JAEA-Research 2017-006 DOI:10.11484/jaea-research-2017-006



5,8- ジエチル -7- ヒドロキシ -6- ドデカノンオキシム による Pd 抽出分離プロセスの開発

Development of Separation Process for Pd by Extraction with 5,8-Diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone Oxime

> 森田 泰治 山岸 功 Yasuji MORITA and Isao YAMAGISHI

原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター

Nuclear Science and Engineering Center Sector of Nuclear Science Research

June 2017

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

本レポートは国立研究開発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。

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方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 Institutional Repository Section,

Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department, Japan Atomic Energy Agency.

2-4 Shirakata, 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, 2017

5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシムによる Pd 抽出分離プロセスの開発

日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター 森田 泰治、山岸 功

(2017年4月27日 受理)

オキシム系抽出剤5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム(5,8-diethyl-7-hydroxy-6dodecanone oxime: DEHDO)によるPd分離について、バッチ抽出及び連続抽出試験によりプロセ ス構築の可能性について検討した。DEHDOのドデカン溶液を用いたバッチ抽出試験では、Pd, Zr, Mo以外の元素は抽出されず、DEHDOの選択性が高いこと、しかし、抽出速度はやや遅いこと、 また、白色沈殿の生成があるが、加温により防止できることを明らかにした。また、PdのDEHDO 溶媒からの逆抽出法として、亜硝酸を用いる方法を見出した。連続抽出試験では、98%のPd抽出 率を得るとともに、1M硝酸に亜硝酸ナトリウム溶液を逐次添加する方法で95%程度のPdを逆抽出 できることを示した。Zr, Moの同時分離を想定した連続抽出試験も実施し、MoがPdとともに分離 できる可能性を示した。しかし、抽出部の水相には白色沈殿が生成しており、本手法を分離プロ セスに適用するにはこれを防止する方法の開発が必要である。

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:〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

Development of Separation Process for Pd by Extraction with 5,8-Diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone Oxime

Yasuji MORITA and Isao YAMAGISHI

Nuclear Science and Engineering Center, Sector of Nuclear Science Research, Japan Atomic Energy Agency Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received April 27, 2017)

Separation of Pd by extraction with 5,8-diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone oxime (DEHDO) was examined by batch and continuous tests for the purpose of developing Pd separation process. Batch extraction tests using n-dodecane solution of DEHDO revealed that Pd, Zr and Mo were extracted from simulated high-level radioactive liquid wastes (HLLW) and other elements were not, and also showed that the extraction rate was a little slow and a white precipitate appeared in the aqueous phase but its formation could be avoided by raising temperature. The extracted Pd was found to be back-extracted with sodium nitrite. In the continuous extraction tests with simulated HLLW without Zr and Mo, about 98% of Pd was extracted with DEHDO – n-dodecane and 95% of the extracted Pd was back-extracted with sodium nitrite and nitric acid. Continuous extraction test with simulated HLLW with Zr and Mo showed the possibility of the simultaneous separation of Pd and Mo by DEHDO extraction. It is necessary to develop the method to avoid the white precipitate appeared in the aqueous phase, which was observed also in the continuous extraction tests.

Keywords: High-level Liquid Waste, Palladium, Solvent Extraction Process, 5,8-Diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone Oxime, Zirconium, Molybdenum

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).

目 次

1.	はじ	こめに	1
2.	実騎	£ ·····	3
	2.1	抽出剤	3
	2.2	バッチ抽出・逆抽出試験	3
	2.3	連続抽出試験	3
3.	結果	きと考察	6
	3.1	バッチ抽出試験	6
	3.2	バッチ逆抽出試験	7
	3.3	連続抽出試験	8
4.	結論	斎	26
謝	† 辞	£ ······ 2	26
参	考文	·献	27

Contents

1. Introduction 1
2. Experimental
2.1 Extractant
2.2 Batch extraction and back-extraction tests
2.3 Continuous extraction tests 3
3. Results and discussion 6
3.1 Batch Extraction tests 6
3.2 Batch Back-extraction tests 7
3.3 Continuous extraction tests 8
4. Conclusion 26
Acknowledgements
References 27

List of Tables

Table 2-1	連続抽出試験で用いたフィード液の組成 4
Table 3-1	14 元素模擬廃液からの DEHDO によるバッチ抽出試験結果12
Table 3-2	DEHDO からの亜硝酸ナトリウムによる Pd の逆抽出12
Table 3-3	DEHDO 溶媒からの Mo, Zr の逆抽出 各種逆抽出剤候補による逆抽出試験13
Table 3-4	第2回連続抽出試験における Pd, Moの各フラクションへの移行率(%)13
Table 3-5	第3回連続抽出試験でのPd含有溶媒からの亜硝酸によるバッチ逆抽出試験結果・14
Table 3-6	第3回連続抽出試験での Mo, Zr, Pd の各フラクションへの移行率(%)14

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」
	における分離フロー 2
Fig. 1-2	5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム(DEHDO)の構造
Fig. 2-1	DEHDO の合成経路
Fig. 2-2	DEHDO の anti 異性体精製品
Fig. 3-1	3元素共存系抽出試験、DEHDO 濃度依存
Fig. 3-2	3元素共存系、DEHDO 濃度依存の試験(Fig. 3-1)における分相の様子15
Fig. 3-3	DEHDO による Pd 抽出における Pd 分配比の DEHDO 濃度依存性16
Fig. 3-4	DEHDO による Pd 抽出における Pd 抽出率の抽出時間依存16
Fig. 3-5	抽出後の Pd 濃度、水相 DEHDO 濃度と白濁(白色沈殿生成)現象17
Fig. 3-6	Pd 単独溶液による抽出試験-抽出時間依存17
Fig. 3-7	Pd 単独溶液による抽出試験-加温試験18
Fig. 3-8	Pd 単独溶液による加温抽出試験での分相の様子18
Fig. 3-9	DEHDO の水相への溶け出し19
Fig. 3-10	硝酸との振とうを繰り返した場合の DEHDO の水相への溶出19
Fig. 3-11	3元素共存系抽出試験、硝酸濃度依存
Fig. 3-12	加温した状態での硝酸による Pd の逆抽出
Fig. 3-13	DEHDO 溶媒からのシュウ酸による逆抽出における逆抽出時間依存21
Fig. 3-14	DEHDOによる第1回連続抽出試験におけるミキサセトラ運転条件21
Fig. 3-15	第1回連続抽出試験結果、各元素のミキサセトラ内濃度分布22
Fig. 3-16	第1回連続抽出試験で排出された有機相を用いた Pd 逆抽出試験
Fig. 3-17	第2回連続抽出試験ミキサセトラ運転条件
Fig. 3-18	第2回連続抽出試験結果、各元素のミキサセトラ内濃度分布23
Fig. 3-19	第3回連続抽出試験ミキサセトラ運転条件
Fig. 3-20	第3回連続抽出試験結果、Mo, Zr及びPdのミキサセトラ内濃度分布24
Fig. 3-21	第3回連続抽出試験結果、その他の元素の第1ミキサセトラ内濃度分布25

