JAEA-Research 2010-010



酸化鉄吸着剤による Mo 分離要素技術開発 (受託研究)

Development of Separation Technology of Mo by Using Iron Oxide Adsorbents (Contract Research)

> 菊池 孝浩 星 陽崇 朝倉 俊英 森田 泰治 木村 貴海 Dodbiba, Gjergj 藤田 豊久

Takahiro KIKUCHI, Harutaka HOSHI, Toshihide ASAKURA, Yasuji MORITA Takaumi KIMURA, Dodbiba, Gjergj and Toyohisa FUJITA

> 原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット

Division of Fuels and Material Engineering Nuclear Science and Engineering Directorate

July 2010

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。 本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。 なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ(<u>http://www.jaea.go.jp</u>) より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究技術情報部 研究技術情報課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to Intellectual Resources Section, Intellectual Resources Department, Japan Atomic Energy Agency 2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2010

酸化鉄吸着剤による Mo 分離要素技術開発 (受託研究)

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット 菊池 孝浩、星 陽崇、朝倉 俊英、森田 泰治、木村 貴海⁺、 Dodbiba, Gjergj^{*}、藤田 豊久^{*}

(2010年3月15日 受理)

高レベル放射性廃棄物に含まれる Mo は、ガラス固化体への溶解度が低く、ガラス固化体発生 本数を増大させるひとつの因子となっている。本報では、主に酸化鉄系の吸着剤(Fe 吸着剤) を中心に鉄・鉛複合酸化物(Fe-Pb 吸着剤)、酸化コバルト、酸化マンガン、アルミナ、酸化ジ ルコニウム等の金属酸化物吸着剤による硝酸中での Mo の吸着特性を調べた結果を報告する。3M 硝酸中で Fe-Pb 吸着剤は約 80%が、酸化マンガンは約 55%が溶出した。試験をしたすべての吸 着剤で、硝酸濃度の増加と共に Mo に対する分配比は低下したが、ヘマタイト構造の Fe 吸着剤 及び非晶質の含水酸化ジルコニウムは、3M 硝酸中においても高い Mo 吸着能を示した。一方、 アルミナや酸化コバルトの 3M 硝酸中で Mo に対する分配比は低かった。Fe 吸着剤は、Mo 以外の 主な FP, U 及び TRU はほとんど吸着せず、Mo と相互分離できることが示唆された。吸着した Mo の一部は吸着剤に残存するものの、シュウ酸で溶離することで、繰り返し使用が可能であるこ とが分かった。また、吸着等温式及び総括物質移動係数から破過挙動の推定が可能となり、吸 着剤粒径が破過挙動に影響を及ぼし、小粒径化することで Mo 処理量が増大することが分かった。

本報告書は、特別会計に関する法律(エネルギー対策特別会計)に基づく文部科学省からの受託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成19年度~平成21年度「新規抽出剤・吸着剤によるTRU・FP分離の要素技術開発」の成果です。

- 原子力科学研究所(駐在):〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4
- + 環境・放射線工学ユニット
- * 東京大学

JAEA- Research 2010-010

Development of Separation Technology of Mo by Using Iron Oxide Adsorbents (Contract Research)

Takahiro KIKUCHI, Harutaka HOSHI, Toshihide ASAKURA, Yasuji MORITA, Takaumi KIMURA⁺, Dodbiba, Gjergj^{*}and Toyohisa FUJITA^{*}

Division of Fuels and Material Engineering, Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received March 15, 2010)

Molybdenum which is contained in high-level radioactive liquid wastes (HLLW) has very low solubility in borosilicate glasses. If Mo can be separated from the HLLW, the volume of the final waste packages can be reduced. In this study, we will report on separation of Mo from simulated HLLW using various metal oxides adsorbent. Fe-Pb oxides and manganese oxide showed very high solubility in nitric acid solution. The distribution coefficient of Mo was decreased with increasing nitric acid concentration among tested adsorbents. Adsorption ability of Mo on alumina and cobalt oxide was low in 3M nitric acid. Hematite type iron oxide (Fe adsorbent) and amorphous zirconium oxide had high Mo adsorption ability, in 3M nitric acid. TRU, U and major fission products were not adsorbed on the adsorbent. So, separation of Mo can be achieved by using Fe adsorbent. A part of Mo was adsorbed irreversibly on Fe adsorbent, but reversibly-adsorbed Mo was recovered by oxalic acid, and the adsorbent was able to use repeatedly. Behavior of break-through of Mo is estimated from adsorption isotherm and overall mass transfer coefficient. We found that amount of throughput of Mo increased with decreasing grain size of the adsorbent.

Keywords: HLLW Liquid Waste, Molybdenum, Fe Adsorbent, Column Separation

The present study is the result of "Development of separation technology of transuranium elements and fission products by using new extractants and adsorbents" entrusted to Japan Atomic Energy Agency by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan (MEXT).

+ Division of Environment and Radiation Sciences

* The University of Tokyo

目 次

1. 序論	1
2. 実験	1
2.1 吸着剤の調製	1
2.2 吸着剤のキャラクタリゼーション	2
2.3 バッチ試験	2
2.4 カラム試験	3
3. 結果と考察	3
3.1 Fe 吸着剤の調製条件と Mo 吸着特性	3
3.2 Fe-Pb 吸着剤及び Fe 吸着剤の Mo 吸着特性	4
3.3 Fe-Pb 吸着剤及び Fe 吸着剤の FP,U 吸着特性	5
3.4 Fe-Pb 吸着剤及び Fe 吸着剤の溶解特性	5
3.5 他の酸化物吸着剤	6
3.5.1 Co 吸着剤	6
3.5.2 Mn 吸着剤	6
3.5.3 Al 吸着剤	6
3.5.4 Zr 吸着剂	7
3.6 Mo 溶離剤の検討	7
3.7 Fe 吸着剤による Mo 破過試験	9
3.7.1 破過曲線の推定	9
3.7.2 LHSV 依存性	10
3.7.3 Mo 濃度依存性	11
3.7.4 吸着剤粒径依存性	11
3.8 Fe 吸着剤によるカラム分離試験	11
3.9 ランタノイド(TRU), Cs, Sr 分離後模擬 HLLW によるカラム分離試験	13
4. 結論	13
謝辞	13
引用文献	13

Contents

1.	Introduction	1
2.	Experimental	1
	2.1 Adsorbents	1
	2.2 Characterization	2
	2.3 Batch adsorption test	2
	2.4 Column separation test	3
3.	Results and discussion	3
	3.1 Effects of preparation condition of Fe adsorbent on Mo adsorption	3
	3.2 Mo adsorption ability on Fe-Pb and Fe adsorbent	4
	3.3 FP and U adsorption ability on Fe-Pb and Fe adsorbent	5
	3.4 Dissolution behavior of Fe-Pb and Fe adsorbent	5
	3.5 Other oxides adsorbents	6
	3.5.1 Co adsorbents	6
	3.5.2 Mn adsorbents	6
	3.5.3 Al adsorbents	6
	3.5.4 Zr adsorbents	7
	3.6 Recovery of Mo using various eluents	7
	3.7 Breakthrough curve of Mo on Fe adsorbent	9
	3.7.1 Estimation of breakthrough curve	9
	3.7.2 Effects of LHSV	10
	3.7.3 Effects of Mo concentration	11
	3.7.4 Effects of grain size of Fe adsorbent	11
	3.8 Column separation test of Fe adsorbent	11
	3.9 Column test after lanthanoids(TRU), Cs and Sr separation	13
4.	Concluding Remarks	13
A	cknowledgements	13
Re	eferences	13

List of Figures

- Fig. 1 Fe adsorbent in glass column
- Fig. 2 Effect of preparation condition on specific surface area of Fe adsorbent
- Fig. 3 Thermal analysis of Fe adsorbent (Prepared from FeCl₃)
- Fig. 4 Effect of preparation condition on adsorption ability of Mo in 3M nitric acid solution
- Fig. 5 Adsorption isotherm of Mo on Fe adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 6 Effect of calcination temperature on adsorption ability of Mo
- Fig. 7 Adsorption ability of FP on Fe adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 8 Adsorption isotherm of Mo on Fe-Pb and Fe adsorbent
- Fig. 9 Nitric acid concentration dependence of Mo adsorption
- Fig. 10 Nitric acid concentration dependence of FP adsorption on Fe-Pb adsorbent (Fe/Pb ratio=1)
- Fig. 11 Nitric acid concentration dependence of FP and U adsorption on Fe adsorbent
- Fig. 12 Effect of molar fraction of Pb on adsorption ability of Mo in 3M nitric acid solution over Fe-Pb adsorbent
- Fig. 13 Dissolution ratio of Fe-Pb adsorbent (Fe/Pb ratio=1) in nitric acid solution
- Fig. 14 Effect of nitric acid concentration on Fe adsorbent dissolution
- Fig. 15 Effect of molar fraction of Pb on dissolution ratio in 3M nitric acid solution over Fe-Pb adsorbent
- Fig. 16 Adsorption isotherm of Mo on Co adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 17 Nitric acid concentration dependence of Mo adsorption on Co adsorbent
- Fig. 18 Nitric acid concentration dependence of Co dissolution
- Fig. 19 Adsorption ability of FP on Co adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 20 Adsorption isotherm of Mo on Mn adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 21 Adsorption ability of FP on Mn adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 22 Dissolution behavior of Mn adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 23 Nitric acid concentration dependence of Mo adsorption on Al adsorbent
- Fig. 24 Nitric acid concentration dependence of Al dissolution
- Fig. 25 Adsorption isotherm of Mo on Zr adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 26 Nitric acid concentration dependence of Mo adsorption on Zr adsorbent
- Fig. 27 Nitric acid concentration dependence of Zr dissolution
- Fig. 28 Adsorption ability of FP on Zr adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 29 Effect of eluent on Mo recovery
- Fig. 30 Elution behavior of Mo using KOH eluents
- Fig. 31 Elution behavior of Mo using 6M Ammonia eluent
- Fig. 32 Elution behavior of Mo using 0.5M oxalic acid eluent

