 含浸吸着材によるカラム試験条件 | 72 |
| 表 4.2.2.2-4 | オーバーフロー式重力流カラムの試験条件 | 73 |
| 表 4.2.2.2-5 | カラム試験（硝酸濃度変化時）における各元素の回収率 | 75 |
| 表 4.2.2.2-6 | カラム試験（吸着材変更時）における各元素の回収率 | 75 |
| 表 4.2.2.2-7 | カラム試験（吸着材変更時）における各元素の回収率 | 76 |
| 表 4.2.2.2-8 | カラム試験（ポンプ流及び重力流）における各元素の回収率 | 77 |
| 表 4.2.3.1-1 | IBIL 測定を実施した試料の調製条件 | 78 |
| 表 4.2.3.2-1 | 各種 NTA アミド吸着材の振とう条件 | 85 |
| 表 4.2.3.2-2 | 従来品 HONTA 含浸吸着材の単元系における構造パラメータ | 86 |
| 表 4.2.3.2-3 | 従来品 HONTA 含浸吸着材の共存系における構造パラメータ | 88 |
| 表 4.2.3.2-4 | 溶離前後の構造関数より得られた構造パラメータ | 90 |

| | | |
|----------------|--|-----|
| 表 4. 2. 3. 2-5 | ドデカン溶媒中の HONTA 錯体の構造パラメータ | 91 |
| 表 4. 2. 4. 1-1 | 吸着速度試験条件 | 95 |
| 表 4. 2. 4. 1-2 | 溶離速度試験条件 | 96 |
| 表 4. 2. 4. 2-1 | HONTA 含浸吸着材の多元素系評価試験条件 | 98 |
| 表 4. 2. 4. 2-2 | HONTA 含浸吸着材の二元素系評価試験条件 | 105 |
| 表 4. 2. 5. 1-1 | 総括物質移動モデルを用いたクロマトグラム計算条件 | 110 |
| 表 4. 2. 5. 2-1 | カラム試験条件 | 112 |
| 表 4. 2. 5. 2-2 | 各元素の溶離液中の回収率 | 115 |
| 表 4. 2. 5. 3-1 | MA(Ⅲ) + Ln(Ⅲ) 製品組成 | 117 |
| 表 4. 2. 5. 3-2 | MA(Ⅲ) 製品組成 | 118 |
| 表 4. 2. 5. 3-3 | 各 MA(Ⅲ) 回収法における製品溶液・廃液発生量及びコスト評価 | 118 |
| 表 4. 3-1 | 発表実績 | 120 |

図一覧

| | | |
|----------------|--|----|
| 図 1-1 | 従来技術と本研究が構築を目指すプロセスの概要 | 3 |
| 図 2. 1. 2-1 | 実施体制 | 6 |
| 図 2. 1. 2-2 | 実施工程 | 7 |
| 図 2. 2. 2-1 | 令和 3 年度実施工程 | 10 |
| 図 3. 1. 1-1 | RI 試験による Am(III) の分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の 関係 | 14 |
| 図 3. 1. 1-2 | コールド試験による Pd(II) 分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度 の関係 | 15 |
| 図 3. 1. 2-1 | 70 vol%TBP による Nd(III) の抽出速度評価試験結果 | 15 |
| 図 3. 1. 2-2 | 100 vol%TBP による Eu(III) 抽出時の物質移動速度定数の硝酸イオン濃 度依存性 | 16 |
| 図 3. 1. 3-1 | 単段型で確認した処理可能流量範囲 | 16 |
| 図 3. 2. 1-1 | 圧力損失と送液速度の関係 (平均粒子径約 50 μm の粒子との比較) | 18 |
| 図 3. 2. 2-1 | 合成法を検討・評価した NTA アミド | 18 |
| 図 3. 2. 2-2 | HONTA の合成スキーム | 18 |
| 図 3. 2. 3-1 | γ 線照射 (2.09 MGy) した HONTA 含浸吸着材の示差熱分析結果 | 19 |
| 図 3. 2. 4-1 | 各元素の分配係数と硝酸濃度との関係 | 19 |
| 図 3. 2. 5-1 | Eu(III)-HONTA 系の IBIL への担体の影響 | 20 |
| 図 3. 2. 6-1 | HONTA 含浸吸着材に対する Nd(III) の分配係数の経時変化 | 20 |
| 図 3. 2. 7-1 | 総括物質移動モデルを用いたクロマトグラム計算結果 (各溶液の硝酸 濃度 0.5 M) | 21 |
| 図 4. 1. 1. 1-1 | Am(III) 及び Ln(III) の分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係 | 24 |
| 図 4. 1. 1. 1-2 | Mo(VI) の分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係 | 25 |
| 図 4. 1. 1. 1-3 | Mo(VI) の分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係 | 25 |
| 図 4. 1. 1. 1-4 | Re(VII) の分配比とフリー-TBP 濃度、硝酸濃度及び硝酸イオン濃度の関係 | 26 |
| 図 4. 1. 1. 1-5 | Re(VII) の分配比とフリー-TBP 濃度、硝酸濃度及び硝酸イオン濃度の関係 | 26 |
| 図 4. 1. 1. 1-6 | Sr(II), Zr(IV), Ru(III), Pd(II), Cs(I) の分配比とフリー-TBP 濃度及び 硝酸イオン濃度の関係 | 27 |
| 図 4. 1. 1. 2-1 | コールド試験による Ln(III) 分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度 の関係 | 30 |
| 図 4. 1. 1. 2-2 | コールド試験による Zr(IV) 分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度 の関係 | 30 |
| 図 4. 1. 1. 2-3 | コールド試験による Pd(II) 分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度 の関係 | 31 |
| 図 4. 1. 1. 2-4 | コールド試験による Mo(VI)、Re(VII)、Sr(II)、Ru(III) の分配比とフリー TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係 | 31 |
| 図 4. 1. 2. 1-1 | Sr(II) に対する抽出速度試験結果 | 33 |

| | | |
|-----------------|--|----|
| 図 4. 1. 2. 1-2 | Zr (IV) に対する抽出速度試験結果 | 34 |
| 図 4. 1. 2. 1-3 | Mo (VI) に対する抽出速度試験結果 | 34 |
| 図 4. 1. 2. 1-4 | Ru (III) に対する抽出速度試験結果 | 34 |
| 図 4. 1. 2. 1-5 | Pd (II) に対する抽出速度試験結果 | 35 |
| 図 4. 1. 2. 1-6 | Cs (I) に対する抽出速度試験結果 | 35 |
| 図 4. 1. 2. 1-7 | Ce (III) に対する抽出速度試験結果 | 35 |
| 図 4. 1. 2. 1-8 | Nd (III) に対する抽出速度試験結果 | 36 |
| 図 4. 1. 2. 1-9 | Eu (III) に対する抽出速度試験結果 | 36 |
| 図 4. 1. 2. 1-10 | Re (VII) に対する抽出速度試験結果 | 36 |
| 図 4. 1. 2. 1-11 | Zr (IV) に対する逆抽出速度試験結果 | 37 |
| 図 4. 1. 2. 1-12 | Mo (VI) に対する逆抽出速度試験結果 | 37 |
| 図 4. 1. 2. 1-13 | Ru (III) に対する逆抽出速度試験結果 | 38 |
| 図 4. 1. 2. 1-14 | Pd (II) に対する逆抽出速度試験結果 | 38 |
| 図 4. 1. 2. 1-15 | Ce (III) に対する逆抽出速度試験結果 | 38 |
| 図 4. 1. 2. 1-16 | Nd (III) に対する逆抽出速度試験結果 | 39 |
| 図 4. 1. 2. 1-17 | Eu (III) に対する逆抽出速度試験結果 | 39 |
| 図 4. 1. 2. 1-18 | Re (VII) に対する逆抽出速度試験結果 | 39 |
| 図 4. 1. 2. 2-1 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / HNO_3 の単元素抽出系における Eu (III) の k_{MT} の硝酸濃度依存性 (硝酸系) | 41 |
| 図 4. 1. 2. 2-2 | 60-100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 1 M HNO_3 の単元素抽出系における Eu (III) の k_{MT} の TBP 濃度依存性 (硝酸系) | 41 |
| 図 4. 1. 2. 2-3 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 の単元素抽出系における Eu (III) の k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性 (硝酸ナトリウム系) | 41 |
| 図 4. 1. 2. 2-4 | 60-100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の単元素抽出系における Eu (III) の k_{MT} の TBP 濃度依存性 (硝酸ナトリウム系) | 42 |
| 図 4. 1. 2. 2-5 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / HNO_3 の単元素逆抽出系における Eu (III) の k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性 (硝酸系) | 42 |
| 図 4. 1. 2. 2-6 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 の単元素逆抽出系における Eu (III) の k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性 (硝酸ナトリウム系) | 43 |
| 図 4. 1. 2. 2-7 | 60-100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 1 M HNO_3 の単元素逆抽出系における Eu (III) の k_{MT} の TBP 濃度依存性 (硝酸系) | 43 |
| 図 4. 1. 2. 2-8 | 60-100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の単元素逆抽出系における Eu (III) の k_{MT} の TBP 濃度依存性 (硝酸ナトリウム系) | 43 |
| 図 4. 1. 2. 2-9 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / HNO_3 - NaNO_3 ($[\text{NO}_3^-] =$ (a) 0.5 M、(b) 4 M) の二元素抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化 | 45 |

| | | |
|--------------|--|----|
| 図 4.1.2.2-10 | (a) 60 vol%、(b) 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の二元素抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化 | 45 |
| 図 4.1.2.2-11 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 ($[\text{NO}_3^-] =$ (a) 0.5 M、(b) 2 M) の二元素逆抽出系における Eu(III) 発光強度経時変化 | 45 |
| 図 4.1.2.2-12 | (a) 60 vol%、(b) 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の二元素逆抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化 | 46 |
| 図 4.1.2.2-13 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 の二元素逆抽出系における k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性 | 46 |
| 図 4.1.2.2-14 | 60~100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の二元素逆抽出系における k_{MT} の TBP 濃度依存性 | 46 |
| 図 4.1.2.2-15 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 ($[\text{NO}_3^-] =$ (a) 0.5 M、(b) 4 M) の多元素抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化 | 47 |
| 図 4.1.2.2-16 | (a) 60 vol%、(b) 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の多元素抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化 | 47 |
| 図 4.1.2.2-17 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 ($[\text{NO}_3^-] =$ (a) 0.5 M、(b) 4 M) の多元素逆抽出系における Eu(III) 発光強度経時変化 | 48 |
| 図 4.1.2.2-18 | (a) 60 vol%、(b) 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の多元素逆抽出系における Eu(III) 発光強度経時変化 | 48 |
| 図 4.1.2.2-19 | 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 の多元素逆抽出系における k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性 | 48 |
| 図 4.1.2.2-20 | 60~100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の多元素逆抽出系における k_{MT} の TBP 濃度依存性 | 49 |
| 図 4.1.3.1-1 | 試験に用いた遠心抽出器 | 50 |
| 図 4.1.3.1-2 | 確認試験時におけるフローシート条件 | 50 |
| 図 4.1.3.1-3 | 最適化されたフローシートに基づくフローシート条件 | 52 |
| 図 4.1.3.1-4 | 逆抽出段②に使用した 4 段型遠心抽出器 | 52 |
| 図 4.1.3.2-1 | 確認試験における水相中金属濃度プロファイル | 53 |
| 図 4.1.3.2-2 | 確認試験における酸濃度及び硝酸イオン濃度プロファイル (①水相中、②有機相中) | 54 |
| 図 4.1.3.2-3 | 成立性評価試験における水相中金属濃度プロファイル | 55 |
| 図 4.1.3.2-4 | 成立性評価試験における酸濃度及び硝酸イオン濃度プロファイル (①水相中、②有機相中) | 56 |
| 図 4.1.4.1-1 | 遠心抽出器内における物質移動の概略図 | 57 |
| 図 4.1.4.1-2 | 令和 2 年度に設定したフローシート | 59 |
| 図 4.1.4.1-3 | 改良したフローシート | 60 |
| 図 4.1.4.2-1 | ホットセルに搬入した遠心抽出器の外観 | 62 |

| | | |
|----------------|---|----|
| 図 4. 2. 1. 1-1 | HONTA の合成スキーム | 63 |
| 図 4. 2. 1. 1-2 | 改良後の CA-A 合成工程 | 64 |
| 図 4. 2. 1. 1-3 | 改良後の HONTA 合成工程 | 65 |
| 図 4. 2. 1. 2-1 | 比較を行う各抽出剤 | 66 |
| 図 4. 2. 2. 1-1 | 分配係数と硝酸濃度との関係 | 69 |
| 図 4. 2. 2. 1-2 | 分離係数と硝酸濃度との関係 | 69 |
| 図 4. 2. 2. 1-3 | 分配係数と希釈倍率との関係 | 69 |
| 図 4. 2. 2. 1-4 | 分離係数と希釈倍率との関係 | 70 |
| 図 4. 2. 2. 2-1 | 本試験に用いた HONTA 含浸吸着材及び TOD2EHNTA 含浸吸着材の SEM 像 | 71 |
| 図 4. 2. 2. 2-2 | オーバーフロー式重力流カラム試験装置の外観写真 | 73 |
| 図 4. 2. 2. 2-3 | 各含浸吸着材に対する分配係数の硝酸濃度依存性 | 74 |
| 図 4. 2. 2. 2-4 | 硝酸濃度変化時における HONTA 含浸吸着材を用いたカラム溶離試験結果 | 74 |
| 図 4. 2. 2. 2-5 | 通液速度変化時における HONTA 含浸吸着材を用いたカラム溶離試験結果 | 75 |
| 図 4. 2. 2. 2-6 | HONTA 含浸吸着材及び TOD2EHNTA 含浸吸着材を用いたカラム溶離試験結果 | 76 |
| 図 4. 2. 2. 2-7 | ポンプ駆動及び重力駆動時による HONTA 含浸吸着材を用いたカラム溶離試験結果 | 76 |
| 図 4. 2. 3. 1-1 | ILUMIS の概略図 | 79 |
| 図 4. 2. 3. 1-2 | 従来品 HONTA 含浸吸着材における単元素系の発光 | 80 |
| 図 4. 2. 3. 1-3 | Eu(III) (4f ⁶) のエネルギー準位図 | 80 |
| 図 4. 2. 3. 1-4 | 従来品 HONTA 含浸吸着材における多元素系の発光 | 81 |
| 図 4. 2. 3. 1-5 | HONTA 含浸吸着材について得られた PIXE スペクトル | 81 |
| 図 4. 2. 3. 1-6 | 大粒径担体で得られた Mo(VI)-Eu(III) 及び Zr(IV)-Eu(III) 共存系の IBIL スペクトル | 82 |
| 図 4. 2. 3. 2-1 | 各元素単独溶液により振とうした場合の動径構造関数 (従来品 HONTA 含浸吸着材) | 85 |
| 図 4. 2. 3. 2-2 | Nd(III)、Sm(III)、Eu(III) 近傍に着目した動径構造関数の比較 | 87 |
| 図 4. 2. 3. 2-3 | Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II) 近傍に着目した動径構造関数の比較 | 87 |
| 図 4. 2. 3. 2-4 | Ln(III)-0 (左)、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II)-0 (右) の距離の比較 | 89 |
| 図 4. 2. 3. 2-5 | Ln(III) 近傍 (左)、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II) 近傍 (右) の酸素の配位数の比較 | 89 |
| 図 4. 2. 3. 2-6 | 溶離前後の構造関数 (左 : Zr、右 : Re) | 90 |
| 図 4. 2. 3. 2-7 | 従来品 HONTA 含浸吸着材及び大粒径 HONTA 含浸吸着材に吸着させた Re の動径構造関数 | 90 |
| 図 4. 2. 3. 2-8 | 大粒径 TOD2EHNTA 含浸吸着材に吸着させた各種金属の動径構造関数 | 91 |
| 図 4. 2. 3. 3-1 | 計算に用いたモノアミド分子及び構造最適化計算の初期構造 | 92 |
| 図 4. 2. 3. 3-2 | Gaussian により最適化した錯体構造 | 92 |

| | | |
|-----------------|--|-----|
| 図 4. 2. 3. 3-3 | NTA アミド 1 分子の系で得られた最適化構造 | 94 |
| 図 4. 2. 3. 3-4 | NTA アミド 1 分子の系で算出した IBIL スペクトル | 94 |
| 図 4. 2. 4. 1-1 | TOD2EHNTA 含浸吸着材の各元素に対する吸着率の経時変化 | 96 |
| 図 4. 2. 4. 1-2 | TOD2EHNTA 含浸吸着材の各元素に対する溶離率の経時変化 | 97 |
| 図 4. 2. 4. 1-3 | HONTA 含浸吸着材の各元素に対する吸着率の経時変化 | 97 |
| 図 4. 2. 4. 1-4 | HONTA 含浸吸着材の各元素に対する溶離率の経時変化 | 98 |
| 図 4. 2. 4. 2-1 | HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO ₃ (1 mM) の単元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化 | 99 |
| 図 4. 2. 4. 2-2 | HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO ₃ (10 mM) の単元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化 | 99 |
| 図 4. 2. 4. 2-3 | HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO ₃ (1 mM) -NaNO ₃ (103 mM) の単元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化 | 100 |
| 図 4. 2. 4. 2-4 | HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO ₃ (1 mM) の多元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化 | 100 |
| 図 4. 2. 4. 2-5 | HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO ₃ (10 mM) の多元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化 | 100 |
| 図 4. 2. 4. 2-6 | HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO ₃ (1 mM) -NaNO ₃ (103 mM) の多元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化 | 100 |
| 図 4. 2. 4. 2-7 | HONTA 含浸吸着材-単元素 Eu(III) 系における k_f 、 k_b の硝酸濃度依存性 | 101 |
| 図 4. 2. 4. 2-8 | HONTA 含浸吸着材-単元素 Eu(III)-HNO ₃ (1 mM) -NaNO ₃ 系における k_f 、 k_b の硝酸イオン濃度依存性 | 101 |
| 図 4. 2. 4. 2-9 | HONTA 含浸吸着材-多元素系における Eu(III) の k_f 、 k_b の硝酸濃度依存性 | 101 |
| 図 4. 2. 4. 2-10 | HONTA 含浸吸着材-多元素-HNO ₃ (1 mM) -NaNO ₃ 系における Eu(III) の k_f 、 k_b の硝酸イオン濃度依存性 | 101 |
| 図 4. 2. 4. 2-11 | HONTA 含浸吸着材-HNO ₃ (1 mM) の単元素吸着系における (a) Eu(III) 錯体濃度 (実測値と計算値)、(b) Eu(III) 錯体と NTA 濃度 (計算値) の経時変化 | 102 |
| 図 4. 2. 4. 2-12 | HONTA 含浸吸着材の単元素 Eu(III) 吸着系における (a) k 、(b) k' 、(c) NTA 初期濃度の硝酸濃度依存性 | 103 |
| 図 4. 2. 4. 2-13 | HONTA 含浸吸着材の単元素 Eu(III) 吸着-HNO ₃ (1 mM) -NaNO ₃ 系における (a) k 、(b) k' 、(c) NTA 初期濃度の硝酸イオン濃度依存性 | 103 |
| 図 4. 2. 4. 2-14 | HONTA 含浸吸着材の単元素 Eu(III) 吸着-HNO ₃ (1 mM) 系における (a) k 、(b) k' 、(c) NTA 初期濃度の水相 Eu(III) 濃度依存性 | 104 |
| 図 4. 2. 4. 2-15 | HONTA 含浸吸着材-HNO ₃ (1 mM) の Sm(III)-Eu(III) 二元素吸着系における (a) Sm(III) 錯体濃度、(b) Eu(III) 錯体濃度の実測値と計算値の経時変化 | 105 |
| 図 4. 2. 4. 2-16 | HONTA 含浸吸着材-HNO ₃ (1 mM) の単元素 Sm(III) (a) または Eu(III) (b) 吸着系における錯体濃度の経時変化 | 106 |
| 図 4. 2. 4. 2-17 | HONTA 含浸吸着材の Sm(III)-Eu(III) 二元素吸着系における (a) k 、 | |

| | | |
|-----------------|---|-----|
| | (b) k' 、(c) NTA 初期濃度の硝酸濃度依存性 | 106 |
| 図 4. 2. 4. 2-18 | HONTA 含浸吸着材の Sm(III)-Eu(III) 二元素吸着-HNO ₃ (1 mM) -NaNO ₃ 系 における (a) k 、(b) k' 、(c) NTA 初期濃度の硝酸イオン濃度依存性 | 107 |
| 図 4. 2. 4. 2-19 | HONTA 含浸吸着材-HNO ₃ (1 mM) の多元素吸着系における (a) Eu(III) 錯体 濃度 (実測値と計算値)、(b) Eu(III) 錯体、NTA 濃度、Eu 以外の金属の 総濃度 (計算値) の経時変化 | 108 |
| 図 4. 2. 4. 2-20 | HONTA 含浸吸着材の多元素吸着系における (a) k_1 、(b) k_1' 、(c) k_2 、 (d) k_2' 、(e) NTA 初期濃度の硝酸濃度依存性 | 108 |
| 図 4. 2. 4. 2-21 | HONTA 含浸吸着材の多元素吸着-HNO ₃ (1 mM) -NaNO ₃ 系における (a) k_1 、(b) k_1' 、(c) k_2 、(d) k_2' 、(e) NTA 初期濃度の硝酸イオン濃度 依存性 | 109 |
| 図 4. 2. 5. 1-1 | 総括物質移動モデルを用いたクロマトグラム計算結果..... | 111 |
| 図 4. 2. 5. 2-1 | RUN1 (コールド試験) の吸着溶離曲線..... | 113 |
| 図 4. 2. 5. 2-2 | RUN1 (ホット試験) の吸着溶離曲線 | 114 |
| 図 4. 2. 5. 2-3 | RUN2 (コールド試験) の吸着溶離曲線..... | 114 |
| 図 4. 2. 5. 2-4 | RUN2 (ホット試験) の吸着溶離曲線 | 114 |
| 図 4. 2. 5. 2-5 | RUN3 (コールド試験) の吸着溶離曲線..... | 115 |
| 図 4. 2. 5. 2-6 | RUN3 (ホット試験) の吸着溶離曲線 | 115 |
| 図 4. 2. 5. 3-1 | MA(III) + Ln(III) 共回収フローシート | 117 |
| 図 4. 2. 5. 3-2 | MA(III) / Ln(III) 分離フローシート | 118 |

略語一覧

| | |
|-----------|--|
| BV | : Bed Volume (ベッドボリューム) |
| CMPO | : Octyl (phenyl)- <i>N,N'</i> -diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide |
| DFT | : Density Functional Theory (密度汎関数理論) |
| EXAFS | : Extended X-ray Absorption Fine Structure (広域 X 線吸収微細構造) |
| H2EHNTA | : Hexa 2-ethylhexyl nitrilotriacetamide |
| HAN | : HydroxylAmime Nitrate (硝酸ヒドロキシルアミン) |
| HDEHP | : bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid |
| HLLW | : High Level Liquid Waste (高レベル放射性廃液) |
| HONTA | : Hexaoctyl-nitrilotriacetamide |
| IBIL | : Ion Beam Induced Luminescence (荷電粒子誘起発光分光) |
| ICP-AES | : Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (誘導結合プラズマ発光分光分析) |
| ICP-MS | : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (誘導結合プラズマ質量分析) |
| ICP-OES | : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (誘導結合プラズマ発光分光分析) |
| ILUMIS | : Ion Luminescence Microscopic Imaging and Spectroscopy |
| Ln(III) | : Lanthanides(III) (ランタニド(III)) |
| MA(III) | : Minor Actinides(III) (マイナーアクチニド(III)) |
| PIXE | : Particle Induced X-ray Wmission |
| PUREX | : Plutonium Uranium Redox Extraction |
| R-BTP | : 2, 6-Bis(5, 6-dialkyl-1, 2, 4-triazine-3-yl)-pyridine |
| SMB | : Simulated Moving Bed (擬似移動層) |
| St/DVB | : Styrene/DiVinylBenzene (スチレンジビニルベンゼン) |
| TDdDGA | : <i>N,N,N',N'</i> -tetradodecyl diglycolamide |
| TBP | : Tributyl phosphate (リン酸トリブチル) |
| TOD2EHNTA | : <i>N,N,N',N',N'',N''</i> -tetraoctyl di 2-ethylhexylnitrilotriacetamide |
| TODGA | : <i>N,N,N',N'</i> -tetraoctyl diglycolamide |
| TRPEN | : Tetrakis(alkylpyridylmethyl)ethylene diamine |
| UV-Vis | : Ultraviolet Visible (紫外可視) |

概略

長半減期核種や発熱性核種から成る 3 価のマイナーアクチニド (MA(III) : Am, Cm) を高レベル放射性廃液 (HLLW) 中から回収し、より短半減期の核種に変換することは、放射性廃棄物の減容・有害度低減の観点から有効な対策の 1 つであり、世界各国において関連する研究開発が実施されている。MA(III) の回収については、MA(III) に選択性を有する新抽出剤を利用した溶媒抽出及び抽出クロマトグラフィによる種々の分離方法の開発が進行しているが、いずれも主に経済性や安全性の面で課題を有しており、未だ実用的な方法が提示されるには至っていない。本研究では、より経済性・安全性に優れた実用性に富む MA(III) 回収方法の提示を目的に、劣化物も含め取り扱いが確立されている安価な tributyl phosphate (TBP) 抽出剤と水相/有機相間の相分離性に優れた遠心抽出器を用いて、TBP 濃度の制御を行うことで MA(III) と 3 価ランタニド (Ln(III)) の共回収を行う溶媒抽出工程と、圧力損失を低減させた吸着材を用いた低圧損抽出クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III) 分離工程を組み合わせたハイブリッド型の MA(III) 回収プロセスを構築する。MA(III)+Ln(III) 共回収を行う溶媒抽出工程については、硝酸/TBP 系における MA(III)、Ln(III) 及びその他の核分裂生成物 (FP) の抽出・逆抽出挙動や速度を調査するとともに、遠心抽出器の構造や運転条件の改良・最適化を進め、これらをもとに TBP 濃度制御型溶媒抽出による共回収フローシートの設計・実証を行う。抽出クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III) 分離工程については、カラム操作時の圧力損失の抑制が可能な、均一径・大細孔径を有する吸着材担体の造粒条件を検討するとともに、分離性能の向上に向けて、担体に含浸させるニトリロトリアセトアミド (NTA アミド) 抽出剤構造の最適化を図る。また、新たに合成する NTA アミド吸着材を用いて MA(III)、Ln(III) 及びその他 FP の吸着・溶離挙動や速度、錯形成状態を調査するとともに、劣化挙動や熱的安定性に係る安全性評価を進め、これらをもとに低圧損抽出クロマトグラフィによる分離フローシートの設計・実証を行う。

研究開発の最終年度となる令和 3 年度は、令和 2 年度に引き続き、溶媒抽出法及び抽出クロマトグラフィともに種々のデータ取得を進めるとともに、これらのデータをもとにフローシートを設計し、既存の分離方法との比較評価を行った。溶媒抽出法に関しては、模擬 FP (Ln(III)、Pd(II)、Zr(IV)、Ru(III)、Cs(I)、Sr(II)、Mo(VI)、Re(VII) (Tc(VII) の模擬) 及び MA(III) (Am(III)、Cm(III)) を含む硝酸溶液を対象とした、種々の TBP 濃度を有する TBP/*n*-ドデカン溶媒による抽出試験を実施し、得られた分配比について、フリー TBP 濃度と水相硝酸イオン濃度との関係式を整理した。いずれの条件においても相分離性は良好であった。また、同系における Ln(III) 等の抽出/逆抽出速度を評価し、いずれの条件においても速やかに抽出/逆抽出平衡に達することを確認するとともに物質移動速度の硝酸濃度及び硝酸イオン濃度依存性から物質移動機構を明らかにした。以上の結果をもとに令和 2 年度に整備した MA(III) 及び主要 FP の抽出・逆抽出挙動を評価するための計算コードの改良を行うとともに、本計算コードや多段型遠心抽出器を用いたコールド試験により MA(III)+Ln(III) 共回収フローシート条件の見直しを図った。さらに、本フローシート条件において MA(III) を含む供給液を用いた多段連続抽出・逆抽出試験を実施し、MA(III) の廃液への移行を抑えつつ後段の MA(III)/Ln(III) 分離工程において影響を及ぼす FP 元素との分離が可能であることを確認した。

抽出クロマトグラフィに関しては、これまで検討してきた NTA アミド抽出剤 (hexaocetyl-nitrilotriacetamide (HONTA), Hexa 2-ethylhexyl nitrilotriacetamide (H2EHNTA), N N' N')

N^o N^o-tetraoctyl di 2-ethylhexylnitrilotriacetamide (TOD2EHNTA) を対象に、分離性能及び合成の効率・コストの観点から比較を行った。供給液となる MA(III) + Ln(III) 回収プロセスからの製品溶液の酸濃度条件 (0.1~0.5 M) において良好な分離性能を示すとともに、合成手順・コストの面でも優れる HONTA を最適な抽出剤として選定した。HONTA の合成に際しては、使用溶媒 (t-ブチルメチルエーテル) の削減により 1 回当たりの収量増加とこれに伴う約 25 % のコスト削減が達成可能な見込みを得た。さらに、最適化した担体 (多孔質シリカ粒子) を使用した TOD2EHNTA 含浸吸着材及び HONTA 含浸吸着材を対象に、種々の模擬 FP 元素を含む硝酸溶液中における各元素の分配係数をコールド試験により取得した。各元素の分配係数は TOD2EHNTA 含浸吸着材に比べて HONTA 含浸吸着材がより大きく、いずれの吸着材においても、Mo(VI) は広い硝酸濃度領域において比較的高い分配係数を示す一方、Re(VII) は Ln(III) と同様に硝酸濃度の上昇に伴い分配係数が低下することを確認した。各吸着材からの抽出剤の溶出はいずれも顕著ではないことを確認した。この結果を踏まえ、模擬 FP 元素とともに MA(III) を含む硝酸溶液を用いた RI 試験により各元素の分配係数を取得し、MA(III) と他元素との分配係数の差が最も大きくなる条件を見出した。併せて、複数の模擬 FP 元素を保持させた吸着材を対象に IBIL 測定及び EXAFS 測定を実施した。IBIL 測定では Mo(VI) や Zr(IV) 等の共存による Ln(III) の発光スペクトルの強度比の変化が観察されるとともに、EXAFS 測定ではこれら元素に依存して Ln(III) 近傍元素の局所構造の変化が認められた。これらの実験をもとにした量子化学計算結果を踏まえて、3 価金属の分離にはクロマト展開が有効であること、Zr(IV) 等の蓄積防止のためにカラム洗浄工程の追加が必要となることを示した。さらに、各吸着材を対象に、種々の硝酸濃度における模擬 FP 元素の吸着・溶離速度や物質移動速度を取得し、いずれの吸着材についても各元素は速やかに吸着平衡に達することを確認するとともに、物質移動速度の硝酸濃度及び硝酸イオン濃度依存性から硝酸イオンの配位は速く、律速段階は 2 分子の抽出剤が配位する過程であることが示唆された。以上の結果をもとに MA 及び主要 FP の吸着・溶離挙動を評価するための計算コードの改良を行うとともに、本計算コードにより設定した MA(III)/Ln(III) 分離フローシート条件において MA(III) を含む供給液を用いたカラム分離試験を実施し、各元素の吸着溶離挙動を把握した。

以上の成果を踏まえ、TBP を利用した溶媒抽出法による MA(III) + Ln(III) 共回収フローシート及び低圧損操作が可能な大粒径多孔質シリカ担体を使用した HONTA 含浸吸着材を用いた擬似移動層型クロマトグラフィ法による MA(III)/Ln(III) 分離フローシートを設計し、これまでに提案されている溶媒抽出法または抽出クロマトグラフィ法のみから成るプロセスと比較して、廃棄物発生量や安全性・経済性の面で優位性があることを確認した。

なお、以上の実施内容に関しては、令和 3 年 4 月 22 日、令和 3 年 5 月 26 日、令和 3 年 9 月 27 日及び令和 4 年 3 月 3 日に連絡会議を開催し、試験条件等の具体化を図るとともに、研究の進捗・成果を確認・共有した。また、得られた成果については論文投稿や口頭発表等により適宜公開した。

1. はじめに

使用済核燃料の再処理により発生する高レベル放射性廃液（HLLW）は長半減期核種や発熱性核種から成る 3 価のマイナーアクチニド（MA(III) : Am, Cm）を含んでおり、放射線による長期リスクの増大やガラス固化体数の増加の要因となる。放射性廃棄物の減容・有害度低減の観点から、このような MA(III) を HLLW 中より回収し、高速炉や加速器を利用してより短半減期の核種に変換することは、有効な対策の 1 つとなる。HLLW 中からの MA(III) の回収は、化学的性質の類似している 3 価のランタニド（Ln(III)）との分離をはじめ、様々な研究課題を含んでおり、溶媒抽出法をベースとした、MA(III) に選択性を有する 2,6-Bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazine-3-yl)-pyridine (R-BTP) や各種ジアミド系抽出剤とそれを用いたプロセスの開発が米国、仏国をはじめとして世界各国で行われている。日本においても、日本原子力研究開発機構（原子力機構）を中心として、*N,N,N',N'*-tetraoctyl diglycolamide (TODGA) や tetrakis(alkylpyridylmethyl) ethylenediamine (TRPEN) といった独自の抽出剤開発や、これらを利用した溶媒抽出法及び抽出クロマトグラフィを用いた MA(III) 分離回収技術の開発が進行している。しかしながら、これらの抽出剤については合成コストが高いことや劣化物を含めて新たな安全性評価や対策が必要であること、またこれらを用いた溶媒抽出法や抽出クロマトグラフィに関しては、それぞれ廃液発生量が増大することや高圧下での運転が必要であることといった課題を有しており、未だ実用的なプロセスが提示されるには至っていない。

本研究では、溶媒抽出法及び抽出クロマトグラフィ両技術の特徴を最大限に活用しつつ、欠点を補い合う両者のハイブリッド型プロセスの構築を目指す（図 1-1 参照）。これまで研究・報告されているほとんどの MA(III) 回収プロセスは、HLLW 中より MA(III) 及び化学的性質の類似した Ln(III) を同時に回収する MA(III) + Ln(III) 回収工程とこれらを相互に分離する MA(III) / Ln(III) 分離工程の 2 工程から成り、各工程ともに新抽出剤を使用する。これに対し、本研究では、前段の MA(III) + Ln(III) 回収工程には、相分離性に優れた遠心抽出器を使用した溶媒抽出法の適用を念頭に、劣化物も含め取り扱いが確立されている安価な tributyl phosphate (TBP) を高濃度で使用するにより各元素に対する抽出性能を高めるとともに、新抽出剤を用いた際に問題となる経済性や安全対策上の課題改善を図る。また、後段の MA(III) / Ln(III) 分離工程では、よりコンパクトなシステムによって高い分離性能を達成するため、抽出クロマトグラフィを採用し、同技術の課題である圧損を抑えるとともに速やかな吸着溶離の達成を図った均一径・大細孔径を有するニトリロトリアセトアミド (NTA アミド) 吸着材を適用することにより、運転条件の緩和や廃液発生量の抑制を図る。以上を進めることで、既報の溶媒抽出または抽出クロマトグラフィのみから成るプロセスと比較して、安全性や経済性を有する実用的なプロセスを提示することを研究目標とする。

本研究を開始した平成 30 年度から令和 3 年度までの 4 年間に於いて、溶媒抽出法に関しては、種々の TBP 濃度を有する TBP/*n*-ドデカン溶媒による硝酸溶液からの Ln(III)、Pd(II)、Zr(IV)、Mo(VI)、Ru(III)、Am(III)、Cm(III) の抽出試験を実施し、得られた分配比について、フリー TBP 濃度と水相硝酸イオン濃度との関係を整理した。いずれの条件においても相分離性は良好であった。また、同系における Ln(III) 等の抽出／逆抽出速度を評価し、Zr(IV) 等の一部の元素を除き、いずれの条件においても速やかに抽出／逆抽出平衡に達することや物質移動速度の硝酸濃度依存性を明らかにした。遠心抽出器に関しては、より広い有機相／水相流量比での運転が可能となるよう抽出器構造の見直しを図り、想定する MA(III) + Ln(III) 回収フローシート条件において運転性能(相

分離性、送液性) に問題ないことを確認するとともに、ほぼ 100 %の段効率が得られることを確認した。以上の結果をもとに MA(III)及び主要 FP の抽出・逆抽出挙動を評価するための計算コードを整備するとともに、本計算コードにより設定した MA(III) + Ln(III) 共回収フローシート条件において模擬供給液を用いたコールド試験を実施し、所定の回収率及び除染係数が得られることを確認した。

抽出クロマトグラフィに関しては、液柱振動切断と凍結乾燥を組み合わせた方法について、原料(スノーテックス)組成や凍結乾燥条件等の最適化を進め、原料に占めるスノーテックスの割合を高くすること等により、高い分離性能が得られるよう大きな細孔比表面積を有し、かつカラム充填時の圧力損失が極めて小さい多孔質シリカ粒子の合成方法を決定した。得られた粒子から調製した吸着材を充填したカラムの圧力損失は小さく、また粒子の比表面積を考慮したポリマー被覆処理を行うことで、造粒条件によらず吸着溶離性能が改善されることを確認した。また、NTAアミド抽出剤の1つである HONTA 抽出剤について、全ての側鎖を *n*-オクチル基から 2-エチルヘキシル基へ変更した hexa 2-ethylhexyl nitrilotriacetamide (H2EHNTA) 及び一部の側鎖を *n*-オクチル基から 2-エチルヘキシル基へ変更した *N N N' N' N'' N'''*-tetraoctyl di 2-ethylhexylnitrilotriacetamide (TOD2EHNTA) を合成する手法について検討を行うとともに、検討したフローにより所定の性能を有する各抽出剤の合成が可能であることを確認した。これらの抽出剤を前述の多孔質シリカ粒子に含浸させた吸着材を対象に、硝酸溶液中での γ 線照射試験を実施し、 γ 線照射により各吸着材の発熱開始温度は上昇し、吸着溶離操作を行う上で熱的安全性に問題がないこと、及び劣化に伴い分配係数が低下する傾向を確認した。これらの結果から、Ln(III) + MA(III)回収プロセスから得られる製品溶液を処理した際の吸収線量が約 1 MGy 到達前に充填相を交換する必要があることを明らかにするとともに、連続的な液供給であれば、分離塔内で溶解可能な水素ガスの発生に留まるため、特別な安全管理方法は必要ないことを示した。さらに、これらの吸着材を対象に種々の模擬 FP 元素を含む硝酸溶液中における各元素の分配係数をコールド試験により取得した。いずれの吸着材においても、Zr(IV)や Pd(II)が広い硝酸濃度領域において高い分配係数を示す一方、Ln(III)は硝酸濃度の低下に伴い分配係数が上昇することが確認された。担体の大粒径化に伴い分配係数は低下するものの、ポリマー被覆条件を改良することにより吸着平衡に達するまでの時間は大幅に短縮した。各吸着材からの抽出剤の溶出はいずれも顕著ではないことを確認した。この結果を踏まえ、模擬 FP 元素とともに MA(III)を含む硝酸溶液を用いた RI 試験により各元素の分配係数を取得し、MA(III)と他元素との分配係数の差が最も大きくなる条件を見出した。併せて、複数の Ln(III)を保持させた上記吸着材を対象に IBIL 測定及び EXAFS 測定を実施した。IBIL 測定においては、発光スペクトル形状の担体依存性はなかったものの、抽出剤依存性が確認された。これは量子化学計算の結果、硝酸イオンの配位形態の違いに起因していると考えられた。EXAFS 測定においては、各吸着材ともに Ln(III)は類似の錯形成状態を示したものの、各元素が単独で吸着された場合と比較すると、複数の Ln(III)種の共存により、低硝酸濃度において酸素配位数の低下が見られる元素が存在した。側鎖の枝分かれ効果については、一部枝分かれ構造導入により酸素配位数の硝酸濃度依存性はほぼなくなる傾向が確認された。以上の結果をもとに、配位数の変化について錯体の安定性の観点から議論を行い、溶離し易さやその差による元素分離を評価することで、構造解析がプロセス設計に寄与できる可能性を示した。さらに、各吸着材を対象に、種々の硝酸濃度における模擬 FP 元素の吸着・溶離速度や物質移動速度を

取得し、担体の大粒径化により各元素の吸着・溶離速度が低下するものの、ポリマー被覆条件を改良することにより速やかに吸着平衡に達することを確認した。また、物質移動速度が硝酸濃度及び硝酸イオン濃度や抽出剤の違いに影響されることを明らかにした。以上の結果をもとに MA(III) 及び主要 FP の吸着・溶離挙動を評価するための計算コードを整備するとともに、本計算コードにより設定した MA(III)/Ln(III) 分離フローシート条件において模擬供給液を用いたコールド試験を実施し、所定の回収率及び除染係数が得られる見込みであることを確認した。

本書は、以上の過去 3 年間に得られた結果の概要とともに、研究開発の最終年度である令和 3 年度に実施した成果をまとめて報告するものである。

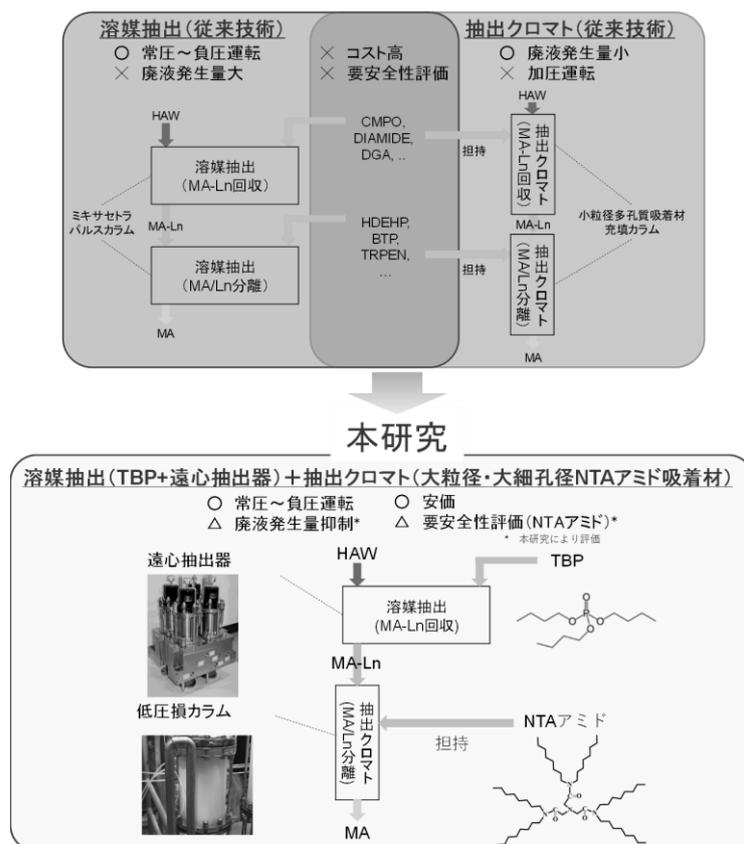


図 1-1 従来技術と本研究が構築を目指すプロセスの概要

2. 業務計画

2.1 全体計画

2.1.1 実施項目及び内容

2.1.1.1 配位数制御型溶媒抽出を用いた MA(III) + Ln(III) 回収プロセスの開発

(1) 抽出・逆抽出性能評価（原子力機構、再委託先：芝浦工業大学）

模擬 HLLW や Am、Cm をトレーサー量含んだ溶液を対象として、TBP 濃度、硝酸（根）濃度等をパラメータとしたバッチ抽出、逆抽出試験により、MA(III)、Ln(III) やその他の FP の挙動について整理する。ここで得られた結果を下記(2)～(4)に適宜反映させる。コールド試験を芝浦工業大学にて、RI 試験を原子力機構にて実施する。

(2) 抽出・逆抽出速度評価（再委託先：芝浦工業大学、筑波大学）

接触時間をパラメータとしたバッチ試験や、単一溶媒液滴を用いた蛍光分光による物質移動速度の評価により、抽出・逆抽出速度を評価するとともに律速となる過程を評価する。これらの結果をもとに、遠心抽出器内における各元素の動的な振る舞いを予測し、油水接触時間の制御による元素分離効率の向上に反映させる。バッチ試験を芝浦工業大学にて、物質移動速度の評価を筑波大学にて実施する。

(3) 遠心抽出器開発

上記(1)～(2)の結果をもとに運転条件の設定を行い、原子力機構で開発している遠心抽出器をベースとして、相分離が可能な条件を満たし、エントレインメントやオーバーフローを抑制可能となるよう装置の改良を行う。また、遠心抽出器を複数段接続させた状態において要求性能を発揮できるよう、所定の有機相/水相比 (O/A 比)、回転速度による模擬 HLLW を用いた流動性確認を実施し、配管取り合い等について最適化する。

(4) フローシート構築・実証

(1)～(3)にて評価した分離条件、運転条件をもとに、遠心抽出器を用いた分離実証試験を実施するためのフローシートを設計する。模擬 HLLW を対象とした試験により、Ln(III)の分離回収性能を評価するとともに、必要に応じてフローシートのチューニングを行う。この結果をもとに Am、Cm を用いた試験により MA(III)の振る舞いを確認して、配位子濃度制御型溶媒抽出による MA(III) + Ln(III)回収プロセスの実証を行う。さらに既存の溶媒抽出プロセス、抽出クロマトグラフィプロセスとの比較評価を実施する。

2.1.1.2 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III)分離プロセスの開発

(1) 吸着材担体構造最適化

供給液粘性等をパラメータとした造粒を行い、均一径、大多孔径を有するシリカ粒子を得るための条件を策定する。得られた粒子にポリマーを被覆した吸着担体を調製して、カラム充填時の圧力損失を評価する。カラムへの通液を重力流で行うことを目標として、適切な造粒条件を設定する。ここで充填相高さは、下記吸着・溶離性能及び速度の評価の結果から、MA(III)/Ln(III)分離に必要な高さを出算することとする。

(2) 抽出剤構造最適化（再委託先：ケミクレア、芝浦工業大学）

多孔質シリカに被覆するスチレンジビニルベンゼン共重合体中で、抽出能力を十分発揮できるよう、NTA アミド抽出剤の側鎖構造をパラメータとして抽出剤を合成し、吸着材として調製した際の性能を評価する。抽出剤の合成をケミクレアにて、吸着材の調製及び性能評価を芝浦工業大学にて実施する。

(3) 吸着材安全性評価

吸着材を放射線及び硝酸の環境下にて長期にわたって利用することを想定し、吸着材に γ 線照射、または硝酸ばく露し、劣化生成物を調査するとともに、それらの振る舞い、熱的安定性等に

ついて調査を行う。これらの結果をもとに、吸着材を安全に利用するための適切な管理条件、交換頻度を決定する。

(4) 吸着・溶離性能評価（原子力機構、再委託先：芝浦工業大学）

模擬 HLLW や Am、Cm をトレーサー量含んだ溶液を対象として、バッチ吸着・溶離試験により、MA(III)、Ln(III)の挙動について整理する。ここで得られた結果を他の項目に適宜反映させる。コールド試験を芝浦工業大学にて、RI 試験を原子力機構にて実施する。

(5) 錯体構造解析（原子力機構、再委託先：東京都市大学）

EXAFS や IBIL を利用した錯体構造解析により、Ln(III)イオンと HONTA 抽出剤との錯形成状態について、酸濃度をパラメータとして調査し、溶媒抽出系との比較を行い、吸着・溶離メカニズムの解明を行う。これらの結果を、吸着・溶離条件の設定に反映させる。EXAFS を東京都市大学にて、IBIL を原子力機構にて実施する。

(6) 吸着・溶離速度評価（再委託先：芝浦工業大学、筑波大学）

接触時間をパラメータとしたバッチ試験や、単一吸着材粒子を用いた蛍光分光による物質移動速度の評価により、抽出・逆抽出速度を評価するとともに律速となる過程を評価する。これらの結果をもとに、カラム内における Ln(III)元素の動的な振る舞いを予測し、通液条件の設定に反映させる。バッチ試験を芝浦工業大学にて、物質移動速度の評価を筑波大学にて実施する。

(7) フローシート構築・実証

(1)-(6)にて評価した分離条件、運転条件をもとに、カラム分離実証試験を実施するためのフローシートを設計する。模擬 MA(III)+Ln(III)製品溶液を対象とした試験により、Ln(III)の分離性能を評価するとともに、必要に応じてフローシートのチューニングを行う。この結果をもとに Am、Cm を用いた試験により MA(III)の振る舞いを確認して、重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III)分離プロセスの実証を行う。さらに、既存の溶媒抽出プロセスと抽出クロマトグラフィプロセスとの比較評価を実施する。

2.1.1.3 研究推進

定期的な連絡会議を開催し各研究機関間の連携を図るとともに、上記 2.1.1.1 及び 2.1.1.2 より得られた結果を取りまとめ、本研究の効率的な運営に資する。

2.1.2 実施体制及び工程

本研究に係る開発体制を図 2.1.2-1 に、工程を図 2.1.2-2 にそれぞれ示す。

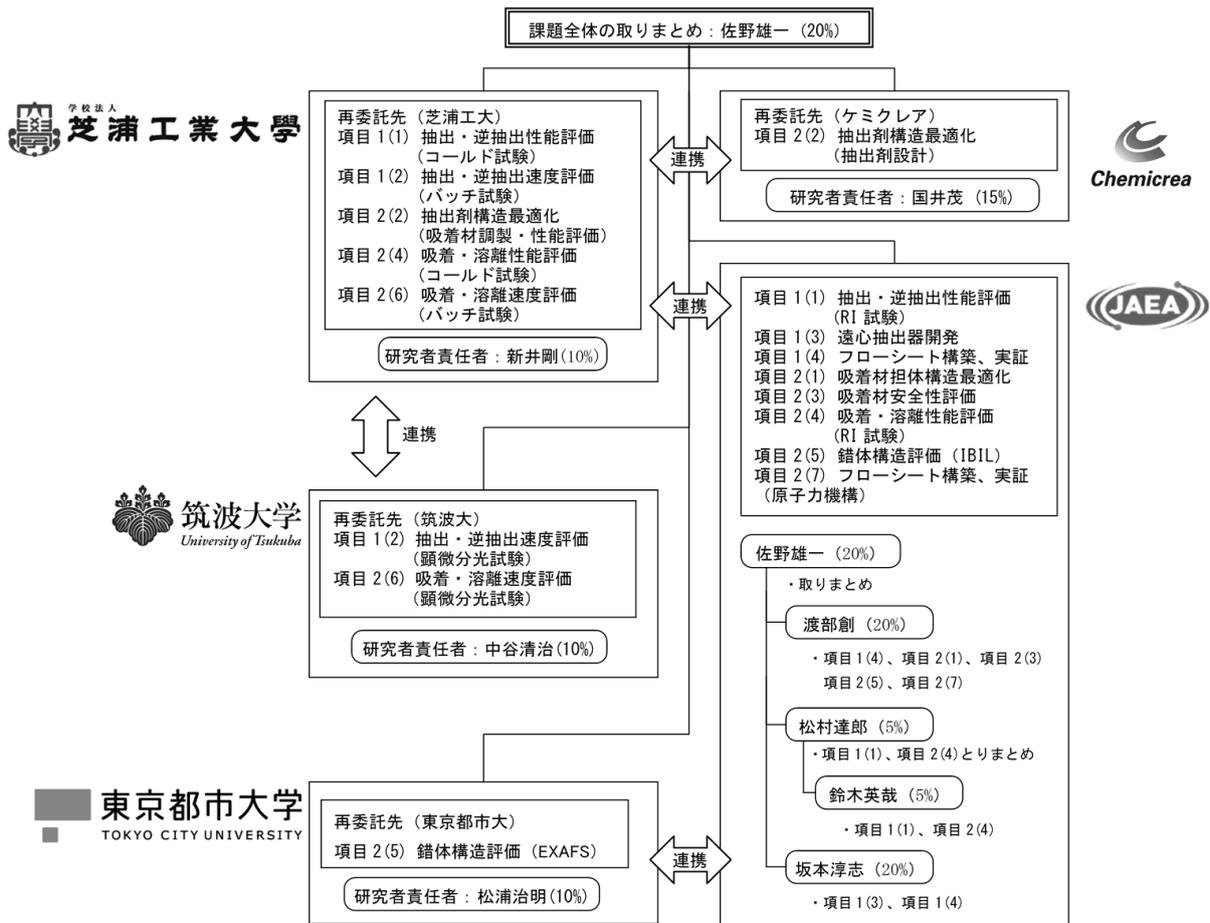


図 2.1.2-1 実施体制

| 項目 | 年度 | | | |
|--|----------|-------------|----------------|-----------------|
| | 平成30年度 | 2019年度 | 令和2年度 | 令和3年度 |
| (1) 配位子数制御型溶媒抽出を用いた MA(III)+Ln(III)回収プロセスの開発 | | | | |
| ①抽出・逆抽出性能評価 ・RI試験 | 予察試験 | 単元系バッチ試験 | 多元系バッチ試験 | フローシート評価(多元系試験) |
| ・コールド試験(再委託先:芝浦工業大学) | 予察試験 | 単元系バッチ試験 | 多元系バッチ試験 | フローシート評価(多元系試験) |
| ②抽出・逆抽出速度評価 ・バッチ試験(再委託先:芝浦工業大学) | 予察試験 | 単元系バッチ試験 | 多元系バッチ試験 | フローシート評価(多元系試験) |
| ・顕微分光試験(再委託先:筑波大学) | 予察試験 | 単元系試験 | 多元系試験 | フローシート評価(多元系試験) |
| ③遠心抽出器開発 | 予察試験 | 装置改良・単段試験 | 多段試験・装置改良 | 多段試験 |
| ④フローシート構築、実証 | | | フローシート検討コールド試験 | フローシート改良実証試験 |
| (2) 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III)分離プロセスの開発 | | | | |
| ①吸着材担体構造最適化 | 予察試験 | 造粒試験・評価 | 造粒条件改良、評価 | 抽出剤コストダウン 評価 |
| ②抽出剤構造最適化 ②-1抽出剤設計(再委託先:ケムクレア) | 合成方法検討 | 合成方法改良検討 | 合成方法改良検討 | |
| ②-2抽出剤合成・性能評価 (再委託先:芝浦工業大学) | 予察試験 | 抽出剤合成、評価 | 抽出剤改良、評価 | 抽出剤選定 |
| ③吸着材安全性評価 | | 合成吸着材の安全性評価 | 改良吸着材の安全性評価 | |
| ④吸着・溶離性能評価 ・RI試験 | 予察試験 | 単元系バッチ試験 | 多元系バッチ試験 | フローシート評価(多元系試験) |
| ・コールド試験(再委託先:芝浦工業大学) | 予察試験 | 単元系バッチ試験 | 多元系バッチ試験 | フローシート評価(多元系試験) |
| ⑤錯体構造解析 ・IBIL測定 | 予察試験 | 単元系構造解析 | 多元系構造解析 | フローシート評価(多元系試験) |
| ・EXAFS測定(再委託先:東京都市大学) | 予察試験 | 単元系構造解析 | 多元系構造解析 | フローシート評価(多元系試験) |
| ⑥吸着・溶離速度評価 ・バッチ試験(再委託先:芝浦工業大学) | 予察試験 | 単元系バッチ試験 | 多元系バッチ試験 | フローシート評価(多元系試験) |
| ・顕微分光試験(再委託先:筑波大学) | 予察試験 | 単元系試験 | 多元系試験 | フローシート評価(多元系試験) |
| ⑦フローシート構築、実証 | | | フローシート検討コールド試験 | フローシート改良実証試験 |
| (3) 研究推進 | プロジェクト運営 | プロジェクト運営 | プロジェクト運営 | プロジェクト運営 |

図 2.1.2-2 実施工程

2.2 令和3年度計画

2.2.1 実施項目及び内容

2.2.1.1 配位子数制御型溶媒抽出を用いた MA(III)+Ln(III)回収プロセスの開発

(1) 抽出・逆抽出性能評価(原子力機構、再委託先:芝浦工業大学)

TBP濃度の異なる溶媒系における分配比や相分離性等を評価するためのコールド試験及びRI試験を継続する。模擬FP元素及びMA(III)を含んだ硝酸溶液系(多元系)を対象にTBP濃度や硝酸イオン濃度等をパラメータとしたRI試験及びコールド試験を下記の業務分担で実施し、分配比や相分離性等に関するデータを取得することでフローシートの設定・評価に資する。

- ・RI試験(MA(III)を用いた試験):原子力機構
- ・コールド試験(模擬FPを用いた試験):芝浦工業大学

(2) 抽出・逆抽出速度評価(再委託先:芝浦工業大学、筑波大学)

TBP濃度の異なる溶媒系における抽出・逆抽出速度及び抽出/逆抽出時の物質移動速度を評価

するためのバッチ試験及び顕微分光試験を継続する。模擬 FP 元素を含んだ硝酸溶液系（多元素系）を対象に TBP 濃度や硝酸イオン濃度等が異なる条件においてバッチ試験及び顕微分光試験を下記の業務分担で実施し、抽出・逆抽出速度や物質移動速度を取得することでフローシートの設定・評価に資する。

- ・バッチ試験（抽出・逆抽出速度）：芝浦工業大学
- ・顕微分光試験（抽出／逆抽出時の物質移動速度）：筑波大学

(3) 遠心抽出器開発

多段型遠心抽出器を使用し、2.2.1.1(4)にて最適化されたフローシートが成立することを確認する。

(4) フローシート構築、実証

令和 2 年度の結果を踏まえてフローシートの改良を施し、MA(Ⅲ)を含む溶液を対象とした試験により性能の実証を行う。さらに既存の溶媒抽出プロセス、抽出クロマトグラフィプロセスとの比較評価を実施する。

2.2.1.2 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分離プロセスの開発

(1) 抽出剤構造最適化（再委託先：芝浦工業大学、ケミクレア）

これまでに合成した NTA アミド抽出剤について、含浸吸着材とした場合の MA(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分離性能の観点及び合成の効率性とコストの観点より、抽出クロマトグラフィプロセスに最適な抽出剤を選定する。また、選定した抽出剤のコストダウンの方法について検討を行う。これらの業務は、下記の業務分担で実施する。

- ・抽出剤設計（コストダウン方法検討）：ケミクレア
- ・抽出剤合成・性能評価（抽出剤選定）：芝浦工業大学

(2) 吸着・溶離性能評価（原子力機構、再委託先：芝浦工業大学）

吸着材への分配係数や抽出剤の溶出挙動等を検討するためのコールド試験及び RI 試験を継続する。模擬 FP 元素及び MA(Ⅲ)を含んだ硝酸溶液系（多元素系）を対象に、2.2.1.2(1)で選定候補となる抽出剤を含浸させた吸着材を用いて硝酸濃度等をパラメータとした RI 試験及びコールド試験を下記の業務分担で実施し、分配係数や抽出剤の溶出特性を取得することでフローシートの設定・評価に資する。

- ・RI 試験（MA(Ⅲ)を用いた試験）：原子力機構
- ・コールド試験（模擬 FP を用いた試験）：芝浦工業大学

(3) 錯体構造解析（原子力機構、再委託先：東京都市大学）

2.2.1.2(1)で選定候補となる抽出剤を含浸させた吸着材を対象に、MA(Ⅲ)+Ln(Ⅲ)回収プロセスより得られる溶液の模擬液を調製して吸着操作を行い、吸着後の吸着材を対象とした IBIL 及び EXAFS 測定により Ln(Ⅲ)周り等の局所構造を調査する。また、この結果をもとにプロセス中における元素分離挙動について評価を行うことでフローシートの設定・評価に資する。

