

JAERI - M
87-034

群分離法の開発：テクネチウムの
回収法—その1

1987年3月

山口 五十夫・久保田 益充

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1987

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

群分離法の開発：テクネチウムの回収法--その1

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

山口五十夫・久保田益充

(1987年2月5日受理)

高レベル再処理廃液 (HLW)中に含まれる放射性核種を、半減期や放射能毒性に応じて分離 (群分離) し、安全な形で処分するという考え方のもとに群分離法の開発を進めている。ここでは高レベル廃棄物の地層処分に伴う環境影響評価の面から群分離の対象とすべき重要な核種のひとつとなっている⁹⁹Tcについて、これまでに開発してきた群分離プロセスでの挙動を^{95m}Tcを含む模擬再処理廃液を使用して調べ、HLWから⁹⁹Tcを回収する方法を検討した。

群分離従来法プロセスでの挙動試験の結果、Tcはtributylphosphate (TBP)によるU、Puの抽出工程、di-isodecyl phosphoric acid (DIDPA)によるAm, Cm, 希土類元素の抽出工程においてほとんど抽出されず、ギ酸による脱硝工程において他の金属イオンと共沈する現象を示した。このため脱硝工程におけるTcの挙動を詳しく調べた。

白金族元素を 5×10^{-9} M以上含むHLWに、硝酸に対してモル比1.8以上のギ酸を添加して脱硝すれば、98%以上のTcを沈殿として回収できることがわかった。またHLWから沈殿として回収したTcは過酸化水素水を用いて90%以上水相に溶出させることができた。このプロセスを群分離フローの無機イオン交換体によるCs, Srの吸着分離の前に組み入れる事によって、群分離従来法プロセスを大きく変更することなく、TcをHLWから回収できる見通しを得た。

Development of Partitioning Method:
A Method of Recovering Technetium-Part 1

Isoo YAMAGUCHI and Masumitsu KUBOTA
Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received February 5, 1987)

A partitioning method has been developed under concepts of separating radioactive nuclides from a high-level liquid waste (HLW) according to their half-lives and radioactive toxicity, and of disposing the waste safely. Chemical behavior of ^{99}Tc in the partitioning process, which has been developed already in our laboratory, and a chemical method recovering it from HLW were studied with a synthetic HLW containing $^{95\text{m}}\text{Tc}$ because ^{99}Tc was estimated to be one of the main nuclides to be partitioned from HLW through the assessment in terms of reducing environmental effects in the geologic disposal of a solidified HLW.

Experimental results for chemical behavior of Tc in the partitioning process showed that it was hardly extracted in the solvent extraction processes of separating U and Pu with tributyl phosphate (TBP) and Am, Cm and rare earths with di-isodecyl phosphoric acid (DIDPA) and was co-precipitated along with other metal ions in the denitration process with formic acid. Therefore, Tc behavior in the denitration process was studied in detail.

Over 98% of Tc was found to be recoverable as precipitate if HLW containing over 5×10^{-3} M of platinum group elements was denitrated with formic acid of which concentration in the solution became over 1.8 times that of nitric acid.

Over 90% of Tc, which was recovered as precipitate from the synthetic HLW, was able to be dissolved with hydrogen peroxide. Adoption of this

denitration and dissolution process prior to adsorptions of Cs and Sr on inorganic ion exchangers will offer a promising prospect of recovering Tc from HLW without no serious modification in the partitioning process.

Keywords: Partitioning, Technetium, High-level Liquid Waste Denitration, Precipitation, Dissolution