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、軽水炉混合酸化物(MOX)燃料、高速炉燃料を再処理の対象とし、これらの使用済燃料では、現状の軽水炉使用済UO2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、また、燃料溶解時にはモリブデン(Mo)ーテクネチウム(Tc)-Ru-Rh ー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。現状の再処理ではこの不溶解残 渣を高レベル廃液と混合してガラス固化することを基本としているが、ガラスの均一性維持や ガラス溶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 可能性がある。高レベル廃液中に溶存したPd, Ruについてもガラス固化時に悪影響を及ぼす点 で同様の懸念がある。濃度限度を超えた場合にガラスから析出して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年度採択原子カ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、U, Pu分離後の高レベル 廃液からのこれら3元素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 技術開発における分離工程部分のフローを二重線の枠内で示す。即ち、U, Pu分離後の高レベル 廃液より、まず第1ステップでMoを分離し、次の第2ステップでPdを、最後の第3ステップでRu を分離する。Mo分離では、溶媒抽出法を適用し、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)を用いた分離プロセスを開発した³⁾。本レポートにおいて報告する 第2ステップのPd分離では、構成元素が炭素(C)、水素(H)、酸素(O)及び窒素(N)からなる抽出剤 であるオキシム化合物に着目し、これを用いた抽出分離プロセスの開発を行った。オキシム化 合物に着目したきっかけとなったのは、秋葉ら^{4,5)}による5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノ ンオキシムを主成分とするLIX-63(Cognis社商品名)によるU及びMoの分離に関する研究であ る。このほか、LIX-63によるMoの抽出に関しては、佐野ら⁶⁾の研究、Trujilloら⁷⁾の研究もある。 なお、Ruの分離には、電解酸化揮発法を開発した⁸⁾。

LIX-63は、5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシムを70%以上の含有率で含む工業 製品であるが、現在は製造中止となっている。本研究では、東北大学で保管されていたLIX63 を一部譲っていただくとともに、メーカー在庫を入手し、これを用いて予備試験を行った後、 5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシムを新たに合成し、精製したものを用いてバッ チ抽出試験、ミキサセトラによる連続抽出試験を行った。5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカ ノンオキシムの構造式をFig. 1-2に示す。英文名は5,8-<u>die</u>thyl-7-<u>h</u>ydroxy-6-<u>d</u>odecanone <u>o</u>ximeであ り、下線部を用いて、以後DEHDOと略記することとする。



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」における 分離フロー (二重線枠内)



Fig. 1-2 5,8-ジエチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム(DEHDO)の構造

2. 実験

2.1 抽出剤

DEHDOは、Fig. 2-1に示す経路、即ち、酸ハロゲン化物の合成、エチルエステル化、アシロ イン縮合を経て、塩酸共存下でNH₂OHを作用させる方法で合成した。得られたDEHDO合成品 は、不純物を含むと同時に、金属イオンに対して抽出性を有するanti異性体と非抽出性のsyn異 性体の混合物となっている⁹。これを、第1段目にCu錯体沈殿法を、第2段目にNi錯体沈殿法を 適用して精製した⁹。この2段階の精製操作により、anti異性体精製品として白色の粉末を得た。 anti異性体精製品の一例をFig. 2-2に示す。こうして得られたDEHDOanti異性体精製品(以下単 にDEHDOと記す。)をn-ドデカンで溶解して抽出溶媒とした。

2.2 バッチ抽出・逆抽出試験

バッチ抽出・逆抽出試験では、有機相/水相体積比を1或いは2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(ICP-AES)により測定した。ほとんどの試験は室温で行ったが、一部加温する試験 を恒温槽付振とう器を用いて44℃で行った。

2.3 連続抽出試験

連続抽出試験で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。連続抽出試験は3回、いずれも室温で行った。第1回の試験では、フ ィード液としてZr, Moを含まない模擬高レベル廃液を用い、第2回の試験では、フィード液とし て、Zr, Moを含む模擬高レベル廃液に対してHDEHPによるZr, Mo分離の連続抽出試験を行って 得たラフィネートを用いた。第3回は、Zr, Moを含む模擬高レベル廃液用いて、Zr, Moをも同時 に分離するプロセスの試験として実施した。Table 2-1にフィード液組成を示す。模擬高レベル 廃液の調整法は前報³⁾と同様である。

試験では、まずフィード液として元素を含まない3M硝酸を用いて酸平衡運転を行った後、 Table 2-1のフィード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11時 間、第3回は7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。

		元素濃度(mM)	
兀系 -	第1回	第2回	第3回
Sr	0.97	0.77	1.53
Y	0.60	0.51	0.95
Zr	-	0.00	8.77
Мо	-	0.39	7.99
Ru	2.53	2.98	4.08
Rh	0.95	0.95	1.63
Pd	4.51	3.90	5.67
Те	1.20	1.05	1.66
Cs	6.23	(6.21)	(9.35)
Ва	2.78	2.77	4.01
Nd	15.59	16.64	24.98
Fe	3.86	3.15	5.25
Cr	0.75	0.25	1.04
Ni	0.77	0.29	0.93
HNO₃	3.0 M	3.34 M	3.05 M

Table 2-1 連続抽出試験で用いたフィード液の組成

※ 第2回のフィード液: Zr, Moを含む模擬高レベル廃液に対して HDEHP に よる Zr, Mo 分離の連続抽出試験を行って得たラフィネート

(なお、第2回、第3回のフィード液中のCs濃度については分析しておらず、 試薬添加量から求めた値である。)



Fig. 2-1 DEHDO の合成経路



Fig. 2-2 DEHDO の anti 異性体精製品

3. 結果と考察

3.1 バッチ抽出試験

14元素含有の模擬高レベル廃液を用いて、25mM DEHDOによる抽出を、有機相/水相比2で 試験した結果をTable 3-1に示す。Pd, Mo, Zr以外の元素は、抽出前後でほとんど差がなく、 DEHDOにより抽出されないことが確認された。以後のバッチ試験では、DEHDOに抽出される 上記3元素のみを検討対象とした。