- Fig. 33 UV spectra of Mo in 1M KOH eluent
- Fig. 34 UV spectra of Mo in aqueous ammonia eluent
- Fig. 35 UV spectra of Mo in oxalic acid eluent
- Fig. 36 One of the result of column test over Fe adsorbent
- Fig. 37 Comparison of breakthrough curve between experimental and calculational results calculated from equation 9
- Fig. 38 Comparison of breakthrough curve between experimental and calculational results calculated from equation 10
- Fig. 39 Effect of LHSV on break through curve of Mo
- Fig. 40 Effect of Mo concentration on break through curve of Mo
- Fig. 41 Influence of grain size of Fe adsorbent on adsorption isotherm of Mo in 3M nitric acid solution
- Fig. 42 Photo of pelletized Fe adsorbent
- Fig. 43 Small size pellet in glass column
- Fig. 44 Effect of grain size of Fe adsorbent on break through curve of Mo
- Fig. 45 Effect of graine size on Elution curve of Mo using 0.5M oxalic acid eluent
- Fig. 46 FP separation test on Fe adsorbent
- Fig. 47 Adsorption ability of FP on Fe adsorbent in 3M nitric acid solution (coexistence of above FPs)
- Fig. 48 Results of repetition test on Fe adsorbent
- Fig. 49 Result of break through curve on FP separation test using small size pellet of Fe adsorbent
- Fig. 50 TRU separation test on Fe adsorbent
- Fig. 51 Adsorption ability of coexistence of Mo and U on Fe adsorbent in 3M nitric acid solution
- Fig. 52 Separation flow of TRU and FP
- Fig. 53 Column test after lanthanoids, Cs and Sr separation on Fe adsorbent

List of Tables

- Table 1 List of adsorbents
- Table 2 Condition of batch adsorption test
- Table 3 Results of column test using 2cm³ column
- Table 4 Results of break through tests (effect of LHSV)
- Table 5Results of break through tests (effect of Mo concentration)
- Table 6 Results of break through tests (effect of grain size of Fe adsorbent)

1. 序論

高レベル放射性廃棄物(以下、HLW)のガラス固化体発生量の削減は、最終処分場の効率的 な利用に有効である。ガラス固化体発生量を制限する因子としては、固化体の発熱量、Mo 充 填量、総酸化物充填量等が挙げられる^{1),2)}。これらの原因となる元素を分離し、適切な処分を 行うことで、固化体発生量を削減できると考えられる。

この中で Mo は、ホウケイ酸ガラスへの溶解量が低く分相の原因となる。均質なガラス固化 体を製造するためには、その含有量の制限値を2重量%以下にする必要がある³⁾。従って、高 レベル放射性廃液(以下、HLLW)から Mo を分離除去することができれば、ガラス固化体発 生量をより効果的に低減できると考えられる。しかしながら、HLLW は硝酸酸性溶液であり、 しかも HLLW 中における Mo は複雑な挙動を示すとともに HLLW 中には様々な核種が含まれ るために、有効な分離除去方法が確立されていないのが現状である。

内田ら4は水熱合成法により調製したアモルファス状の鉄・鉛複合酸化物がMoに高い吸着能力と速い吸着速度をもつことを見いだした。しかしながら、この吸着剤は、硝酸酸性溶液中での耐溶解性が低い。本研究は、耐硝酸性の高いMo吸着剤の開発を目的に、種々の金属酸化物吸着剤について、MoをはじめとするFPやU,TRUの吸着分離試験を行った。

2. 実験

2.1 吸着剤の調製

Table 1 に、使用した吸着剤のリストを示す。鉄・鉛複合酸化物吸着剤(以下、Fe-Pb 吸着剤) 及び酸化鉄吸着剤(以下、Fe 吸着剤)、酸化コバルト吸着剤(以下、Co 吸着剤)、酸化マンガ ン吸着剤(以下、Mn 吸着剤)は、東京大学大学院工学系研究科システム創成学専攻、藤田研 究室で調製されたものを使用した。調製条件を以下に示す。

Fe-Pb 吸着剤は 25℃で硝酸鉄と硝酸鉛を Fe/Pb モル比がそれぞれ 1:1、2:1、10:1 になるように混合し、撹拌しながら混合液の pH が 9 になるように、水酸化ナトリウム水溶液を自動滴 定システムを用いて一定速度で滴下して、吸着剤前駆体沈殿を得た。この前駆体を純水で洗浄 しながら濾過し、70℃で 72 時間以上乾燥した。乾燥した沈殿物はめのう乳鉢を用いて粉砕し、 500℃で 1 時間焼成して Fe-Pb 吸着剤を得た。

Fe吸着剤は、25 ℃において塩化鉄を原料とし、Fe-Pb吸着剤同様の方法で水酸化ナトリウム水溶液を用いて所定のpH(5、7、9、11、13)になるように調整して吸着剤前駆体を得た。これを純水で洗浄しながら濾過し、70 ℃で72時間以上乾燥した。乾燥した沈殿物はめのう乳鉢を用いて粉砕し、所定の温度(200~800℃)で1時間焼成してFe吸着剤を得た。

なお、一部の Fe 吸着剤は硝酸鉄を原料として、pH=6 に調製して得られた前駆体を、洗浄濾 過乾燥後 375℃で焼成した。

Co吸着剤は、塩化コバルトを用いて、Fe吸着剤と同様の方法で pH を 13 に調整して得られた前駆体を 350℃で焼成して調製した。

Mn 吸着剤は、塩化マンガンを用いて pH=10 に調整して得られた前駆体を 90℃で 24 時間乾燥して得た。

JRC-ALO-6 及び JRC-ZRO-2~5 は触媒学会標準試料(参照触媒, Reference Catalyst) ⁵⁾の アルミナ及び酸化ジルコニウムである。

2.2 吸着剤のキャラクタリゼーション

Fe 吸着剤の調製条件と構造の関係を調べるため、調製条件の異なる Fe 吸着剤の比表面積を 測定した。測定は窒素 30%ヘリウムガスを使用し一点法による BET 法で行った。液体窒素温 度における窒素吸着量を TCD(熱伝導度型検出器)で定量し、吸着量から比表面積を計算した。

また、Fe 吸着剤の焼成条件と構造の関係を調べるため、熱質量示唆熱分析(TG/DTA)測定を 行った。測定は、窒素気流中で室温~1000℃まで昇温速度 10℃/min で行った。

2.3 バッチ試験

Table 1 に示した吸着剤について、バッチ法にて吸着性能を評価した。バッチ試験は特に断 らない限り、Table 2 に示す条件で行った。吸着剤 0.1g を秤量してスクリューキャップ付きの ガラスバイアル瓶に入れ、所定の金属を添加した吸着溶液 10cm³を注入し、振盪槽で 3 時間振 盪した。振盪後、孔径 0.45µm の PTFE 製フィルタを使用して上澄み液を捕集し、吸着前後の 溶液を 0.1M 硝酸水溶液にて所定倍率で希釈後、アルカリ金属濃度については原子吸光分光法 または高周波誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS)により、その他の金属濃度は高周波誘導 結合プラズマ発光分光法(ICP-AES)または、ICP-MS 法により定量し、各金属の吸着前後の濃 度変化から吸着量 q(mmol/g)及び分配比 (Kd (cm³/g))を求めた (1 式及び 2 式)。吸着等温線 を得る場合は、Mo の初期濃度を 0.1mM から 20mM まで変えた吸着液を使用して、同様の方 法で試験した。

(2式)

$$q = (C_0 - C) \times \frac{V}{1000W} \tag{1 }$$

$$K_{\rm d} = \frac{C_0 - C}{C} \times \frac{V}{W}$$

C₀:吸着前の溶液中金属濃度(mM)
 C:吸着後の溶液中金属濃度(mM)
 V:溶液体積(cm³)
 W:吸着剤の秤量重量(g)

また、吸着試験後の上澄み濾液中の Fe 等の吸着剤成分濃度についても ICP-AES または ICP-MS で定量し、吸着剤の溶解率 S を求めた。なお溶解率は、溶解した金属重量に対する吸 着剤中の金属重量との比から計算した(3 式)。

$$S(\%) = \frac{W_{liq}}{W_{sld}} \times 100$$
 (3 式)
 $W_{liq}: 吸着試験中に溶解した金属重量(mg)$
 $W_{sld}: 吸着試験時の金属重量(mg)$

2.4 カラム試験

Fe吸着剤を使用して、カラム法による吸着・溶離試験を行った。バッチ吸着試験においては、 粉体の吸着剤を使用したが、カラム試験に際しては、圧力損失の影響を避けるため、吸着剤を 造粒し試験を行った。Mo 溶離剤のスクリーニングの際は、内容積 2cm^3 (直径 $5 \text{mm} \phi \times$ 長さ 100mm)の小型カラムを使用した。Mo の破過試験には内容積 24cm³ (直径 10mm ϕ ×長さ 300mm) または 31cm³ (直径 20mm ϕ ×長さ 100mm) のカラムを使用した。内容積 24cm³ および 31cm³のカラムの外観を Fig. 1 に示す。試験は、所定時間当りの溶液体積速度(液時空 間速度(Liquid Hourly Space Velocity)、以後 LHSV)で、カラム内の気泡を排除するため 3M 硝 酸をカラム下部から上部に通液してコンディショニングした後に、Mo 等模擬 FP (一部の試験 では U,Tc,TRU を含む)を含む硝酸濃度 3M の吸着液をカラムの下から上に送液した。その後 3M 硝酸で非吸着元素を洗浄後、溶離液を通液し、Moを回収した。カラム通過液を、所定量ず つ分取し、Mo 等の模擬 FP は ICP-AES または ICP-MS で、U,Tc は ICP-AES で、TRU 元素 については放射能を測定して定量した。溶離液には KOH 水溶液やアンモニア水等のアルカリ 溶液または、シュウ酸水溶液を使用した。溶離液中の Mo の構造は、紫外・可視分光法(UV-vis) で調べた。セルの光路長は 1cm である。吸光度が適切な測定範囲になるように、カラム溶離液 をイオン交換水で適宜希釈した。参照側セルには希釈倍率が同じになるように調製した溶離液 を用いた。