これらの業務は、下記の業務分担で実施する。

- ・ IBIL 測定：原子力機構
- ・ EXAFS 測定：東京都市大学

(4) 吸着・溶離速度評価（再委託先：芝浦工業大学、筑波大学）

吸着・溶離速度及び吸着／溶離時における物質移動速度を測定するためのバッチ試験及び顕微分光試験を継続する。模擬 FP 元素を含んだ硝酸溶液系（多元素系）を対象に、2.2.1.2(1)で選定候補となる抽出剤を含浸させた吸着材を対象に硝酸濃度等が異なる条件においてバッチ試験及び顕微分光試験を下記の業務分担で実施し、吸着・溶離速度や物質移動速度を取得することでフローシートの設定・評価に資する。

- ・ バッチ試験（吸着・溶離速度）：芝浦工業大学
- ・ 顕微分光試験（吸着／溶離時における物質移動速度）：筑波大学

(5) フローシート構築、実証

令和 2 年度の結果を踏まえてフローシートの改良を施し、MA(Ⅲ)を含む溶液を対象とした試験により性能の実証を行う。さらに既存の溶媒抽出プロセス、抽出クロマトグラフィプロセスとの比較評価を実施する。

2.2.1.3 研究推進

定期的な連絡会議を開催し各研究機関間の連携を図るとともに、上記 2.2.1.1 及び 2.2.1.2 より得られた結果を取りまとめ、本研究の効率的な運営に資する。

2.2.2 実施体制及び工程

図 2.1.2-1 に示した開発体制により、令和 3 年度における各開発項目を実施する。令和 3 年度における開発工程を図 2.2.2-1 に示す。

| 項目 | 実施日程 | | | | | | | | | | | |
|--|------|------------|-------------|-----------|-------|-------|----------|------------------|---------------|------------|--------|-------|
| | 4月 | 5月 | 6月 | 7月 | 8月 | 9月 | 10月 | 11月 | 12月 | 1月 | 2月 | 3月 |
| (1) 配位子数制御型溶媒抽出を用いた MA(III)+Ln(III)回収プロセスの開発 | | | | | | | | | | | | |
| ①抽出・逆抽出性能評価 ・RI試験 | | 資材調達 | | | 多元系試験 | | | フローシート条件を踏まえた追試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| ・コールド試験（再委託先：芝浦工業大学） | | 資材調達 | | | 多元系試験 | | | フローシート条件を踏まえた追試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| ②抽出・逆抽出速度評価 ・バッチ試験（再委託先：芝浦工業大学） | | 資材調達 | | | 多元系試験 | | | フローシート条件を踏まえた追試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| ・顕微分光試験（再委託先：筑波大学） | | 資材調達 | | | 多元系試験 | | | フローシート条件を踏まえた追試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| ③遠心抽出器開発 | | 資材調達 | | 多段試験試験・評価 | | 報告書作成 | | | | | | 報告書作成 |
| ④フローシート構築、実証 | | フローシート条件検討 | | コールド試験 | | 試験準備 | | ホット試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| (2) 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III)分離プロセスの開発 | | | | | | | | | | | | |
| ①抽出剤構造最適化 ①-1抽出剤設計（コストダウン方法検討） （再委託先：ケミクレア） | | | | | | | | | 抽出剤コストダウン方法検討 | | | 報告書作成 |
| ①-2抽出剤合成・性能評価（抽出剤選定） （再委託先：芝浦工業大学） | | | 抽出剤比較・評価・選定 | | | | 報告書作成 | | | | | |
| ②吸着・溶離性能評価 ・RI試験 | | 資材調達 | | | 多元系試験 | | | フローシート条件を踏まえた追試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| ・コールド試験（再委託先：芝浦工業大学） | | 資材調達 | | | 多元系試験 | | | フローシート条件を踏まえた追試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| ③錯体構造解析 ・IBIL測定 | | | 資材調達 | | | | IBIL測定 | データ整理 | | シミュレーション評価 | | 報告書作成 |
| ・EXAFS測定（再委託先：東京都市大学） | | | 資材調達 | | | | XAFS測定 | データ解析 | XAFS測定 | データ解析 | XAFS測定 | データ解析 |
| ④吸着・溶離速度評価 ・バッチ試験（再委託先：芝浦工業大学） | | 資材調達 | | | 多元系試験 | | | フローシート条件を踏まえた追試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| ・顕微分光試験（再委託先：筑波大学） | | 資材調達 | | | 多元系試験 | | | フローシート条件を踏まえた追試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| ⑤フローシート構築、実証 | | フローシート条件検討 | | コールド試験 | | 試験準備 | | RI試験 | | 評価解析 | | 報告書作成 |
| (3) 研究推進 | 連絡会議 | | | | | 連絡会議 | プロジェクト運営 | | 連絡会議 | | | 連絡会議 |

図 2.2.2-1 令和3年度実施工程

3. 平成30年度～令和2年度の実施内容及び成果（概要）

3.1 配位子数制御型溶媒抽出を用いた MA(III) + Ln(III) 回収プロセスの開発

商用化されている湿式再処理工場では TBP を用いた溶媒抽出法による U 及び Pu の回収が行われており、硝酸/TBP 系においてこれまでに多くの分配比等のデータが取得されている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。

これらのデータをもとに、HLLW（組成は表 3-1 を想定。）/TBP 系での向流多段試験（抽出段 16 段）を想定した際の種々の TBP 濃度及び有機相/水相比（O/A 比）における各元素の回収率について、以下に示す各段における水相/有機相間の物質移動評価式をもとに計算した。その結果を表 3.1-2 に示す。

$$\frac{dC_o}{dt} = k \cdot \frac{6}{D_p} (C_o^{eq} - C_o) = k \cdot \frac{6}{D_p} (D \cdot C_A^{eq} - C_o) \quad (\text{式 3.1-1})$$

ここで、 C_o は各元素の有機相濃度、 C_A^{eq} 、 C_o^{eq} は、各元素の平衡水相濃度、有機相濃度、 k は各元素の総括物質移動係数、 D_p は分散相の液滴、 D は各元素の分配比をそれぞれ表している。計算では、分散相の液滴径については文献⁽⁷⁾を参考に 100 μm で一定とした。各元素の総括物質移動係数については文献⁽⁸⁾を参考に便宜的に全て 2.0×10^{-5} m/s と仮定し、分配比については、上記文献で報告されている以下の式により、それぞれ算出した。

$$D_H = K_{H1} \cdot T_f + K_{H2} \cdot T_f^2 \quad (\text{式 3.1-2})$$

$$K_{H1} = (0.135 \cdot X_{NO_3}^{0.82} + 0.0052 \cdot X_{NO_3}^{3.44})(1 - 0.54 \cdot \exp(-15 \cdot F)) \quad (\text{式 3.1-3})$$

$$K_{H2} = K_{H1} \quad (\text{式 3.1-4})$$

$$D_{U(VI)} = K_{U(VI)} \cdot T_f^2 \quad (\text{式 3.1-5})$$

$$K_{U(VI)} = (3.7 \cdot X_{NO_3}^{1.57} + 1.4 \cdot X_{NO_3}^{3.9} + 0.011 \cdot X_{NO_3}^{7.3})(4 \cdot F^{-0.17} - 3) \quad (\text{式 3.1-6})$$

$$D_{Pu(IV)} = K_{Pu(IV)} \cdot T_f^2 \quad (\text{式 3.1-7})$$

$$K_{Pu(IV)} = K_{U(VI)}(0.322114 + 0.0074 \cdot X_{NO_3}^{2.0}) \quad (\text{式 3.1-8})$$

$$D_{HAN} = 0 \quad (\text{式 3.1-9})$$

$$D_{Zr(IV)} = K_1 \cdot X_{NO_3}^4 \cdot T_f'^2 \quad (\text{式 3.1-10})$$

$$K_1 = \exp\left(11.156 - 28.424 \cdot I^{\frac{1}{2}} + 17.655 \cdot I - 4.483 \cdot I^{\frac{3}{2}} + 0.433 \cdot I^2\right) \quad (\text{式 3.1-11})$$

$$I = X_H + 3 \cdot X_{U(VI)} \quad (\text{式 3.1-12})$$

$$T_f' = \frac{T_f}{\left[1 + 0.189 \cdot X_H \cdot X_{NO_3} + 4.05 \times 10^{-4} \cdot X_H^2 \cdot X_{NO_3}^2\right]} \quad (\text{式 3.1-13})$$

$$D_{Sr(II)} = \exp(K_1) \cdot T_f^2 \quad (\text{式 3.1-14})$$

$$K_1 = 1.0226 \cdot X_{NO_3} - 9.052 + \left(\frac{2.3303}{X_{NO_3}}\right) - \left(\frac{1.2659}{X_{NO_3}^{2.0}}\right) \quad (\text{式 3.1-15})$$

$$D_{Cs(I)} = \exp\left(0.3314 \cdot X_{NO_3} - 7.1608 - \left(\frac{0.444}{X_{NO_3}}\right)\right) \cdot T_f \quad (\text{式 3.1-16})$$

$$D_{Ce(III)} = \exp\left(1.3771 \cdot X_{NO_3} - 4.3411 - \left(\frac{0.41314}{X_{NO_3}}\right)\right) \cdot T_f^3 \quad (\text{式 3.1-17})$$

$$D_{Gd(III)} = \exp(2.303 \cdot (\exp(K_1) + K_4)) \quad (\text{式 3.1-18})$$

$$K_1 = K_{11}(\exp(K_{12}) - \exp(K_{13})) \quad (\text{式 3.1-19})$$

$$K_{11} = 1.2 + 0.238 \cdot Y_{U(VI)} \quad (\text{式 3.1-20})$$

$$K_{12} = \frac{-X_H}{\left(-54.71(Y_{U(VI)} + 0.1681)^{2.467} + 21\right)} \quad (\text{式 3.1-21})$$

$$K_{13} = -X_H \quad (\text{式 3.1-22})$$

$$K_4 = -4 - 2.38 \cdot Y_{U(VI)} \quad (\text{式 3.1-23})$$

$$D_{Am(III)} = 0.0174 \cdot X_{NO_3}^{2.37} \cdot T_f^3 \quad (X_{NO_3} < 2.0 \text{ M}) \quad (\text{式 3.1-24})$$

$$= 0.00151 \cdot X_{NO_3}^{5.69} \cdot T_f^3 \quad (2.0 \text{ M} \leq X_{NO_3} < 6.0 \text{ M}) \quad (\text{式 3.1-25})$$

$$D_{Cm(III)} = 0.0115 \cdot X_{NO_3}^{2.31} \cdot T_f^3 \quad (X_{NO_3} < 2.0 \text{ M}) \quad (\text{式 3.1-26})$$

$$= 0.000617 \cdot X_{NO_3}^{6.45} \cdot T_f^3 \quad (2.0 \text{ M} \leq X_{NO_3} < 6.2 \text{ M}) \quad (\text{式 3.1-27})$$

ここで K_k は成分 k の見かけの平衡定数を、 X_k 及び Y_k は成分 k の水相中及び有機相中濃度を、 F はTBP体積分率をそれぞれ表している。 X_{NO_3} は水相中の硝酸イオン濃度、 T_f はフリーTBP濃度であり、それぞれ以下の計算式から算出した。

$$X_{NO_3} = X_H + X_{Cs(I)} + X_{HAN} + 2(X_{U(VI)} + X_{Sr(II)}) + 3(X_{Ce(III)} + X_{Gd(III)} + X_{Am(III)} + X_{Cm(III)}) + 4(X_{Pu(IV)} + X_{Zr(IV)}) \quad (\text{式 3.1-28})$$

$$T_f = T_0 - K_{H1}X_H T_f - D_{Cs(I)}X_{Cs(I)} - 2(K_{H2}X_H + K_{U(VI)}X_{U(VI)} + K_{Pu(IV)}X_{Pu(IV)}) \quad (\text{式 3.1-29})$$

$$\cdot T_f^2 - 2(D_{Sr(II)}X_{Sr(II)} + D_{Zr(IV)}X_{Zr(IV)})$$

$$- 3(D_{Ce(III)}X_{Ce(III)} + D_{Gd(III)}X_{Gd(III)} + D_{Am(III)}X_{Am(III)})$$

$$+ D_{Cm(III)}X_{Cm(III)}$$

$$T_0 = 3.6538 \times F \quad (\text{式 3.1-30})$$

表 3.1-2 より、TBP 濃度が 50 vol%以上、有機相／水相比が 10 以上の条件において、99 %以上の MA(III)の回収と Ln(III)を除く FP との粗分離の可能性を確認できる。前述のように、本計算は TBP 濃度が 30 vol%の系を中心とした既報の分配比や総括移動係数をもとに設定した条件下にて実施したものであり、高 TBP 濃度条件におけるフローシートの構築・最適化を進める上では、既存データが不十分な FP や条件を中心に分配比や総括移動係数を取得・拡充していく必要がある。

今回開発を行うプロセスでは従来の再処理工程に比べて高い TBP 濃度が要求されるため、水相／有機相間の密度差が小さくなり、各相の相分離性が低下することが懸念される。この問題を解決するため、本プロセスでは、抽出器の中でも相分離性に優れており、原子力機構が長年研究開発を行ってきた遠心抽出器の採用を検討する。TBP 濃度 30 vol%の系を念頭に開発が進められてきた遠心抽出器について、より高い TBP 濃度条件下における相分離性を調べるとともに、二相の分離が可能な流量及び運転条件を計算により評価する。これらをもとに、処理流量、水相と有機相の相分離性の観点から、遠心抽出器の改良を行う。

平成 30 年度から令和 2 年度までに、上述の計算式への反映・見直しを念頭に、模擬 FP 元素及び MA(III)を含んだ硝酸溶液系（単元素系、多元素系）を対象に TBP 濃度や硝酸濃度等をパラメータとした各種試験を実施し、分配比や相分離性、抽出・逆抽出速度を取得した。さらに、本結果を反映した計算式をベースに整備した計算コードにより MA(III)+Ln(III)回収フローシート条件を検討し、模擬供給液を用いたコールド試験によりフローシート性能や適用する遠心抽出器の段効率を評価した。以下の各項において成果概要を記載する。

参考文献

- (1) I. Svantesson, I. Hagstrom, G. Persson, J. O. Liljenzin, "Distribution Ratios and Empirical Equations for the Extraction of Elements in Purex High Level Waste Solution I:TBP," J. Inorg. Nucl. Chem., vol.41, pp. 383-389 (1979).
- (2) T. Ishimori, K. Watanabe, "Inorganic Extraction Studies on the System of Tri-n-butyl Phosphate-Nitrate Acid," Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol.33, No.10, pp. 1443-1448 (1960).
- (3) 内藤大志、須藤俊幸、麻川和宏、柏木栄介、「抽出計算コード; MIXSET-X A Computer code for simulating the PUREX solvent extraction process」、JNC-TN8400 99-005 (1999) .
- (4) 津幡靖宏、朝倉俊英、森田泰治、「再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発」、JAEA-Data/Code 2008-010 (2008) .
- (5) 石森富太郎、中村永子、「Data of inorganic solvent extraction, 1」、JAERI-1047 (1963) .

- (6) 再処理プロセス・化学ハンドブック検討委員会、「再処理プロセス・化学ハンドブック 第3版」、JAEA-Review 2015-002 (2015).
- (7) Y. Sano, A. Sakamoto, H. Ogino, H. Hirano, K. Todoroki, R. Misumi, K. Nishi and M. Kaminoyama, "Fluidic Analysis in an Annular Centrifugal Contactor for Fuel Reprocessing," Proc. International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios, IAEA-CN-199-251 (2013).
- (8) 権田浩三、松田照夫、「パルスカラムにおける Purex プロセス計算コード PULCO」、PNC-TN841-82-19 (1982) .

表 3-1 想定した HLLW 組成

| 硝酸濃度 | 3 M |
|------------------------------|--------------------------|
| 成分 | |
| U | 4.2×10^{-1} g/L |
| Pu | 1.9×10^{-1} g/L |
| Am | 8.5 g/L |
| Cm | 2.1 g/L |
| Cs | 17.5 g/L |
| Sr | 2.0 g/L |
| Zr | 12.6 g/L |
| Mo | 15.2 g/L |
| Ru | 10.7 g/L |
| Ru | 10.7 g/L |
| Pd | 11.9 g/L |
| Tc | 3.5 g/L |
| Y | 1.2 g/L |
| La | 5.5 g/L |
| Ce | 10.1 g /L |
| Pr | 5.0 g/L |
| Nd | 16.9 g/L |
| Pm | 2.0×10^{-1} g/L |
| Sm | 5.1 g/L |
| Eu | 5.3×10^{-1} g/L |
| Gd | 7.0×10^{-1} g/L |
| Tb | 3.4×10^{-2} g/L |
| Dy | 4.2×10^{-2} g/L |
| NO ₃ ⁻ | 5.4 M |

表 3.1-2 計算コードにより評価した有機相出口における各元素の回収率

| TBP 体積割合、O/A 比 | 回収率 / % | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------|-----|------|-----|-----|------------------|------|------|------|
| | U | Pu | Zr | Sr | Cs | Ce* ¹ | Gd | Am | Cm |
| 60 vol%, O/A = 10 | 100 | 100 | 66.6 | 1.7 | 1.0 | 99.9 | 98.3 | 100 | 100 |
| 60 vol%, O/A = 5 | 100 | 100 | 31.6 | 0.9 | 0.5 | 88.6 | 64.7 | 99.2 | 100 |
| 60 vol%, O/A = 2 | 100 | 100 | 6.4 | 0.3 | 0.2 | 27.4 | 33.1 | 32.9 | 46.3 |
| 50 vol%, O/A = 10 | 100 | 100 | 56.7 | 1.4 | 0.9 | 96.5 | 97.0 | 100 | 100 |
| 50 vol%, O/A = 5 | 100 | 100 | 21.9 | 0.7 | 0.4 | 66.4 | 64.4 | 87.4 | 98.2 |
| 40 vol%, O/A = 10 | 100 | 100 | 46.9 | 1.0 | 0.7 | 81.3 | 93.2 | 96.1 | 98.8 |
| 40 vol%, O/A = 10* ² | 100 | 100 | 57.8 | 1.2 | 0.8 | 92.1 | 87.9 | 99.7 | 100 |

*1 フィード溶液中に含まれる Gd 以外のランタニド元素を Ce として計算

*2 フィード溶液中の HydroxylAmine Nitrate (HAN) 濃度を 0.5 mol/L として計算

3.1.1 抽出・逆抽出性能評価

TBP 濃度の異なる溶媒系における分配比や相分離性等を評価するためのコールド試験及び RI 試験を実施した。模擬 FP 元素及び MA(III) を含んだ硝酸溶液系（単元素系、多元素系）を対象に TBP 濃度や硝酸濃度等をパラメータとした RI 試験及びコールド試験を実施し、分配比や相分離性等に関するデータを取得した。TBP 濃度 30～100 vol%/n-ドデカンの抽出溶媒による初期硝酸濃度 0.5～10 M の水溶液からの模擬 FP (Ln(III)、Pd(II)、Zr(IV)、Ru(III)、Cs(I)、Sr(II)) の抽出試験（コールド試験）、及びこれに MA(III) を加えた抽出試験（RI 試験）をそれぞれ実施し、得られた分配比について、フリーTBP 濃度と水相硝酸イオン濃度との関係を整理した（図 3.1.1-1 及び図 3.1.1-2 参照）。いずれの条件においても相分離性は良好であり、各元素の分配比は単元素系及び多元素系ともに同様の傾向を示した。

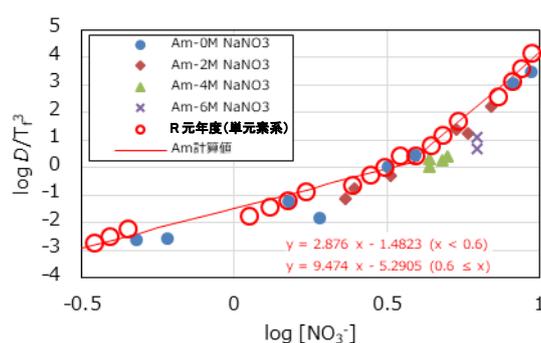


図 3.1.1-1 RI 試験による Am(III) の分配比とフリーTBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係

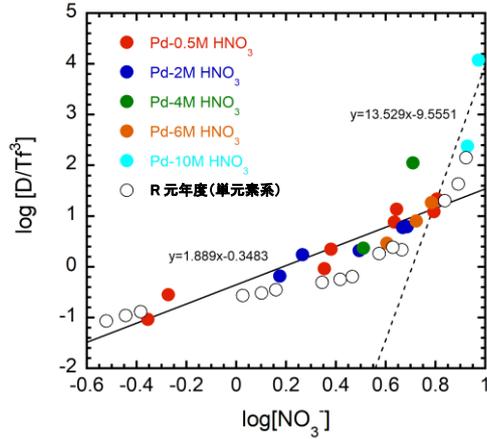


図 3. 1. 1-2 コールド試験による Pd(II) 分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係

3. 1. 2 抽出・逆抽出速度評価

TBP 濃度の異なる溶媒系における抽出・逆抽出速度及び抽出／逆抽出時の物質移動速度を評価するためのバッチ試験及び顕微分光試験を実施した。模擬 FP 元素を含んだ硝酸溶液系（単元素系、多元素系）を対象に TBP 濃度や硝酸濃度等が異なる条件においてバッチ試験及び顕微分光試験を実施し、抽出・逆抽出速度や物質移動速度を取得した。バッチ試験では、種々の TBP 濃度を有する TBP/*n*-ドデカン溶媒及び初期硝酸濃度 0.5～10 M の水溶液を用いて Ln(III) 等の抽出／逆抽出速度を評価し、Zr(IV) 等の一部の元素を除き、いずれの条件においても速やかに抽出／逆抽出平衡に達することを確認した（図 3. 1. 2-1 参照）。顕微分光試験では、Eu(III) を対象とした測定を行い、TBP 濃度の影響評価は困難であったものの、硝酸及び硝酸イオン濃度は、物質移動速度に影響を及ぼすことが明らかになった（図 3. 1. 2-2 参照）。また、油相中の Eu(III) 濃度が増加後、減少し、速度論的に油相中で Eu(III) 錯体を生成後、他の金属イオンに交換される過程が観測された。

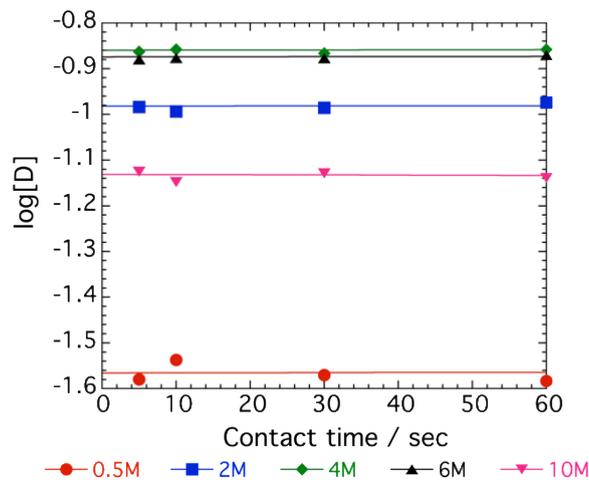


図 3. 1. 2-1 70 vol%TBP による Nd(III) の抽出速度評価試験結果

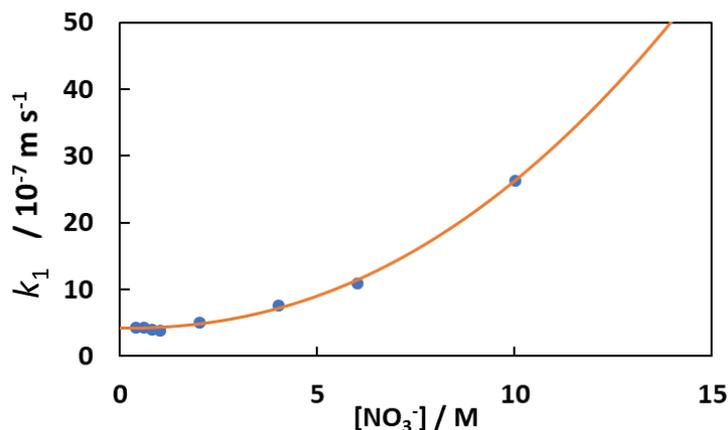


図 3.1.2-2 100 vol%TBP による Eu(III) 抽出時の物質移動速度定数の硝酸イオン濃度依存性

3.1.3 遠心抽出器開発

元素分離性能を考慮し、より広い有機相/水相流量比での運転が可能となるよう抽出器構造の見直しを図り、想定する MA(III)+Ln(III)回収フローシート条件において運転性能（相分離性、送液性）に問題ないことを確認（図 3.1.3-1 参照）するとともに、ほぼ 100 %の段効率が得られることを確認した。

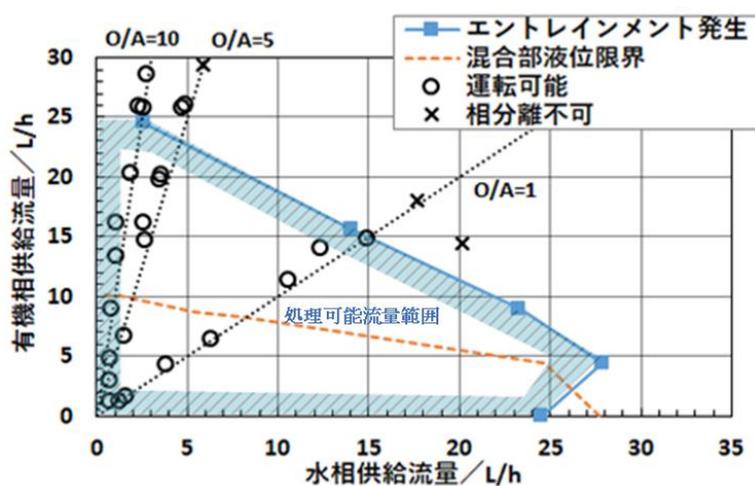


図 3.1.3-1 単段型で確認した処理可能流量範囲

3.1.4 フローシート構築、実証

3.1.1 及び 3.1.2 の結果を踏まえ、HLLW 中の存在量や TBP への抽出性を考慮して選定した 7 種類の FP 元素 (Cs(I)、Sr(II)、Pd(II)、Ce(III)、Eu(III)、Ru(III)、Zr(IV)) 及び 2 種類の MA (Am(III)、Cm(III)) を対象に、多段向流抽出・逆抽出時における抽出・逆抽出挙動を評価する計算コードを整備し、各供給液の組成をパラメータとした評価により MA(III)+Ln(III)回収フローシート条件を決定した。本フローシート条件において、模擬供給液を用いたコールド試験を実施し、所定の回収率及び除染係数が得られることを確認した（表 3.1.4-1 参照）。

表 3.1.4-1 設定したフローシート条件における各元素移行率及び除染係数

| 移行率 R' / 除染係数 DF | 実験値 | 計算値 |
|------------------|---------|---------|
| R' (Gd (Am 模擬)) | 99 % | 100 % |
| R' (Ce) | 89 % | 100 % |
| DF (Pd) | 20 | 14 |
| DF (Ru) | 34 | 1 |
| DF (Zr) | 16 | 14 |
| DF (Cs) | $>10^3$ | $>10^3$ |
| DF (Sr) | $>10^3$ | $>10^3$ |

3.2 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III)分離プロセスの開発

従来の MA(III)分離のための抽出クロマトグラフィでは、平均粒子径約 50 μm 、平均細孔径約 50 nm の多孔質シリカ粒子を担体とした吸着材を利用してきた。この吸着材を利用することで、緻密なクロマト分離を可能とするが、一方で充填層への送液は加圧によらなければならない、特別な安全対策等を必要とした。本研究では、重力流によるクロマト分離を実現すべく、従来のものよりも大きい粒子径、細孔径を有する吸着材を調製し、それに合致させたプロセスの最適化を目指す。

平成 30 年度から令和 2 年度までに、目標とする多孔質シリカ粒子の合成手法の確立に向け、原料液組成、運転条件、焼成条件等をパラメータとした液中振動切断法による造粒試験を実施し、高い分離性能が得られるよう大きな細孔比表面積を有し、かつカラム充填時の圧力損失が極めて小さい多孔質シリカ粒子の合成方法を決定した。また、吸着材として利用するための NTA アミド抽出剤構造について、HONTA 抽出剤の構造をベースとして、側鎖部分の構造を変化させた構造の NTA アミドを合成する手法について検討、調製を行った。さらに、合成した NTA アミドを多孔質シリカ粒子に含浸させた吸着材を対象に、硝酸や γ 線にばく露し、熱的特性の変化や劣化生成物の同定を行うとともに、得られた結果から吸着材の安全性及び耐久性を評価した。併せて、模擬 FP 元素及び MA(III)を含んだ硝酸溶液系（単元素系、多元素系）を対象に各種 NTA アミド含浸吸着材を用いて硝酸濃度等をパラメータとした種々の試験を実施し、分配係数や抽出剤の溶出特性、吸着・溶離速度等を取得した。Ln(III)を吸着させた NTA アミド含浸吸着材については IBIL 及び EXAFS 測定により Ln(III)周りの配位子の対称性や Ln(III)周りの局所構造パラメータを評価するとともに、Ln(III)の吸着メカニズムや NTA アミドの配位挙動について総合的に評価した。以上の結果をもとに MA(III)及び主要 FP の吸着・溶離挙動を評価するための計算コードを整備するとともに、本計算コードにより設定した MA(III)/Ln(III)分離フローシート条件における各元素の挙動を評価した。以下の各項において成果概要を記載する。

3.2.1 吸着材担体構造最適化

液柱振動切断と凍結乾燥を組み合わせた方法について、液滴を捕集する液体窒素バスを機械攪拌することにより、粒子径の均一性の向上に成功し、原料液組成を調整することで、高い分離性能に寄与する大きな全細孔比表面積を有しつつ、充填時や送液時の耐久性に寄与する高い圧縮破壊強度を持つ大粒径多孔質シリカ粒子の造粒条件を見出した。また、造粒した大粒径多孔質シリ

温度は上昇し（図3.2.3-1参照）、吸着溶離操作を行う上で熱的安全性に問題がないことを確認する一方、劣化に伴い、分配係数が低下する傾向が認められた。これらの結果から、Ln(III)+MA(III)回収プロセスから得られる製品溶液を処理した際の吸収線量が約1 MGy到達前に充填相を交換する必要があることを明らかにした。また、連続的な液供給であれば、分離塔内で溶解可能な水素ガスの発生に留まるため、特別な安全管理方法は必要ないことを示した。

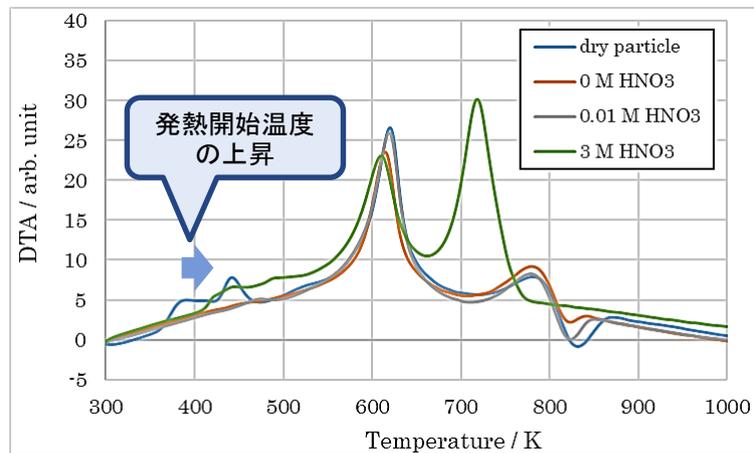


図 3.2.3-1 γ 線照射（2.09 MGy）した HONTA 含浸吸着材の示差熱分析結果

3.2.4 吸着・溶離性能評価

各種NTAアミド抽出剤を大粒径多孔質シリカ粒子に含浸させた吸着材を対象に種々の模擬FP元素を含む硝酸溶液中における各元素の分配係数をコールド試験により取得した。いずれの吸着材においても、Zr(IV)やPd(II)が広い硝酸濃度領域において高い分配係数を示す一方、Ln(III)は硝酸濃度の低下に伴い分配係数が上昇することが確認された。担体の大粒径化に伴い分配係数は低下するものの、ポリマー被覆条件を改良することにより吸着平衡に達するまでの時間は大幅に短縮した。各吸着材からの抽出剤の溶出はいずれも顕著ではないことを確認した。この結果を踏まえ、模擬FP元素とともにMA(III)を含む硝酸溶液を用いたRI試験により各元素の分配係数を取得し（図3.2.4-1参照）、MA(III)と他元素との分配係数の差が最も大きくなる条件を見出した。

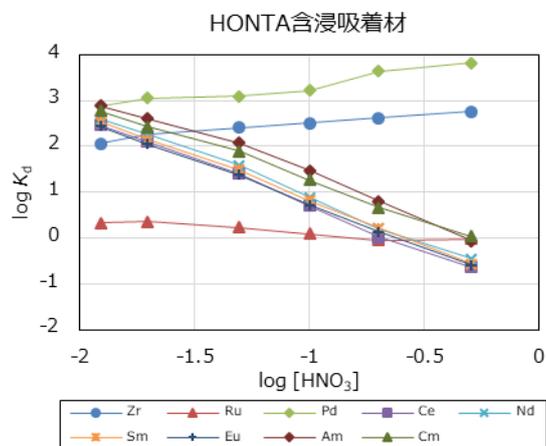


図 3.2.4-1 各元素の分配係数と硝酸濃度との関係

3.2.5 錯体構造解析

Ln(III)を保持させた各種吸着材を対象に IBIL 測定及び EXAFS 測定を実施した。IBIL 測定においては、発光スペクトル形状の担体依存性はなかった(図 3.2.5-1 参照)ものの、抽出剤依存性が確認された。これは量子化学計算の結果、硝酸イオンの配位形態の違いに起因していると考えられた。EXAFS 測定においては、各吸着材ともに Ln(III)は類似の錯形成状態を示したものの、各元素が単独で吸着された場合と比較すると、複数の Ln(III)種の共存により、低硝酸濃度において酸素配位数の低下が見られる元素が存在した。側鎖の枝分かれ効果については、一部枝分かれ構造導入により酸素配位数の硝酸濃度依存性はほぼなくなる傾向が確認された。以上の結果をもとに、配位数の変化について錯体の安定性の観点から議論を行い、溶離し易さやその差による元素分離を評価することで、構造解析がプロセス設計に寄与できる可能性を示した。

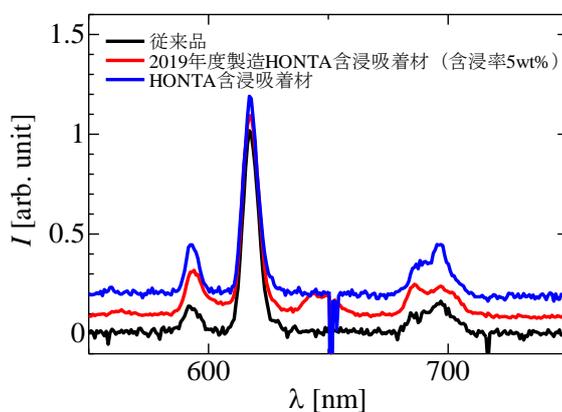


図 3.2.5-1 Eu(III)-HONTA 系の IBIL への担体の影響

3.2.6 吸着・溶離速度評価

各種 NTA アミド抽出剤を大粒径多孔質シリカ粒子に含浸させた吸着材を対象に、種々の硝酸濃度における模擬 FP 元素の吸着・溶離速度や物質移動速度を取得し、担体の大粒径化により各元素の吸着・溶離速度が低下するものの、ポリマー被覆条件を改良することにより速やかに吸着平衡に達することを確認した(図 3.2.6-1 参照)。また、物質移動速度が硝酸濃度及び硝酸イオン濃度や抽出剤の違いに影響されることを明らかにした。

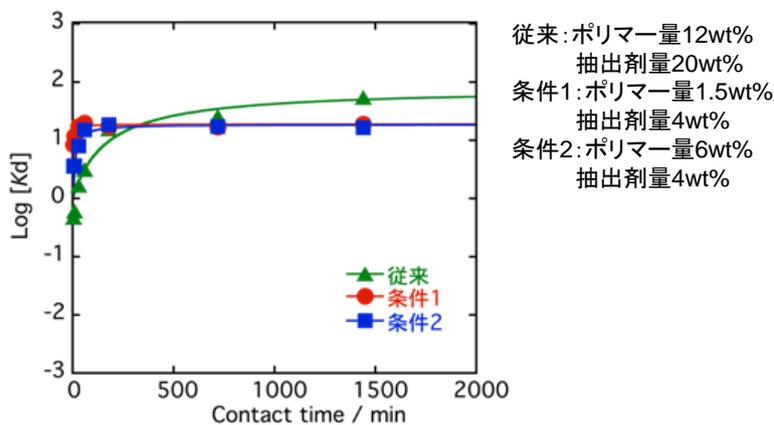


図 3.2.6-1 HONTA 含浸吸着材に対する Nd(III)の分配係数の経時変化

3.2.7 フローシート構築、実証

3.2.4 及び 3.2.6 の結果を踏まえた計算コードにより MA(III)/Ln(III)分離フローシート条件を検討するとともに、模擬供給液を用いたコールド試験により回収率等を取得・評価し、フローシート性能を確認した。MA(III)及びLn(III)を対象に、総括物質移動モデルによる供給液の硝酸濃度をパラメータとした計算により MA(III)/Ln(III)分離のフローシート条件を決定した(図 3.2.7-1 参照)。本フローシート条件において、模擬供給液を用いたコールド試験を実施することにより計算コードの妥当性を確認し、本計算コードによる評価から所定の回収率及び除染係数が得られる見込みであることを確認した。

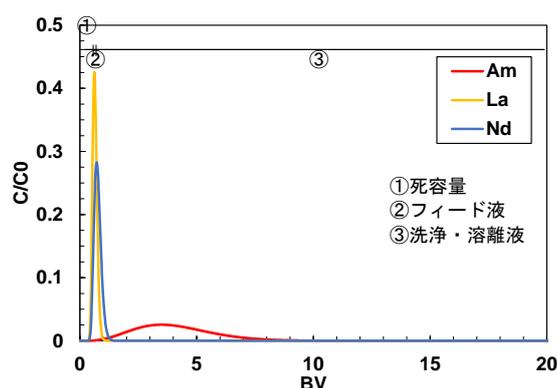


図 3.2.7-1 総括物質移動モデルを用いたクロマトグラム計算結果 (各溶液の硝酸濃度 0.5 M)

4. 令和 3 年度の実施内容及び成果

4.1 配位子数制御型溶媒抽出を用いた MA(III)+Ln(III)回収プロセスの開発

令和 3 年度は、模擬 FP 元素及び MA(III)を含んだ硝酸溶液系(多元素系)を対象に TBP 濃度や硝酸濃度等をパラメータとした各種試験を継続し、分配比や相分離性、抽出・逆抽出速度に関するデータの拡充を行った。また、本結果をもとに令和 2 年度に整備した計算コードの改良を行うとともに、本計算コードや多段型遠心抽出器を用いたコールド試験により MA(III)+Ln(III)共回収フローシート条件の見直しを図った。さらに、本フローシート条件において MA(III)を含む供給液を用いた多段連続抽出・逆抽出試験を実施し、各元素の挙動を評価した。

4.1.1 抽出・逆抽出性能評価

4.1.1.1 RI 試験

RI 試験に必要な各種試験器材を準備し、Sr(II)、Mo(VI)、Zr(IV)、Ru(III)、Pd(II)、Cs(I)、Re(VII)、Ce(III)、Nd(III)及び Eu(III)をそれぞれ 10 mM、RI として Am(III)、Cm(III)及び Eu(III)をそれぞれトレーサー量含んだ溶液を対象として、TBP 濃度、硝酸濃度及び硝酸ナトリウム濃度をパラメータとしたバッチ法による RI 抽出試験を行った。得られた結果から各元素の分配比を算出し、フリーTBP 濃度と硝酸イオン濃度の関係を整理した。

(1) 実験

① 試薬

TBP は、富士フイルム和光純薬株式会社製の特級試薬（純度 > 98 %）を用いた。有機相の希釈剤として、*n*-ドデカン（富士フイルム和光純薬株式会社、特級試薬）を使用した。RI として用いる Am(III)、Cm(III) 及び Eu(III) は、日本アイソトープ協会より購入した Am-241、Cm-244 及び Eu-152 の硝酸溶液を用いた Sr(II)、Mo(VI)、Zr(IV)、Ru(III)、Pd(II)、Cs(I)、Re(VII)、Ce(III)、Nd(III) 及び Eu(III) は、表 4.1.1.1-1 に示す試薬を硝酸に溶解して用いた。Pd(II) のストック溶液は Pd 粉末（株式会社高純度科学研究所、> 99.9 %）を熱濃硝酸に溶解し、沸騰させて窒素酸化物を追い出したのち、純水で希釈して調製した。硝酸（多摩化学工業株式会社、超高純度分析用試薬）の希釈には、オルガノ株式会社製純水製造装置で精製した純水を用いた。

表 4.1.1.1-1 使用した試薬

| 化学形 | 会社名 | グレード |
|--|------------------|-----------|
| Sr(NO ₃) ₂ | Wako | 特級 |
| (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O | Wako | 特級 |
| ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O | Wako | 1 級 |
| Ru(NO)(NO ₃) ₃ | AlfaAesar | Ru 31.3 % |
| CsNO ₃ | Wako | 99.9 % |
| NH ₄ ReO ₄ | Stream Chemicals | 99+ % |
| Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | Wako | 特級 |
| Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | Wako | 99.5 % |
| Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | AlfaAesar | 99.9 % |

② 有機相の調製及び洗浄

有機相は以下のように調製した。全量フラスコに TBP を容積の 30~100 % となるように分取し、*n*-ドデカンにて定容とした。調製した有機相は、抽出試験に使用する直前にアルカリ-酸洗浄を実施した。具体的には、TBP/*n*-ドデカン溶液をガラス製スクリーチューブに分取し、(1) 0.1 M HNO₃ を有機相/水相比（以下、O/A 比と言う。）が 1 となるように混合し、振とう器（TAITEC 製 VortexShaker VR-36）で 5 分間攪拌、遠心分離機（KUBOTA 製 Model4000）で遠心分離後水相を除去、(2) 1 M Na₂CO₃ を O/A 比が 2 となるように混合し、15 分間攪拌、遠心分離後水相を除去、(3) 1 M NaOH を O/A 比が 2 となるように混合し、15 分間攪拌、遠心分離後水相を除去、(4) 0.01 M HNO₃ を O/A 比が 1 となるように混合し、15 分間攪拌、遠心分離後水相を除去、(5) 純水を O/A 比が 1 となるように混合し、15 分間攪拌、遠心分離後水相を除去した。ここで、M はモル濃度 (mol/L) である。

③ 抽出試験

RI 抽出試験は、バッチ法を用いて以下のように実施した。水相として 10 mM の Sr(II)、Mo(VI)、Zr(IV)、Ru(III)、Pd(II)、Cs(I)、Re(VII)、Ce(III)、Nd(III) 及び Eu(III) と 5.2 kBq/mL の Am-241、Cm-244 及び Eu-152 を含む、表 4.1.1.1-2 に示す組み合わせの硝酸-硝酸ナトリウム溶液を調製し、6 mL のガラス製スクリーチューブ内に水相と有機相を各 2 mL ずつ入れ、298 K において、振とう器（株式会社ヤヨイ製 YS-8D）を用い、240 ストローク毎分で 20 分間縦振り振とうにより混合し、抽出平衡に達したのち、遠心分離機（アズワン株式会社製 Model CN-1050）を用いて 3000 回

転毎分で5分間遠心分離した。遠心分離後、水相と有機相をそれぞれ分取し、溶液中の Am-241 (59 keV)、Eu-152 (121 keV) の γ 線量を γ 線測定装置 (セイコーEG&G 製 BSIGCD-20180X) で測定し、以下の式より分配比 D を算出した。

$$D = \frac{C_{m,org}}{C_{m,aq}} \quad (\text{式 4.1.1.1-1})$$

ここで、 $C_{m,org}$ は成分 m の有機相中濃度を、 $C_{m,aq}$ は成分 m の水相中濃度をそれぞれ表す。

また、同様に調製した RI を含まない試料を用いた予備抽出試験を、前述の RI 抽出試験に準じて行った。初期水相及び遠心分離後の水相を分取し、金属濃度を誘導結合プラズマ質量分析 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)) (アジレント・テクノロジー株式会社製 Agilent 7500) または誘導結合プラズマ発光分光分析 (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)) (島津製作所製 ICPS-7510) にて測定し、初濃度及び抽出後水相濃度から、以下の式より分配比 D を算出した。

$$D = \frac{C_{m,aq,i} - C_{m,aq}}{C_{m,aq}} \quad (\text{式 4.1.1.1-2})$$

ここで、下付きの i は初期濃度を表す。抽出前後の水相を分取し、自動滴定装置 (平沼産業製 COM-300A) を用いた酸塩基滴定または pH メーター (堀場製 pH METER F-52) を用いた pH 測定により酸濃度を測定した。抽出前後の水相及び有機相の一定容を分取し、天秤にて重量を測定し、密度を算出した。

表 4.1.1.1-2 抽出条件表

| HNO ₃ (M) | | 0.5 | | | | 1.2 | | | | 2 | | | 3 | | | 4 | | 6 | | 10 | |
|-----------------------|-----|-----|---|---|---|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|---|
| NaNO ₃ (M) | | 0 | 2 | 4 | 6 | 0 | 2 | 4 | 6 | 0 | 2 | 4 | 0 | 2 | 4 | 0 | 2 | 0 | 2 | 0 | |
| TBP 濃度 (%) | 30 | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ |
| | 50 | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ |
| | 70 | ○ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| | 100 | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

※○は予備試験のみ、◎は予備試験及び RI 試験の実施を示す

(2) 結果と考察

図 4.1.1.1-1 に Ce(III)、Nd(III)、Eu(III) 及び Am(III) の分配比とフリー TBP 濃度及び硝酸イオンの関係を硝酸ナトリウム濃度毎に整理した図を示す。硝酸ナトリウムの添加により、 α 放射能測定用試料の作製時に塩が析出し均一な試料が作れないため Cm-244 の測定は実施しなかった。硝酸イオン濃度及びフリー TBP 濃度は (式 4.1.4.1-9) 及び (式 4.1.4.1-10) を用いて算出した。また、4.1.4.1 で使用されている計算コードに基づき分配比とフリー TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係についての計算値を赤線で図示した。

Ln(III)及びMA(III)の抽出挙動は、硝酸ナトリウムの濃度に依存しなかった。また、抽出の序列はEu(III) ≧ Am(III) > Nd(III) > Ce(III)であった。抽出の序列は各元素の表面電荷密度の順に一致した。いずれの濃度条件においても、振とう、遠心分離後の有機相及び水相に濁りや第三相の生成は確認されず、良好な相分離性能を示すことが確認された。

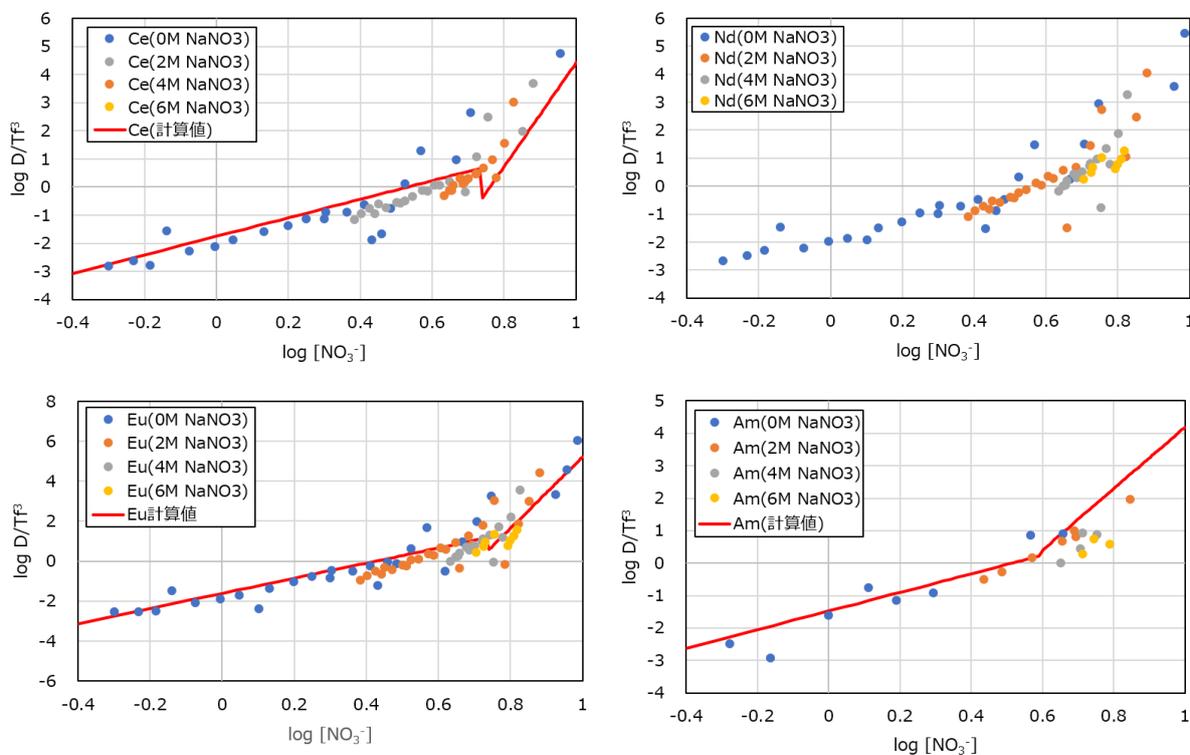
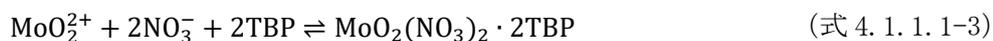


図 4. 1. 1. 1-1 Am(III) 及び Ln(III) の分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係

図 4. 1. 1. 1-2 にフリー-TBP 濃度の次数 n を 0~3 とした時の Mo(VI) の分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係を示す。Mo(VI) の硝酸・塩酸溶液中における TBP 抽出では、複数の抽出化学種の存在が知られていることから⁽⁹⁾、TBP が 2~3 分子関与することを想定し、 $\log(D/Tf^n)$ の傾きを確認した。次数の増加に伴い $\log(D/Tf^n)$ は直線性を示し、 $n=2$ の時に各プロットがよい直線関係を示したことから本系においては以下のような抽出機構が予想される。



また、図 4. 1. 1. 1-3 にフリー-TBP 濃度の次数を 2 とした時の Mo(VI) の分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度関係を示す。Mo(VI) の抽出挙動は硝酸ナトリウム濃度に依存しないことを確認した。

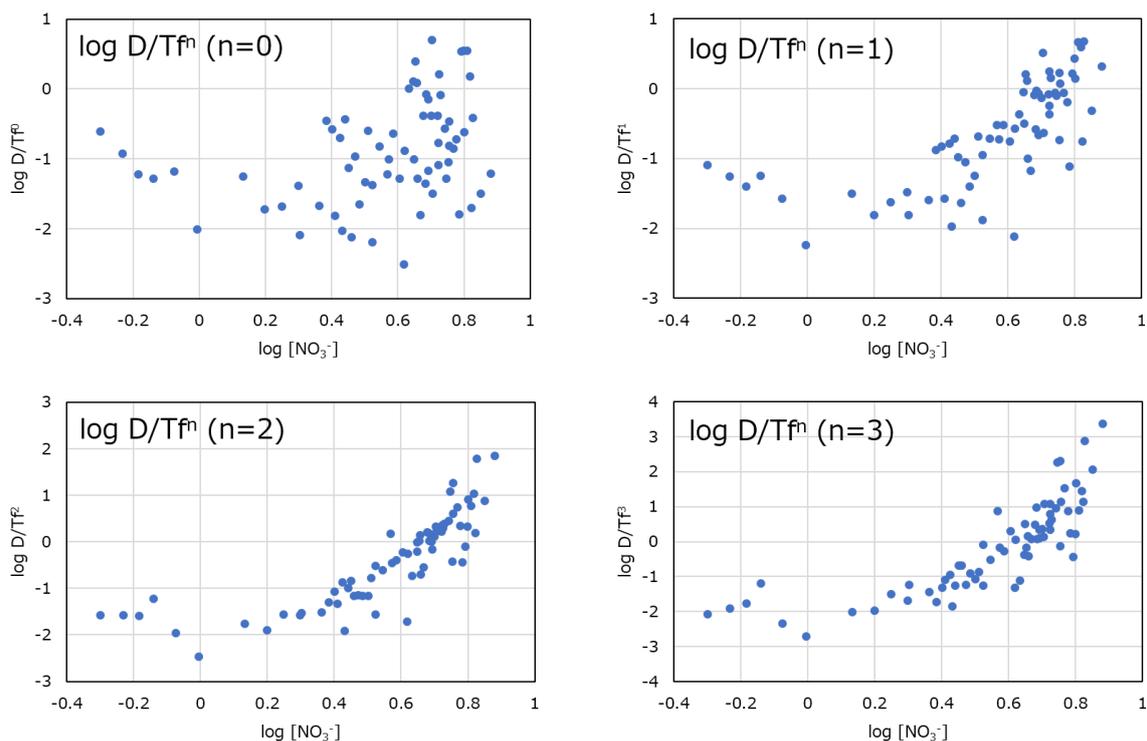


図 4. 1. 1. 1-2 Mo (VI) の分配比とフリーTBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係
(フリーTBP 濃度の次数を n=0~3 で整理)

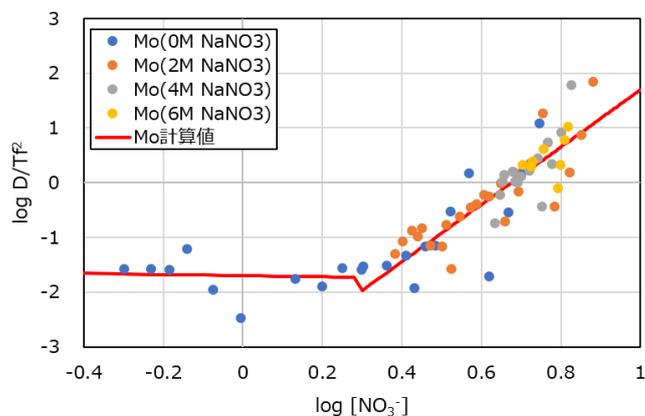
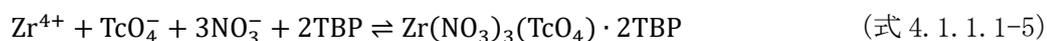


図 4. 1. 1. 1-3 Mo (VI) の分配比とフリーTBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係
(フリーTBP 濃度の次数を n=2 で整理)

図 4. 1. 1. 1-4 に Re (VII) の分配比とフリーTBP 濃度、硝酸濃度及び硝酸イオン濃度の関係を示す。Re (VII) と Tc (VII) は MO_4 型のオキソアニオンとして水相中に溶存すると考えられ、TBP による Tc (VII) の抽出は、以下の (式 4. 1. 1. 1-4) 及び (式 4. 1. 1. 1-5) が報告されている⁽⁶⁾。



Re (VII) の共存による Zr (IV) の抽出への影響は Re (VII) の金属イオン濃度が 10 mM 程度において

は小さいと考えられ、(式 4.1.1.1-5) は無視できる。Re(VII)の抽出挙動は、Tc(VII)と同様であると想定し、(式 4.1.1.1-6) を示す⁽¹⁰⁾。



また既報⁽³⁾より、Tc(VII)単独抽出における分配係数は、(式 4.1.1.1-7) が報告されており、図 4.1.1.1-5 に硝酸濃度及びフリーTBP 濃度の次数を (式 4.1.1.1-7) に基づき反映した図を示す。

$$D_{\text{Tc}} = \exp\left\{(-20.13) + \frac{6013}{T} + (0.815)\log X_{\text{H}} + (2.91)\log T_{\text{f}}\right\} \quad (\text{式 4.1.1.1-7})$$

$\log(D/T_{\text{f}}^3/X_{\text{H}})$ と $\log(D/T_{\text{f}}^{2.91}/X_{\text{H}}^{0.815})$ のプロットを比較すると、その差は最大で 0.23 程度でありプロット上では大きな変化は見られなかった。室温 ($T = 293$) 条件下においては $\log(D/T_{\text{f}}^{2.91}/X_{\text{H}}^{0.815})$ の値は 0.39 と算出され、硝酸イオン濃度が 4 M 以下の範囲ではプロットがこの値を下回り、Re(VII)の分配比は Tc(VII)の分配比に比べて僅かに小さい傾向が見られた。また、Re(VII)の抽出挙動は、硝酸ナトリウム濃度に依存しないことを確認した。

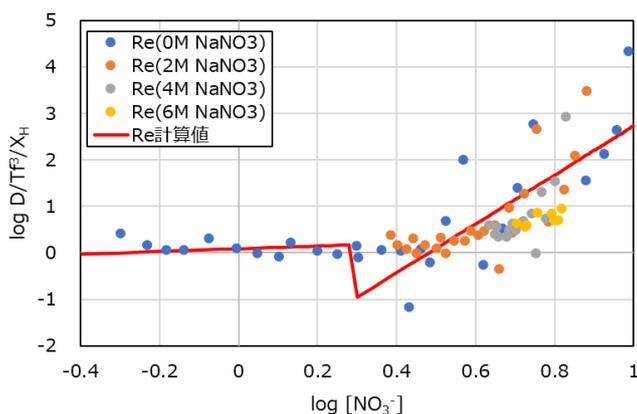


図 4.1.1.1-4 Re(VII)の分配比とフリーTBP 濃度、硝酸濃度及び硝酸イオン濃度の関係

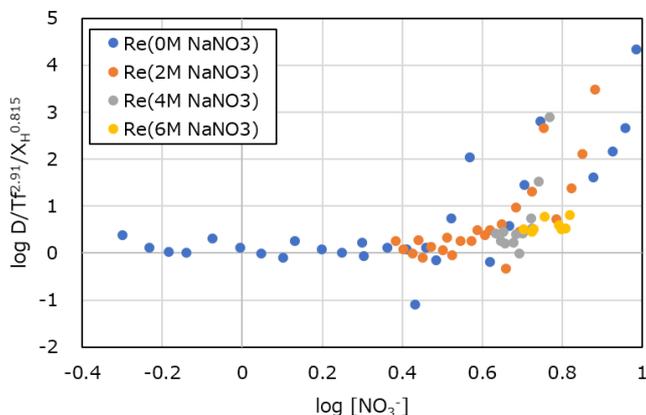


図 4.1.1.1-5 Re(VII)の分配比とフリーTBP 濃度、硝酸濃度及び硝酸イオン濃度の関係
(フリーTBP 濃度及び硝酸濃度の次数を (式 4.1.1.1-7) に基づき整理)

図 4. 1. 1. 1-6 に Sr(Ⅱ)、Zr(Ⅳ)、Ru(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)及び Cs(Ⅰ)の分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオンの関係を示す。Zr(Ⅳ)、Ru(Ⅲ)及び Pd(Ⅱ)の抽出挙動は、令和 2 年度に報告した結果と矛盾せず、抽出挙動の再現性を確認した。また、令和 2 年度に報告した各元素の抽出挙動と令和 3 年度の抽出挙動はほぼ同じであり、金属イオン濃度が 10 mM の条件下では Mo(Ⅵ)及び Re(Ⅶ)は他の元素の抽出挙動に影響を与えないことを確認した。Sr(Ⅱ)、Cs(Ⅰ)の分配比は 0.4 未満であり、非抽出性の元素であることを確認した。