目 次

1. 序 論	1
2. 実 験	1
2.1 試 薬	1
2.2 試料溶液の調製	2
2.3 装置および測定法	2
2.4 群分離プロセスにおけるテクネチウムの挙動	2
2.5 脱硝及び中和時におけるテクネチウムの共沈挙動	3
2.5.1 予備試験（中和法と脱硝法）	3
2.5.2 金属イオンの影響	4
2.5.3 Rh, Pd および Mo, Zr イオン濃度の影響	4
2.5.4 白金族元素の種類および濃度の影響	4
2.5.5 連続脱硝操作でのテクネチウムの挙動	5
2.6 沈殿からのテクネチウム回収	5
2.6.1 予備試験（溶出試薬の選定）	5
2.6.2 硝酸によるテクネチウムの溶出	6
2.6.3 過酸化水素水によるテクネチウムの溶出	6
2.6.4 過酸化水素水による繰返し溶出	6
2.6.5 溶出液中の白金族元素量	6
3. 結果と考察	7
3.1 群分離プロセスにおけるテクネチウムの挙動	7
3.2 脱硝及び中和時におけるテクネチウムの共沈挙動	7
3.3 金属イオンの影響	8
3.4 Rh, Pd および Mo, Zr イオン濃度の影響	8
3.5 白金族元素の種類および濃度の影響	9
3.6 連続脱硝操作でのテクネチウムの挙動	9
3.7 沈殿からのテクネチウムの回収	10
3.7.1 溶出試薬の選定	10
3.7.2 硝酸によるテクネチウムの溶出	10
3.7.3 過酸化水素水によるテクネチウムの溶出	10
3.7.4 過酸化水素水による繰返し溶出	11
3.7.5 溶出液中の白金族元素量	11
4. 結 論	11
文 献	12

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental.....	1
2.1 Reagent	1
2.2 Preparation of sample solution	2
2.3 Apparatus and measurement	2
2.4 Behavior of Tc in partitioning process	2
2.5 Co-precipitation behavior of Tc during denitration and neutralization	3
2.5.1 Preliminary test (neutralization and denitration)	3
2.5.2 Effects of metal ions	4
2.5.3 Effects of Rh,Pd and Mo,Zr ions	4
2.5.4 Effects of elemental species and concentrations of platinum group metals	4
2.5.5 Behavior of Tc in sequential denitration	5
2.6 Recovering of Tc from precipitate	5
2.6.1 Preliminary test (selection of dissolving reagents)	5
2.6.2 Dissolving of Tc with nitric acid	6
2.6.3 Dissolving of Tc with hydrogen peroxide	6
2.6.4 Repeated dissolving of Tc with hydrogen peroxide	6
2.6.5 Amount of platinum group element dissolved in the solution	6
3. Results and discussion	7
3.1 Behavior of Tc in partitioning process	7
3.2 Co-precipitation behavior of Tc during denitration and neutralization	7

3.3	Effects of metal ions	8
3.4	Effect of concentrations	
	of Rh,Pd and Mo,Zr ions	8
3.5	Effects of elemental species and	
	concentrations of platinum group metals	9
3.6	Behavior of Tc in sequential denitration	9
3.7	Recovering of Tc from precipitate	10
3.7.1	Selection of dissolving reagents	10
3.7.2	Dissolving of Tc with nitric acid	10
3.7.3	Dissolving of Tc with hydrogen peroxide	10
3.7.4	Repeated dissolving of Tc	
	with hydrogen peroxide	11
3.7.5	Amount of platinum group elements	
	dissolved in the solution	11
4.	Conclusion	11
	References	12

1. 序 論

核燃料の再処理に伴って発生するHLW中に含まれる放射性核種を半減期や放射能毒性に応じて、超ウラン元素群、Sr-Cs群及びその他の元素群に分離（群分離）し、より安全な形で処分しようという考え方のもとに群分離法の開発を進めてきた¹⁾。群分離プロセスの実廃液試験として、1982年には動燃再処理実廃液約23Ci²⁾、ついで1983年には220Ci³⁾を使用した群分離試験を実施し、目標とする核種について高い分離度が得られることを確認した。

これまでに開発してきた群分離プロセス（群分離従来法プロセス）ではTcの分離についての考慮は特に払われていないが、1985年以降における群分離プロセスの開発では高レベル廃棄物の地層処分に伴う環境影響評価の面から²³⁷Npと共に⁹⁹Tcは群分離の対象とすべき重要な核種のひとつとして検討することとなった⁴⁾。初めに^{95m}Tcを含む模擬再処理廃液を使用して群分離従来法プロセスでのTcの挙動を調べた。ついで、脱硝および中和時におけるTcの挙動を詳しく調べ、その挙動からHLW中の⁹⁹Tcを回収する方法を検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

〔TBP抽出剤〕

関東化学株式会社製 tri-n-butyl phosphate (TBP) 300 ml を日本鉱業株式会社製 n-paraffine hydrocarbon (NPH) で 1 ℓ に希釈し 30% TBP 溶液として使用した。（以下 TBP 抽出剤と記す）