3. 結果と考察

3.1 Fe吸着剤の調製条件とMo吸着特性

2.1節で述べたように、Fe吸着剤は主に塩化鉄水溶液(一部、硝酸鉄水溶液を使用)を中和 した後に、生成した沈殿を焼成して調製した。この調製条件が、吸着剤構造及び Mo 吸着性能 に及ぼす影響を調べた。Fig. 2 に塩化鉄を原料とした Fe 吸着剤の調製条件と吸着剤の比表面 積の関係を示す。Fig. 2a)は、吸着剤前駆体を沈殿させる時の pH と比表面積の関係を示してい る(吸着剤焼成温度は500℃)。沈殿生成時の pH が高いほど比表面積が増大する傾向が見られ た。折原ら ⁶は、沈殿析出時の NaOH と Fe のモル比と構造の関係を調べているが、 Na/Fe=2.0(pH=4.6)~Na/Fe=2.5 で調製した沈殿焼成物の比表面積は、Na/Fe=2.7(pH=13.8) で調製した沈殿焼成物と比較し小さいことを報告している。これは、Na/Fe=2.0(pH=4.6)~ Na/Fe=2.5 で生成した沈殿が、ゲータイト (α -含水酸化鉄、 α -FeO(OH)) ではなくマグネタ イト(四酸化三鉄、FeO·Fe2O3)になっていることに起因していると述べている。Fig. 2a)の 結果を見ると、沈殿生成時の pH が 4.7 の時の比表面積が最も小さくなっており、沈殿析出時 の構造が焼成後の比表面積に影響を及ぼしていることが示唆される。Fig. 2b)には、沈殿焼成 温度と比表面積の関係を示す(前駆体沈殿時の pH は 13)。吸着剤の比表面積は焼成温度 400℃ 付近から増加し始め、600℃焼成で24.8m²/gと最も高くなり、それ以上の焼成温度では低下し た。ゲータイトのような含水酸化鉄は焼成温度 260℃付近から、安定な酸化鉄相であるヘマタ イト (α -酸化鉄、 α -Fe₂O₃) 化が始まり 7 、400 ℃付近での脱水に伴う多孔質化により比表面 積が増加すること、さらに高温で焼成すると表面積が低下することが報告されている Ø。Fig.3 に、吸着剤前駆体沈殿を洗浄濾過し、70℃で乾燥したものの TG/DTA パターンを示すが、300℃ 付近にヘマタイト化に伴う脱水による重量減少と吸熱ピークが認められた。この結果から、Fig. 2b)の 400℃付近からの比表面積の増大は、脱水に伴う多孔質化によるものと考えられる。

Fig. 4a)に、Fe 吸着剤沈殿調製時の pH を変えた場合の、吸着剤の溶解率と Mo に対する分 配比(Kd_{Mo})を示す。吸着剤の溶解は pH の影響をほとんど受けず、すべての条件で 0.5%以 下であった。一方、沈殿生成時の pH が高くなるほど Kd_{Mo} は高くなった。Fig. 2a)に示したよ うに、沈殿析出時の構造が焼成後の比表面積にも影響を及ぼしており、これが、Mo 吸着性能 にも影響を及ぼしていると考えられる。Fig. 4b)に、Fe 吸着剤の焼成温度と溶解率及び Kd_{Mo} の関係を示す。焼成温度の上昇と共に Kd_{Mo} が低下する傾向が見られる。しかしながら、焼成 温度が低い場合、吸着剤が 15%~25%程度溶解する。溶解率は、焼成温度 400℃以上で急激に 低下しているが、これは、ヘマタイト化の進行により溶解が抑制されることを示している。以 上の結果、最適な焼成温度は、吸着剤の溶解と Kd_{Mo}のバランスを考慮すると 400℃~500℃付 近となる。

Fig. 5 に、塩化鉄及び硝酸鉄を原料とした、Fe 吸着剤の Mo 吸着等温線を示す。塩化鉄原料 の Fe 吸着剤の Mo 平衡吸着量は、約 0.11mmol/g であったのに対し、硝酸塩原料の Fe 吸着剤 は 0.17mmol/g となり、硝酸塩原料の Fe 吸着剤の方が、Mo 吸着容量が大きかった。しかしな がら、硝酸塩原料の Fe 吸着剤の焼成温度は 375℃であり、塩化鉄原料の Fe 吸着剤の焼成温度 (500℃)よりやや低いので、焼成温度の差が吸着容量に関係している可能性がある。Fig. 6 に、 Fig. 4b)に示した Fe 吸着剤の焼成温度と Kd の関係に、硝酸原料の Fe 吸着剤の結果を重ねて 示すが、硝酸鉄を原料とした Fe 吸着剤は、KdMo 及び溶解率ともに塩化鉄を原料とした Fe 吸 着剤の結果とほぼ同一線上にあり、原料金属塩の影響は小さかった。Fig. 7 に、塩化物及び硝 酸塩を原料とした Fe 吸着剤の 3M 硝酸中での、主な FP 元素の吸着試験結果を示す。Mo だけ でなく Ru と Cs を除く他の元素に対しても硝酸鉄を原料とした Fe 吸着剤の方が Kd が大きい という結果が得られた。KdMo と他の元素に対する Kd の比は、KdMo に対する Cs の Kd の比 (KdMo/Kdcs) を除き、すべて硝酸塩から調製した Fe 吸着剤の方が小さく、特に Sr,Ba,Y,Zr に対する Kd の比 (KdMo/Kdsr等) は、10 以下であり、Mo に対する選択性が低い傾向が見ら れた。

以上の結果から、以後の Fe 吸着剤による試験は特に断らない限り、塩化鉄水溶液を pH13 になるよう水酸化ナトリウム水溶液を添加して沈殿を析出させ、濾別洗浄乾燥後に 500℃で焼成したものを使用した。

3.2 Fe-Pb 吸着剤及び Fe 吸着剤の Mo 吸着特性

Fig. 8 a)に、0.1M 硝酸中における Fe 吸着剤及び Fe-Pb 吸着剤(Fe/Pb 比=1)の Mo 吸着等温 線を示す。Fe 吸着剤の Mo 平衡吸着量は、約 0.17mmol/g であった。Fe-Pb 吸着剤では、試験 した範囲では平衡吸着に達していないが、Langmuir 吸着を仮定して近似すると平衡吸着量は 1.09mmol/g となり、低酸濃度域においては、Fe 吸着剤と比較し非常に大きな値となった。Fig. 8 b)には、3M 硝酸中における Fe 吸着剤及び Fe-Pb 吸着剤(Fe/Pb 比=1)の Mo 吸着等温線を示 す。Fe 吸着剤の結果は、Fig. 5 の塩化物原料の Fe 吸着剤の結果の再掲である。3.1 で述べた ように、Fe 吸着剤の Mo 平衡吸着量は、約 0.11mmol/g であったのに対し、Fe-Pb 吸着剤の Mo 吸着量は、0.1M 硝酸中での値と比較し低くなった。

Fig. 9 a)に、Fe-Pb 吸着剤(Fe/Pb 比=1)における Mo 吸着の硝酸濃度依存性を示す。硝酸濃度 の増加と共に Kd_{Mo} は大きく低下した。一方、Fe 吸着剤では(Fig. 9 b))、Kd_{Mo} は硝酸濃度の増 加と共に低下する傾向が見られるものの、12 M 硝酸中においても 17cm³/g 程度の値が得られ た。HLLW に相当する 3M 硝酸中での Kd_{Mo} は、約 40cm³/g となり、Fe-Pb 吸着剤の Kd_{Mo}(5cm³/g) を大きく上回った。

3.3 Fe-Pb 吸着剤及び Fe 吸着剤の FP,U 吸着特性

Fig. 10 に、Fe-Pb 吸着剤(Fe/Pb 比=1)における Mo 及び Sr,Ba,Y,Nd 吸着に対する硝酸濃度 依存性を示す。硝酸濃度の増加とともに KdMo は大きく低下しするのに対し、Sr,Ba や Nd は硝 酸濃度 3M 付近でわずかに吸着し、それぞれの Kd は KdMo を上回った。

Fig. 11a)に、Fe 吸着剤を用いた、Sr,Y,Nd,Zr のバッチ吸着試験結果を示す。比較のため Fig. 11a)~c)には Mo の結果も示す。Sr,Y,Nd,Zr は、HLLW 相当の 3M 硝酸中ではほとんど吸着しなかった。Fig. 11b)には、白金族(Pd,Rh,Ru)の吸着試験結果を示すが、これらの元素も 3M 硝酸中ではほとんど吸着しなかった。Fig. 11c)に、Cs と U の吸着試験結果を示す。U に対する Kd(Kdu)は、KdMo と比較しやや低いものの、KdMo と同じような硝酸濃度依存性が得られた。 また、アルカリ金属である Cs も、Kdcs=10cm³/g~20cm³/g 程度の値が得られた。

Fig. 12 に、Pb 含有量が 3M 硝酸中において Mo,U 及び FP の吸着に及ぼす影響を示す。Kd_{Mo} は Pb 分率 0、すなわち Fe 吸着剤で最も高く、Pb 含有量の増加と共に低下している。同様に、 Kd_U 及び Kd_{Cs} も Pb 含有量の増加により低下が認められた。一方、Sr,Ba,Nd は、Pb 分率 0.5(Fe/Pb 比=1)付近での吸着が認められた。また、Y は Pb 含有量にかかわらず、ほとんど吸 着しなかった。

3.4 Fe-Pb 吸着剤及び Fe 吸着剤の溶解特性

Fig. 13 に、Fe-Pb 吸着剤(Fe/Pb 比=1)吸着剤を用いた時の、0.1M 硝酸または 3 M 硝酸中で Mo 吸着試験後の Fe 及び Pb の溶解率を示す。Mo 吸着量の大きい 0.1M 硝酸中において Fe は ほとんど溶解していないが、Pb は約 38%溶解した。さらに 3M 硝酸中では、Fe,Pb いずれも 80%近くが溶解しており、Fe-Pb 吸着剤の Mo 吸着能が、硝酸濃度の上昇と共に急激に低下す るのは、吸着剤の溶解に起因していると考えられる。