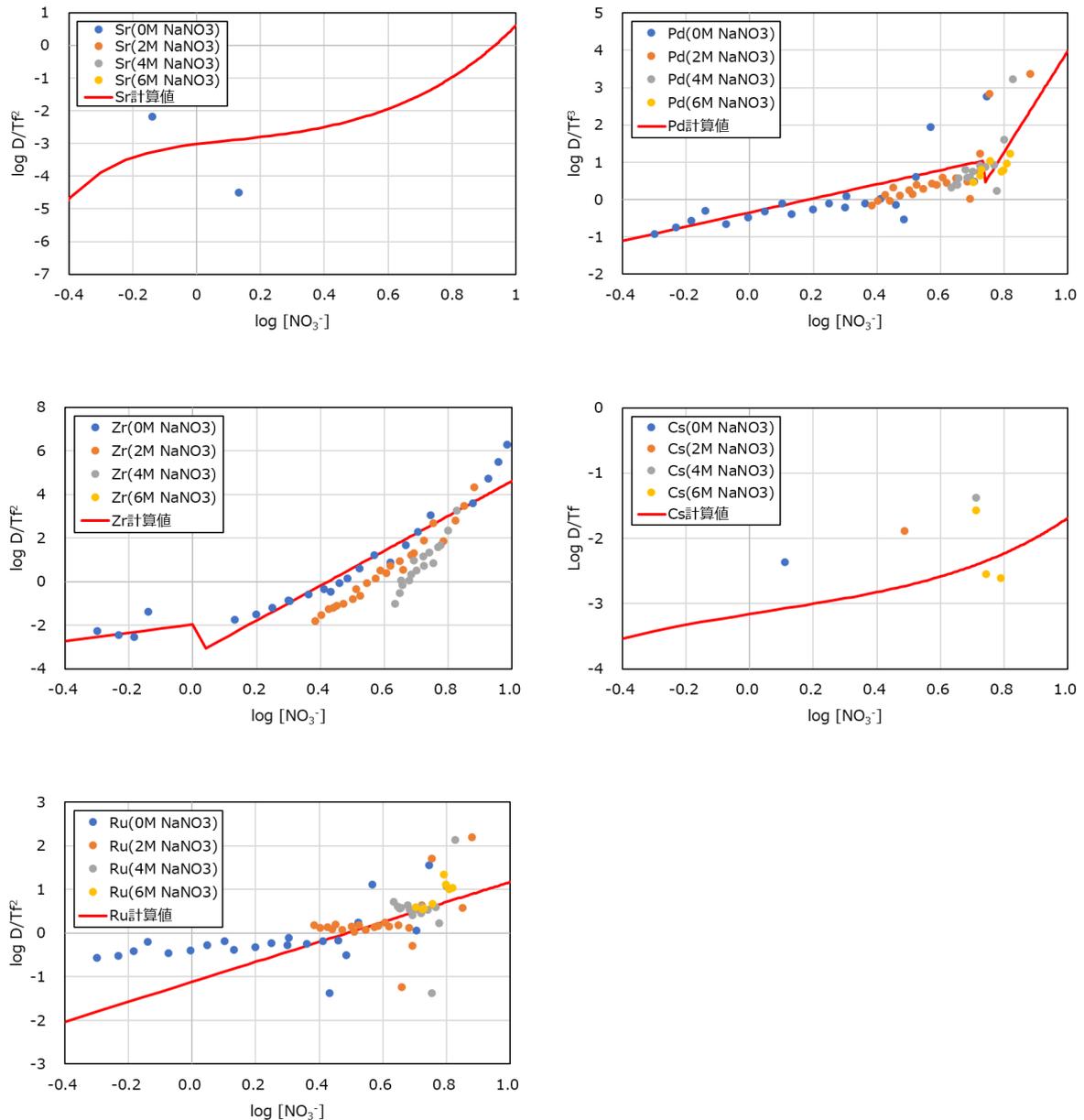


図 4. 1. 1. 1-6 Sr(Ⅱ)、Zr(Ⅳ)、Ru(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)、Cs(Ⅰ)の分配比とフリー-TBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係

4.1.1.2 コールド試験（再委託先：芝浦工業大学）

コールド試験に必要な各種試験器材を準備し、Ln(III)、Pd(III)、Ru(III)、Zr(IV)、Cs(I)、Sr(II)、Mo(VI)、Re(VII)を含む混合溶液を対象として、TBP濃度、硝酸濃度等をパラメータとしたバッチ法による抽出試験を行った。得られた結果から各元素の分配比を算出し、フリーTBP濃度と硝酸イオン濃度の関係を整理した。

(1) 実験

① 抽出・逆抽出性能評価試験

コールド試験では、令和2年度と同様の手順で溶液の調整及びコンディショニングを行った。対象元素は、Ln(III)としてCe(III)、Nd(III)、Eu(III)、白金族元素としてPd(II)、Ru(III)、その他FP元素としてZr(IV)、Mo(VI)、Re(VII)、Cs(I)、Sr(II)を選定した。本試験で用いた金属試薬の詳細を表4.1.1.2-1にまとめて示す。抽出試験溶液は、各対象元素の硝酸塩を0.5~10 Mの硝酸溶液に金属濃度10 mM、硝酸ナトリウム濃度0~6 Mとなるように溶解して調製した。また、500 mMのモリブデン水溶液を調製し、試験直前に金属濃度50 mMの溶液とモリブデン水溶液の体積比が10:1となるように試験溶液を調製した。この溶液を0.5~10 Mの硝酸溶液及び0~6 M硝酸ナトリウム水溶液に各金属が10 mMとなるよう希釈し調製した。

表 4.1.1.2-1 コールド試験で用いた金属試薬の詳細

| 化学形 | 会社名 | グレード |
|---|-----------------|----------|
| $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ | 富士フイルム和光純薬 | 特級 |
| $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 岸田化学 | 特級 |
| $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 富士フイルム和光純薬 | 99.0 % |
| $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ | Strem Chemicals | Ru 1.5 % |
| $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | Sigma Aldrich | - |
| CsNO_3 | 富士フイルム和光純薬 | 99.9 % |
| NH_4ReO_4 | Sigma Aldrich | 99 % |
| $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 富士フイルム和光純薬 | 特級 |
| $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 富士フイルム和光純薬 | 99.5 % |
| $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 関東化学 | 99.95 % |

TBP/*n*-ドデカン溶媒による対象元素の抽出試験は、バッチ式抽出試験で行った。表4.1.1.2-2にバッチ式抽出試験条件を示す。バッチ式抽出試験は、TBP/*n*-ドデカン溶媒と抽出試験溶液を体積比1:1となるように10 mLのスクリー管瓶に注入し、それを298 Kに設定した振とう恒温槽に設置した。

表 4.1.1.2-2 コールド試験におけるバッチ式抽出試験条件

| | | | | |
|---------------|---|--------------------|-------------|---------|
| 対象元素 | Sr(Ⅱ)、Zr(Ⅳ)、Mo(Ⅵ)、Ru(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)、 Cs(Ⅰ)、Re(Ⅶ)、Ce(Ⅲ)、Nd(Ⅲ)、Eu(Ⅲ) | | | |
| 金属濃度 [mM] | 10 | | | |
| 振とう時間 [s] | 300 | | | |
| 温度 [K] | 298 | | | |
| 硝酸ナトリウム濃度 [M] | 0 | 2 | 4 | 6 |
| 硝酸濃度 [M] | 0.5、1.2、2 3、4、6、10 | 0.5、1.2、2 3、4、6 | 0.5、1.2、2、3 | 0.5、1.2 |
| TBP 濃度 [%] | 30、50、70、100 | | | |

令和 2 年度と同様の手順で逆抽出操作を行い、試験前後の金属濃度を測定した（表 4.1.1.2-3 参照）。また、Ru(Ⅲ)及びCs(Ⅰ)、Sr(Ⅱ)は、抽出試験前後の水相中の各元素濃度から抽出された元素濃度を算出した。また、試験後の水相溶液の酸濃度は、自動滴定装置を用いた中和滴定により測定した。得られた酸濃度から、水相の硝酸イオン濃度及びフリーTBP 濃度を求め各元素毎に分配比との関係を整理した。

表 4.1.1.2-3 有機相に抽出された元素濃度の測定のための逆抽出操作条件

| | | | |
|-------------|-------------------------|---------------|-----------|
| 対象元素 | Ln(Ⅲ)、Zr(Ⅳ) | | Pd(Ⅱ) |
| 逆抽出剤濃度 [M] | 0.01 M HNO ₃ | 0.05 M TEtDGA | 0.5 M EDA |
| 硝酸濃度 [M] | 0.5、2、4 | 6、10 | 0.5~10 |
| 振とう時間 [min] | 20 | | 60 |
| 温度 [K] | 298 | | 298 |

(2) 結果と考察

① コールド試験による Ln(Ⅲ)の抽出結果

図 4.1.1.2-1 に、Ln(Ⅲ)の分配比をフリーTBP 濃度と硝酸イオン濃度の関係で整理した図を示す。図中には、4.1.4.1 に記載されている計算コードに使用されている分配比、フリーTBP 濃度及び硝酸濃度の関係式に基づき計算した値を実線及び点線にて示している（以降の各元素のグラフについても同様。）。硝酸ナトリウムの添加は抽出挙動に対して硝酸根の供給以外の影響を与えないことが確認された。また、いずれの Ln(Ⅲ)も NO₃⁻濃度の増加に伴い、プロットの傾きが大きくなることが確認された。さらに、本実験で用いたいずれの Ln(Ⅲ)においても $\log(D/T_f^3)$ と $\log[NO_3^-]$ の関係は同様の傾向を示したことから、Ce(Ⅲ)、Nd(Ⅲ)及びEu(Ⅲ)の抽出機構は同様であることが示された。また、これらの抽出挙動は、令和元年度及び2年度に実施した試験と同様の抽出挙動であった。このことから、本試験条件において Ln(Ⅲ)の抽出は、本試験で用いた元素の抽出による影響を受けないことが示された。なお、各条件における振とう、遠心分離後の有機相及び水相に濁りや第三相は確認されず、良好な相分離性を示すことが観察された。

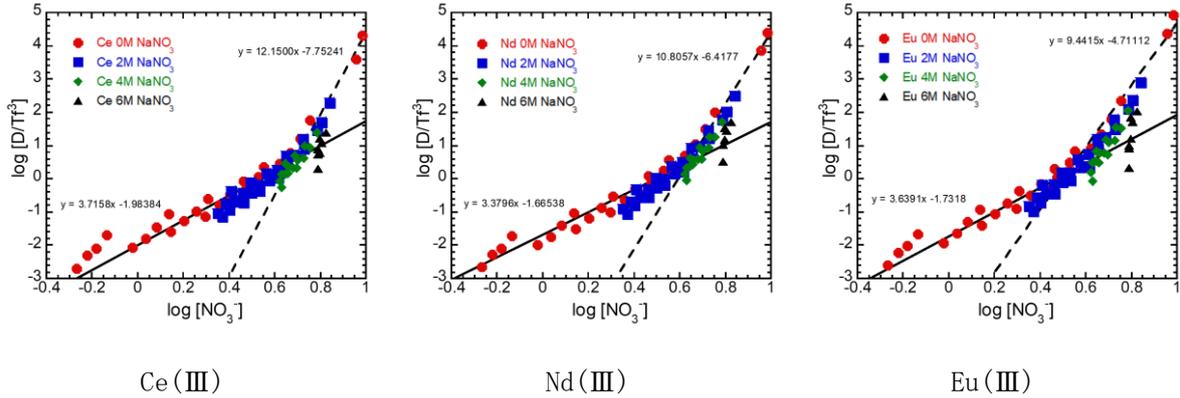


図 4.1.1.2-1 コールド試験による Ln(III)分配比とフリーTBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係

② コールド試験による Zr(IV)の抽出結果

図 4.1.1.2-2 に、Zr(IV)の分配比をフリーTBP 濃度と硝酸イオン濃度の関係で整理した図を示す。Zr(IV)の抽出挙動は硝酸イオン濃度に依存するものの、低硝酸濃度ではプロットの傾きが小さく、その影響が弱まる傾向が観察された。これらの挙動は、令和元年度及び2年度に実施した試験と同様の抽出挙動であった。このことから、本試験条件において Zr(IV)の抽出は、他の元素の抽出による影響を受けないことが示された。

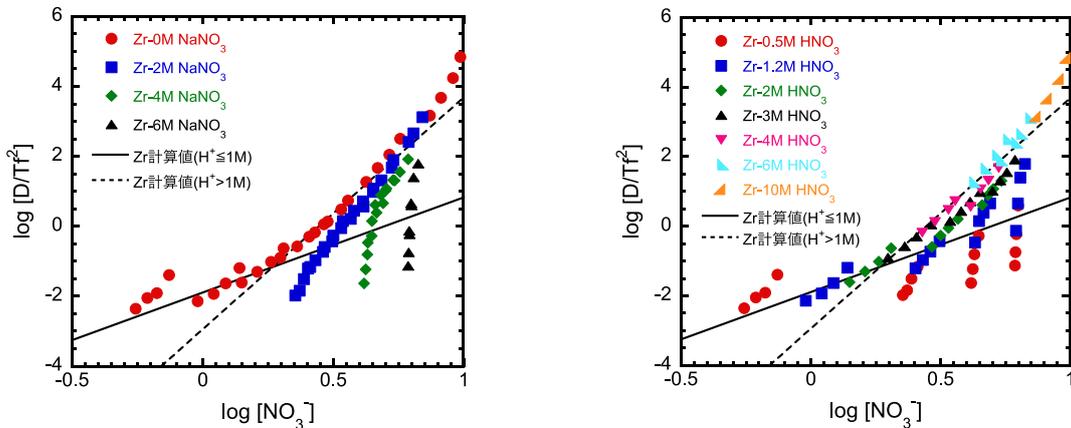


図 4.1.1.2-2 コールド試験による Zr(IV)分配比とフリーTBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係

③ コールド試験による Pd(II)の抽出結果

図 4.1.1.2-3 に、Pd(II)の分配比をフリーTBP 濃度と硝酸イオン濃度の関係で整理した図を示す。硝酸イオン濃度 4M 以下で良好な直線が得られた。また、Pd(II)の抽出挙動は、令和元年度及び2年度に実施した試験と同様の抽出挙動であったことから、本試験条件において Pd(II)の抽出は、他の元素の抽出による影響を受けないことが示された。

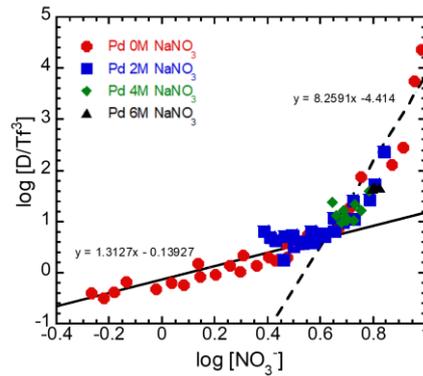


図 4.1.1.2-3 コールド試験による Pd(II) 分配比とフリーTBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係

④ コールド試験によるその他の FP 元素の抽出結果

図 4.1.1.2-4 に、Mo(VI)、Re(VII)、Sr(II)、Ru(III) の分配比をフリーTBP 濃度と硝酸イオン濃度の関係で整理した図を示す。Mo(VI)、Re(VII) は約 4 M 以上の硝酸イオン濃度において傾きが顕著に増大していることから、硝酸イオン濃度域により異なる抽出機構が存在するものと推察された。Sr(II) は、いずれの TBP 濃度、硝酸イオン濃度において極めて弱い抽出であった。また、理論式と良好な相関が得られた。Ru(III) は、硝酸イオン濃度の増加に伴い傾きが増加する傾向が得られた。Cs(I) は、いずれの TBP 濃度、硝酸イオン濃度においても非抽出であることが確認された。また本試験条件において Mo(VI)、Re(VII)、Sr(II)、Ru(III) の抽出は、他の元素の抽出による影響を受けないことが示された。

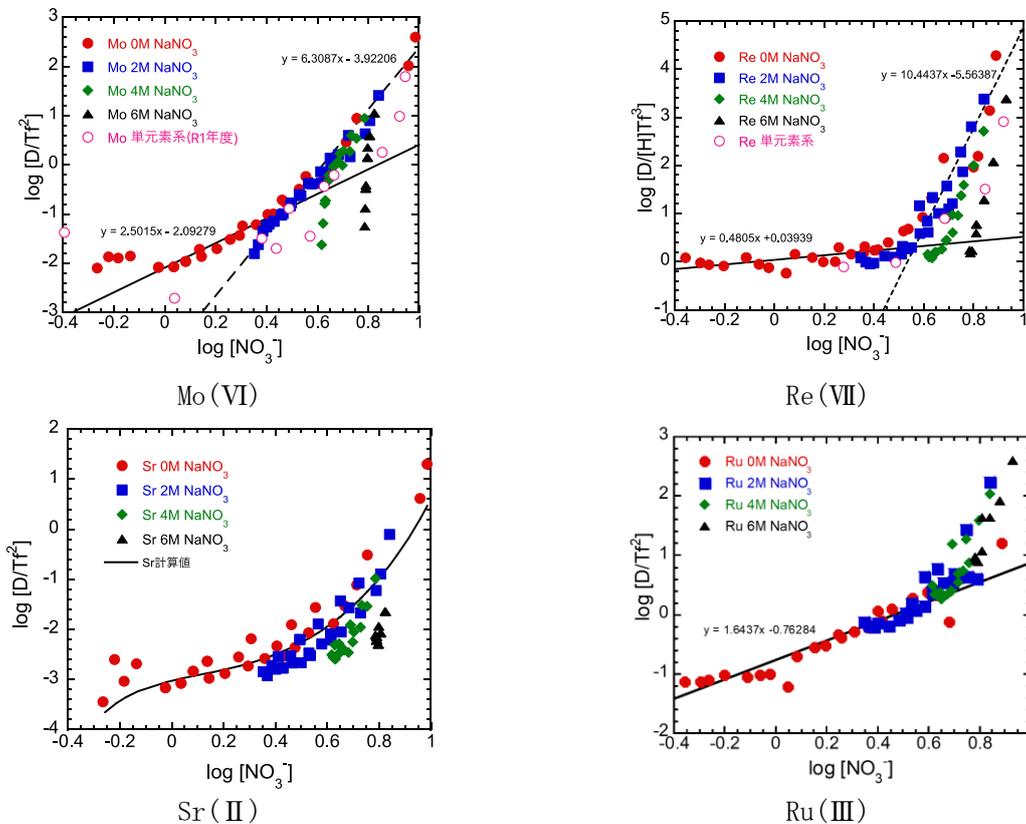


図 4.1.1.2-4 コールド試験による Mo(VI)、Re(VII)、Sr(II)、Ru(III) の分配比とフリーTBP 濃度及び硝酸イオン濃度の関係

4.1.1.3 まとめ

TBP 濃度の異なる溶媒系における分配比や相分離性等を評価するためのコールド試験及び RI 試験を継続した。模擬 FP 元素及び MA(III)を含んだ硝酸溶液系（多元素系）を対象に TBP 濃度や硝酸濃度等をパラメータとした RI 試験及びコールド試験を実施し、分配比や相分離性等に関するデータを取得することでフローシートの設定・評価に資した。

TBP 濃度 30~100 vol%/n-ドデカンの抽出溶媒による初期硝酸濃度 0.5~10 M の水溶液からの模擬 FP (Ln(III)、Pd(II)、Zr(IV)、Ru(III)、Cs(I)、Sr(II)、Mo(VI)、Re(VII) (Tc(VII)の模擬)) の抽出試験（コールド試験）、及びこれに MA(III)を加えた抽出試験（RI 試験）をそれぞれ実施し、得られた分配比について、フリーTBP 濃度と水相硝酸イオン濃度との関係を整理した。いずれの条件においても相分離性は良好であり、各元素の分配比は単元素系で得られた関係と同様の傾向を示した。

参考文献

- (9) T. Sato, H. Watanabe, H. Suzuki, “Liquid-liquid extraction of molybdenum(VI) from aqueous acid solutions by TBP and TOPO, Hydrometallurgy, vol.23, pp. 297-308 (1990).
- (10) D. J. Pruet, D. R. McTaggart, J inorg, nucl. Chem., “The solvent extraction behavior of rhenium-I: The nitric acid-tributyl phosphate system”, vol.43, pp. 2109-2112 (1981).

4.1.2 抽出・逆抽出速度評価

4.1.2.1 バッチ試験（再委託先：芝浦工業大学）

本試験では、TBP 濃度が異なる溶媒を対象とした Ln(III)、Pd(II)、Zr(IV)、Ru(III)、Cs(I)、Sr(II)の抽出及び逆抽出速度試験を行い、平衡に達する時間を評価した。

(1) 実験

4.1.1.2 と同様の試験条件で、混合溶液を対象に TBP による各元素の抽出・逆抽出速度試験の検討を行った。なお、4.1.1.2 の試験条件と異なる条件を、表 4.1.2.1-1 に抽出速度評価試験条件、表 4.1.2.1-2 に逆抽出速度評価試験条件を示す。

表 4.1.2.1-1 抽出速度評価試験条件

| | |
|---------------|--|
| 対象元素 | Sr(II)、Zr(IV)、Mo(VI)、Ru(III)、Pd(II) Cs(I)、Re(VII)、Ce(III)、Nd(III)、Eu(III) |
| 金属濃度 [mM] | 10 |
| 硝酸濃度 [M] | 0.5、6 |
| 振とう時間 [s] | 5~00 |
| 温度 [K] | 298 |
| TBP 濃度 [vol%] | 30、100 |

表 4.1.2.1-2 逆抽出速度評価試験条件

| | |
|---------------|---|
| 対象元素 | Zr(IV)、Mo(VI)、Ru(III)、Pd(II) Re(VII)、Ce(III)、Nd(III)、Eu(III) |
| 金属濃度 [mM] | 10 |
| 硝酸濃度 [M] | 2 |
| 逆抽出剤 | 0.01M HNO ₃ 、6M HNO ₃ |
| 振とう時間 [s] | 5~1200 |
| 温度 [K] | 298 |
| TBP 濃度 [vol%] | 30、100 |

(2) 結果及び考察

① 抽出速度評価試験

図 4.1.2.1-1~図 4.1.2.1-10 に、TBP/*n*-ドデカンにおける各元素の分配比の経時変化を示す。本試験では、30 vol%-TBP/*n*-ドデカン及び100 vol%-TBP/*n*-ドデカンを用いた。Zr(IV)を除くいずれの元素についても TBP/*n*-ドデカンへの抽出速度は速く、迅速に抽出平衡に達することが確認された。MA(III)+Ln(III)回収プロセスでは、遠心抽出機を用いた短時間の抽出操作を採用するため、抽出に時間を要する Zr(IV)の MA(III)+Ln(III)製品への移行は抑制されると考えられる。また、本試験条件において、TBP 濃度及び硝酸濃度変化は、いずれの元素の抽出速度にもほとんど影響を及ぼさないことが明らかとなった。さらに、いずれの元素の抽出速度も、令和元年度、2年度に実施した抽出挙動と同様であったことから、元素相互の抽出による影響は小さいことが示された。

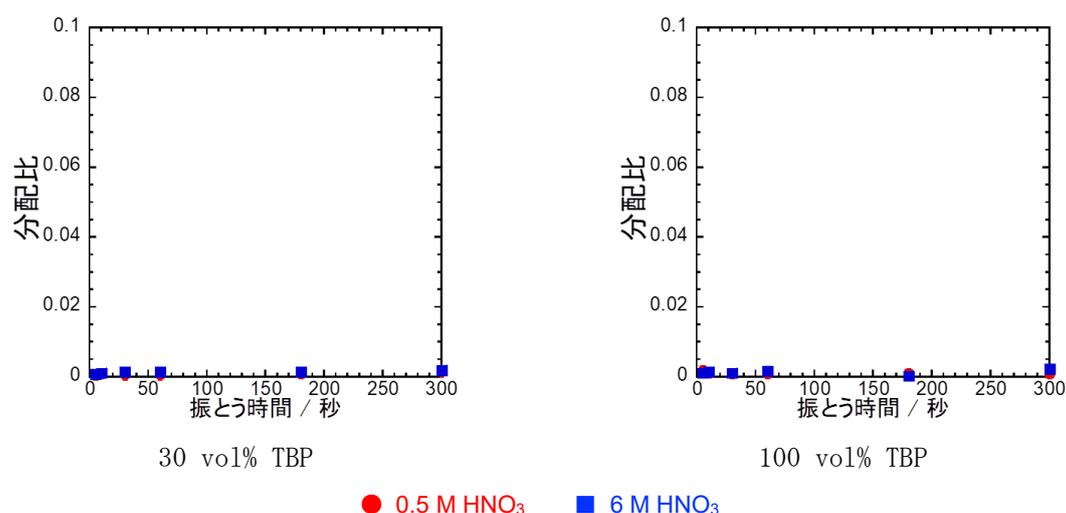


図 4.1.2.1-1 Sr(II)に対する抽出速度試験結果

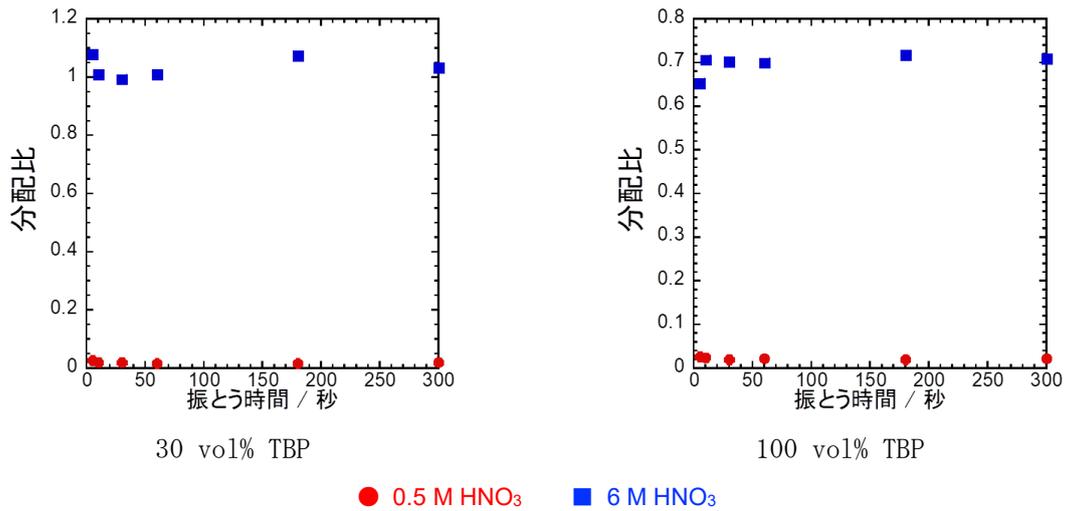


図 4.1.2.1-2 Zr(IV)に対する抽出速度試験結果

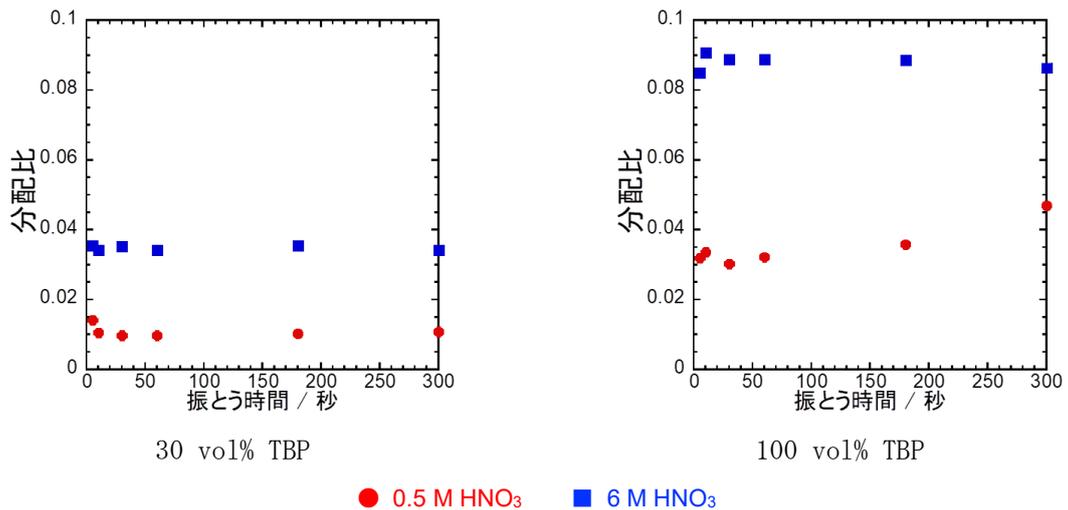


図 4.1.2.1-3 Mo(VI)に対する抽出速度試験結果

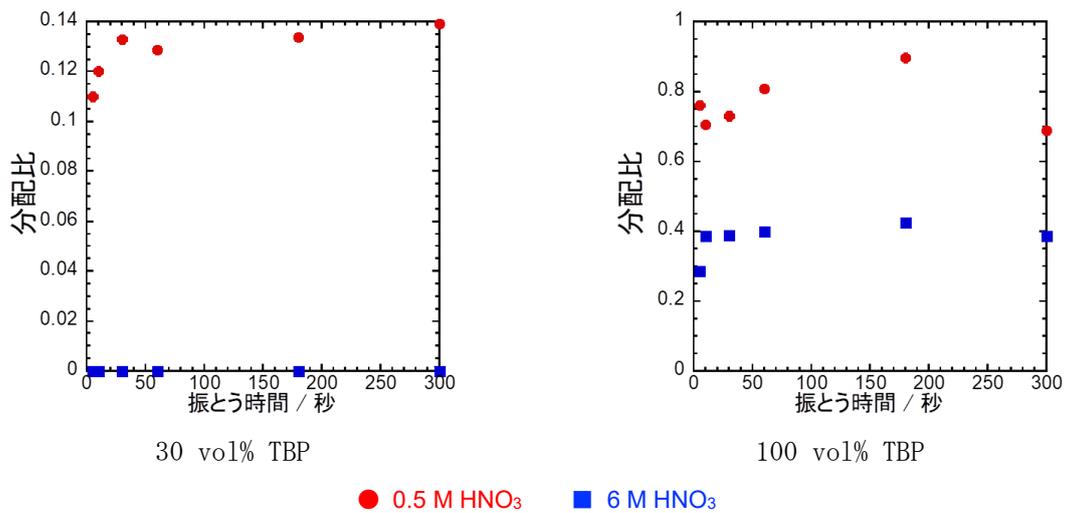


図 4.1.2.1-4 Ru(III)に対する抽出速度試験結果

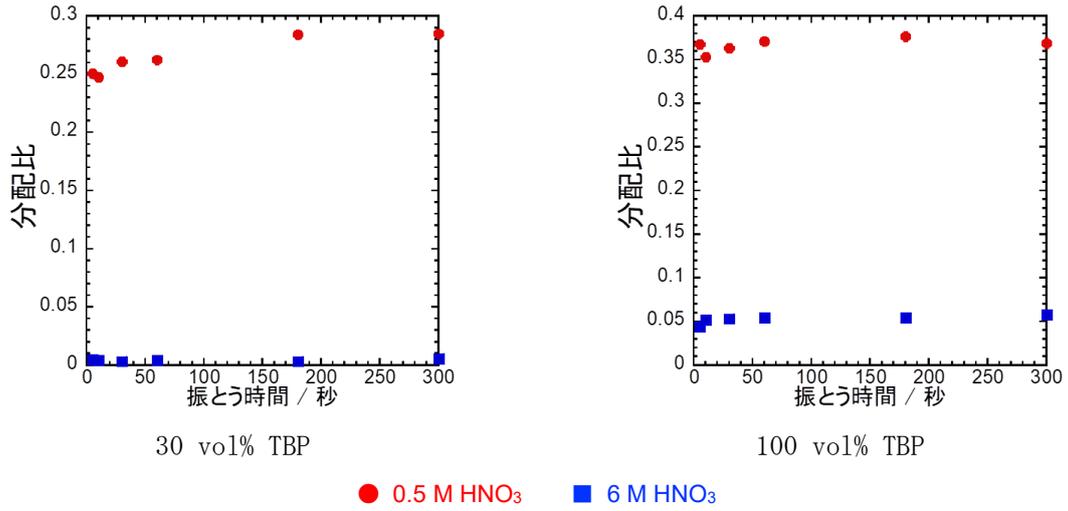


図 4.1.2.1-5 Pd(II)に対する抽出速度試験結果

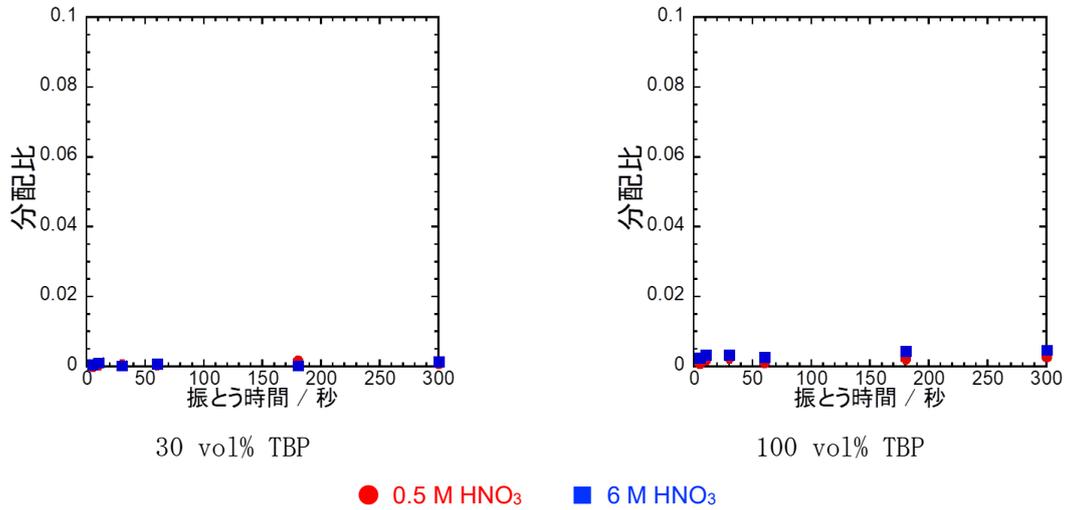


図 4.1.2.1-6 Cs(I)に対する抽出速度試験結果

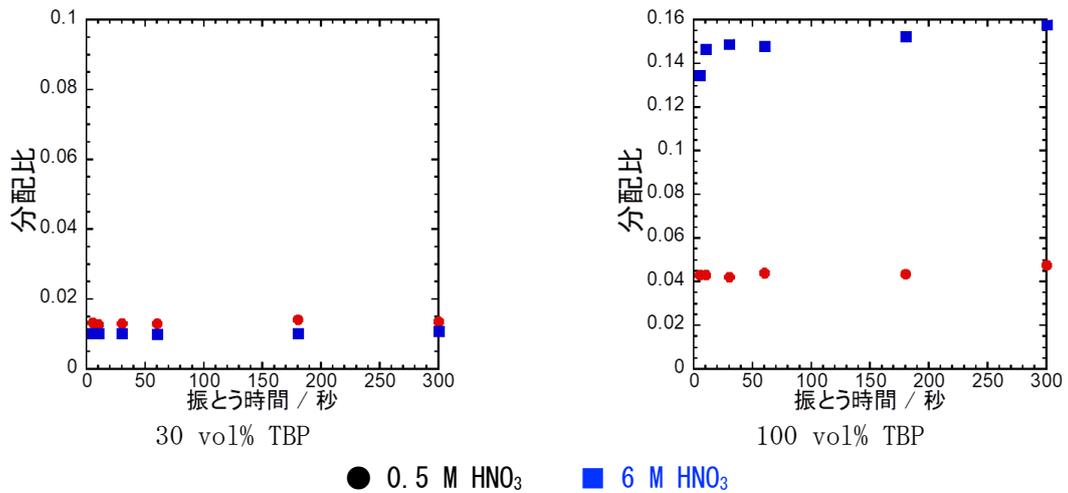


図 4.1.2.1-7 Ce(III)に対する抽出速度試験結果

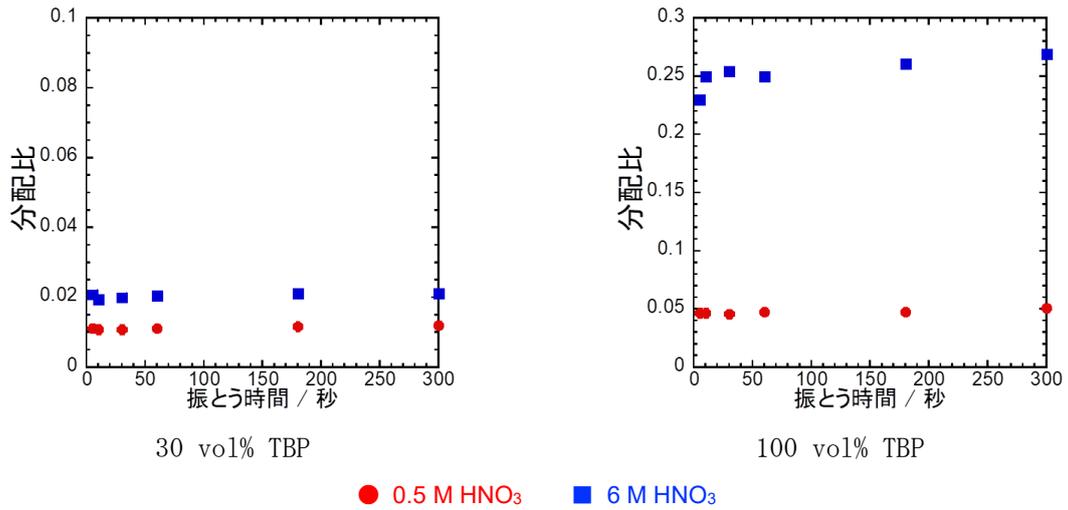


図 4.1.2.1-8 Nd(Ⅲ)に対する抽出速度試験結果

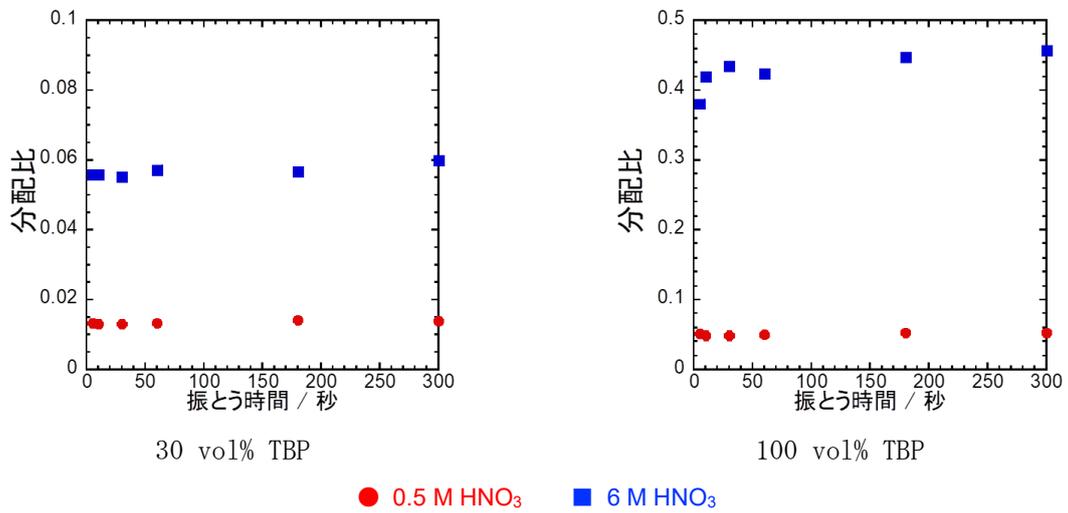


図 4.1.2.1-9 Eu(Ⅲ)に対する抽出速度試験結果

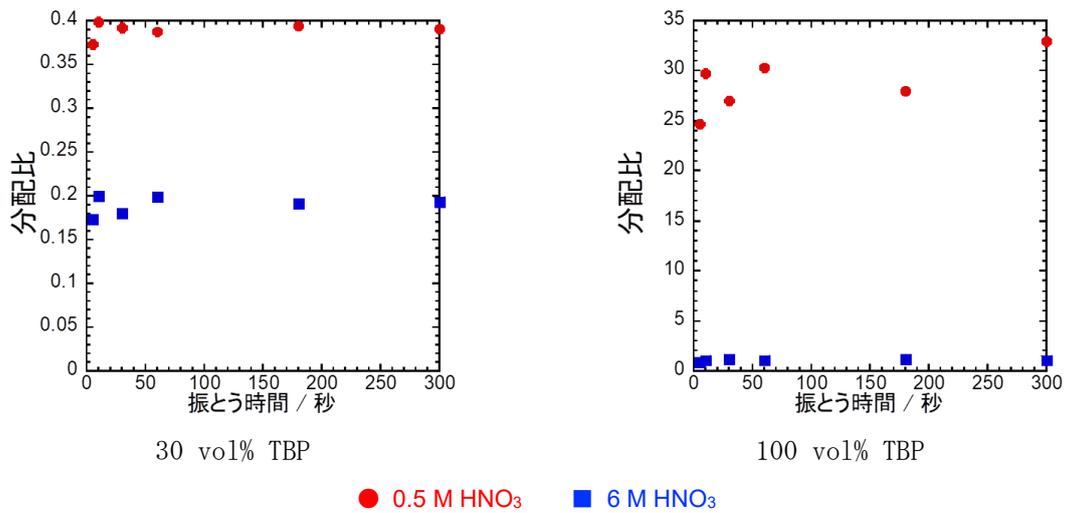


図 4.1.2.1-10 Re(VⅦ)に対する抽出速度試験結果

② 逆抽出速度評価試験

図 4.1.2.1-11～図 4.1.2.1-18 に各元素の逆抽出分率の経時変化を示す。本試験では、各元素を抽出した 30 vol%-TBP/*n*-ドデカン及び 100 vol%-TBP/*n*-ドデカンを用いた。なお、非抽出である Sr(II)及び Cs(I)については逆抽出速度の測定対象外とした。いずれの元素も速やかに逆抽出平衡に達することが確認された。また、抽出速度試験と同様に、TBP 濃度及び硝酸濃度変化は逆抽出速度に影響を及ぼさないことが明らかとなった。

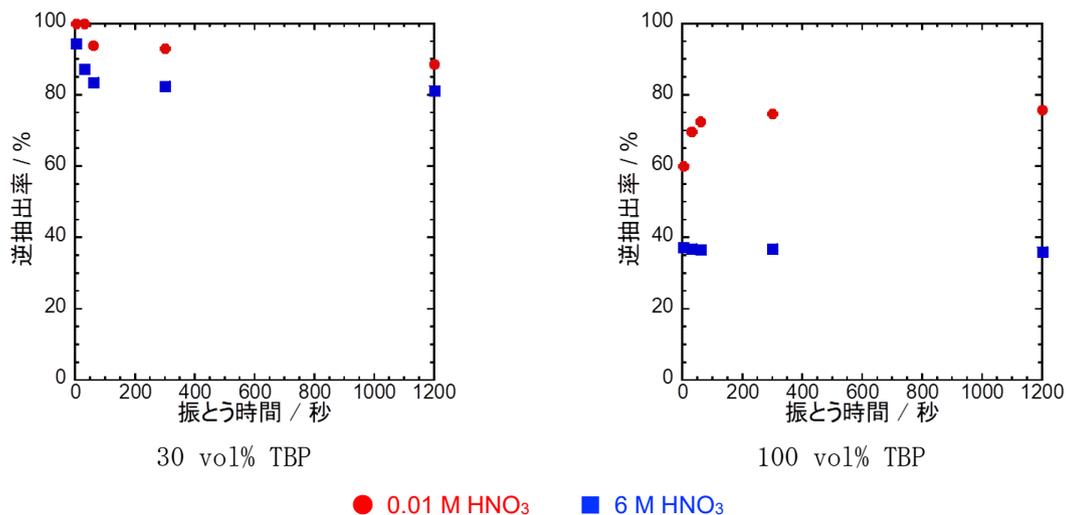


図 4.1.2.1-11 Zr(IV)に対する逆抽出速度試験結果

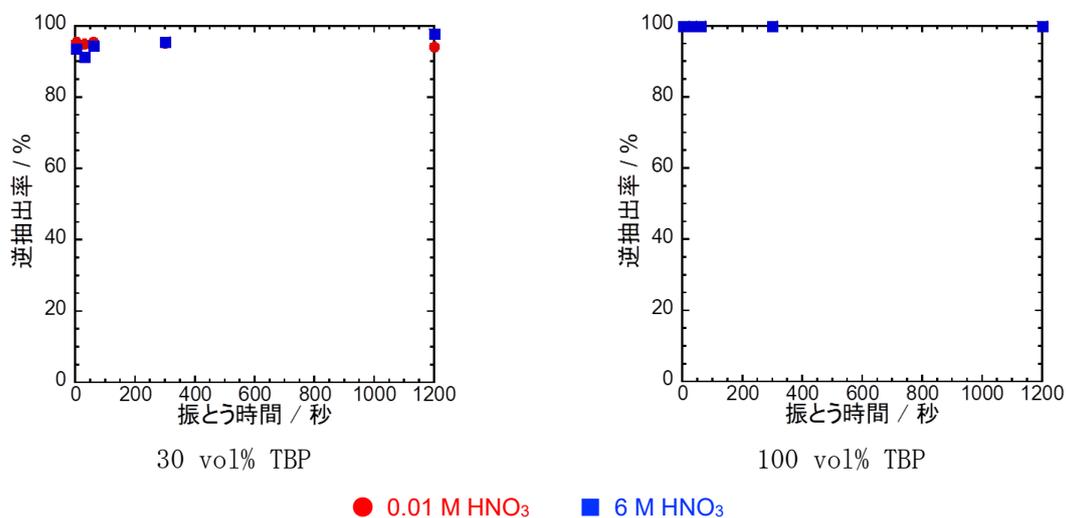


図 4.1.2.1-12 Mo(VI)に対する逆抽出速度試験結果

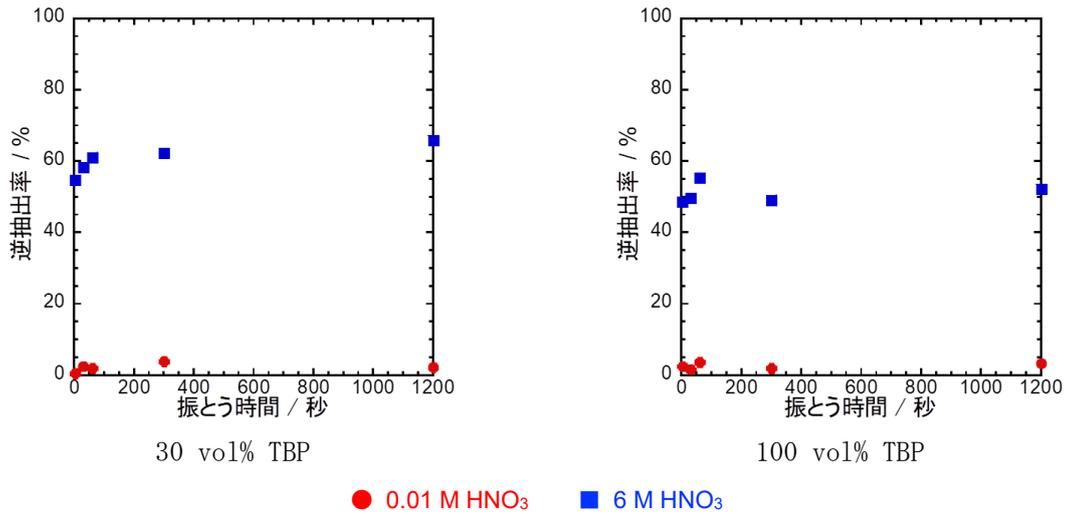


図 4. 1. 2. 1-13 Ru(Ⅲ)に対する逆抽出速度試験結果

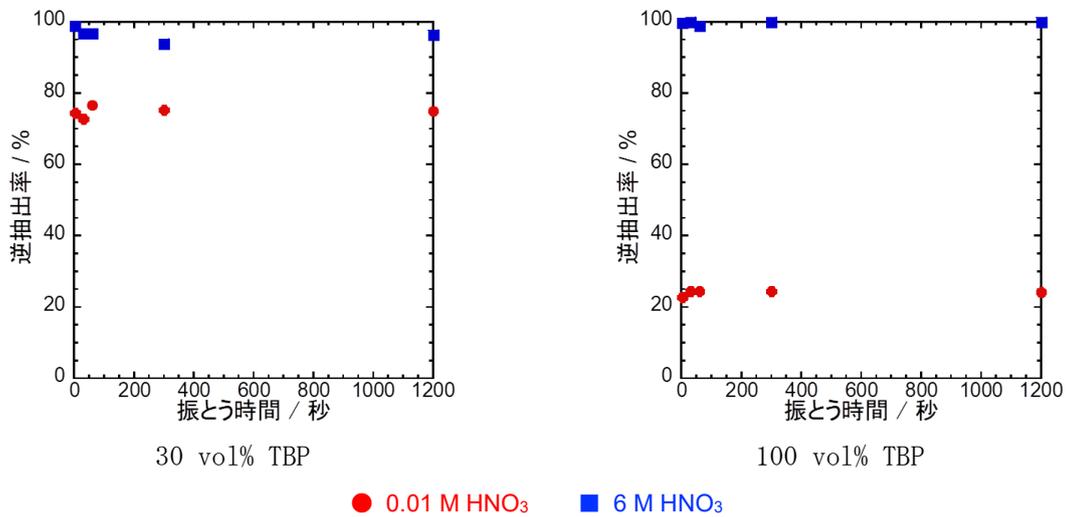


図 4. 1. 2. 1-14 Pd(Ⅱ)に対する逆抽出速度試験結果

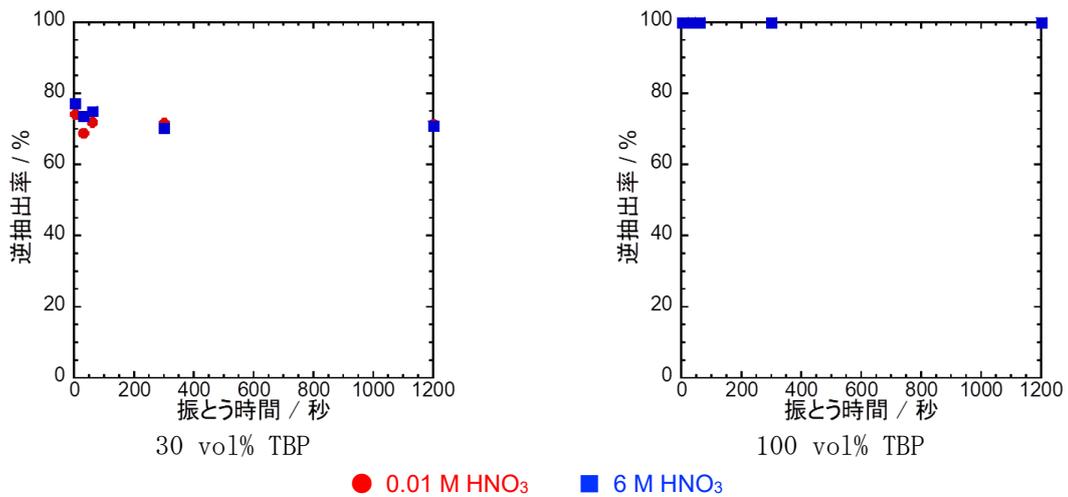


図 4. 1. 2. 1-15 Ce(Ⅲ)に対する逆抽出速度試験結果

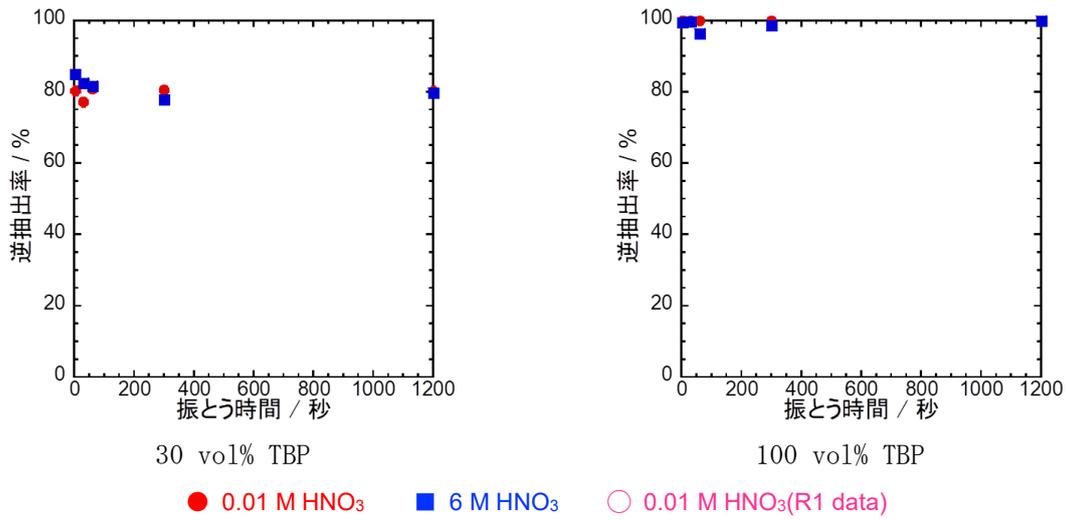


図 4. 1. 2. 1-16 Nd(Ⅲ)に対する逆抽出速度試験結果

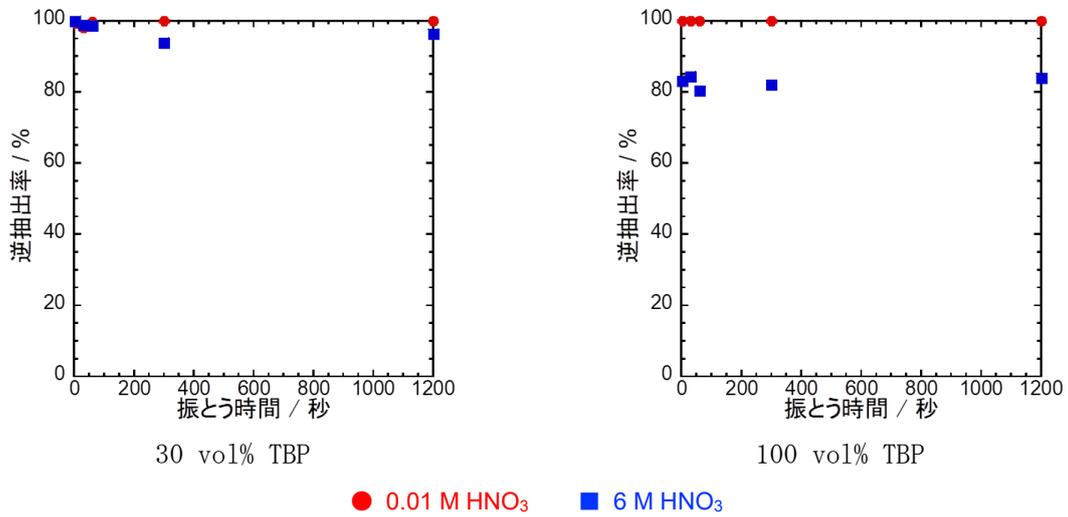


図 4. 1. 2. 1-17 Eu(Ⅲ)に対する逆抽出速度試験結果

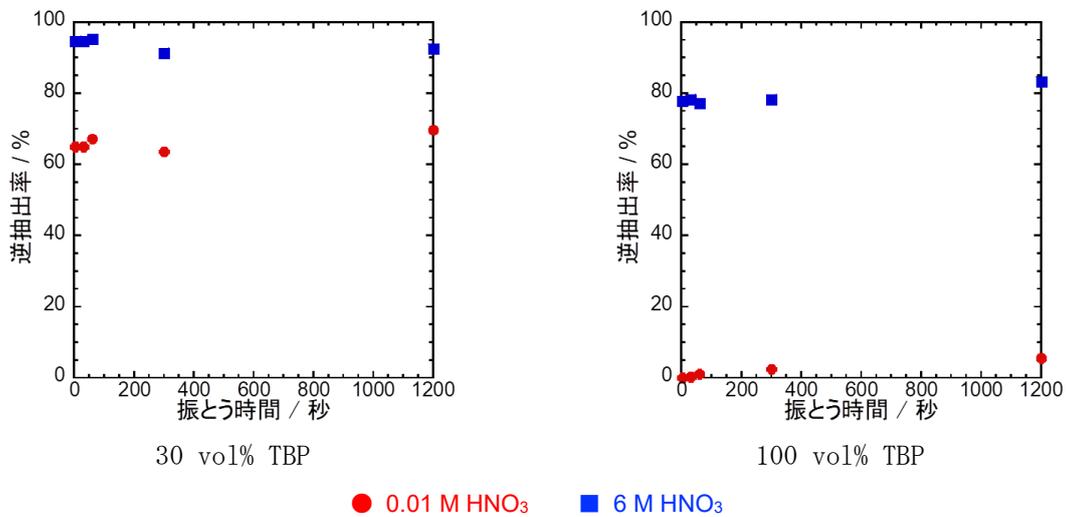


図 4. 1. 2. 1-18 Re(Ⅶ)に対する逆抽出速度試験結果

4.1.2.2 顕微分光試験（再委託先：筑波大学）

本顕微分光試験では、抽出速度は Eu(III) 等を含む硝酸溶液中に微小 TBP/*n*-ドデカン油滴（円柱状）をインジェクションし、抽出された油滴中の Eu(III) 錯体濃度の経時変化から分析した。逆抽出速度は、Eu(III) 錯体等を含む微小 TBP/*n*-ドデカン油滴（円柱状）を硝酸溶液中にインジェクションし、油滴中の Eu(III) 錯体濃度から分析した。令和 3 年度は、TBP 濃度の異なる溶媒系における抽出／逆抽出時の物質移動速度を評価するための顕微分光試験を継続した。模擬 FP 元素を含んだ硝酸溶液系（多元素系）を対象に TBP 濃度や硝酸イオン濃度等が異なる条件において顕微分光試験を実施し、物質移動速度を取得した。

(1) 実験

用いた試薬と TBP の洗浄法、顕微分光法は、既に報告した通りである。抽出系の水相は、硝酸ナトリウムまたは硝酸カリウムを含む 10 mM 硝酸ユウロピウムの硝酸 (0.4~10 M) 溶液（油相溶液で飽和）を用いた。多元素系においては、硝酸ユウロピウムとともに、それぞれ 10 mM の硝酸ネオジウム、硝酸ジルコニウム、硝酸サマリウム、ニトロシル硝酸ルテニウム、硝酸セリウム、硝酸セシウム、硝酸パラジウムを加えた。油相として、水相で用いた硝酸溶液（模擬 FP 元素を含まない。）で飽和した TBP/*n*-ドデカンを用いた。逆抽出系の水相は、油相が飽和した溶液、油相は上記の溶液条件で抽出平衡に達した溶液（Eu(III) 等を含む。）を用いた。以下、水相に硝酸ナトリウムを加えた系を硝酸ナトリウム系、硝酸のみを加えた系を硝酸系と表記した。

(2) 単元素系の分析

令和 2 年度までの結果より、抽出・逆抽出過程の律速段階は油/水界面での物質移動過程であることが分かっており、単位界面積当たりの物質移動速度は油滴体積 (*V*) に対する油/水界面積 (*S*) の比 *S/V* に依存し（円柱状油滴では *S/V* = 1/*h*）、油滴中の濃度 (*C_o*) は次式で与えられる。

$$\frac{dC_o}{dt} = \frac{1}{h}(k_{MT}C_w - k_{-MT}C_o) \quad (\text{式 4.1.2.2-1})$$

k_{MT} 及び *k_{-MT}* は、水相から油滴への物質移動速度定数及び油滴から水相への物質移動速度定数である⁽¹¹⁾。

k_{MT} について、各硝酸イオン濃度、TBP 濃度の対数プロットしたものが図 4.1.2.2-1~図 4.1.2.2-4 である。ここで、Eu に界面で硝酸イオンが *n* 個、TBP が *m* 個反応すると仮定すると、*k_{MT}* は反応速度定数 *k* を用いて次式で表すことができる。

$$k_{MT} = k[\text{NO}_3^-]^n[\text{TBP}]^m \quad (\text{式 4.1.2.2-2})$$

硝酸系では、*n* = 1、*m* = 0 となり、Eu が界面において、硝酸イオン 1 つのみを伴って抽出されることを示している。また、硝酸ナトリウム系 (*γ* は Bromley 式から求めた活量係数) では、*n* = 2、*m* = 1 となり、Eu が界面において、硝酸イオン 2 つ、TBP 分子 1 つを伴って抽出されることが明らかとなった⁽¹²⁾。