〔DIDPA抽出剤〕

大八化学工業所製 di-isodecyl phosphoric acid (DIDPA) 209 ml, 関東化学株式会社製 TBP 28.1 ml を日本鉱業株式会社製 NPH で 1 ℓ に希釈し 0.5 M DIDPA - 0.1 M TBP 溶液として使用した。（以下 DIDPA 抽出剤と記す）

〔ギ酸〕

和光純薬工業製 HCOOH（試薬特級）を NaOH 水溶液で中和滴定し、酸濃度を求めて使用した。

〔硝酸〕

小宗化学薬品製 HNO₃（試薬特級）を蒸留水で希釈したのち、NaOH 水溶液で中和滴定し、酸濃度を求めて使用した。

〔^{95m}Tc 溶液〕

日本アイソトープ協会より入手した^{95m}Tc（過テクネチウム酸ナトリウム pH 4.0 水溶液）を蒸

1. 序 論

核燃料の再処理に伴って発生するHLW中に含まれる放射性核種を半減期や放射能毒性に応じて、超ウラン元素群、Sr-Cs群及びその他の元素群に分離（群分離）し、より安全な形で処分しようという考え方のもとに群分離法の開発を進めてきた¹⁾。群分離プロセスの実廃液試験として、1982年には動燃再処理実廃液約23Ci²⁾、ついで1983年には220Ci³⁾を使用した群分離試験を実施し、目標とする核種について高い分離度が得られることを確認した。

これまでに開発してきた群分離プロセス（群分離従来法プロセス）ではTcの分離についての考慮は特に払われていないが、1985年以降における群分離プロセスの開発では高レベル廃棄物の地層処分に伴う環境影響評価の面から²³⁷Npと共に⁹⁹Tcは群分離の対象とすべき重要な核種のひとつとして検討することとなった⁴⁾。初めに^{95m}Tcを含む模擬再処理廃液を使用して群分離従来法プロセスでのTcの挙動を調べた。ついで、脱硝および中和時におけるTcの挙動を詳しく調べ、その挙動からHLW中の⁹⁹Tcを回収する方法を検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

〔TBP抽出剤〕

関東化学株式会社製 tri-n-butyl phosphate (TBP) 300 ml を日本鉱業株式会社製 n-paraffine hydrocarbon (NPH) で1 ℓに希釈し30% TBP 溶液として使用した。（以下TBP抽出剤と記す）

〔DIDPA抽出剤〕

大八化学工業所製 di-isodecyl phosphoric acid (DIDPA) 209 ml, 関東化学株式会社製 TBP 28.1 ml を日本鉱業株式会社製 NPH で1 ℓに希釈し0.5 M DIDPA - 0.1 M TBP 溶液として使用した。（以下DIDPA抽出剤と記す）

〔ギ酸〕

和光純薬工業製 HCOOH（試薬特級）を NaOH 水溶液で中和滴定し、酸濃度を求めて使用した。

〔硝酸〕

小宗化学薬品製 HNO₃（試薬特級）を蒸留水で希釈したのち、NaOH 水溶液で中和滴定し、酸濃度を求めて使用した。

〔^{95m}Tc 溶液〕

日本アイソトープ協会より入手した^{95m}Tc（過テクネチウム酸ナトリウム pH 4.0 水溶液）を蒸

留水で希釈したのち、化学形を同定して使用した。

〔その他の試薬〕

その他の試薬はすべて試薬特級を使用した。

2.2 試料溶液の調製

〔模擬再処理廃液〕

模擬再処理廃液の組成を Table 1 に示す。

模擬再処理廃液調製に当り、再処理廃液中に含まれるイオンのうち含有量が低いと推定される Al^{3+} , UO_2^{2+} , PO_4^{3-} および SiO_3^{2-} は群分離フローでの Tc の挙動に特に影響しないものと考え、また硝酸塩が市販されていない Ru は添加しなかった。希土類元素は La で代表した。添加する塩の化学形のほとんどは硝酸塩を使用した。Mo は $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, Te は H_6TeO_6 の化学形で添加した。この様に調製した溶液に ^{95m}Tc を $NaTcO_4$ の化学形 (pH 4.0 水溶液) でトレーサー量添加した。

〔簡略模擬再処理廃液〕

実験の系を単純化するため特定の金属イオンのみを添加し、その金属イオンが Table 1 に示す濃度となるような溶液を調製した。たとえば Mo, Zr の組合せ溶液の調製には 2M HNO_3 に Mo 0.069M, Zr 0.069M となる様添加し調製した。この溶液に ^{95m}Tc を $NaTcO_4$ の化学形でトレーサー量添加し実験に供した。

