

ジ-2-エチルヘキシルリン酸による Mo の抽出分離プロセスの開発

Development of Separation Process for Mo
by Extraction with Di-2-ethylhexylphosphoric Acid

森田 泰治 山岸 功 津幡 靖宏 松村 和美
桜井 孝二 飯嶋 孝彦

Yasuji MORITA, Isao YAMAGISHI, Yasuhiro TSUBATA, Kazumi MATSUMURA
Koji SAKURAI and Takahiko IJIMA

原子力基礎工学研究部門
原子力化学ユニット

Division of Chemistry for Nuclear Engineering
Nuclear Science and Engineering Directorate

November 2012

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Research

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 (<http://www.jaea.go.jp>)
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, 2012

ジ-2-エチルヘキシルリン酸による Mo の抽出分離プロセスの開発

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 原子力化学ユニット

森田 泰治⁺、山岸 功、津幡 靖宏、松村 和美⁺⁺、桜井 孝二^{*}、飯嶋 孝彦[※]

(2012年9月12日 受理)

ガラス固化体において濃度限度を超えるとイエローフェーズを生成する Mo の高レベル廃液からの除去を目的に、酸性リン酸エステル抽出剤である HDEHP (ジ-2-エチルヘキシルリン酸) による Mo 抽出分離プロセスの開発を行った。Mo 及びその他の主な核分裂生成物元素の抽出・逆抽出に関するバッチ試験データを取得し、この結果を基にミキサセトラ型抽出試験装置を用いた連続抽出分離試験を2回実施し、元素の分離挙動を把握した。第2回連続抽出試験では、第1回の試験と比較して、Y の抽出率低減、Mo 及び Zr の逆抽出率改善などの成果を得たが、いずれも十分な値には到達しなかった。しかし、解析コード PARC-MA を用いたプロセスシミュレーション解析の手法を確立し、これによる最適プロセス条件の検討を行って、Y 抽出率のさらなる低減には洗浄液硝酸濃度の上昇が、Mo 及び Zr の逆抽出率のさらなる改善には過酸化水素溶液及びシュウ酸のそれぞれの逆抽出液の流量増加及び Zr 逆抽出におけるミキサ内滞留時間増加が必要なことを明らかにし、最適分離条件を示すことができた。

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 21 年度～平成 23 年度「次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発」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

+ 原子力科学研究所 ホット試験施設管理部（現在 福島技術開発試験部）

++ 環境・放射線科学ユニット

※ 技術開発協力員

* 瑞豊産業株式会社

**Development of Separation Process for Mo
by Extraction with Di-2-ethylhexylphosphoric Acid**

Yasuji MORITA⁺, Isao YAMAGISHI, Yasuhiro TSUBATA, Kazumi MATSUMURA⁺⁺,
Koji SAKURAI* and Takahiko IJIMA[※]

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

(Received September 12, 2012)

Solvent extraction process with di-2-ethylhexylphosphoric acid has been developed for the purpose of Mo separation from high-level radioactive liquid wastes (HLLW). Mo has very low solubility in borosilicate glasses and makes so-called yellow phase when it contained beyond the solubility. After extraction and back-extraction data of Mo and other fission products were obtained by batch extraction tests, continuous extraction tests with simulated HLLW were performed using mixer-settler twice. At the second test, reduction of Y extraction yield and increase of Mo and Zr back-extraction yield were obtained compared with the results of the first tests, but those values should be still improved. Process simulation technique was developed using simulation code named PARC-MA, and the optimized process condition was obtained by the simulation.

Keywords: High-level Liquid Waste, Molybdenum, Zirconium, Solvent Extraction Process,
Di-2-ethylhexylphosphoric Acid

The present study is the result of “Development of High-level Liquid Waste Conditioning Technology for Advanced Nuclear Fuel Cycle” entrusted to Japan Atomic Energy Agency by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan (MEXT).

+ Department of Hot Laboratories and Facilities (Presently Department of Fukushima Technology Development), Nuclear Science Research Institute

++ Division of Environment and Radiation Sciences

※ Collaborating Engineer

* Zuihou Sangyo Co.Ltd.

目 次

1. はじめに	1
2. 模擬高レベル廃液	3
3. 実験	8
3.1 抽出剤	8
3.2 バッチ抽出試験	8
3.3 連続抽出試験	8
4. 結果と考察	15
4.1 抽出予備試験	15
4.2 抽出試験	15
4.3 逆抽出試験	16
4.4 連続抽出試験	17
5. プロセスシミュレーションによるプロセス最適化	31
5.1 シミュレーション解析法	31
5.2 抽出-洗浄工程の最適化	31
5.3 Zr逆抽出工程の最適化	32
5.4 Mo逆抽出工程の最適化	33
5.5 プロセス最適化結果	34
6. 結論	38
謝 辞	38
引用文献	39

Contents

1 . Introduction	1
2 . Simulated high-level liquid waste	3
3 . Experimental	8
3.1 Extractant	8
3.2 Batch extraction tests	8
3.3 Continuous extraction tests	8
4 . Results and discussion	15
4.1 Preliminary extraction tests	15
4.2 Extraction tests	15
4.3 Back-extraction tests	16
4.4 Continuous extraction tests	17
5 . Process optimization by process simulation	31
5.1 Simulation method	31
5.2 Optimization of extraction-scrubbing step	31
5.3 Optimization of Zr back-extraction step	32
5.4 Optimization of Mo back-extraction step	33
5.5 Results of process optimization	34
6 . Conclusion	38
Acknowledgements	38
References	39

List of Tables

Table 2-1	処理対象とする高速炉燃料の初期組成と燃焼条件	4
Table 2-2	模擬廃液組成(mM)	5
Table 2-3	模擬廃液の組成と調製に用いた試薬	6
Table 3-1	連続抽出試験で用いた模擬高レベル廃液の組成	10
Table 4-1	第1回連続抽出試験における Mo, Zr, Fe, Y の各フラクションへの移行率(%)	20
Table 4-2	第2回連続抽出試験における Mo, Zr, Fe, Y の各フラクションへの移行率(%)	20
Table 5-1	Y 抽出率低減の観点からのシミュレーション解析による 抽出-洗浄工程の最適化	35

List of Figures

Fig. 1-1	「次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発」の範囲・項目	2
Fig. 1-2	HDEHP の構造	2
Fig. 2-1	処理対象とする MA リサイクル高速炉使用済燃料（5 年冷却）の組成	7
Fig. 2-2	高レベル廃液の生成及び再処理での元素除去	7
Fig. 3-1	HDEHP 精製のフロー	11
Fig. 3-2	HDEHP 精製状況	12
Fig. 3-3	精製前 HDEHP の滴定分析	13
Fig.3-4	HDEHP による Mo 分離プロセスの骨格	13
Fig. 3-5	第 1 回連続抽出試験におけるミキサセトラ運転条件	14
Fig. 3-6	第 2 回連続抽出試験におけるミキサセトラ運転条件	14
Fig. 4-1	HDEHP による FP 模擬多元素の抽出率の硝酸濃度依存性	21
Fig. 4-2	各元素の抽出率の HDEHP 濃度依存性	21
Fig. 4-3	Mo, Zr, Y 分配比の硝酸濃度依存性	22
Fig. 4-4	希土類元素分配比の硝酸濃度依存性	22
Fig. 4-5	抽出に伴う水相中の Fe 濃度の変化	23
Fig. 4-6	0.5M HDEHP-ドデカンによる Mo 抽出における分配比の水相 Mo 濃度依存性	23
Fig. 4-7	0.5M HDEHP-ドデカンによる Mo 抽出における水相に対する有機相 Mo 濃度	24
Fig. 4-8	0.5M HDEHP-ドデカンによる Zr 抽出における分配比の水相 Zr 濃度依存性	24
Fig. 4-9	0.5M HDEHP-ドデカンによる Zr 抽出における水相に対する有機相 Zr 濃度	25
Fig. 4-10	0.5M HDEHP-ドデカンによる Mo 及び Zr 濃度と第三相の生成(単独系)	25
Fig. 4-11	0.5M HDEHP-ドデカンによる Mo 及び Zr 濃度と第三相の生成(混合系)	26
Fig. 4-12	HDEHP からの H ₂ O ₂ による Mo の逆抽出における分相の様子	26
Fig. 4-13	過酸化水素による Mo の逆抽出での分配比の過酸化水素濃度依存	27
Fig. 4-14	Mo, Zr, Fe のシュウ酸による逆抽出の時間依存	27
Fig. 4-15	シュウ酸による Zr, Mo, Fe の逆抽出での分配比のシュウ酸濃度依存	28
Fig. 4-16	第 2 回連続抽出試験における試験時のミキサセトラの様子	28
Fig. 4-17	第 1 回連続抽出試験における Mo, Zr, Y, Fe のミキサセトラ内濃度分布	29
Fig. 4-18	第 1 回連続抽出試験における Nd, Ru, Te, Cr, Ni の 第 1 ミキサセトラ水相における濃度分布	29
Fig. 4-19	第 2 回連続抽出試験における Mo, Zr, Y, Fe のミキサセトラ内濃度分布	30
Fig. 4-20	第 2 回連続抽出試験における Nd, Sr, Ru, Rh, Pd, Te, Ba, Cr, Ni の 第 1 ミキサセトラ水相における濃度分布	30
Fig. 5-1	第 2 回連続抽出試験における Y の抽出部－洗浄部での濃度分布の 試験結果と解析結果の比較	36
Fig. 5-2	第 1 回連続抽出試験における Zr 逆抽出工程の濃度分布と解析結果	36

Fig. 5-3 第2回連続抽出試験における Zr 逆抽出工程の濃度分布と解析結果…………… 37

Fig. 5-4 HDEHP による Mo 抽出分離プロセスの最適フロー…………… 37

This is a blank page.

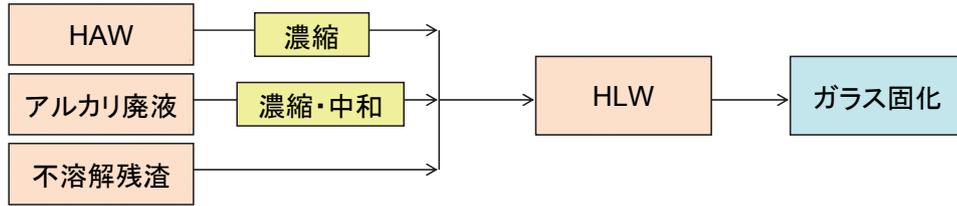
1. はじめに

次世代燃料サイクルにおいては、超高燃焼度燃料、軽水炉 MOX 燃料、高速炉燃料を再処理の対象とする。これらの使用済燃料では、現状の軽水炉使用済燃料に比べプルトニウムの核分裂の寄与が大きいことにより白金族元素（ルテニウム(Ru)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)）の量が増えるとともに、燃料溶解時にはモリブデン(Mo)－テクネチウム(Tc)－Ru－Rh－Pd の合金が主成分とされる不溶解残渣の発生量が増大する。現在の再処理ではこの不溶解残渣を高レベル廃液と混合した上で、ガラス固化しているが、ガラスの均一性維持やガラス熔融時の操作性に悪影響を与えるとされており、将来は別途処理することが必要になると考えられる。高レベル廃液中に溶存した Pd, Ru についても同様の懸念があり、白金族元素 3 元素の中でも Pd はもっとも金属化されやすく、Ru は酸化物で導電性が高いという点で重要である。濃度限度を超えた場合にイエローフェーズを生成する Mo とともに、これらの元素を分離することによって高レベル廃液のガラス固化を容易にすることができる。さらに、これらの元素の分離によって濃縮工程や濃縮高レベル廃液の保管時の沈殿生成を防止でき、高レベル廃液の取扱いを容易にし、ガラス固化の操作性を向上させる。

以上の考えのもと、平成 21 年度採択原子力システム研究開発事業「次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発」を、東北大学、京都大学、大阪大学、電力中央研究所と連携して実施した^{1,2)}。本事業では、Mo, Pd, Ru 及び不溶解残渣を取り上げ、これら 3 元素の U, Pu 分離後の高レベル廃液（共除染ラフィネート、HAW : High Activity Waste）からの分離技術及び不溶解残渣の高度処理技術を開発した。Fig.1-1 に本技術開発の対象範囲、実施項目を太線で示す。即ち、従来の、HAW、アルカリ廃液及び不溶解残渣を全て混合してガラス固化するという考え方から変更し、HAW より Mo, Pd, Ru を分離し、不溶解残渣を、洗浄の後、分離した Pd, Ru と共に別途固化するプロセスを開発する。Mo, Pd, Ru の分離では、この 3 元素をこの順で分離することとし、Mo 分離では、溶媒抽出法を適用し、第 1 に酸性リン酸エステル抽出剤である HDEHP（ジ-2-エチルヘキシルリン酸 : Fig. 1-2）を用いた分離プロセスを開発することとした。

本レポートは、原子力機構で実施した HDEHP による Mo 抽出分離プロセス開発の結果を報告するものである。模擬高レベル廃液を用いて、Mo 及びその他の主な核分裂生成物元素の抽出・逆抽出に関するバッチ試験データを取得し、この結果を基にミキサセトラを用いた連続抽出分離試験を実施した。さらに、解析コード PARC-MA を用いたプロセスシミュレーション解析により最適分離プロセスを構築した。

従来の考え方



「次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発」の対象範囲・項目
(太線内)

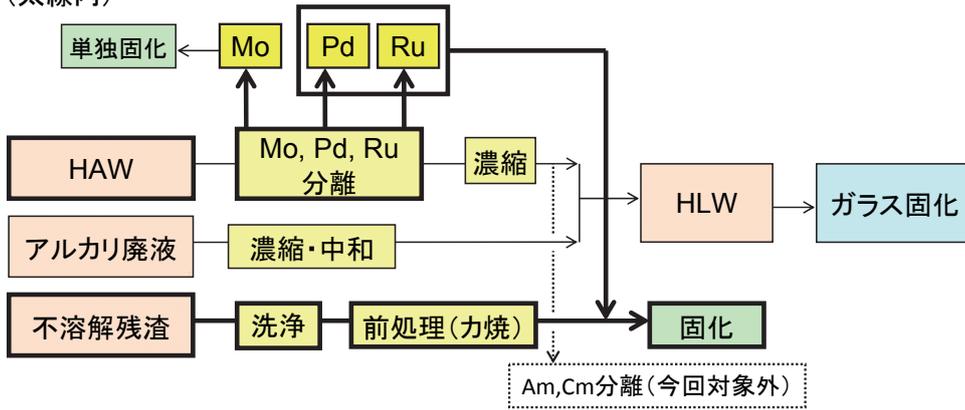


Fig. 1-1 「次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発」の範囲・項目 (太線内)

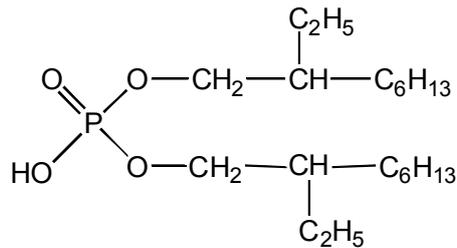


Fig. 1-2 HDEHPの構造

2. 模擬高レベル廃液

分離プロセスを開発するにあたり、処理対象の高レベル廃液組成を明確にすることとした。処理対象溶液は、高速炉使用済燃料を再処理し、U, Pu（及びNp, Tc）を分離した後の高レベル廃液とし、その組成を以下のようにして求めた。

① 高速炉使用済燃料

処理対象の高速炉使用済燃料は、「再処理プロセス・化学ハンドブック第2版」³⁾に記載のマイナーアクチノイド(MA)リサイクル高速炉の燃料とする。燃料初期組成と燃焼条件⁴⁾をTable 2-1に示す。燃焼度約147GWd/tのMA添加の炉心燃料と燃焼度約21GWd/tの軸方向ブランケットを約7:3の割合で混合するとした。このときの平均燃焼度は約109GWd/tとなる。冷却期間は5年とする。以上のような使用済燃料の、重量、元素量（モル）、放射能量、発熱量の組成をFig. 2-1に示す。