DEHDO濃度を変化させたときの3元素の抽出率をFig. 3-1に示す。DEDHO濃度が低い20mM、 30mMでは有機相と水相の界面にエマルジョン状の第三相が生成した。その様子をFig. 3-2に示 す。有機相分析の結果、この第三相生成の原因はMoであることがわかり、また有機相をそのま ま保持するとMoを含む沈殿が有機相中に生ずることも明らかとなった。先に述べたように、Pd 分離工程はMo分離工程の後に置くこととしており、この場合は上記のMoによる第三相生成の 問題は回避される。一方、DEDHO濃度50mMでは水相の白濁、即ち白色沈殿の生成があった。

Fig. 3-3に、Pd単独溶液での抽出試験によるPd分配比のDEHDO濃度依存性を示す。DEHDO濃 度がある程度高ければ、振とう時間10分で十分な分配比が得られることがわかった。しかし、 上記と同様に、DEHDO濃度が高いと水相の濁り(白色沈殿生成)が観察された。即ち、水相濁 りの原因はPdである。

20mM DEHDOによる抽出における抽出率の時間依存性をFig. 3-4に示す。DEHDOによるPdの 抽出は遅い反応である。抽出時間を長くすれば、20mM DEHDOにより5.8mM Pd(有機相/水 相比1)はほぼ100%抽出できる。また、Fig. 3-3は、抽出が平衡状態に達していない時点での 結果であることに注意を要する。

Fig. 3-5に、水相Pd濃度を変化させてPd抽出試験を行った結果として、抽出後の有機相、水相 でのPd濃度、及び水相の有機物濃度を示す。Pd濃度の低い系では、Pd濃度が低いほど抽出率が 高かったが、白色沈殿の生成(水相の白濁)があった。一方、初期Pd濃度が約19mMとPdがDEHDO に対して過剰にあれば白色沈殿が生成しなかった。また、この図における縦軸のDEHDO換算有 機物濃度は、TOC分析(全有機物分析)で水相に観測された有機物が全てDEHDOであるとして 算出した濃度である。白色沈殿が生成した系では有機物濃度が高く、白色沈殿の生成しなかっ た条件では水相に有機物がほとんど見出されなかった。以上の結果より、Pdに対してDEHDO が余剰にあるとその一部が水相へ溶け出しこれが白色沈殿の原因になっているのではないかと 推測される。PdがDEHDOに対して過剰にあると有機物の水相への溶け出しがほとんどなく、 よって白色沈殿が生成しないという推定が成り立つ。白色沈殿の生成した初期Pd濃度10mMの 条件で、振とう時間を長くした試験の結果をFig. 3-6に示す。振とう時間が30分となると水相有 機物濃度も減少し、観察上も白色沈殿の浮遊は見られなくなった。この時点でPdの抽出は飽和 に達していると考えられる。

白色沈殿生成防止対策として、加温試験を試みた。25mM DEHDO溶媒-5.6mM Pdの系で室 温と加温状態(44℃)とを比較する抽出試験を行った結果として、Pd抽出率をFig. 3-7に、分相 の様子をFig. 3-8に示す。室温で抽出した場合には、Pdの抽出速度は遅く、抽出率は5分で57%、 10分で80%であり、抽出率99%以上への到達には20分を要した。一方、44℃での抽出では、5分 の振とうですでに99%以上のPd抽出率となった。また、分相状態においても、Fig. 3-5に示した ように、44℃で、5分の振とうでは白色沈殿が生成しているが、10分の振とうでは、白色沈殿は 消失し、水相は透明となっている。室温での振とうでは、99%以上の抽出率が得られた20分振 とう後の試料でも白色沈殿が観察された。以上のように、抽出時の加温は、Pd抽出促進、白色 沈殿生成防止に大きな効果がある。

Pd抽出に伴う白色沈殿生成は、有機物の水相への溶け出しが関係していると推定されること を述べたが、Pdの存在しない硝酸と振とうした場合でも水相への有機物の溶け出しが観測され た。Fig. 3-9に、DEHDO濃度変化させた有機相と3M硝酸とを60分振とうした後の水相有機物分 析の結果を示す。初期有機相DEHDO濃度が高いほど有機物溶け出し量が多いが、有機相DEHDO に対する比ではほぼ一定の値となった。繰り返し硝酸と接触した場合でもその都度有機物が水 相へ溶出する。これをFig. 3-10に示す。この条件では、3M硝酸との4回の振とうで都合約8%の DEHDOが水相に溶出した。

Pd-Zr-Moの3元素系での10分の抽出後の抽出率の硝酸濃度依存性をFig. 3-11に示す。Mo, Pdの 抽出率は、硝酸濃度1~5Mで硝酸濃度にほとんど依存せず高い。一方、Zrの抽出率は、2M以上 で硝酸濃度が高くなるにつれ下がった。即ち、Zrは、高濃度硝酸で逆抽出できる可能性がある。

3.2 バッチ逆抽出試験

DEHDO溶媒からのPd逆抽出法として、0.05M DTPA(ジエチレントリアミン五酢酸)、0.5M HEDTA(ヒドロキシルエチルエチレンジアミン三酢酸)のpHを変化させた溶液を試験したが、Pd を逆抽出することはできなかった。チオ尿素(SC(NH₂)₂)を用いれば容易に逆抽出できることを 見出したが、イオウ(S)を含む試薬の使用は本事業のガラス固化の負担軽減という目的に合致し ない。Sはガラス固化体におけるイエローフェーズ生成を促進する。

以上のように錯形成剤ではPdをDEHDO溶媒から逆抽出できないが、気泡発生の問題はある ものの亜硝酸を用いるとPdを逆抽出できることを見出した。ここでは、Pdを抽出した20mM DEHDO - n-ドデカン溶媒2mlと1M硝酸1mlとを撹拌した状態(開放系)で、2M NaNO₂ 1mlを添加 する方法を採った。亜硝酸ナトリウム添加してすぐにガス(NO_x)の発生がある。15分の撹拌のの ち水相をサンプリング・除去し、有機相に対して再度、新たな硝酸及び亜硝酸ナトリウムの溶 液を添加して、繰り返し逆抽出の可能性も試験した。試験結果をTable 3-2に示す。1回目の逆抽 出操作で約50%のPdが逆抽出され、その後も1回の逆抽出操作毎に50%程度が逆抽出された。繰 り返し操作が有効であり、4回の逆抽出で都合95%以上のPdが回収された。このほか、2M NaNO₂ を少量ずつ添加する方法、1M硝酸と2M NaNO₂とを予め混合した後に有機相と接触させる方法 も試験したが、Pdの逆抽出率が改善するということはなかった。亜硝酸ナトリウムが硝酸と混 合する際にNO_xが発生し、これがPdの逆抽出に利用されると考えられ、NO_xの発生と有機相接 触は同時であることが重要であると推定される。