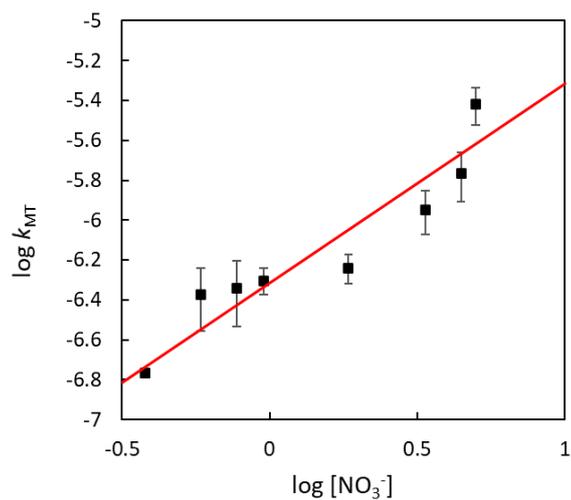


図 4.1.2.2-1 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / HNO_3 の単元素抽出系における Eu(III) の k_{MT} の硝酸濃度依存性 (硝酸系)

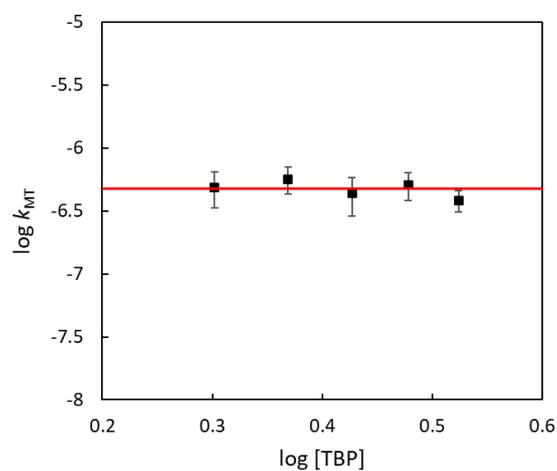


図 4.1.2.2-2 60~100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 1 M HNO_3 の単元素抽出系における Eu(III) の k_{MT} の TBP 濃度依存性 (硝酸系)

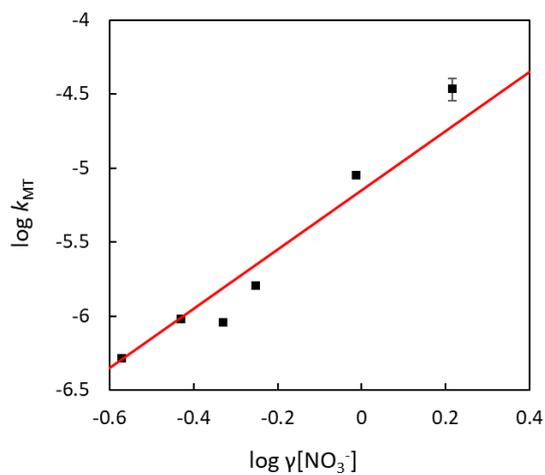


図 4.1.2.2-3 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_3$ の単元素抽出系における Eu(III) の k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性 (硝酸ナトリウム系)

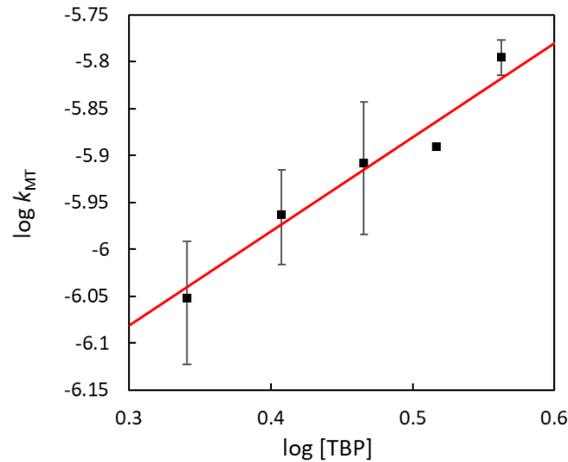


図 4.1.2.2-4 60~100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) /0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の単元素抽出系における Eu(III) の k_{MT} の TBP 濃度依存性 (硝酸ナトリウム系)

次に、逆抽出における k_{MT} の硝酸イオン、TBP 濃度依存性について考える。図 4.1.2.2-5~図 4.1.2.2-8 の黒色のプロットは、硝酸系の測定実験から求めた k_{MT} である。 k_{MT} は硝酸イオン、TBP 濃度に依存せず、 $k_{\text{MT}} = (3.2-3.3) \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ となった。同様に硝酸ナトリウム系の逆抽出の k_{MT} は硝酸イオン、TBP 濃度に依存せず、 $k_{\text{MT}} = (3.0-3.6) \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ となった。錯体の解離に伴い油滴から水相に移動するため、この素反応の速度定数は硝酸イオン、TBP 濃度に依存しないものと考えられる。一方、抽出系の測定実験から求めた k_{MT} を用いて、 $D = k_{\text{MT}}/k_{\text{MT}}$ の関係式から k_{MT} を求めた結果を赤色のプロットとして示す。 k_{MT} の硝酸イオン、TBP 濃度依存性ともに、逆抽出系及び抽出系から求めた値は実験誤差範囲内ではほぼ一致していることが確認できる。この結果は、抽出の律速過程が界面での Eu(III) と硝酸イオンあるいは TBP との反応であることを示している⁽¹²⁾。

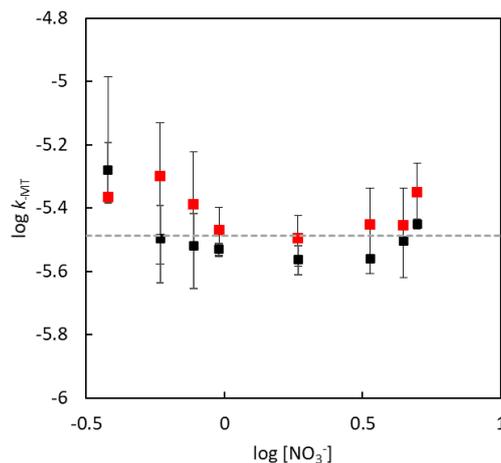


図 4.1.2.2-5 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / HNO_3 の単元素逆抽出系における Eu(III) の k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性 (硝酸系)

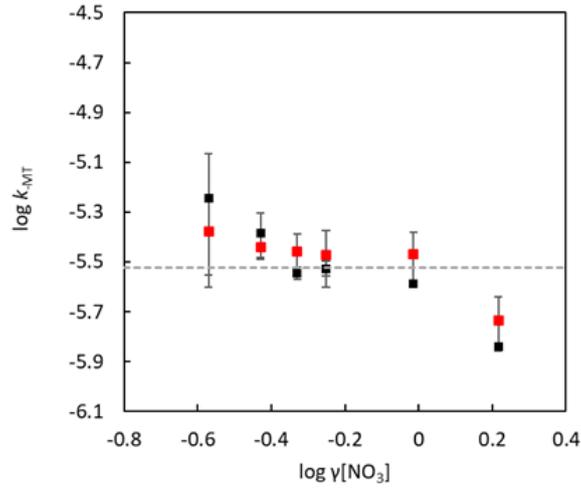


図 4.1.2.2-6 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 の単元素逆抽出系における Eu(III) の k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性 (硝酸ナトリウム系)

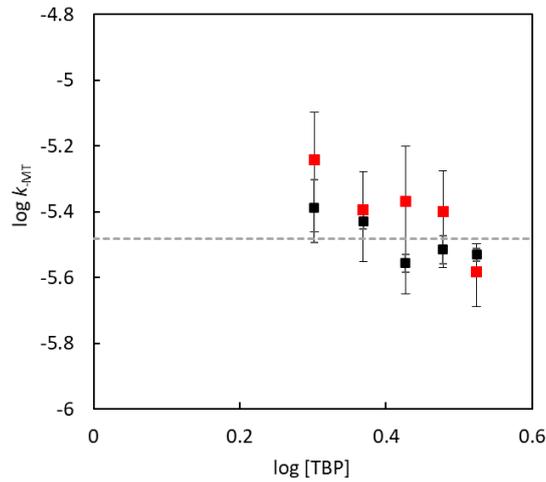


図 4.1.2.2-7 60~100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 1 M HNO_3 の単元素逆抽出系における Eu(III) の k_{MT} の TBP 濃度依存性 (硝酸系)

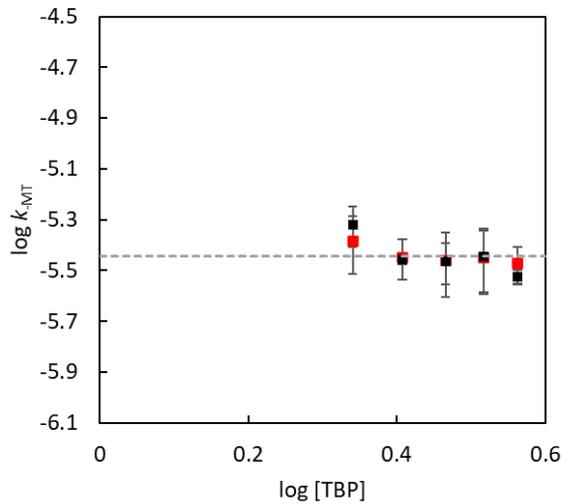


図 4.1.2.2-8 60~100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の単元素逆抽出系における Eu(III) の k_{MT} の TBP 濃度依存性 (硝酸ナトリウム系)

(3) 多元素系の分析

多元素系の結果は複雑であるので、まず Eu と Zr の二元素系で実験を行った。顕微分光試験では、水相の濃度はほとんど変化しないため、バッチ試験での分配平衡時の水相の濃度で測定を行った (Eu、Zr 各 10 mM の水相と油相を 1:1 で混合し、分配平衡状態にした水相を取り出して用いた。)。図 4.1.2.2-9、図 4.1.2.2-10 に抽出系での微小油滴の油相中 Eu 濃度の経時変化を示す。図 4.1.2.2-11、図 4.1.2.2-12 に逆抽出系での発光強度の経時変化を示す。抽出系では、Eu 錯体濃度が上がっていき、徐々に減少していくという特徴的な傾向が見られた。これは、抽出過程において速度論的に油滴中で Eu 錯体を生成するが、遅れて Zr 錯生成を行うため、油滴中で Zr と Eu が交換されるためと考えられる。しかしながら、TBP 濃度は十分な濃度が油滴中に存在することから、以下のモデルを考え、解析した。水相と油相の間に界面相 (界面、または薄い厚みの油水混合相) が存在し、界面相での TBP 濃度が油相内部よりも低下しているため、二元素 (以上) の金属抽出では、界面相で金属錯体の総濃度が飽和に達することが原因と考えられる。そこで、以下のような解析を行った。



水相-界面相間の Eu の速度定数を k_1' と k_{-1}' 、Zr の速度定数を k_2' と k_{-2}' 、界面相-油相間の Eu の速度定数を k_1 と k_{-1} 、Zr の速度定数を k_2 と k_{-2} とし、油相中の Eu 濃度と Zr 濃度 ($[\text{Eu}]_o$ 、 $[\text{Zr}]_o$)、界面相の Eu と Zr 濃度の微分方程式 (式 4.1.2.2-4)、(式 4.1.2.2-5)、(式 4.1.2.2-6)、(式 4.1.2.2-7) を同時に解くことで、図 4.1.2.2-9、図 4.1.2.2-10 のようにフィッティングを行った。水相に Zr が存在しても、速度定数としては Eu 単元素と二元素で変わらないと考えられるので、 k_1 には単元素系で求めた k_{0T} (図 4.1.2.2-1~図 4.1.2.2-4) に $S/V=1/h$ をかけた値 (抽出過程の物質移動係数は同じと仮定) を代入した。ここで、 $[\text{Eu}]_{\text{interface}}$ は界面相での Eu 濃度、 $[\text{Zr}]_{\text{interface}}$ は界面相での Zr 濃度、 $[\text{M}]_{\text{saturated}}$ は界面相の金属飽和濃度を示す。

$$\frac{d[\text{Eu}]_o}{dt} = k_1[\text{Eu}]_{\text{interface}} - k_{-1}([\text{M}]_{\text{saturated}} - [\text{Eu}]_{\text{interface}} - [\text{Zr}]_{\text{interface}})[\text{Eu}]_o \quad (\text{式 4.1.2.2-4})$$

$$\frac{d[\text{Zr}]_o}{dt} = k_2[\text{Zr}]_{\text{interface}} - k_{-2}([\text{M}]_{\text{saturated}} - [\text{Eu}]_{\text{interface}} - [\text{Zr}]_{\text{interface}})[\text{Zr}]_o \quad (\text{式 4.1.2.2-5})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Eu}]_{\text{interface}}}{dt} &= k_1'([\text{M}]_{\text{saturated}} - [\text{Eu}]_{\text{interface}} - [\text{Zr}]_{\text{interface}})[\text{Eu}]_{\text{aq}} \\ &+ k_{-1}([\text{M}]_{\text{saturated}} - [\text{Eu}]_{\text{interface}} - [\text{Zr}]_{\text{interface}})[\text{Eu}]_o \\ &- (k_1 + k_{-1}')[\text{Eu}]_{\text{interface}} \end{aligned} \quad (\text{式 4.1.2.2-6})$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Zr}]_{\text{interface}}}{dt} = & k_2'([\text{M}]_{\text{saturated}} - [\text{Eu}]_{\text{interface}} - [\text{Zr}]_{\text{interface}})[\text{Zr}]_{\text{aq}} \\ & + k_{-2}([\text{M}]_{\text{saturated}} - [\text{Eu}]_{\text{interface}} - [\text{Zr}]_{\text{interface}})[\text{Zr}]_{\text{o}} \\ & - (k_2 + k_{-2}') [\text{Zr}]_{\text{interface}} \end{aligned} \quad (\text{式 4. 1. 2. 2-7})$$

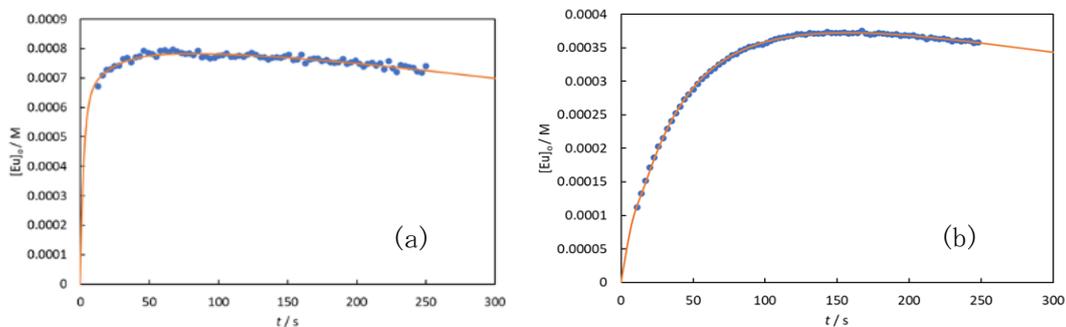


図 4. 1. 2. 2-9 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_3$ ($[\text{NO}_3^-] =$ (a) 0.5 M、(b) 4 M) の二元素抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化

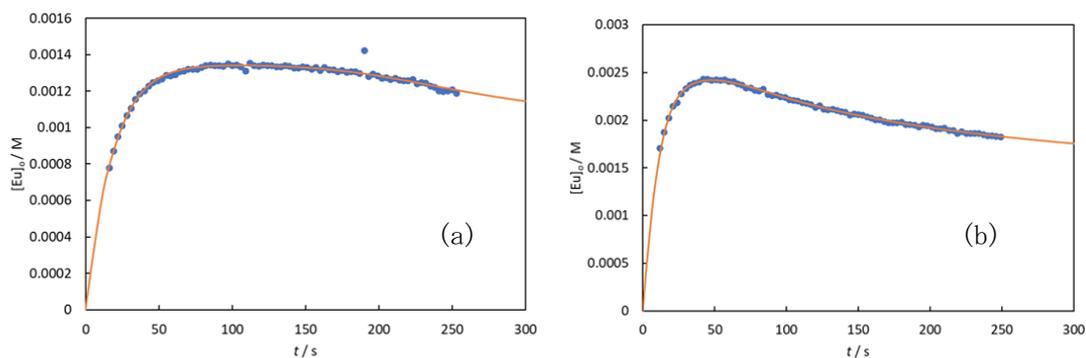


図 4. 1. 2. 2-10 (a) 60 vol%、(b) 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M $\text{HNO}_3\text{-0.9 M NaNO}_3$ の二元素抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化

一方、逆抽出系は単元素系と同様の発光強度の経時変化が得られた。単元素系と同様の解析を行い、 k_{MT} を算出した。その結果を図 4. 1. 2. 2-11～図 4. 1. 2. 2-14 に示す。二元素系も硝酸イオン、TBP 濃度依存性が見られず、単元素と同じ値 $k_{\text{MT}} = (3.1 \sim 3.4) \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ が得られた。

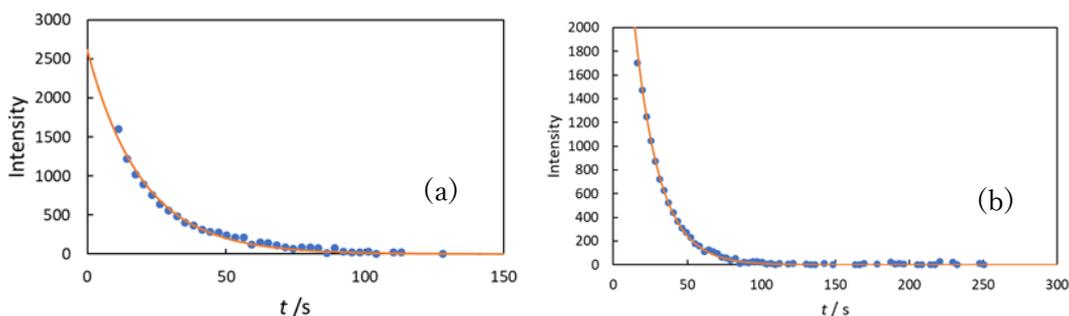


図 4. 1. 2. 2-11 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M $\text{HNO}_3\text{-NaNO}_3$ ($[\text{NO}_3^-] =$ (a) 0.5 M、(b) 2 M) の二元素逆抽出系における Eu(III) 発光強度経時変化

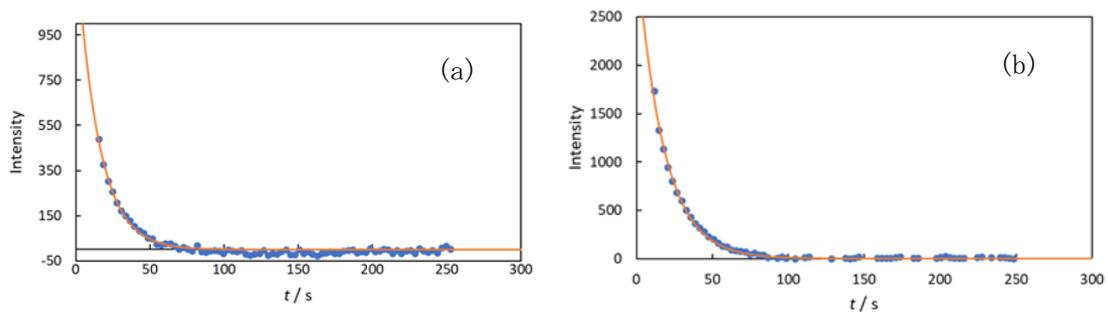


図 4.1.2.2-12 (a) 60 vol%、(b) 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の二元素逆抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化

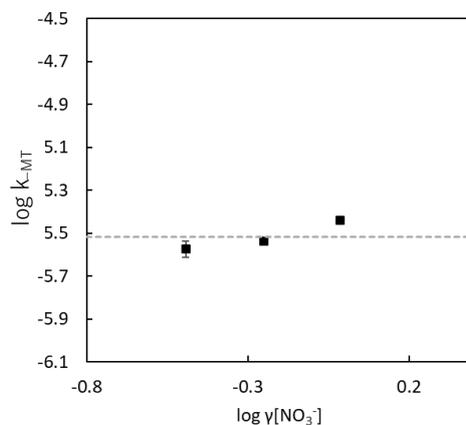


図 4.1.2.2-13 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 の二元素逆抽出系における k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性

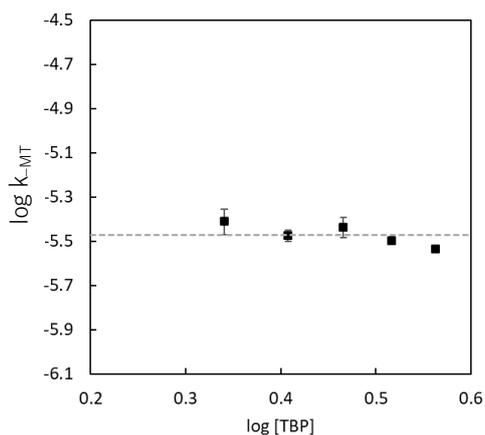


図 4.1.2.2-14 60-100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の二元素逆抽出系における k_{MT} の TBP 濃度依存性

次に多元素系で実験を行った。バッチ試験での分配平衡時の水相の濃度で顕微分光試験を行った (Eu、Nd、Zr、Ce、Sr、Cs、Ru、Pd 各 10 mM の水相と油相を 1:1 で混合し、分配平衡状態にした水相を取り出して用いた)。図 4.1.2.2-15、図 4.1.2.2-16 に抽出系での微小油滴中の Eu 濃度

の経時変化を示す。Eu 以外の元素全てについて、平均速度定数として水相-界面相間を k_2' と k_2' 、界面相-油相間の速度定数を k_2 と k_2 とし、二元素系と同様の解析 (k_1 は Eu 元素系で求めた k_{MT} (図 4. 1. 2. 2-1~図 4. 1. 2. 2-4) に $S/V=1/h$ をかけた値) を行い、図 4. 1. 2. 2-15、図 4. 1. 2. 2-16 のようにフィッティングすることができた。

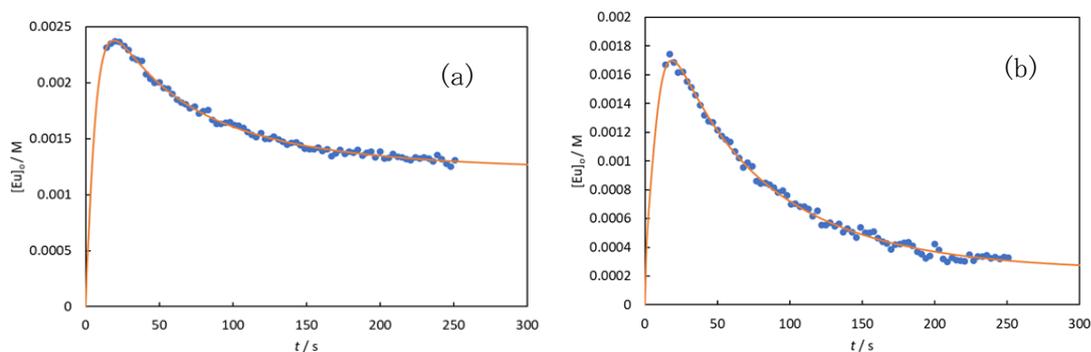


図 4. 1. 2. 2-15 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 ($[\text{NO}_3^-] =$ (a) 0.5 M、(b) 4 M) の多元素抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化

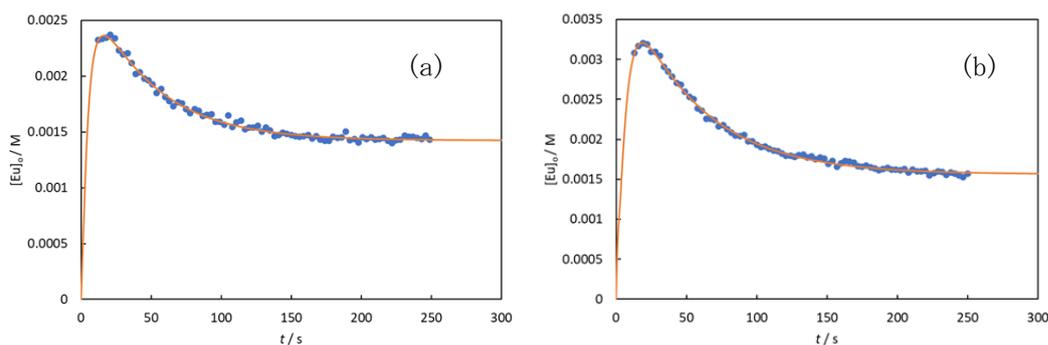


図 4. 1. 2. 2-16 (a) 60 vol%、(b) 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の多元素抽出系における油相中 Eu 濃度経時変化

一方、逆抽出系から k_{MT} を算出し (図 4. 1. 2. 2-17~図 4. 1. 2. 2-18)、その結果を図 4. 1. 2. 2-19~図 4. 1. 2. 2-20 に示す。多元素系も二元素系、単元素系と同様に、硝酸イオン濃度、TBP 濃度依存性が見られず、同じ値 $k_{MT} = (3.4 \sim 3.5) \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ が得られた。

多元素、二元素系で実験を行い、顕微分光試験で得られた油滴中の Eu の経時変化は特徴的であったが、単元素測定から求めた k_{MT} 及び k_{MT} は、多元素系においても同じ値で議論できることが分かった。

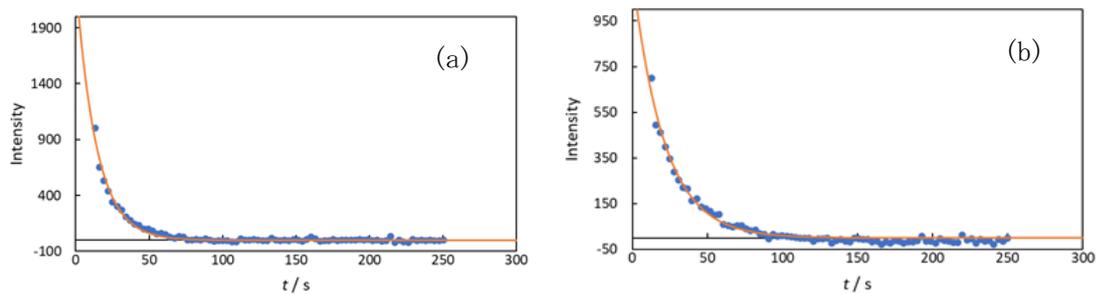


図 4.1.2.2-17 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 ($[\text{NO}_3^-] =$ (a) 0.5 M、(b) 4 M) の多元素逆抽出系における Eu(III) 発光強度経時変化

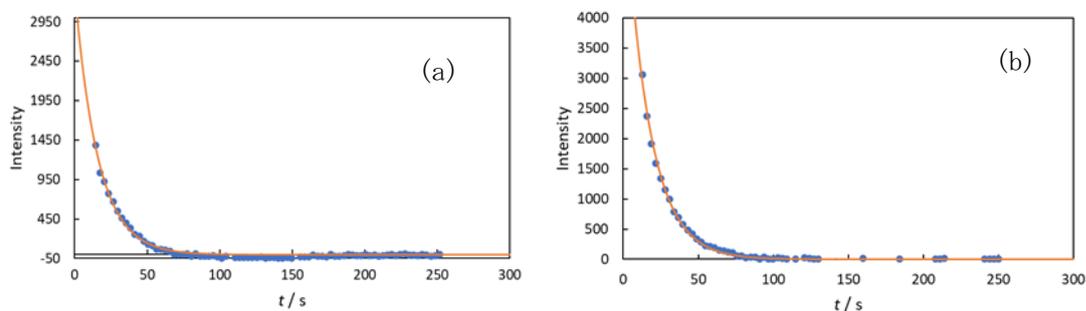


図 4.1.2.2-18 (a) 60 vol%、(b) 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の多元素逆抽出系における Eu(III) 発光強度経時変化

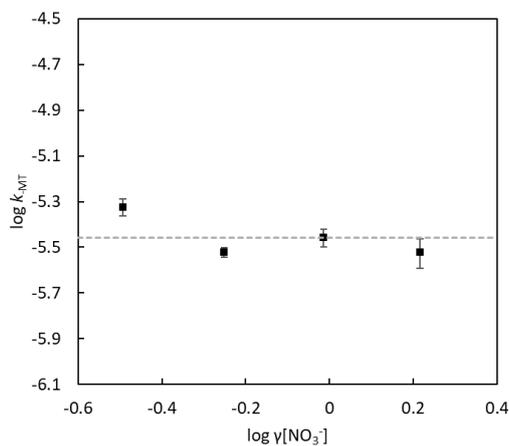


図 4.1.2.2-19 100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 - NaNO_3 の多元素逆抽出系における k_{MT} の硝酸イオン濃度依存性

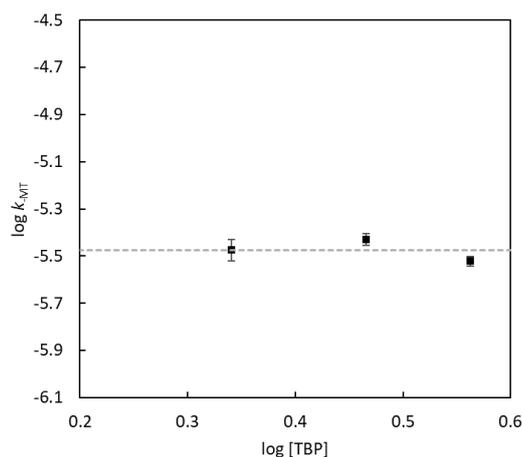


図 4.1.2.2-20 60~100 vol% TBP 油滴 (円柱状、 $h = 50 \mu\text{m}$) / 0.1 M HNO_3 -0.9 M NaNO_3 の多元素逆抽出系における k_{MIT} の TBP 濃度依存性

4.1.2.3 まとめ

TBP 濃度の異なる溶媒系における抽出・逆抽出速度及び抽出／逆抽出時の物質移動速度を評価するためのバッチ試験及び顕微分光試験を継続した。模擬 FP 元素を含んだ硝酸溶液系 (多元素系) を対象に TBP 濃度や硝酸イオン濃度等が異なる条件においてバッチ試験及び顕微分光試験を実施し、抽出・逆抽出速度や物質移動速度を取得することでフローシートの設定・評価に資した。

バッチ試験では、種々の TBP 濃度を有する TBP/ n -ドデカン溶媒及び初期硝酸濃度 0.5~10 M の水溶液を用いて Mo(VI) 等の抽出／逆抽出速度を評価し、いずれの条件においても速やかに抽出／逆抽出平衡に達することを確認した。顕微分光試験では、Eu(III) を対象とした測定を行い、物質移動速度の硝酸濃度及び硝酸イオン濃度依存性から、抽出速度は、硝酸系では、Eu(III) が界面において、硝酸イオン 1 つのみを伴って水相から TBP 相に移動する過程、硝酸ナトリウム系では、界面において、硝酸イオン 2 つ、TBP 分子 1 つを伴って移動する過程が律速段階であることを明らかにした。逆抽出過程では、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ の硝酸イオン、TBP が水と交換する過程が律速であることを明らかにした。

参考文献

- (11) 令和 2 年度 文部科学省 国家課題対応型研究開発推進事業 原子力システム研究開発事業 “合理的な MA 回収工程の構築に向けた溶媒抽出／低圧損抽出クロマトグラフィを組み合わせたハイブリッド型プロセスの開発 (日本原子力研究開発機構)” 成果報告書、令和 3 年 3 月 (2021)
- (12) Akihisa Miyagawa, Yuka Kusano, Ryogo Nakagawa, Shigenori Nagatomo, Yuichi Sano, and Kiyoharu Nakatani, “Kinetically Revealed Transfer Mechanism of Europium (III) in Tributyl Phosphate Microdroplet/ NaNO_3 Aqueous Solution System by Fluorescence Microspectroscopy” J. Mol. Liq., Vol. 352, 118757 (2022).

4.1.3 遠心抽出器開発

4.1.3.1 実験

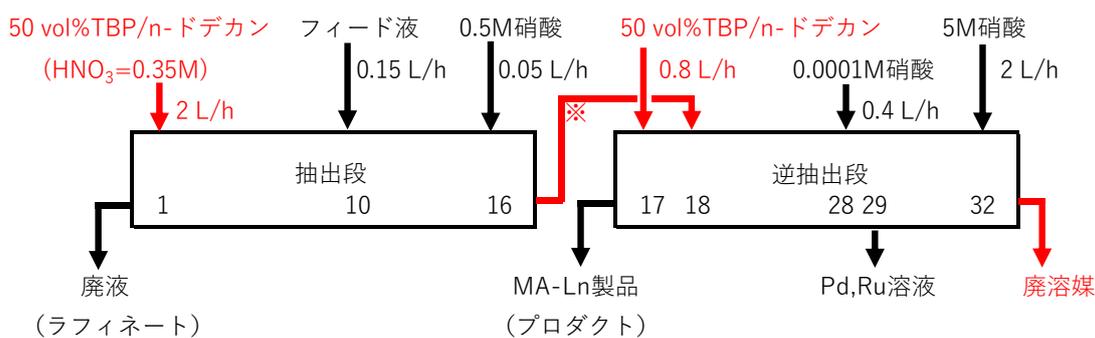
(1) フローシート試験に向けた確認試験

4.1.4 フローシート構築、実証に向けた確認として、ロータ内径 $\phi 25$ mm の 16 段型遠心抽出器 (図 4.1.3.1-1) を 2 基用いて、令和 2 年度までに検討してきたフローシート⁽¹¹⁾をベースに図 4.1.3.1-2 に示す条件においてコールド試験を実施した。フィード液には、ハイブリッド型プロセスにおいて想定している HLLW 中の金属イオン濃度条件をベースに、核物質や RI を除く表 4.1.3.1-1 に示す模擬溶液を使用した。なお、Tc の模擬物質として Re を使用した。各供給液中の酸濃度及び硝酸イオン濃度については表 4.1.3.1-2 に示す通りである。



(a) 16 段型遠心抽出器 (2 基分)

図 4.1.3.1-1 試験に用いた遠心抽出器



※抽出試験と逆抽出については別々に実施のため、抽出段からの排出有機相はバッファタンクにて一度貯留し、逆抽出試験にて使用。

図 4.1.3.1-2 確認試験時におけるフローシート条件

表 4.1.3.1-1 試験に用いた模擬 HLLW 中の金属元素濃度

| 元素 | 濃度 | 使用した試薬 | メーカー名 |
|------------------------------|-----------|---|--------------|
| Cs (I) | 16.2 g/L | CsNO ₃ | 三津和化学 |
| Rb (I) | 1.8 g/L | RbNO ₃ | 富士フイルム和光純薬 |
| Ba (II) | 3.6 g/L | Ba(NO ₃) ₂ | 富士フイルム和光純薬 |
| Sr (II) | 1.9 g/L | Sr(NO ₃) ₂ | 富士フイルム和光純薬 |
| Zr (IV) | 15.3 g/L | ZrO(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O, 99 % | 三津和化学 |
| Ru (III) | 7.4 g/L | Ru(NO)(NO ₃) ₃ | 三津和化学 |
| Y (III) | 1.2 g/L | Y(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O | 富士フイルム和光純薬 |
| La (III) | 5.0 g/L | La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O | 富士フイルム和光純薬 |
| Ce (III) | 9.9 g/L | Ce(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O, 98 % | 三津和化学 |
| Pr (III) | 6.0 g/L | Pr(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O, 99.9 % | 富士フイルム和光純薬 |
| Nd (III) | 16.4 g/L | Nd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O | 関東化学 |
| Sm (III) | 5.3 g/L | Sm(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O | 富士フイルム和光純薬 |
| Eu (III) | 0.51 g/L | Eu(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O | 高純度化学研究所 |
| Gd (III) | 0.68 g/L | Gd(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O, 99.9 % | 三津和化学 |
| Tb (III) | 0.10 g/L | Tb(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O, 99.5% | 富士フイルム和光純薬 |
| Dy (III) | 0.069 g/L | Dy(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O | 富士フイルム和光純薬 |
| Se (IV) | 0.16 g/L | Na ₂ SeO ₃ | 富士フイルム和光純薬 |
| Te (IV) | 1.8 g/L | Na ₂ TeO ₃ | 富士フイルム和光純薬 |
| Cd (II) | 0.77 g/L | Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O | SigmaAldrich |
| Mo (VI) | 13.7 g/L | Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O | 富士フイルム和光純薬 |
| Re | 2.6 g/L | Re | 富士フイルム和光純薬 |
| Rh (III) | 1.0 g/L | Rh(NO ₃) ₃ · 2H ₂ O | 三津和化学 |
| Pd (II) | 11.2 g/L | Pd(NO ₃) ₂ | 三津和化学 |
| Ag (I) | 0.53 g/L | AgNO ₃ | 富士フイルム和光純薬 |
| Sb (III) | 0.091 g/L | Sb ₂ O ₃ , 99.9 % | 富士フイルム和光純薬 |
| Sn (IV) | 0.38 g/L | Na ₂ SnO ₃ · 3H ₂ O | 富士フイルム和光純薬 |
| In (III) | 0.079 g/L | In(NO ₃) ₃ · 3H ₂ O | 富士フイルム和光純薬 |
| H ⁺ | 2.97 M | HNO ₃ | 富士フイルム和光純薬 |
| NO ₃ ⁻ | 6.07 M | NaNO ₃ , 99 % | 富士フイルム和光純薬 |

表 4.1.3.1-2 供給液中酸濃度と硝酸イオン濃度

| 工程 | 試験液名 | 酸濃度 (mol/L) | 硝酸イオン濃度 (mol/L) |
|------|-------------------|-------------|-----------------|
| 抽出段 | フィード液 | 2.97 | 6.07 |
| | 洗浄液 | 0.5 | |
| | 50 vol%TBP/n-ドデカン | 0.352 | |
| 逆抽出段 | 0.0001 M 硝酸 | < 0.01 | |
| | 5 M 硝酸 | 4.99 | |
| | 50 vol%TBP/n-ドデカン | < 0.01 | |

各溶液の酸濃度は滴定装置（平沼社製 COM-1600 及び京都電子工業社製 AT-510）により、硝酸イオン濃度はイオンクロマトグラフ（Metrohm 社製 883Basic IC plus）により、金属元素濃度は ICP-AES（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 SPS3520UV）及び ICP-MS（PerkinElmer 社製 NexION 300X）により評価した。

分析結果をもとに、下記の(式 4.1.3.1-1)を用いて移行率(R)を、(式 4.1.3.1-2)を用いて Ln(III)に対する他元素(Metal)の除染係数(DF)をそれぞれ算出し、4.1.4.1に記載した計算より得られる同値との比較を行った。

$$R = \frac{\text{MA + Ln 製品中の Ln 量}}{\text{排出液中の Ln 総量}} \quad (\text{式 4.1.3.1-1})$$

$$DF = \frac{\text{フィード液中 Metal 濃度 / フィード液中 Ln 濃度}}{\text{MA + Ln 製品中 Metal 濃度 / MA + Ln 製品中 Ln 濃度}} \quad (\text{式 4.1.3.1-2})$$

(2) 最適化されたフローシートの成り立ち評価

4.1.4 及び 4.2.5 の結果を受け、MA(III)+Ln(III)製品中のFP元素のDF向上を目指して最適化されたフローシートをもとに、図 4.1.3.1-3 に示す条件においてコールド試験を実施し成り立ち性を評価した。本試験においては、ロータ内径φ25 mmの16段型遠心抽出器2基(図 4.1.3.1-1(a))に加えて、令和2年度に製作したロータ内径φ25 mmの4段型遠心抽出器(図 4.1.3.1-4)を使用した。

フィード液には、Ln元素としては代表的なものとしてNd(III)、Eu(III)、Gd(III)を、FP元素としてはTBPに対して抽出性を示すZr、Mo、Ru、Rh、Pdを添加した。フィード液中の金属イオン元素濃度、並びに各供給液中の酸濃度及び硝酸イオン濃度についてはそれぞれ表 4.1.3.1-3、表 4.1.3.1-4 に示す通りである。

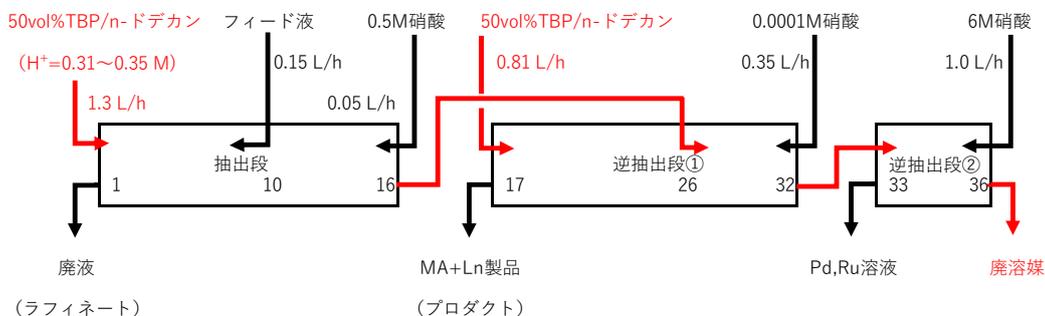


図 4.1.3.1-3 最適化されたフローシートに基づくフローシート条件



図 4.1.3.1-4 逆抽出段②に使用した4段型遠心抽出器

(左: モータ+ギアボックス+アクリルハウジング、右: ロータ)

表 4.1.3.1-3 試験に用いた模擬 HLLW 中の金属元素濃度

| 元素 | 濃度 | 使用した試薬 | メーカー名 |
|------------------------------|----------|--|------------|
| Zr(IV) | 10.9 g/L | ZrO(NO ₃) ₂ ・2H ₂ O, 99 % | 三津和化学 |
| Ru(III) | 6.0 g/L | Ru(NO)(NO ₃) ₃ | 三津和化学 |
| Nd(III) | 15.3 g/L | Nd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O | 関東化学 |
| Eu(III) | 0.48 g/L | Eu(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O | 高純度化学研究所 |
| Gd(III) | 0.62 g/L | Gd(NO ₃) ₃ ・6H ₂ O, 99.9 % | 三津和化学 |
| Mo(VI) | 14.1 g/L | Na ₂ MoO ₄ ・2H ₂ O | 富士フィルム和光純薬 |
| Rh(III) | 0.91 g/L | Rh(NO ₃) ₃ ・2H ₂ O | 三津和化学 |
| Pd(II) | 10.6 g/L | Pd(NO ₃) ₂ | 三津和化学 |
| H ⁺ | 2.85 M | HNO ₃ | 富士フィルム和光純薬 |
| NO ₃ ⁻ | 5.76 M | NaNO ₃ , 99 % | 富士フィルム和光純薬 |

表 4.1.3.1-4 供給液中酸濃度と硝酸イオン濃度

| 工程 | 試験液名 | 酸濃度 (M) | 硝酸イオン濃度 (M) |
|-------|-------------------|-----------|-------------|
| 抽出段 | フィード液 | 2.85 | 5.76 |
| | 洗浄液 | 0.52 | |
| | 50 vol%TBP/n-ドデカン | 0.31~0.36 | |
| 逆抽出段① | 0.0001 M 硝酸 | <0.01 | |
| | 50 vol%TBP/n-ドデカン | <0.01 | |
| 逆抽出段② | 6 M 硝酸 | 6.16 | |

各溶液の酸濃度、硝酸イオン濃度、金属元素濃度の分析には(1)と同じ各分析装置を使用した。また、(1)と同様に、分析結果をもとに移行率及びDFを求めた。

4.1.3.2 結果と考察

(1) フローシート試験に向けた確認試験

抽出段、逆抽出段の金属濃度プロファイル及び酸濃度、硝酸イオン濃度プロファイルについて、計算コードによる計算結果と合わせたものを図 4.1.3.2-1 及び図 4.1.3.2-2 に示す。

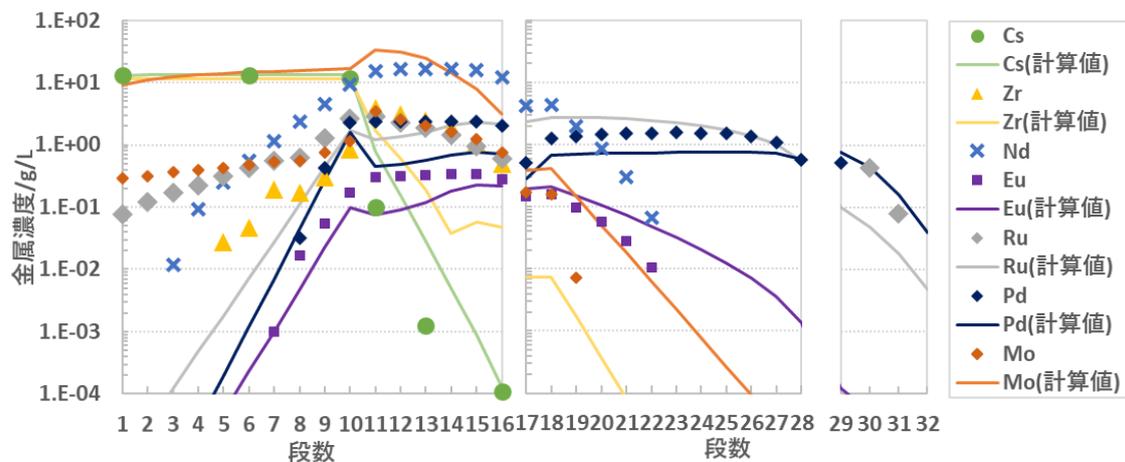
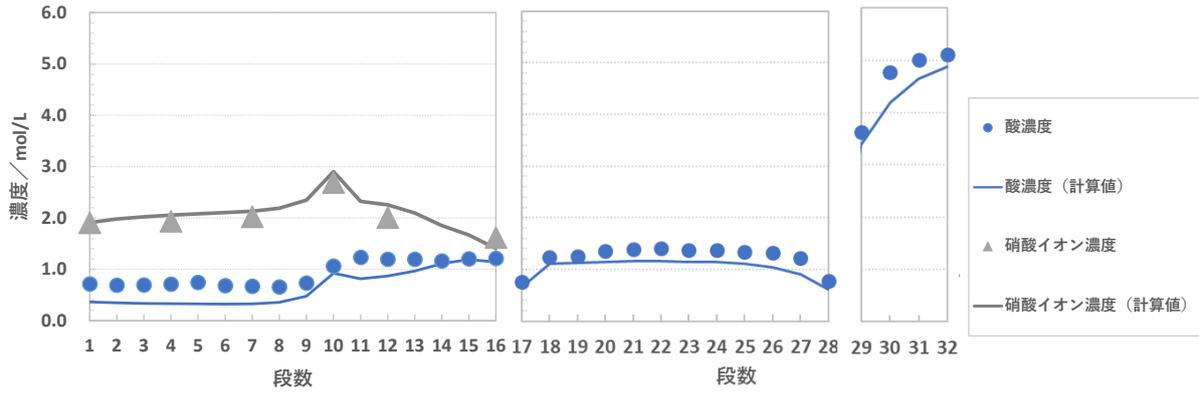
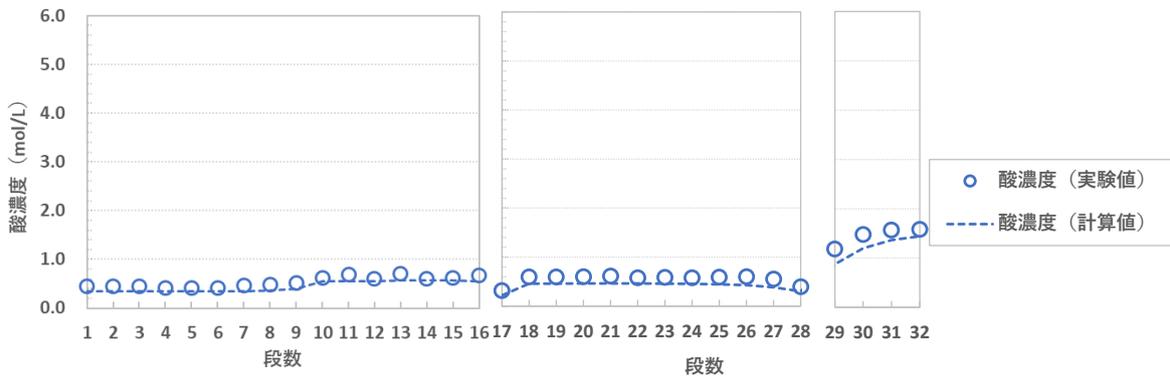


図 4.1.3.2-1 確認試験における水相中金属濃度プロファイル
(左：抽出段、中・右：逆抽出段)



①水相中 (左：抽出段、中・右：逆抽出段)



②有機相中 (左：抽出段、中・右：逆抽出段)

図 4. 1. 3. 2-2 確認試験における酸濃度及び硝酸イオン濃度プロファイル (①水相中、②有機相中)

金属濃度プロファイル、酸濃度及び硝酸イオン濃度プロファイルとも計算コードによる計算値のプロファイルと同様の傾向を示し、Ln 元素が抽出され、Cs 等の代表的 FP 元素が除染される傾向を確認した。また、FP 元素のうち TBP に抽出性を示す Zr や白金族元素 (Pd, Ru) についても抽出される挙動を確認した。

排出液中の濃度から求めた Ln 元素の移行率及び Eu に対する FP 元素の DF について、計算コードにより計算した結果と合わせてそれぞれ表 4. 1. 3. 2-1 及び表 4. 1. 3. 2-2 に示す。

表 4. 1. 3. 2-1 Ln 元素の MA+Ln 製品中への移行率

| 移行率 R | 実験値 (%) | 計算値 (%) |
|-------|---------|---------|
| R(La) | 98.0 | - |
| R(Ce) | 97.6 | 100 |
| R(Pr) | 99.4 | - |
| R(Nd) | 99.4 | - |
| R(Sm) | 99.4 | - |
| R(Eu) | 99.5 | 99.6 |
| R(Gd) | 99.9 | - |
| R(Tb) | 100 | - |
| R(Dy) | 100 | - |

表 4.1.3.2-2 Eu に対する主要 FP 元素の DF

| DF | 実験値 | 計算値 |
|------------|------------------|------------------|
| DF (Cs/Eu) | >10 ³ | >10 ³ |
| DF (Rb/Eu) | >10 ³ | - |
| DF (Ba/Eu) | 37 | - |
| DF (Sr/Eu) | 584 | >10 ³ |
| DF (Zr/Eu) | 4.9 | 260 |
| DF (Ru/Eu) | 61 | 1.2 |
| DF (Se/Eu) | >10 ³ | - |
| DF (Te/Eu) | 31 | - |
| DF (Cd/Eu) | >10 ³ | - |
| DF (Mo/Eu) | 24 | 14 |
| DF (Re/Eu) | 16 | 50 |
| DF (Rh/Eu) | 29 | - |
| DF (Pd/Eu) | 6.4 | 15 |
| DF (Sn/Eu) | >10 ³ | - |

実験値において Ln 元素の移行率は、ほとんどの Ln 元素において 99%以上を示した。

アルカリ金属、アルカリ土類金属、Pd を除く白金族元素、Tc の代替物質として使用した Re 等は 2 桁以上の DF が確認された一方、後段の抽出クロマトグラフィにおいて蓄積し、吸着性能への影響が懸念される Zr、Mo、Pd のうち Zr 及び Pd については 1 桁であった。Zr については、本試験で使用した模擬 HLLW 中の硝酸イオン濃度が想定値よりも高かったことが影響していると考えられ、適切な硝酸イオン濃度に調整することで所定の性能が得られるものと推測される。また、Pd については、逆抽出段における再抽出部の変更により除染性能を向上可能と考えられる。

4.1.4.2 では、本結果を踏まえて設定したフローシートにより MA(III)を用いた試験を実施した。

(2) 最適化されたフローシートの成立性評価

抽出段、逆抽出段の金属濃度プロファイル及び酸濃度、硝酸イオン濃度プロファイルについて、計算コードによる計算結果と合わせたものを図 4.1.3.2-3 及び図 4.1.3.2-4 に示す。

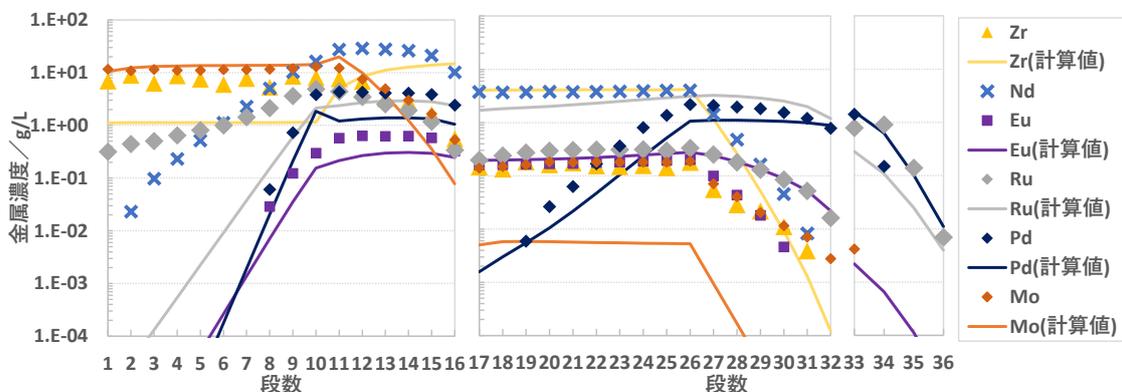
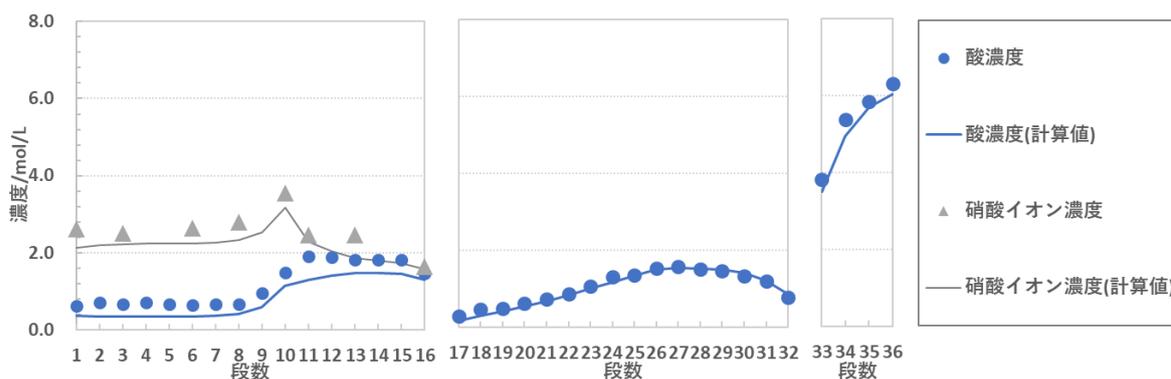
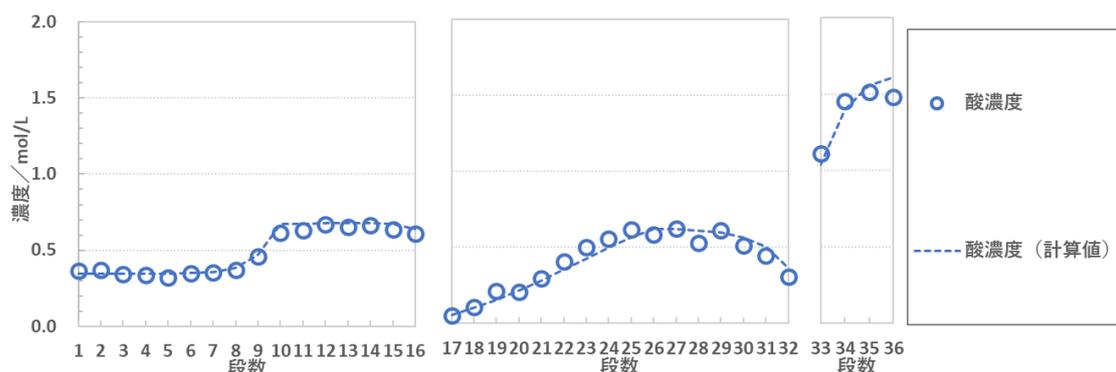


図 4.1.3.2-3 成立性評価試験における水相中金属濃度プロファイル
(左：抽出段、中・右：逆抽出段)



①水相中 (左：抽出段、中・右：逆抽出段)



②有機相中 (左：抽出段、中・右：逆抽出段)

図 4.1.3.2-4 成定性評価試験における酸濃度及び硝酸イオン濃度プロフィール (①水相中、②有機相中)

排出液中の濃度から求めた Ln 元素の移行率 R 及び Eu に対する FP 元素の DF について、計算コードにより計算した結果と合わせてそれぞれ表 4.1.3.2-3 及び表 4.1.3.2-4 に示す。

表 4.1.3.2-3 Ln 元素の MA+Ln 製品中への移行率

| 移行率 R | 実験値 (%) | 計算値 (%) |
|-------|---------|---------|
| R(Nd) | 99.8 | - |
| R(Eu) | 100 | 96.8 |
| R(Gd) | 100 | - |

表 4.1.3.2-4 Eu に対する FP 元素の DF

| DF | 実験値 | 計算値 |
|------------|------------------|------------------|
| DF (Zr/Eu) | 20 | 1.1 |
| DF (Ru/Eu) | 9.5 | 1.4 |
| DF (Mo/Eu) | 38 | >10 ³ |
| DF (Rh/Eu) | >10 ³ | - |
| DF (Pd/Eu) | >10 ³ | >10 ³ |

最適化されたフローシートをベースにおいて、Ln 元素がほぼ 100 %の移行率を示すことが確認できた。また、FP 元素の DF に関して、後段の抽出クロマトグラフィへの影響が懸念される Zr、

Mo、Pdについてはいずれも2桁以上の値が得られた。

以上のことから、高濃度のTBPによりMA(III)+Ln(III)を回収でき、FP元素に対する一定の除染性能を示す最適化されたフローシートが成立する見通しを得た。

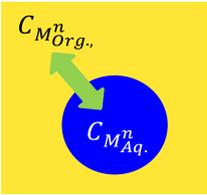
4.1.3.3 まとめ

MA(III)+Ln(III)回収フローシートの構築を目指して開発した遠心抽出器を用いて、ホット試験(4.1.4.2)の実施に向けた確認を行うとともに、4.1.4及び4.2.5にて最適化されたフローシートをもとにした試験により、MA(III)の廃液への移行を抑えつつ後段のMA(III)/Ln(III)分離工程において影響を及ぼすFP元素との分離が可能なプロセスが成立することを確認した。