Fig. 14 に、Fe 吸着剤の Mo 吸着試験後の Fe 溶解率の硝酸濃度依存性を示す。硝酸濃度 0.1M 付近ではほとんど溶解していない。硝酸濃度の増加と共に、溶解率はわずかに増加するものの、 3M 硝酸中でも約 1%、12M 硝酸中においても 2%以下であった。これらの結果から、吸着剤の 中の Pb が溶解に影響を及ぼしていることを示しているので、吸着剤の溶解率と Pb 含有量の関 係を調べた。Fig. 15 に、3M 硝酸中で吸着剤中の Pb 分率と溶解量の関係を示す。Pb 含有量の 増大と共に Pb の溶解率も増加し、Pb 分率 0.3 以上 (Fe/Pb 比<2) では、吸着剤中の Pb の約 80%が溶解している。Fe の溶解も Pb 分率の増大と共に増加し、Pb 分率 0.5 (Fe/Pb 比=1) で は、Fe の約 80%が溶解した。すなわち、吸着剤中の Pb 含有量の増加は、Pb 溶解率ばかりで なく Fe 溶解率にも影響を及ぼすことが分かる。いずれにしても、Fe-Pb 吸着剤を HLLW に対して使用するのは、溶解性の点から非常に困難と言える。

3.5 他の酸化物吸着剤

3.5.1 Co吸着剤

Fig. 16 に、Co 吸着剤の 3M 硝酸中での Mo 吸着等温線を示す。比較のため、Fe 吸着剤の結 果も再掲したが、Co 吸着剤の平衡吸着量は 0.095mmol/g となり、Fe 吸着剤(平衡吸着量 =0.11mmol/g) と比較しやや低い結果となった。Fig. 17 に、Co 吸着剤の Mo 吸着に対する硝 酸濃度依存性を、Fig. 18 に、その時の Co 溶解率を示す。Fe 吸着剤同様、硝酸濃度の増加と 共に KdMo は低下する傾向が見られた。その際の KdMo は、Fe 吸着剤と比較し低かった。一方、 溶解率は硝酸濃度の増加と共に増大する傾向が見られたが、溶解率は、Fe 吸着剤より低かった。 Fig. 19 に、Co 吸着剤の FP 吸着試験結果を示す。KdMo は、Fe 吸着剤と比較し小さいにもか かわらず、Sr,Nd,Zr 等 2 価,3 価,4 価の金属イオンに対する Kd は Fe 吸着剤より大きくなった。 両吸着剤の KdMo と他の元素に対する Kd の比を調べると、Cs,Ru を除き Co 吸着剤の方が小さ く、特に、KdMo に対する Sr,Ba,Nd,Y,Zr,Rh の Kd の比は 10 以下であり、Mo 吸着特性及び Mo 吸着選択性の点で、Co 吸着剤は Fe 吸着剤に劣っていた。

3.5.2 Mn 吸着剤

Fig. 20 に、Mn 吸着剤と Fe 吸着剤の 3M 硝酸中での Mo 吸着等温線を示す。Mn 吸着剤で は、試験した範囲では平衡吸着に達していないが、Langmuir 吸着を仮定して近似すると平衡 吸着量は 0.21mmol/g となり、Fe 吸着剤における平衡吸着量を上回った。Fig. 21 に、3M 硝酸 中における FP 吸着試験結果を示す。Mn 吸着剤では Mo 以外に Zr の吸着が認められた。Fig. 22 に、吸着試験時の Mn 吸着剤及び Fe 吸着剤の溶解率を示す。Mn 吸着剤の溶解率は約 55%と なり、Mo 吸着能は高いものの耐硝酸性が非常に低く、HLLW 中での使用は難しいことが分か った。

3.5.3 Al 吸着剤

Bernhard らは、アルミナが Mo を吸着することを報告している^{8),9)}。そこで、アルミナの Mo 吸着性能を確認した。使用したアルミナは触媒学会標準サンプルである(Table 1)。アル ミナは、高温で焼成することで、スピネル構造からコランダム構造に変化することが知られて いる¹⁰⁾。Fe 吸着剤のヘマタイトもコランダム構造であることから、アルミナについても1000℃ で焼成したものについても、吸着性能を確認した。Fig. 23 に、アルミナ(以下、Al 吸着剤) の Mo 吸着に対する硝酸濃度依存性を示す。比較のため Fe 吸着剤の結果も示すが、硝酸濃度 が 1M 以下の領域では、Fe 吸着剤より高い KdMo が得られたが、硝酸濃度の増加と共に KdMo は急激に低下し、硝酸濃度 3M 付近では 10cm³/g 程度になった。また 1000℃で焼成した場合、 KdMo はさらに低くなった。Fig. 24 に、吸着試験時の Al 溶解率を示す。硝酸濃度の増加と共に、 溶解率は増大した。また、1000 ℃で焼成することで、溶解率は僅かながら低下したが、Fe 吸 着剤と比べると溶解率は高かった。

3.5.4 Zr 吸着剤

中性溶液中で、ポリオキシ塩化ジルコニウム(PZC)が高い Mo 吸着特性を示すことが報告さ れている^{11),12)}。PZC は中性付近で生成する MoO₄²等のアニオン種^{13),14),15)と塩化物イオンの アニオン交換で Mo を吸着する。塩化物イオンは PZC の焼成温度の増大と共に減少し、それに 伴い Mo 吸着量も焼成温度 400℃付近で極小化する。しかし、500℃付近で PZC を焼成した場 合、400℃焼成した場合より塩化物含量が少ない、すなわち、より酸化物化しているにもかか わらず、Mo 吸着量は増大する¹¹⁾。このことは、アニオン交換以外の Mo 吸着機構が存在する ことを示唆している。そこで、酸化ジルコニウムを吸着剤に使用し、酸性域での Mo 吸着性能 を調べた。使用した酸化ジルコニウム(以下、Zr 吸着剤) は、Table 1 に示したように、加水 分解法または中和法で調製した非晶質含水酸化ジルコニウム及び、加水分解法により調製した 非晶質含水酸化ジルコニウム(JRC-ZRO-2) を異なる温度で焼成した酸化ジルコニウム(いず れも触媒学会標準サンプル)である。}

Fig. 25 に、**Zr** 吸着剤を用いた時の 3M 硝酸中での Mo に対する吸着等温線を示す。2 種類の 非晶質含水酸化ジルコニウム(**JRC-ZRO-2**, -5)の Mo 吸着量は、Fe 吸着剤よりやや高い結 果となった。**JRC-ZRO-2** を焼成した酸化ジルコニウム(**JRC-ZRO-3**, -4)の Mo 吸着量は、 **Fe** 吸着剤とほぼ同等であった。

Fig. 26 に、Zr 吸着剤の Mo 吸着に対する硝酸濃度依存性を示す。非晶質含水酸化ジルコニ ウム (JRC-ZRO-2, -5) 及び正方晶の酸化ジルコニウム (JRC-ZRO-3) は硝酸濃度 1M 以下で、 Kd_{Mo}が非常に高い。硝酸濃度 3M 付近では、Fe 吸着剤との差は小さくなった。また、Fe 吸着 剤 (Fig. 9) や Co 吸着剤 (Fig. 17)、Al 吸着剤 (Fig. 23) 同様、すべての Zr 吸着剤において、 硝酸濃度の増大と共に Kd_{Mo} は低下した。このことは、酸化物系吸着剤での Mo 吸着機構が同 じであることを示唆している。Fig. 27 には、Mo 吸着試験時の Zr 溶解率を示すが、非晶質含 水酸化ジルコニウム (JRC-ZRO-2, -5) では、硝酸濃度の増加と共に約 2%の Zr が溶解し、 Fe 吸着剤と比較し溶解量はやや多かった。JRC-ZRO-2 を焼成した酸化ジルコニウム

(JRC-ZRO-3, -4)はZr溶解率が低下したが、焼成とともに溶解率が低下する傾向もFe吸着剤と一致した。

Fig. 28 に、**Zr** 吸着剤の **FP** 元素の吸着試験結果を示す。いずれの吸着剤も **Mo** 以外の **FP** を ほとんど吸着しなかった。

以上のように、耐硝酸性が高く Mo に対し高い吸着能を有した吸着剤は、Fe 吸着剤と Zr 吸 着剤であった。吸着剤を繰り返し使用するためには、吸着剤に吸着した Mo を回収する必要が あるが、これにはカラム法が適している。また、カラム法は Mo を他の FP や TRU と分離する のにも適しており、カラム試験による Mo 分離の検討を行った。カラム試験を行うには、吸着 塔の圧力損失が問題となるので、吸着剤を造粒する必要があり、カラム試験は造粒した吸着剤 が入手できた Fe 吸着剤(特に断らない限り、粒径は約 1.7mm)で行った。

3.6 Mo 溶離剤の検討

Mo は pH1 以下の高い酸濃度域ではカチオン種として存在するが、pH1 以上では溶液中の

H+濃度と Mo 濃度の比に依存し MorO24⁶や HMorO24⁵等の種々のポリアニオン種になることが 報告されており^{13),14),15),16)}、この形態変化を利用して、吸着した Mo を回収(溶離) できる可 能性がある。実際 Bernhard らは、アルミナ上に吸着した Mo を 1M アンモニア水で^{8),17)}、内 田らは Fe-Pb 吸着剤に吸着した Mo を水酸化ナトリウム水溶液で溶離できることを報告してい る 4)。本研究では、アルカリ溶液である KOH 水溶液とアンモニア水を溶離液として用いて Fe 吸着剤に吸着した Mo の回収を試みた。また、Mo はシュウ酸と種々の錯体を形成することが 知られており⁹⁾、n-オクチル(フェニル)-N,N-ジイソブチルカルバモイルメチルフォスフィンオ キサイド(CMPO)を含浸した吸着剤において、シュウ酸溶離液で Mo が回収されることが報告 されているので¹⁸⁾¹⁹⁾、0.5M シュウ酸溶液による溶離も検討した。