② 再処理での除去

高レベル廃液の生成及び再処理での元素除去を整理してFig. 2-2に示す。即ち、使用済燃料の溶解、U, Pu分離によって高レベル廃液が生成し、オフガスへの移行率を Kr, Xe : 100%、I, Br : 99%、不溶解残渣への移行率を調査結果^{1,2)}に基づきMo : 22.5%、Tc : 35%、Ru : 55%、Rh : 50%、Pd : 25%とし、U, Pu回収工程での回収率を U, Pu : 99.8%、Np : 95%、Tc : 55%（即ちTcは不溶解残渣への移行35%と合わせて90%除去）とした。

③ 模擬廃液組成

以上のような仮定、設定により求められる元素組成から、模擬廃液組成を決定した。Table 2-2に、詳細版、2つの簡易版の模擬廃液組成を示す。なお、ここで、高レベル廃液は上記の使用済燃料1t当たり10m³の液量が発生するとした。硝酸濃度は3Mを基本とする。

ステンレス鋼構成元素であるFe, Cr, Niについては、濃度の拠り所となる文献が見出せなかったため、核分裂生成物元素の濃度と同等の値として、Fe 5mM, Cr, Ni 各1mMとした。

本研究では、基本的に、簡易版2の14元素を検討対象とし、この濃度で模擬高レベル廃液を調整して、試験に用いた。Table 2-3に、14元素模擬高レベル廃液の組成を再掲すると共に、抽出試験で用いた試薬を示す。

Table 2-1 処理対象とする高速炉燃料の初期組成と燃焼条件

	炉心燃料 g/t	軸方向ブラ ンケット g/t	平均 g/t
U235	2384	3000	2572
U238	792493	997000	854992
Np237	1025		712
Pu238	2256		1567
Pu239	110971		77057
Pu240	65844		45721
Pu241	8816		6122
Pu242	8003		5557
Am241	4099		2846
Am243	2055		1427
Cm244	2055		1427
計	1000001	1000000	1000001
装荷量比率(wt%)	69.44	30.56	
U235/U (%)	0.300	0.300	0.300
Pu (%)	19.589	0.000	13.602
Fissile (%)	12.217	0.300	8.575
Am241/Pu (%)	2.093		2.093
MA (%)	0.923		0.641
Total Pu (kg/t)	195.89		136.02
燃焼度 (MWd/t)	147,074	21,011	108,548

Table 2-2 模擬廢液組成(mM)

	詳細版 (25元素)	簡易版1 (17元素)	簡易版2 (14元素)
HNO ₃	3	3	3
Rb	0.789	0.789	
Sr	1.474	1.474	1.474
Y	0.870	0.870	0.870
Zr	8.879	8.879	8.879
Mo	7.859	7.859	7.859
Ru	4.154	4.154	4.154
Rh	1.376	1.376	1.376
Pd	5.579	5.579	5.579
Ag	0.749		
Cd	0.519		
Sn	0.337		
Sb	0.069		
Te	1.568	1.568	1.568
Cs	8.557	8.557	9.346
Ba	3.930	3.930	3.930
La	2.612	7.355	
Ce	4.743		
Pr	2.354		
Nd	10.660	13.014	23.186
Pm			
Sm	2.256	2.817	
Eu	0.228		
Gd	0.333		
FP計	69.896	68.221	68.221
Ln計	23.186	23.186	23.186
Fe	5	5	5
Cr	1	1	1
Ni	1	1	1
Na	0	0	0

Table 2-3 模擬廃液の組成と調製に用いた試薬

元素	濃度 (mM)	薬品名
Sr	1.474	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
Y	0.87	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3$
Zr	8.879	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Mo	7.859	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ru	4.154	$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$
Rh	1.376	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$
Pd	5.579	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (金属 Pd を硝酸で加熱溶解)
Nd	23.186	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Te	1.568	$\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cs	9.346	CsNO_3
Ba	3.93	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Fe	5	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Cr	1	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Ni	1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

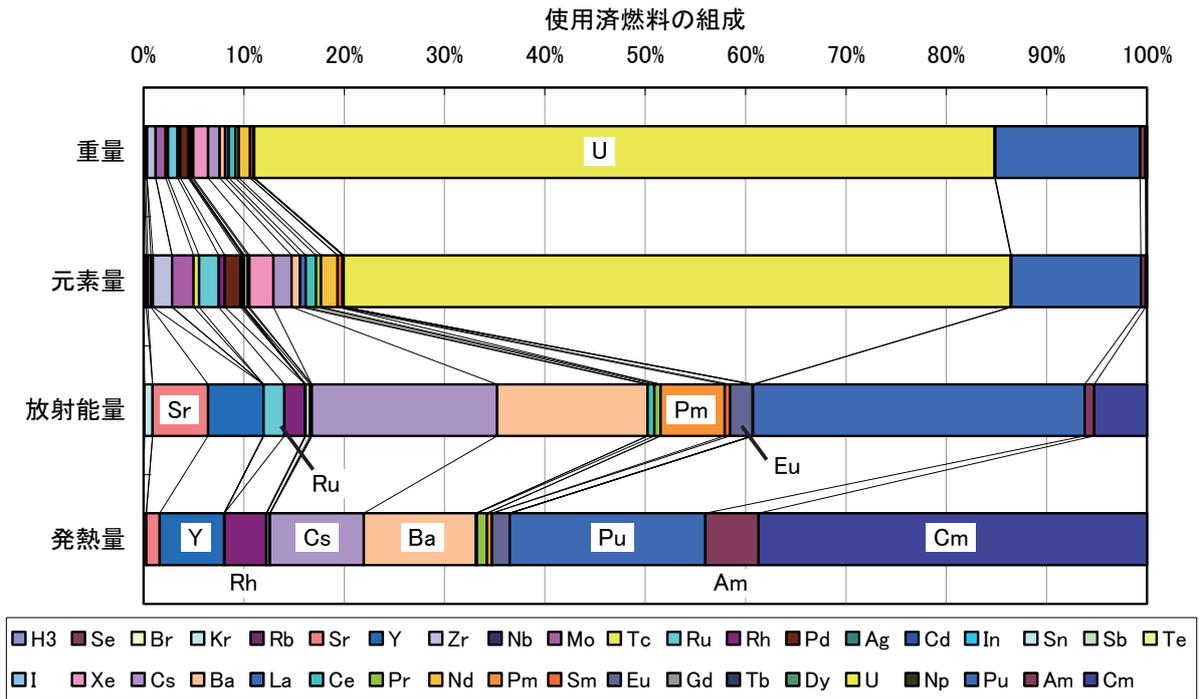


Fig. 2-1 処理対象とする MA リサイクル高速炉使用済燃料（5年冷却）の組成³⁾

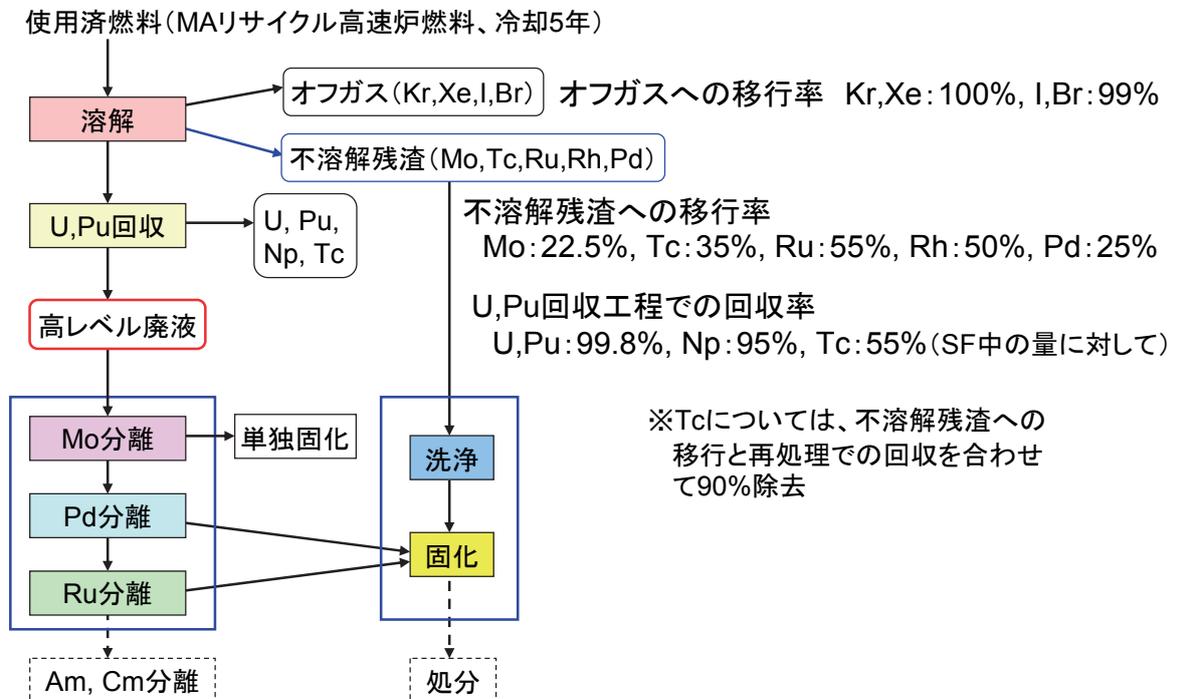


Fig. 2-2 高レベル廃液の生成及び再処理での元素除去

3. 実験

3.1 抽出剤

抽出剤であるHDEHPは関東化学社製純度99%以上のものを用い、基本的に和光純薬製*n*-ドデカンで0.5M或いは0.3Mに希釈して試験に使用した。

ただし、試験初期の予備試験では上記高純度のHDEHPがすぐには入手できなかったため、Alfa社製HDEHP抽出剤、表示純度95%を、そのまま或いは精製した上で用いた。HDEHPの不純物として重要な物質は、モノ-2-エチルヘキシルリン酸(H₂MEHP)であり、このH₂MEHPはHDEHPの放射線分解生成物でもある。HDEHPの精製を、特にH₂MEHPの除去に効果を発揮する銅錯体沈殿法⁵⁾により、Fig.3-1に示すフローで行った。Fig.3-2に精製の様子を示す。この精製に供したHDEHPの組成は、HDEHP 97.19%、H₂MEHP 1.63%、中性成分1.18%であったが、精製の結果、HDEHP 99.30%、H₂MEHP 0.00%、中性成分0.70%となった。なお、HDEHP組成の分析は滴定法で行った。この方法では、Fig.3-3に示すように、第1中和点でHDEHPとH₂MEHPの一つの水素イオンが、第2中和点でH₂MEHPの二つめの水素イオンが中和される。第2中和点と第1中和点の差からH₂MEHPの量が、第1中和点とH₂MEHPの量からHDEHPの量が、試料重量とHDEPA及びH₂MEHPの重量の差より中性成分が求められる。なお、実際のプロセスでは、精製したHDEHPを用いるとしても放射線分解によりH₂MEHPが生成することは避けられない。従って、H₂MEHPの混在量の許容範囲の検討が必要である。

3.2 バッチ抽出試験

バッチ抽出・逆抽出試験では、有機相/水相体積比を1とし、10mlのガラス製共栓沈殿管にて、弧動型振とう器にて最大ストローク、250回/分で所定時間振とう後、遠心分離にて分相し、有機相と水相を回収した。水相、及び必要に応じて有機相の元素濃度をICP発光分光分析装置により測定した。試験は特に断りのない限り室温で行った。

3.3 連続抽出試験

① 分離プロセスの骨格

バッチ抽出試験結果を基に分離プロセスの骨格を構築するとFig. 3-4のようになる。即ち、溶媒として0.3M HDEHP - *n*-ドデカンを用い、硝酸濃度約3Mの高レベル廃液よりMoを抽出分離する。同時にZrも抽出されるが、第一の逆抽出工程で、0.5M過酸化水素-1M硝酸によってMoを選択的に逆抽出し、その後Zr(及びFe)を0.5Mシュウ酸で逆抽出するというプロセスである。Yも抽出される可能性があるが、初めの抽出工程におけるスクラブ液の流量等の条件設定の調節により、ラフィネートへ移行させることを検討する。

② 連続抽出試験方法

連続抽出試験は2回実施した。用いたミキサセトラは、16段/基、12ml/段の小容量ミキサセトラであり、ミキサ容量は2.5mlである。1回目の試験ではこのミキサセトラを2基用い、上記のような抽出-洗浄、過酸化水素によるMo逆抽出、シュウ酸によるZr逆抽出の工程からなる分離プロセスの試験を実施した。Fig. 3-5に第1回連続抽出試験におけるミキサセトラ運転条件を

示す。図中の流量及び濃度の数値は実績値である。

第2回連続抽出試験は、第1回の試験で十分な抽出率、逆抽出率が得られなかったことを踏まえ、段数増加のためミキサセトラを3基に増強して、Fig. 3-6に示す運転条件で実施した。第1回連続抽出試験からの変更点は以下のようなものである。抽出段数：4段→8段、洗浄段数：6段→8段、洗浄液硝酸濃度：3M→4M、Mo逆抽出段数：6段→16段、Mo逆抽出液流量：約50ml/h→約100ml/h、Zr逆抽出段数：8段→16段、Zr逆抽出液流量：約50ml/h→約100ml/h。Mo逆抽出液は0.5M過酸化水素－1M硝酸、Zr逆抽出液は0.5Mシュウ酸であり、変更はない。

2回の連続抽出試験におけるフィード液としての模擬高レベル廃液の組成（想定濃度と実測濃度）をTable 3-1に示す。硝酸濃度は第1回、第2回共に3.04Mであった。フィード液を元素を含まない3M硝酸として酸平衡運転を行った後、上記模擬廃液を用いた抽出試験の運転を、第1回は7時間、第2回は2日間に渡り計10時間行った。分析試料として、試験中には1時間ごとにミキサセトラから流出する液を採取し、後に分析することで、定常状態に達しているか否かを調べた。装置停止後には、全ての段のセトラ部から、有機相、水相試料を各々採取し、ともにICP-AESにより元素濃度を測定した。

Table 3-1 連続抽出試験で用いた模擬高レベル廃液の組成

元素	想定濃度 (mM)	実測値 (mM)	
		第 1 回	第 2 回
Sr	1.474	1.51	1.49
Y	0.87	0.94	0.88
Zr	8.879	8.96	9.17
Mo	7.859	8.06	8.01
Ru	4.154	4.29	4.09
Rh	1.376	1.38	1.45
Pd	5.579	6.01	5.64
Nd	23.186	24.9	23.1
Te	1.568	1.63	1.63
Cs	9.346	8.56	(分析せず)
Ba	3.93	4.08	3.92
Fe	5	4.94	5.13
Cr	1	1.08	1.03
Ni	1	1.01	1.03

①原料溶解	HDEHP 40.4g をトルエン 250ml で溶解し 500ml の分液ロートに入れる。
↓	
②塩析材添加 Na 塩化	純水 250ml に硫酸ナトリウム 20g、水酸化ナトリウム 5.6g を溶解した溶液を添加する。
↓	
③銅錯体生成	硫酸銅 23g を添加し約 5 分攪拌し溶解する。 有機相が銅錯体でブルーとなる。
↓	
④ 2 層分離 水分・溶媒除去	静置して水相と有機相を分離させる。有機相を取り出し、これをロータリーエバポレータを用いて濃縮する。
↓	
⑤沈殿作成	有機相が粘調な溶液になったらアセトン 400ml を加えて銅錯体の沈殿を生成させる。
↓	
⑥アセトン除去 沈殿洗浄・乾燥	静置後デカンテーションで上澄みのアセトンを取り除く。 さらにロータリーエバポレータを用いてアセトンを除去する。 沈殿を取り出し沈殿と同量のアセトンを用いて 2 回洗浄する。洗浄後、風乾でアセトンを除去する。
↓	
⑦沈殿溶解 再転換	乾燥後の沈殿をトルエン 250ml で溶解する。 銅錯体トルエン溶液に 4M 硫酸を加えて攪拌し銅錯体からフリーの HDEHP 戻す。
↓	
⑧ 2 層分離 水分・溶媒除去	静置して水相と有機相を分離させる。水相を廃棄し、4M 硫酸で洗浄し残留している銅を除去する。その後、純水を用いて中性になるまで洗浄する。 有機相を取り出しロータリーエバポレータを用いて残留している水分及び溶媒（トルエン）を除去する。
↓	
⑨精製確認	溶媒を除去した HDEHP を水酸化ナトリウムを用いた滴定法でモノエステルの混入の有無を確認する。モノエステルが除去しきれていない場合は、再度、銅錯体を生成させ精製する。

