

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

(3) 高TBP 濃度条件を対象とした顕微分光法による抽出・逆抽出速度評価

Hybrid Process Combining Solvent Extraction and Low Pressure Loss Extraction Chromatography for a
Reasonable MA Recovery

(3) Kinetic analysis of extraction/back extraction at high concentration of TBP by microspectroscopy

*草野 祐香¹, 宮川 晃尚¹, 長友 重紀¹, 中谷 清治¹, 佐野 雄一²

¹筑波大, ²JAEA

TBP 濃度、硝酸濃度、硝酸イオン濃度等をパラメータとした顕微分光測定より得られた FP(Eu(III))抽出、逆抽出速度（物質移動係数）を紹介する。各濃度が物質移動係数に及ぼす影響に関する評価結果を報告する。

キーワード：マイナーアクチノイド、溶媒抽出、TBP

1. 緒言

高濃度 TBP 溶媒を用いた遠心抽出器による MA(III)+Ln(III)共回収工程開発の一環として、顕微分光測定により Eu(III)の抽出・逆抽出過程の速度論的検討を行った。単一微小液滴系を応用し、円柱状微小油滴の TBP 濃度、硝酸濃度、硝酸イオン濃度等の条件を変え、Eu(III)の溶媒抽出・逆抽出物質移動係数依存性を考察した。

2. 実験

抽出系の水相は硝酸ユウロピウム(3.5 mM, 10 mM)を含んだ硝酸溶液(0.4-10 M)、油相は TBP、逆抽出系の水相は硝酸溶液、油相は Eu(III)を抽出させた TBP を使用した。先端が屈曲した微小金ディスク電極に深さ 50 μm の円柱状空洞を形成し、この空洞内に油相を充填した。これを空洞最奥部の中心にレーザー光(532 nm)が照射されるように水相に浸漬し、倒立型顕微分光系で単一油滴の発光強度の経時変化を追跡した。

3. 結果・考察

抽出速度は油相中の $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ の極大ピーク波長 616 nm の発光強度変化 $I(t)$ から追跡した。得られた結果に対し単一指数関数 $I(t) = I_e \{1 - \exp(-k_{\text{obs}} t)\}$ を用いてフィッティングを行い、算出した物質移動速度定数 $k_{\text{obs}}(\text{s}^{-1})$ について考察を行った。その結果、 k_{obs} は硝酸濃度に依存した ($0.05\text{--}0.13 \text{ s}^{-1}$) ことから、律速過程は油相・水相内の拡散ではなく、油/水界面での Eu(III)の錯形成抽出反応であると予想した。さらに、 k_{obs} より単位界面積当たりの速度定数 $k_{\text{MT}}(\text{m s}^{-1})$ (物質移動係数) を算出すると、この k_{MT} が硝酸濃度の二乗に依存した(硝酸濃度 0.4 M で $4.3 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ 、10 M で $26 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$) ことから、界面において硝酸イオン二つ程度を伴う抽出過程が律速であると予想できる。逆抽出についても同様の解析を行い、物質移動係数 $k_{\text{MT}}(\text{m s}^{-1})$ を算出した。この結果と、 k_{MT} から求められる $k_{\text{MT}} = k_{\text{MT}}/D$ (D : 分配比) は一致し、同様の硝酸濃度依存性が見られた。TBP 濃度依存性では、硝酸濃度 0.1 M、硝酸カリウム濃度 1 M の水相で、70%TBP、100%TBP のデータのみ得ることができ(70% TBP で $k_{\text{obs}} = 0.14 \text{ s}^{-1}$ 、100%TBP で 0.09 s^{-1})、TBP が律速過程に影響を及ぼす可能性が示唆された。

本研究成果は平成 30 年度～令和 2 年度文科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」による成果である。

*Yuka Kusano¹, Akihisa Miyagawa¹, Shigenori Nagatomo¹, Kiyoharu Nakatani¹, Yuichi Sano²

¹Univ. of Tsukuba, ²JAEA