Fig. 29 に、直径 5mm $\phi \times$ 長さ 100mm(内容積 2cm³)のカラムによるカラム試験を行った 時の各溶離液による、Mo 溶離率の比較を示す。また、各溶離液を使用した場合の、カラム体 積基準の溶離液量(Column volume (CV))と、その時の溶離率の関係を、それぞれ、Fig. 30 (KOH 溶離液)、Fig. 31 (アンモニア溶離液)、Fig. 32 (シュウ酸溶離液) に示す。酸性溶液であるシ ュウ酸溶離液の結果には、Fe 吸着剤の溶解率も合わせて記載した。Fig. 29 の結果から濃度の 異なる KOH 水溶液による溶離率に差は見られなかったが、Fig. 30 に示すように、濃度の濃い 1M KOH 水溶液の方が Mo の溶離が早い傾向になった。アンモニア水溶離液を使用した場合の 溶離率は同じアルカリ溶液の KOH より高く約 54%であった (Fig. 29)。このことは、アルカ リ溶離液のソルトフリー化の観点からは望ましい結果である。また溶離挙動 (Fig. 31) は、Fig. 30 に示した 1M KOH と同程度の早さとなった。一方、0.5M シュウ酸での溶離率は 61%とな り、試験した溶離液の中で最も効果的であった。Fig. 32 に示すように、シュウ酸溶離液による 鉄の溶解挙動は、Mo 溶離率の高いところで高くなり、Mo と同伴する傾向が認められた。なお、 アンモニア等のアルカリ溶液溶離液では、溶離時に鉄の溶解は認められなかった。

溶離液中の Mo の構造を UV-vis 法で調べた。1M KOH 溶離液中での Mo の UV-vis スペクト ルを Fig. 33 に示すが、Mo 標準液((NH₄) $_{6}$ MorO₂₄)をイオン交換水や KOH で希釈したものと同 じように、MoO₄²に帰属されると思われる 208nm 付近にピークが得られた ¹³⁾¹⁴⁾。Fig. 34 に、 アンモニア溶離液中の Mo の UV-vis スペクトルを示す。KOH 溶離液中の Mo 同様、208nm 付 近に MoO₄²に帰属されると思われるピークが得られた。すなわち、アルカリ溶液による Mo 溶 離では、溶離液中の Mo は同じ形態であることが示唆された。Fig. 35 には、シュウ酸中での UV-vis スペクトルを示す。標準液やシュウ酸で希釈した Mo とは明らかに異なるスペクトルが 得られた。ピークの詳細な帰属は不明であるが、216nm 付近のピークは H₂MorO₂₄⁴⁻のような モリブデン酸イオンがプロトン化したものの可能性がある ¹⁵⁾。また、280nm 付近にピークが あると推定されるショルダーピークは、H₅(MoO₄)₂(C₂O₄)₂³⁻ないしは H₆(MoO₄)₂(C₂O₄)₂²⁻のよ うなシュウ酸錯体の可能性がある ⁹。

溶離液として、アルカリ溶液の1M KOH、1M NaHCO3、及び0.5M シュウ酸を順に用いて、 Moの吸着・溶離繰り返し試験を行った。結果を、Table3に示す。表中のMo吸着量は各サイ クルにおけるMo吸着量で、前のサイクルで溶離できずに吸着剤に蓄積したMoは含んでいな い。同様にMo溶離率も各サイクルにおけるMo吸着量に対する溶離率である。1st サイクル での(溶離液1M KOH)Mo溶離率は37%であった。1st サイクルで約6割のMoが溶離でき ずにカラムに蓄積したが、2nd サイクルでの Mo 吸着量に大きな変化はなかった。2nd サイク ルで使用した NaHCO₃の溶離剤としての効果は小さかった。1st,2nd サイクルで、Mo が溶離 できずに蓄積したため、3rd サイクルでの Mo 吸着量は低下した。3rd サイクルで吸着した Mo に対する溶離率は 92%となりほぼ全量回収できたが、この値は Fe 吸着剤の初期吸着量に対す る溶離率で見ると約 60%である。この溶離率は Fig. 29 に示した吸着・溶離試験時の結果と一致 しており、吸着した Mo のうち約 40%は溶離が困難であるが、残りの Mo は可逆的に吸着・溶 離が可能であること示唆している。

3.7 Fe 吸着剤による Mo 破過試験

3.7.1 破過曲線の推定²⁰⁾

Fig. 36 に、直径 $10 \text{mm} \phi \times \text{長さ} 300 \text{mm}$ (内容積 24cm^3) のカラムを用いた Fe 吸着剤による Mo, Nd, Sr 分離カラム試験結果の一例を示す。Nd,Sr は吸着せず、Mo のみが吸着したものの、Mo の一部は破過してしまっている。Mo と他の FP を分離するために Mo の破過が遅い方が望ましい。Mo の分離条件を検討するため、破過挙動を推定した。

長さZ(m)のカラムにおいて、ある出口濃度CBに達する時間tBは4式で表される。

$$t_B = \frac{\rho q_0}{u C_0} (Z - \frac{Za}{2})$$
 (4 式)
 ρ : 充填密度(kg/m³)
 q_0 : 初期濃度 C₀における平衡吸着量(kg/kg)
 u : 空塔速度(m/s)
C₀: 初期濃度(kg/m³)

Za: CBに達するまでの吸着帯長さ(m)

吸着帯長さ Za は、5 式で与えられるので、総括物質移動係数 K が分かれば、出口濃度 CB を変化させた時の Za が計算でき、4 式より CBを変化させた時の tB を求めることができるので、破過曲線を描くことができる。

$$Za = \frac{u}{Ka} \int_{C_B}^{C_0 - C_B} \frac{dC}{(C - C^*)}$$
(5 式)
K : 総括物質移動係数(m/s)

a:吸着剤単位容積当たりの外表面積(m²/m³)

C*:平衡濃度

ところで、吸着帯の物質収支は、Mo濃度をC、Mo吸着量をqとすると6式で与えられる。

$$\frac{q}{q_0} = \frac{C}{C_0} \tag{6 } \vec{\mathbb{X}}$$

一方、吸着速度は、7式または8式で与えられる。qにおける平衡濃度C*は、吸着等温式から求めることが可能であるので、バッチ試験による吸着等温線データと、ある条件における破過曲線が得られれば、8式から総括物質移動係数Kと吸着剤単位容積当たりの外表

面積 a の積、Ka が求められる。

$$\rho \frac{q_0}{C_0} \times \frac{dC}{dt} = Ka(C - C^*) \tag{7 }$$

積分して
$$t_{\rm E} - t_B = \frac{\rho}{Ka} \frac{q_0}{C_0} \int_{C_B}^{C_0 - C_B} \frac{dC}{(C - C^*)}$$
 (8 式)

tE, tB: 出口濃度が Co-CB, CB に達する時間(s)

Moが Langmuir 型の吸着をすると仮定して、造粒した吸着剤(粒径 1.7mm)を用いた 吸着時間 3 時間のバッチ吸着試験を元に求めた吸着等温式を 9 式に示す。

$$q = \frac{5.54 \times 0.0127 \times C^*}{1 + 5.54 \times C^*} \tag{9 }$$

9 式及び Fig. 36 の結果から t_E-t_Bを計算し、Ka を求めると 8.39×10⁻³s⁻¹になった。な お、Fig. 36 の破過曲線は C/Co=0.6 程度までのデータしか取得していないため、Ka を求め る際、t_E-t_Bは t_Bを C/Co=0.1 に達した時間とし、C/Co=0.5 に達した時間との差を 2 倍に して、すなわち t_E-t_Bは C_B= 0.1 から Co-C_B=0.9 に達するまでの時間とした。これを元に 計算した破過曲線と実測データの比較を、Fig. 37 に示す。計算値と比較し破過が、かなり早く、 実測値と一致しなかった。C/Co=0.5 に達した時の Feed 液の供給量(カラム体積(CV))は、 実測値で 5.2CV、計算値で 10.1CV となり、実測値は計算値の約 1/2 である。C/Co=0.5 におけ る Mo 供給量は吸着容量に依存するので、吸着等温式から計算される平衡吸着量が、カラム試 験での吸着量より大きい可能性がある。

ところで、実際のカラム試験は、LHSV=3h⁻¹~6h⁻¹(接触時間 10~20 分)で行っているの で吸着時間 20 分で、吸着等温線を取得し直したところ、10 式を得た。これを元に、改めて Ka を求め(7.43×10⁻³s⁻¹)、実測値と比較した結果を、Fig. 38 に示すが、実測値と比較的 良く一致した。よって、10 式を使用して Mo 破過挙動の流速(LHSV)依存性、Mo 濃度依存 性、吸着剤粒径依存性を調べた。

α –	$1.65 \times 0.0094 \times C$ *	(10 式)	
<i>q</i> –	$1+1.65 \times C$ *		

3.7.2 LHSV 依存性

Fig. 39 に、LHSV=3h⁻¹及び 6h⁻¹における破過曲線を示す。吸着剤の内容積は 31cm³ (直径 20mm $\phi \times \xi$ さ 100mm)である。LHSV を 6h⁻¹から 3h⁻¹に下げることで、破過点(仮に C/Co=0.1 を破過点とする)における処理液量は計算値で約 1.7CV から 4.0CV となり、処理液量は約 2 に なった。実際の破過試験での破過点は 1.8CV から 6.5CV になった。この結果を、Table 4 にま とめるが、6h⁻¹から 3h⁻¹に下げることで、破過点に達するまでに処理できる液量が計算値で 2.3 倍、実測値で 3.6 倍に増大するので、1 回の処理における Mo 処理量は、計算値、実測値とも 増大する。しかし、LHSV を下げることで、吸着・洗浄・溶離に要する時間は長くなる、すな わち処理時間が長くなるため、単位時間における Mo 処理量にはほとんど変化がない。なお、洗浄・溶離に要する液量は、それぞれ 3CV と 10CV として、処理時間を計算した。