Fig. 3-1 HDEHP 精製のフロー

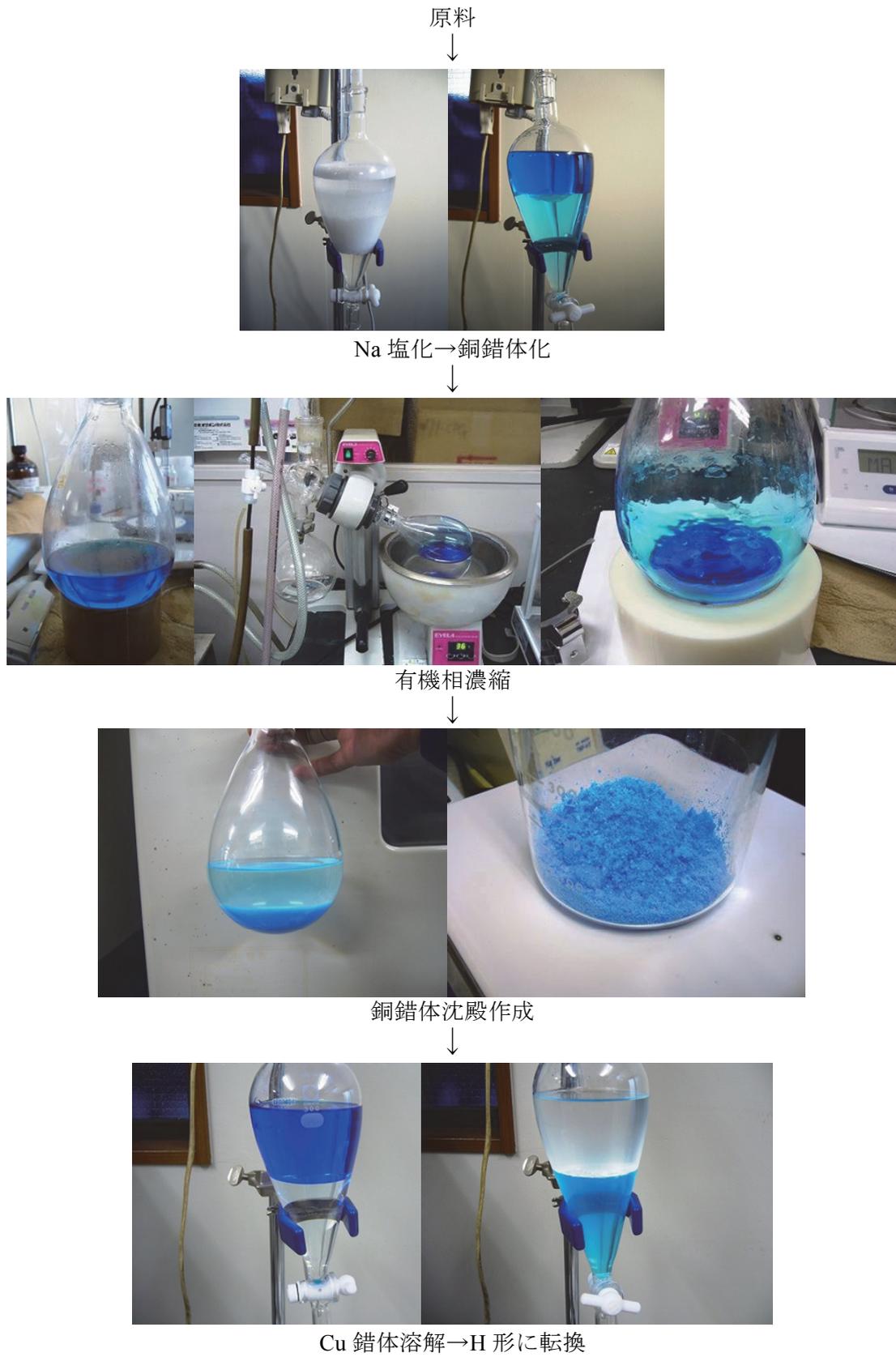


Fig. 3-2 HDEHP 精製状況

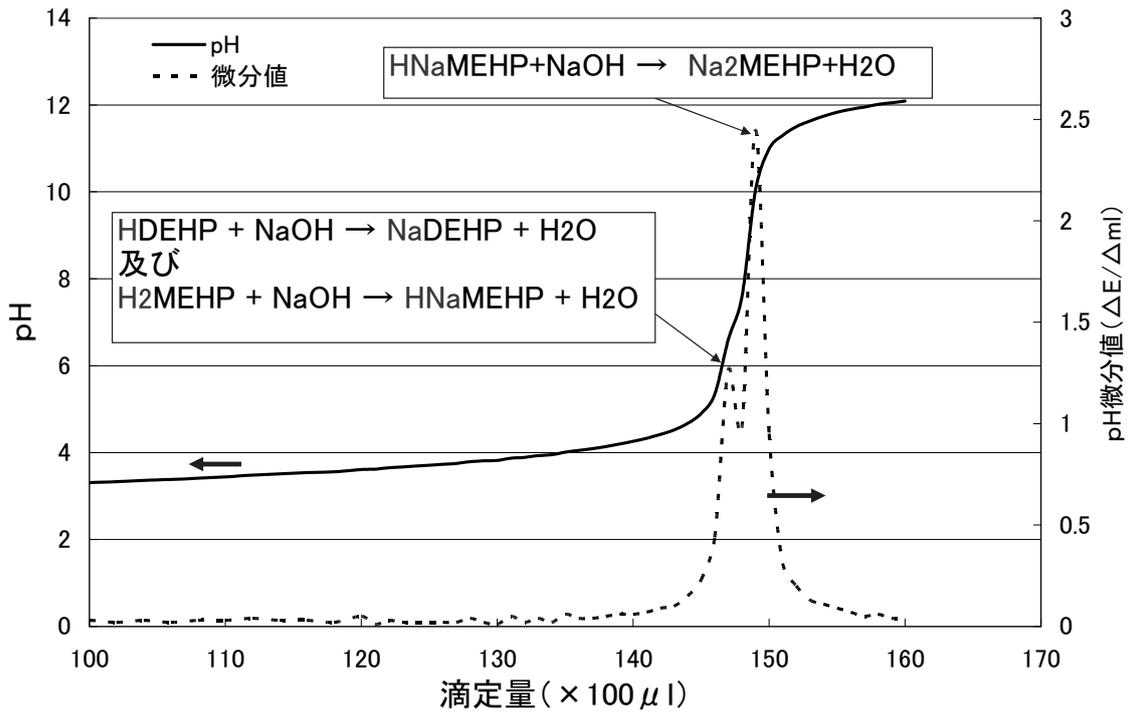


Fig. 3-3 精製前 HDEHP の滴定分析

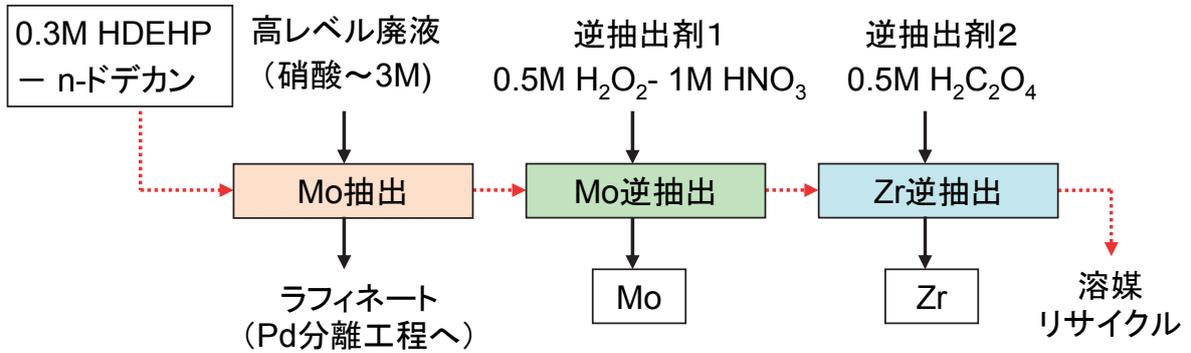


Fig.3-4 HDEHP による Mo 分離プロセスの骨格

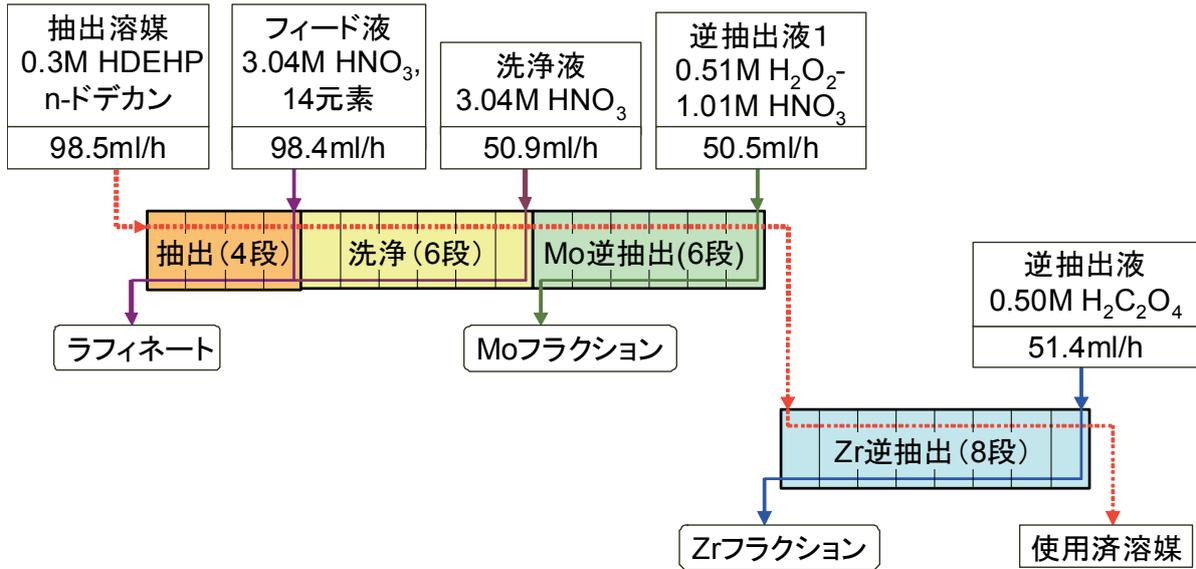


Fig. 3-5 第1回連続抽出試験におけるミキサセトラ運転条件 (図中の数値は実績値)
 ミキサセトラ仕様 1段あたり容量：12ml、ミキサ部容量：2.5ml

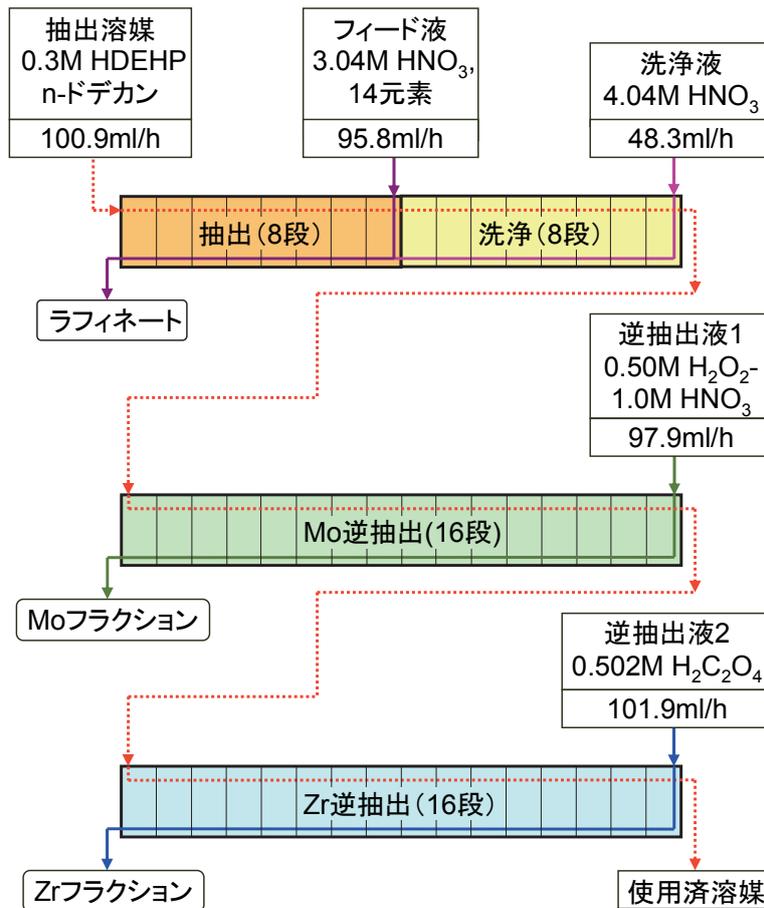


Fig. 3-6 第2回連続抽出試験におけるミキサセトラ運転条件 (図中の数値は実績値)
 ミキサセトラ仕様 1段あたり容量：12ml、ミキサ部容量：2.5ml

4. 結果と考察

4.1 抽出予備試験

抽出予備試験として、純度の低いAlfa社製HDEHPの原液（ドデカンで希釈していないもの）を用いて、核分裂生成物(FP)10元素の抽出率の硝酸濃度依存性を調べた結果をFig. 4-1に示す。Mo及びZrはいずれの硝酸濃度でも非常に高い抽出率を示し、次いでYの抽出率が高い。Yは、抽出せずにラフィネートへ移行させることとするので、Yの抽出を抑制する条件設定がプロセス開発のポイントのひとつとなる。

Fig. 4-2に、精製したAlfa社製HDEHPのドデカン溶液による10元素の抽出率のHDEHP濃度依存性を示す。HDEHP濃度が0.3Mまで下がるとYの抽出率は30%を切り、このHDEHP濃度であればYを抽出せずラフィネートへ移行させる条件の設定が比較的容易になる。この場合でもMoの抽出率は十分高い。以上の結果から、本研究では、HDEHP濃度として0.3Mの条件を採用することとした。

4.2 抽出試験

① Mo, Zr, Yの抽出

硝酸濃度を変化させたMo, Zr, Y共存溶液及びY単独溶液について、0.3M HDEHP-ドデカン溶液による抽出試験を行った結果をFig. 4-3に示す。各元素の濃度は、Mo 7.86mM、Zr 8.88mM、Y 0.87mMとしたが、これは、分離対象の高レベル廃液における想定濃度である。なお、分配比は、有機相濃度/水相濃度で算出される濃度比であり、本報告では平衡時の濃度比とは限らないこととする。Fig. 4-3に示したとおり、Mo及びZrの分配比は、0.3M HDEHPによる抽出で、試験した硝酸濃度範囲（0.5M～4M）で十分に高い分配比であった。分配比の大きさの順は、Zr > Mo > Y であった。

Yの分配比は、3元素共存溶液とY単独溶液とでデータを取得したが、両者にほとんど差は無かった。3元素共存溶液による試験では、Mo 7.86mM、Zr 8.88mMが抽出されているので、両元素がHDEHP 4分子（二量体2分子）と錯体を形成しているとしてHDEHPは0.3Mのうち約0.067MがMo及びZrに消費される。Yの分配比は、抽出剤の濃度の3乗に比例するので、 $\{(0.3-0.067)/0.3\}^3=0.47$ の比率で、即ち約半分に減少するのが通常であるが、事実は異なる。即ち、Yの分配比は、Mo, Zrの共存に影響されないということが明らかとなった。Zr共存でZr濃度を0～8.88mMと変化した別の実験でも、Yの分配比が変化しないことを確認した。