2.3 装置および測定法

〔抽出試験〕

円錐型 100 ml 分液ロートに被抽出液と等容量の抽出剤を添加し、室温において 20 分間振とうした。5 分間静置後、有機相と水相をコック操作で分離し、ついで遠心分離器を用いて各相に混入する有機相あるいは水相をさらに分離した。水相および有機相より各 1 ml をポリエチレン試料瓶に分取し、試料瓶中の放射エネルギーを NaI (Tl) シンチレーション検出器を備えた波高分析器で測定した。

〔脱硝試験〕

球管冷却器を取付けた 100 ml 還流フラスコに試験溶液と $HCOOH$ を添加したのち、4 時間加熱還流した。室温まで放冷後、発生した沈殿と溶液を遠心分離器に移し、15 分間遠心分離操作を施した。上ずみ液の液量を計測したのち、この溶液より 1 ml をポリエチレン試料瓶に分取した。試料瓶中の放射エネルギーは抽出試験の場合と同様にして求めた。沈殿に移った放射エネルギーは脱硝前試験溶液放射能より脱硝後溶液放射エネルギーを差し引いて求めた。

2.4 群分離プロセスにおけるテクネチウムの挙動

これまでに開発してきた群分離フローの概略を Fig.1 に示す。主な特徴は次のようである。

- イ) UとPuをTBPで抽出する。
 - ロ) 超プルトニウム元素の抽出に先がけてTBP raffinateを脱硝し、ZrとMoを沈殿として除去する。
 - ハ) 超プルトニウム元素と希土類元素(RE)はpH 0.5に調整した溶液からDIDPA-TBPで抽出する。
 - ニ) 超プルトニウム元素とREは加圧型陽イオン交換体カラムで分離する。
 - ホ) ^{90}Sr と ^{137}Cs は無機イオン交換体カラムに吸着し分離する。
- 上記に示す工程に従いTcの挙動試験を実施した。

1) TBP抽出工程

模擬再処理廃液 40 ml に TBP 抽出剤を同量添加し、抽出試験を行った。水相および有機相中の放射エネルギーを測定し分配比を求めた。その後有機相に抽出された Tc の 0.01 M HNO_3 による逆抽出試験も同様の方法で実施し分配比を求めた。

2) 脱硝工程

TBP raffinate の HNO_3 濃度を中和滴定で求めたのち、TBP raffinate 35 ml に HNO_3 量の 1.5 倍当量に相当する HCOOH を添加した。この溶液について脱硝試験を実施した。溶液より沈殿を分離したのち、上ずみ液の放射エネルギーを測定し Tc の沈殿率を求めた。同時に上ずみ液の HNO_3 濃度および pH を測定した。

3) DIDPA抽出工程

脱硝試験後沈殿を分離した上ずみ溶液 30 ml に DIDPA 抽出剤を同量添加し、抽出試験を行った。その後有機相に抽出された Tc の 4.0 M HNO_3 による逆抽出試験も実施した。

4) 陽イオン交換体分離工程

Tc は DIDPA 抽出工程においてほとんど抽出されず、陽イオン交換体分離工程に移行しない事から Tc の挙動試験を実施しなかった。

5) 無機イオン交換体分離前処理工程

無機イオン交換体カラムによって ^{90}Sr 、 ^{137}Cs を吸着分離する最適 pH 値⁵⁾ は 3 以上であり、中和や脱硝法で溶液の pH 値を調整する。これらの操作における Tc の挙動試験内容を 2.5 章以降で詳述する。

6) 無機イオン交換体分離工程

Tc は無機イオン交換体分離前処理工程の脱硝操作でほとんど沈殿分離され、無機イオン交換体分離工程に移行しない事から Tc の挙動試験を実施しなかった。

2.5 脱硝及び中和時におけるテクネチウムの共沈挙動

Tc を含む種々の溶液について中和や脱硝操作での Tc の沈殿挙動試験を実施した。

2.5.1 予備試験 (中和法と脱硝法)