4.1.4 フローシート構築、実証

4.1.4.1 計算コードによる検討

令和2年度に整備した、図4.1.4.1-1に示すようなステージ間の水相/有機相移送に伴う物質移動に加え、各相の接触比表面積(分散相液滴径)、及び各元素の分配比と総括物質移動係数よりステージ内の水相/有機相(分散相/連続相)間の物質移動を評価する計算コードを用いて、多段向流抽出・逆抽出時のMA(III)及び主要FP元素の挙動を評価した。なお、主要FP元素として令和2年度に考慮した元素(Ln(III)(Ce(III)及びEu(III))を代表元素として選定)、Pd(II)、Ru(III)、Zr(IV)、Cs(I)、Sr(II))に加えて、条件によりTBPに対して比較的高い分配比を示すMo(VI)及びRe(VII)(Tc(VII)の模擬)を考慮した。評価に際し、Mo(VI)及びRe(VII)の分配比は4.1.1で得られた結果をもとに以下の式によりそれぞれ算出した。



$$\frac{dC_{M_{Org.}^n}}{dt} = k \cdot \frac{6}{D_p} (C_{M_{Org.}^{n,eq.}} - C_{M_{Org.}^n}) + \frac{C_{M_{Org.out}^{n-1}}}{V_{Org.mix}^n} \cdot F_{Org.out}^{n-1} - \frac{C_{M_{Org.out}^n}}{V_{Org.mix}^n} \cdot F_{Org.out}^n \quad (\text{式 4.1.4.1-1})$$

$$\frac{dC_{M_{Aq.}^n}}{dt} = k \cdot \frac{6}{D_p} (C_{M_{Aq.}^{n,eq.}} - C_{M_{Aq.}^n}) + \frac{C_{M_{Aq.out}^{n+1}}}{V_{Aq.mix}^n} \cdot F_{Aq.out}^{n+1} - \frac{C_{M_{Aq.out}^n}}{V_{Aq.mix}^n} \cdot F_{Aq.out}^n \quad (\text{式 4.1.4.1-2})$$

$$D = \frac{C_{M_{Org.}^{n,eq.}}}{C_{M_{Aq.}^{n,eq.}}} \quad (\text{式 4.1.4.1-3})$$

$$C_{M_{Org.}^{n,eq.}} \cdot V_{Org.mix}^n + C_{M_{Aq.}^{n,eq.}} \cdot V_{Aq.mix}^n = C_{M_{Org.}^n} \cdot V_{Org.mix}^n + C_{M_{Aq.}^n} \cdot V_{Aq.mix}^n \quad (\text{式 4.1.4.1-4})$$

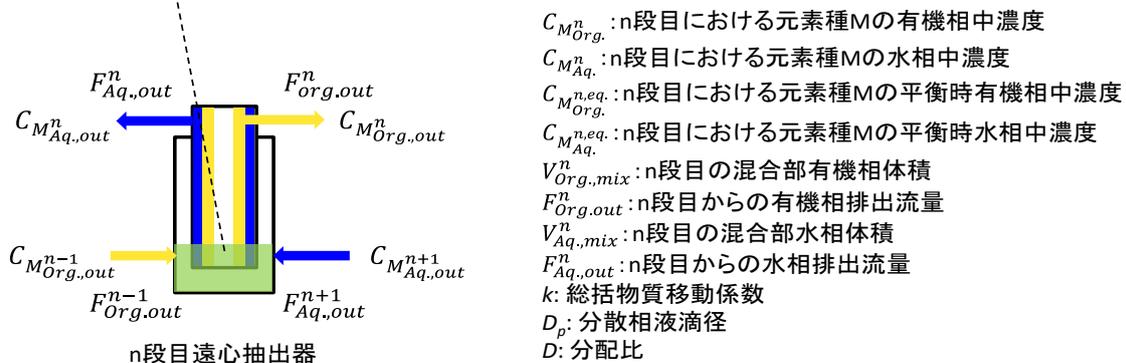


図 4.1.4.1-1 遠心抽出器内における物質移動の概略図

$$D_{Mo(VI)} = 1.991 \times 10^{-2} \cdot X_{NO_3}^{-0.101} \cdot T_f^2 \quad (X_H < 2 \text{ M}) \quad (\text{式 4.1.4.1-5})$$

$$= 2.871 \times 10^{-4} \cdot X_{NO_3}^{5.238} \cdot T_f^2 \quad (2 \text{ M} \leq X_H) \quad (\text{式 4.1.4.1-6})$$

$$D_{Re(VII)} = 1.215 \cdot X_{NO_3}^{0.295} \cdot X_H \cdot T_f^3 \quad (X_H < 2 \text{ M}) \quad (\text{式 4.1.4.1-7})$$

$$= 2.909 \times 10^{-3} \cdot X_{NO_3}^{5.264} \cdot X_H \cdot T_f^3 \quad (2 \text{ M} \leq X_H) \quad (\text{式 4.1.4.1-8})$$

ここで X_k は成分 k の水相中濃度である。 X_{NO_3} は水相中の硝酸イオン濃度、 T_f はフリーTBP 濃度であり、それぞれ以下の計算式から算出した。

$$X_{NO_3} = X_H + X_{Cs(I)} + X_{HAN} + 2(X_{Sr(II)} + X_{Pd(II)} + X_{Ru(II)}) + 3(X_{Ce(III)} + X_{Eu(III)} + X_{Am(III)} + X_{Cm(III)}) + 4(X_{Zr(IV)} + X_{Mo(VI)}) \quad (\text{式 4.1.4.1-9})$$

$$T_f = T_0 - K_{H1}X_H T_f - D_{Cs(I)}X_{Cs(I)} - 2 \cdot K_{H2}X_H \cdot T_f^2 \quad (\text{式 4.1.4.1-10})$$

$$- 2(D_{Sr(II)}X_{Sr(II)} + D_{Ru(II)}X_{Ru(II)} + D_{Zr(IV)}X_{Zr(IV)})$$

$$+ D_{Ru(II)}X_{Ru(II)} + D_{Mo(VI)}X_{Mo(VI)})$$

$$- 3(D_{Ce(III)}X_{Ce(III)} + D_{Eu(III)}X_{Eu(III)})$$

$$+ D_{Pd(II)}X_{Pd(II)} + D_{Re(VII)}X_{Re(VII)} + D_{Am(III)}X_{Am(III)}$$

$$+ D_{Cm(III)}X_{Cm(III)})$$

$$T_0 = 3.6538 \times F \quad (\text{式 4.1.4.1-11})$$

ここで K_k は成分 k の見かけの平衡定数を、 F は TBP 体積分率をそれぞれ表している。

分散相の液滴径 D_p についてはロータ回転数や水相/有機相流量比及び流量により変化することが確認されている⁽⁷⁾が、本計算では簡易的に 100 μm で一定とした。総括物質移動係数 k は、化学種により異なり、また 4.1.2.2 において確認されているように硝酸濃度や硝酸イオン濃度により変化するが、本計算では簡易的に $2.0 \times 10^{-6} \text{ m/s}$ で一定とした。

令和 2 年度に設定した図 4.1.4.1-2 に示すフローシート、及び廃液発生量の低減や白金族元素 (Ru、Pd、Tc) の除染係数 (DF) の向上の観点から改良を図った図 4.1.4.1-3 に示すフローシートを対象に、表 4.1.4.1-1 に示すフィード液組成を想定した際の各元素の抽出挙動を評価した。計算より得られた各元素の各排出液への移行率を表 4.1.4.1-2 及び表 4.1.4.1-3 に示す。併せて、各フローシートを対象に、それぞれ模擬フィード溶液を使用したコールド試験及び MA(III)を含むフィード液を使用したホット試験により各元素の抽出挙動を確認した。コールド試験の結果は 4.1.3 に、ホット試験の結果は 4.1.4.2 にそれぞれ詳細を示す。

表 4.1.4.1-1 想定したフィード液組成

| 硝酸濃度 | 3 M |
|------------------------------|----------|
| 成分 | |
| Am | 8.5 g/L |
| Cm | 2.1 g/L |
| Cs | 17.5 g/L |
| Sr | 2.0 g/L |
| Zr | 12.6 g/L |
| Mo | 15.2 g/L |
| Ru | 10.7 g/L |
| Pd | 11.9 g/L |
| Tc | 3.5 g/L |
| Ce* | 21.8 g/L |
| Eu* | 23.5 g/L |
| NO ₃ ⁻ | 5.4 M |

* 表 3-1 に示す HLLW 中の Y、La、Ce、Pr を Ce として、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy を Eu として合算

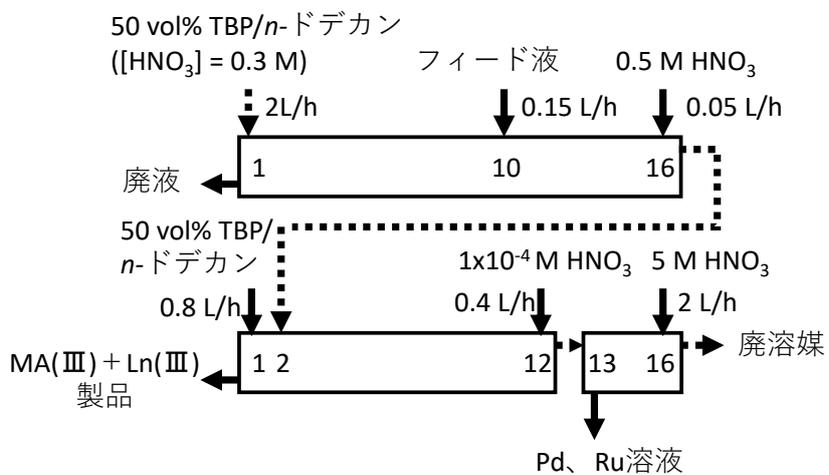


図 4.1.4.1-2 令和 2 年度に設定したフローシート

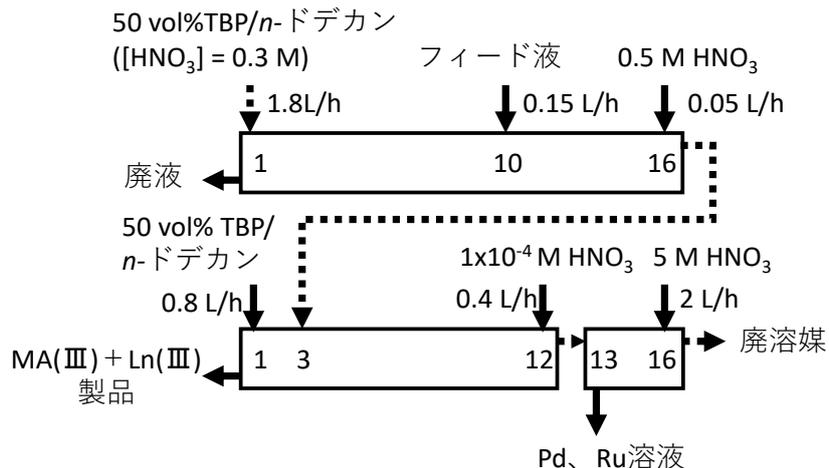


図 4. 1. 4. 1-3 改良したフローシート

表 4. 1. 4. 1-2 令和 2 年度に設定したフローシートにおける各元素の移行率 (計算値)

| | 移行率 (%) | | | |
|----|---------|----------------------|-----------|-----|
| | 廃液 | MA(III) + Ln(III) 製品 | Pd, Ru 溶液 | 廃溶媒 |
| Am | < 1 | > 99 | < 1 | < 1 |
| Cm | < 1 | > 99 | < 1 | < 1 |
| Cs | > 99 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Sr | > 99 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Zr | > 99 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Mo | 98 | 2 | < 1 | < 1 |
| Ru | < 1 | 86 | 14 | < 1 |
| Pd | < 1 | 6 | 94 | < 1 |
| Tc | < 1 | 2 | 98 | < 1 |
| Ce | < 1 | > 99 | < 1 | < 1 |
| Eu | < 1 | > 99 | < 1 | < 1 |

表 4. 1. 4. 1-3 改良したフローシートにおける各元素の移行率 (計算値)

| | 移行率 (%) | | | |
|----|---------|----------------------|-----------|-----|
| | 廃液 | MA(III) + Ln(III) 製品 | Pd, Ru 溶液 | 廃溶媒 |
| Am | < 1 | > 99 | < 1 | < 1 |
| Cm | < 1 | > 99 | < 1 | < 1 |
| Cs | > 99 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Sr | > 99 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Zr | 97 | 3 | < 1 | < 1 |
| Mo | > 99 | < 1 | < 1 | < 1 |
| Ru | < 1 | 83 | 17 | < 1 |
| Pd | < 1 | 3 | 97 | < 1 |
| Tc | < 1 | < 1 | > 99 | < 1 |
| Ce | < 1 | > 99 | < 1 | < 1 |
| Eu | < 1 | > 99 | < 1 | < 1 |

4.1.4.2 MA(III)を含む供給液を用いたホット試験によるフローシート性能評価

4.1.4.1の結果をもとに MA(III)を含む供給液を用いたホット試験によるフローシート性能評価を行った。

フィード液は、照射済 MOX 燃料溶解液から溶媒抽出法により U、Pu を回収したあとのラフィネートをコールド試薬に添加して調製した。各 FP 元素の組成は、表 3-1 に示している HLLW の組成をもとに決定した。コールド試薬は、CsNO₃、RbNO₃、Ba(NO₃)₂、Sr(NO₃)₂、ZrO(NO₃)₂·2H₂O、Ru(NO)(NO₃)₃、Y(NO₃)₃·6H₂O、La(NO₃)₃·6H₂O、Ce(NO₃)₃·6H₂O、Pr(NO₃)₃·6H₂O、Nd(NO₃)₃·6H₂O、Sm(NO₃)₃·6H₂O、Eu(NO₃)₃·6H₂O、Gd(NO₃)₃·6H₂O、Tb(NO₃)₃·6H₂O、Dy(NO₃)₃·6H₂O、SeO₂、Na₂MoO₄·2H₂O、Pd(NO₃)₂·2H₂O、AgNO₃、Na₂SnO₃·3H₂O を使用し、硝酸イオン濃度は NaNO₃ により調整した。調製後の溶液に、照射済燃料溶解液から U、Pu を溶媒抽出法により分離した際に発生したラフィネートを Am-241 が分析可能な量となるように少量添加した。

遠心抽出器は、コールド試験で使用したものと同一タイプのもをホットセルに搬入した。図 4.1.4.2-1 にホットセルに搬入した遠心抽出器の外観を示す。搬入した遠心抽出器は 1 台であり、抽出工程を実施したのちに遠心抽出器の洗浄を行い、その後、逆抽出工程を実施した。

ホット試験は図 4.1.4.1-3 に示したフローシートを用いて実施した。試験において得られたサンプルを対象に、H⁺濃度を滴定分析（平沼産業製、COM-2500）、元素濃度を ICP-AES 分析（島津製作所製、ICPS-7510）、核種濃度を γ 線スペクトル分析（検出器：CANNBERA 製、GC2020）及び α 線スペクトル分析（検出器：ORTEC 製、CU-017-450-100）によりそれぞれ測定した。

各吐出口における移行率を表 4.1.4.2-1 に示す。Cs-137 は抽出されずに廃液中にほぼ全量が移行した。Eu-154、Am-241 及び Cm-242 は類似の挙動を示し、概ね MA(III)+Ln(III) 製品に回収することができたものの、一部が Pd、Ru 溶液に移行した。4.1.3 で記載した確認試験では、Ln(III) はほとんど MA(III)+Ln(III) 製品に回収されたが、本試験では、Pd の再抽出を促進するために 3 段目から装荷溶媒を供給したため、逆抽出の段数が減少したことが影響したと思われる。4.1.3 で記載した最適化されフローシート条件での試験結果が示すように、MA(III)+Ln(III) の逆抽出の段数を増加することにより、MA(III) を全量回収することができるとと思われる。

Am-241 に対する核種及び主要元素の DF を表 4.1.4.2-2 に示す。比較のために 4.1.3 で記載した確認試験において得られた DF を併せて示す。なお、確認試験では Eu に対する DF で評価を行っている。また、Cs-137 は非放射性の Cs と比較した。Cs-137 は、確認試験と同様に 10³ 以上の高い DF を示した。Eu-154 及び Cm-242 は、Am-241 と同様の挙動を示しており、DF はそれぞれ 1.4 及び 0.98 であった。確認試験に比べ、Zr の DF は上昇する一方、Mo の DF は低下した。これらの元素の DF の向上には、4.1.3 で検討したフローシートの改良が有効であると考えられる。Pd は、確認試験に比べて高い値を示した。Pd の再抽出を促進するように Pd 再抽出段を増加した効果によるものであり、4.1.3 で検討したフローシートの改良によりさらなる向上が見込まれる。

本試験では、ホットセルにおいて MA(III) を含んだ供給液を用いてフローシートの性能評価を実施した。僅かな Am-241、Cm-242 及び Eu-154 が Pd、Ru 溶液に移行したものの、逆抽出段の増加等のフローシートの改良により MA(III) 及び Ln(III) を MA(III)+Ln(III) 製品に回収することができると考えられる。

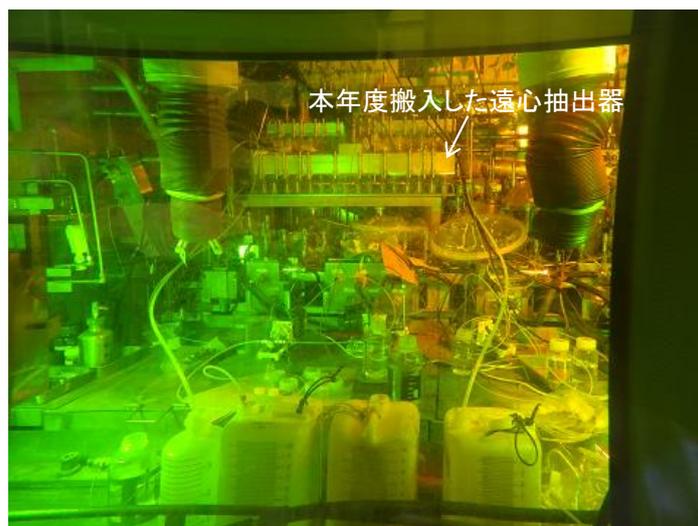


図 4. 1. 4. 2-1 ホットセルに搬入した遠心抽出器の外観

表 4. 1. 4. 2-1 各吐出口における核種の移行率

| 核種 | FP 廃液 (%) | MA(III)+Ln(III) 製品 (%) | Pd/Ru 溶液 (%) | 廃溶媒 (%) |
|--------|-----------|------------------------|--------------|---------|
| Am-241 | - | 96 | 4 | - |
| Cm-242 | - | 98 | 2 | - |
| Eu-154 | - | 84 | 16 | - |
| Cs-137 | 100 | - | - | - |

表 4. 1. 4. 2-2 Am-241 に対する核種及び主要元素の DF

| | ホット試験 | 確認試験 (表 4. 1. 3. 2-2 より転記) |
|--------|-------------------|----------------------------|
| Am-241 | - | - |
| Cm-242 | 0.98 | - |
| Cs-137 | > 10 ³ | > 10 ³ |
| Eu-154 | 1.4 | - |
| Zr | 12 | 4.9 |
| Mo | 14 | 24 |
| Ru | 17 | 16 |
| Pd | 36 | 6.4 |

4. 1. 4. 3 既存プロセスとの比較評価

既存の溶媒抽出プロセス、抽出クロマトグラフィプロセスとの比較評価は、MA(III)/Ln(III)分離工程と併せ、4. 2. 5. 3 において行った。

4. 1. 4. 4 まとめ

令和 2 年度の結果を踏まえてフローシートの改良を施し、MA(III)を含む溶液を対象とした試験により性能の実証を行った。さらに既存の溶媒抽出プロセス、抽出クロマトグラフィプロセスとの比較評価を実施した。

4. 1. 1 及び 4. 1. 2 の結果をもとに、HLLW 中の存在量や TBP への抽出性を考慮して選定した 9 種

類の FP 元素 (Cs (I)、Sr (II)、Pd (II)、Ce (III)、Eu (III)、Ru (III)、Zr (IV)、Mo (VI)、Re (VII) (Tc (VII) の模擬) 及び 2 種類の MA (Am (III)、Cm (III)) を対象に、多段向流抽出・逆抽出時における抽出・逆抽出挙動を評価する計算コードを整備し、MA (III) + Ln (III) 回収フローシート条件を決定した。本フローシート条件において、模擬供給液を用いたコールド試験及び MA (III) を含むフィード液を使用したホット試験を実施し、MA (III) の廃液への移行を抑えつつ後段の MA (III) / Ln (III) 分離工程において影響を及ぼす FP 元素との分離が可能であることを確認した。

4.2 重力駆動型抽出クロマトグラフィによる MA (III) / Ln (III) 分離プロセスの開発

令和 3 年度は、これまでに合成した NTA アミド抽出剤について、含浸吸着材とした場合の MA (III) / Ln (III) 分離性能の観点及び合成の効率性とコストの観点より、抽出クロマトグラフィプロセスに最適な抽出剤を選定するとともに、選定した抽出剤のコストダウンの方法について検討を行った。また、模擬 FP 元素及び MA (III) を含んだ硝酸溶液系 (多元素系) を対象に上記で選定候補となる吸着材を用いて硝酸濃度等をパラメータとした種々の試験を実施し、分配係数や抽出剤の溶出特性、吸着・溶離速度等を取得した。併せて、MA (III) + Ln (III) 回収プロセスより得られる溶液の模擬液を調製して吸着操作を行い、吸着後の吸着材を対象とした IBIL 及び EXAFS 測定により Ln (III) 周りの配位子の対称性や Ln (III) 周りの局所構造パラメータを算出するとともに、これらの結果をもとに MA (III) / Ln (III) 分離メカニズムについて推定した。以上の結果をもとに整備した計算コードにより MA (III) / Ln (III) 分離フローシート条件を検討し、MA (III) を含む供給液を用いたカラム試験により各元素の挙動を評価した。さらに、4.1 の結果を踏まえて、TBP を利用した MA (III) + Ln (III) 共回収フローシート及び低圧損操作が可能な大粒径多孔質シリカ担体を使用した HONTA 含浸吸着材による擬似移動層型の MA (III) / Ln (III) 分離フローシートを設計し、これまでに提案されている溶媒抽出法または抽出クロマトグラフィ法のみから成るプロセスとの比較評価を行った。

4.2.1 抽出剤構造最適化

4.2.1.1 抽出剤設計 (コストダウン方法検討) (再委託先: ケミクレア)

4.2.1.2 において選定した HONTA のコストダウンの方法について検討を行った。図 4.2.1.1-1 に平成 30 年度に実施した検討より構築した HONTA の合成スキームを示す。

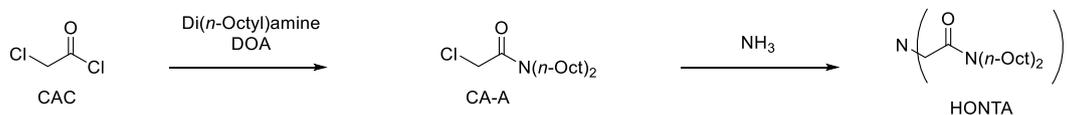


図 4.2.1.1-1 HONTA の合成スキーム

平成 30 年度に実施した抽出剤設計検討の中で、第 1 工程の CA-A 工程で使用する中和剤として苛性ソーダ (NaOH) から炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) に変更し、副生成物の発生を抑えた。また同時に第 2 工程の HONTA 合成工程でアンモニアの量を最適化し、収率を下げず、使用するアンモニア量を削減した。

今回は溶媒の使用量、特に *t*-ブチルメチルエーテルの使用量を最適化・削減し、1 回当たりの溶媒の使用量を削減すると同時に 1 バッチ当たりの収量を増やす検討を実施した。

(1) 第 1 工程 : CA-A 合成工程の改良

反応で使用する *t*-ブチルメチルエーテルを減らすと攪拌不良、反応の遅延により収率が下がる恐れがあったため、後処理で使用する *t*-ブチルメチルエーテルの削減に焦点を当てて検討した。その結果、反応後に追加する *t*-ブチルメチルエーテルの量を半分に減らせることを確認した。さらにろ過工程後の *t*-ブチルメチルエーテル洗浄工程を削減しても品質、収率には影響ないことを確認した。結果として使用する *t*-ブチルメチルエーテルの量を約 28 % (〇〇 ml から〇〇 ml へ) 削減することに成功した (図 4.2.1.1-2 参照)。

特許出願のため、非開示情報とします。

図 4.2.1.1-2 改良後の CA-A 合成工程

(2) 第 2 工程 : HONTA 合成工程の改良

第 1 工程と同じく後処理工程で使用する *t*-ブチルメチルエーテルの使用量の削減を検討したが、抽出工程で使用する *t*-ブチルメチルエーテルの量は減らすことができなかった。一方、ろ過工程後の *t*-ブチルメチルエーテル洗浄工程を削減しても品質、収率には影響ないことを確認した。結果として使用する *t*-ブチルメチルエーテルの量を約 17 % (〇〇 ml から〇〇 ml へ) 削減する

ことに成功した（図 4.2.1.1-3 参照）。

以上のように *t*-ブチルメチルエーテルの使用量を第 1 工程において 28 %削減、第 2 工程において 17 %削減することが可能となり、これにより *t*-ブチルメチルエーテルの原料費を約 40 %削減できた。また溶媒量を削減したことにより同じ容量で 1 回の反応に供する原料の投入量を増やせるため、1 回の操作で得られる製品の収量の増加とこれに伴う加工費約 25 %の削減が可能となった。

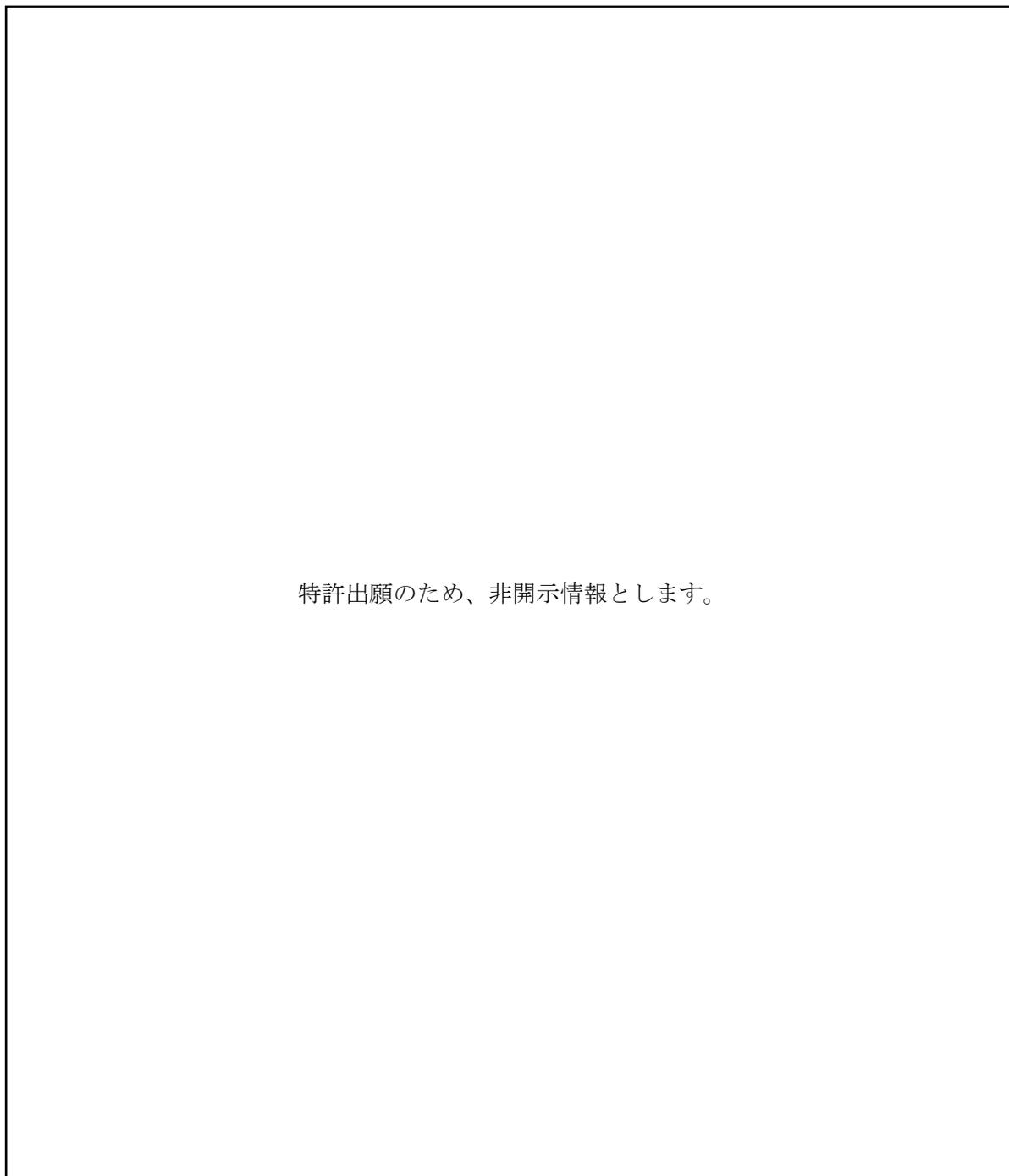


図 4.2.1.1-3 改良後の HONTA 合成工程

4.2.1.2 抽出剤合成・性能評価（抽出剤選定）（再委託先：芝浦工業大学）

平成 30 年度から令和 2 年度において合成・性能評価を実施した HONTA、H2EHNTA 及び TOD2EHNTA

(図 4.2.1.2-1) を対象に分離性能及び合成の効率・コストの観点から比較を行った。

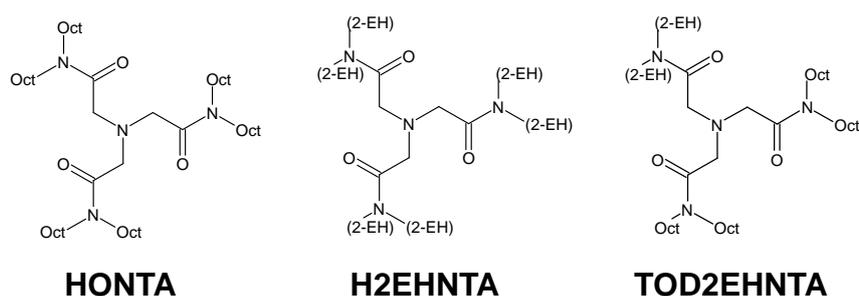


図 4.2.1.2-1 比較を行う各抽出剤

4.2.2.1 の図 4.2.2.1-1、さらには令和元年度及び令和 2 年度の結果に示すように、HONTA を含浸させた吸着材は、H2EHNTA あるいは TOD2EHNTA を含浸させた吸着材と比べ、MA(Ⅲ)に対して高い吸着分配係数を示しており、吸着性能の観点から優れている。さらに、HONTA を含浸させた吸着材は、4.2.2.1 の図 4.2.2.1-4 に示すように、供給液となる MA(Ⅲ)+Ln(Ⅲ)回収プロセスからの製品溶液の酸濃度条件 (0.1~0.5 M) において、MA(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)間の分離係数が、他の抽出剤に対して高い傾向を示している。なお、4.2.4.1 の図 4.2.4.1-1~図 4.2.4.1-4、さらには令和元年度及び令和 2 年度の結果に示すように、これらの抽出剤を含浸させた吸着材はいずれも 3 価の金属イオンに対して迅速な吸着・溶離の達成が可能である。

一方、合成の観点からは、平成 30 年度から令和 2 年度の結果に示すように、HONTA 及び H2EHNTA については 2 工程 (CA-A 合成工程及び HONTA/H2EHNTA 合成工程)、TOD2EHNTA については 4 工程 (CA-ODA 合成工程、DAMIA-Oct-N(Bz1) 合成工程、DAMIA-Oct-NH 合成工程及び TOD2EHNTA 工程) が必要となるため、HONTA 及び H2EHNTA が効率・コスト面で有利となる。

以上の結果を整理したものを表 4.2.1.2-1 に示す。本研究で対象とした各抽出剤について、分離性能及び合成効率・コストの観点からは HONTA が最も適した抽出剤であると考えられる。

表 4.2.1.2-1 各抽出剤の比較

| | HONTA | H2EHNTA | TOD2EHNTA |
|---------|---|-------------------------|---|
| 吸着・溶離性能 | ○ 図 3.2.4.2-8 (R1) 図 4.2.2.2-3 (R3) | △ 図 3.2.4.2-9 (R1) | ○ 図 4.2.2.2-3 (R3) |
| 吸着・溶離速度 | ○ 図 3.2.6.1-1 (R1) 図 3.2.6.1-3~4 (R2) 図 4.2.4.1-3~4 (R3) | ○ 図 3.2.6.1-2 (R1) | ○ 図 3.2.6.1-1~2 (R2) 図 4.2.4.1-1~2 (R3) |
| 分離性能 | ○ 図 3.2.4.2-11 (R1) 図 4.2.2.2-4 (R3) 図 4.2.2.2-6 (R3) | △ 図 3.2.4.2-12 (R1) | △ 図 4.2.2.2-4 (R3) 図 4.2.2.2-6 (R3) |
| 合成効率 | ○ 図 4.2.1.1-3 (R3) | △ 図 3.2.2.1-2~3 (R1) | × 図 3.2.2.1-2~5 (R2) |
| コスト | ○ | △ | × |

4.2.1.3 まとめ

これまでに合成した NTA アミド抽出剤について、含浸吸着材とした場合の MA(III)/Ln(III)分離性能の観点及び合成の効率性とコストの観点より、抽出クロマトグラフィプロセスに最適な抽出剤の選定検討、選定した抽出剤のコストダウンの方法について検討を行った。

供給液となる MA(III)+Ln(III)回収プロセスからの製品溶液の酸濃度条件 (0.1~0.5 M) において良好な分離性能を示すとともに、合成手順・コストの面でも優れる HONTA を最適な抽出剤として選定した。HONTA の合成に際しては、使用溶媒 (t-ブチルメチルエーテル) の削減により 1 回当たりの収量増加とこれに伴う約 25 % のコスト削減が達成可能な見込みを得た。

4.2.2 吸着・溶離性能評価

4.2.2.1 RI 試験

(1) 実験

① 試薬

吸着材には 4.2.2.2 で調製した HONTA 含浸吸着材及び TOD2EHNTA 含浸吸着材を用いた。Nd(III) は $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬、99.5%) を硝酸に溶解して用いた。その他の試薬等は、4.1.1.1 (1) ① に示したものと同様である。

② 吸着試験

RI 吸着試験は、バッチ法を用いて以下のように実施した。容積 9 mL のガラス製スクリーチューブに、(a) 0.01 mM の Pd(II)、Zr(IV)、Mo(VI)、Ru(III)、Re(VII)、Ce(III)、Nd(III)、Sm(III) 及び Eu(III) と 5.2 kBq/mL の Am-241、Cm-244 及び Eu-152 を含む 0.01~0.5 M の硝酸溶液または (b) 4.1.3 の結果を踏まえて推定した模擬 MA(III)+Ln(III)製品溶液 (Zr 0.11、Pd 8.4、La 28、Ce 50、Pr 25、Nd 82、Sm 24、Eu 2.4、Gd 4.9、 H^+ 750 mM) を純水で 10~1000 倍に希釈した溶液に 5.2 kBq/mL の Am-241、Cm-244 及び Eu-152 を加えた硝酸溶液 2 mL と HONTA 含浸吸着材または TOD2EHNTA 含浸吸着材 0.2 g を添加した。298 K において、振とう器 (日伸理化製、NA-201N) を用い、100 ストローク毎分で 2 時間横振り振とうにより混合し、平衡に達したのち、静置後の上澄み液を分取した。上澄み液を孔径 0.45 μm のシリンジフィルターでろ過し、溶液中の Am-241 (59 keV)、Eu-152 (121 keV) の γ 線量を γ 線測定装置 (セイコーEG&G 製、BSIGCD-20180X) で、Am-241 (5.49 MeV) 及び Cm-244 (5.80 MeV) の α 線量を α 線測定装置 (セイコーEG&G 製、Alpha Ensemble) で測定し、以下の式により分配係数 K_d を算出した。

$$K_d = \frac{C_{\text{ctrl}} - C}{C} \times \frac{V}{W} \quad (\text{式 4.2.2.1-1})$$

ここで C は試験溶液中の金属イオン濃度、 V は試験溶液の体積、 W は吸着材の乾燥質量であり、下付きの ctrl は初期濃度を意味する。分離係数 (SF) は Am(III) と Cm(III) の分配係数 ($K_{d, \text{Am}}$ 、 $K_{d, \text{Cm}}$) と Eu(III) の分配係数 ($K_{d, \text{Eu}}$) との比で求めた ($SF_{\text{Am/Eu}} = K_{d, \text{Am}}/K_{d, \text{Eu}}$ 、 $SF_{\text{Cm/Eu}} = K_{d, \text{Cm}}/K_{d, \text{Eu}}$)。

また、同様に調製した RI を含まない試料を用いた予備吸着試験を、前述の RI 吸着試験に準じて行った。吸着試験前後の試験溶液及び上澄み液のろ液を分取し、自動滴定装置 (平沼産業製、

COM-300A) を用いた酸塩基滴定、または pH メーター (堀場製、pH METER F-52) を用いた pH 測定により酸濃度を測定した。吸着試験前後の試験溶液及び上澄み液のろ液を分取し、金属濃度を ICP-MS (アジレント・テクノロジー株式会社製、Agilent 7500) または ICP-OES (島津製作所製、ICPS-7510) にて測定し、(式 4.2.2.1-1) により K_d を算出した。

(2) 結果と考察

吸着材の性能評価を正確に実施するため、金属間の競合を無視できる金属濃度 0.01 mM の条件下にて吸着試験を行った。図 4.2.2.1-1 に元素毎の分配係数の硝酸濃度依存性を示す。HONTA 含浸吸着材及び TOD2EHNTA 含浸吸着材に対して、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II) は広い硝酸濃度領域で高い分配係数を保ち、Re(VII)、Ln(III) 及び MA(III) は硝酸濃度の増加に伴い分配係数は低下した。Ru(III) は、広い硝酸濃度領域で分配係数を低く保ち、非吸着性を示した。また、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II) 及び Ru(III) は、含浸されている抽出剤によらず同様な吸着の傾向や分配係数を示した。対して、Re(VII)、Ln(III) 及び MA(III) は、HONTA 含浸吸着材の方が TOD2EHNTA 含浸吸着材に比べて高い分配係数を保った。図 4.2.2.1-2 に Am(III)、Cm(III) 及び Eu(III) の分配係数から算出した硝酸濃度毎の分離係数を示す。 $\log SF_{Am/Eu}$ は HONTA 含浸吸着材及び TOD2EHNTA 含浸吸着材において硝酸濃度 0.05 M で極大値を示し、その後硝酸濃度の増加に伴い減少した。 $\log SF_{Cm/Eu}$ は HONTA 含浸吸着材において硝酸濃度 0.02 M で極大値を示し、TOD2EHNTA 含浸吸着材では硝酸濃度 0.05 M で極大値を示し、その後 $\log SF_{Am/Eu}$ と同様に硝酸濃度の増加に伴い減少した。

MA(III)+Ln(III)回収プロセスから得られる MA(III)+Ln(III)製品溶液を想定し、MA(III)と Ln(III)の分離性能の確認を行った。図 4.2.2.1-3 に分配係数と希釈倍率の関係を示す。希釈倍率の増加に伴い、金属濃度と硝酸濃度が減少するため、Ln(III)及び MA(III)の分配係数が増加した。これは、金属濃度 0.01 M 条件下での試験結果と一致する。図 4.2.2.1-4 に分離係数と希釈倍率との関係を示す。 $\log SF_{Am/Eu}$ は、いずれの含浸吸着材で希釈倍率が 100 倍である時に極大値を示した。 $\log SF_{Cm/Eu}$ は、特定の希釈倍率で極大値を持たず、希釈倍率の増加に伴い単調増加した。以上の結果より、MA(III)+Ln(III)回収プロセスにおいて、MA(III)+Ln(III)製品の硝酸濃度及び金属濃度を調整することで、抽出クロマトグラフィによる MA(III)と Ln(III)の相互分離が可能であることが示唆された。

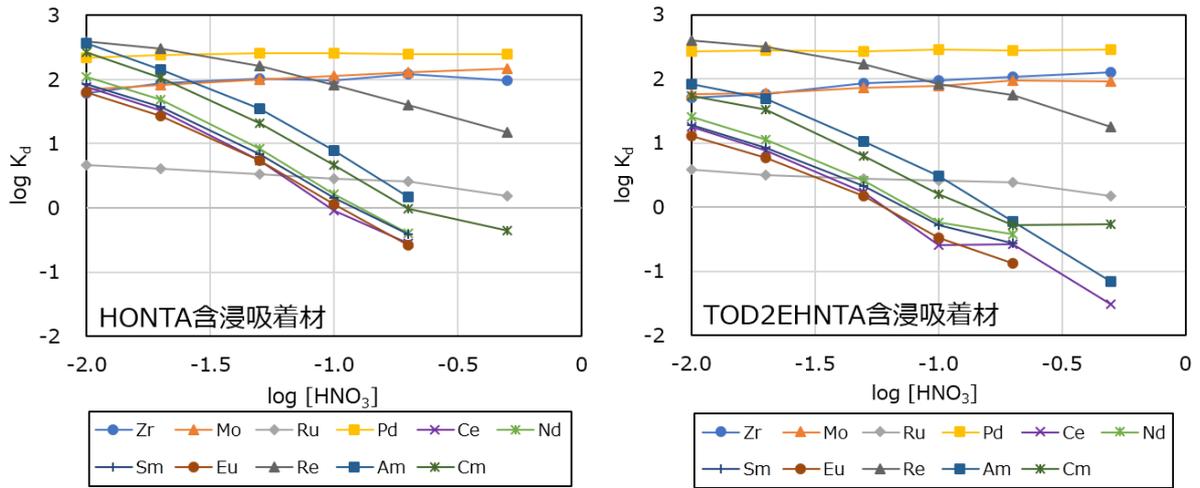


図 4.2.2.1-1 分配係数と硝酸濃度との関係

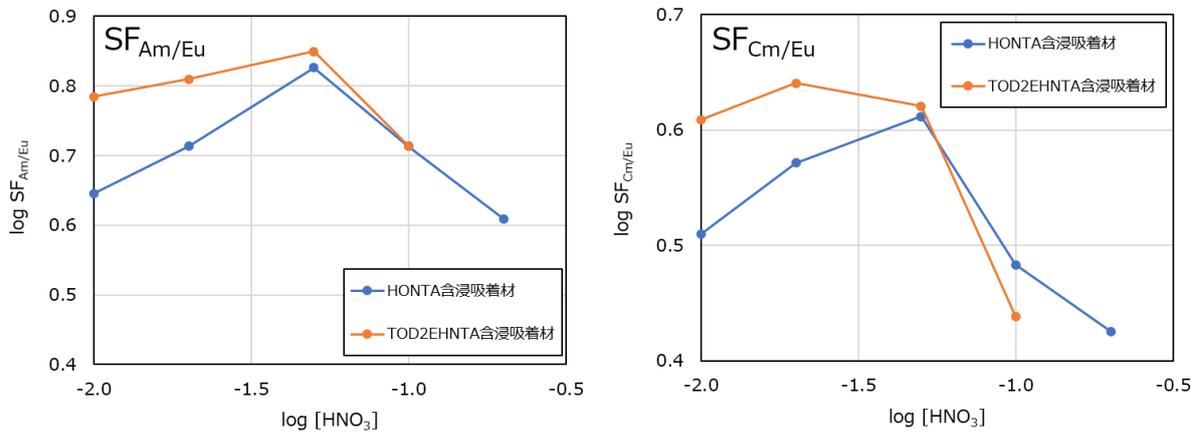


図 4.2.2.1-2 分離係数と硝酸濃度との関係

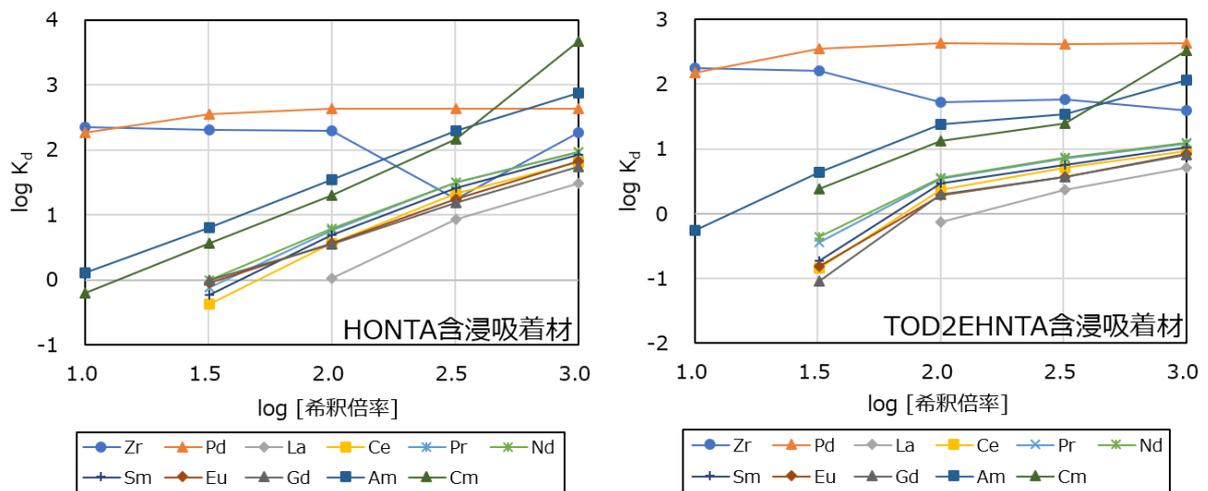


図 4.2.2.1-3 分配係数と希釈倍率との関係

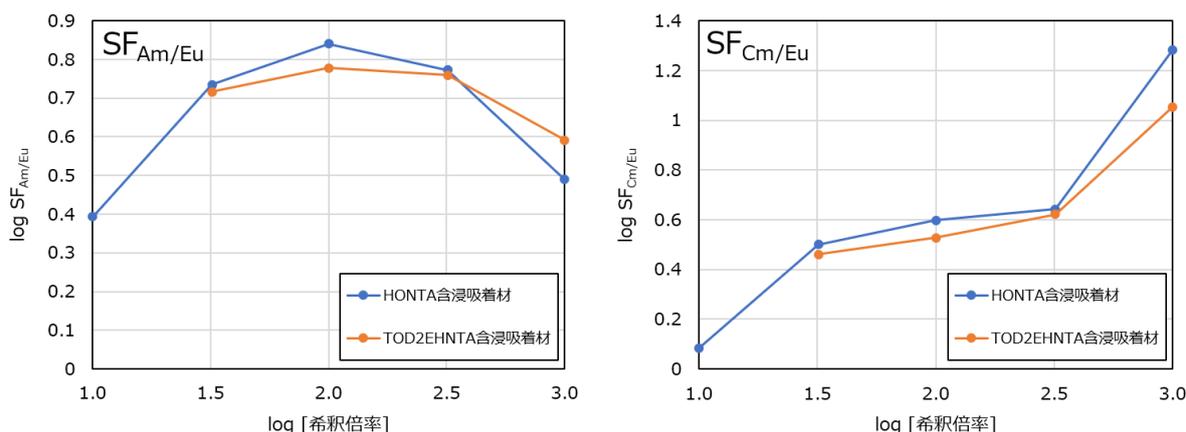


図 4.2.2.1-4 分離係数と希釈倍率との関係

4.2.2.2 コールド試験（再委託先：芝浦工業大学）

本試験では、令和2年度に造粒方法を確立した大粒径 SiO_2 粒子に、TOD2EHNTA 及び HONTA を含浸させた吸着材を対象とした吸着・溶離試験を行い、得られた分配係数等から吸着・溶離性能の評価を行った。

(1) 実験

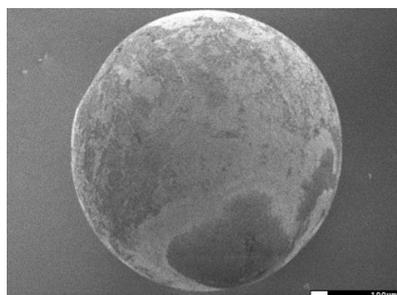
① TOD2EHNTA 及び HONTA 含浸吸着材の調製

大粒径 TOD2EHNTA 及び HONTA 含浸吸着材の担体には、多孔性 SiO_2 粒子（原子力機構で造粒した大粒径 SiO_2 粒子）の表面に Styrene-Divinylbenzene 共重合体 (Sty / DVB) を被覆した無機-有機複合担体 (SiO_2 -P) を用いた。表 4.2.2.2-1 に用いた SiO_2 粒子の諸物性を示す。 SiO_2 -P は、所定量の多孔性 SiO_2 粒子をナスフラスコに秤量したのち、ロータリーエバポレータに設置して減圧した。次いで、Styrene monomer（富士フィルム和光、純度 99 %）、Divinyl benzene（架橋剤、富士フィルム和光、純度 93 %）、2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN、重合開始剤、富士フィルム和光)、1,1'-Azobis(cyclohexane-1-carbonitrile) (V-40、重合開始剤、富士フィルム和光) をそれぞれ所定量秤量したのち、混合することでモノマー溶液を調製した。その後、モノマー溶液をフラスコ内部に注入し攪拌した。器壁に残存したモノマー溶液を溶解するため Di-n-octyl phthalate（孔形成溶媒、東京化成）と Methyl benzoate（孔形成溶媒、富士フィルム和光）の混合溶液を注入した。モノマー溶液を多孔性 SiO_2 粒子に十分に浸透させたのち、オイルバスを用いて段階的に昇温し 363 K にて 13 時間重合した。得られた粒子を全量取り出し Acetone に一昼夜浸透させたのち、ガラスフィルター上で Acetone 及び 363 K に熱した蒸留水で十分に洗浄した。洗浄後、333 K に設定した恒温槽で一昼夜乾燥させることで SiO_2 -P を得た。 SiO_2 -P へ含浸させる抽出剤は、自製の TOD2EHNTA 及び HONTA を用いた。ナスフラスコ内に所定量の SiO_2 -P を秤量したのち、ロータリーエバポレータに設置し真空ポンプを用いてナスフラスコ内部を減圧した。次いで、 SiO_2 -P に対し各抽出剤の含浸率が 5 wt% になるよう秤量し、acetone で希釈した後、ナスフラスコ内部に注入した。その後、ロータリーエバポレータで攪拌しつつ各抽出剤を SiO_2 -P に馴染ませ、333 K に設定したオイルバスを用いて acetone を減圧除去した。acetone を十分に除去したのち、333 K に設定した恒温槽で一昼夜乾燥させることで含浸吸着材を得た。図 4.2.2.2-1 に得られた

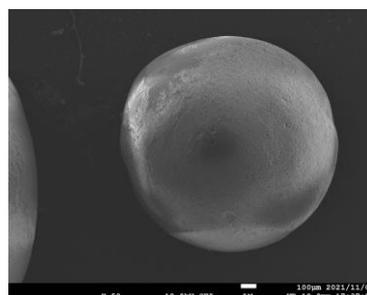
HONTA 含浸吸着材及び TOD2EHNTA 含浸吸着材の SEM 像をそれぞれ示す。

表 4. 2. 2. 2-1 多孔性 SiO₂ 粒子の諸物性

| 吸着材 | HONTA | TOD2EHNTA |
|---------------------------|-------|-----------|
| 製造年度 | 2020 | |
| 粒子径 [μm] | 1030 | |
| 細孔径 [μm] | 0.78 | |
| 細孔体積 [mL/g] | 2.08 | |
| 細孔表面積 [m ² /g] | 10.69 | |
| 嵩密度 [g/mL] | 0.25 | |
| 圧縮破壊強度 [mN] | 2950 | |



HONTA 含浸吸着材



TOD2EHNTA 含浸吸着材

図 4. 2. 2. 2-1 本試験に用いた HONTA 含浸吸着材及び TOD2EHNTA 含浸吸着材の SEM 像

② TOD2EHNTA 及び HONTA 含浸吸着材の多元素混合溶液の吸着試験

大粒径 TOD2EHNTA 及び HONTA 含浸吸着材を対象にバッチ試験を行った。バッチ試験は、容器体積 13.5 mL のガラススクリュウ管瓶に固液比が 1:10 になるように吸着材及び各元素を含んだ試験溶液を封入し、所定温度に設定した振とう恒温槽を用いて所定時間振とうすることで行った。試験後、吸着材と試験溶液を固液分離したのち、水相中の金属イオン濃度を測定した。なお、水相中の金属イオン濃度の測定には ICP-OES を用いた。表 4. 2. 2. 2-2 に吸着試験条件をまとめて示す。

表 4. 2. 2. 2-2 硝酸濃度依存性試験条件

| 抽出剤 | TOD2EHNTA | HONTA |
|-------------|--|-------|
| 対象元素 | Zr(IV)、Mo(VI)、Ru(III)、Pd(II)、Re(VII)、Ce(III)、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III) | |
| 金属濃度 [mM] | 0.1 | |
| 硝酸濃度 [M] | 0.01~0.5 | |
| 含浸率 [wt %] | 5 | |
| 固液比 | 1 : 10 | |
| 振とう時間 [min] | 180 | |
| 温度 [K] | 298 | |
| 振とう条件 | 速度 : 160 r/min、幅 : 40 mm | |

③ 多元素混合溶液のカラム吸着・溶離試験

本試験では、TOD2EHNTA 含浸吸着材及び HONTA 含浸吸着材の多元素混合溶液の動的吸着・溶離性能を検討するため、カラム溶離試験を行った。カラム溶離試験は ϕ 10 mm \times h 150 mm のパイレックスガラスカラムに吸着材が充填高 124.8 mm となるように圧密充填した。次いで、プランジャーポンプを用いてカラム上部より吸着試験溶液 (1.2 mL)、溶離液 (228 mL)、溶離液 (91 mL) の順で連続的に通液した。本試験における吸着試験溶液は、Ce(III)、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III)、Ru(III) を 0.1 mM 含む 0.02、0.2 M-HNO₃ を、洗浄液は 0.02、0.2 M-HNO₃ を、溶離液は 1 M-HNO₃ を用いた。カラム下端からの流出液をフラクションコレクターにより 3.2 mL 毎に分画採取し、各フラクションの元素濃度を分析することで、溶離クロマトグラムを得た。なお、元素濃度の分析には ICP-OES を用いた。表 4.2.2.2-3 に各含浸吸着材に対する動的溶離試験条件を示す。

表 4.2.2.2-3 TOD2EHNTA 含浸吸着材及び HONTA 含浸吸着材によるカラム試験条件

| | | |
|-------------|---|---|
| カラム長 [mm] | ϕ 10 \times h 150 | |
| 抽出剤 | TOD2EHNTA、HONTA | |
| 充填高 [mm] | 124.8 | |
| 充填体積 [mL] | 9.8 | |
| 対象元素 | Ce(III)、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III)、Ru(III) | |
| 1 | 試験溶液 | [Metal] = 0.1 mM、[HNO ₃] = 0.02 M |
| 2 | 洗浄液 | [HNO ₃] = 0.02 M |
| 3 | 溶離液 | [HNO ₃] = 1 M |
| 試験時間 [min] | 640、1280 | |
| 分画採取量 [mL] | 3.2 | |
| 流量 [mL/min] | 0.25、0.5 | |
| 線速度 | 0.32、0.64 | |
| 温度 [K] | 298 | |

また、HONTA含浸吸着材を充填したオーバーフロー式重力流カラム試験装置を用いて代表的な核分裂生成物の模擬元素の分離試験を実施し、通常のポンプ通液による分離試験結果と比較することにより重力駆動型抽出クロマトグラフィの成立性について検討を行った。オーバーフロー式重力流カラム試験は、 ϕ 10 \times h 400 mm のオープンカラムを用いポンプ駆動のカラム試験と同条件で HONTA含浸吸着材を充填し、カラム上端から 0.25 mL/min の通液速度となるように各溶液を順次滴下した。なお、試験溶液には Ce(III)、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III)、Ru(III) を含む 0.02 M の HNO₃、洗浄液には 0.02 M HNO₃、溶離液には 1 M HNO₃ を用いた。図 4.2.2.2-2 にオーバーフロー式重力流カラム試験装置の外観写真、表 4.2.2.2-4 にカラム試験の試験条件を示す。



図 4.2.2.2-2 オーバーフロー式重力流カラム試験装置の外観写真

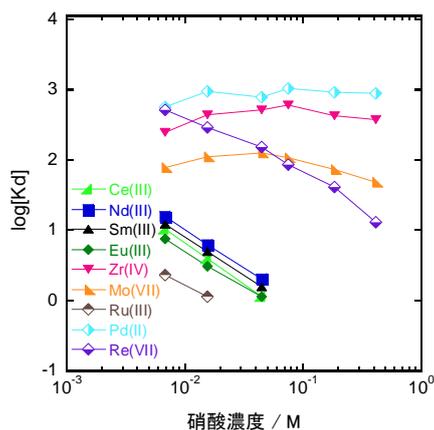
表 4.2.2.2-4 オーバーフロー式重力流カラムの試験条件

| | |
|-------------|---|
| カラム長 [mm] | $\phi 10 \times h 400$ |
| 充填高 [mm] | 124.8 |
| 充填体積 [mL] | 9.8 |
| 対象元素 | Ce(III)、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III)、Ru(III) |
| 1 試験溶液 | [Metal] = 0.1 mM、[HNO ₃] = 0.02 M |
| 2 洗浄液 | [HNO ₃] = 0.02 M |
| 3 溶離液 | [HNO ₃] = 1 M |
| 試験時間 [min] | 1280 |
| 分画採取量 [mL] | 3.2 |
| 流量 [mL/min] | 0.25 |
| 線速度 | 0.32 |
| 温度 [K] | 298 |

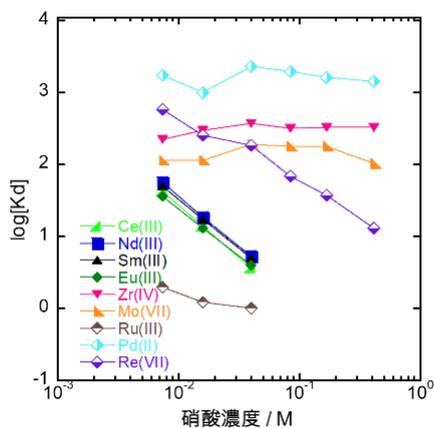
(2) 結果と考察

① TOD2EHNTA 及び HONTA 含浸吸着材の多元素混合溶液の吸着試験結果

図 4.2.2.2-3 に TOD2EHNTA 含浸吸着材及び HONTA 含浸吸着材を対象とした各元素の吸着分配係数の硝酸濃度依存性を示す。TOD2EHNTA 含浸吸着材及び HONTA 含浸吸着材ともに Ln(III) 及び Re(VII) において硝酸濃度の増加に伴い分配係数が減少することが確認された。また、Zr(IV)、Mo(VI) 及び Pd(II) の吸着分配係数は、硝酸濃度によらずいずれの硝酸濃度においても一定の高い吸着分配係数を示すことが確認された。Ru(III) は Ln(III) と同様の吸着挙動を示すが、Ln(III) より低い分配係数を示すことが確認された。また、TOD2EHNTA 含浸吸着材と HONTA 含浸吸着材を比較すると、HONTA 含浸吸着材の方が Ln(III) に対して高い吸着分配係数を示すことが明らかとなった。これにより、HONTA 含浸吸着材を用いることで Ru(III) 等の弱吸着性の FP と Ln(III) を良好に分離できることが示唆された。