また、Fig. 4-3のYについてのプロットの直線の傾きからYの分配比は硝酸濃度の3乗に逆比例していることが確認された。一方、Fig. 4-3には、0.5M HDEHPによる抽出試験で得たYの分配比の結果も合わせて記載した。同じく硝酸濃度依存性を示す直線の傾きは-3であった。また、0.5M HDEHPの結果と0.3M HDEHPの結果の比較からYの分配比が抽出剤濃度の3乗に比例することも確認できた。

② 希土類元素の抽出

0.5M HDEHPによる抽出における希土類元素の分配比の硝酸濃度依存性をFig. 4-4に示す。ランタノイドの分配比はYのそれに比べて十分低く、最も大きいGdにおいても、Yとの比較で、

硝酸濃度3Mで1/70、硝酸濃度5Mで1/34であった。Yを抽出せずラフィネートに移行させる条件とすればランタノイドは抽出されない。

③ Feの抽出

検討対象としている元素で、Mo, Zr, Yの他に有意にHDEHPに抽出される元素はFeである。Feの抽出は遅い反応であり、抽出初期にはFe濃度に対して一次反応として近似できる。Fig. 4-5に、抽出に伴う水相中のFe濃度の変化を示す。0.5M HDEHPと0.3M HDEHPとでFeの抽出速度に差がないことが示された。これは、HDEHP濃度を下げてもFe抽出は抑制できないことを意味する。HDEHPと同種の酸性リン酸エステル抽出剤であるDIDPA（ジイソデシルリン酸）でもFe抽出速度は抽出剤濃度に依存しないことが報告されており⁶⁾、今回の試験結果もこれに一致する。

④ 第三相の生成

Moの濃度を変化させた3M硝酸溶液について、0.5M HDEHP-ドデカン溶液による抽出試験を行った。Moの分配比を抽出後の水相Mo濃度に対してプロットしたものをFig. 4-6に示す。Moの分配比はMo濃度が増加するとともに直線的に減少した。抽出平衡後の有機相中Mo濃度と水相中Mo濃度との関係をFig. 4-7に示す。有機相中Mo濃度は約0.18Mで飽和している様子が見える。本試験では、0.5M HDEHP-ドデカンにより、Mo初期濃度0.2MまでのMo単独溶液の抽出を行ったが、第三相の生成は観察されなかった。

上記Mo抽出試験と同様に、Zrの抽出について、Zr濃度を変化させた試験を行った。溶媒は同じく0.5M HDEHP-ドデカン溶液である。Zr分配比の抽出後の水相Zr濃度依存性をFig. 4-8に示す。Zrが低濃度となったとき分配比はほぼ一定の 3×10^4 となった。Zr濃度が増加した場合の分配比の低下はMoの場合と同様である。しかし、Zrの場合には、初期水相Zr濃度が0.2M以上で第三相の生成が確認された。抽出後の有機相中Zr濃度と水相中Zr濃度との関係をFig. 4-9に示す。この図にプロットされた点は第三相が生成しなかった条件であり、Zr単独での抽出では0.5M HDEHPに対し、有機相中濃度約0.15Mまで許容できる。

Zrによる第三相生成についてさらに検討を行った。Fig. 4-10に示すように、Mo単独の場合（Zr濃度0）には初期水相Mo濃度は0.22Mであっても第三相の生成はなかったが、Zrでは初期濃度0.17Mで第三相が生成した。有機相中の濃度は初期水相濃度にほぼ等しい。さらに、Zr-Mo共存溶液（濃度比1）を用いた場合には、Fig. 4-11に示すように初期水相Zr濃度0.075Mで第三相が生じた。抽出分離プロセスの条件を設定する場合には十分配慮する必要がある。しかし、分離対象の高レベル廃液中の濃度は、Zr 約0.009M、Mo 約0.008Mであるので第三相生成濃度には十分余裕がある。

4.3 逆抽出試験

① 過酸化水素によるMoの逆抽出

Moは過酸化水素により逆抽出できるが、過酸化水素単独の水溶液を用いると有機相、水相共に懸濁し、分相に問題が生じることがわかった。しかし、硝酸を共存させることでこの問題は解決できる。過酸化水素による逆抽出試験における分相の様子をFig. 4-12に示す。1M硝酸溶液とすることで、良好な分相状態が得られており、また、硝酸共存によるMo分配比への影響もほとんどないことが試験の結果明らかとなった。

Fig. 4-13に、過酸化水素による逆抽出におけるMoの分配比の過酸化水素濃度依存性を示す。この逆抽出試験の水相は1M硝酸を含む。この過酸化水素によるMoの逆抽出の速度は、後の述べるシュウ酸によるZrの逆抽出のように遅いことはなく、10分以内に平衡に達することを時間依存性の試験により確認した。Fig. 4-13に示したように、過酸化水素濃度0.5MにおいてMoの分配比は0.015であり、十分低い。この試験はZr共存で行っているが、Zrは過酸化水素で逆抽出されないことも確認した。また、過酸化水素によるMo逆抽出の繰り返し試験を行い、1回目の逆抽出後に有機相に残った0.031mMのMoを2回目の逆抽出でほぼ全て水相側に回収できること（2回の逆抽出後の有機相中のMo濃度は検出限界以下）を確認した。

② シュウ酸による逆抽出

Moと共にHDEHPに抽出されるZrはシュウ酸で逆抽出できるが、逆抽出速度は遅い。Fig. 4-14に、Zr, Mo, Feを抽出した0.3M HDEHP溶媒からの0.5Mシュウ酸による逆抽出における分配比の時間依存性を示す。Zrの逆抽出は120分振とう後も平衡に達していない可能性があるが、Zrの分配比は、5分の振とうで約0.1に達するなど、十分に低い値であるので、実用は可能であると考えられる。プロセスの設計に当たっては、この逆抽出速度が遅い点を考慮する必要がある。

Fe及びMoもシュウ酸により逆抽出される。ともにやはり遅い反応であるが、Feの逆抽出では30分程度でほぼ平衡に達している。Moは、過酸化水素による逆抽出工程で溶媒から回収されるが、もし回収漏れが生じた場合には、シュウ酸により逆抽出されることになる。

Fig. 4-15に、ほぼ平衡に到達した段階でのシュウ酸による逆抽出におけるZr, Fe, Moの分配比のシュウ酸濃度依存性を示す。Zr分配比のプロットはほぼ直線上に載っており、その傾きは約-2.5であった。Feも同等であった。一方、Moの分配比はシュウ酸濃度のほぼ1乗に逆比例するという結果であった。0.5Mシュウ酸における分配比は、Zrで0.005、Feで0.014、Moで0.03であった。

4.4 連続抽出試験

連続抽出試験は2回実施した。1回目の試験では、ミキサセトラを2基用い、Fig. 3-5に示した条件で、抽出-洗浄、過酸化水素によるMo逆抽出、シュウ酸によるZr逆抽出の工程からなる分離プロセスの試験を実施した。第2回連続抽出試験は、第1回の試験で十分な抽出率、逆抽出率が得られなかったことを踏まえ、段数増加のためミキサセトラを3基に増強して、Fig. 3-6に示した運転条件で実施した。

第1回及び第2回の試験共にミキサセトラの運転において、分相は良好であり、運転中第三相の生成等は観察されなかった。Fig. 4-16に、第2回連続抽出試験時のミキサセトラの様子を示す。第1ミキサセトラ（最上段）の抽出部に白金族元素の呈する茶褐色が、第2ミキサセトラ（中段）に、Mo-過酸化水素の呈する黄色が観察される。また、Mo逆抽出工程で用いる過酸化水素が有機相とともに次のZr逆抽出工程へ移行して、ここで用いるシュウ酸と反応して気泡発生等の問題が生じることが懸念されたが、特に問題となるような事象は観察されなかった。間に過酸化水素を洗浄する工程を入れる必要はないと考えられる。

Fig. 4-17に、第1回連続抽出試験におけるMo, Zr, Y, Feのミキサセトラ内濃度分布を示す。Mo, Zrが抽出され、それぞれの逆抽出工程で溶媒より回収されている様子が示されている。Feの抽

出は抽出速度の遅い系であるが、抽出段数が少なかったこともあり、ほとんど抽出されていない。本抽出装置では接触時間がFeの抽出にとっては十分短いことが示唆される。抽出されたFeの一部はMo逆抽出液にも移行しているが、多くはシュウ酸によりZrと共に逆抽出されている。

Fig. 4-18に、その他の主な元素としてNd, Ru, Te, Cr, Niの第1ミキサセトラ水相における濃度分布を示す。Ndは洗浄工程で十分に溶媒より回収されており、ほぼ100%のNdがラフィネートに見出された。TeがMo逆抽出液中に混入していることが測定されたが、定量的評価には至らなかった。

Table 4-1に、第1回連続抽出試験における、Mo, Zr, Y, Feの各4つの出口フラクションへの移行率を示す。ここで、移行率は、4つのフラクションで見出された量の和を100%としたときの各フラクションで見出された量の比率である。また、マスバランスは、4つのフラクションで見出された量の和のフィード液での量に対する比率(%)である。Zrは99.5%以上抽出されたが、Moの抽出率は約95%に留まった。Moの逆抽出率は約75% ($=71.9/(100-4.5)$)、Zrの逆抽出率は約64%であった。両者共に逆抽出率向上には、段数増加、逆抽出液流量増加が必要であると考えられる。Yについては、約10%が抽出され、抽出されたYは逆抽出されずに使用済溶媒中に残った。Yの抽出率低減には洗浄液の硝酸濃度増加が効果的であると考えられ、第2回連続抽出試験では、3Mから4Mに上昇させた。

以上の第1回連続抽出試験の結果に基づき試験条件を改善し、第2回連続抽出試験を実施した。Fig. 4-19に、第2回連続抽出試験におけるMo, Zr, Y, Feのミキサセトラ内濃度分布を示す。Mo, Zrが抽出され、それぞれの逆抽出工程で溶媒より回収されている様子が示されている。Feは、わずかに抽出され、その後シュウ酸によりZrと共に逆抽出されている。Fig. 4-20に、その他の元素であるNd, Sr, Ru, Rh, Pd, Te, Ba, Cr, Niの9元素の第1ミキサセトラ水相における濃度分布を示す。Ndは洗浄工程で十分に溶媒より回収されており、ほぼ100%のNdがラフィネートに見出された。その他の8元素も同様であった。

Table 4-2に、第2回連続抽出試験におけるMo, Zr, Y, Feの各4つの出口フラクションへの移行率を示す。Zrは約99.8%以上抽出されたが、Moの抽出率は約95%であった。この比率は、第1回の試験の結果とほぼ同じであり、ガラス固化負担軽減には十分な回収率であるが、抽出段数を増加させた効果を確認できなかった。洗浄液の硝酸濃度を3Mから4Mへ増加させたことは、Fig. 4-3に示した硝酸濃度依存性の結果から影響ないものと考えられる。Moの化学形の問題や、元素共存の影響がないことを確認するため、14元素共存模擬廃液による繰り返しのバッチ抽出試験を行ったところ2分間の抽出2回で99.9%以上の抽出率となり、十分高い抽出率が得られた。これは、Mo単独溶液でも同様であった。

連続抽出試験における過酸化水素によるMoの逆抽出での逆抽出率は80.9% ($=76.8/(100-5.1)$)であり、第1回の試験の結果である75%から改善した。さらに逆抽出率を向上させるプロセス条件については次章「5. プロセスシミュレーションによるプロセス最適化」で検討する。

Zrの逆抽出率は86.9% ($=86.7/(86.7+13.1)$)であり、やはり、第1回の試験の結果である64%から改善した。先に述べたように、シュウ酸によるZrの逆抽出は遅い反応である。より高い逆抽出率が得られる条件を検討するに当たっては、この逆抽出速度が遅いことを考慮しなければ

ならない。このZr逆抽出工程の最適化についても、次章で検討する。

Yの抽出率は約1.5%であり、第1回試験の約10%から大幅に改善したが、さらに低減する必要がある。すでに述べたようにYの抽出はZr及びMo共存の影響を受けないということが明らかになっており、この知見を取り入れて、プロセスシミュレーションを行うことにより、Yの抽出率を低減させる条件を検討することが可能である。これについても次章に記載する。

Feの抽出率は約10%であった。第1回の試験での抽出率約3%から増加しているが、これは抽出段数の増加によるものと考えられる。Feがある程度抽出されてしまうのはやむを得ない。抽出されたFeを溶媒より回収することが重要であるが、シュウ酸による逆抽出工程においてほぼ定量的に逆抽出されており、この点は第1回の試験から改善した。

Table 4-1 第1回連続抽出試験におけるMo, Zr, Fe, Yの各フラクションへの移行率(%)

移行率：4つのフラクションで見出された量の和に対する比(%)

マスバランス：4つのフラクションで見出された量の和のフィード液での量に対する比(%)

フラクション	Mo	Zr	Y	Fe
ラフィネート	4.5	0.38	88.8	97.0
Mo逆抽出液	71.9	<0.07	<0.6	0.32
Zr逆抽出液	17.9	64.1	<0.6	0.96
使用済溶媒	5.7	35.5	9.9	1.7
マスバランス	123.8	87.5	85.8	106.8

Table 4-2 第2回連続抽出試験におけるMo, Zr, Fe, Yの各フラクションへの移行率(%)

フラクション	Mo	Zr	Y	Fe
ラフィネート	5.1	0.21	98.5	90.1
Mo逆抽出液	76.8	0.06	0.14	0.10
Zr逆抽出液	11.4	86.7	0.13	8.9
使用済溶媒	6.8	13.1	1.25	0.87
マスバランス	111.2	102.2	101.7	95.4

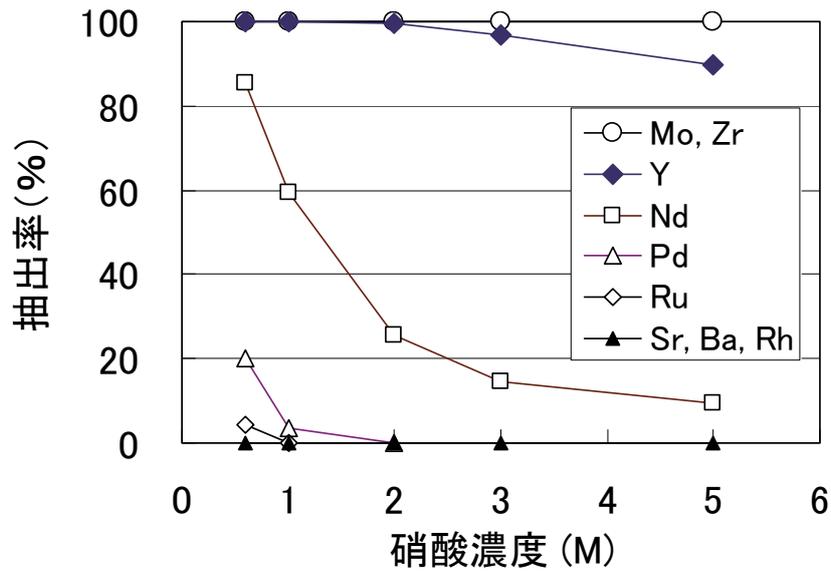


Fig. 4-1 HDEHP による FP 模擬多元素の抽出率の硝酸濃度依存性
 水相 : 2.5ml、1mM 10 元素 FP(Mo, Zr, Pd, Ru, Rh, Ba, Sr, Y, Nd, Cs)硝酸溶液
 有機相 : 2.5ml、HDEHP 原液 (Alfa 社製 純度 95%)
 振とう温度 : 25-30 °C 振とう時間 : 10 分