無機イオン交換体による ^{90}Sr - ^{137}Cs の吸着分離の前処理操作である中和や脱硝工程での Tc の挙動を調べた。

〔中和法〕

Fe, Cr, Ni, Sr, Cs および Ba を含む簡略模擬再処理廃液 20 ml および模擬再処理廃液 20 ml に各々 4 M NaOH を添加し pH 5 以上とした。発生した沈殿を東洋 3 紙 No. 5 C で分離し、ろ液の液量を計測すると共にこの溶液より 1 ml をポリエチレン試料瓶に分取した。試料瓶中の放射エネルギーは〔抽出試験〕と同様の測定を実施し、沈殿に移った放射エネルギーは〔脱硝試験〕と同様の方法で求めた。

〔脱硝法〕

中和法と同様の 2 種類の試料溶液について、各々の溶液に含まれる HNO₃ 量の 1.5 及び 2.0 倍当量の HCOOH を添加し脱硝試験を行った。発生した沈殿を分離したのち、中和法と同様の方法で Tc の沈殿率を求めた。

2.5.2 金属イオンの影響

脱硝操作によってどのような金属イオンが Tc の沈殿率を上昇させるのかを詳しく調べた。

以下に示す組合せの簡略模擬再処理廃液 20 ml 毎に、各々の溶液に含まれる HNO₃ 量に対して加える HCOOH の量を変化させて添加し脱硝試験を実施した。

- 1) Fe, Cr, Ni, Cs, Sr, Ba
- 2) Mo, Zr
- 3) Mo, Zr, Te
- 4) Rh, Pd
- 5) Rh, Pd, Mo, Zr

一方模擬再処理廃液についても上記と同様、模擬再処理廃液 20 ml 毎に加える HCOOH の量を変化させて添加し脱硝試験を実施した。沈殿を分離し、上ずみの液量と pH を計測すると共に Tc の沈殿率を求めた。

2.5.3 Rh, Pd および Mo, Zr イオン濃度の影響

溶液中の Rh, Pd や Mo, Zr イオンの濃度をそれぞれ変化させて Tc の沈殿率を調べた。

以下に示す組合せの 2M HNO₃ 溶液 20 ml に各々の溶液に含まれる HNO₃ 量の 2.0 倍当量の HCOOH を添加して脱硝試験を実施した。

- 1) Rh, Pd, Mo, Zr の組合せ簡略模擬再処理廃液のイオン濃度を 100% とし、そのイオン濃度を 0, 20, 40, 60, 80 および 100% とした溶液
- 2) 上記の簡略模擬再処理廃液のうち Rh, Pd イオン濃度を 100% とし、Mo, Zr のイオン濃度のみ 0, 20, 40, 60, 80 および 100% とした溶液
- 3) 上記の簡略模擬再処理廃液のうち Mo, Zr イオン濃度を 100% とし、Rh, Pd のイオン濃度のみ 0, 20, 40, 60, 80 および 100% とした溶液

2.5.4 白金族元素の種類および濃度の影響

白金族元素のうちいずれの元素が Tc の沈殿率上昇に寄与するかを調べた。

以下に示す組合せの 2M HNO₃ 溶液 20 ml に各々の溶液に含まれる HNO₃ 量の 2.0 倍当量の

HCOOHを添加して脱硝試験を実施した。

- 1) Mo, Zrを含む簡略模擬再処理廃液にRhイオンの濃度が0, 4および8mMとなる様添加した溶液
- 2) Mo, Zrを含む簡略模擬再処理廃液にPdイオンの濃度が0, 3.6, 10および18mMとなるよう添加した溶液

2.5.5 連続脱硝操作でのテクネチウムの挙動

群分離プロセスではDIDPA抽出工程の前処理として溶液中に含まれる HNO_3 量の1.5倍当量のHCOOHをHLWに添加して脱硝し、DIDPA抽出工程を経た後、再びDIDPA raffinate フラクションに含まれる HNO_3 量の2倍当量のHCOOHを添加して脱硝する。その後中和操作を加え、pH値を5以上とする。すなわちTcを含むHLWは群分離工程において2回の脱硝工程を経た後、中和されることになる。この様な一連の脱硝、中和操作においてTcがどの様に挙動するかを調べた。