Pd分離用に多くの抽出剤が検討されているが、ほとんどの場合、イオウ含有錯形成剤を用い なければならないなど逆抽出工程に課題がある。DEHDOの場合には、気泡発生の問題はあるが、 亜硝酸ナトリウムを用いることで比較的容易にPdの逆抽出を達成できることを明らかにした ことはDEHDOを特徴づける成果であると考えられる。 以上の亜硝酸を用いるPd逆抽出法は、実用可能なレベルで溶媒からのPd回収が可能であるが、 DEHDOは分解等の化学変化をしていると推定され、溶媒の再利用はできないと考えられる。溶 媒の再利用をあきらめるのであれば、ガス発生のないDEHDO化学変化を、別の方法で行うこと も考えられる。そこで、加温した状態でのやや濃度の高い硝酸を用いる方法も検討した。

Fig. 3-12に、44℃での5M硝酸による逆抽出における逆抽出率の時間依存性を示す。Pdについては、明らかに時間が経過するほど逆抽出率が上昇しており、この方法の可能性は見出すことができた。しかし、この硝酸濃度、この温度では、Pdの逆抽出は十分には進行しない。温度については、ドデカンの引火点74℃が制限となり、50℃程度が実用上の限度である。硝酸濃度の上昇は、後のPd溶液処理の負担を大きくする。よって、本手法は、可能性はあるものの、硝酸のみを使用している限りは、適用は困難と判断せざるを得ない。本試験では、Pd, Moの逆抽出 挙動も調べた。Zrについては、5M硝酸で逆抽出可能であるが、Moの逆抽出量はわずかであった。これはFig. 3-11の抽出試験の結果に一致する。

Zr, Moの逆抽出について、各種試薬を試した結果をTable 3-3に示す。Zrについては多くの試 薬が適用でき、その中でもシュウ酸と水溶性錯形成剤であるテトラエチルジグリコールアミド (TEDGA)の逆抽出性能が高い。Moについては、シュウ酸により9%程度逆抽出されており、わ ずかな可能性が見出された。HDEHP抽出³⁾でMoの逆抽出に利用できる過酸化水素は、DEHDO 抽出では効果がなかった。Mo, Zrのシュウ酸による逆抽出における時間依存性をFig. 3-13に示 す。5分の振とうですでに平衡に達しており、HDEHP溶媒からのシュウ酸によるZrの逆抽出の ような速度が遅いという現象は観察されなかった。

以上のように、DEHDOによるMo分離では逆抽出に課題がある。Pdの逆抽出に効果のあった 亜硝酸ナトリウムはMoに対しても有効である可能性がある。これについては以下に述べる連続 抽出試験で確認した。

3.3 連続抽出試験

1) 第1回連続抽出試験

Fig. 3-14に、第1回連続抽出試験におけるミキサセトラの運転条件を示す。図中の流量、硝酸 濃度の数値は実績値である。フィード液は、Table 2-1に示したZr, Moを含まない模擬廃液であ る。DEHDOによるPd抽出は速度が遅いことから、抽出段での有機相と水相の接触時間ができ るだけ長くするよう、抽出部の段数を12段とし、フィード液に対する溶媒の流量比を1とし、そ れぞれ50ml/hとした。この運転条件で、DEHDO/Pd比は、(20×50.1)/(4.51×50.6)=4.4である。 本試験では、流出した有機相に対し、亜硝酸による逆抽出のバッチ試験を実施した。Pd存在状 態の変化、有機相の変化なども懸念されることから、この逆抽出操作は、抽出試験当日と翌日 の2回行った。

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。ただし、バッチ抽出試験でも観察された水相の白濁現象はこの連続抽出試験においても観 察された。

Fig. 3-15に連続抽出試験における各元素の水相濃度及びPdの有機相濃度のミキサセトラ内分 布を示す。Pdが抽出される一方、他の元素はほとんど抽出されないことを確認した。有機相中

の濃度分析はPd以外の元素に対しても行ったが、有意な結果は得られなかった。Pd抽出率は、 ラフィネート中の濃度が定量限界以下のため明確な値が得られなかったが、少なくとも98%以 上であった。抽出速度が遅い系であるがある程度高いPd抽出率が得られた。

ミキサセトラから流出したPdを含有する有機相を用いた亜硝酸ナトリウムによる逆抽出試 験では、逆抽出の操作を4回繰り返した。Fig. 3-16に、逆抽出液中のPd濃度分析結果を示す。当 日逆抽出した場合は、バッチ抽出試験の項で述べた逆抽出試験結果とほぼ同様であったが、翌 日に逆抽出を行った場合は、1回目の逆抽出でより多くのPdが回収された。時間の経過により Pdは逆抽出されやすくなるという結果であった。4回の逆抽出の濃度の合計は、当日逆抽出で 3.68mM、翌日逆抽出で3.80mMとなり、大きな差はなく、ともに有機相初期Pd濃度分析値より 大きくなって、どちらの場合もPdはほぼ定量的に逆抽出されることがわかった。

2) 第2回連続抽出試験

Fig. 3-17に、第2回連続抽出試験におけるミキサセトラの運転条件を示す。第1回の試験と同様に、抽出部の段数を12段、フィード液に対する溶媒の流量比を約1とした。この運転条件で、 DEHDO/Pd比は、(20×48.6)/(3.90×58.7)=4.2である。この図に示したように、第2回の試験では、亜硝酸による逆抽出についてもミキサセトラによる連続試験とし、1M硝酸を逆抽出液として流しているところに、逆抽出部の1段置きに2M NaNO₂溶液を添加した。この運転条件により、1日目に、フィード液を3M硝酸とした酸平衡運転を、NaNO₂溶液の注入を行わずに、3h行った後、2日目に、フィード液をTable 2-1に示したHDEHPよるZr, Mo連続抽出試験のラフィネートとし、第1ミキサセトラのみで元素平衡運転を6h行った。そして、3日目に、本番として、NaNO₂溶液の注入を含む運転を5h行った。この試験では、流出したラフィネートに対し、ドデカンによる洗浄操作を3回行い、そのドデカン中の元素分析も行った。