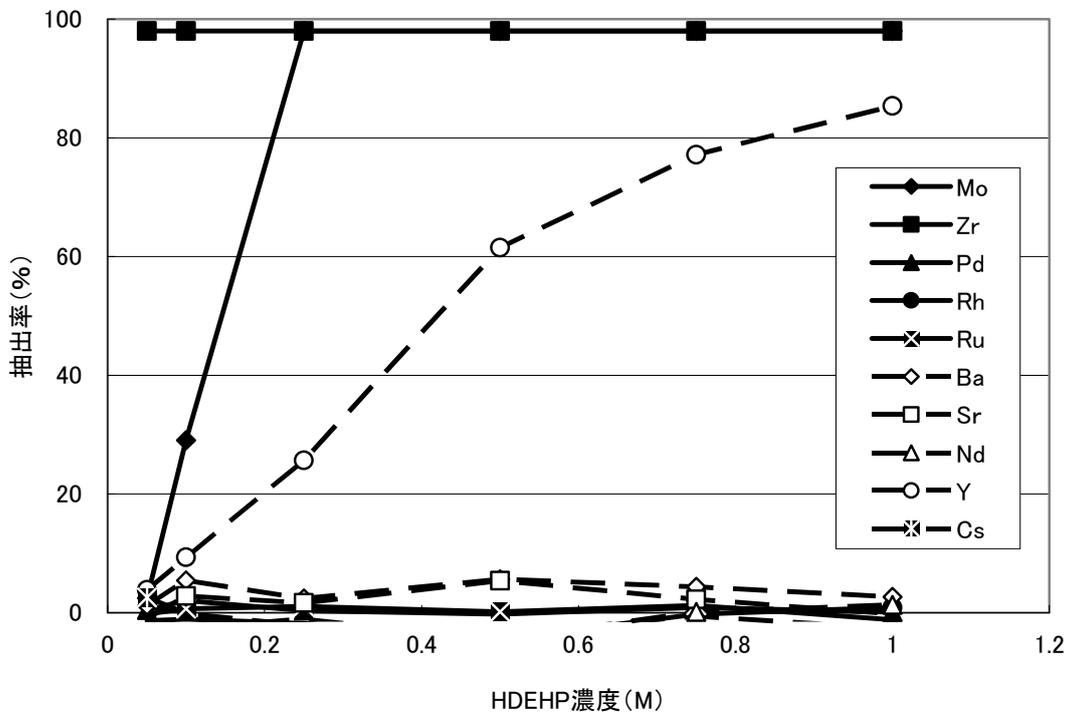


Fig. 4-2 各元素の抽出率の HDEHP 濃度依存性
 硝酸濃度 : 3M、元素濃度 : 5mM、有機相 / 水相比=1

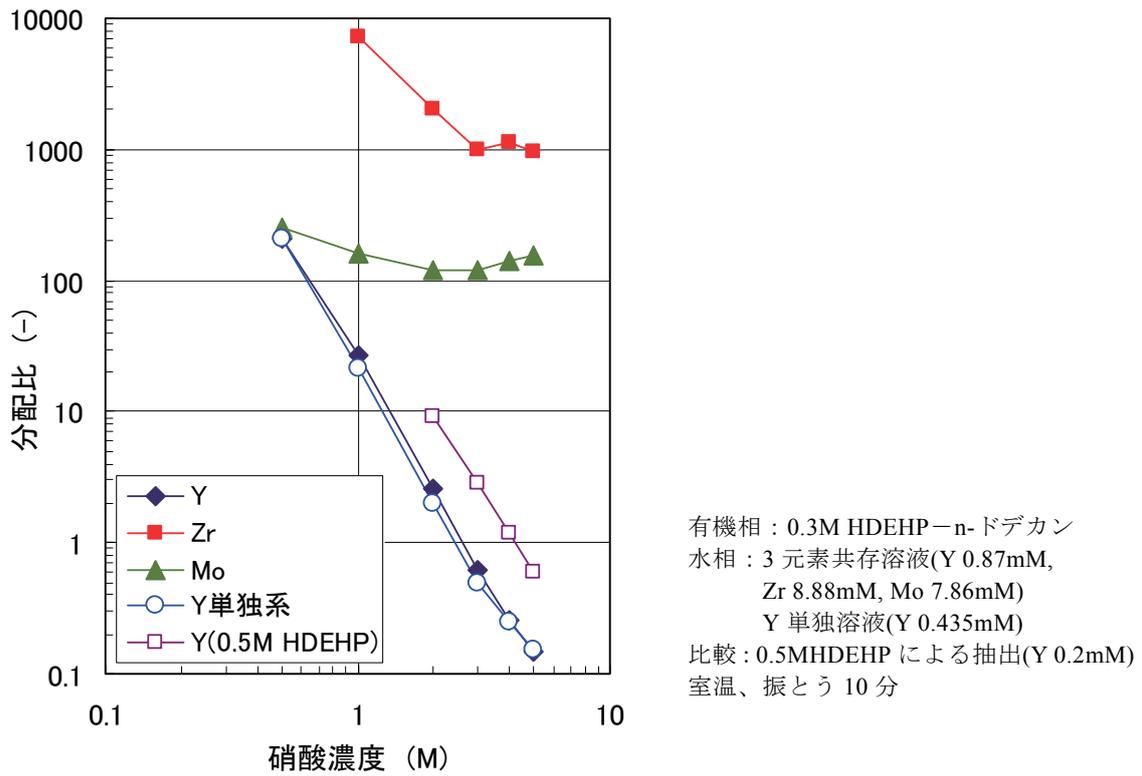


Fig. 4-3 Mo, Zr, Y 分配比の硝酸濃度依存性

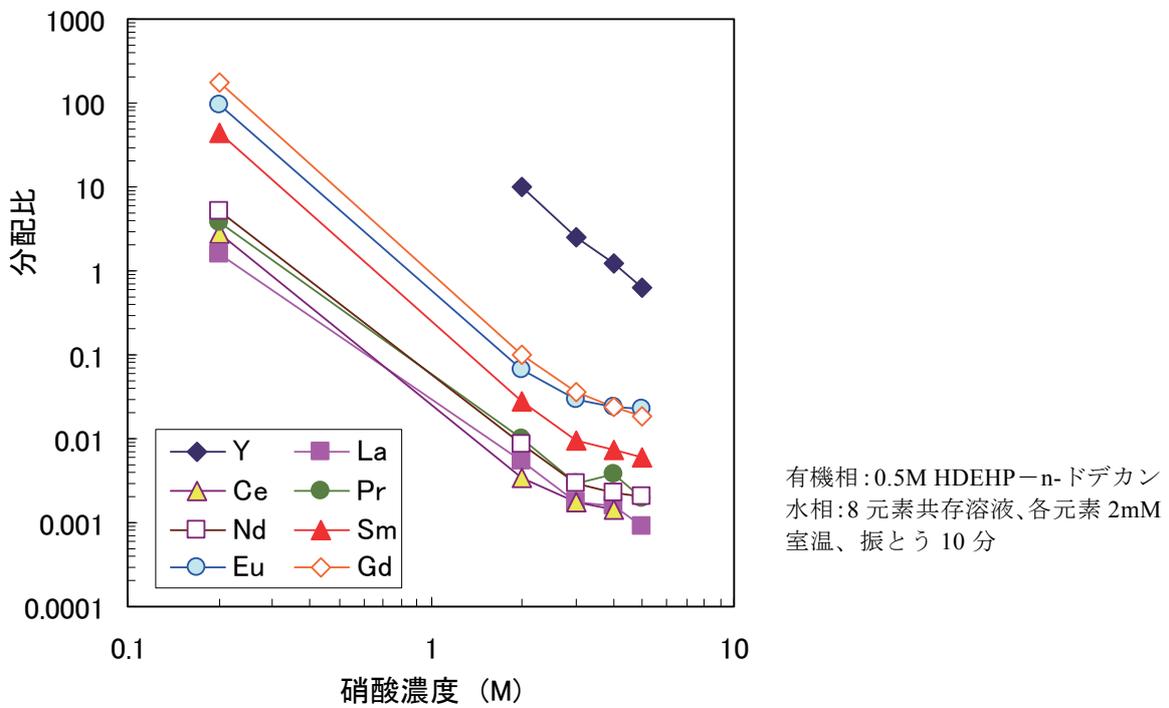
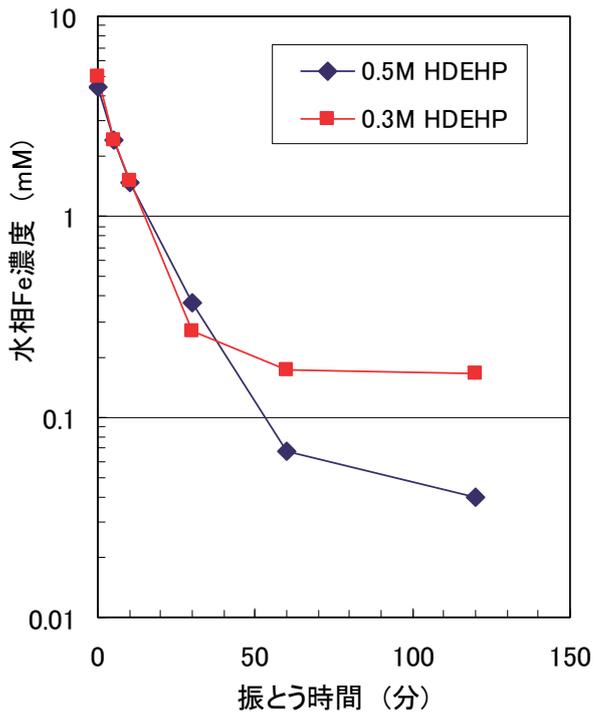


Fig. 4-4 希土類元素分配比の硝酸濃度依存性



有機相：0.3M HDEHP-n-ドデカン
 水相：5mM Fe-3M 硝酸溶液
 室温、振とう 0~120 分
 比較：0.5MHDEHP による抽出(H22 年度の成果)

Fig. 4-5 抽出に伴う水相中の Fe 濃度の変化

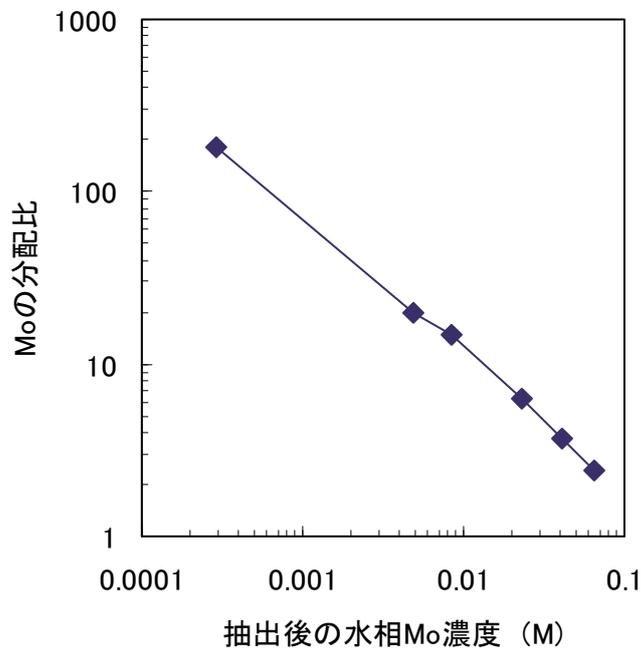


Fig. 4-6 0.5M HDEHP-ドデカンによる Mo 抽出における分配比の水相 Mo 濃度依存性
 (有機相 Mo 濃度：水相 Mo 濃度から算出)

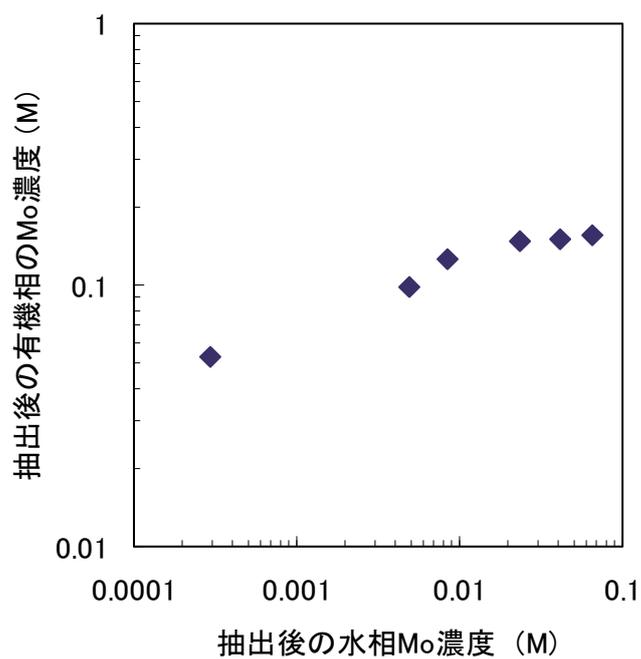


Fig. 4-7 0.5M HDEHP-ドデカンによる Mo 抽出における水相に対する有機相 Mo 濃度

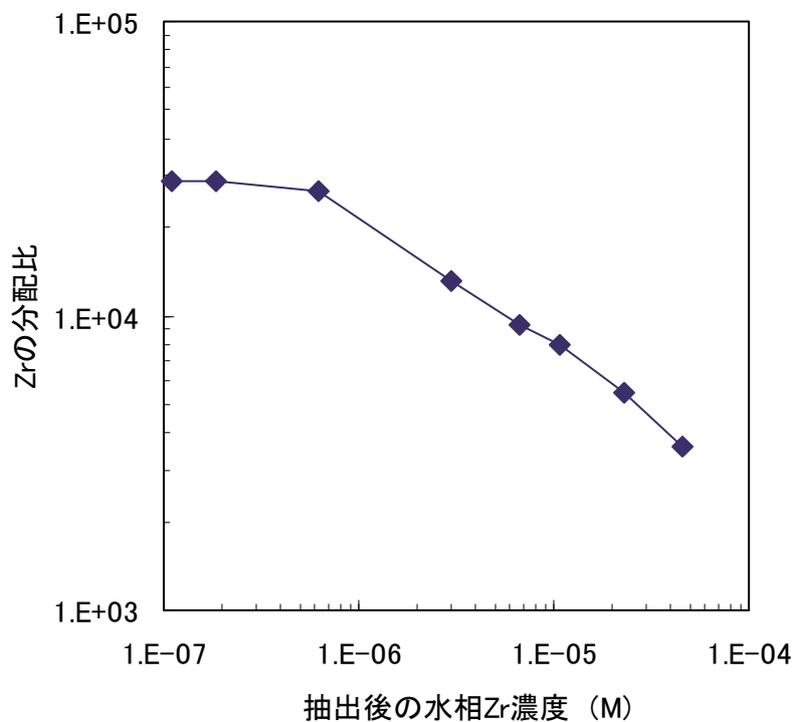


Fig. 4-8 0.5M HDEHP-ドデカンによる Zr 抽出における分配比の水相 Zr 濃度依存性
(有機相 Zr 濃度：水相 Zr 濃度から算出)