3.7.3 Mo 濃度依存性

Fig. 40 に、破過曲線の Mo 濃度依存性を示す(吸着剤内容積 31cm³)。Mo 濃度が 11mM の 場合の破過点は計算値で 2.8CV、Mo 濃度 5.8mM では 4.0CV となった。一方、実験値では、 2.5CV から 6.4CV となった。Table 5 に結果をまとめるが、Mo 濃度を約 1/2 にすることで破 過するまでに、処理できる液量は、計算値で 1.4 倍、実測値で 2.6 倍にできるが、Mo 濃度が減 少するため処理量としてはLHSVを変化させた場合と同様、ほとんど変化がないことが分かる。

3.7.4 吸着剤粒径依存性

以上のように吸着条件を変更しても、Mo 処理量を大幅に変えることは困難である。ところ で、吸着剤の粒径を 1.7mm から 0.6mm に小さくすると、Fig. 41 示す吸着等温線(吸着時間 20分)のように Mo吸着量が増大するので、粒径が破過曲線に及ぼす影響を調べた。Fig. 42 に、粒径 1.7mm と 0.6mm の吸着剤の外観を示す。ところで、粒径 0.6mm の吸着剤入手量が 少なかったため、カラムに充填すると、カラム上部の死容積が大きくなってしまう。そこで、 Fig. 43 に示すように、死容積部分に、触媒学会標準試料のシリカ (JRC-SIO-7)を充填した (Fe 吸着剤充填容積は 14cm³ (20mm φ×44mm))。なお、このシリカには Mo や Sr,Nd 等は吸着 しないことを確認した。破過試験の結果は、Fig. 44 に示す。比較のため Fig. 39 に示した粒径 1.7mm の吸着剤の結果も再掲した。LHSV=6h⁻¹における粒径 1.7mm の吸着剤の破過点は、 1.8CV であったのに対し、粒径 0.6mm の吸着剤では、LHSV=7h⁻¹であるにもかかわらず 5.4CV となった。また、粒径 1.7mm の吸着剤の LHSV=3h⁻¹における破過点は 6.5CV であった。一 方、LHSV=3h⁻¹において粒径 0.6mm の吸着剤では通液量 6.1CV では破過していない。計算に より求めた破過点は 7.6CV であった。なお、小粒径吸着剤における破過挙動を計算する際の、 吸着等温式は Fig. 41 の粒径 0.6mm 吸着等温線から求めた 11 式を使用し、Ka は、Fig. 44 の LHSV=7h⁻¹における破過曲線の形状から Ka=1.06×10⁻²s⁻¹とした。

$q = \frac{2.33 \times 0.0106 \times C^*}{1 + 2.33 \times C^*}$

(11式)

これらの結果を、Table 6 にまとめと、LHSV が 6~7h⁻¹の場合、小粒径の吸着剤を使用 した時の破過点に達するまでの液量が 3 倍になっており、単位時間当たりでも、Mo 処理 量は約 2.5 倍となった。一方、LHSV=3h⁻¹では、粒径による処理量に大きな差は見られな かった。つまり、流速が大きい場合に吸着剤粒径の影響が大きいことが分かった。

Fig. 45 に、LHSV=3h⁻¹における、0.5M シュウ酸を用いた時の Mo 溶離挙動の吸着剤粒 径依存性を示す。Mo 溶離率及び Mo 溶離速度に対して、粒径の影響はほとんど無く、いず れの吸着剤でも吸着した Mo の約 65%が溶離された。

Fe 吸着剤によるカラム分離試験 3.8

Fig. 46 a)に、粒径 1.7mm の Fe 吸着剤による Mo,FP のカラム分離試験結果を示す。バッ チ試験(Fig. 11c))において、吸着することが認められた Cs を含め、主な FP は Fe 吸着剤に 吸着せず、Mo と分離できた。溶離液には最も溶離率の高い結果(Fig. 29)の得られた 0.5M シュウ酸を使用したが、Mo の溶離率は 66%であり、3.6節で述べたように、吸着した Mo の一 部は不可逆吸着していた(注:一般的に「不可逆吸着」は'元に戻らない、脱着しない'とい う意味で使用し、'100%は元に戻らない、100%は脱着しない'という意味では「非可逆吸着」 を使用するので、Fe 吸着剤への Mo の吸着現象を総称すれば、「Mo は非可逆吸着した」と表 現すべきと考えるが、ここでは吸着した Mo の内、脱着(溶離)できない Mo に限定して「Mo の一部は不可逆吸着していた」と記載した)。

Fig. 46 b) に Fe の溶解挙動を示す。Fig. 32 でも述べたが、Fe の溶解率は Mo の溶離が多い ところで高くなる、すなわち Mo と同伴する傾向が見られたが、最大でも 0.05%未満であり 1 処理時における Fe 溶解率は 1%程度であった。シュウ酸に次いで溶離率の高かったアンモニア を使用すれば、Fe の溶解は防げるが、実機を考慮した時、Zr 等がカラムに残留した場合アン モニアにより水酸化物が析出する可能性や、3M 硝酸とアルカリが接触することに対する安全 性の観点から、カラム分離試験においてはシュウ酸を使用した。

Fig. 11c)のバッチ試験においては、Cs は単独で吸着試験を行った。Mo が共存するカラム試験では Cs は吸着しなかったので、このカラム試験に使用した Feed 液を使用して、粉体の Fe 吸着剤によるバッチ吸着試験を改めて行った。結果を Fig. 47 に示す。Kdcs<0.01 となり、Mo 共存により Cs 吸着が抑制できることが確かめられた。また Mo 以外の主な FP もほとんど吸着しないことが確かめられた。

Fe吸着剤に吸着した Mo は一部が不可逆吸着するので、Mo の吸着により吸着量が減少する 可能性がある。そこで、シュウ酸溶離液を使用し、可逆吸着した Mo だけを回収しながら繰り 返し試験を行い Mo 蓄積の影響を調べた。結果を Fig. 48 に示す(吸着剤粒径 1.7mm)。1回目 と 3 回目は LHSV=3h⁻¹で 2 回目は LHSV=6h⁻¹行ったが、1回目と 3 回目でほぼ同じ破過挙動 を示した。また 2 回目は、LHSV が大きいため破過が早いものの、計算値と比較的よく一致し、 可逆吸着分だけを考慮して吸着・溶離することで、繰り返し使用が可能であることが分かった。

Fig. 49 に、粒径 0.6mm の Fe 吸着剤による FP の破過挙動を示す。粒径 1.7mm の吸着剤 同様、Cs を含め主な FP は吸着せず、Mo と相互分離可能であった。

Fig. 50 に、Fe 吸着剤(粒径 1.7mm、以下同じ)による Mo,U,TRU 及び Tc のカラム分離試 験結果を示す。バッチ試験(Fig. 11c))において、吸着することが認められた U や主な TRU は Fe 吸着剤に吸着せず、Mo と分離できた。Tc はわずかに吸着した。なお、Tc は ICP-AES での代表的な発光波長(254.32nm, 261.00nm, 264.70nm)すべてが、Mo,U,Fe の干渉を受け るとの報告があるが、比較的影響の小さい 261nm の波長を使用して定量した²¹⁾。以上の結果 から、主な FP,U 及び TRU は Mo と相互分離可能なことが示唆された。また、0.5M シュウ酸 では Mo はほとんど溶離しなかった。この試験における Mo 吸着量は平衡吸着量の約 2%である。 Mo 吸着の約 40%は不可逆に吸着していることが示唆されたことから、本試験における Mo は 不可逆吸着していると思われる。

U についても Mo 共存系のバッチ試験による吸着挙動を調べた(粉体吸着剤使用、Mo 及び U の初期濃度は、それぞれ 1mM)。結果を Fig. 51 に示す。図には、塩化鉄原料の Fe 吸着剤 による結果の他、硝酸鉄原料の吸着剤による Mo-U 共存下での結果も示す。塩化鉄原料の吸着 剤では Kdu=3.4、硝酸鉄原料の吸着剤では Kdu=1.1 となり、Cs の場合と同様、Mo 共存時に はほとんど吸着しないことが分かった。

3.9 ランタノイド(TRU), Cs, Sr 分離後模擬 HLLW によるカラム分離試験

本技術は、Fig. 52 に示すように、HLLW から、ジグリコールアミド (DGA) 化合物により、 TRU 及びランタノイドを分離し、さらにカリックスクラウン誘導体 (Calix-crownR14) やク ラウンエーテル大環状化合物 (DtBuCH18C6) を利用した抽出クロマトグラフ法により Cs,Sr を分離した後の HLLW から Mo を分離することを想定している。このため、Mo 分離工程には 前工程で使用した抽出剤(DGA 化合物、Calix-crownR14、DtBuCH18C6)や錯化剤(過酸化水素、 HEDTA) 等が混入する可能性がある。そこで、模擬 HLLW を用いランタノイド及び Cs,Sr を 分離した後の模擬溶液によるカラム分離試験を行い、前工程の抽出剤や錯化剤が Mo 分離に及 ぼす影響を調べた。結果を Fig. 53 に示すが、前工程での抽出剤や錯化剤の影響は見られず、 主な FP と Mo の相互分離が可能なことが分かった。

4. 結論

種々の金属酸化物吸着剤を用い、HLLW 中の Mo を回収することを目的に吸着分離試験を行 った。Fe 吸着剤は、Mo 以外の主な FP 及び TRU は吸着せず Mo と相互分離できることが示 唆された。吸着した Mo は一部が不可逆吸着するが、可逆吸着分だけを考慮して吸着溶離する ことで、繰り返し使用が可能であることが分かった。また、吸着等温式及び総括物質移動係数 から破過挙動の推定が可能となり、吸着剤粒径が破過挙動に影響を及ぼし、小粒径吸着剤では、 Mo 処理量が増大できることが分かった。

謝 辞

本報告は、特別会計に関する法律(エネルギー対策特別会計)に基づく文部科学省からの受 託事業として、日本原子力研究開発機構が実施した平成19年度~平成21年度「新規抽出剤・ 吸着剤によるTRU・FP分離の要素技術開発」の成果です。ご協力いただいた関係各位に対し て謝意を表します。

引用文献

- 1) M. Yoneya, K. Kawamura, et al., "Technical Incentive to High-Waste-Loading Process of HLLW" Proc. ICEM '95, p.389-393 (1995).
- K. Kawamura, J. Ohuchi, et al., "Characterization of highly waste loaded glass for HLW" Proc. Materials Research Society, <u>353</u>, p.87-93 (1995).
- 3) 核燃料サイクル開発機構、高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究フェーズ II 中間報告, JNC TN9400 2004-036, p.598-613(2004).
- 4) 内田篤志,藤田豊久他,"鉛化合物吸着剤を用いた廃水中のモリブデンイオンの除去"資源 と素材,<u>118</u>, p.81-85 (2002).