第1回の試験と同様に、ミキサセトラの運転において、分相は良好であったが、水相の白濁現 象(白色沈殿生成)は今回も観察された。

Fig. 3-18に、連続抽出試験における各元素の水相濃度と、Pd及びMoの有機相濃度のミキサセ トラ内分布を示す。Pdが抽出され、MoもPdより効率は落ちるものの抽出された。一方、他の元 素はほとんど抽出されなかった。Pdの抽出部水相濃度は、12段から出口の1段に向かい、有機 相の濃度分布の曲線と比較して、急激に減少している。これは第1回の試験でも観察された事象 である。一方、ラフィネートを洗浄したドデカン中にPdが観測され、これをラフィネート中濃 度に換算したところ、Fig. 3-18の第1段に◆でプロットした点となった。この点と第12段水相の プロットを結ぶ曲線は、点線(------)のようになり、有機相濃度分布にほぼ並行する曲線となっ た。この曲線の方が、各段での物質収支を考えるともっともらしい濃度分布を与える曲線であ る。白色沈殿の生成により適切にPd濃度を測定できておらず、白色沈殿と共にPdはラフィネー トへ漏洩していると推定される。しかし、ドデカン洗浄でPdを含む白色沈殿は有機相に移行す るので、ドデカン洗浄工程を付加すればPdの高回収率は達成できると考えられる。ドデカン洗 浄の効率は、1回目のドデカン洗浄液でPdが観測されたのみで、2回目、3回目のドデカン洗浄 液にはPdは検出されなかったことから、十分高いと言える。

NaNO₂溶液を注入した逆抽出工程では、Pdの逆抽出が、亜硝酸を注入した段で進み、注入していない段では進んでいない様子が観察された。亜硝酸は分解するので、効果は注入した段の

みで現れる。なお、この逆抽出工程の有機相には、試験直後では観測されなかった沈殿が、数 日後に生成した。この沈殿はエタノールで溶解することができたので、この溶解液を分析し、 Pdを定量した。Fig. 3-18の有機相のプロットはこの沈殿分析結果を加えたものである。

Table 3-4に、Pd及びMoの各フラクションへの移行率及びマスバランスを示す。ラフィネートのPd濃度は、ドデカン洗浄液分析結果より求めた値(Fig. 3-18で◆のプロット)を使用している。また、Pdについての括弧内の値は、特異に大きくなっている第26段の有機相分析値を使わずに、第25段の値を用いて計算した結果である。第26段の分析値には誤りがあると考えられる。

この表に示したとおり、Pdの抽出率は約98%であった。ドデカン洗浄工程の付加、加温による白色沈殿生成抑制等の条件改良で、十分に向上可能と考えられる。Pdの逆抽出率は、95%程度で、十分ではなかったが、段数増加、NaNO2溶液注入回数の増加により容易に改善可能と考えられる。本工程でも加温は効果があると推定される。

Moについては、フィード液にHDEHP抽出工程で回収漏れのMoが存在していたが、そのほとんど(80%以上)が抽出された。また、抽出されたMoは、亜硝酸を用いる逆抽出で溶媒より回収されることが確認できた。

3) 第3回連続抽出試験

Fig. 3-19に、Zr, Moも同時に分離することを想定した第3回連続抽出試験におけるミキサセト ラの運転条件を示す。抽出部の段数を12段とし、供給液に対する溶媒の流量比を約2とした。流 量比を1として、DEHDO濃度を倍にする選択もあるが、逆抽出が困難になる。第2回連続抽出試 験の条件(Fig. 3-17)と比較すると、DEHDO濃度を20mMから25mMに、また供給液に対する溶 媒の流量比を約1から約2に上げている。一方、供給液中の濃度は、Pd約1.45倍に、Moが20倍に なっている。本試験の逆抽出工程は、0.8Mシュウ酸による逆抽出を2回行う設定とした。Pdの 逆抽出工程は本試験では付加しなかったが、排出された溶媒を用いた亜硝酸によるバッチ逆抽 出試験を行った。第2回連続抽出試験と同様に、流出したラフィネートに対し、ドデカンによる 洗浄操作を3回行い、そのドデカン中の元素分析も行った。

Fig. 3-20に、連続抽出試験におけるMo, Zr, Pdの3元素のミキサセトラ内濃度分布を示す。Pd の濃度分布は、第2回連続抽出試験で観測された分布と同様になっており、やはり白色沈殿の生 成が濃度測定に影響していると考えられる。ただし、本試験では、ラフィネートのドデカン洗 浄液中でのPdは、第2回連続抽出試験ほどには顕著には観測されず、Pdの抽出が進んでいるこ と、即ち、抽出率が高くラフィネートへの移行率が低くなっていることがわかった。Pd抽出試 験と同様に、Pdの抽出部水相の濃度分布は、点線(------)のようになっていると考えられる。Mo もPdと同様に抽出されている。Zrは一部が抽出されており、バッチ抽出試験の結果に一致した。

1回目のシュウ酸による逆抽出では、ほぼ全てのZrが逆抽出された。Moは一部が逆抽出されたのみで、これは2回目のシュウ酸による逆抽出でも同様である。Pdは逆抽出されていない。

この連続抽出試験で排出された溶媒を用いた亜硝酸によるバッチ逆抽出試験の結果をTable 3-5に示す。3回逆抽出操作を行ったが、Pd及びMoを逆抽出できることを再確認した。ただ、3 回の操作では不十分で、Pdの逆抽出率は58%であった。Moは、逆抽出液中の濃度の減少から推 算して、90%以上が逆抽出されていると考えられる。

Table 3-6に、Pd, Zr及びMoの各フラクションへの移行率及びマスバランスを示す。Pdについ

ては、99.7%が抽出され、これがそのまま溶媒中に残った。

Moについては、排出溶媒の直接測定で得られた濃度より、上記の亜硝酸による逆抽出で逆抽 出液中に見出された量から換算した溶媒中濃度の方が大きく、有機相直接測定では誤りがある と考えられる。観察はできなかったが、有機相での沈殿の生成があった可能性がある。亜硝酸 による逆抽出によって求めた排出溶媒中濃度を使って移行率を求めた結果は、表中で括弧内に 示した。こちらの評価の方が、マスバランスが100%に近く、より信頼性が高いと判断する。こ の結果では、Moの抽出率は98.7%であった。シュウ酸による逆抽出では2回であわせて39%程度 であり、不十分である。一方、亜硝酸によるPdの逆抽出でMoも同時に逆抽出される。