(a) TOD2EHNTA

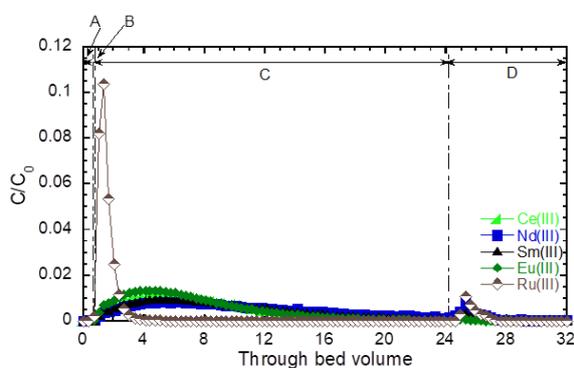


(b) HONTA

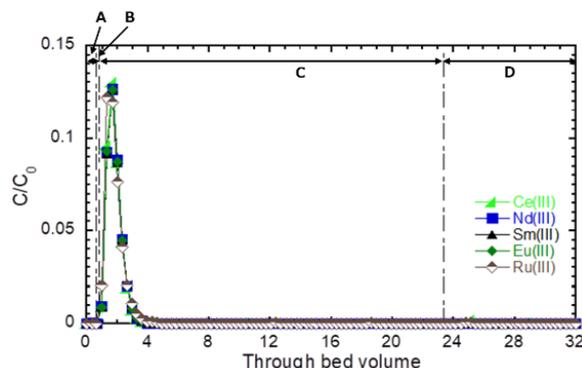
図 4.2.2.2-3 各含浸吸着材に対する分配係数の硝酸濃度依存性

② 多元素混合溶液のカラム吸着・溶離試験結果

図 4.2.2.2-4 に試験溶液の硝酸濃度を 0.02 M 及び 0.2 M とした時の HONTA 含浸吸着材のカラム溶離試験結果をそれぞれ示す。また、表 4.2.2.2-5 にそれぞれの試験溶液の金属イオンの回収率を示す。試験溶液に 0.2 M 硝酸を用いたカラム試験では、いずれの金属イオンも試験溶液通液直後に急峻な溶離ピークが確認された。一方、0.02 M 硝酸を用いた場合は、Ru(III)は 0.2 M 硝酸と同様に急峻な溶離ピークが確認されたが、Ln(III)はブロードな溶離ピークに変化した。これは、図 4.2.2.2-3(b) より、HONTA 含浸吸着材は硝酸濃度の増加に伴い吸着分配係数の低下が顕著であるため、0.2 M 硝酸では Ln(III)はほとんど吸着せず溶離されたと考えられる。このことから、Ln(III)よりも高い吸着分配係数を示す MA(III)とは良好に分離可能であると推察される。また、表 4.2.2.2-5 より、いずれの試験条件においても、全ての金属イオンを全量回収できることが確認された。さらに、0.2 M 硝酸溶液中においても大粒径の SiO₂ 粒子で作製した TOD2EHNTA 含浸吸着材及び HONTA 含浸吸着材からの抽出剤の漏洩は、本試験で用いた TOC 分析装置の検出限界以下 (<30 ppm) であり、含浸した抽出剤の 0.8 % 以下であることが確認された。このことから、何れの抽出剤も安定に保持されていることが確認された。



0.02 M-HNO₃ 0.25 mL/min



0.2 M-HNO₃ 0.25 mL/min

A: 死容積, B: 供給液, C: 洗浄液, D: 溶離液

図 4.2.2.2-4 硝酸濃度変化時における HONTA 含浸吸着材を用いたカラム溶離試験結果

表 4.2.2.2-5 カラム試験（硝酸濃度変化時）における各元素の回収率

| HNO ₃ [M] | Ce(III) [%] | Nd(III) [%] | Sm(III) [%] | Eu(III) [%] | Ru(III) [%] |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 0.02 | 105.5 | 105.1 | 101.2 | 103.7 | 86.9 |
| 0.2 | 108.9 | 106.6 | 105.3 | 107.5 | 113.4 |

図 4.2.2.2-5 に通液速度を変化させた時の HONTA 含浸吸着材のカラム溶離試験結果をそれぞれ示す。また、表 4.2.2.2-6 に各通液速度の各金属イオンの回収率を示す。通液速度を低下させることで Ru(III) と Ln(III) の溶離ピークの重なりが改善された。また、Ln(III) の溶離ピークにおいて通液速度が 0.25 mL/min の方が僅かにピーク分離されていることが観測された。以降のカラム試験では、分離性能が良好な通液速度 0.25 mL/min で試験を行った。また、表 4.2.2.2-6 より、いずれの通液速度においても、全ての金属イオンを全量回収できることが明らかとなった。

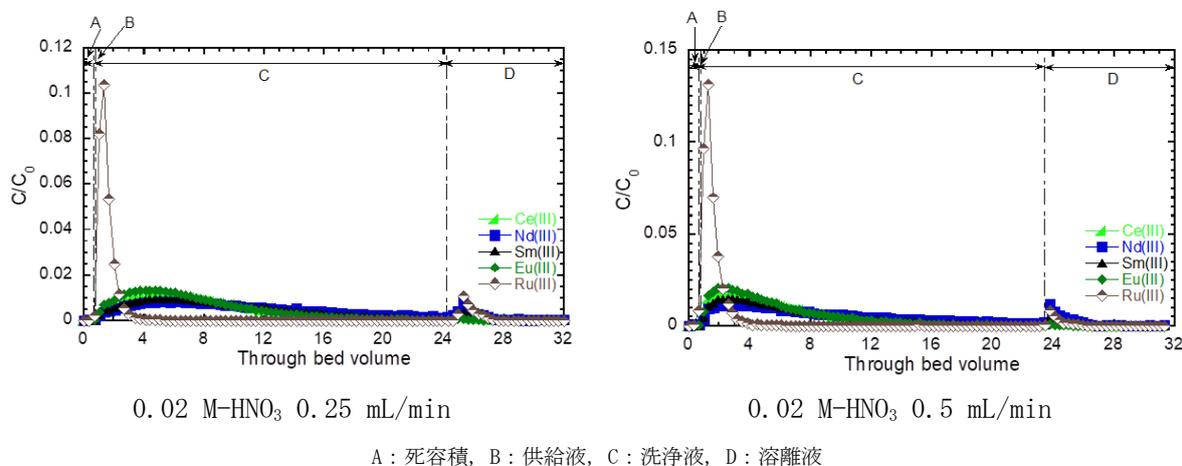


図 4.2.2.2-5 通液速度変化時における HONTA 含浸吸着材を用いたカラム溶離試験結果

表 4.2.2.2-6 カラム試験（通液速度変化時）における各元素の回収率

| 通液速度 [mL/min] | Ce(III) [%] | Nd(III) [%] | Sm(III) [%] | Eu(III) [%] | Ru(III) [%] |
|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 0.25 | 105.5 | 105.1 | 101.2 | 103.7 | 86.9 |
| 0.5 | 116.0 | 114.7 | 106.5 | 111.7 | 109.0 |

図 4.2.2.2-6 に HONTA 含浸吸着材及び TOD2EHNTA 含浸吸着材を用いたカラム溶離試験結果をそれぞれ示す。また、表 4.2.2.2-7 に各含浸吸着材の各金属イオンの回収率を示す。TOD2EHNTA 含浸吸着材は、本試験条件において試験溶液の通液直後に全ての金属イオンの溶離ピークが確認された。また、Ln(III) の溶離ピークはテーリングが確認され、Nd(III) > Sm(III) > Ce(III) = Eu(III) の順であった。これは図 4.2.2.2-3 に示したバッチ試験結果と良好な一致を示した。一方、HONTA 含浸吸着材は、本試験条件において試験溶液の通液直後に Ru(III) の急峻な溶離ピークが観測され、洗浄液の通液とともに Ln(III) のブロードな溶離ピークが確認された。これは図 4.2.2.2-3 に示したように、本試験条件において Ln(III) は HONTA 含浸吸着材に対して高い吸着分配係数を示すため、洗浄液の通液により徐々に吸着バンドが展開され溶離に至ったと考えられる。また、前項に示したように、NTA 含浸吸着材に対する MA(III) の吸着分配係数は Ln(III) よりも高いが、MA(III) + Ln(III) 回収プロセスからの製品溶液の酸濃度条件 (0.1~0.5 M) で通液すると吸着分配係数の低い

TOD2EHNTA 含浸吸着材を用いると Ln(III) と MA(III) が同時に溶離され、分離が困難になると推測される。また、表 4.2.2.2-7 より、HONTA 含浸吸着材は Ru(III) を除く金属イオンを全量回収でき、TOD2EHNTA 含浸吸着材は全ての金属イオンを全量回収できることが明らかとなった。

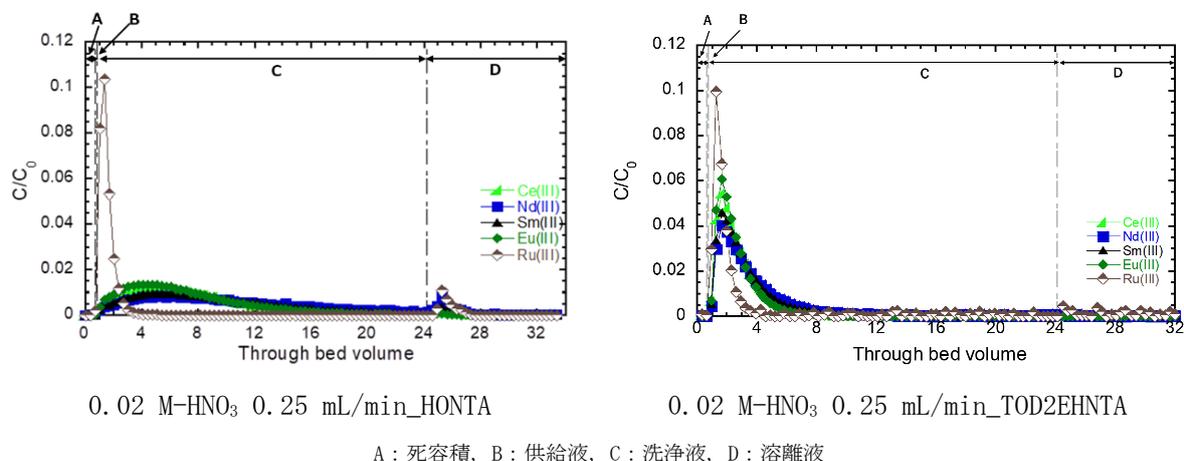


図 4.2.2.2-6 HONTA 含浸吸着材及び TOD2EHNTA 含浸吸着材を用いたカラム溶離試験結果

表 4.2.2.2-7 カラム試験（吸着材変更時）における各元素の回収率

| 吸着材 | Ce(III) [%] | Nd(III) [%] | Sm(III) [%] | Eu(III) [%] | Ru(III) [%] |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| HONTA | 105.5 | 105.1 | 101.2 | 103.7 | 86.9 |
| TOD2EHNTA | 104.9 | 110.6 | 104.8 | 100.8 | 102.9 |

図 4.2.2.2-7 にポンプ流及び重力流によるカラム溶離試験結果をそれぞれ示す。また、表 4.2.2.2-8 に各通液方式による各金属イオンの回収率を示す。ポンプ流と重力流の分離プロファイルはほぼ同様となることが確認された。さらに、各金属イオンの溶離挙動も同様であり、本研究で開発した HONTA 含浸吸着材を用いることで重力流によっても分離を達成できることが示された。また、表 4.2.2.2-8 より、重力流によるカラム分離操作によっても、各金属イオンの回収率はポンプ流と同様に全量回収できることが明らかとなった。本試験結果から、本研究で開発した HONTA 含浸吸着材を用いることで、低圧抽出クロマトグラフィの成立の可能性が示された。

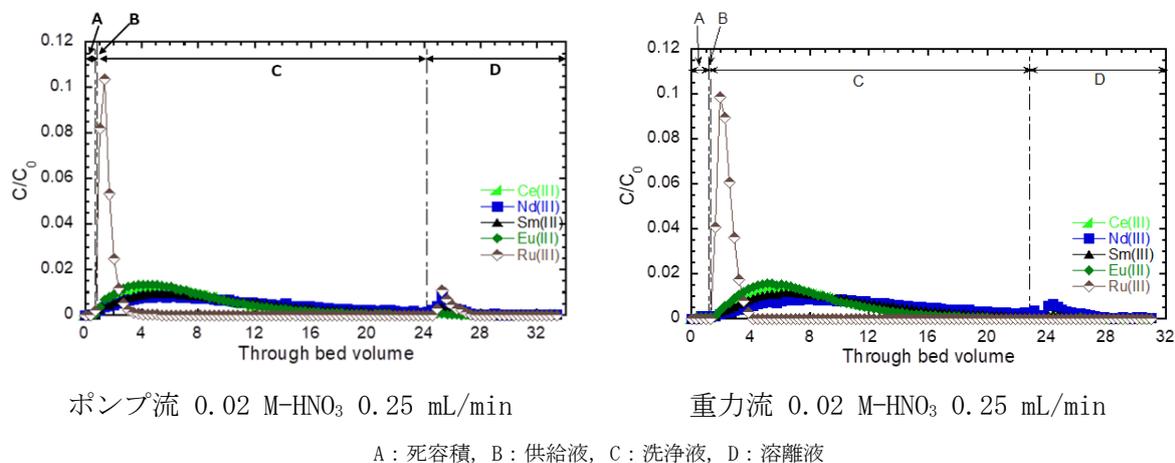


図 4.2.2.2-7 ポンプ駆動及び重力駆動時による HONTA 含浸吸着材を用いたカラム溶離試験結果

表 4.2.2.2-8 カラム試験（ポンプ流及び重力流）における各元素の回収率

| | Ce(III) [%] | Nd(III) [%] | Sm(III) [%] | Eu(III) [%] | Ru(III) [%] |
|------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ポンプ流 | 105.5 | 105.1 | 101.2 | 103.7 | 86.9 |
| 重力流 | 109.2 | 114.1 | 111.5 | 109.9 | 91.4 |

4.2.2.3 まとめ

吸着材への分配係数や抽出剤の溶出挙動等を検討するためのコールド試験及び RI 試験を継続した。模擬 FP 元素及び MA(III)を含んだ硝酸溶液系（多元素系）を対象に、4.2.1 で選定候補となる HONTA 及び TOD2EHNTA を含浸させた吸着材を用いて硝酸濃度等をパラメータとした RI 試験及びコールド試験を実施し、分配係数や抽出剤の溶出特性を取得することでフローシートの設定・評価に資した。

各元素の分配係数は TOD2EHNTA 含浸吸着材に比べて HONTA 含浸吸着材の方がより大きく、いずれの吸着材においても、Mo(VI)は広い硝酸濃度領域において比較的高い分配係数を示す一方、Re(VII)は Ln(III)と同様に硝酸濃度の上昇に伴い分配係数が低下することを確認した。各吸着材からの抽出剤の溶出はいずれも顕著ではないことを確認した。この結果を踏まえ、模擬 FP 元素とともに MA(III)を含む硝酸溶液を用いた RI 試験により各元素の分配係数を取得し、MA(III)と他元素との分配係数の差が最も大きくなる条件を見出すとともに、HONTA 含浸吸着材を用いた重力流でのカラム試験により低圧抽出クロマトグラフィの成立性を確認した。

4.2.3 錯体構造解析

抽出剤構造及び担体構造が吸着材性能に与える影響を評価するため、吸着溶離メカニズムについて錯体構造の観点から考察することを目的とし、IBIL 及び EXAFS を用いた錯体構造解析を実施した。令和 3 年度は、TOD2EHNTA 及び HONTA 抽出剤を含浸させた吸着材に、MA(III)+Ln(III)回収プロセスより得られる溶液を想定し、Ln(III)と他の FP 元素を共存して吸着させた試料を対象に、IBIL 及び EXAFS 測定を実施した。令和 2 年度に引き続き、これまでに得られている結果を踏まえ、Eu(III)-NTA アミド錯体について量子化学計算を行い、錯体の安定性の変化から吸着・溶離メカニズムについて検討を行った。従来型の担体であるゾルゲル法によって調製したシリカ粒子担体ベースの吸着材に加え、令和 3 年度に合成した吸着材担体を用いた吸着材についても併せて評価を行った。

4.2.3.1 IBIL 測定

IBIL はこれまでの実験により、3 MeV に加速した H⁺照射では Eu(III)の発光のみが可視光域に見られることが分かっている。本研究では、Eu(III)単体を吸着させたもの、及び Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II)、Re(VII)を共存にて吸着させたものについて、H⁺ビーム照射によって発生する可視光の分光を行った。また比較のため、それぞれの共存元素が単元系で吸着している試料の分光データも取得した。

(1) 実験

ゾルゲル法を用いて調製した従来品の粒子に HONTA を含浸した吸着材、令和 2 年度に造粒方法

を確立した大粒径 SiO₂ 粒子をベースとした大粒体の HONTA 含浸吸着材について、所定の組成で調製した硝酸水溶液から金属イオンを吸着させた。これらの粒子の IBIL 測定を実施することで、担体構造が IBIL スペクトルに及ぼす影響を調査した。また、大粒径の TOD2EHNTA 含浸吸着材についても金属イオンを吸着させて測定を行うことで、抽出剤構造が分光スペクトルに与える影響を調査した。測定した試料の条件を表 4.2.3.1-1 に示す。

IBIL 測定は、量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所の TAKASAKI ION ACCELERATORS for ADVANCED RADIATION APPLICATION (TIARA) のシングルエンド加速器に設置されたマイクロビームラインの Ion Luminescence Microscopic Imaging and Spectroscopy (ILUMIS) を用いて実施した。試験装置の概略図を図 4.2.3.1-1 に示す。3 MeV に加速した H⁺ を約 1 μm に集光させて大気中に設置した試料に照射し、発光スペクトルをフォトンカウンティングヘッドを導入した UV-Vis 分光器によって測定した。固体試料はカプトン膜に固定する必要があるため、従来型担体については静電的に膜で固定したものを試料とした。令和 3 年度に調製した担体については、1 粒をボンドで膜に固定し、測定を行った。

表 4.2.3.1-1 IBIL 測定を実施した試料の調製条件

| 含浸抽出剤 | 担体 | 吸着元素 | 酸濃度 |
|-----------|-----|--|-------------|
| HONTA | 従来品 | 単元素系：Pd(Ⅱ)、Mo(Ⅵ)、Zr(Ⅳ)、Re(Ⅶ)、Eu(Ⅲ) | 0.1 M |
| | | 多元素系：Zr(Ⅳ)-Eu(Ⅲ)、Mo(Ⅵ)-Eu(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)-Eu(Ⅲ) | 0.1、0.5、1 M |
| | | 多元素系：Re(Ⅶ)-Eu(Ⅲ) | 0.1 M |
| | | 多元素系：Zr(Ⅳ)-Sm(Ⅲ)、Mo(Ⅳ)-Sm(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)-Sm(Ⅲ) | 0.1、0.5、1 M |
| | 大粒径 | 多元素系：Zr(Ⅳ)-Eu(Ⅲ)、Mo(Ⅵ)-Eu(Ⅲ) | 0.1 M |
| TOD2EHNTA | 大粒径 | 単元素系：Eu(Ⅲ) | 0.1 M |
| | | 多元素系：Mo(Ⅵ)-Eu(Ⅲ)、Zr(Ⅳ)-Eu(Ⅲ)、Pd(Ⅱ)-Eu(Ⅲ) | 0.1 M |

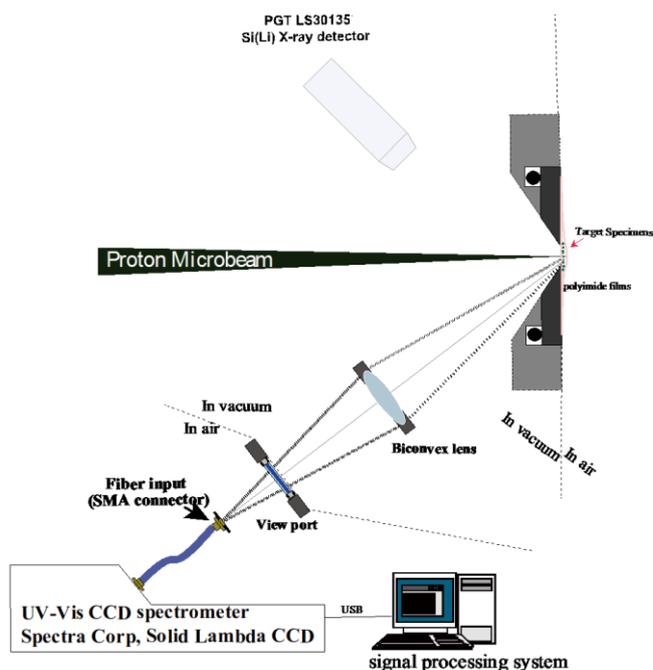


図 4. 2. 3. 1-1 ILUMIS の概略図

(2) 結果及び考察

① 共存元素の影響

従来品担体に HONTA を含浸した吸着材に Eu(III)、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II)、Re(VII) を単元素系にて吸着させた試料について得られた IBIL スペクトルを図 4. 2. 3. 1-2 に示す。ここで、発光強度は Eu(III) の 620 nm の強い発光の強度で規格化した。Eu(III) 以外の元素の発光は確認されなかった。したがって多元素系においてスペクトルの形状が変化した場合、共存元素の影響によって Eu(III) の発光挙動が変化したこと起因すると考えられる。観察された発光は Eu(III) の $4f^6$ 電子に起因する発光であり、発光波長とエネルギー準位の関係は図 4. 2. 3. 1-3 に示す通りである。各発光の特徴は下記に示す通りである⁽¹³⁾。

$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$: 構造とはほぼ無関係

$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$: 配位子に敏感、Eu が対称中心にいる時に発光しない

$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$: 禁制遷移 (特定の条件下で発光)

$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$: いくつかの対称性 (C_n , D_n) を持つ時に発光

$^5D_0 \rightarrow ^7F_5, ^7F_6$: 分光器依存性が強く、有用な情報は得られ難い

図 4. 2. 3. 1-2 で各試料に共通で観察された 590、617、700 nm 付近の発光はそれぞれ $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 遷移に由来すると帰属された。700 nm 付近のバンド状の発光が構造との相関があることから、以下では本遷移の変化に着目して議論を進める。

多元素系の発光では、酸濃度の上昇とともに発光強度が低下し、Eu(III) の吸着量が低下していることが確認できた。従来品の HONTA 吸着材における、多元素系の試料の発光スペクトルを図 4. 2. 3. 1-4 に示す。ここで最も発光強度の大きい、酸濃度 0.1 M のもののみ示した。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 遷移のスペクトルについて、Eu 単元素系のものには 690 と 700 nm に 2 つのピークがあり、700 nm の強度の方が強いと言える。一方で、Mo(VI) または Zr(IV) が共存した系については、690 nm のピークの方が顕著に強くなり、Pd 共存系では 690 と 700 nm のピークの強度がほぼ等しくなった。Re(VII) 共存系は単元素とほぼ同じ形状のスペクトルが得られた。共存物質の違いによって、スペクトル

形状に顕著な差異が見られ、Eu(III)周りの配位子の対称性が変化していることが示唆される。共存元素の影響としては、Eu(III)と共存している元素とでNTAアミドや硝酸イオンを共有することで、Eu(III)単元素系から錯体構造が変化している可能性が考えられる。

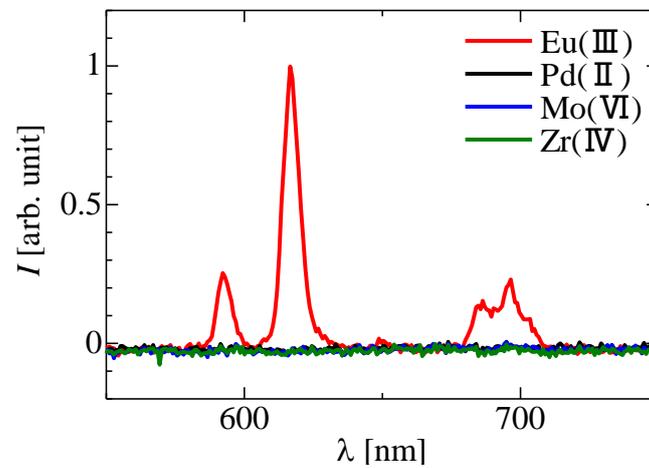


図 4.2.3.1-2 従来品 HONTA 含浸吸着材における単元素系の発光

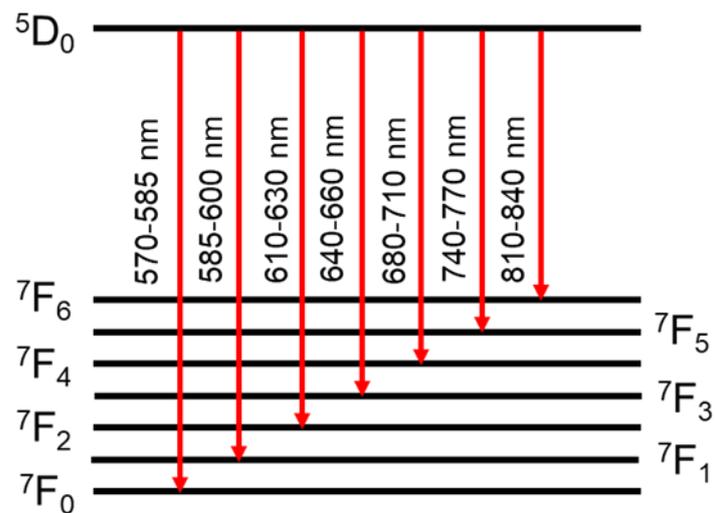


図 4.2.3.1-3 Eu(III) (4f⁶)のエネルギー準位図

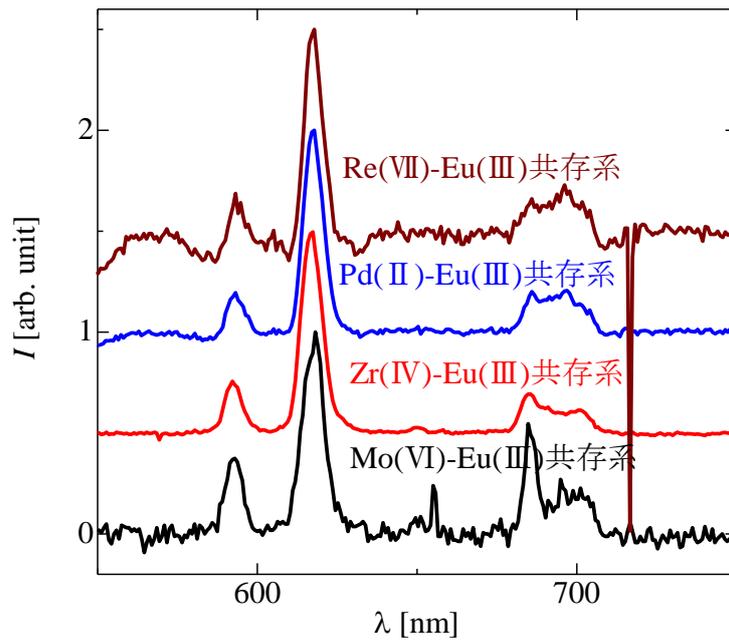


図 4.2.3.1-4 従来品 HONTA 含浸吸着材における多元素系の発光

② 担体構造の影響

従来品担体及び大粒径担体の HONTA 含浸吸着材について得られた、Zr(IV)-Eu(III) 共存系及び Mo(VI)-Eu(III) 共存系の IBIL スペクトルを図 4.2.3.1-5 に示す。大粒径吸着材の Mo(VI)-Eu(III) 系では、全体的に発光が弱くなり、Eu(III) 固有の発光の内 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 及び $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ 遷移の発光は不明瞭となった。これは Mo(VI) 共存系における Eu(III) 吸着量が小さいことが原因であると考えられる。一方 Zr(IV)-Eu(III) 系では大粒径吸着材についても質の良いスペクトルが得られ、両吸着材でスペクトル形状に顕著な差異がないことが確認できた。Zr(IV) 共存系のスペクトルを見る限り、IBIL スペクトルへの担体構造の影響は大きくないと考えられる。

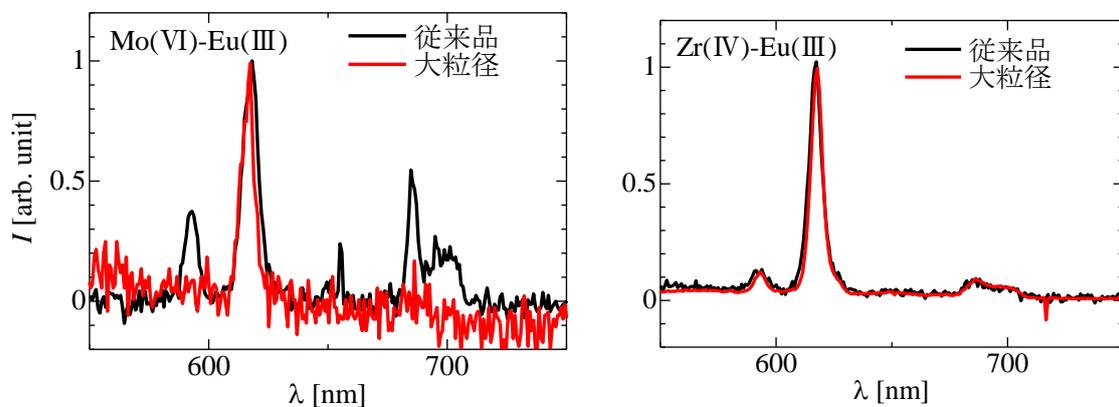


図 4.2.3.1-5 HONTA 含浸吸着材について得られた PIXE スペクトル

③ 抽出剤構造の影響

大粒径の担体に HONTA または TOD2EHNTA を含浸した吸着材における、Mo(VI)-Eu(III) 及び Zr(IV)-

Eu(III) 共存系の IBIL スペクトルを図 4. 2. 3. 1-6 に示す。Mo(VI)-Eu(III)系、Zr(IV)-Eu(III)系ともに、発光強度の違いはあるものの、抽出剤構造の IBIL スペクトル形状への依存性は確認されなかった。今回検討した範囲において、NTA アミド抽出剤の側鎖構造は発光特性に影響を与えないと考えられる。

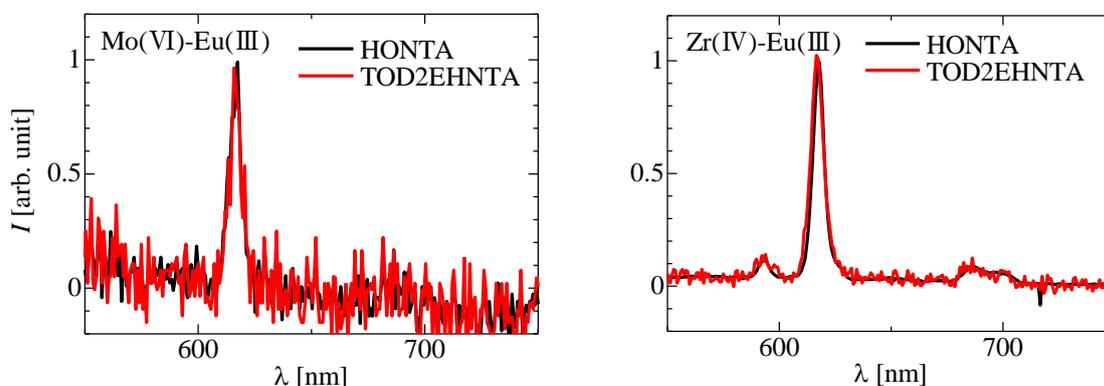


図 4. 2. 3. 1-6 大粒径担体で得られた Mo(VI)-Eu(III) 及び Zr(IV)-Eu(III) 共存系の IBIL スペクトル

4. 2. 3. 2 EXAFS 測定 (再委託先：東京都市大学)

(1) 実験

吸着材として、従来品担体に HONTA を含浸させた吸着材 (以下、従来品 HONTA 含浸吸着材と表記。)、及び大粒径担体に HONTA あるいは TOD2EHNTA を含浸させた吸着材 (以下、それぞれ大粒径 HONTA 含浸吸着材及び大粒径 TOD2EHNTA 含浸吸着材と表記。) を用いた。Ln(III) 吸着試料として、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III) 及び Y(III) をそれぞれ、あるいは Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II)、Re(VII) とを共存させた試料を作製した。各金属イオンを計 20 mM 含有する硝酸水溶液 (0.1、0.5、1 M) について、固液比 1:10 で 3 時間振とうしたものを、遠心分離器にかけ、固相部分を風乾したものを粉砕した。試料の調製条件を表 4. 2. 3. 2-1 に示す。

Ln(III) 及び Re(VII) の L_3 吸収端、並びに Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II) の K 吸収端を用いた測定においては、透過法または蛍光法で、ポリ袋にそのまま粉末状試料を入れて測定した。実験は高エネルギー加速器研究機構の BL27B ビームライン、及び AichiSR の BL11S2 ビームラインにて実施した。Ln(III) の K 吸収端を用いた測定では、Ln(III) と Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II) を共存させた試料をポリエチレン製の光学セルあるいは 9 mL 入りのポリ容器に入れたまま、透過法にて測定した。実験は SPring-8 の BL22XU ビームラインにて実施した。解析には FEFF8.0 コード計算により位相シフトと後方散乱因子を計算した値を使用して、WinXASver3.0 により各種構造パラメータを導いた。

(2) 結果と考察

① Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II)、Re(VII) を含めた単元系相互の構造比較

図 4. 2. 3. 2-1 に、従来品 HONTA 含浸吸着材の硝酸濃度 0.1 M 条件下にて各元素を単独で吸着させた場合の動径構造関数を示す。Ln(III) に関しては、Ln(III)-O 第一近傍の距離を示すピークが Nd(III)、Sm(III)、Eu(III)、Y(III) となるに従い短距離側にシフトしており、典型的なランタノイド

収縮の特徴が認められる。Ln(III)以外の共存元素は、それらのどれもが金属—Oの第一近傍との距離を示すピークが希土類最短のY(III)の場合よりもさらに短くなり、Pd(II)、Zr(IV)、Re(VII)、Mo(VI)の順で短くなっていることが分かる。

表 4.2.3.2-2 にフィッティングによって得られた各種元素の単元系の構造パラメータをまとめて示す。Ln(III)-Oの距離、並びに、金属-Oの距離の各元素同士の大小関係は動径構造関数による傾向と同様であり、それらはそれぞれの金属イオンの大きさの大小関係とはMo(VI)を除いて同様であったため、Mo(VI)以外は希土類と同様の配位構造を持って吸着しているものと推察される。Ln(III)の周りのOの配位数はNd(III)、Sm(III)、Eu(III)、Y(III)と距離が短くなるに従い配位数も小さくなり、さらに短距離側に配位するZr(IV)、Re(VII)、Pd(II)の配位数はさらに小さくなっている。Mo(VI)に関しては、EXAFS振動が小さく、フィッティングの精度が上がらなかったため、Mo(VI)周りの構造パラメータに関する定量的な議論からは除外することとした。各元素の構造パラメータの硝酸濃度依存性については、希土類については硝酸濃度が増加すると配位数が減少傾向にあり、これは吸着率の減少と傾向がリンクしている。一方、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II)は吸着率の硝酸濃度依存性が小さく、構造の酸濃度依存性も小さかった。

② 共存元素による影響

図 4.2.3.2-2 に硝酸濃度 0.1 M の溶液で振とうした従来品 HONTA 含浸吸着材に吸着されたLn(III) (Nd(III)、Sm(III)、Eu(III)) の動径構造関数を示す。図 4.2.3.2-3 に、Ln(III)以外の金属元素に着目した場合の動径構造関数を示す。Ln(III)が多く吸着される条件である 0.1 M のデータに関してフィッティング解析を実施した。表 4.2.3.2-3 に、得られた構造パラメータを示す。

単元系と共存系の構造パラメータの比較のため、図 4.2.3.2-4 に、各種金属と最近接酸素との間の距離を示す。Ln(III)-Oの距離はZr(IV)、Pd(II)が共存してもそれほど変化がないが、Mo(VI)が共存する場合は短縮している傾向が見える。これによりモリブデン酸イオンがLn(III)と配位子との間の距離を短縮させる効果があることが分かる。一方、Zr(IV)、Pd(II)の場合Ln(III)を共存させても距離にほとんど変化がない。これにより、イオン半径の小さいZr(IV)やPd(II)は、よりHONTAに近い位置に配位し、Ln(III)の吸着を阻害していることが考えられる。

図 4.2.3.2-5 に、各種金属近傍の酸素の配位数を示す。Ln(III)近傍の酸素配位数は単元系に比べて希土類毎のばらつきが大きくなっており、議論することは困難である。Eu(III)の場合はL₃でも共存系の測定ができ、配位数に変化がないことが窺われる。一方Zr(IV)、Pd(II)の方は希土類共存により、配位数の低下が認められる。

以上より、Ln(III)近傍の構造は、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II)共存により、距離、配位数にさほど変化を受けないが、Zr(IV)、Pd(II)近傍の構造はLn(III)共存により、配位数が低下する傾向にある。これは、これら金属イオン間で硝酸イオンを共有し、かつイオンとしての価数の小さいZr(IV)、Pd(II)に対して、価数の大きいLn(III)側に硝酸イオンが引き付けられることでZr(IV)、Pd(II)の配位数が低下したものと推察される。

図 4.2.3.2-6 は複数元素の共存下にて元素を吸着させた吸着材を 0.1 M 硝酸にて洗浄した前後の構造関数を、表 4.2.3.2-4 に、それらの構造関数より得た構造パラメータをそれぞれ示す。Zr共存の場合は、Eu(III)が溶離されたためZr(IV)の周りの酸素配位数は増加し、Zr(IV)単独の場合の構造パラメータに近づく一方、Re(VII)の場合は、Eu(III)が溶離されずに残ったためRe(VII)周囲

の構造の変化は小さかった。このように Zr (IV) のような元素が共存すると、本来 Ln (III) が吸着するためのサイトを塞ぐこととなり、除去しないまま次の処理を行うと吸着性能が低下してしまうことが想定される。したがって、カラムの再利用の観点からは、1 サイクルの運転で吸着した Zr 等を溶離するための洗浄工程の追加が必要であることが示唆される。

③ 粒径による影響及び溶媒との比較

図 4.2.3.2-7 に粒径依存評価のため Re (VII) を使用した比較図を示す。担体が大粒径化することで吸着量の絶対値が低下するため、得られた構造関数も曖昧なものとなり、ブロードになっている。かろうじて 0.1 M の場合はピークが 1 つになっているが、ブロードになっていて、これは吸着量が小さくフィッティングにおける局所構造における揺らぎの大きさにつながっている。

図 4.2.3.2-8 に、大粒径 TOD2EHNTA 吸着材に吸着させた各金属元素の動径構造関数を示す。抽出剤や担体に依存して吸着率が低下しており定量的な比較が困難であるが、令和 2 年度同様、担体の局所構造への影響は顕著ではないと考えられる。一方で、抽出剤構造の変化については、図 4.2.2.2-3 に示すように抽出能の違いが顕著であり、動径構造関数に影響が見られた。

ドデカン溶媒に溶解した HONTA 抽出剤で 0.1 M の硝酸溶液から抽出した錯体の構造パラメータを表 4.2.3.2-5 に示す。吸着材系と比較すると、希土類の場合は配位数が溶媒になると減少し、Pd や Zr は溶媒中ではむしろ増加している。2 つの系で希土類と Zr 等の元素で錯体の構造が相違していることを示唆している。

表 4.2.3.2-1 各種 NTA アミド吸着材の振とう条件

| 吸着材 | 従来品 HONTA 含浸吸着材 | | | | | | 大粒径 HONTA 含浸吸着材 | | 大粒径 TOD2EHNTA 含浸吸着材 | |
|-----------|--|--|----------------------------------|--|---|---|-----------------|---|---|--|
| | 単元/共存 | 単元 | 共存 | | | | 単元 | 共存 | 単元 | 共存 |
| 元素 | Nd(III) Sm(III) Eu(III) Y(III) Zr(IV) Mo(VI) Pd(II) Re(VII) | Zr(IV)-Nd(III) Zr(IV)-Sm(III) Zr(IV)-Eu(III) Mo(VI)-Nd(III) Mo(VI)-Sm(III) Mo(VI)-Eu(III) | Zr(IV)-Eu(III) Mo(VI)-Eu(III) | Zr(IV)-Nd(III) Zr(IV)-Sm(III) Mo(VI)-Nd(III) Mo(VI)-Eu(III) | Pd(II)-Nd(III) Pd(II)-Sm(III) Eu(III) | Re(VII)-Nd(III) Re(VII)-Sm(III) Eu(III) | Re(VII) | Zr(IV)-Nd(III) Zr(IV)-Sm(III) Eu(III) Mo(VI)-Nd(III) Mo(VI)-Sm(III) Mo(VI)-Eu(III) | Nd(III) Sm(III) Eu(III) Zr(IV) Mo(VI) Pd(II) | Zr(IV)-Nd(III) Zr(IV)-Sm(III) Zr(IV)-Eu(III) Mo(VI)-Nd(III) Mo(VI)-Sm(III) Mo(VI)-Eu(III) Pd(II)-Nd(III) Pd(II)-Sm(III) Pd(II)-Eu(III) |
| 金属濃度 (mM) | 20 | 10-10 | 5-15、15-5 | 5-15、15-5 | 10-10 | 20 | 10-10 | 20 | 10-10 | |
| 固液比 | 1:10 | | | | | | | | | |
| 振盪時間 (h) | 3 | | | | | | | | | |
| 硝酸濃度 (M) | 1、0.5、0.1 | | | 0.1 | | | | | | |

黄色ハッチングは未測定

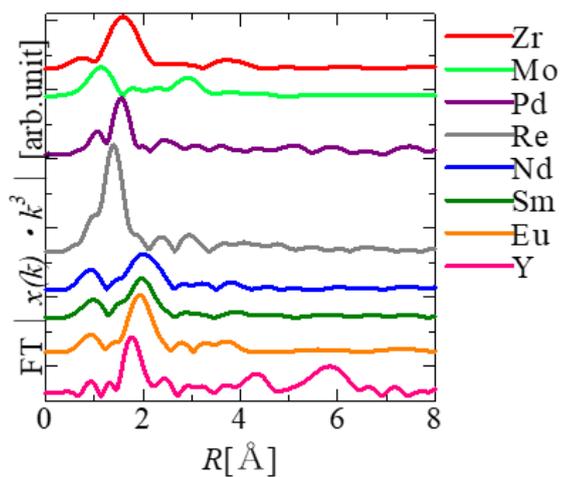


図 4.2.3.2-1 各元素単独溶液により振とうした場合の動径構造関数 (従来品 HONTA 含浸吸着材)

表 4. 2. 3. 2-2 従来品 HONTA 含浸吸着材の単元系における構造パラメータ

| 元素 | 硝酸濃度 | 配位数 | 原子間距離 (Å) | Residual | sigma ² | E0 shift |
|---------|------|------|--------------|----------|--------------------|----------|
| Zr(IV) | 0.1 | 4.89 | 2.21 | 3.943 | 0.007 | 1.726 |
| | 0.5 | 4.36 | 2.21 | 0.388 | 0.003 | -2.152 |
| | 1 | 4.05 | 2.21 | 2.526 | 0.003 | -2.063 |
| Mo(VI) | 0.1 | 1.44 | 1.85 | 6.102 | 0.017 | 5.622 |
| | 0.5 | 2.36 | 1.99 | 10.913 | 0.030 | 22.267 |
| | 1 | 5.97 | 1.99 | 12.755 | 0.048 | 22.842 |
| Mo(VI)* | 0.1 | 4.19 | 1.90 | 5.082 | 0.001 | -74.994 |
| | 0.5 | 3.82 | 1.87 | 5.099 | 0.001 | -82.593 |
| | 1 | 4.12 | 1.94 | 5.314 | 0.001 | -61.185 |
| Re(VII) | 0.1 | 6.07 | 1.92 | 12.794 | -0.003 | -17.937 |
| | 0.5 | 6.14 | 1.87 | 12.647 | -0.008 | -24.899 |
| | 1 | 6.23 | 1.87 | 16.315 | -0.005 | -26.399 |
| Pd(II) | 0.1 | 1.47 | 1.66 | 5.595 | 0.016 | 40.493 |
| | 0.5 | 3.57 | 1.99 | 4.848 | 0.008 | 1.669 |
| | 1 | 3.58 | 1.99 | 6.705 | 0.010 | 0.584 |
| Sm(III) | 0.1 | 8.76 | 2.48 | 2.567 | 0.013 | 3.576 |
| | 0.5 | 7.21 | 2.47 | 2.346 | 0.014 | 2.653 |
| | 1 | 6.13 | 2.46 | 5.046 | 0.007 | 1.869 |
| Nd(III) | 0.1 | 9.81 | 2.52 | 4.480 | 0.014 | 4.322 |
| | 0.5 | 6.17 | 2.50 | 6.765 | 0.008 | 3.533 |
| | 1 | 6.08 | 2.56 | 5.526 | 0.012 | 6.042 |
| Eu(III) | 0.1 | 8.37 | 2.43 | 1.764 | 0.011 | 4.226 |
| | 0.5 | 6.37 | 2.37 | 19.036 | 0.005 | -0.963 |
| | 1 | 6.05 | 2.45 | 2.103 | 0.011 | 4.219 |
| Y(III) | 0.1 | 5.96 | 2.38 | 3.641 | 0.008 | -0.158 |
| | 0.5 | 5.99 | 2.36 | 2.411 | 0.007 | -2.919 |
| | 1 | 5.97 | 2.36 | 6.035 | -2.335 | -2.335 |

Mo(VI)はモリブデン酸アンモニウム、Mo(VI)*はモリブデン酸ナトリウムを原料として振とうした場合

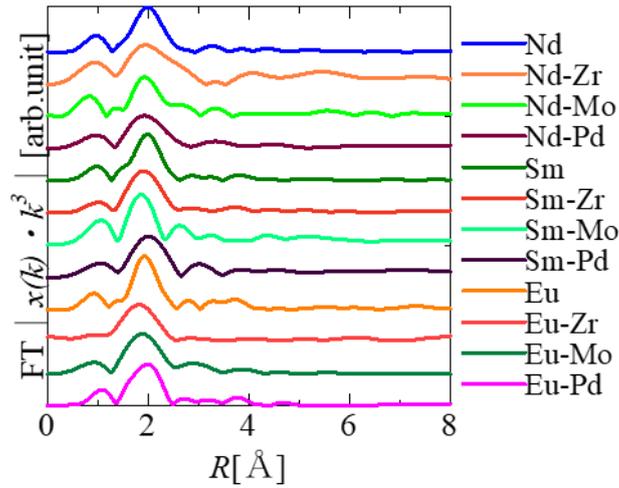


図 4.2.3.2-2 Nd(III)、Sm(III)、Eu(III) 近傍に着目した動径構造関数の比較

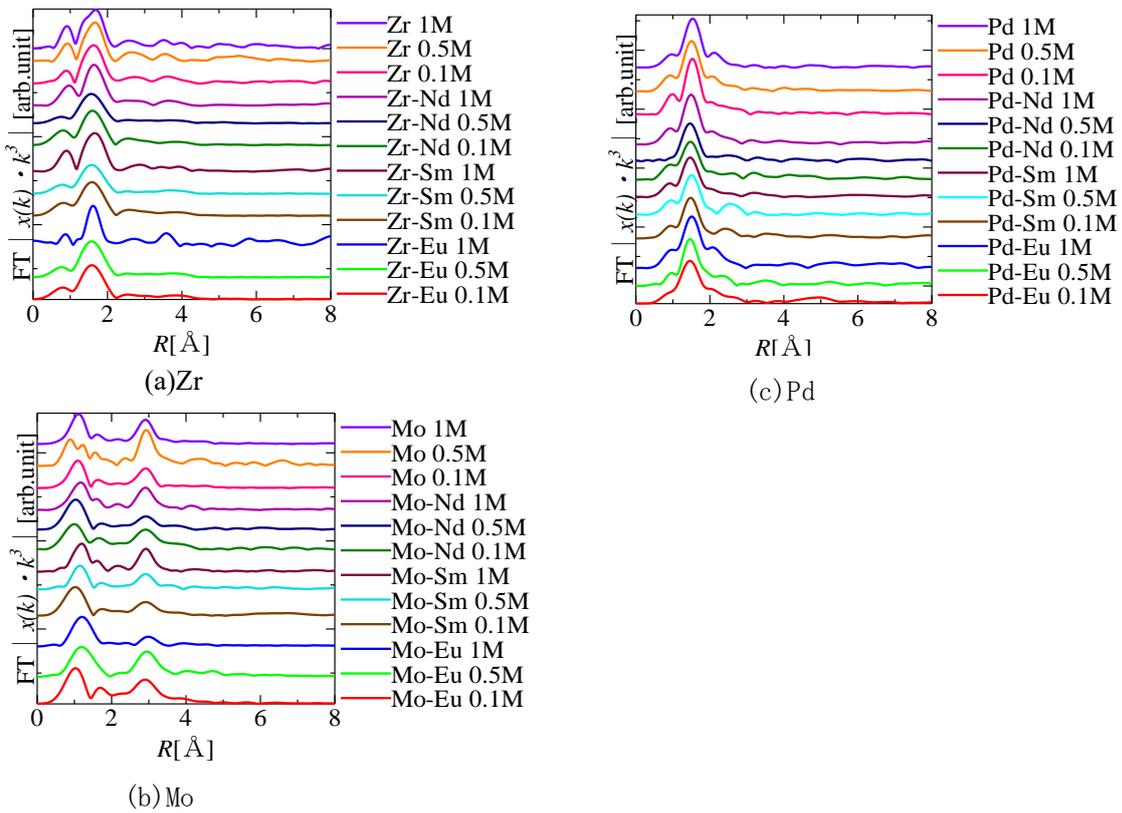


図 4.2.3.2-3 Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II) 近傍に着目した動径構造関数の比較

表 4. 2. 3. 2-3 従来品 HONTA 含浸吸着材の共存系における構造パラメータ

| 試料 | 解析元素 | 硝酸濃度 | 配位数 | 原子間距離 (Å) | Residual | sigma ² | E0 shift |
|--------------------|---------|------|-------|--------------|----------|--------------------|----------|
| Zr(IV)- Nd(III) | Zr(IV) | 0.1 | 3.76 | 2.21 | 2.111 | 0.002 | 1.442 |
| | Nd(III) | 0.1 | 13.33 | 2.56 | 9.561 | 0.040 | 4.257 |
| Zr(IV)- Sm(III) | Zr(IV) | 0.1 | 4.23 | 2.20 | 1.456 | 0.004 | 0.812 |
| | Sm(III) | 0.1 | 2.79 | 2.44 | 14.570 | 0.017 | -0.539 |
| Zr(IV)- Eu(III) | Zr(IV) | 0.1 | 4.36 | 2.20 | 0.525 | 0.004 | 0.378 |
| | Eu(III) | 0.1 | 6.36 | 2.46 | 2.379 | 0.008 | 6.147 |
| Mo(VI)- Nd(III) | Mo(VI) | 0.1 | 1.70 | 1.98 | 6.554 | 0.016 | 15.193 |
| | Nd(III) | 0.1 | 4.08 | 2.40 | 4.665 | 0.004 | -0.462 |
| Mo(VI)- Sm(III) | Mo(VI) | 0.1 | 2.39 | 2.09 | 13.551 | 0.094 | 19.893 |
| | Sm(III) | 0.1 | 3.96 | 2.40 | 5.109 | 0.003 | -0.155 |
| Mo(VI)- Eu(III) | Mo(VI) | 0.1 | 1.51 | 1.75 | 7.770 | 0.001 | -12.566 |
| | Eu(III) | 0.1 | 9.95 | 2.43 | 2.222 | 0.017 | 3.257 |
| Mo(VI)- Nd(III) | Mo(VI) | 0.1 | 3.45 | 1.91 | 4.24 | 0.001 | -72.28 |
| | Nd(III) | 0.1 | 6.09 | 2.48 | 9.77 | 0.001 | 3.80 |
| Mo(VI)- Sm(III) | Mo(VI) | 0.1 | 3.47 | 1.88 | 6.66 | 0.001 | -81.69 |
| | Sm(III) | 0.1 | 5.22 | 2.46 | 9.87 | 0.001 | 2.71 |
| Mo(VI)- Eu(III) | Mo(VI) | 0.1 | 4.05 | 1.88 | 4.46 | 0.001 | -81.14 |
| | Eu(III) | 0.1 | 4.67 | 2.43 | 9.79 | 0.001 | 4.09 |
| Pd(II)- Nd(III) | Pd(II) | 0.1 | 3.33 | 1.97 | 6.045 | 0.010 | -0.565 |
| | Nd(III) | 0.1 | 9.20 | 2.50 | 4.264 | 0.017 | 3.204 |
| Pd(II)- Sm(III) | Pd(II) | 0.1 | 3.26 | 1.97 | 5.731 | 0.009 | -2.224 |
| | Sm(III) | 0.1 | 5.29 | 2.51 | 1.619 | 0.011 | 5.676 |
| Pd(II)- Eu(III) | Pd(II) | 0.1 | 3.73 | 1.99 | 4.632 | 0.008 | -1.544 |
| | Eu(III) | 0.1 | 9.13 | 2.44 | 3.266 | 0.017 | 4.048 |

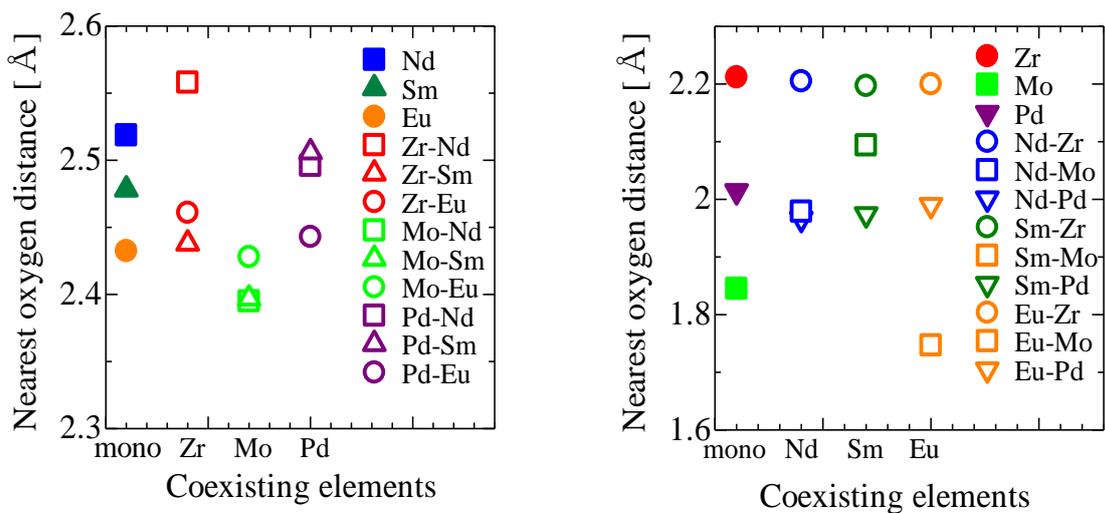


図 4.2.3.2-4 Ln(III)-O (左)、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II)-O (右) の距離の比較

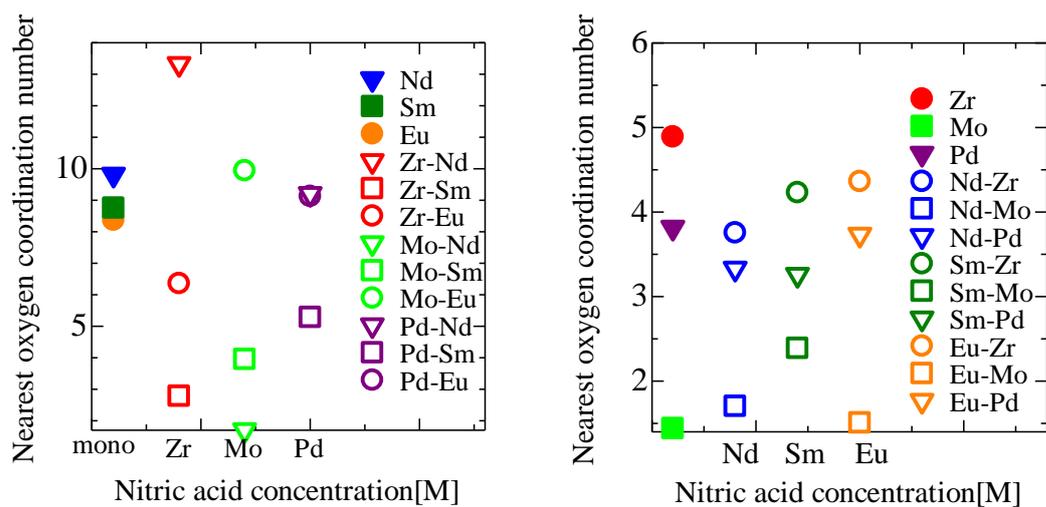


図 4.2.3.2-5 Ln(III) 近傍 (左)、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II) 近傍 (右) の酸素の配位数の比較

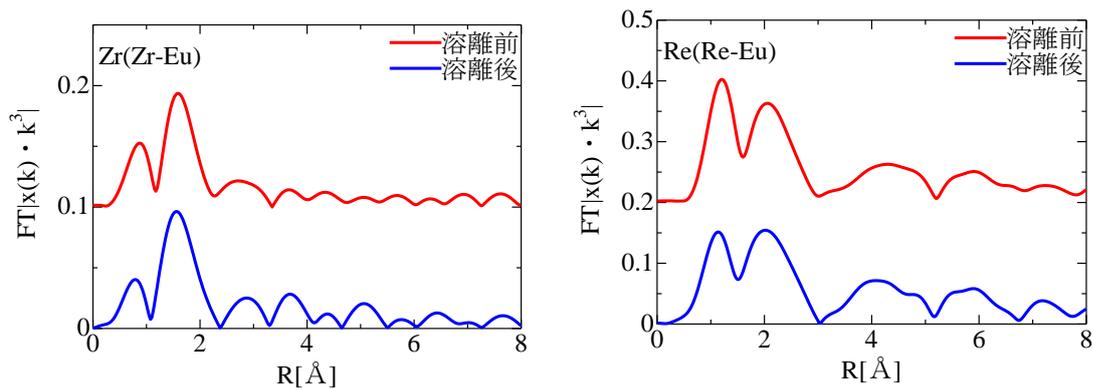


図 4.2.3.2-6 溶離前後の構造関数 (左 : Zr、右 : Re)

表 4.2.3.2-4 溶離前後の構造関数より得られた構造パラメータ

| 元素 | 溶離 | 配位数 | 原子間距離 | σ^2 | E0 shift | Residual |
|----------|----|------|-------|------------|----------|----------|
| Zr (IV) | 前 | 4.36 | 2.20 | 0.004 | 0.38 | 0.52 |
| | 後 | 4.84 | 2.18 | | -0.78 | 16.45 |
| Re (VII) | 前 | 6.21 | 2.09 | 0.008 | 39.87 | 41.89 |
| | 後 | 5.89 | 2.15 | | 49.98 | 35.45 |

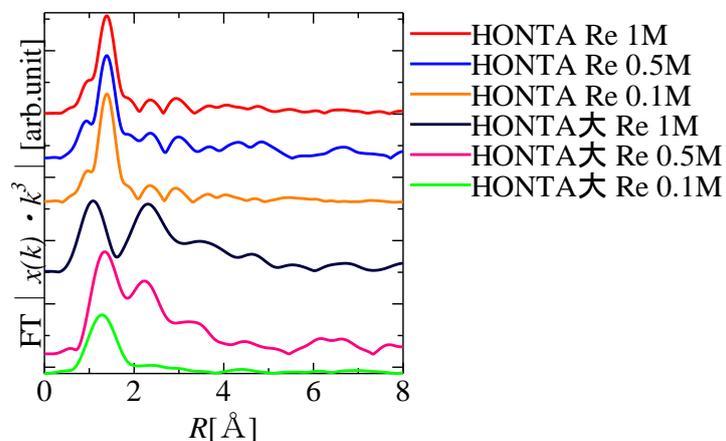


図 4.2.3.2-7 従来品 HONTA 含浸吸着材及び大粒径 HONTA 含浸吸着材に吸着させた Re の動径構造関数

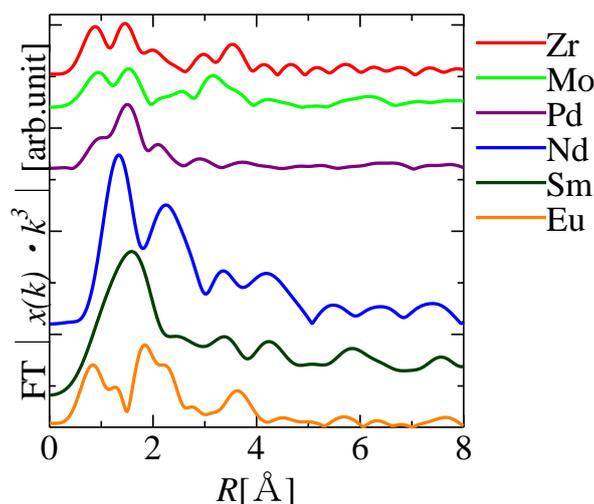


図 4.2.3.2-8 大粒径 TOD2EHNTA 含浸吸着材に吸着させた各種金属の動径構造関数

表 4.2.3.2-5 ドデカン溶媒中の HONTA 錯体の構造パラメータ

| 元素 | 配位数 | 原子間距離 | σ^2 | E0 shift |
|---------|------|-------|------------|----------|
| Eu(III) | 7.57 | 2.31 | 0.001 | 15.62 |
| Nd(III) | 6.25 | 2.38 | 0.006 | -2.14 |
| Pd(II) | 5.60 | 2.02 | 0.006 | -0.53 |
| Y(III) | 6.19 | 2.37 | 0.003 | -9.03 |
| Zr(IV) | 5.91 | 2.21 | 0.004 | 2.04 |