- 5) 参照触媒利用の手引き, 触媒学会編, p.6, p.11 (2004).
- 6) 折原正直,加藤雅裕他,"ゲータイトから調製した酸化鉄の結晶構造とメタン酸化活性に及 ぼす硫酸イオンの影響"日本化学会誌,2002, p.11-18 (2002).
- M. Katoh, M. Orihara, et. al., "In situ XRD and in situ IR spectroscopic analyses of structural change of goethite in methane oxidation" J. Sold. State Chem., <u>156</u>, p.225-229 (2001).
- 8) G. Bernhard, "Separation of radionuclides from a fission product solution by ion exchange on alumina" J. Radioanal. Nucl. Chem., <u>177</u>, p.321-325 (1994).
- J.J. Cruywage, J. B. Heyns et. al. "A potentiometric, spectrophotometric, and calorimetric investigation of molybdenum(VI)-oxalate complex formation" J. Chem. Soc. Dalton Trans., <u>1986</u>, p.1857-1862 (1986).
- 10) 田辺浩三、清山哲郎、笛木和雄編、金属酸化物と複合酸化物、p.72、講談社(1978).
- 11) 長谷川良雄、西野瑞香他, "RI ジェネレータとしての Mo 吸着剤の合成"日本化学会誌、 1996, p.888-894 (1996).
- 12) 長谷川良雄、西野瑞香他, "^{99m}Tc ジェネレータ用高性能 Mo 吸着剤の合成と特性"日本化学 会誌、<u>1999</u>, p.805-811 (1999).
- K. Murata, S. Ikeda, "Extraction of molybdenum(VI) by propylene carbonate" J. Inorg. Nucl. Chem., <u>32</u>, p.267-275 (1970).
- E. Pungor, A. Halasz, "Spectrophotometric examination of the isopolyacide of molybdenum" J. Inorg. Nucl. Chem., <u>32</u>, p.1187-1197 (1970).
- J.J. Cruywage, J. B. Heyns, "Equilibria and UV spectra of mono- and polynuclear molybdenum(VI) species" Inorg. Chem., <u>26</u>, p.2569-2572 (1987).
- 16) T. Fujii, H. Yamana, et. al. "Extraction of molybdenum from nitric acid by octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbomoyl phosphine oxide" Solv. Extr. Ion Exchange, <u>19</u>, p.127-141(2001).
- 17) R. Munze, G. Bernhard, et. al. "Large scale production of fission ⁹⁹Mo by using fuel elements of research reactor as starting material" Int. J. Appl. Radiat. Isot., <u>35</u>, p.749-754 (1984).
- I. Goto, T. Kikuchi, et. al. "Partitioning of HLLW by CMPO Impregnated Silica Adsorbent" Proc. GLOBAL 2005, Paper No. 409 (2005).
- 19) 菊池孝浩,後藤一郎他, "CMPO 含浸吸着材による高レベル放射性廃液核種分離システム" 日本原子力学会和文論文誌,<u>6</u>, p.196-204 (2007).
- 20) 伊東章, 大嶋孝之, "Excel で気軽に化学工学、吸着・クロマトグラフィー"化学工学, <u>69</u>, p.40-43, (2005).
- 21) 渡部和男,福島弘之,"テクネチウムの誘導結合プラズマ発光スペクトル測定" JAERI-Research 95-066, p.3 (1995).







Fig. 2 Effect of preparation condition on specific surface area of Fe adsorbent Prepared from FeCl₃: a) Effect of pH at precipitation, b) Effect of calcination temperature



Fig. 3 Thermal analysis of Fe adsorbent (Prepared from FeCl₃)



Fig. 4 Effect of preparation condition on adsorption ability of Mo in 3M nitric acid solution

Prepared from FeCl₃: a) Effect of pH at precipitation, b) Effect of calcination temperature



Fig. 5 Adsorption isotherm of Mo on Fe adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 6 Effect of calcination temperature on adsorption ability of Mo



Fig. 7 Adsorption ability of FP on Fe adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 8 Adsorption isotherm of Mo on Fe-Pb and Fe adsorbent Nitric acid concentration: a) 0.1M, b) 3M



Fig. 9 Nitric acid concentration dependence of Mo adsorption a) Fe-Pb adsorbent (Fe/Pb ratio=1), b) Fe adsorbent



Fig. 10 Nitric acid concentration dependence of FP adsorption on Fe-Pb adsorbent (Fe/Pb ratio=1)



Fig. 11 Nitric acid concentration dependence of FP and U adsorption on Fe adsorbent



Fig. 12 Effect of molar fraction of Pb on adsorption ability of Mo in 3M nitric acid solution over Fe-Pb adsorbent



Fig. 13 Dissolution ratio of Fe-Pb adsorbent (Fe/Pb ratio=1) in nitric acid solution



Fig. 14 Effect of nitric acid concentration on Fe adsorbent dissolution



Fig. 15 Effect of molar fraction of Pb on dissolution ratio in 3M nitric acid solution over Fe-Pb adsorbent



Fig. 16 Adsorption isotherm of Mo on Co adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 17 Nitric acid concentration dependence of Mo adsorption on Co adsorbent



Fig. 18 Nitric acid concentration dependence of Co dissolution



Fig. 19 Adsorption ability of FP on Co adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 20 $\,$ Adsorption isotherm of Mo on Mn adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 21 Adsorption ability of FP on Mn adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 22 Dissolution behavior of Mn adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 23 Nitric acid concentration dependence of Mo adsorption on Al adsorbent



Fig. 24 Nitric acid concentration dependence of Al dissolution



Fig. 25 Adsorption isotherm of Mo on Zr adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 26 Nitric acid concentration dependence of Mo adsorption on Zr adsorbent



Fig. 27 Nitric acid concentration dependence of Zr dissolution



Fig. 28 Adsorption ability of FP on Zr adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 29 Effect of eluent on Mo recovery



Fig. 30 Elution behavior of Mo using KOH eluents



Fig. 31 Elution behavior of Mo using 6M Ammonia eluent



Fig. 32 Elution behavior of Mo using 0.5M oxalic acid eluent



Fig. 33 UV spectra of Mo in 1M KOH eluent



Fig. 34 UV spectra of Mo in aqueous ammonia eluent



Fig. 35 UV spectra of Mo in oxalic acid eluent



Fig. 36 One of the result of column test over Fe adsorbent



Fig. 37 Comparison of breakthrough curve between experimental and calculational results calculated from equation 9



Fig. 38 Comparison of breakthrough curve between experimental and calculational results calculated from equation 10



Fig. 39 Effect of LHSV on break through curve of Mo



Fig. 40 Effect of Mo concentration on break through curve of Mo



Fig. 41 Influence of grain size of Fe adsorbent on adsorption isotherm of Mo in 3M nitric acid solution



Fig. 42 Photo of pelletized Fe adsorbent Grain size: a) 1.7mm, b) 0.6mm



 SiO_2

Fe adsorbent

Fig. 43 Small size pellet in glass column



Fig. 44 Effect of grain size of Fe adsorbent on break through curve of Mo



Fig. 45 Effect of graine size on Elution curve of Mo using 0.5M oxalic acid eluent



Fig. 46 FP separation test on Fe adsorbenta) Result of FP separation, b) Dissolution of Fe adsorbent



Fig. 47 Adsorption ability of FP on Fe adsorbent in 3M nitric acid solution (coexistence of above FPs)



Fig. 48 Results of repetition test on Fe adsorbent



Fig. 49 Result of break through curve on FP separation test using small size pellet of Fe adsorbent



Fig. 50 TRU separation test on Fe adsorbent



Fig. 51 Adsorption ability of coexistence of Mo and U on Fe adsorbent in 3M nitric acid solution



Fig. 52 Separation flow of TRU and FP



Fig. 53 Column test after lanthanoids, Cs and Sr separation on Fe adsorbent

Table 1 List of adsor	rbents					
Adsorbent	Start material	pH at precipitation	Calcination temperature (°C)	Molar ratio of Fe/Pb	Specific surface area (m^2/g)	Remarks
	Fa(NO.). /	11.42	500	1:1	17	
Fe-Pb adsorbent	Ph(NO ₃)	6	500	2:1	I	
		6	500	10:1	I	
	FeCl。	$4.7 \sim 13$	500		I	
Fe adsorbent	C1001	13	$200{\sim}800$		22 (Calcined at 500°C)	
	$Fe(NO_3)_3$	6	375		I	
Co adsorbent	$CoCl_2$	13	350		I	
Mn adsorbent	$MnCl_2$	10	90			
JRC-ALO-6 (Al ₂ O ₃)			$600\!\sim\!650$		180	
JRC-ZRO-2 (Amorphous zirconia)	Reference				254.4	Preparation by hydrolysis method
JRC-ZRO-3 (Tetragonal zirconia)	Catalyst of the Catalysis				94.4	Calcined of JRC ZRO-2
JRC-ZRO-4 (Monoclinic zirconia)	Society of Japan				29.8	Calcined of JRC ZRO-3
JRC-ZRO-5 (Amorphous zirconia)					193.7	Preparation by neutralization method

JAEA-Research 2010-010

Table 2Condition of batch adsorption testWeight of adsorbent0.1gTemperature30°C

0.1g	30°C	3 hours	$100 \mathrm{cm}^3/\mathrm{g}$	3M	$_{\rm O}$ (FP) $5 {\rm mM}$	[Mo, Cs, Sr, Y, Nd, P]
Weight of adsorbent	Temperature	Time	Liquid/solid ratio	Nitric acid concentration	Initial concentration of Mc	Tested elements

Ru

Table 3 Results of column test using 2cm³ column

- 43 -

	Elution ratio of Mo (%)	36.6	0_3 15.6	acid 92.0
	1 ⁻¹) Eluent	1M KOH	1M NaHCC	0.5M oxalic a
	Mo (mmol/g) LHSV (}	က	က	3
Ritten near titutinton to entreant of	Adsorbed amount of	cle 0.11	cle 0.13	cle 0.07
Taule		1 st cy	2nd cy	3rd cy

JC
(effect (
tests
ough
thr
break
of
sults
Å
4
ble

JAEA-Research 2010-010

			and incretation	experimentation	experimentation	calculation
	Amount of throughput of Mo	per unit time (mmol/h)	0.13	0.32	0.18	0.17
	Treatment time	(h/cycle)	2.47	2.63	6.50	6.87
	Amount of throughput of	Mo (mmol/cycle)	0.32	0.84	1.17	1.18
0	Column volume at break	through point	1.8	5.4	6.5	7.6
	LHSV	(h^{-1})	9	7	co	3
	Initial	conc.(mM)	5.8	ß	5.8	5
	Graine	size (mm)	1.7	0.6	1.7	0.6

 Table 6
 Results of break through tests (effect of grain size of Fe adsorbent)

This is a blank page.