Zrについては、約4割が抽出され、約6割がラフィネートへ移行した。抽出率を高める条件と すると、例えばDEHDO濃度を高めると、Mo, Pdの逆抽出が困難になるので、洗浄工程の改良に より、ラフィネートへ移行させることが適切であると考えられる。その一つが洗浄工程に段数 を増加させることであるが、用いたミキサセトラの段数に限界があるので、この観点での試験 は行えなかった。今後の課題である。

Fig. 3-21に、Mo, Zr, Pdの3元素以外の10元素の第1ミキサセトラ内濃度分布を示す。これらの 元素は抽出されず、Mo, Pdから分離された。

以上の連続抽出試験の結果、DEHDOによりPd及びMoを分離できる可能性が示された。しか しながら、白色沈殿の生成があることからこのままでの実用化は無理である。バッチ抽出試験 で白色沈殿の生成防止有効であることが示された加温条件下での連続抽出試験の実施が必要で ある。 Table 3-1 14 元素模擬廃液からの DEHDO によるバッチ抽出試験結果

有機相: 25mM DEHDO - n-ドデカン

水相:14 元素模擬廃液 - 3M 硝酸

(Csについては分析しておらず、抽出前濃度は試薬添加量から求めた値)

元表	水相元素	濃度(mM)	抽出後/
九糸	抽出前	抽出後	抽出前
Pd	5.66	0.38	0.067
Мо	8.16	0.70	0.086
Zr	8.97	5.30	0.59
Sr	1.44	1.48	1.03
Y	0.88	0.91	1.03
Ru	4.51	4.36	0.97
Rh	1.43	1.43	1.00
Te	1.72	1.70	0.99
Ba	4.89	4.68	0.96
Nd	23.83	25.30	1.06
Fe	4.98	4.97	1.00
Cr	1.11	1.17	1.05
Ni	0.82	0.91	1.11
Cs	(9.3)	_	-

室温、振とう10分、O/A=2

Table 3-2 DEHDOからの亜硝酸ナトリウムによるPdの逆抽出 有機相: 20mM DEHDO - n-ドデカン溶液、Pd濃度: 4.25mM、2ml 水相: 1M硝酸1ml に、撹拌しながら2M NaNO₂ 1mlを添加

逆抽出 操作	水相 Pd 濃度 (mM)	逆抽出後の有 機相中 Pd 濃度 推計値(mM)	各操作におけ る逆抽出率(%)	Pd 初期量に対 する逆抽出率* (%)	積算逆抽出率 (%)
1回目	2.16	2.09	50.9	50.9	50.9
2回目	1.13	0.96	54.1	26.6	77.5
3回目	0.56	0.40	58.5	13.2	90.7
4回目	0.22	0.18	55.3	5.2	95.9

*:逆抽出する前の初期有機相中Pd量と比較して各逆抽出操作で逆抽出された割合

 Table 3-3
 DEHDO溶媒からのMo, Zrの逆抽出
 各種逆抽出剤候補による逆抽出試験

 抽出時の条件
 有機相:50mM DEHDO-n-ドデカン

水 相: Mo 7.86mM, Zr 8.88mM, Pd 5.58mM-3M硝酸

0.07

0.66

23.9

5.9

振とう:10分 室温 O/A=1

抽出率 Mo:99.9%, Zr:33.8%

0.5M HEDTA-1M硝酸

0.5M HEDTA水溶液

逆抽出時の条件 振とう:10分 室温 O/A=1 3点試験して平均を採るTEDGA:水溶性DGA、テトラエチルジグリコールアミド

		11 82
送 市 山	逆抽出率(%)	
步 一 一 次	Мо	Zr
0.5M過酸化水素-1M 硝酸	1.72	36.9
0.5Mシュウ酸	9.24	98.7
0.5M TEDGA一1M硝酸	0.04	92.0
0.5M TEDGA水溶液	0.12	17.3

HEDTA:ヒドロキシルエチルジエチレン三酢酸

 Table 3-4
 第2回連続抽出試験におけるPd, Moの各フラクションへの移行率(%)

 移行率:3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:3つのフラクションで見出された量の和の供給液での量に対する比(%

フラクション	Pd	Мо
ラフィネート ^{*)}	1.52 (1.75) ^{**)}	12.5
Pd逆抽出液	81.2 (93.4)	87.5
使用済溶媒	17.3 (4.85)	0.0
マスバランス	120.8 (105.0)	86.7

*) ラフィネート濃度は、ドデカン洗浄液の分析より算出した値を使用

**) 括弧内の数値:第25段の有機相の分析値を用いた場合

	Мо	Zr	Pd
逆抽出1回目	1.80	0.0038	1.53
逆抽出 2 回目	0.57	0.0175	0.41
逆抽出3回目	0.25	0.0011	0.012
合計	2.63	0.0225	1.95

Table 3-5 第3回連続抽出試験でのPd含有溶媒からの亜硝酸によるバッチ逆抽出試験結果 有機相:連続抽出試験後のPd含有溶媒 水相:1M 硝酸+2M 亜硝酸ナトリウム(等容) 逆抽出時間:10分 O/A=1

3回合計のPd逆抽出率:58%

 Table 3-6
 第3回連続抽出試験でのMo, Zr, Pd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(%)

				`
フラクション	Мо	Zr	Pd	
ラフィネート	1.8 (1.3) ^{*)}	58.2	0.3	
シュウ酸逆抽出液1	24.5 (17.9)	41.8	<0.3	
シュウ酸逆抽出液2	28.0 (20.4)	<0.05	<0.6	
排出溶媒	45.7 (60.5)	<0.2	96.7	
マスバランス	78.8 (107.9)	100.2	116.1	

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供給液での量に対する比(%)

*) 括弧内の数値:3回の亜硝酸逆抽出で見出された量が排出溶媒にあるとして計算した場合



 Fig. 3-1 3元素共存系抽出試験、DEHDO 濃度依存 有機相: 20~200mM DEHDO-n-ドデカン
 水相: 8.88mM Zr, 7.84mM Mo, 5.58mM Pd-3M 硝酸 室温、振とう 10 分、O/A=1



Fig. 3-2 3元素共存系、DEHDO 濃度依存の試験(Fig. 3-1)における分相の様子
 20mM と 30mM:第三相が発生、50mM:水相側に白濁が発生
 一週間の有機相保管で沈殿が生成:分析の結果、沈殿は Mo によることが判明