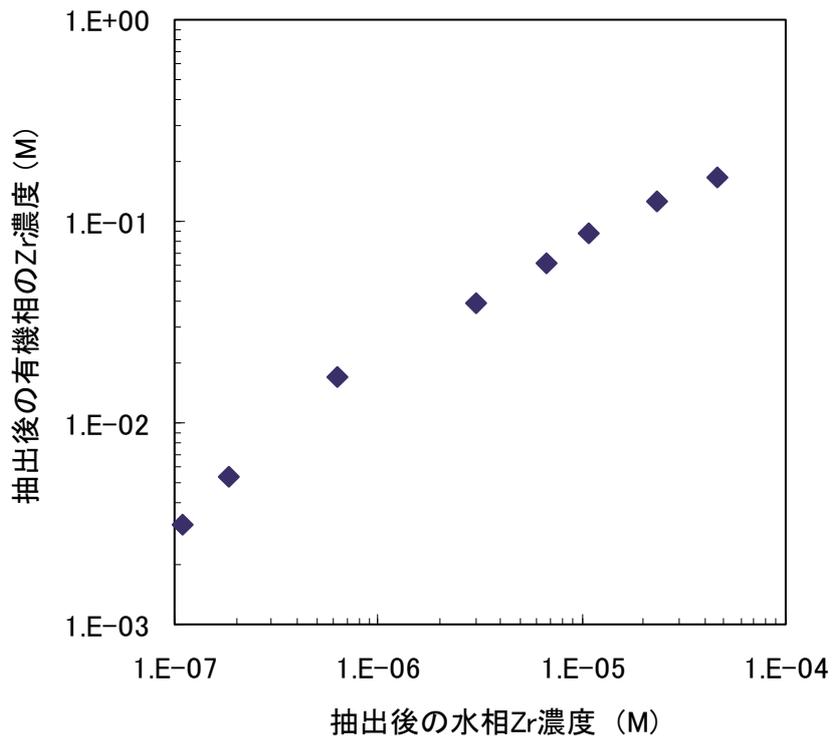


Fig. 4-9 0.5M HDEHP-ドデカンによる Zr 抽出における水相に対する有機相 Zr 濃度

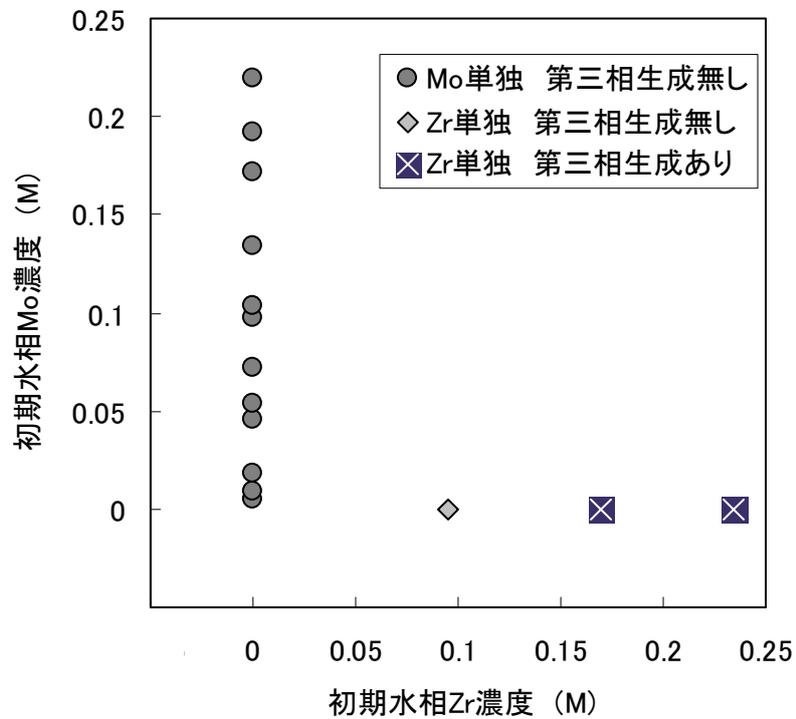


Fig. 4-10 0.5M HDEHP-ドデカンによる Mo 及び Zr 濃度と第三相の生成(単独系)

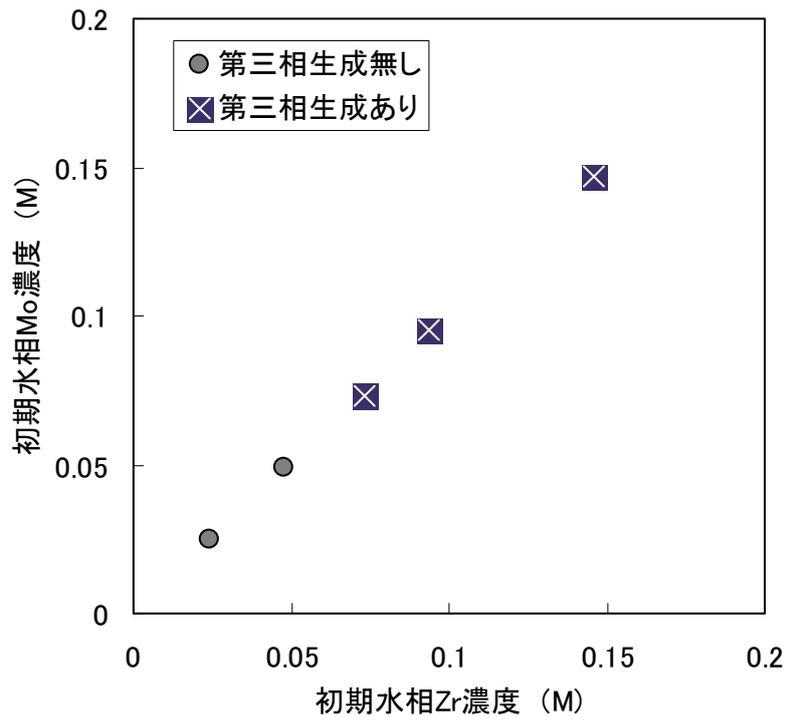


Fig. 4-11 0.5M HDEHP-ドデカンによる Mo 及び Zr 濃度と第三相の生成(混合系)

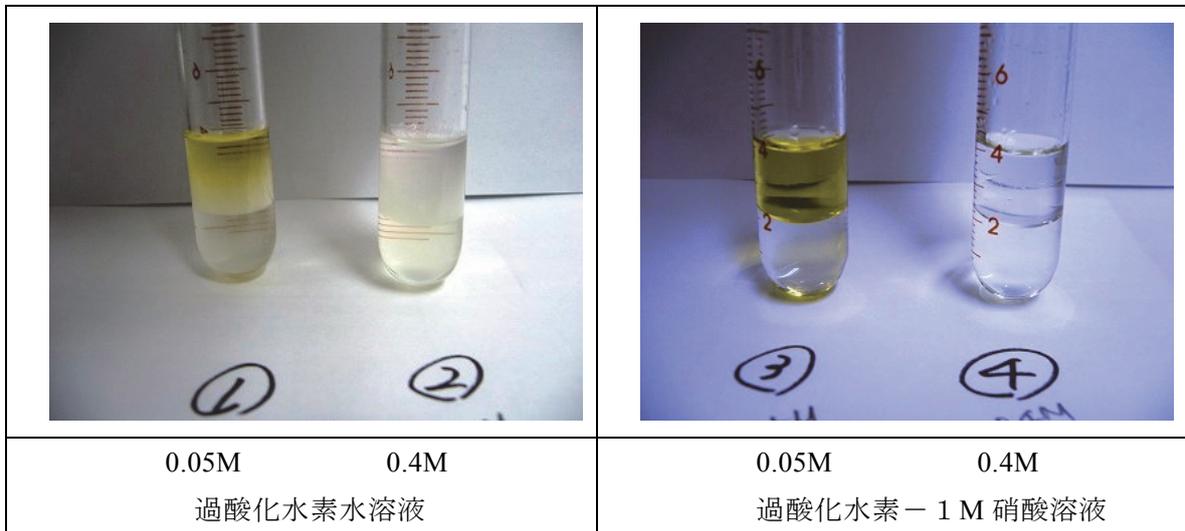
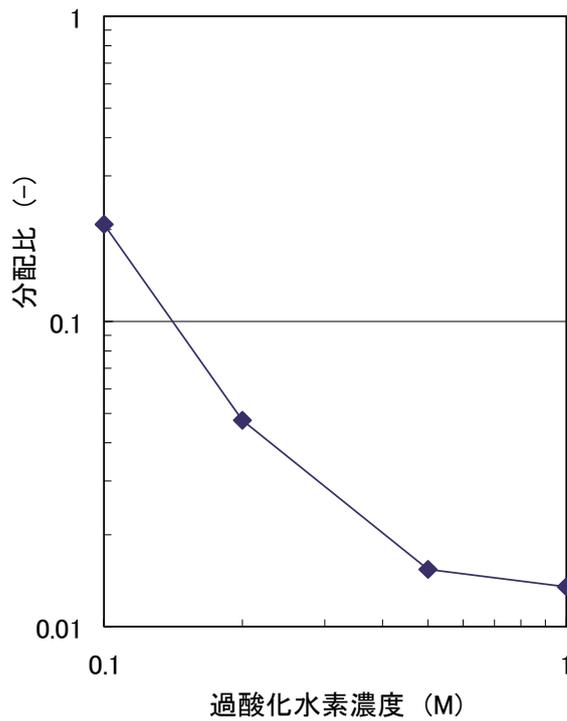


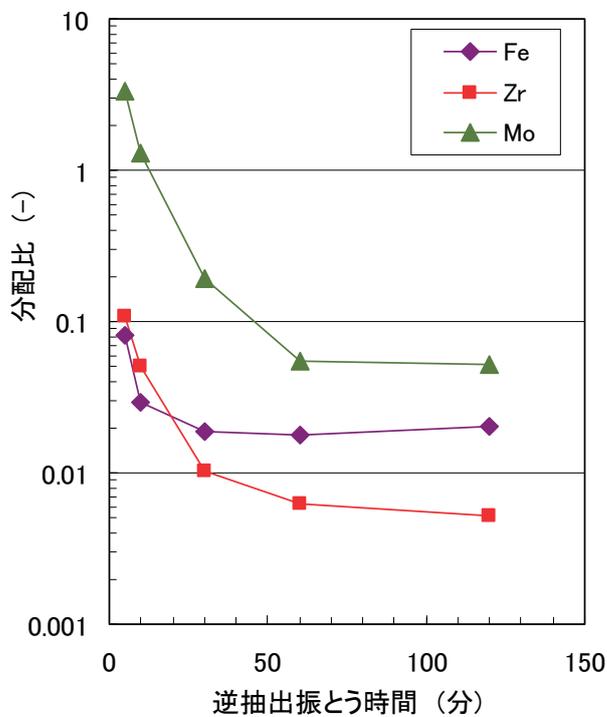
Fig. 4-12 HDEHP からの H_2O_2 による Mo の逆抽出における分相の様子 (静置 1 時間後)
有機相中 Zr, Mo 濃度 : 5mM



抽出時
 有機相：0.3M HDEHP-n-ドデカン
 水相：8.88mM Zr - 7.86mM Mo -
 3M 硝酸
 室温、振とう 10分
 抽出率：Zr 99.8%, Mo 98.9%

逆抽出時
 有機相：上記抽出で得られた有機相
 水相：0.1~1.0M 過酸化水素-1M 硝酸
 室温、振とう 10分

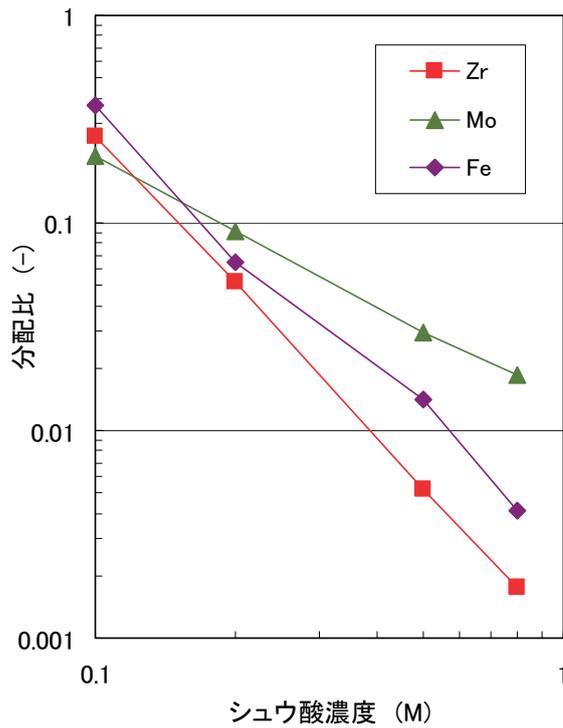
Fig. 4-13 過酸化水素による Mo の逆抽出での分配比の過酸化水素濃度依存



抽出時
 有機相：0.3M HDEHP-n-ドデカン
 水相：5mM Fe - 8.88mM Zr -
 7.86mM Mo - 3M 硝酸
 室温、振とう 10分
 抽出率：Fe 51.8%, Zr 99.99%,
 Mo 98.2%