表 1. SI 基本単位				
甘大昌	SI 基本単位			
巫平里	名称	記号		
長さ	メートル	m		
質 量	キログラム	kg		
時 間	秒	s		
電 流	アンペア	А		
熱力学温度	ケルビン	Κ		
物質量	モル	mol		
光度	カンデラ	cd		

表2.基本単位を用いて表されるSI組立単位の例						
如女母 SI 表	基本単位					
和立重 名称	記号					
面 積 平方メートル	m ²					
体 積 立法メートル	m ³					
速 さ , 速 度 メートル毎秒	m/s					
加速 度メートル毎秒毎	秒 m/s ²					
波 数 毎メートル	m ⁻¹					
密度,質量密度キログラム毎立方	メートル kg/m ³					
面 積 密 度キログラム毎平方	メートル kg/m ²					
比体積 立方メートル毎キ	ログラム m ³ /kg					
電 流 密 度 アンペア毎平方	メートル A/m^2					
磁界の強さアンペア毎メー	トル A/m					
量濃度(a),濃度モル毎立方メー	トル mol/m ³					
質量濃度 キログラム毎立法	メートル kg/m ³					
輝 度 カンデラ毎平方	メートル cd/m^2					
屈 折 率 ^(b) (数字の) 1	1					
比 透 磁 率 (b) (数字の) 1	1					

(a) 量濃度(amount concentration)は臨床化学の分野では物質濃度(substance concentration)ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

			SI 組立里位	
組立量	名称	記号	他のSI単位による 表し方	SI基本単位による 表し方
平 面 隹	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
· 体 催	ステラジア、(b)	er ^(c)	1 (b)	m^{2/m^2}
周 波 数	ヘルツ ^(d)	Hz	1	s ¹
力 力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
压力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²	m ⁻¹ kg s ⁻²
エネルギー、仕事,熱量	ジュール	J	N m	$m^2 kg s^2$
仕事率,工率,放射束	ワット	w	J/s	$m^2 kg s^{-3}$
電荷,電気量	クーロン	С		s A
電位差(電圧),起電力	ボルト	V	W/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-1}$
静電容量	ファラド	F	C/V	$m^{-2} kg^{-1} s^4 A^2$
電気抵抗	オーム	Ω	V/A	$m^2 kg s^{-3} A^{-2}$
コンダクタンス	ジーメンス	s	A/V	$m^{-2} kg^{-1} s^3 A^2$
磁東	ウエーバ	Wb	Vs	$m^2 kg s^{-2} A^{-1}$
磁束密度	テスラ	Т	Wb/m ²	$kg s^{2} A^{1}$
インダクタンス	ヘンリー	Н	Wb/A	$m^2 kg s^2 A^2$
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C		K
光東	ルーメン	lm	cd sr ^(c)	cd
照度	ルクス	lx	lm/m^2	m ⁻² cd
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量,比エネルギー分与,	グレイ	Gv	J/kg	m ² s ⁻²
カーマ		, and	0.115	
線量当量,周辺線量当量,方向	SUNCE (g)	Sv	J/kg	m ² a ⁻²
性線量当量, 個人線量当量		50	orkg	III 8
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや

(a)SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはや コヒーレントではない。
 (b)ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。 実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c)測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d)ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性抜種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。
 (e)セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度で表すために使用される。
 (f)数単位を通の大きさは同一である。したがって、温度差や温度問隔を表す数値はとちらの単位で表しても同じである。
 (f)数単性核種の放射能(activity referred to a radionuclide)は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g)単位シーベルト(PV,2002,70,205)についてはCIPM勧告2(CI-2002)を参照。

表4.単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

	SI 組立単位				
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方		
粘质	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹		
カのモーメント	ニュートンメートル	N m	$m^2 kg s^2$		
表 面 張 九	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²		
角 速 度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹		
角 加 速 度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s^2	$m m^{-1} s^{-2} = s^{-2}$		
熱流密度,放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³		
熱容量、エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K	$m^2 kg s^{2} K^{1}$		
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)	$m^2 s^{-2} K^{-1}$		
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg	$m^{2} s^{-2}$		
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)	m kg s ⁻³ K ⁻¹		
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³	m ⁻¹ kg s ⁻²		
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m	m kg s ⁻³ A ⁻¹		
電 荷 密 度	クーロン毎立方メートル	C/m ³	m ⁻³ sA		
表 面 電 荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² sA		
電 束 密 度 , 電 気 変 位	クーロン毎平方メートル	C/m^2	m ⁻² sA		
誘 電 率	ファラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$		
透 磁 率	ヘンリー毎メートル	H/m	m kg s ⁻² A ⁻²		
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol	$m^2 kg s^2 mol^1$		
モルエントロピー,モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)	$m^{2} kg s^{2} K^{1} mol^{1}$		
照射線量(X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg	kg ⁻¹ sA		
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s	$m^{2} s^{-3}$		
放射 強度	ワット毎ステラジアン	W/sr	$m^4 m^{-2} kg s^{-3} = m^2 kg s^{-3}$		
放射輝 度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	$W/(m^2 sr)$	m ² m ⁻² kg s ⁻³ =kg s ⁻³		
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³	m ⁻³ s ⁻¹ mol		

表 5. SI 接頭語					
乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10^{24}	э 9	Y	10^{-1}	デシ	d
10^{21}	ゼタ	Z	10^{-2}	センチ	с
10^{18}	エクサ	Е	10^{-3}	ミリ	m
10^{15}	ペタ	Р	10^{-6}	マイクロ	μ
10^{12}	テラ	Т	10^{-9}	ナーノ	n
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピョ	р
10^{6}	メガ	М	10^{-15}	フェムト	f
10^{3}	キロ	k	10^{-18}	アト	а
10^{2}	ヘクト	h	10^{-21}	ゼプト	z
10^{1}	デ カ	da	10^{-24}	ヨクト	У

表6.SIに属さないが、SIと併用される単位				
名称	記号	SI 単位による値		
分	min	1 min=60s		
時	h	1h =60 min=3600 s		
日	d	1 d=24 h=86 400 s		
度	۰	1°=(п/180) rad		
分	,	1'=(1/60)°=(п/10800) rad		
秒	"	1"=(1/60)'=(п/648000) rad		
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²		
リットル	L, 1	1L=11=1dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³		
トン	t	$1t=10^{3}$ kg		

_

表7.	SIに属さないが、	SIと併用される単位で、	SI単位で
	まとわて粉は	ぶ 中 瞬時 ほう や て そ の	

衣される剱値が夫缺的に待られるもの				
名称	記号	SI 単位で表される数値		
電子ボルト	eV	1eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J		
ダルトン	Da	1Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg		
統一原子質量単位	u	1u=1 Da		
天 文 単 位	ua	1ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m		

表8.SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位					
	名称		記号	SI 単位で表される数値	
バ	1	ル	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa	
水銀	柱ミリメー	トル	mmHg	1mmHg=133.322Pa	
オン	グストロー	- 4	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m	
海		里	М	1 M=1852m	
バ	-	\sim	b	1 b=100fm ² =(10 ⁻¹² cm)2=10 ⁻²⁸ m ²	
1	ツ	ŀ	kn	1 kn=(1852/3600)m/s	
ネ	-	パ	Np		
ベ		N	В	▶ 51 単位との 叙 値的 な 阕徐 は 、 対 数 量の 定 義 に 依 存.	
デ	ジベ	N	dB -		

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位					
名称	記号	SI 単位で表される数値			
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J			
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N			
ポアズ	Р	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s			
ストークス	St	$1 \text{ St} = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{\cdot 1} = 10^{\cdot 4} \text{ m}^2 \text{ s}^{\cdot 1}$			
スチルブ	$^{\mathrm{sb}}$	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd} \text{ cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd} \text{ m}^{-2}$			
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx			
ガル	Gal	$1 \text{ Gal} = 1 \text{ cm s}^{-2} = 10^{-2} \text{ ms}^{-2}$			
マクスウェル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{ G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$			
ガウス	G	$1 \text{ G} = 1 \text{Mx cm}^{2} = 10^{4} \text{T}$			
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe ≙ (10 ³ /4π)A m ⁻¹			

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「 ▲ 」 は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例						
	3	名利	尓		記号	SI 単位で表される数値
キ	ユ		IJ	ĺ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
$\scriptstyle u$	\sim	ŀ	ゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ				ド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
$\scriptstyle u$				ム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ		$\boldsymbol{\mathcal{V}}$		7	γ	1 γ =1 nT=10-9T
フ	I		N	11		1フェルミ=1 fm=10-15m
メー	- トル	系	カラゞ	ット		1メートル系カラット = 200 mg = 2×10-4kg
ŀ				ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	準	大	気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
力			IJ	ļ	cal	1cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J (「IT」カロリー)4.184J(「熱化学」カロリー)
Ξ	ク			ン	μ	$1 \mu = 1 \mu m = 10^{-6} m$

この印刷物は再生紙を使用しています