模擬再処理廃液 20mℓ, ZrおよびMoを含む簡略模擬再処理廃液 20mℓおよびZr, Mo, RhおよびPdを含む簡略模擬再処理廃液 20mℓに各々含まれる HNO_3 量の1.5倍当量のHCOOHを添加して脱硝(一次脱硝)した。沈殿を分離しTcの沈殿率を求めた。その後中和滴定で一次脱硝後溶液の HNO_3 濃度を求め、含まれる HNO_3 量の2.0倍当量のHCOOHを一次脱硝後溶液に添加して脱硝(二次脱硝)した。沈殿を分離し再びTcの沈殿率を求めた。ついで二次脱硝後溶液のpHを測定した後、1M NaOHを添加しpH 5以上とした。発生した沈殿をろ過法で分離し、Tcの沈殿率を求めた。

2.6 沈殿からのテクネチウム回収

沈殿生成物からTcを溶出し、他の元素から分離回収する方法を検討した。なお溶出試験に用いた沈殿生成物は、模擬再処理廃液 20mℓに含まれる HNO_3 量の2.0倍当量のHCOOHを添加して脱硝することによって得られる沈殿をろ別した後、20mℓの蒸留水で2回洗浄したものである。沈殿の重量はろ紙上のスラッジをそのまま秤量し湿潤状態のろ紙重量を差し引き求めた。溶出試験終了後、溶出液と沈殿を分離し溶出液の液量を計測すると共にこの溶液1mℓをポリエチレン試料瓶に分取した。試料瓶中の放射能量を測定しTcの溶出率を求めた。

2.6.1 予備試験(溶出試薬の選定)

Tc溶解反応には酸化反応が大きく寄与していると考えられる。そのため酸化剤である O_2 , O_3 , H_2O_2 水溶液および HNO_3 について検討した。またアルカリ性溶液で空気存在により酸化されると考えられるため、NaOH水溶液、 NH_4OH 水溶液についても検討した。

- 1) O_2 ガスについて：沈殿を2.3章で示した脱硝試験装置に移し、 H_2O 20mℓを添加した。加熱還流しながら O_2 ガスを200mℓ/minの流速で液中に2時間ふき込んだ。
- 2) O_3 ガスについて：試験法は O_2 ガスと同じである。 O_3 ガスの発生は O_2 気流中に感応コイルで無声放電を行い5~6%含有量の O_3 ガスを得た。

- 3) H_2O_2 について：沈殿を脱硝試験装置に移し、10 ml の H_2O を添加した。加熱還流しながら 31% H_2O_2 10 ml を 1 ml/min の速度で添加し、その後 2 時間加熱還流した。
- 4) HNO_3 について：沈殿を 2 M HNO_3 と共に脱硝試験装置に移し、2 時間加熱還流した。
- 5) NaOH について：沈殿を 1 M NaOH と共に栓付きフラスコに移し、一昼夜放置した。
- 6) NH_4OH について：沈殿を 1 M NH_4OH と共に栓付きフラスコに移し、一昼夜放置した。

2.6.2 硝酸によるテクネチウムの溶出

HNO_3 を用いて Tc を溶出する場合の HNO_3 濃度依存性を調べるため以下に示す実験を実施した。沈殿 3 g を脱硝試験装置に移し、0, 1.0, 2.0, 4.0 および 6.0 M の HNO_3 20 ml を各々の沈殿に添加した。一昼夜放置して Tc の溶出率を測定した。その後沈殿より分離した溶出液を沈殿にもどして、2 時間加熱還流した。室温まで放冷後再び Tc の溶出率を測定した。

2.6.3 過酸化水素水によるテクネチウムの溶出

H_2O_2 を用いて Tc を溶出する場合の H_2O_2 濃度依存性を調べるため以下に示す実験を実施した。

1) 沈殿重量当りの溶出液容量

沈殿 1 g 当り 15.5% H_2O_2 を 6.6, 7.9, 16.5, 21.7, 29.0, 30.1 および 49.6 ml 添加し、一昼夜放置した。

2) H_2O_2 の濃度

0, 7.75, 15.5, 23.3 および 31.0% の H_2O_2 を沈殿 1 g 当り 29.0 ml 添加し、一昼夜放置した。

2.6.4 過酸化水素水による繰返し溶出

同一の溶出操作を繰返す事によって溶出率を上昇させる事ができるかどうかを調べるため以下の実験を実施した。

沈殿 1 g 当り 15.5% H_2O_2 を 6.6 ml 添加して 2 時間放置した。沈殿と溶出液を分離し溶出液を取り除いた。残留する沈殿に再び 15.5% H_2O_2 を 6.6 ml 添加し 1 時間放置した。これらの操作を 4 回繰返し、沈殿に残留する Tc の量を測定した。