逆抽出時
 有機相：上記抽出で得られた有機相
 水相：0.5M シュウ酸
 室温、振とう 5~120分

Fig. 4-14 Mo, Zr, Fe のシュウ酸による逆抽出の時間依存



Zr 及び Mo

抽出時

有機相：0.3M HDEHP-n-ドデカン

水相：8.88mM Zr - 7.86mM Mo-

3M 硝酸

室温、攪拌 20 分

抽出率：Zr 99.8%, Mo 99.0%

逆抽出時

有機相：上記抽出で得られた有機相

水相：0.1~0.8M シュウ酸

室温、振とう 60 分

Fe

抽出時

有機相：0.3M HDEHP-n-ドデカン

水相：5mM Fe-3M 硝酸

室温、振とう 30 分

抽出率：92.9%

逆抽出時

有機相：上記抽出で得られた有機相

水相：0.1~0.8M シュウ酸

室温、振とう 30 分

Fig. 4-15 シュウ酸による Zr, Mo, Fe の逆抽出での分配比のシュウ酸濃度依存



Fig. 4-16 第 2 回連続抽出試験における試験時のミキサセトラの様子

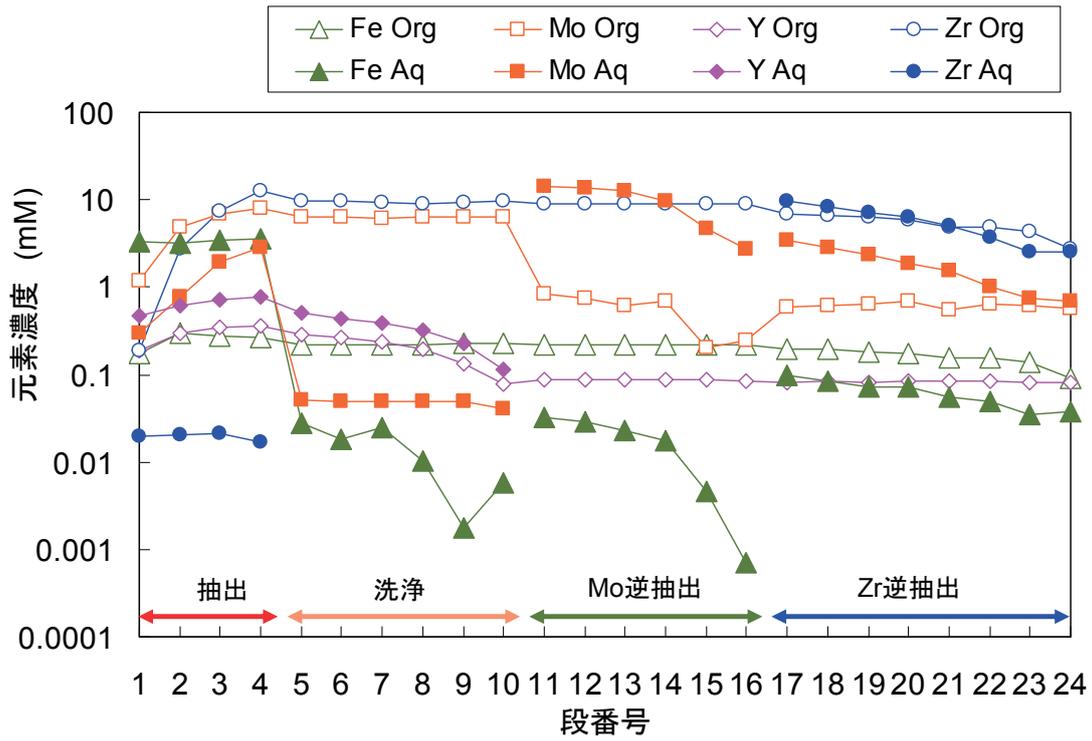


Fig. 4-17 第1回連続抽出試験におけるMo, Zr, Y, Feのミキサセトラ内濃度分布

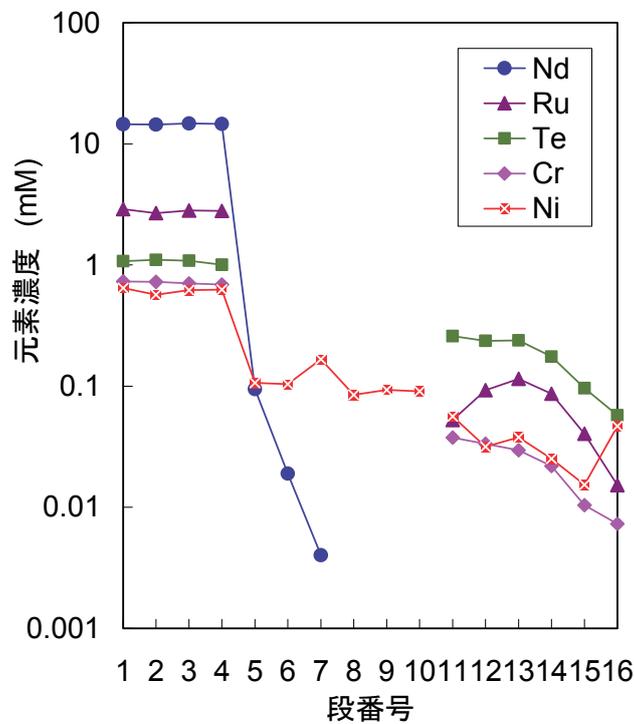


Fig. 4-18 第1回連続抽出試験におけるNd, Ru, Te, Cr, Niの第1ミキサセトラ水相における濃度分布

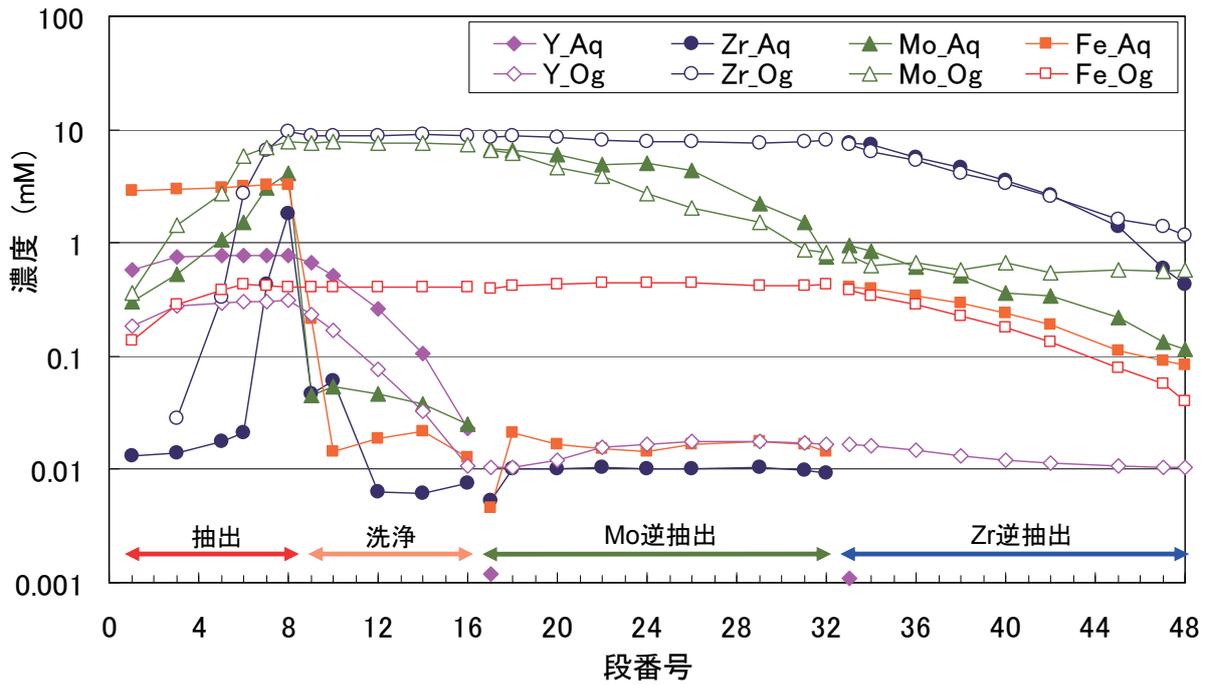


Fig. 4-19 第2回連続抽出試験における Mo, Zr, Y, Fe のミキサセトラ内濃度分布

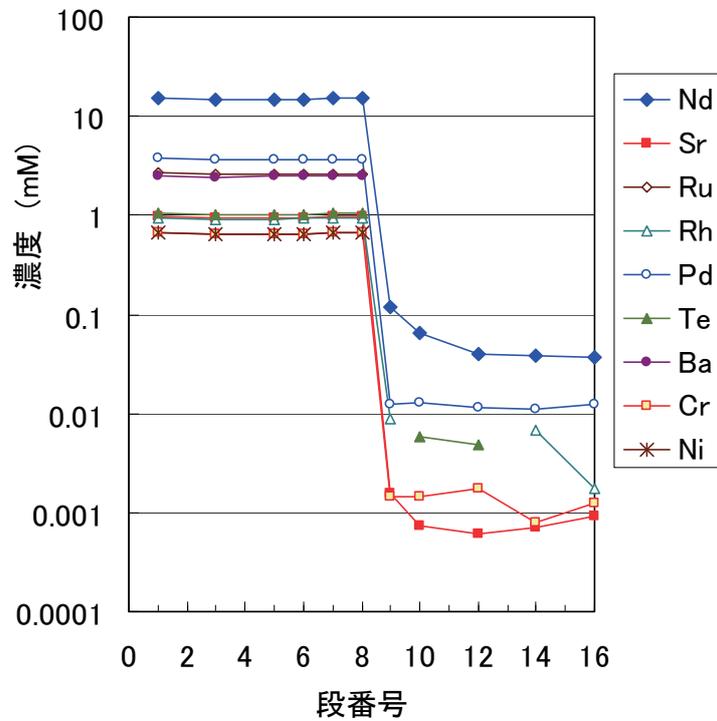


Fig. 4-20 第2回連続抽出試験におけるNd, Sr, Ru, Rh, Pd, Te, Ba, Cr, Niの第1ミキサセトラ水相における濃度分布

5. プロセスシミュレーションによるプロセス最適化

5.1 シミュレーション解析法

シミュレーション解析には、原子力機構で開発中のPARC-MA⁷⁾を用いた。PARC-MAは再処理PUREXプロセス用抽出工程解析コードPARC^{8,9)}をマイナーアクチノイド等の抽出プロセスに適用できるよう改変したものである。PARC及びPARC-MAでは、ミキサセトラ及びパルスカラムを同時に扱うことができ、定常状態だけではなく過渡状態の解析・出力が可能で、分配比計算式を変える場合もソースコードを変更する必要はなくデータとして入力することができる。PARC-MAは、元素等の分配比の抽出剤濃度依存性を自由に指定できることが特徴であり、あらゆる抽出剤による分離プロセスをシミュレーション解析できる。PARCでは、基本的にTBPを対象としており、分配比の抽出剤濃度依存は「2乗に比例」に固定されている。

また、PARC及びPARC-MA共に、有機相－水相間の物質移動速度を変化させることで抽出や逆抽出の速度の遅さをシミュレートできる。本検討では、物質移動速度を変化させるためのコードへの入力としては、簡易な方法としてコード内で物質移動係数に乘じられている比例係数であるミキシングパラメータ（以下MPと記す。）を変化させた。通常、MP=100～10であり、MP=10のとき、本連続抽出試験の条件ではだいたい段効率0.9に相当する。速度が遅いシュウ酸によるZrの逆抽出の工程のシミュレーションではこのMPをさらに低下させて解析した。

5.2 抽出－洗浄工程の最適化

抽出－洗浄工程においては、Mo、Zrの抽出率を高めると共に、Yの抽出を抑制することがプロセス最適化のポイントである。第2回連続抽出試験では約1.5%のYが抽出されたが、これをさらに低減する条件について検討した。

Fig. 4-3に示したY分配比の硝酸濃度依存性データのうちMo、Zr共存系のデータを使用して、Y分配比 $D_0(Y)$ の計算式として、次の(式5-1)を得た。

$$D_0(Y) = 10^{(-2.8925 \cdot \log(C_H) + 1.1919)} \quad (\text{式5-1})$$

ここで、 C_H は水相硝酸濃度(M)である。また、Yの抽出反応式は、下記で表される。



ここで $(HR)_2$ はHDEHPの二量体であり、上式はYの1イオンの抽出当たりHDEHP 6分子（二量体3分子）を消費することを示す。即ち、Yの分配比は抽出剤濃度の3乗に比例する。この抽出剤濃度は、イオンと錯形成していない抽出剤であるので、Yの分配比Dは、

$$D(Y) = D_0(Y) (C_{Ef} / C_{E0})^3 \quad (\text{式5-3})$$

である。ここで、 C_{E0} は $D_0(Y)$ を与える抽出剤の二量体の濃度であり、今回の試験では0.15M（=0.3M÷2）である。 C_{Ef} は、イオンと錯形成していない二量体濃度であり、Yのみの系の場合次式で求められる。

$$C_{Ef} = C_{Ei} - 3 C_{Yorg} \quad (\text{式5-4})$$

ここで、 C_{Ei} は初期抽出剤二量体濃度、 C_{Yorg} は有機相中のY濃度である。

Fig. 5-1に、第2回連続抽出試験の条件でシミュレーション解析を行った結果としてYの抽出部ー洗浄部での濃度分布の解析結果を実験結果と比較して示す。この解析ではMP=10としている。Mo, Zrの共存系の、これら2元素が抽出剤を消費するとした解析結果（MoZrあり）は、試験結果と一致せず、Yの挙動は共存するMo, Zrに影響されないとして解析した結果（共存無し）は、試験結果に非常によく一致した。これは、バッチ抽出試験と連続抽出試験とが整合していることを示すと共に、シミュレーション解析の有効性を示している。

Yの抽出率を低減させるには、1)洗浄液流量を上げる、2)洗浄液硝酸濃度を上げる、3)洗浄部の段数を増加させる、の3つの方法がまず考えられる。Table 5-1に、これらのパラメータを変化させてPARC-MAによりシミュレーション解析を行った結果を示す。番号①の解析は、連続抽出試験とほぼ同じ条件で行ったもので、Yの抽出率は1.15%であった。Y抽出率低減の目標として0.5%以下とすると、洗浄液流量を70ml/hに上げるだけで達成できる（②の解析）。洗浄液流量を50ml/hに維持した場合でも洗浄液硝酸濃度を4.5Mに上げるとY抽出率低減の目標を達成できる（④の解析）。洗浄液硝酸濃度を3Mとした場合には、洗浄液流量を150ml/hより大きくしなければ目標を達成できない（⑦の解析）。洗浄液硝酸濃度3M、洗浄液流量100ml/hとして段数を増加させた場合には、16段とすればY抽出率は0.5%以下となる。段数の増加は、装置の拡大、ひいてはコストの上昇に直結するのでできれば避けたい。洗浄液流量増加させた⑦の解析と、洗浄液硝酸濃度の上昇させた④の解析とでは、後者の方が硝酸の使用量が少なく、取扱流量も少ない。硝酸濃度4Mの②の解析と比較しても、④の解析の方が硝酸使用量は小さい。洗浄液硝酸濃度の上昇させた場合には、ラフィネートの硝酸濃度も上昇するが、3Mに低下させる必要がある場合でも希釈によって対処でき、希釈後の液量も洗浄液流量を上げた場合より少なくなる。抽出器内の硝酸濃度増加がMo, Zrの挙動に影響を与えるか否かについては、少なくともバッチ抽出試験の結果は影響しないことを示している。以上の検討より、洗浄液硝酸濃度を増加させたプロセスが、Y抽出率を低減させるプロセスとして最適であると考えられ、第2回連続抽出試験の流量条件では、洗浄液硝酸濃度を4Mから4.5Mに増加させればよいことがわかった。

5.3 Zr逆抽出工程の最適化

このZr逆抽出工程のシミュレーション解析では、逆抽出速度が遅いことを考慮しなければならない。先に述べたようにPARC-MAの解析ではMPを低下させることでこれをシミュレーションできる。まず、第1回連続抽出試験の結果のシミュレーション解析による再現を試みた。その結果をFig. 5-2に示す。試行錯誤の結果、MP=0.129とした場合、試験結果とPARC-MAによるシミュレーション解析結果がよく一致することがわかり、Fig. 5-2にはその結果を“Sim”（□及び■でプロット）として示した。この解析でZrの平衡時の分配比は、バッチ抽出試験で得られた0.5Mシュウ酸に対する値である0.005としている。

分配比及び段効率が各段で一定の場合には、元素濃度分布は解析的に解くことができる。即ち、Zrの第n段の有機相中濃度 O_n 及び水相濃度 A_n は次式で計算できる。

$$O_n = \frac{\beta^n - \alpha \beta^N}{1 - \alpha \beta^N} O_0 \quad (\text{式5-5})$$

$$A_n = \frac{\beta^{n-1} - \beta^N}{1 - \alpha \beta^N} O_0 \frac{R_o}{R_s} \quad (\text{式5-6})$$

ここで、

$$\alpha = D R_o / R_s \quad (\text{式5-7})$$

$$\beta = (1 + \alpha - \rho) / (1 + \alpha - \alpha \rho) \quad (\text{式5-8})$$

であり、D：分配比(=0.005)、Ro：有機相流量(=98.5ml/h)、Rs：水相流量(=51.4ml/h)、ρ：段効率、N：逆抽出段数である。

Fig. 5-2に“Cal”(◇及び◆)として示したプロットはこの(式5-5)及び(式5-6)による解析解であり、PARC-MAによるシミュレーション解析結果と一致するよう試行錯誤した結果、段効率0.115の場合の解がよく一致することがわかり、これをプロットしたものである。この条件では、MP=0.129は段効率0.115に相当することになる。

さて、以上の第1回連続抽出試験結果を再現できるMP=0.129の条件で第2回試験をシミュレーションするとFig. 5-3のようになる。水相濃度分布には少しずれがあるが、有機相濃度分布はほぼ完全に一致した。2回の試験を同一の条件でのシミュレーション解析で再現できたことになり、シミュレーション解析には十分な妥当性、有効性があると考えられる。シミュレーション解析によるZrの逆抽出率は86.8%であり、これも試験結果の86.9%に一致した。

Zrの逆抽出率を高めるには、ミキサにおける溶媒の滞留時間を長くすることがもっとも効果的と考えられる。PARC-MAの特徴を活かし、この観点での解析を行ったところ、ミキサ容量を現状の2.5mlから5mlに増加させた場合、Zrの逆抽出率は97.8%に改善することがわかった。また、溶媒流量を半減の50ml/hにした場合には、Zr逆抽出率98.2%となった。なお、逆抽出液の流量は100ml/hである。さらに、両者共に変化させ、ミキサ容量5ml、溶媒流量50ml/hのときは、Zr逆抽出率99.92%となった。この条件は、PARC-MAの解析結果と(式5-5)及び(式5-6)による計算結果との比較から段効率0.365に相当することがわかった。即ち、有機相/水相比0.5で、段効率0.365以上となるようなミキシング条件とすれば、段数16段で99.9%以上のZrの逆抽出が可能である。

5.4 Mo逆抽出工程の最適化

過酸化水素によるMo逆抽出工程について、Zr逆抽出工程のシミュレーション解析と同様に、Moの分配比をバッチ抽出試験で得られた0.015とし、MPを変化させてシミュレーション解析を行ったが、試験結果と一致するような条件は見出せなかった。そもそもこの逆抽出は遅い反応ではないので、この方法で試験結果と解析結果を一致させることには無理がある。解析解による検討では、段効率0.9、Mo分配比1.1の場合に水相濃度分布がほぼ一致した。一方、有機相濃度分布が一致するような条件は、段効率0.5、Mo分配比0.8というような条件であった。この矛盾を説明することはできないが、Moの逆抽出率を高めるには、逆抽出液の流量を上げることで

対処できることは同じ解析で示すことはできる。上記2種の条件ともに逆抽出液の流量を100ml/hから200ml/hに上げるとMoの逆抽出率は99%以上となった。過酸化水素濃度を高めるという方法もあるが、この改善方法が現実的であると考えられる。