Fig. 3-3 DEHDOによるPd抽出におけるPd分配比のDEHDO濃度依存性 水相:5.8mM Pd - 3M硝酸溶液、有機相:DEHDO-n-ドデカン溶液、振とう時間:10分



Fig. 3-4 DEHDOによるPd抽出におけるPd抽出率の抽出時間依存 水相: 5.8mM Pd - 3M硝酸溶液、有機相: 20mM DEHDO - n-ドデカン溶液



 Fig. 3-5 抽出後の Pd 濃度、水相 DEHDO 濃度と白濁(白色沈殿生成)現象

 有機相:20mM DEHDO - n-ドデカン 水相:0.4~20mM Pd - 3M 硝酸 室温、振とう 10 分

 ※DEHDO 換算有機物濃度:水相中の有機物が全て DEHDO であるとして算出した濃度



 Fig. 3-6
 Pd 単独溶液による抽出試験-抽出時間依存

 有機相:20mM DEHDO-n-ドデカン
 水相:10mM Pd-3M 硝酸
 室温

JAEA-Research 2017-006



Fig. 3-7 Pd 単独溶液による抽出試験 – 加温試験 – 有機相:25mM DEHDO – n-ドデカン 水相:5.58mM Pd – 3M 硝酸 室温及び44℃



(a) 室温での振とう

(b) 44℃での振とう

Fig. 3-8 Pd 単独溶液による加温抽出試験での分相の様子 有機相:25mM DEHDO-n-ドデカン 水相:5.58mM Pd-3M 硝酸 室温及び 44℃



Fig. 3-9 DEHDO の水相への溶け出し

有機相: 0~50mM DEHDO-n-ドデカン 水相: 3M 硝酸 室温、振とう 60 分



 Fig. 3-10
 硝酸との振とうを繰り返した場合の DEHDO の水相への溶出

 有機相:20mM DEHDO-n-ドデカン
 水相:3M 硝酸(毎回交換)室温、振とう10分/回

JAEA-Research 2017-006







Fig. 3-12 加温した状態での硝酸による Pd の逆抽出
抽出時 有機相:25mM DEHDO-n-ドデカン 水相:14 元素模擬廃液-3M 硝酸
室温、振とう10分 O/A=2 抽出率:Pd 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:5M 硝酸 44℃、O/A=1



Fig. 3-13 DEHDO溶媒からのシュウ酸による逆抽出における逆抽出時間依存
抽出時 有機相:50mM DEHDO-n-ドデカン 水相: 8.88mM Zr, 7.86mM Mo, 5.58mM Pd -3M 硝酸 室温、振とう10分 O/A=1 抽出率 Mo:99.9%, Zr:35.8%
逆抽出時 有機相:上記抽出で得られた有機相 水相:0.8M シュウ酸 室温、O/A=1



Fig. 3-14 DEHDOによる第1回連続抽出試験におけるミキサセトラ運転条件



Fig. 3-15 第1回連続抽出試験結果、各元素のミキサセトラ内濃度分布



Fig. 3-16 第1回連続抽出試験で排出された有機相を用いたPd逆抽出試験 有機相:Pd含有20mM DEHDO 2ml、逆抽出液:1M硝酸1ml +2M NaNO₂ 1ml



Fig. 3-17 第2回連続抽出試験ミキサセトラ運転条件



Fig. 3-18 第2回連続抽出試験結果、各元素のミキサセトラ内濃度分布



Fig. 3-19 第3回連続抽出試験ミキサセトラ運転条件



Fig. 3-20 第3回連続抽出試験結果、Mo, Zr及びPdのミキサセトラ内濃度分布



Fig. 3-21 第3回連続抽出試験結果、その他の元素の第1ミキサセトラ内濃度分布

4. 結 論

オキシム系抽出剤5,8-ジェチル-7-ヒドロキシ-6-ドデカノンオキシム(5,8-Diethyl-7-hydroxy-6dodecanone Qxime: DEHDO)によるPd分離について、バッチ抽出及び連続抽出試験によりプロ セス構築の可能性について検討した。用いたDEHDOは、合成品に対してCu錯体沈殿法及びNi 錯体沈殿法を順に適用して精製したanti異性体精製品である。DEHDOのドデカン溶液を用いた バッチ抽出試験では、Pd, Zr, Mo以外の元素は抽出されず、DEHDOの選択性が高いこと、一方、 抽出速度はやや遅く、自色沈殿の生成(水相の自濁)があることがわかった。しかし、44℃に 加温した状態でのPd抽出試験により、加温した場合、抽出速度が速くなりかつ自濁現状も抑制 されることを明らかにした。PdのDEHDO溶媒からの逆抽出法として、亜硝酸を用いる方法を 見出した。気泡の発生はあるものの、イオウ含有錯形成剤を用いることなく、比較的容易にPd の逆抽出を達成できる。この場合、抽出性DEHDOが分解等の変化をしている可能性がある。

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では、98%のPd抽出率を得るととも に、亜硝酸ナトリウムによる逆抽出で95%程度のPdを逆抽出できることを示した。Zr, Moの同 時分離を想定した連続抽出試験では、MoがPdとともに分離できる可能性を示した。しかし、抽 出部の水相には自濁が発生し、これがPdのラフィネートへの漏洩の要因となっていると推定さ れた。これに対しては、ラフィネートをドデカンで洗浄することでPdをドデカン側へ回収でき ることを見出し、Pdの高抽出率の達成に目処を立てた。本手法を分離プロセスに適用するには、 白濁(白色沈殿生成)現象そのものを防止する必要があり、これには加温することが有効であ る。加温条件下での連続抽出試験の実施が必要である。また、逆抽出においてDEHDO自身が変 化するような手法をとらざるを得ず、溶媒の繰り返し使用が不可能であると考えられることか ら、DEHDOの合成・精製の低コスト化が必要であると判断される。

DEHDOについては、ドデカン中での存在状態、PdやMoとの錯形成、白色沈殿生成の原因、 亜硝酸接触後の状態等、多くの検討すべき事項が残っている。しかし、可能性のある抽出剤で あることは本研究で示したとおりであり、今後の研究に期待するところ大である。