4.2.3.3 IBIL 及び EXAFS の結果を踏まえた評価

IBIL の結果では共存元素の影響によって錯体における Eu(III) 周りの対称性が変化することが示唆されており、EXAFS の結果では種々の条件の変化によって Ln(III) の最近接配位数に変化が見られることが分かった。これらの結果を総合的に判断し、構造モデルを提示するため、量子化学計算による構造最適化及び IBIL シミュレーションを実施した。

(1) 計算手法

本計算では簡単のため、NTA アミド分子の側鎖をメチル基にしたものを用い、Eu(III) イオン 1 粒子の周辺に NTA アミド 2 分子、硝酸イオン 3 分子が配位した系を想定した。ここで、NTA アミド 2 分子は、溶媒抽出系のスロープ解析によると、酸濃度が低い環境での配位条件に相当する。令和 2 年度は、NTA アミドを 1 分子とした酸濃度が高い環境での配位構造を計算した。令和 3 年度に実施する計算との比較により、吸着条件及び溶離条件に近い環境での発光挙動の比較ができることとなる。

まず量子化学計算の計算コストを削減するため、分子力学計算ソフトである CONFLEX を用いて配座探索を実施した。ここで得られた安定構造を入力として、Gaussian による量子化学計算を用いた構造最適化を実施し、得られた構造に対して励起状態の構造最適化計算を実施した。基底状態と励起状態について振動計算を行い、発光スペクトルを求めた。ここで、基底関数として Eu(III)

には SDD を、その他の元素には 6-31G(d) を用い、汎関数に ω B97XD を用いた DFT 計算を実施した。

(2) 結果及び考察

計算に用いたモノアミド分子及び構造最適化計算の初期構造を図 4.2.3.3-1 に示す。側鎖をメチル基とした NTA アミド 2 分子を、Eu(III) 周りに 3 座で配位させたものを初期構造とした。本初期構造の周辺に、3 つの硝酸イオンを配置して構造最適化計算を実施した。

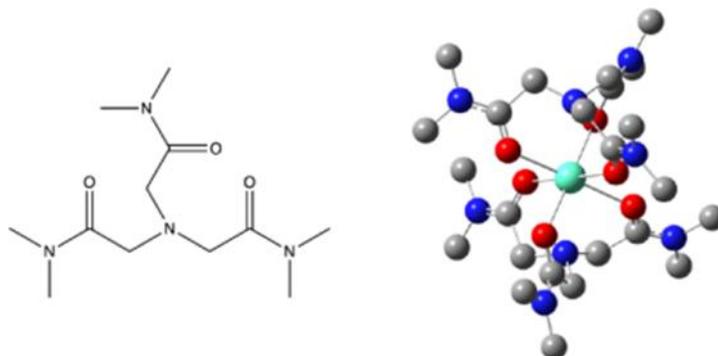


図 4.2.3.3-1 計算に用いたモノアミド分子及び構造最適化計算の初期構造

(左)モノアミド、(右)構造最適化計算の初期構造

右図中の元素は、水色:Eu、赤:O、青:N、灰色:Cに対応しており、水素は省略している。

量子化学計算によって最適化した構造を図 4.2.3.3-2 に示す。硝酸イオンの位置や配向の異なる 3 種類の錯体構造でエネルギーが極小となったため、これらが安定なものとして考えられた。これらは、Eu(III) の近接として存在する硝酸イオンの個数が変化しており、2 分子の NTA アミドは 3 座で配位子した状態は変わらず、Eu(III) 周りの酸素原子の配位数は左から 7、8、9 配位であった。図中の赤い点線で囲まれた部分が Eu(III) の近傍に配位する硝酸イオンであり、青い点線で囲まれた部分は Eu(III) から離れた場所に位置する硝酸イオンである。最もエネルギーが低いのは図中左に示した 7 配位構造のものであり、3 つの硝酸イオンのうち 1 つだけが Eu(III) の近傍に存在している。Eu 近傍の硝酸イオン数が増える毎にエネルギーが増加し、図中中央の 8 配位のは 0.44 kcal/mol だけ 7 配位構造のものよりもエネルギーが高く、図中右の 9 配位構造のものは 4.8 kcal/mol さらにエネルギーが高くなった。各安定構造に対して励起状態を計算し、IBIL スペクトルを計算した。

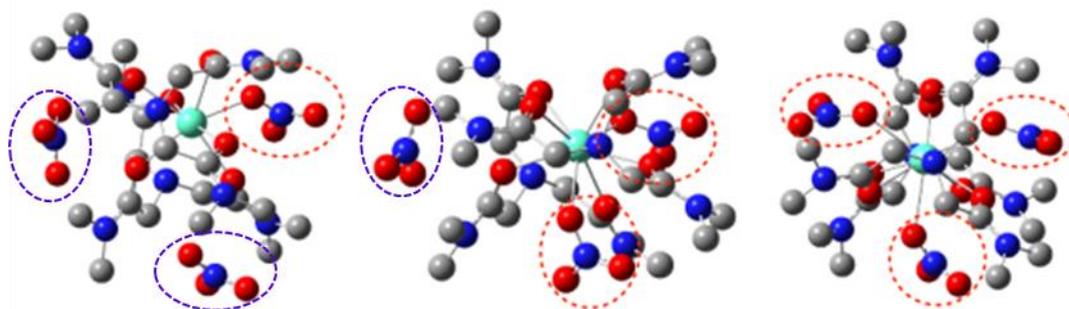


図 4.2.3.3-2 Gaussian により最適化した錯体構造

(左)7 配位、(中央)8 配位、(右)9 配位

上記最適構造について求めた励起状態からは、IBIL で観測された領域に発光スペクトルは確認されなかった。これは基底状態と励起状態とのエネルギー差が小さいことによると考えられ、今回想定した構造からの発光は確認できないと言える。令和 2 年度に NTA アミド 1 分子の系で発光スペクトルが計算されていたことを考慮すると、IBIL 実験によって観測されていたスペクトルは、NTA アミド 2 分子が配位したのではなく、NTA アミド 1 分子が配位したものに起因すると考えられる。これは溶媒抽出系において、比較的高い酸濃度域において示唆されている配位構造と同じと考えられ、逆抽出条件に近いことから、溶離しやすい環境にあると考えられる。これは、吸着材中における NTA アミドの自由度が小さく、2 分子が配位し難いことに起因していると推察される。これらの結果より、NTA アミド含浸吸着材を用いた分離では、酸濃度の変化によって錯体構造が変化するものではないと言える。したがって、カラム分離においては、硝酸濃度の切替による明確な吸脱着は難しく、元素間でのわずかな錯体安定性の差を利用したクロマト展開による分離が必要となることが示唆される。

令和 2 年度に計算によって得られた、NTA アミド 1 分子の最適化構造及び発光スペクトルを図 4.2.3.3-3 及び図 4.2.3.3-4 に示す。NTA アミド 1 分子が 3 座で Eu(III) に配位し、3 つの硝酸イオンが 2 座で配位しているものが 9 配位、そのうち 1 つの硝酸イオンが 1 座となっているものが 8 配位である。実験で注目している約 700 nm の発光スペクトルは、8 配位から 9 配位となることで短波長側にシフトしている。当該計算において NTA アミドの側鎖が短く、また溶媒和等の効果を取り入れていないため、波長の絶対値は実験とは異なるが、実験で観測された Eu の IBIL スペクトルの変化は、8 配位と 9 配位のバランスの変化であると考えられる。Ln(III) と他の FP 元素との共存系では、価数やイオンサイズの異なるイオンが硝酸イオンを共有しながら NTA アミドと錯形成することで、EXAFS で見られた局所構造の変化が現れると考えられる。硝酸イオンの共有によって、Eu(III) 周りの硝酸イオンの配向が変わり、IBIL の変化に繋がっていると推察される。Mo 共存系では顕著に短波長側のピーク強度が増加しており、9 配位構造が増えていることが示唆される。Mo 共存化における Eu の EXAFS では、単元素系と比較して Eu 周りの配位数が顕著に増加しており、上記の IBIL の解釈と一致すると言える。Zr、Pd 共存系については、Eu 周りの配位数が 6 配位まで低下しており、昨年度検討したものとは異なる構造に起因した発光である可能性がある。配位数から考慮すると、Eu 周りの NTA アミドからの酸素原子の配位数が 3 であるため、3 つの硝酸イオンからの酸素原子の寄与がそれぞれ 1 つとなった構造を取っているものと考えられる。この構造は安定構造として計算されたものには含まれていないため、錯体としてのエネルギーが高く、単体としては不安定であるが Zr や Pd が存在することで安定となっている可能性が考えられる。

以上の結果、IBIL と XAFS 及び量子化学計算を組み合わせた評価により、Eu 周りの錯体構造のモデル化を行い、共存元素が Eu 周りの錯体構造に与える影響を評価することができたと考えられる。Eu(III)-NTA アミド錯体構造の観点から、NTA アミドに親和性を示す 3 価金属の分離は、硝酸濃度の切替による吸脱着よりはむしろ同じ酸濃度の水溶液を供給することによる展開による分離が有効であると言える。また、共存元素が存在することで、Eu 周りの硝酸イオンの配向が変化し、錯体のエネルギーが変化するが、吸着溶離性能の結果より、プロセスに大きな影響を与えるものではないと考えられる。

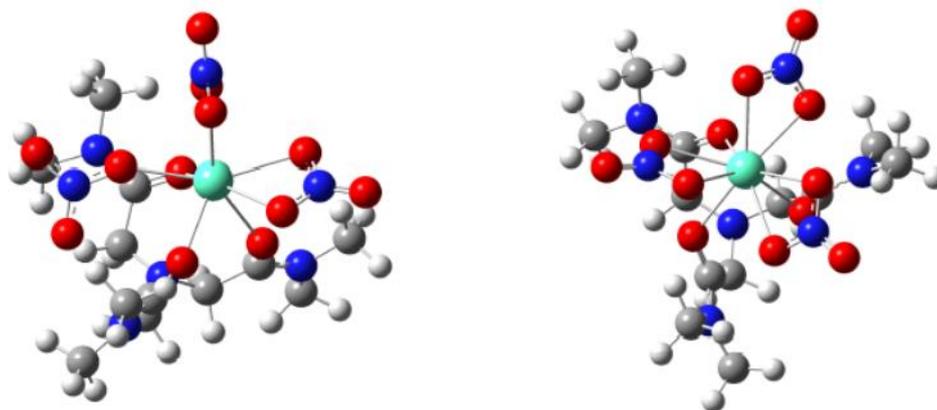


図 4.2.3.3-3 NTA アミド 1 分子の系で得られた最適化構造
(左)8 配位、(右)9 配位

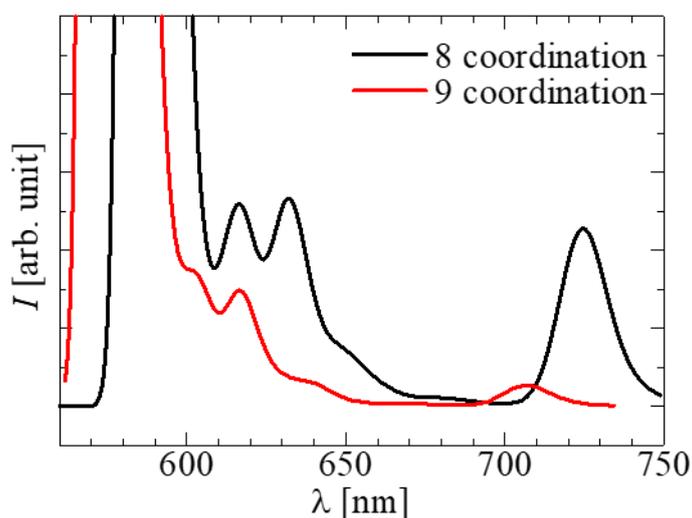


図 4.2.3.3-4 NTA アミド 1 分子の系で算出した IBIL スペクトル

4.2.3.4 まとめ

3.2.2 で検討・合成した抽出剤を含浸させた吸着材を含む各種 NTA アミド含浸吸着材に、Ln(III) を含む硝酸溶液 (多元素系) から Ln(III) を吸着させた試料を対象に、IBIL 及び EXAFS 測定を実施し、量子化学計算と組み合わせることで Ln(III) 周りの配位子の対称性に関する評価等を行った。IBIL 測定においては共存元素の影響により ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ 遷移の形状に影響を与えることが分かった。EXAFS 測定においては、共存元素が錯体構造に与える影響を評価するとともに、Mo や Zr の逐次溶離の必要性を示した。量子化学計算では、IBIL のスペクトルの変化と EXAFS による構造解析の結果をもとに、Eu 周りの錯体構造の変化のモデルを示すことができた。NTA アミド含浸吸着材を用いた 3 価金属の分離は、カラムによる展開が有効であることを示唆するとともに、共存元素の影響は顕著ではないが、カラムの繰り返し利用による Zr の蓄積等によって 3 価金属の吸着を阻害する恐れのあることが分かった。これらの結果から、MA 分離フローシートは 4.2.5 の結果より、フィード液及び展開液の適切な酸濃度を決定することで設定可能であるが、1 サイクルのカ

ラム操作終了後にカラム洗浄工程を追加する必要があると言える。

参考文献

- (13) K. Binnemans, C. G-Walrand, “A simple model for crystal field splittings of the 7F1 and 5D1 energy levels of Eu³⁺”, Chem. Phys. Lett., Vol. 245, pp. 75-78 (1995).

4.2.4 吸着・溶離速度評価

4.2.4.1 バッチ試験（再委託先：芝浦工業大学）

(1) 実験

吸着・溶離速度試験には、4.2.2.2 で合成した TOD2EHNTA 含浸吸着材及び HONTA 含浸吸着材を用いた。吸着速度試験の実験方法及び準備した器材は 4.2.2.2 と同様である。また、図 4.2.2.2-3 の硝酸濃度依存性試験結果より、最も高い分配係数を示した硝酸濃度において各元素を含浸吸着材に吸着した。試験条件を表 4.2.4.1-1 に示す。

溶離速度試験の実験方法を次に示す。まず、吸着速度試験と同様の手順で含浸吸着材に各元素を吸着した。振とう時間は 24 時間とした。吸着材は純水を用いて洗浄し、恒温槽にて所定時間乾燥させた。その後、容積 13.5 mL のガラススクリー管瓶に各元素を吸着した吸着材と 0.01 M 及び 0.05 M に調製した硝酸水溶液を 1~24 時間振とうした。振とう後、吸着材と試験溶液を固液分離し、水相中の元素濃度を測定した。試験前後の水相中の元素濃度から溶離率を算出し、TOD2EHNTA 含浸吸着材の溶離性能評価指数とした。(式 4.2.4.1-1) に吸着率、(式 4.2.4.1-2) に溶離率の算出式を示す。試験条件を表 4.2.4.1-2 に示す。

$$\text{吸着率 [\%]} = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100 \quad (\text{式 4.2.4.1-1})$$

$$\text{溶離率 [\%]} = \frac{C_E}{C_0 - C_s} \times 100 \quad (\text{式 4.2.4.1-2})$$

C は金属イオン [mM]、添字の 0 は吸着前、s は吸着後、E は溶離後をそれぞれ意味する。なお、水相中の元素濃度の測定方法は、4.2.2.2 と同様に行った。

表 4.2.4.1-1 吸着速度試験条件

| 抽出剤 | TOD2EHNTA | HONTA |
|-------------|--|-------|
| 対象元素 | Zr(IV)、Mo(VI)、Ru(III)、Pd(II)、Re(VII)、Ce(III)、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III) | |
| 金属濃度 [mM] | 0.1 | |
| 硝酸濃度 [M] | 0.01、0.5 | |
| 含浸率 [wt %] | 5 | |
| 固液比 | 1 : 10 | |
| 振とう時間 [min] | 60~1480 | |
| 温度 [K] | 298 | |
| 振とう条件 | 速度 : 160 r/min、幅 : 40 mm | |

表 4. 2. 4. 1-2 溶離速度試験条件

| 抽出剤 | TOD2EHNTA | HONTA |
|------------|--|-------|
| 対象元素 | Zr(IV)、Mo(VI)、Ru(III)、Pd(II)、Re(VII)、Ce(III)、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III) | |
| 金属濃度 [mM] | 0.1 | |
| 硝酸濃度 [M] | 0.01、0.5 | |
| 溶離液濃度 [M] | 0.05、0.5 | |
| 含浸率 [wt %] | 5 | |
| 固液比 | 1 : 10 | |
| 振とう時間 [分] | 60~1480 | |
| 温度 [K] | 298 | |
| 振とう条件 | 速度 : 160 r/min、幅 : 40 mm | |

(2) 結果と考察

図 4. 2. 4. 1-1 及び図 4. 2. 4. 1-2 に、TOD2EHNTA 含浸吸着材に対する各金属イオンの吸着率と溶離率の経時変化をそれぞれ示す。図 4. 2. 4. 1-1 の吸着試験結果より、TOD2EHNTA 含浸吸着材はいずれの硝酸濃度、金属イオンにおいても 1 時間以内に吸着平衡に達し、速やかに吸着されることが確認された。また、24 時間後においても吸着した金属イオンの脱離や抽出剤の剥離等に伴う吸着分配係数の低下は確認されなかった。

図 4. 2. 4. 1-2 の溶離試験結果より、TOD2EHNTA 含浸吸着材に吸着した Ln(III) は、0.05 M 及び 0.5 M 硝酸溶液により速やかに溶離された。この時の溶離率は、約 70~80 %であった。Ru(III) は 0.05 M 及び 0.5 M 硝酸溶液により速やかに溶離され、溶離率は約 50 %であった。Re(VII) は 0.05 M 硝酸では溶離されず、0.5 M 硝酸において迅速に溶離し、約 40 %の溶離率を示した。また、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II) は、0.05 M 及び 0.5 M 硝酸溶液では溶離されなかった。

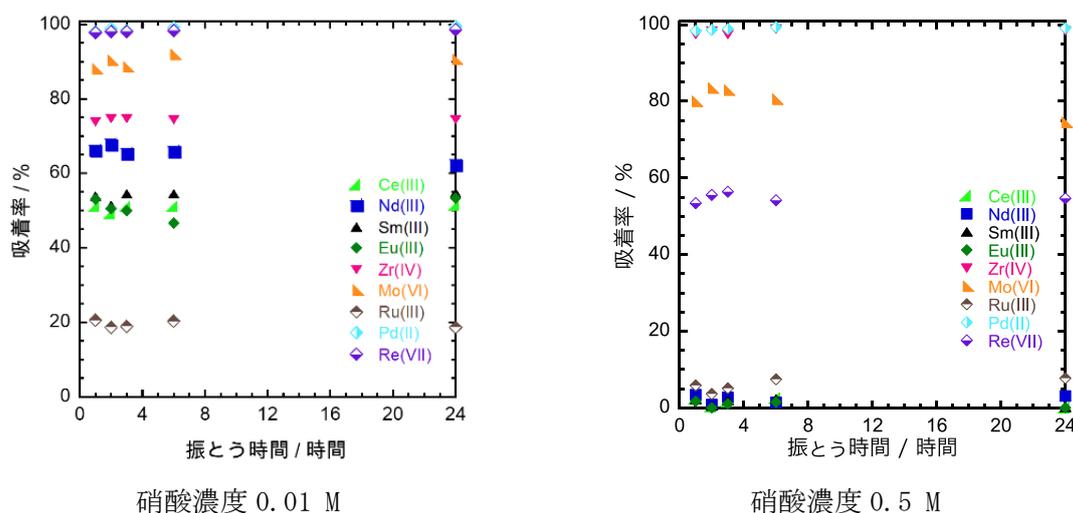


図 4. 2. 4. 1-1 TOD2EHNTA 含浸吸着材の各元素に対する吸着率の経時変化

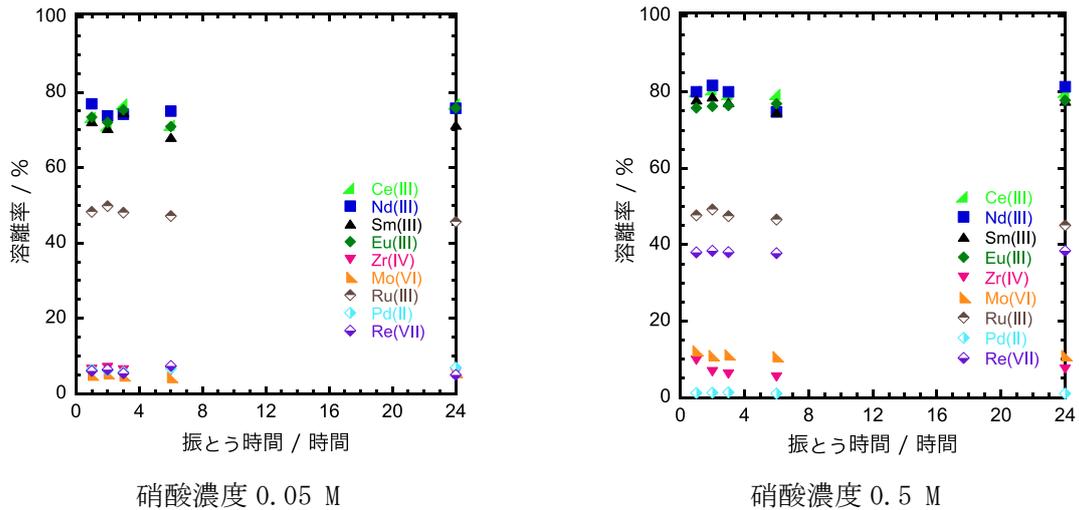


図 4.2.4.1-2 TOD2EHNTA 含浸吸着材の各元素に対する溶離率の経時変化

図 4.2.4.1-3 及び図 4.2.4.1-4 に HONTA 含浸吸着材に対する各金属イオンの吸着率と溶離率の経時変化をそれぞれ示す。図 4.2.4.1-3 の吸着試験結果より、HONTA 含浸吸着材はいずれの硝酸濃度、金属イオンにおいても 1 時間以内に吸着平衡に達し、速やかに吸着されることが確認された。また、24 時間後においても吸着した金属イオンの脱離や抽出剤の剥離等に伴う吸着分配係数の低下は確認されなかった。

図 4.2.4.1-4 の溶離試験結果より、HONTA 含浸吸着材に吸着した Ln(III) は、0.05 M 及び 0.5 M 硝酸溶液により速やかに溶離され、0.05 M 硝酸では約 70~90 %、0.5 M では約 90~100 % 回収された。Re(VII) は 0.05 M 硝酸では溶離されず、0.5 M 硝酸において迅速に溶離し、約 60 % の溶離率を示した。また、Zr(IV)、Mo(VI)、Ru(III)、Pd(II) は、0.05 M 及び 0.5 M 硝酸溶液では溶離されなかった。

これらの試験結果より、吸着された金属イオンの回収においては、HONTA 含浸吸着材の方が優れていることが示された。さらに、本研究で開発した大粒径の SiO₂-P 粒子を用いた TOD2EHNTA 含浸吸着材、HONTA 含浸吸着材ともに吸着・溶離速度に優れることが明らかとなった。

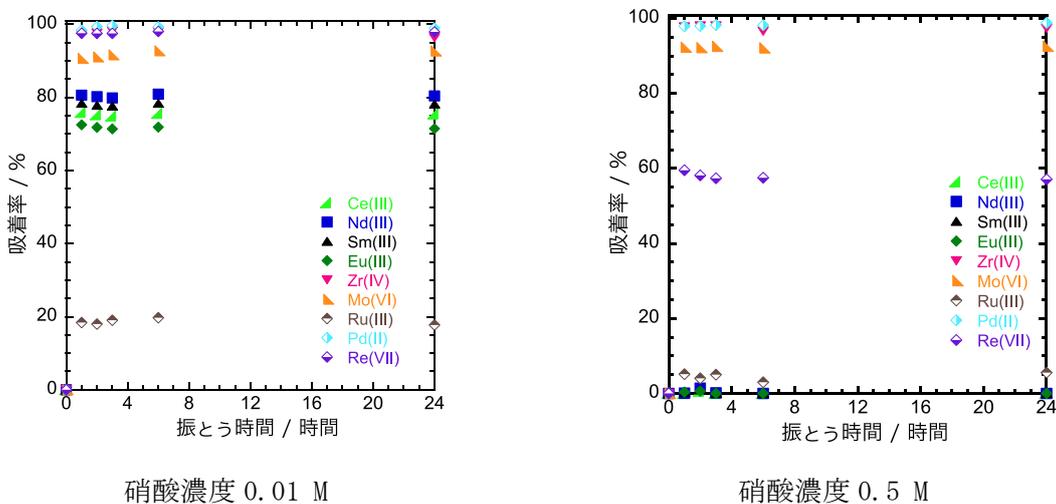
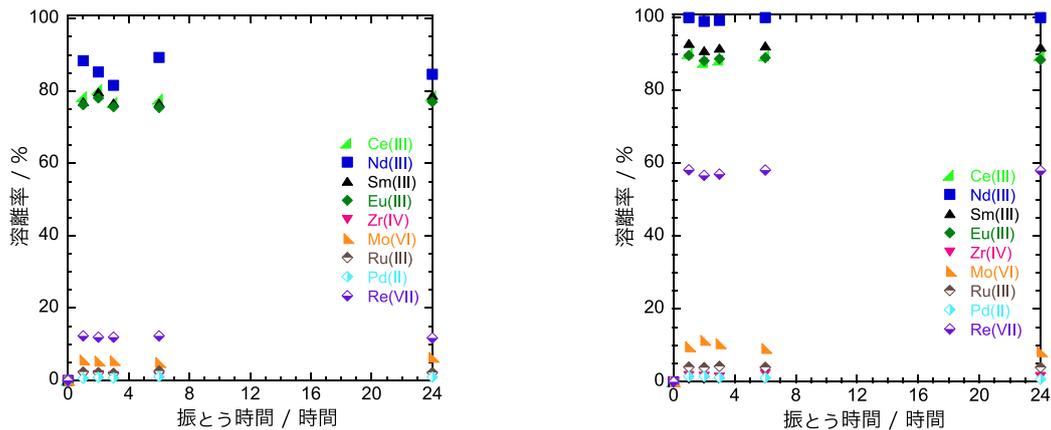


図 4.2.4.1-3 HONTA 含浸吸着材の各元素に対する吸着率の経時変化



硝酸濃度 0.05 M

硝酸濃度 0.5 M

図 4.2.4.1-4 HONTA 含浸吸着材の各元素に対する溶離率の経時変化

4.2.4.2 顕微分光試験（再委託先：筑波大学）

(1) 実験

本顕微分光試験では、ガラスセル中にガラススールで固定した単一 NTA アミド含浸吸着材粒子を導入し、Eu(III)等を含む硝酸溶液をペリスタポンプでフローさせ（流速：0.06 mL/s）、単一粒子の蛍光強度変化を測定した。Eu の測定は 532 nm、Sm の測定は 496 nm の半導体レーザーを用いて行った。測定法の詳細は既に報告した通りである⁽¹¹⁾。単元素測定では 1 mM の Eu(III) で顕微分光試験を行った。多元素測定ではそれぞれ 1 mM の Zr(IV)、Ru(III)、Ce(III)、Nd(III)、Sm(III)、Eu(III) を用いてバッチ試験での分配平衡時の水相の濃度で測定を行い（表 4.2.4.2-1）、顕微分光試験では、水相の濃度はほとんど変化しないため、この濃度で測定を行った。硝酸イオン濃度の調製は NaNO₃ を添加することで行った。測定は、4.2.1 で選定した HONTA を大粒径の SiO₂-P 粒子に含浸させた HONTA 含浸吸着材を対象に実施した。

表 4.2.4.2-1 HONTA 含浸吸着材の多元素系評価試験条件

| | A | B | C |
|---------------------------|-------|-------|-------|
| [Zr] _{aq} (mM) | 0.042 | 0.028 | 0.015 |
| [Ru] _{aq} (mM) | 0.888 | 0.892 | 0.725 |
| [Ce] _{aq} (mM) | 0.772 | 0.820 | 0.769 |
| [Nd] _{aq} (mM) | 0.638 | 0.686 | 0.625 |
| [Sm] _{aq} (mM) | 0.730 | 0.770 | 0.697 |
| [Eu] _{aq} (mM) | 0.782 | 0.814 | 0.738 |
| [HNO ₃] (mM) | 1 | 10 | 1 |
| [NaNO ₃] (mM) | 0 | 0 | 91.3 |
| 計[NO ₃] (mM) | 12.5 | 22.0 | 103 |

(2) HONTA 含浸吸着材の物質移動係数

単元素系の Eu(III)、多元素系の Eu(III)の結果を図 4.2.4.2-1～図 4.2.4.2-6 に示す。物質移動係数は次の式を用いて初速度から算出した⁽¹¹⁾。

$$(1 - \varepsilon_p)V \frac{dC_p}{dt} = A_p(k_f C_w - k_b C_p) \quad (\text{式 4.2.4.2-1})$$

k_f は吸着における物質移動係数、 k_b は溶離における物質移動係数で、 ε_p は多孔率、 C_p は粒子相濃度、 V は粒子相体積、 A_p は比表面積、 C_w は水相濃度を表す。初速度から求めた単元素系と多元素系での Eu(III)の物質移動係数は同程度であった(図 4.2.4.2-7～図 4.2.4.2-10)。しかし、多元素系では、吸着材中の Eu(III)濃度が増加後、減少する挙動が観測された。これは、速度論的に吸着材中で Eu(III)錯体を生成後、他の金属イオンに交換される過程が観測されているものと考えられる。

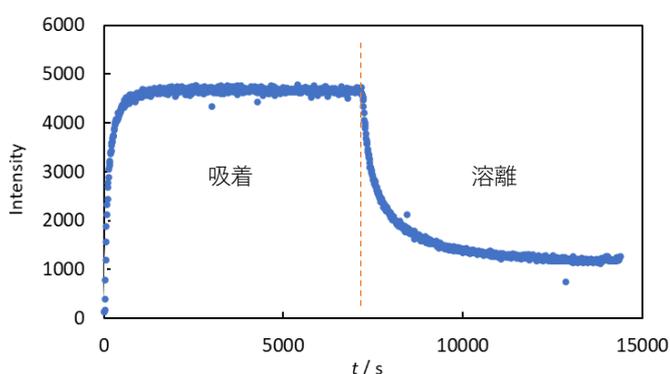


図 4.2.4.2-1 HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO₃ (1 mM) の単元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化

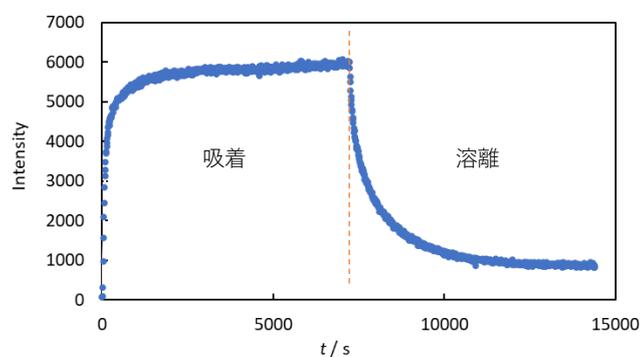


図 4.2.4.2-2 HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO₃ (10 mM) の単元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化

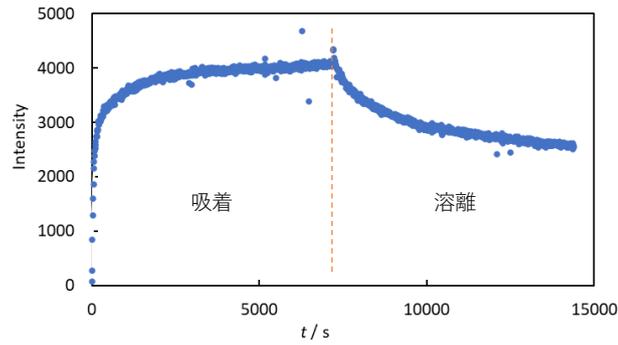


図 4. 2. 4. 2-3 HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO₃ (1 mM) -NaNO₃ (103 mM) の単元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化

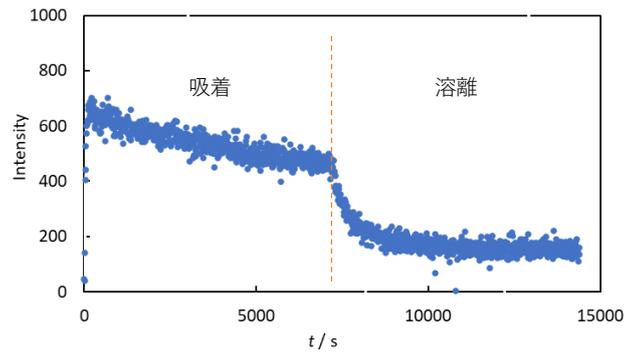


図 4. 2. 4. 2-4 HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO₃ (1 mM) の多元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化

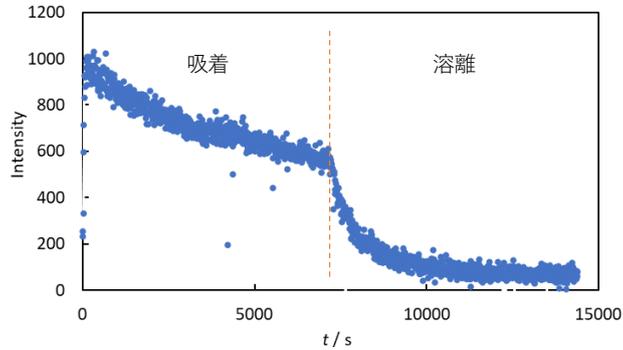


図 4. 2. 4. 2-5 HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO₃ (10 mM) の多元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化

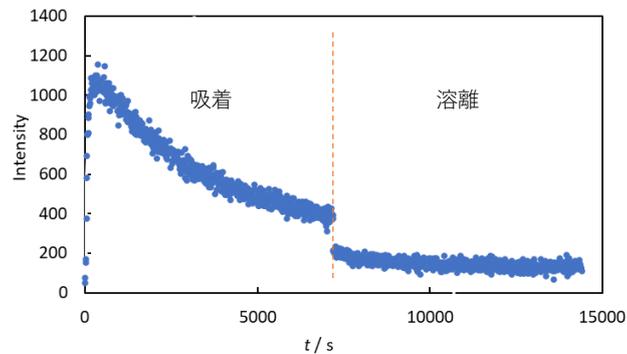


図 4. 2. 4. 2-6 HONTA 含浸吸着材/Eu(III)-HNO₃ (1 mM) -NaNO₃ (103 mM) の多元素吸着系及び溶離系における Eu(III) 錯体蛍光強度の経時変化

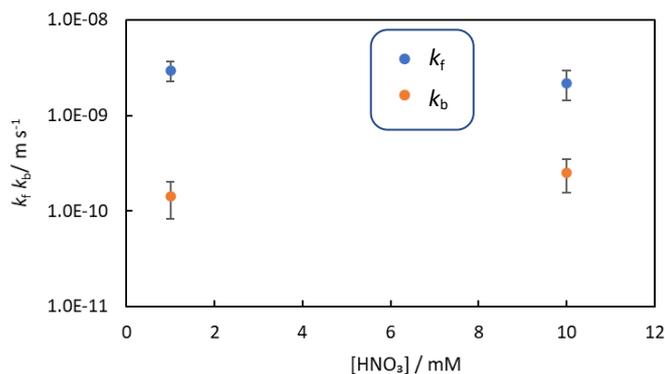


図 4.2.4.2-7 HONTA 含浸吸着材-単元素 Eu(III)系における k_f 、 k_b の硝酸濃度依存性

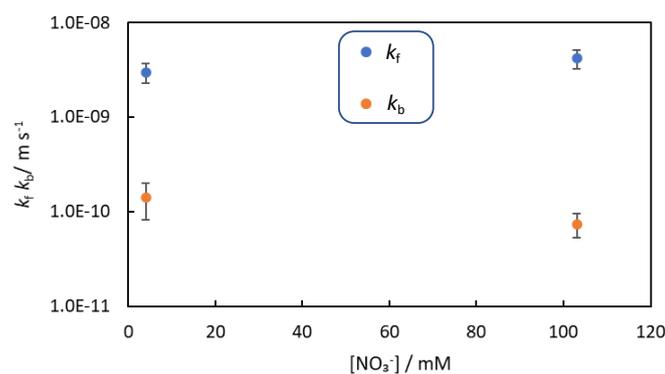


図 4.2.4.2-8 HONTA 含浸吸着材-単元素 Eu(III)-HNO₃ (1 mM) -NaNO₃系における k_f 、 k_b の硝酸イオン濃度依存性

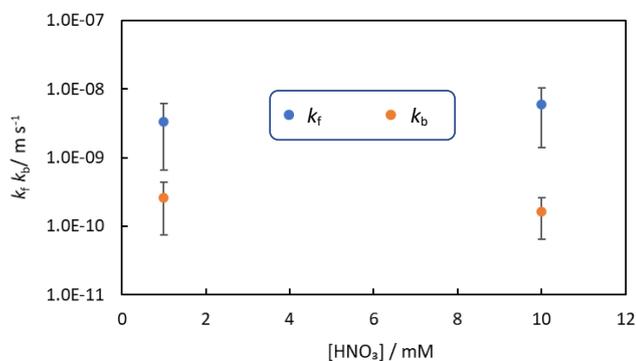


図 4.2.4.2-9 HONTA 含浸吸着材-多元素系における Eu(III) の k_f 、 k_b の硝酸濃度依存性

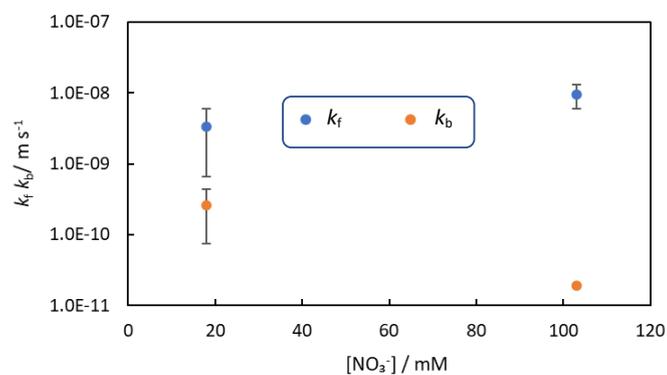


図 4.2.4.2-10 HONTA 含浸吸着材-多元素-HNO₃ (1 mM) -NaNO₃系における Eu(III) の k_f 、 k_b の硝酸イオン濃度依存性

(3) 単元素系の物質移動機構

令和2年度の報告書では、吸着時の粒子中のEu(III)濃度の経時変化は、2成分の単一指数関数の立ち上がりを仮定した式で解析していた⁽¹¹⁾。錯生成反応は水相のEu(III)が大過剰存在するため濃度一定とし、逆反応を無視した擬2次反応の式で解析したが、得られた速度定数からEu(III)濃度依存性を説明できなかつたので錯生成反応過程は律速でなく、Eu(III)がポリマー相に取り込まれる過程等が律速段階になる可能性を予想した。しかしながら、多元素系の吸着過程を解析していく上で、律速段階を錯生成反応過程と考えると説明できなくなり、解析を見直した。

錯生成反応の正反応の速度定数を k 、逆反応の速度定数を k' とし、反応の律速段階には硝酸イオンが関与しないと考えると以下の式が成り立つ。



$$\frac{d[\text{NTA}]}{dt} = -2k[\text{Eu}^{3+}]_{\text{aq}}[\text{NTA}]^2 + 2k'[\text{Eu}(\text{NTA})_2]^{3+} \quad (\text{式 4.2.4.2-3})$$

$$\frac{d[\text{Eu}(\text{NTA})_2]^{3+}}{dt} = k[\text{Eu}^{3+}]_{\text{aq}}[\text{NTA}]^2 - k'[\text{Eu}(\text{NTA})_2]^{3+} \quad (\text{式 4.2.4.2-4})$$

平衡定数を K 、分配比を D とすると、

$$K = \frac{[\text{Eu}(\text{NTA})_2]^{3+}}{[\text{Eu}^{3+}]_{\text{aq}}[\text{NTA}]_{\text{eq}}^2} = \frac{k}{k'} \quad (\text{式 4.2.4.2-5})$$

$$D = \frac{[\text{Eu}(\text{NTA})_2]^{3+}}{[\text{Eu}^{3+}]_{\text{aq}}} \quad (\text{式 4.2.4.2-6})$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{D_{\text{Eu}}}{[\text{NTA}]_{\text{eq}}^2} \quad (\text{式 4.2.4.2-7})$$

であるので、パラメータは k とNTAの初期濃度とした。図4.2.4.2-11に示すように、単一成分の可逆な擬2次反応で実測値を再現できた。得られたフィッティングパラメータを図4.2.4.2-12～図4.2.4.2-14に示す。分配比を求める際にLangmuir吸着等温式を用いて解析し、飽和吸着量が求まっている。飽和吸着量の2倍(EuとNTAは1:2で反応)とフィッティングで得られたNTAの初期濃度(= $[\text{NTA}]_{\text{i,fit}}$)を比較するとほぼ一致しており、この解析が妥当であると考えられる。

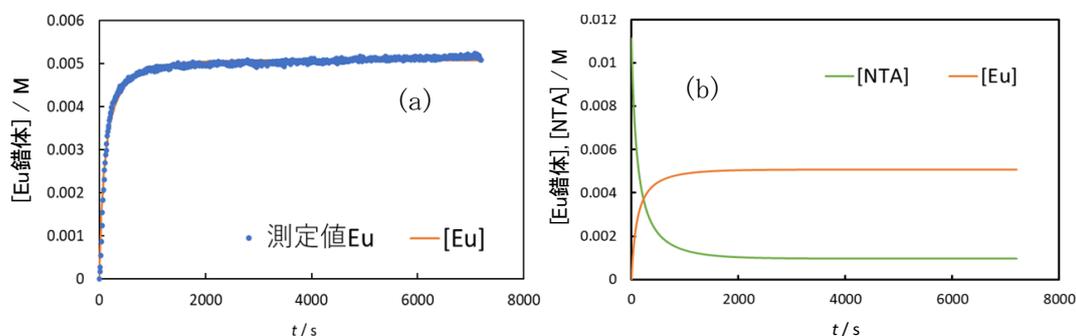


図 4.2.4.2-11 HONTA 含浸吸着材-HNO₃ (1 mM) の単元素吸着系における(a)Eu(III)錯体濃度(実測値と計算値)、(b)Eu(III)錯体とNTA濃度(計算値)の経時変化

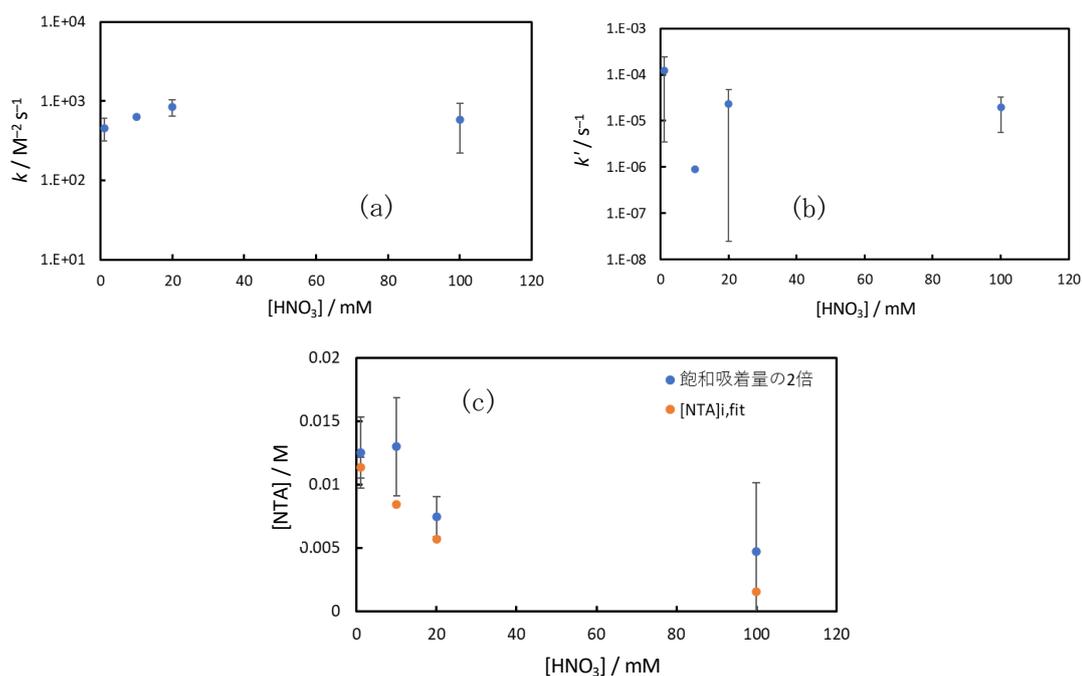


図 4.2.4.2-12 HONTA 含浸吸着材の単元素 Eu(III) 吸着系における (a) k 、(b) k' 、(c) NTA 初期濃度の硝酸濃度依存性

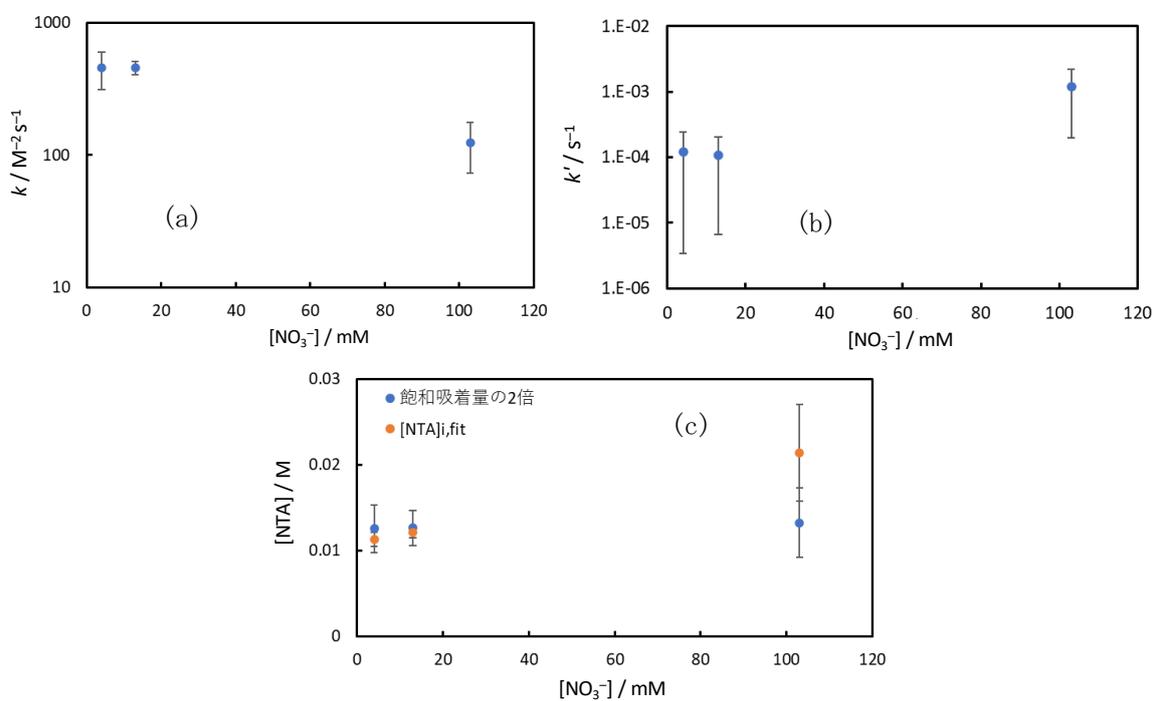


図 4.2.4.2-13 HONTA 含浸吸着材の単元素 Eu(III) 吸着- HNO_3 (1 mM)- NaNO_3 系における (a) k 、(b) k' 、(c) NTA 初期濃度の硝酸イオン濃度依存性

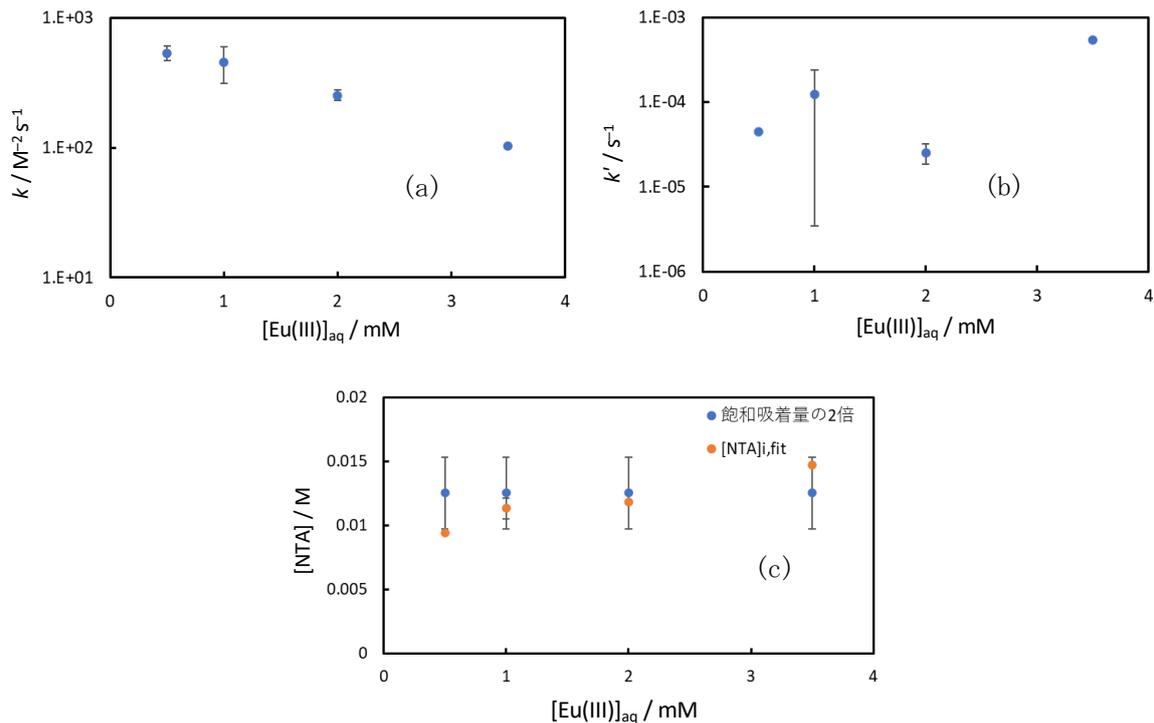
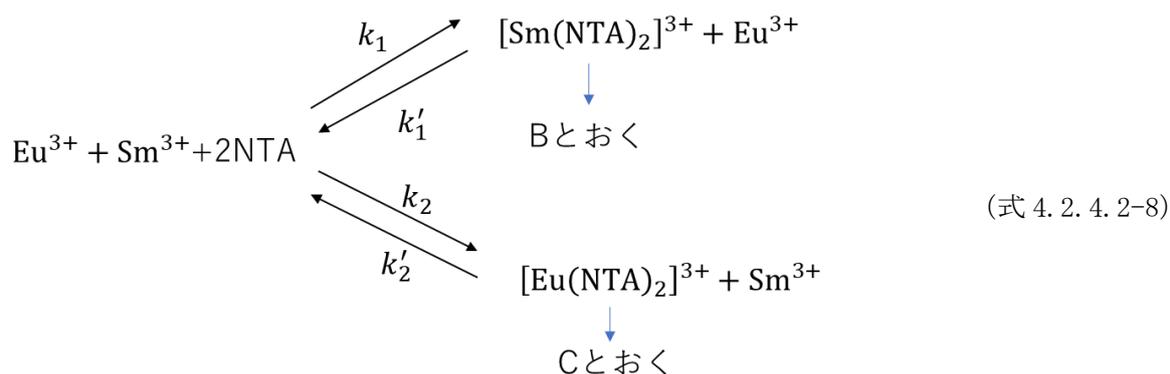


図 4. 2. 4. 2-14 HONTA 含浸吸着材の単元素 Eu(III) 吸着-HNO₃(1 mM) 系における (a) k 、(b) k' 、
(c) NTA 初期濃度の水相 Eu(III) 濃度依存性

(4) 二元素系の物質移動機構

多元素系の解析は複雑になるので、まずは二元素系で行った。単元素 Eu(III) 系での反応スキームを、Eu(III)-Sm(III) の二元素系に関して適用すると以下ようになる。



この計測方法では水相中の Sm(III)、Eu(III) 濃度は一定とおける。NTA と Sm(III) 及び Eu(III) に関する微分方程式を立てて、カーブフィッティングを行った。

$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{NTA}]}{dt} = & -2k_1[\text{M}^{3+}]_{\text{aq}}[\text{NTA}]^2 + 2k'_1[\text{B}] - 2k_2[\text{Eu}^{3+}]_{\text{aq}}[\text{NTA}]^2 \\
 & + 2k'_2[\text{C}]
 \end{aligned} \tag{式 4. 2. 4. 2-9}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[M^{3+}]_{aq}[NTA]^2 - k'_1[B] \quad (\text{式 4.2.4.2-10})$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[Eu^{3+}]_{aq}[NTA]^2 - k'_2[C] \quad (\text{式 4.2.4.2-11})$$

Eu(III)濃度は時間経過とともに大きくなり、Sm(III)濃度は小さくなっていく。2つの元素の速度定数の違いにより、単元素系との挙動の違いが見られた。それぞれの経時変化とフィッティング結果を図4.2.4.2-15、比較のために単元素Eu系と単元素Sm系での測定結果を図4.2.4.2-16に示す。単元素系に関してはSm(III)、Eu(III)に関わらず500~1000 sでほぼ平衡状態に達するが、二元素系ではどちらも500 s以下で粒子内濃度が急激に増加する。これらの挙動をほぼ再現できた。得られたパラメータを図4.2.4.2-17~図4.2.4.2-18に示す。なお、飽和吸着量の2倍はEuのLangmuir吸着等温式から得られたものを用いた。Sm(III)は発光強度が弱いこと、Sm(III)で多元素系の他の金属を代用する観点から、Sm(III)はEu(III)の10倍程度の濃度とした。そのため、速度論的に吸着材中でSm(III)錯体を生成後、Eu(III)錯体にNTAが交換される過程が観測され、Eu(III)濃度が増加している。

表 4.2.4.2-2 HONTA 含浸吸着材の二元素系評価試験条件

| | A | B | C | D | E |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| [Sm] _{aq} (mM) | 9.00 | 9.66 | 9.29 | 9.09 | 9.63 |
| [Eu] _{aq} (mM) | 0.928 | 0.989 | 0.979 | 0.916 | 0.981 |
| [HNO ₃](mM) | 1 | 10 | 20 | 1 | 1 |
| [NaNO ₃](mM) | 0 | 0 | 0 | 9.00 | 70.2 |
| 計[NO ₃](mM) | 30.8 | 41.9 | 50.8 | 40.0 | 103 |

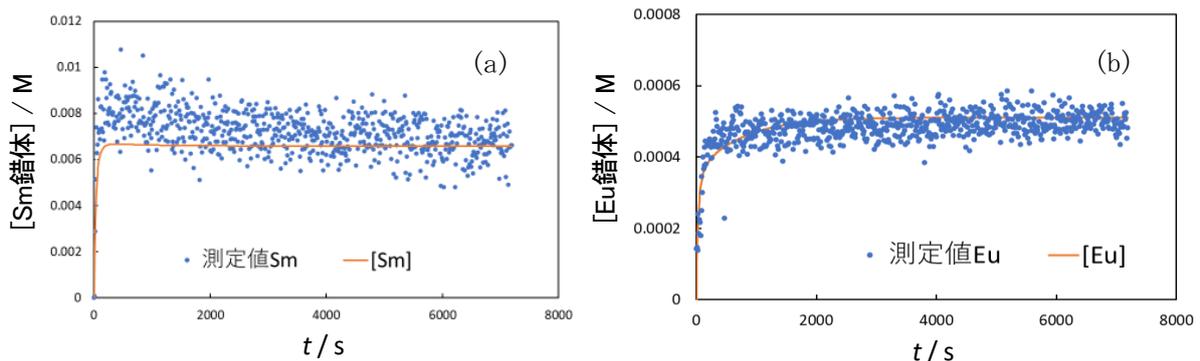


図 4.2.4.2-15 HONTA 含浸吸着材-HNO₃ (1 mM) の Sm(III)-Eu(III) 二元素吸着系における (a) Sm(III) 錯体濃度、(b) Eu(III) 錯体濃度の実測値と計算値の経時変化

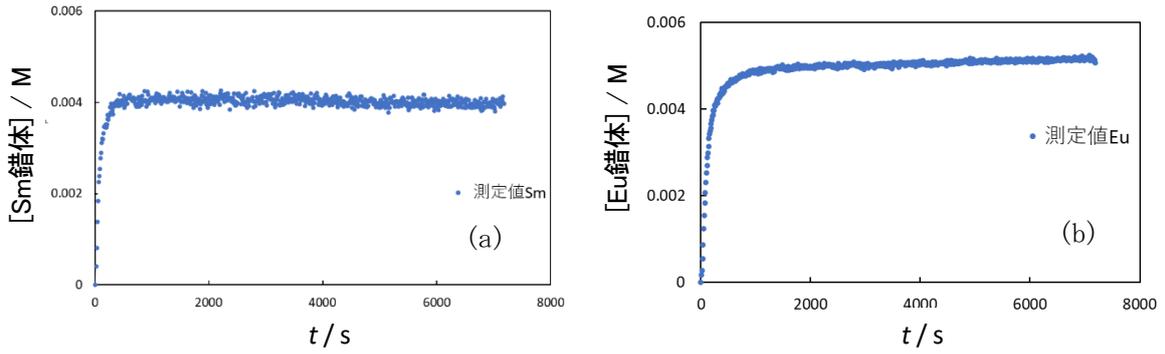


図 4. 2. 4. 2-16 HONTA 含浸吸着材-HNO₃ (1 mM) の単元素 Sm(Ⅲ) (a) または Eu(Ⅲ) (b) 吸着系における錯体濃度の経時変化