5.5 プロセス最適化結果

以上のシミュレーション解析によるプロセス最適化の検討の結果、洗浄液硝酸濃度を4.5Mに高める、過酸化水素溶液のMo用逆抽出液流量を2倍にする、シュウ酸のZr用逆抽出液の流量を2倍にし、段効率0.365以上が得られる滞留時間がとれるようミキサ容量を上げることが必要なことがわかった。Fig. 5-4に、16段のミキサセトラ3基を用いる場合のHDEHPによるMo抽出分離プロセスの最適フローを示す。第3ミキサセトラでは、攪拌部の容量を大きくする（攪拌部での滞留時間を長くする）必要がある。

なお、以上は、HDEHP濃度0.3Mとした場合のプロセス最適化である。Zrによる第三相生成にはまだ余裕があると考えられることから、抽出剤濃度を下げるという選択もある。抽出剤濃度を下げると、Yは抽出されずにラフィネートへ移行しやすくなり、Mo、Zrは逆抽出されやすくなる。抽出部洗浄液硝酸濃度の低下、逆抽出部逆抽出液の流量減少が期待できる。ただし、Mo抽出率の低下を招く可能性があることから、この点を試験により確認する必要がある。

Table 5-1 Y 抽出率低減の観点からのシミュレーション解析による抽出－洗浄工程の最適化
 固定条件 フィード液：硝酸濃度 3M、流量 100ml/h、Y 0.87mM
 抽出溶媒：0.3M HDEHP、流量 100ml/h

番号	洗浄部 段数	洗浄液 硝酸濃度	洗浄液 流量	Y 抽出率	備考
①	8	4M	50 ml/h	1.15%	第 2 回連続抽出試験とほぼ同じ条件
②	8	4M	70 ml/h	0.28%	流量増加
③	8	4M	100 ml/h	0.066%	
④	8	4.5M	50 ml/h	0.27%	硝酸濃度増加
⑤	8	3M	70 ml/h	7.15%	硝酸濃度 3M
⑥	8	3M	100 ml/h	2.2%	
⑦	8	3M	150 ml/h	0.51%	
⑧	8	3M	200 ml/h	0.18%	
⑨	12	3M	100 ml/h	0.77%	段数増加
⑩	16	3M	100 ml/h	0.27%	

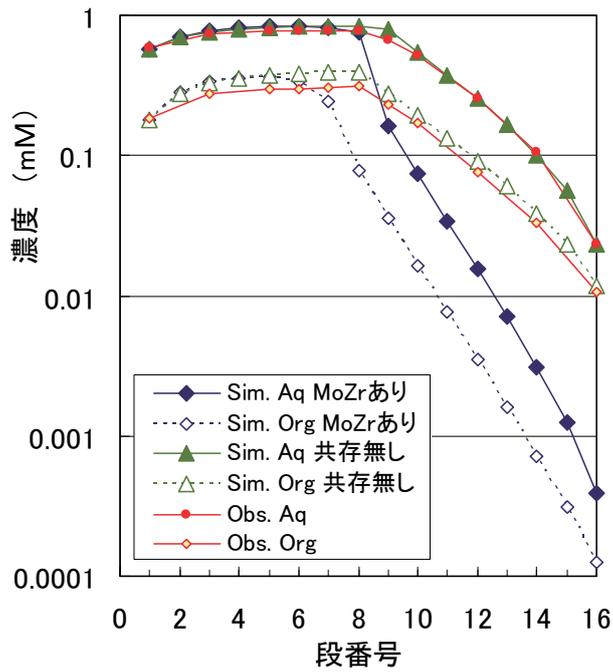


Fig. 5-1 第2回連続抽出試験におけるYの抽出部－洗浄部での濃度分布の試験結果と解析結果の比較
 解析で用いたYの分配比計算式： $D_0(Y) = 10^{(-2.8925 \cdot \log(C_H) + 1.1919)}$

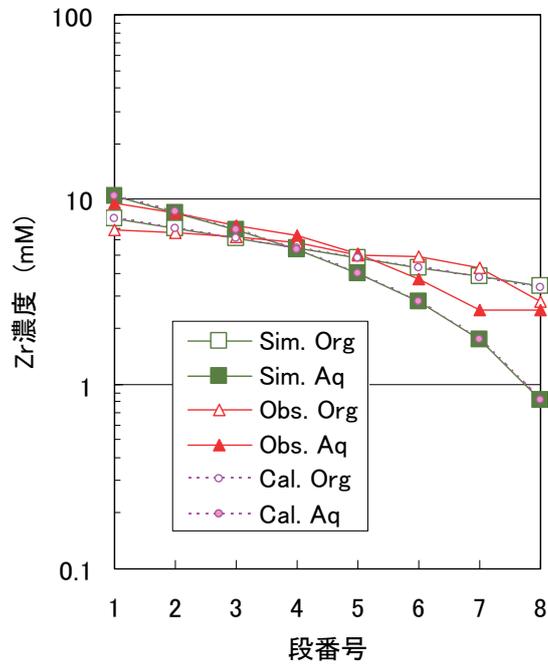


Fig. 5-2 第1回連続抽出試験におけるZr逆抽出工程の濃度分布と解析結果
 Obs : 試験結果
 Sim : PARC-MAによるシミュレーション解析結果 (MP=0.129)
 Cal : 分配比一定、段効率一定 (0.115)として求めた解析結果

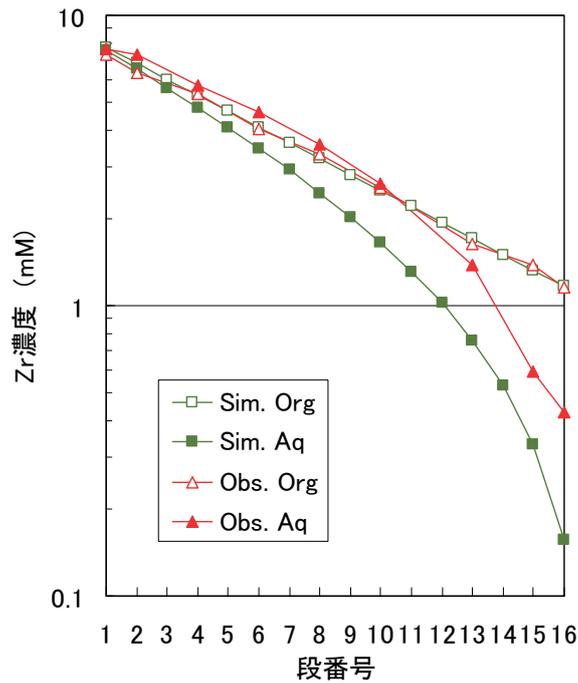


Fig. 5-3 第2回連続抽出試験におけるZr逆抽出工程の濃度分布と解析結果
 Obs : 試験結果 Sim : PARC-MAによるシミュレーション解析結果 (MP=0.129)

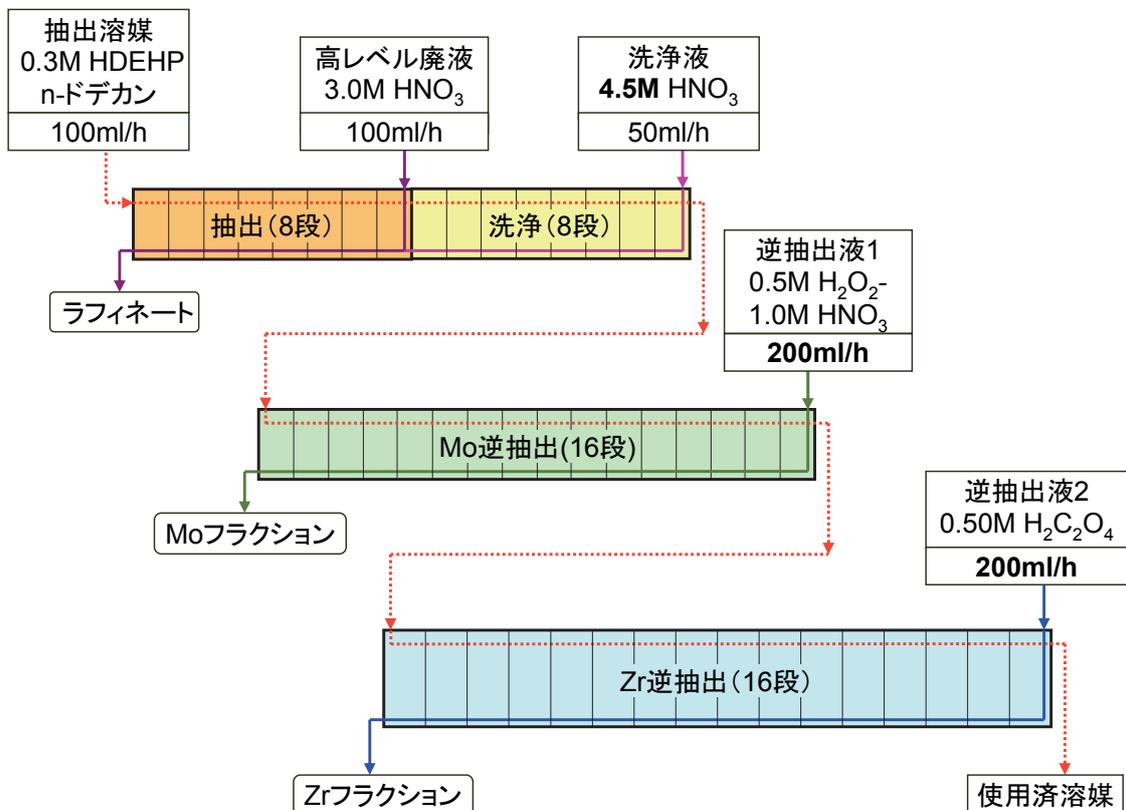


Fig. 5-4 HDEHPによるMo抽出分離プロセスの最適フロー
 ミキサ容量 第1、第2ミキサセトラ : 2.5ml、第3ミキサセトラ : 10ml

6. 結 論

酸性リン酸エステル抽出剤であるHDEHP（ジ-2-エチルヘキシルリン酸）によるMo分離プロセスを構築するため、Mo及びその他の主な核分裂生成物元素の抽出・逆抽出に関するバッチ試験データを取得したうえで、ミキサセトラ型抽出試験装置を用いた連続抽出分離試験を2回実施した。第2回連続抽出試験では、第1回の試験と比較して、Yの抽出率低減、Mo及びZrの逆抽出率改善などの成果を得たが、いずれも十分な値には到達しなかった。しかし、プロセスシミュレーション解析の手法を確立し、この解析によって最適分離条件を示すことができた。本抽出分離プロセスは、第三相生成などの連続抽出操作上の問題はなく、元素挙動はシミュレーション解析可能であり、またHDEHPはよく知られた抽出剤で基礎的データはそろっていることもあり、Mo分離プロセスとして十分成立し、その技術的成熟度は高いと判断される。

本抽出分離プロセス開発の目的は、ガラス固化の負担軽減のためのMoの除去であるが、同時にZrも分離され、これら2元素は多くの場合Am, Cm分離の際の妨害元素となることから、本分離プロセスはAm, Cm分離の前処理としても有効であると言える。逆抽出の液量を当初の想定より増加させなければならず、廃液処理にコストがかかることが予想されるが、ガラス固化負担軽減とAm, Cm分離の前処理という2つの目的で実施するのであれば、十分成り立つ可能性があると考えられる。

謝 辞

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21年度～平成23年度「次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発」の成果です。ご協力いただいた関係各位に感謝いたします。

引用文献

1. 湿式分離プロセス化学研究グループ、“再処理プロセス・化学ハンドブック第2版”, JAEA-Review 2008-037 (2008).
2. 次世代原子力システム研究開発部門、“高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究フェーズII技術検討書, 1 ; 原子炉プラントシステム”, JAEA-Research 2006-042 (2006).
3. 森田泰治、山岸 功、佐藤宗一、桐島 陽、藤井俊行、塚田毅志、黒崎 健、“次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発 – (1) 研究開発の概要 –”, 日本原子力学会2010年秋の大会、B45、札幌(北海道) (2010).
4. 森田泰治、山岸 功、佐藤宗一、桐島 陽、藤井俊行、塚田毅志、黒崎 健、“次世代燃料サイクルのための高レベル廃液調整技術開発-カラス固化負担軽減に向けて-”, 第7回再処理・リサイクル部会セミナー (ポスター発表)、平成23年1月19日、東京大学武田先端知ビル (2011).
5. W.J. McDowell, P.T. Perdue, G.N. Case, “Purification of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid”, J. Inorg, Nucl. Chem., **38**, p.2127 (1976).
6. 森田泰治、久保田益充、“群分離法の開発：ジイソデシルリン酸抽出における鉄の挙動”, JAERI-M 89-139 (1989).
7. Y. Morita, Y. Tsubata, Y. Sasaki T. Kimura, “Development of a Separation Process for Trivalent Actinides and Rare Earths by Extraction with N,N,N',N'-Tetradodecyldiglycolamide with the Aid of a Process Simulation Code, PARC-MA”, Proc. of. GLOBAL2011, Dec. 11-16, 2011, Makuhari, Japan, (Paper No.391863) (CD-ROM) (2011).
8. 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/Code2008-010 (2008).
9. 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”, 日本原子力学会和文論文誌, **8** (3), pp.211-220 (2009).

This is a blank page.

国際単位系 (SI)

表1. SI基本単位

基本量	SI基本単位	
	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	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質	モル	mol
光	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

組立量	SI基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立方メートル	m ³
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	数メートル	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	キログラム毎立方メートル	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5. SI接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨ	Y	10 ¹	デ	d
10 ²¹	ゼ	Z	10 ²	センチ	c
10 ¹⁸	エク	E	10 ³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペ	P	10 ⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テ	T	10 ⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギ	G	10 ¹²	ピコ	p
10 ⁶	メ	M	10 ¹⁵	フェムト	f
10 ³	キ	k	10 ¹⁸	アト	a
10 ²	ヘ	h	10 ²¹	ゼプト	z
10 ¹	デ	da	10 ²⁴	ヨクト	y

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	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1ha=1hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	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単位で表される数値が実験的に得られるもの

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
バール	bar	1 bar=0.1MPa=100kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1mmHg=133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852m
バイン	b	1 b=100fm ² =(10 ⁻¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的な関係は、 対数量の定義に依存。
ベ	B	
デジベル	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	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1Pa s
ストークス	St	1 St=1cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² 10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1G cm ² =10 ⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ 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

名称	記号	SI単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	fm	1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1cal=4.1858J (「15°C」カロリ), 4.1868J (「IT」カロリ), 4.184J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1μm=10 ⁻⁶ m

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI組立単位			
	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
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)	m/m
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)	m ² /m ²
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz	1	s ⁻¹
力	ニュートン	N		m kg s ⁻²
圧力, 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	C		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	ジーメンズ	S	A/V	m ⁻² kg ⁻¹ s ³ A ²
磁束密度	ウェーバ	Wb	Vs	m ² kg s ⁻² A ⁻¹
磁束	テスラ	T	Wb/m ²	kg s ⁻² A ⁻¹
インダクタンス	ヘンリー	H	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
光照射度	ルーメン	lm		cd sr ^(c)
放射線核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq		s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg	m ² s ⁻²
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg	m ² s ⁻²
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、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみに使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (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 (CF-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

組立量	SI組立単位		
	名称	記号	SI基本単位による表し方
粘力のモーメント	パスカル秒	Pa s	m ⁻¹ kg s ⁻¹
表面張力	ニュートンメートル	N m	m ² kg s ⁻²
角速度	ニュートン毎メートル	N/m	kg s ⁻²
角加速度	ラジアン毎秒	rad/s	m m ⁻¹ s ⁻¹ =s ⁻¹
熱流密度, 放射照度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²	m ⁻¹ s ⁻² =s ⁻²
熱容量, エントロピー	ワット毎平方メートル	W/m ²	kg s ⁻³
比熱容量, 比エントロピー	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
比エントロピー	ジュール毎キログラム	J/kg	m ² s ⁻²
熱伝導率	ジュール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
電表面電荷	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	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 ³ 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