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。

LIX63 を譲渡いただいた東北大学大学院三村 均教授(当時。現ユニオン昭和株式会社)に 感謝いたします。

本研究の遂行に当たり、技術的な支援をいただいた飯嶋孝彦、桜井孝二両氏及び松村和美博士に感謝いたします。

参考文献

- 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年秋の大会予稿集、B45、札幌(北海道)(2010).
- 2) 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-ガ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).
- 3) 森田泰治、山岸 功、津幡靖宏、松村和美、桜井孝二、飯嶋孝彦、"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", JAEA-Research 2012-031 (2012), 39p.
- K. Akiba, T. Takahashi, T. Kanno, "Extraction of Uranium(VI) by Emulsion Liquid Membrane Containing 5,8-Diethyl-7-hydroxy-6-dodecanone Oxime", Bull. Chem. Soc. Jpn., 57 (9), pp.2618-2621 (1984).
- M. H.H. Muhmoud, S. Nakamura, K. Akiba, "Separation of Molybdenum(VI) and Uranium(VI) through Supported Liquid Membrane Containing α-Hydroxy Oxime as a Mobile Carrier", Anal. Sci. 13 Suppl. pp.149-152 (1997).
- 6) 佐野 誠、芝田隼次、原田宗紀、西村山治、"D2EHPAおよびLIX63によるMoとWの溶媒抽 出"、日本鉱業会誌、104 (1205), pp.475-479 (1988).
- 7) A Trujillo, H Freiser, "Solvent extraction of molybdenum (VI) with LIX 63", Solvent Extr. Ion Exch., 7, pp.1-14 (1989).
- S. Sato, N. Endo, K. Fukuda, Y. Morita, "Optimization for Removal of Ruthenium from Nitric Acid Solution by Volatilizing with Electrochemical Oxidation", J. Nucl. Sci. Technol., 49 (2) pp.182-188 (2012).
- 9) T. T. Tammi, "Separation of the Isomers of the Commercial α-Hydroxy-oxime LIX63", Hydrometallurgy, 2, pp.371-380 (1976/1977).

This is a blank page.

_

表 1. SI 基本単位					
甘大昌	SI 基本単位				
本平里	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	Α			
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				
AI 立長 SI 組立単位	SI 組立単位				
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 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 ⁸				
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3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

			SI祖立申位	
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 角	ラジアン ^(b)	rad	1 (в)	m/m
立体鱼	ステラジアン ^(b)	$sr^{(c)}$	1 (b)	m^2/m^2
周 波 数	ヘルツ ^(d)	Hz	-	s ⁻¹
力	ニュートン	Ν		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	$m^2 kg s^{\cdot 3} A^{\cdot 2}$
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	$\text{kg s}^{2} \text{A}^{1}$
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,	ゲレイ	Gy	.I/kg	$m^2 e^{-2}$
カーマ		Gy	0/Kg	
線量当量,周辺線量当量,	3 (- 0° IL (g)	Sv	J/kg	m ² c ⁻²
方向性線量当量,個人線量当量		50	orkg	III 8
酸素活性	カタール	kat		s ⁻¹ mol

酸素活性(1) ダール kat [s¹ mol]
 (w)SH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。
 (h)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。
 (a)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)へルツは周期現象についてのみ、ペラレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。 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。それシウス度とケルビンの
 (a)やレシウス度はケルビンの特別な名称で、温度器や温度開隔を表す整備はどもらの単位で表しても同じである。
 (b)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物告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

	S	[組立単位	
組立量	名称	記号	SI 基本単位による 表し方
粘度	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	リ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 s A
表面電荷	「クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ⁻² s A
電東密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²	m ² s A
誘 電 辛	コアラド毎メートル	F/m	$m^{-3} kg^{-1} s^4 A^2$
透 磁 率	ペンリー毎メートル	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 s A
吸収線量率	ダレイ毎秒	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	名称	名称 記号 乗数		名称	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}	ナノ	n		
10^{9}	ギガ	G	10^{-12}	ピコ	р		
10^{6}	メガ	М	10^{-15}	フェムト	f		
10^3	+ 1	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	v		

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=60 s		
時	h	1 h =60 min=3600 s		
日	d	1 d=24 h=86 400 s		
度	۰	1°=(π/180) rad		
分	,	1'=(1/60)°=(π/10 800) rad		
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648 000) rad		
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²		
リットル	L, 1	1 L=1 l=1 dm ³ =10 ³ cm ³ =10 ⁻³ m ³		
トン	t	$1 t=10^3 kg$		

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	ŀ	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダル	- F	\sim	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原	子質量単	単位	u	1 u=1 Da
天 文	単	位	ua	1 ua=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=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg≈133.322Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1nm=100pm=10 ⁻¹⁰ m
海 里	Μ	1 M=1852m
バーン	b	$1 \text{ b}=100 \text{ fm}^2=(10^{-12} \text{ cm})^2=10^{-28} \text{m}^2$
ノット	kn	1 kn=(1852/3600)m/s
ネーパ	Np	SI単位しの粉結的な朋友け
ベル	В	対数量の定義に依存。
デシベル	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	$^{\mathrm{sb}}$	$1 \text{ sb} = 1 \text{ cd cm}^{-2} = 10^4 \text{ cd m}^{-2}$		
フォト	ph	1 ph=1cd sr cm ⁻² =10 ⁴ lx		
ガ ル	Gal	1 Gal =1cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²		
マクスウエル	Mx	$1 \text{ Mx} = 1 \text{G cm}^2 = 10^{-8} \text{Wb}$		
ガウス	G	1 G =1Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T		
エルステッド ^(a)	Oe	1 Oe ≙ (10 ³ /4 π)A m ⁻¹		
(a) 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 帰	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	ユ	IJ	ſ	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
$\scriptstyle u$	\sim	トゲ	\sim	R	$1 \text{ R} = 2.58 \times 10^{-4} \text{C/kg}$
ラ			k	rad	1 rad=1cGy=10 ⁻² Gy
$\scriptstyle u$			Д	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガ	3	/	7	γ	$1 \gamma = 1 \text{ nT} = 10^{-9} \text{T}$
フ	x	N	111		1フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メー	ートルヌ	系カラ:	ット		1 メートル系カラット= 0.2 g = 2×10 ⁻⁴ kg
ŀ			ル	Torr	1 Torr = (101 325/760) Pa
標	進っ	大気	圧	atm	1 atm = 101 325 Pa
カ	П	IJ	Į	cal	1 cal=4.1858J(「15℃」カロリー), 4.1868J (「IT」カロリー), 4.184J(「熱化学」カロリー)
3	カ		~		$1 = 1 = 10^{-6} m$