2.6.5 溶出液中の白金族元素量

H_2O_2 を溶出試薬として用いた溶出液中の白金族元素量を原子吸光法で求めた。その他の元素については炎光分析法を用いて定量した。

3. 結果と考察

3.1 群分離プロセスにおけるテクネチウムの挙動

HLW中にTcが100%存在しているとして、群分離工程の各ステップでTcがどのように分布するかを百分率で求めた結果をFig. 2に示す。最初のステップではU, PuをTBPで抽出する。バッチ法で求めたTBPに対するTcの分配比は0.4であった。実際にU, Puを抽出する工程では、7段の抽出槽および4段の洗浄槽を備えた多段向流抽出器（ミキサーセトラ）を用いて連続的に抽出を行う。このためバッチ法で求めた分配比を使用して、向流接触抽出計算⁶⁾（各バンクで分配比が常に一定であるという仮定をおく）を行い、ミキサーセトラ運転でのTcの抽出割合を求めた。その結果、Tcはほとんど抽出されず97%がTBP raffinateフラクションに移る事がわかった。TBPに抽出されたU, Puは0.01M HNO₃で逆抽出する。この時のTcの分配比は1.2であった。逆抽出操作も抽出操作と同じく5段の多段向流抽出器を用いる事から抽出と同様の計算を行い、Tcの逆抽出割合を求めた。その結果、U, Puフラクションに1.2%、有機相中に1.8%移行する事がわかった。

97%のTcを含むTBP raffinateをDIDPA抽出に先がけて脱硝しZrとMoを沈殿として除去する。この時のTcの沈殿率は約10%であり、ろ液（DIDPA抽出工程のフィード液）には全体の87.3%が移る。この溶液から超プルトニウム元素と希土類元素（RE）をDIDPAで抽出する。バッチ法で求めたDIDPAに対するTcの分配比は0.1であった。また抽出後の超プルトニウム元素やREは4.0M HNO₃によって逆抽出するが、この時のTcの分配比は0.28であった。TBP抽出工程と同じくミキサーセトラを用いて連続的に抽出を行う事から、これらの値より向流接触抽出計算を実施し、ミキサーセトラ運転でのTc分布割合を求めた。その結果、Tcはほとんど抽出されず87%がDIDPA raffinateフラクションに移り、また超プルトニウム元素およびREフラクションに0.24%、有機相中に0.06%移行する事がわかった。

以上の結果よりTcは脱硝工程で比較的良く沈殿する事、およびTBPやDIDPAによる抽出工程でほとんど抽出されず、DIDPA抽出のraffinateフラクションに移行することがわかった。

3.2 脱硝及び中和時におけるテクネチウムの共沈挙動

無機イオン交換体で⁹⁰Srや¹³⁷Csを吸着分離する前処理としてNaOHによる中和やHCOOHによる脱硝法によって溶液の液性をpH領域にする。これらの操作によってTcがどの程度他の金属イオンと沈殿するか予備試験した。結果をTable 2に示す。

中和法ではFe, Cr, Ni, Sr, CsおよびBaを含む簡略模擬再処理廃液で12%、模擬再処理廃液で10%が他の金属イオンと共に沈殿した。

脱硝法においては簡略模擬再処理廃液の場合、HNO₃に対するHCOOHのモル比がいずれの場合でも沈殿率10%以下であるが、模擬再処理廃液の場合、HNO₃に対するHCOOHのモル比を

2.0にするとTcは他の金属イオンと共に99.9%以上沈殿した。

3.3 金属イオンの影響

どのような金属イオンが脱硝時におけるTcの沈殿率を上昇させるかを調べた。種々の金属イオンの組合せを変えた簡略模擬再処理廃液および模擬再処理廃液をHCOOHで脱硝した時のTcの沈殿率をFig. 3および4に示した。なお脱硝後の溶液pHとTcの沈殿率の関係も併記した。横軸にHNO₃に対するHCOOHのモル比および脱硝後のpH値を、縦軸にTcの沈殿率を示した。

Fe, Cr, Ni, Sr, CsおよびBaの組合せ溶液でのTcの沈殿率はHCOOH添加量に無関係で10%以下であり、また脱硝後の溶液pH値は1.5以下であった。