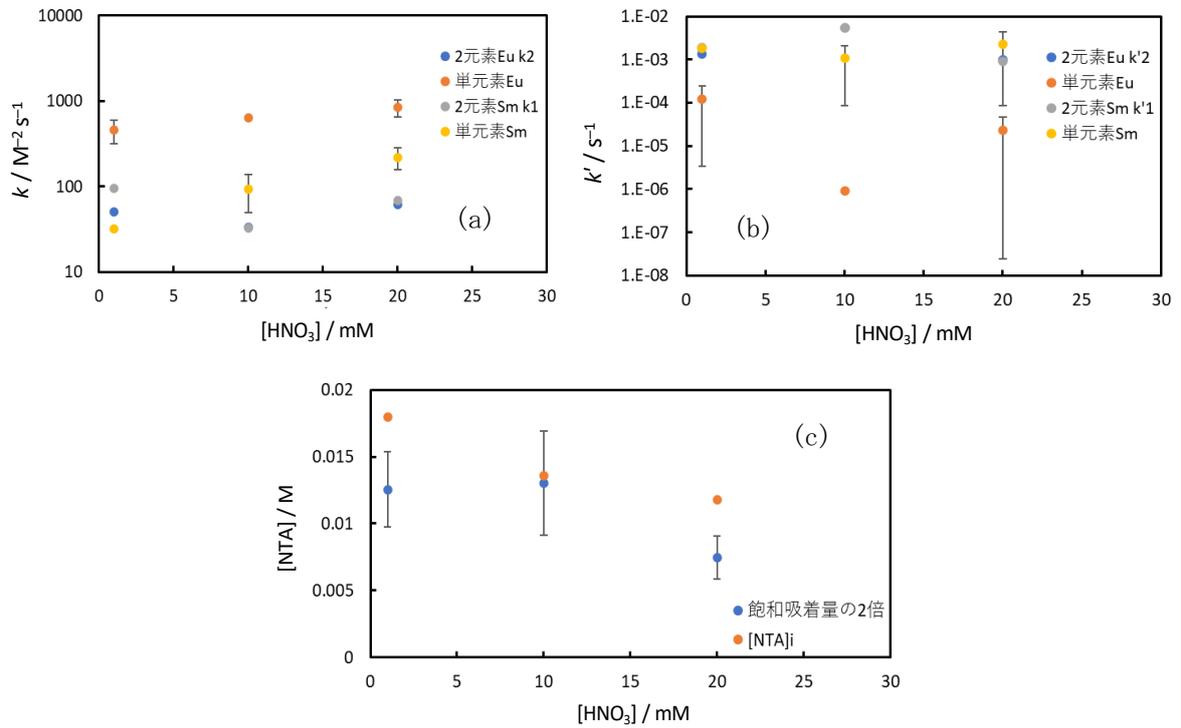


図 4. 2. 4. 2-17 HONTA 含浸吸着材の Sm(Ⅲ)-Eu(Ⅲ) 二元素吸着系における (a) k 、(b) k' 、(c) NTA 初期濃度の硝酸濃度依存性

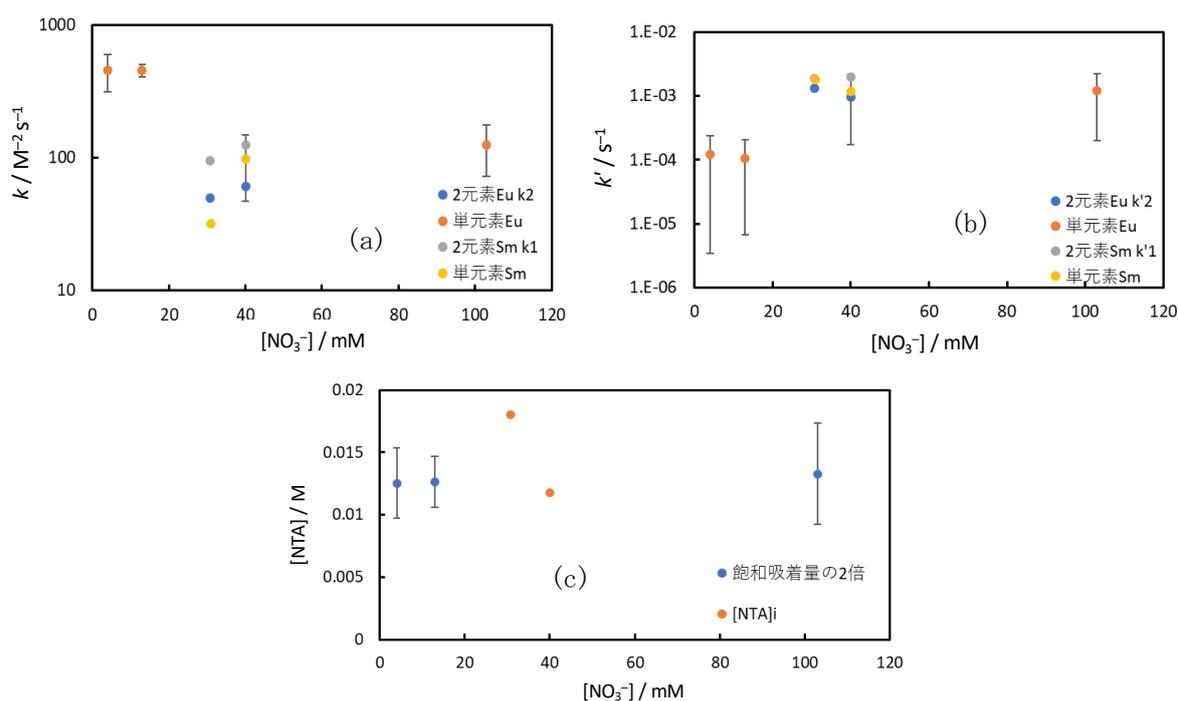


図 4.2.4.2-18 HONTA 含浸吸着材の Sm(III)-Eu(III) 二元素吸着-HNO₃ (1 mM) -NaNO₃ 系における (a) k 、(b) k' 、(c) NTA 初期濃度の硝酸イオン濃度依存性

(5) 多元素系の物質移動機構

多元素を含む系での Eu(III) の経時変化を図 4.2.4.2-19 に示す。解析は二元素系と同じモデルで行った。Eu(III) 以外の全金属イオンに関する平均速度定数を k_1 、 k_1' とした。分配比 D_M は以下の式から求めて利用した。

$$D_M = \frac{\text{(粒子内の Eu 以外の金属イオンの平衡濃度の和)}}{\text{(水相の Eu 以外の金属イオンの平衡濃度の和)}} \quad (\text{式 4.2.4.2-12})$$

Eu(III) 以外の全金属イオンと NTA は 1:2 の錯体であると仮定し、平均の速度定数、分配比であるが、実測値をほぼ再現できている。得られたパラメータを図 4.2.4.2-20～図 4.2.4.2-21 に示す。Eu(III) に関する速度定数 k_2 、 k_2' に関しては比較として単元素 Eu(III) 系の結果も示す。吸着材中で Eu(III) 錯体を生成後、他の金属イオンに NTA が交換されるようなモデルで説明できると考えられる。

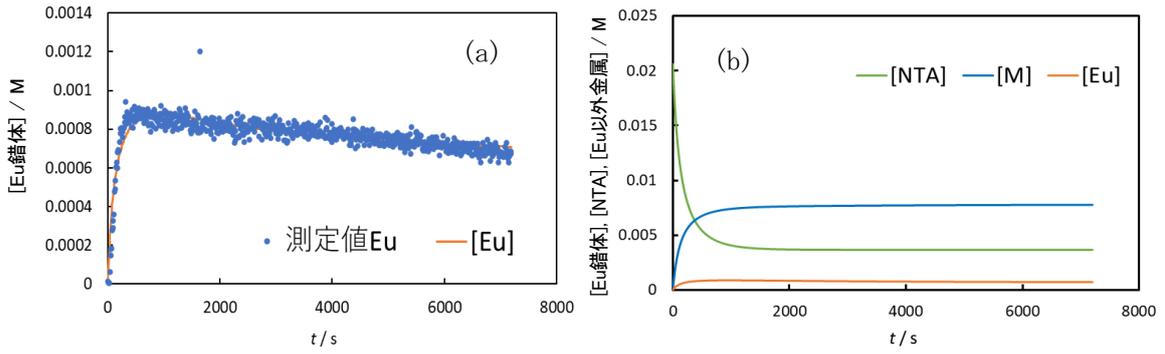


図 4.2.4.2-19 HONTA 含浸吸着材-HNO₃ (1 mM) の多元素吸着系における (a)Eu(III) 錯体濃度 (実測値と計算値)、(b)Eu(III) 錯体、NTA 濃度、Eu 以外の金属の総濃度 (計算値) の経時変化

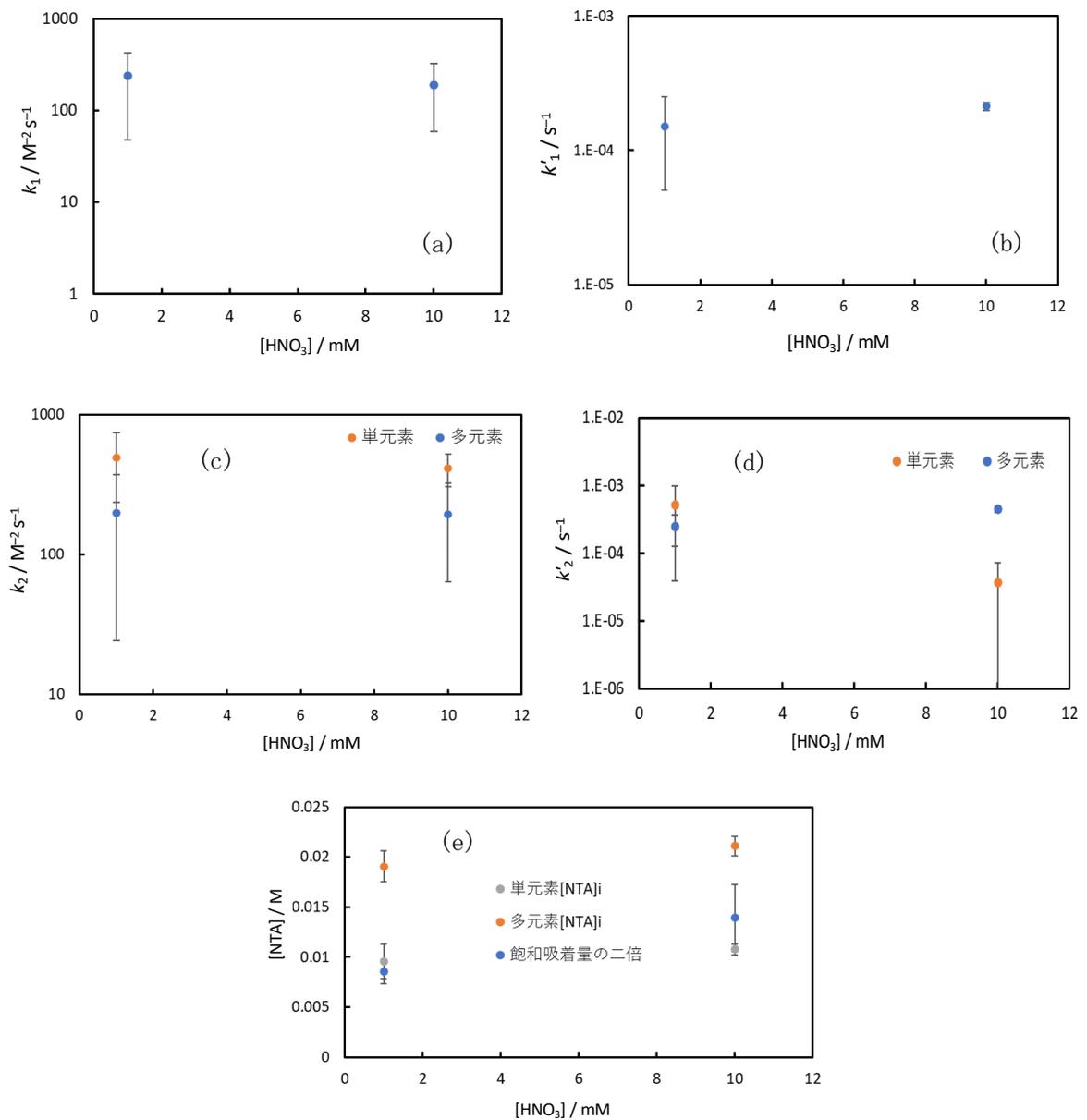


図 4.2.4.2-20 HONTA 含浸吸着材の多元素吸着系における (a) k_1 、(b) k'_1 、(c) k_2 、(d) k'_2 、(e) NTA 初期濃度の硝酸濃度依存性

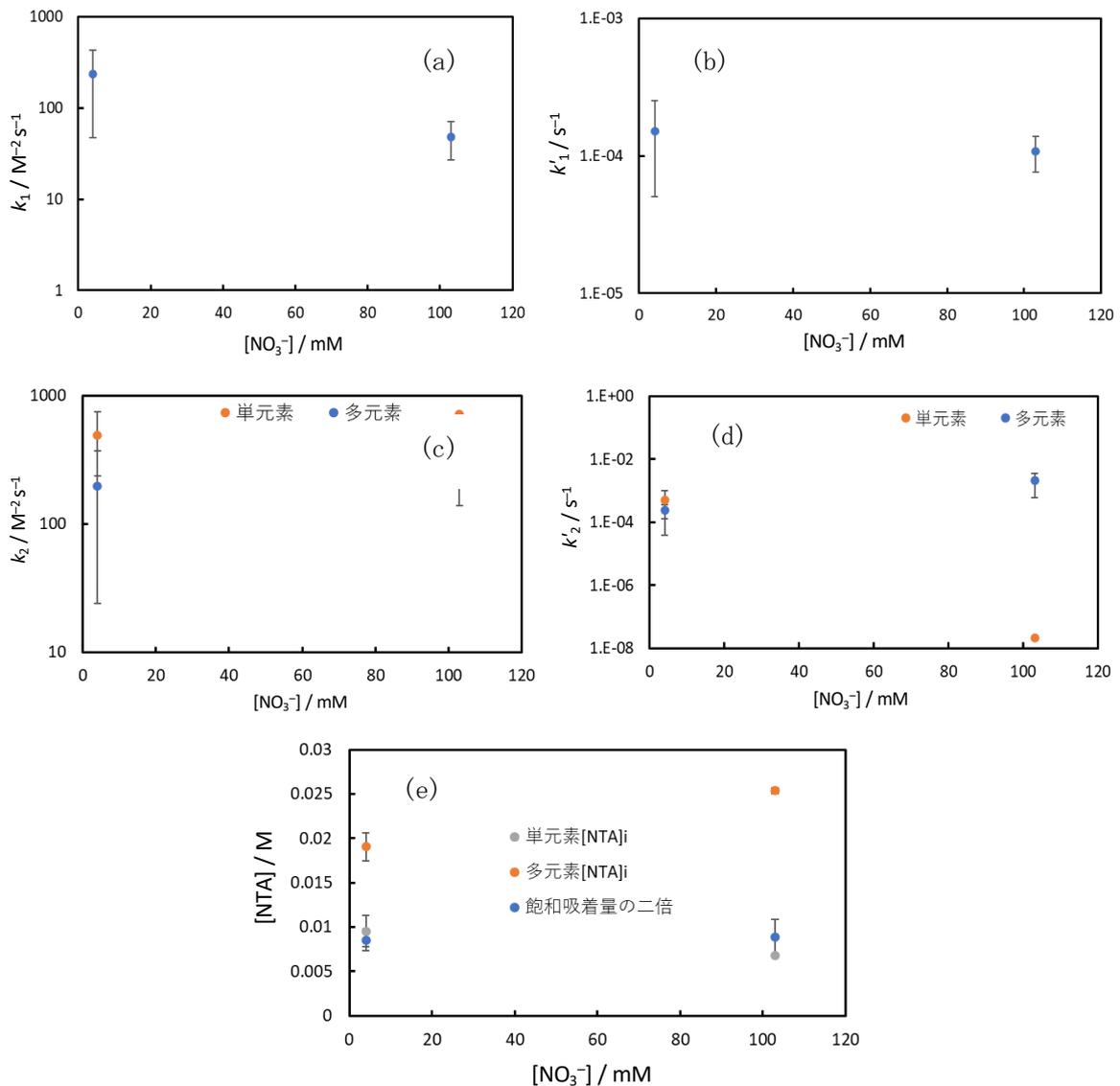


図 4.2.4.2-21 HONTA 含浸吸着材の多元素吸着- HNO_3 (1 mM) - NaNO_3 系における (a) k_1 、(b) k_1' 、(c) k_2 、(d) k_2' 、(e) NTA 初期濃度の硝酸イオン濃度依存性

4.2.4.3 まとめ

吸着・溶離速度及び吸着／溶離時における物質移動速度を測定するためのバッチ試験及び顕微分光試験を継続した。模擬 FP 元素を含んだ硝酸溶液系（多元素系）を対象に、2.2.1 で選定候補となる抽出剤を含浸させた吸着材を対象に硝酸濃度等が異なる条件においてバッチ試験及び顕微分光試験を下記の業務分担で実施し、吸着・溶離速度や物質移動速度を取得することでフローシートの設定・評価に使用する計算コードに反映した。

いずれの吸着材についても各元素は速やかに吸着平衡に達することを確認するとともに、物質移動速度の硝酸濃度及び硝酸イオン濃度依存性から、硝酸イオンの配位は速く、律速段階は 2 分子の抽出剤が配位する過程であることが示唆された。

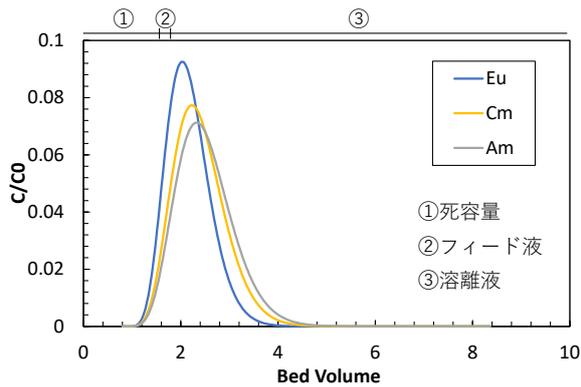
4.2.5 フローシート構築、実証

4.2.5.1 計算コードによる検討

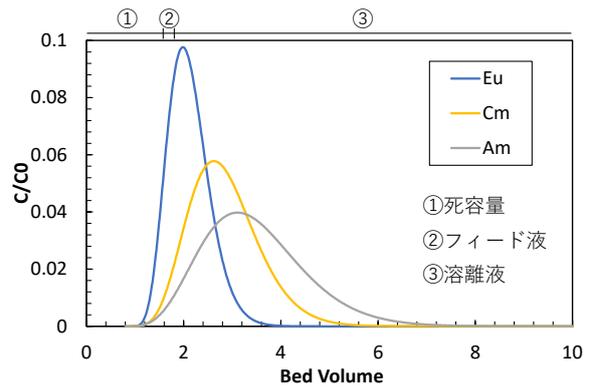
前項までに得られている結果をもとに令和2年度に整備した総括物質移動モデルを用いたクロマトグラムの計算手法を用いて、MA(Ⅲ)/Ln(Ⅲ)分離フローシート条件を検討した。図4.2.5.1-1に、表4.2.5.1-1に整理した条件における計算より得られたMA(Ⅲ)；Am、Cm及びLn(Ⅲ)；Euのクロマトグラムを示す。本評価に用いた計算の妥当性を評価するため、MA(Ⅲ)を含む供給液を用いたカラム試験を実施し、各元素の吸着溶離挙動を確認した。

表 4.2.5.1-1 総括物質移動モデルを用いたクロマトグラム計算条件

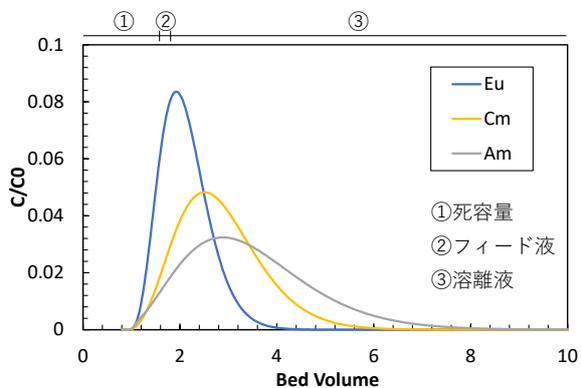
| | | 設定条件 | 備考 |
|-------------|------------|--|--------------------------|
| 吸着材 | | HONTA 含浸吸着材 | 4.2.1にて選定した吸着材を想定 |
| カラム（充填層）寸法 | | φ0.9 cm×15.4 cm | 4.2.5.2の試験条件を想定 |
| 供給液流量（空塔速度） | | 0.23 ml/min (0.35 cm/min) 0.11 ml/min (0.18 cm/min) | 4.2.5.2の試験条件を想定 |
| フィード液組成 | | Am(Ⅲ)：2 mM La(Ⅲ)：2 mM Nd(Ⅲ)：7 mM 硝酸濃度：0.1、0.2 M | 想定されるMA(Ⅲ)+Ln(Ⅲ)製品組成より設定 |
| 溶離液組成 | | 硝酸濃度：0.1、0.2 M | パラメータとして設定 |
| 供給量 | | フィード液：1 ml 洗浄・溶離液：100 ml | 4.2.5.2の試験条件を想定 |
| 充填層空隙率 | | 0.44 | 令和2年度の成果報告書をもとに設定 |
| 分配係数 | 硝酸濃度：0.1 M | Am：3.9 Cm：2.8 Eu：1.5 | 4.2.2の結果をもとに設定 |
| | 硝酸濃度：0.2 M | Am：2.2 Cm：2 Eu：1.6 | 4.2.2の結果をもとに設定 |
| 総括物質移動係数 | | 2×10^{-9} m/s | 4.2.4.2の結果をもとに設定 |
| 吸着材比表面積 | | 2×10^6 m ² /m ³ | 令和2年度の成果報告書をもとに設定 |



(a) 硝酸濃度 0.2 M、
供給液流量 0.23 ml/min



(b) 硝酸濃度 0.1 M、
供給液流量 0.11 ml/min



(c) 硝酸濃度 0.1 M、
供給液流量 0.23 ml/min

図 4.2.5.1-1 総括物質移動モデルを用いたクロマトグラム計算結果

4.2.5.2 MA(Ⅲ)を含む供給液を用いたカラム試験

(1) 実験

① 試薬

令和2年度の報告書における3.2.1吸着材担体構造最適化及び3.2.2抽出剤最適化で得られた結果に基づいて作製されたHONTA含浸吸着材を使用した。金属イオン含有溶液及び硝酸は、4.1.1.1(1)①及び4.2.2.1(1)①と同様に調製した。

② カラム試験

4.2.5.1で得られた計算結果をもとに試験条件を設定し、表4.2.5.2-1の3条件においてカラム試験を実施した。それぞれのRUNに対して、Ru(Ⅲ)、La(Ⅲ)並びにNd(Ⅲ)を使用したコールド試験、及びコールド試験の試験溶液にEu-152、Am-241並びにCm-244を添加したホット試験の2種類の試験を行った。試験条件はコールド・ホット試験共通として試験は平行で実施し、具体的には以下の手順に従いカラム試験を行った。カラムに充填する吸着材(HONTA含浸吸着材)をビーカーに所定量分取し、吸着材が完全に水没するまで純水を加えた。このビーカーを真空デシ

ケーター（アズワン製）に入れ、真空ポンプ（柴田科学製）で減圧及び脱気を 30 分間行った。純水を入れた樹脂カラム（東京理化機械製、ポリカーボネート製、内径 9 mm、長さ 300 mm）に脱気した吸着材を空気に触れないように充填し、カラムに振動を与えて密充填とした。充填後、純水の一部を排出し、充填層上部に数 cm の純水層が残るように調整した。吸着材のコンディショニングとして、カラムからの排出液が溶離液 1 と同じ酸性度になるまで溶離液 1 をスムーズフローポンプ（タクミナ製、Q-100-TT-P-S）を用いて通液した。コンディショニング後、金属を含む試験溶液及び溶離液 1 の順で連続的に通液した。カラムからの流出液をフラクションコレクター（東京理化機械製、DC-1000）で分画採取した。各フラクションを分取し、酸濃度を pH メーター（堀場製、pH METER F-52）で測定した。コールド試験試料（Ru、La、Nd）の定量分析は ICP-OES（島津製作所製、ICPS-7510）で行った。ホット試験試料（Eu-152、Am-241、Cm-244）の定量分析は γ 線測定装置（セイコーEG&G 製、BSIGCD-20180X）及び α 線測定装置（セイコーEG&G 製、Alpha Ensemble）で行った。試験溶液と各フラクションの金属濃度比より C/C_0 を算出した。酸濃度測定及び死容量の測定はコールド試験に対して行った。

所定量の溶離液 1 を通液したのち、カラムからの流出液が中性を示すまで純水を供給した。その後カラムに空気を送り込み、排出された純水の重量から死容量を求めた。

表 4.2.5.2-1 カラム試験条件

| | RUN1 | RUN2 | RUN3 |
|---------------|--|--|--|
| 吸着材 | HONTA 含浸吸着材 | | |
| 使用カラム | ϕ 9 mm×H 300 mm（ポリカーボネート製） | | |
| 充填高[cm] | 15.4 | 15.4 | 15.4 |
| 充填体積[ml] (BV) | 9.80 | 9.80 | 9.80 |
| 充填重量[g] | 2.72 | 2.72 | 2.72 |
| 充填密度[g/ml] | 0.278 | 0.283 | 0.280 |
| 液面高[cm] | 19.0 | | |
| 対象元素 | La(III)、Nd(III)、Ru(III) Eu(III)、Am(III)、Cm(III) | | |
| 試験溶液 | [La(III)] = 2 mM [Nd(III)] = 7 mM [Ru(III)] = 0.3 mM [Eu(III)] = 0.07 μ M [Am(III)] = 2.3 μ M [Cm(III)] = 0.09 μ M [HNO ₃] = 0.2 M 1.0 ml | [La(III)] = 2 mM [Nd(III)] = 7 mM [Ru(III)] = 0.3 mM [Eu(III)] = 0.07 μ M [Am(III)] = 2.3 μ M [Cm(III)] = 0.09 μ M [HNO ₃] = 0.1 M 1.0 ml | [La(III)] = 2 mM [Nd(III)] = 7 mM [Ru(III)] = 0.3 mM [Eu(III)] = 0.07 μ M [Am(III)] = 2.3 μ M [Cm(III)] = 0.09 μ M [HNO ₃] = 0.1 M 1.0 ml |
| 溶離液 1 | [HNO ₃] = 0.2 M 100 ml | [HNO ₃] = 0.1 M 140 ml | [HNO ₃] = 0.1 M 100 ml |
| 平均流量[ml/min] | 0.225 | 0.1125 | 0.226 |
| 空塔流速[cm/min] | 0.354 | 0.177 | 0.354 |
| 試験時間[min] | 420 | 1260 | 420 |
| 分画時間[min] | 8.5 | 17 | 8.5 |
| 死容量[ml] | 4.473 | 4.709 | 4.825 |

(2) 結果と考察

図 4.2.5.2-1～図 4.2.5.2-6 に各 RUN の吸着溶離曲線を示す。RUN1 において、Ln (La(III)、

Eu(III)、Nd(III)) 及び Ru(III)は 1~6BV の範囲で吸着・溶離し、MA (Am(III)、Cm(III)) は Ln に比べて僅かに遅れて吸着・溶離した。これらの結果は、図 4.2.2.1-1 から得られる分配係数の値 ($\text{Ln} \cdot \log K_d < 0$) と一致し、硝酸濃度 0.2 M 条件下では Ln は吸着せず、速やかに流出したと推測できる。また、溶離の順番においても $\text{Ru} > \text{La} \geq \text{Nd} \geq \text{Eu} > \text{Cm} > \text{Am}$ となり、図 4.2.2.1-1 の結果と矛盾しない。RUN2、RUN3 では、Ln 及び Ru は RUN1 と同様に 1~6BV の範囲で溶離・吸着したが、MA は Ln と比べて大きく遅れて溶離した。これは、硝酸濃度の低下により MA の分配係数が増加し、吸着材により保持され易くなったからであると考えられ、硝酸濃度 0.1 M 条件下の図 4.2.2.1-1 の吸着序列 ($\text{Am} > \text{Cm} > \text{Nd} > \text{Eu} > \text{Ru}$) と一致した。また、平均流量を増加させた際には、各 RUN の溶離曲線のピークトップ位置は RUN2 と RUN3 は同様の位置にあるが、MA は溶離曲線に着目すると RUN3 は RUN2 に比べて広範な曲線を描いた。流量の増加に起因するような溶離液の滞留時間の不足による分配係数の低下は、各元素のピークトップの位置が変化していないため発生していないと考えられる。

RUN 毎の各元素の回収率を表 4.2.5.2-2 に示す。表中に示している全元素をほぼ定量的に溶離液中に回収した。また、RUN1、RUN2 及び RUN3 の Eu、Am 及び Cm のクロマトグラムは、対応する計算結果 (図 4.2.5.1-1 のそれぞれ(a)、(b)、(c)) とよく一致しており、計算の妥当性を確認した。

以上の結果から、総括物質移動モデルに基づく計算の妥当性を確認し、NTA アミド含浸吸着材の吸着クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III)分離プロセスへの利用可能性を示唆する結果を得た。

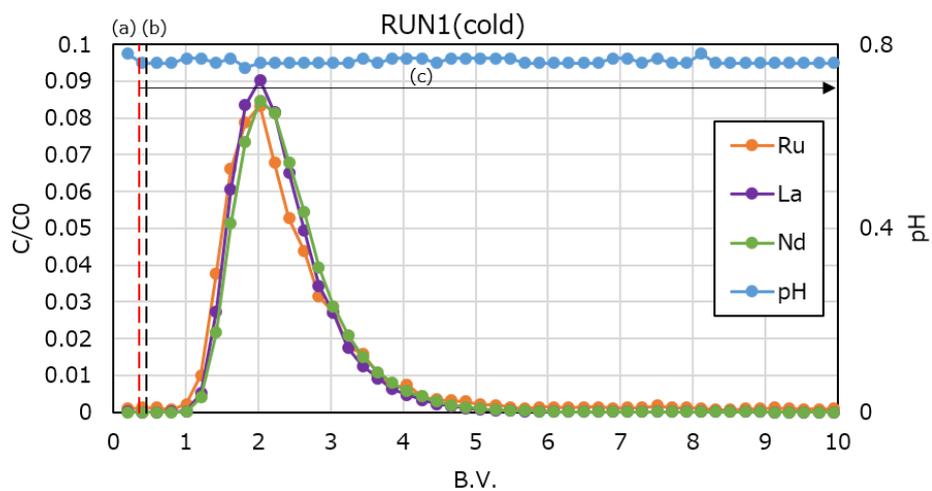


図 4.2.5.2-1 RUN1 (コールド試験) の吸着溶離曲線

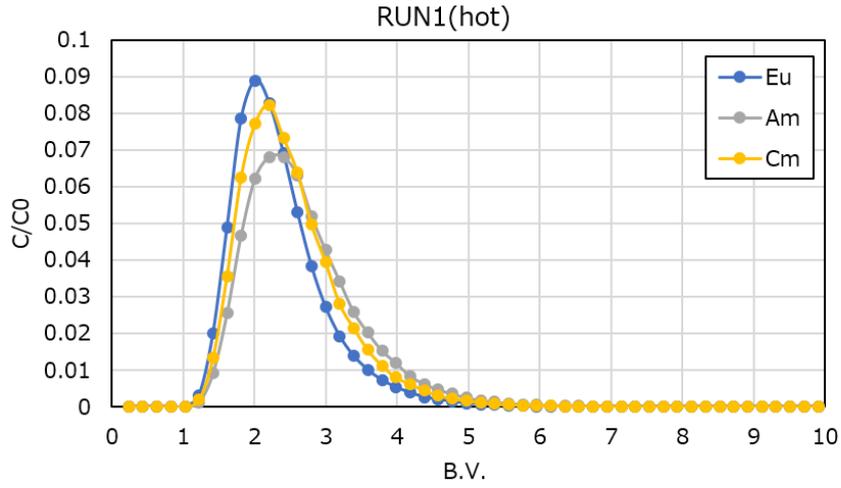


図 4. 2. 5. 2-2 RUN1 (ホット試験) の吸着溶離曲線

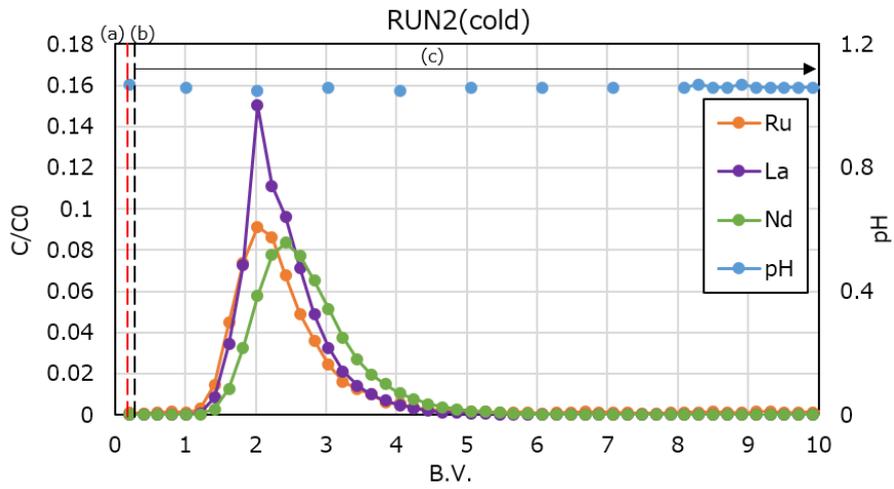


図 4. 2. 5. 2-3 RUN2 (コールド試験) の吸着溶離曲線

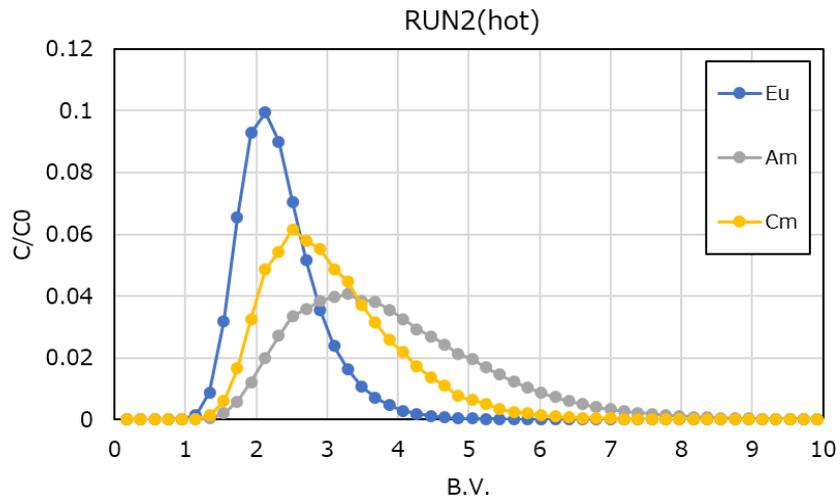


図 4. 2. 5. 2-4 RUN2 (ホット試験) の吸着溶離曲線

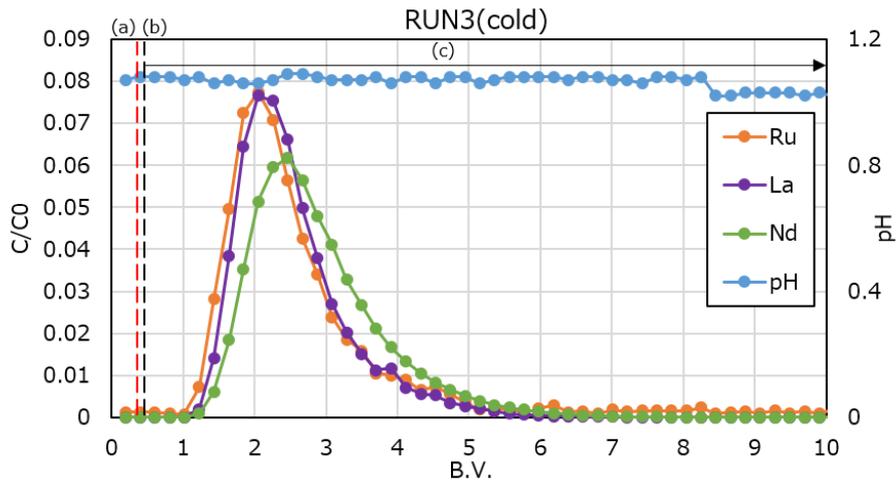


図 4.2.5.2-5 RUN3 (コールド試験) の吸着溶離曲線

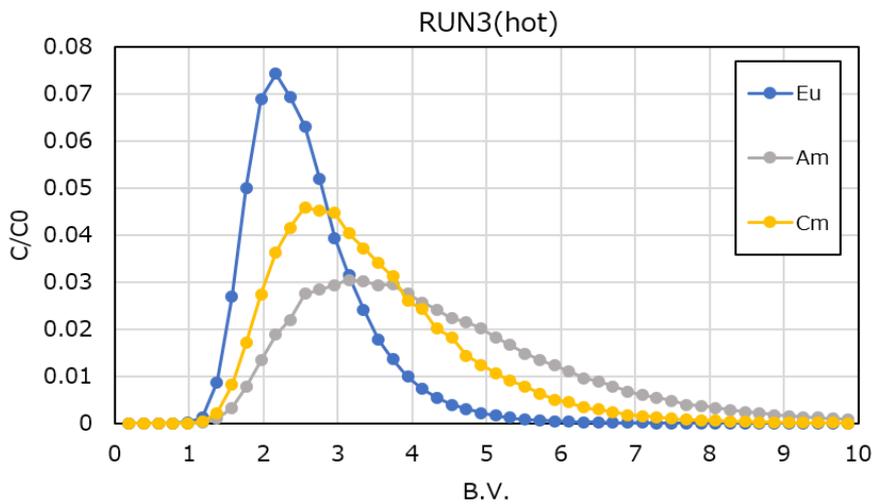


図 4.2.5.2-6 RUN3 (ホット試験) の吸着溶離曲線

(a) 死容量、(b) 試験溶液、(c) 溶離液 1

表 4.2.5.2-2 各元素の溶離液中の回収率

| | La | Nd | Ru | Eu | Am | Cm |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| RUN1 (cold) | 103.4 | 99.8 | 99.1 | - | - | - |
| RUN1 (hot) | - | - | - | 98.6 | 98.4 | 103.0 |
| RUN2 (cold) | 98.9 | 116.4 | 100.0 | - | - | - |
| RUN2 (hot) | - | - | - | 98.6 | 99.2 | 97.9 |
| RUN3 (cold) | 111.8 | 101.7 | 100.8 | - | - | - |
| RUN4 (hot) | - | - | - | 101.9 | 101.0 | 103.5 |

※ 「-」は試験溶液に含まれていないことを示す。

4.2.5.3 ハイブリッド型プロセスの設計・評価

前項及び 4.1.4 の成果を踏まえ、TBP を利用した溶媒抽出法による MA(III) + Ln(III) 共回収フローシート及び低圧損操作が可能な大粒径多孔質シリカ担体を使用した HONTA 含浸吸着材を用いた抽出クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III) 分離フローシートの設計を行った。

溶媒抽出法については、後段の HONTA 含浸吸着材を用いた工程において強い吸着性を示す Zr(IV) 及び Pd(II) の除染係数を向上させるとともに回収製品 (MA(III) + Ln(III) 溶液) の酸濃度を 0.1~0.2 M 程度に調整し MA(III)/Ln(III) の分離効率の改善を図るため、4.1.4 で検討したフローシート条件に対して以下の変更を加えた。

①抽出溶媒 (50 vol% TBP/*n*-ドデカン) の酸濃度の低下 (0.3 M → 0.25 M) 及びフィード液に対する同溶媒の供給流量比の低下 (12 → 8.7)

②Pd(II) 等の白金族元素及び硝酸を対象とした再抽出段数の増加 (2 段 → 10 段)

抽出クロマトグラフィについては、供給口及び抜出口を溶離液の流れと同一方向に移動させることにより充填材が移動した場合と同様の効果を与える擬似移動層方式 (SMB: Simulated Moving Bed) ⁽¹⁴⁾ を用いた分離を検討した。同方式は固定層方式に対して以下のような特徴を有し、医薬や糖液の分離分野において工業規模で実用化されている。

①各成分と吸着材との親和性の差 (分配係数の差) が小さい場合も分離が可能

②カラム容積当たりの処理量が多く、溶離液の使用量が少ない

③得られる製品濃度が高い

既存の溶媒抽出プロセス、抽出クロマトグラフィプロセスとの比較を行うため、過去に報告されている各プロセスの HLLW 処理量 (700 L/d) や MA(III) 回収率 (99 %) 及び DF (100) ⁽¹⁵⁾ と同等の性能が得られるよう、4.1.4 で整備した計算コード及び 4.2.5.1 で整備した計算コードをもとにした間歇移動層モデル⁽¹⁴⁾により表 3-1 に示した組成を有する HLLW を処理する際のフローシート条件を決定した。図 4.2.5.3-1 及び図 4.2.5.3-2 に決定した MA(III) + Ln(III) 共回収及び MA(III)/Ln(III) 分離フローシート条件を、表 4.2.5.3-1 及び表 4.2.5.3-2 に推定される MA(III) + Ln(III) 製品及び MA(III) 製品の組成をそれぞれ示す。これらのフローシート条件から算出した製品・廃液の発生量及び MA(III) 回収施設のコスト評価結果について、抽出剤として *N,N,N',N'*-tetradodecyl diglycolamide (TDdDGA) 及び HONTA を用いた溶媒抽出法、または Octyl(phenyl)-*N,N'*-diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide (CMPO) 含浸吸着材及び bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP) 含浸吸着材を用いた固定層型の抽出クロマトグラフィ法における同結果と合わせて整理したものを表 4.2.5.3-3 に示す。

既報の MA(III) 回収法に対して、ハイブリッド型プロセスでは製品・廃液発生量を 1/5~1/6 程度にまで削減可能であり、これにより濃縮設備の負荷が低下するため施設コストが抑制される。また、MA(III) + Ln(III) 共回収工程については、劣化物対策や再生方法も含めて商用規模において取り扱いが確立されている安価な TBP を使用する (前段の Plutonium Uranium Redox Extraction (PUREX) 工程で使用される TBP やその再生設備等を共用 (再利用) する。) ことで経済性に優れた施設設計が可能となる。さらに、MA(III)/Ln(III) 分離工程については、新たに開発した大粒径多孔質シリカ担体の採用により、既存のエアリフトを利用した常圧 (重力) 下での送液及びクロマト分離操作が可能であり、高圧操作時の安全対策等を考慮した設備設計が不要となる。一方、HONTA 含浸吸着材に対して強い吸着性を示す Zr(IV)、Pd(II)、Mo(VI) 等の一部の FP 元素については運

転に伴いカラム内に蓄積し MA(III) の吸着を阻害する可能性があるため、擬似移動層方式を用いた長期連続操作条件下での挙動を評価する必要がある。

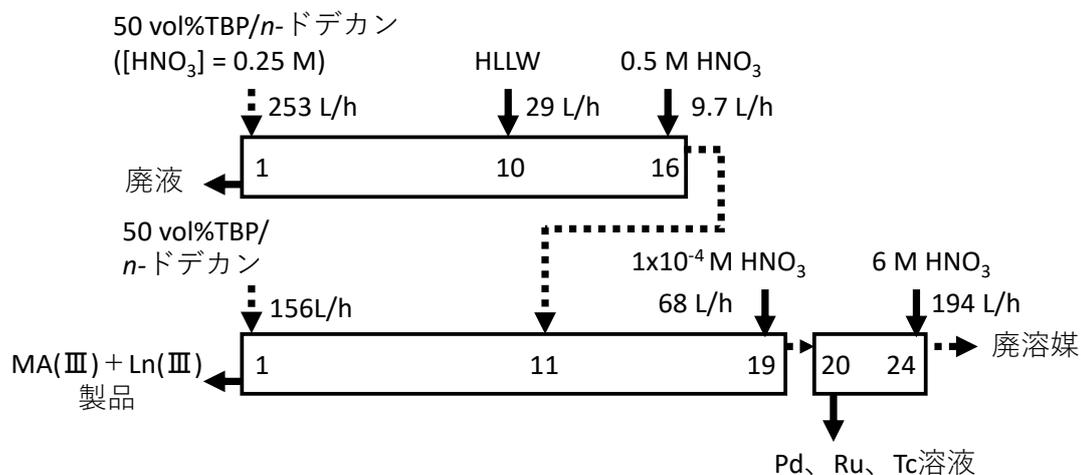


図 4.2.5.3-1 MA(III) + Ln(III) 共回収フローシート

表 4.2.5.3-1 MA(III) + Ln(III) 製品組成

| 成分 | 濃度 | Am に対する除染係数 |
|----------------|--------------------------|-------------------|
| H ⁺ | 0.1 M | — |
| Am | 3.6 g/L | — |
| Cm | 0.9 g/L | 1 |
| Cs | < 1×10 ⁻³ g/L | > 10 ³ |
| Sr | < 1×10 ⁻³ g/L | > 10 ³ |
| Zr | 2.8×10 ⁻² g/L | > 10 ² |
| Mo | 2.4×10 ⁻¹ g/L | 27 |
| Ru | 3.0 g/L | 1.5 |
| Pd | < 1×10 ⁻³ g/L | > 10 ³ |
| Tc | < 1×10 ⁻³ g/L | > 10 ³ |
| Ce* | 9.2 g/L | 1 |
| Eu* | 9.5 g/L | 1 |

* 表 3-1 に示す HLLW 中の Y、La、Ce、Pr を Ce として、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy を Eu として合算

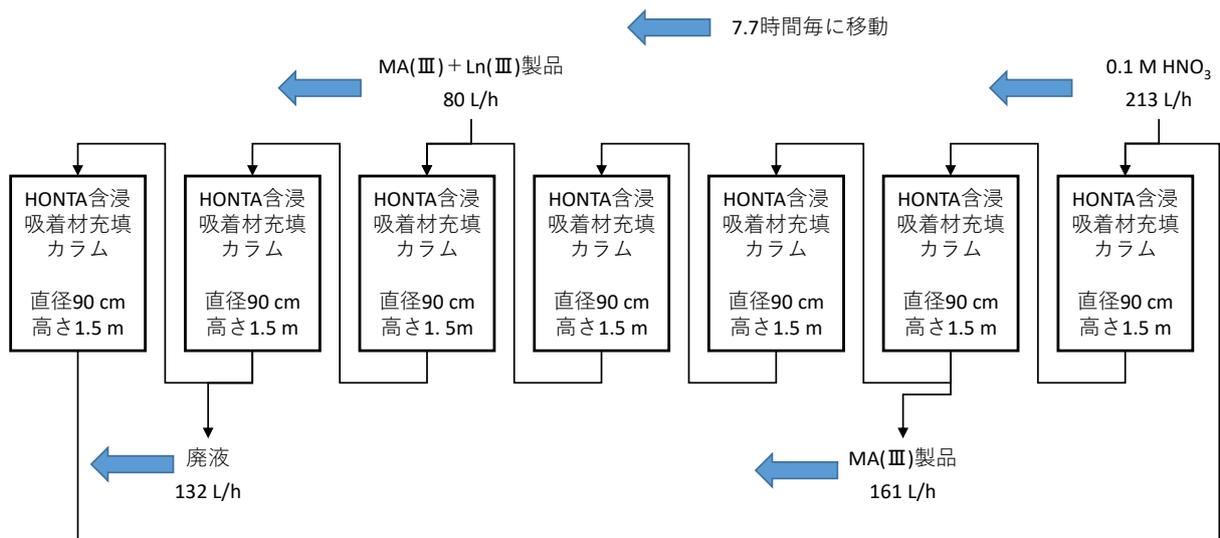


図 4. 2. 5. 3-2 MA(III)/Ln(III)分離フローシート

表 4. 2. 5. 3-2 MA(III)製品組成

| 成分* | 濃度 | Am に対する除染係数 |
|----------------|----------------------------|-------------------|
| H ⁺ | 0.1 M | — |
| Am | 1.7 g/L | — |
| Cm | 4.2 × 10 ⁻¹ g/L | 1 |
| Mo | 1.2 × 10 ⁻² g/L | > 10 ² |
| Ru | 1.5 × 10 ⁻² g/L | > 10 ² |
| Pd | < 1 × 10 ⁻³ g/L | > 10 ³ |
| Tc | < 1 × 10 ⁻³ g/L | > 10 ³ |
| Ce | < 1 × 10 ⁻³ g/L | > 10 ³ |
| Eu | < 1 × 10 ⁻³ g/L | > 10 ³ |

* 表 4. 2. 5. 3-1 中の主要元素のみを記載

表 4. 2. 5. 3-3 各 MA(III)回収法における製品溶液・廃液発生量及びコスト評価

| MA(III)回収法 | 液量比 | | | コスト (相対値) | |
|----------------------------------|-----|-------------|----|-----------|--------|
| | 供給液 | MA(III)製品溶液 | 廃液 | 建屋等投資費 | 運転・保守費 |
| ハイブリッド法 | 1 | 5 | 12 | 1 | 1 |
| 溶媒抽出法 (TDdDGA+HONTA) | 1 | 30 | 60 | 2.4 | 1.3 |
| 抽出クロマト法 (固定層) (CMPO+HDEHP) | 1 | 25 | 65 | 2.3 | 1.4 |

4.2.5.4 まとめ

令和2年度の結果を踏まえてフローシートの改良を施し、MA(III)を含む溶液を対象とした試験により性能の実証を行った。さらに既存の溶媒抽出プロセス、抽出クロマトグラフィプロセスとの比較評価を実施した。

4.2.2 及び 4.2.4 の結果を、令和2年度に整備したシミュレーションコードによる計算に反映するとともに、本シミュレーションコードにより設定した MA(III)/Ln(III)分離フローシート条件において MA(III)を含む供給液を用いたカラム分離試験を実施し、各元素の吸着溶離挙動を把握・シミュレーションの妥当性を確認した。さらに、TBP を利用した溶媒抽出法による MA(III)+Ln(III) 共回収フローシート及び低圧損操作が可能な大粒径多孔質シリカ担体を使用した HONTA 含浸吸着材を用いた擬似移動層型クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III)分離フローシートを設計し、これまでに提案されている溶媒抽出法または抽出クロマトグラフィ法のみから成るプロセスと比較して、廃棄物発生量や安全性・経済性の面で優位性があることを確認した。

参考文献

- (14) 橋本健治編著、「クロマト分離工学 回分から擬似移動層操作へ」、培風館 (2005)
- (15) 林直人、紙谷正仁、高田岳、竹内正行、佐藤聡、西村正史、「MOX 燃料再処理施設への MA 回収技術導入に係る影響評価」、日本原子力学会 2018 年秋の大会 (2018)

4.3 研究推進

令和3年度は、令和3年4月22日、令和3年5月26日、令和3年9月27日及び令和4年3月3日に連絡会議を開催し、以下に示す試験条件等の具体化・見直しを図るとともに、各機関が実施する研究の進捗・成果を確認・共有した。

- ・抽出・逆抽出性能評価試験
- ・抽出・逆抽出速度評価試験
- ・遠心抽出器を用いた試験
- ・MA(III)+Ln(III)回収フローシート検討及び評価試験
- ・抽出剤構造の最適化検討
- ・吸着・溶離性能評価試験
- ・IBIL、EXAFS 測定
- ・吸着・溶離速度評価試験
- ・MA(III)/Ln(III)分離フローシート検討及び評価試験

また、得られた成果の一部については表 4.3-1 に示す各学会等において発表した。

表 4.3-1 発表実績

| 件名 (発表者) | 発表先 | 時期 |
|---|-------------------------------------|-------------|
| 合理的な MA 回収工程の構築に向けた溶媒抽出／低圧損抽出クロマトグラフィを組み合わせたハイブリッド型プロセスの開発 (9) MA-Ln 回収フローシート試験に向けた遠心抽出器の抽出性能評価 (坂本淳志、佐野雄一、竹内正行、岡村信生、渡部雅之) | 日本原子力学会 2021 年秋の大会 (口頭発表) | 2021. 9. 9 |
| 合理的な MA 回収工程の構築に向けた溶媒抽出／低圧損抽出クロマトグラフィを組み合わせたハイブリッド型プロセスの開発 (10) 低圧損抽出クロマトグラフィ用 HONTA 含浸吸着材の安全性評価 (宮崎康典、岡村信生、渡部雅之、佐野雄一) | 日本原子力学会 2021 年秋の大会 (口頭発表) | 2021. 9. 9 |
| 微小油滴／硝酸溶液系におけるユウロピウムの抽出・逆抽出速度の硝酸イオン及びリン酸トリブチル濃度依存性 (草野祐香、宮川晃尚、長友重紀、中谷清治、佐野雄一) | 分析化学会第 70 年会 (口頭発表) | 2021. 9. 23 |
| 抽出クロマトグラフィ用吸着材の安全性評価と放射線劣化が分離操作に及ぼす影響 (宮崎康典、佐野雄一) | 放射線化学 第 112 号 (論文発表) | 2021. 10 |
| HONTA 抽出剤を含浸させた吸着材に吸着された核分裂生成物と希土類元素の局所構造解析 (藤田惇ノ介、箕輪一希、松浦治明、新井剛、渡部創、佐野雄一) | 日本原子力学会関東甲越支部 第 15 回学生発表会 | 2022. 3. 1 |
| 合理的な MA 回収工程の構築に向けた溶媒抽出／低圧損抽出クロマトグラフィを組み合わせたハイブリッド型プロセスの開発 (11) 低圧損抽出クロマトグラフィに用いる HONTA 含浸吸着材の吸着・溶離性能評価 (佐藤広盛、新井剛、長谷川健太、宮崎康典、渡部創、佐野雄一、国井茂) | 日本原子力学会 2022 年春の年会 (口頭発表) | 2022. 3. 17 |
| 粒子製造方法及び粒子製造装置 (佐野雄一、渡部創、宮崎康典、安倍弘、長谷川健太、後藤一郎) | 特願 2022- 32647 | 2022. 3. 3 |
| Kinetically Revealed Transfer Mechanism of Europium (III) in Tributyl Phosphate Microdroplet/NaNO ₃ Aqueous Solution System by Fluorescence Microspectroscopy (Akihisa Miyagawa, Yuka Kusano, Ryogo Nakagawa, Shigenori Nagatomo, ; Yuichi Sano, Kiyoharu Nakatani) | Journal of Molecular Liquids (論文発表) | In press |

| | | |
|--|----------------------------|----------|
| Kinetics and Mechanism of Eu(III) Transfer in Tributyl Phosphate Microdroplet/HNO ₃ Aqueous Solution System Revealed by Fluorescence Microspectroscopy (Akihisa Miyagawa, Yuka Kusano, Shigenori Nagatomo, Yuichi Sano, Kiyoharu Nakatani) | Analytical Sciences (論文発表) | In press |
|--|----------------------------|----------|

5. 結言

溶媒抽出と抽出クロマトグラフィ両方の利点を活用した高い安全性・経済性を有する実用的なプロセスを提示することを目的に、劣化物も含め取り扱いが確立されている安価な TBP 抽出剤と水相/有機相間の相分離性に優れた遠心抽出器を用いて、TBP 濃度の制御を行うことで MA(III) + Ln(III) 共回収を行う溶媒抽出工程と、圧力損失を低減させた吸着材を用いた低圧抽出クロマトグラフィによる MA(III)/Ln(III)分離工程を組み合わせたハイブリッド型の MA(III)回収プロセスの構築に向けた研究開発を進めた。

溶媒抽出法に関しては、模擬 FP (Ln(III)、Pd(II)、Zr(IV)、Ru(III)、Cs(I)、Sr(II)、Mo(VI)、Re(VII) (Tc(VII)の模擬) 及び MA(III) (Am(III)、Cm(III)) を含む硝酸溶液を対象とした、種々の TBP 濃度を有する TBP/*n*-ドデカン溶媒による抽出試験を実施し、得られた分配比について、フリー TBP 濃度と水相硝酸イオン濃度との関係式を整理した。いずれの条件においても相分離性は良好であった。また、同系における Ln(III)等の抽出/逆抽出速度を評価し、いずれの条件においても速やかに抽出/逆抽出平衡に達することを確認するとともに物質移動速度の硝酸濃度及び硝酸イオン濃度依存性から物質移動機構を明らかにした。以上の結果をもとに令和 2 年度に整備した MA(III) 及び主要 FP の抽出・逆抽出挙動を評価するための計算コードの改良を行うとともに、本計算コードや多段型遠心抽出器を用いたコールド試験により MA(III) + Ln(III) 共回収フローシート条件の見直しを図った。さらに、本フローシート条件において MA(III) を含む供給液を用いた多段連続抽出・逆抽出試験を実施し、MA(III)の廃液への移行を抑えつつ後段の MA(III)/Ln(III)分離工程において影響を及ぼす FP 元素との分離が可能であることを確認した。

抽出クロマトグラフィに関しては、これまで検討してきた NTA アミド抽出剤 (hexaocetyl-nitrilotriacetamide (HONTA)、Hexa 2-ethylhexyl nitrilotriacetamide (H2EHNTA)、N N' N'' N'''-tetraoctyl di 2-ethylhexylnitrilotriacetamide (TOD2EHNTA)) を対象に、分離性能及び合成の効率・コストの観点から比較を行った。供給液となる MA(III) + Ln(III) 回収プロセスからの製品溶液の酸濃度条件 (0.1~0.5 M) において良好な分離性能を示すと同時に、合成手順・コストの面でも優れる HONTA を最適な抽出剤として選定した。HONTA の合成に際しては、使用溶媒 (tert-ブチルメチルエーテル) の削減により 1 回当たりの収量増加とこれに伴う約 25 %のコスト削減が達成可能な見込みを得た。さらに、最適化した担体 (多孔質シリカ粒子) を使用した TOD2EHNTA 含浸吸着材及び HONTA 含浸吸着材を対象に、種々の模擬 FP 元素を含む硝酸溶液中における各元素の分配係数をコールド試験により取得した。各元素の分配係数は TOD2EHNTA 含浸吸着材に比べて HONTA 含浸吸着材がより大きく、いずれの吸着材においても、Mo(VI) は広い硝酸濃度領域において比較的高い分配係数を示す一方、Re(VII) は Ln(III) と同様に硝酸濃度の上昇に伴い分配係数が低下

することを確認した。各吸着材からの抽出剤の溶出はいずれも顕著ではないことを確認した。この結果を踏まえ、模擬 FP 元素とともに MA(III)を含む硝酸溶液を用いた RI 試験により各元素の分配係数を取得し、MA(III)と他元素との分配係数の差が最も大きくなる条件を見出した。併せて、複数の模擬 FP 元素を保持させた吸着材を対象に IBIL 測定及び EXAFS 測定を実施した。IBIL 測定では Mo(VI)や Zr(IV)等の共存による Ln(III)の発光スペクトルの強度比の変化が観察されるとともに、EXAFS 測定ではこれら元素に依存して Ln(III)近傍元素の局所構造の変化が認められた。これらの実験をもとにした量子化学計算結果を踏まえて、3 価金属の分離にはクロマト展開が有効であること、Zr(IV)等の蓄積防止のためにカラム洗浄工程の追加が必要となることを示した。さらに、各吸着材を対象に、種々の硝酸濃度における模擬 FP 元素の吸着・溶離速度や物質移動速度を取得し、いずれの吸着材についても各元素は速やかに吸着平衡に達することを確認するとともに、物質移動速度の硝酸濃度及び硝酸イオン濃度依存性から硝酸イオンの配位は速く、律速段階は 2 分子の抽出剤が配位する過程であることが示唆された。以上の結果をもとに MA 及び主要 FP の吸着・溶離挙動を評価するための計算コードの改良を行うとともに、本計算コードにより設定した MA(III)/Ln(III)分離フローシート条件において MA(III)を含む供給液を用いたカラム分離試験を実施し、各元素の吸着溶離挙動を把握した。

以上の成果を踏まえ、TBP を利用した MA(III) + Ln(III) 共回収フローシート及び低圧損操作が可能な大粒径多孔質シリカ担体を使用した HONTA 含浸吸着材を用いた擬似移動層型クロマトグラフィ法を利用した MA(III)/Ln(III)分離フローシートを設計し、これまでに提案されている溶媒抽出法または抽出クロマトグラフィ法のみから成るプロセスと比較して、廃棄物発生量や安全性・経済性の面で優位性があることを確認した。なお、以上の実施内容に関しては、令和 3 年 4 月 22 日、令和 3 年 5 月 26 日、令和 3 年 9 月 27 日及び令和 4 年 3 月 3 日に連絡会議を開催し、試験条件等の具体化を図るとともに、研究の進捗・成果を確認・共有した。また、得られた成果については論文投稿や口頭発表等により適宜公開した。

以上、4 ヶ年計画の最終年度である令和 3 年度の業務項目を実施し、所期の目標を達成した。