Mo, Zrの組合せ溶液ではHNO₃に対するHCOOHのモル比が上昇するに従い、Tcの沈殿率は除々に上昇し、モル比2.4で40%になった。Mo, Zrはモル比1.5で100%近く沈殿する元素であるが、Tcはこの様な高い沈殿率を示さなかった。脱硝後の溶液pH値と沈殿率は比例関係にあるが最高pH値は1.0以上にならない。

Mo, Zrの組合せ溶液にさらにTeを加えるとMo, Zrの沈殿率はさらに増加するが、この場合にはTcの沈殿率が低下した。なお最高pH値は1.1以上にならなかった。

白金族元素であるRh, Pdの組合せ溶液ではHNO₃に対するHCOOHのモル比1.6から1.8の間でTcの沈殿率が急激に上昇した。白金族元素を含む溶液をHCOOHで脱硝すると1.8以上のモル比で白金族元素は100%沈殿するが、Tcの場合90%程度である。脱硝後の溶液pH値が1.25以上となるとTcの沈殿率は急激に上昇する。RhやPdを含むHNO₃溶液をHCOOHで脱硝するとRhはpH 1.1以上、PdはpH 1.4以上で金属状態まで還元され、100%沈殿する事からTcもこれらの金属イオンと同じ挙動を取り、TcO₂あるいはTc金属まで還元され沈殿すると思われる。

Rh, Pd, Mo, Zrの組合せ溶液ではRh, Pd組合せ溶液と同じくHNO₃に対するHCOOHのモル比が1.6から1.8の間でTcの沈殿率が急激に上昇する。HCOOHのモル比を2.0にするとさらにTcの沈殿率は上昇し98%になった。脱硝後のpHに対するTcの沈殿率はMo, Zr組合せ溶液の場合とRh, Pd組合せ溶液の場合をそれぞれ加算した結果と一致するような傾向を示した。

模擬再処理廃液ではHNO₃に対するHCOOHのモル比が1.7から1.8の間でTcの沈殿率が急激に上昇し、HCOOHのモル比1.8で98%、2.0ではほぼ100%Tcが沈殿した。これをRh, Pd, Mo, Zr組合せ溶液と比較するとRh, Pd, Mo, Zr以外の他の金属イオンの影響により、Tcの沈殿率がわずかに上昇したのと考えられる。脱硝後のpH値に対するTcの沈殿率はpH 1.5以下で13%程度であったが、pH 3.0以上で97%以上の沈殿率を示した。

3.4 Rh, PdおよびMo, Zrイオン濃度の影響

脱硝操作によってTcは白金族元素であるRhやPdイオンと共に沈殿し、Mo, Zrイオンが共存するとTcの沈殿率はさらに上昇する。ここではTcの沈殿率に及ぼすRh, PdやMo, Zrイオンの濃度の影響について調べた。実験の結果をFig.5に示す。横軸には対象とする金属イオンの濃

度を模擬再処理廃液中の当該金属イオンの濃度に対する比（濃度比）として示した。Rh, Pd, Mo, Zr 組合せ溶液における濃度比を 0 から 1.0 まで変化した場合、濃度比 0.2 で Tc は 70% 沈殿した。その後濃度比が増加するに従い Tc の沈殿率は徐々に上昇し 1.0 で 97% 沈殿した。

Rh, Pd イオンの濃度比を 1.0 とし Mo, Zr イオンの濃度比を 0 から 1.0 まで変化した場合、Mo, Zr イオンの濃度比 0 でも 88% 以上 Tc が沈殿する。その後 Mo, Zr イオンの濃度比を増加すると、徐々にではあるが Tc の沈殿率が上昇する。

Mo, Zr イオンの濃度比を 1.0 とし Rh, Pd イオンの濃度比を 0 から 1.0 まで変化した場合、Rh, Pd イオンの濃度比 0 でも Mo, Zr イオンの効果で 30% 程度 Tc が沈殿する。濃度比 0.2 に増加すると Tc の沈殿率は 85% に上昇した。ここで濃度比 0.2 における Rh, Pd イオンの全濃度は 5 mM である。

脱硝後の pH と Tc の沈殿率の関係を Fig. 5 に示す。pH 0.6 以下では沈殿率 30% 程度であるが、pH 1.1 以上で 85% 以上の高い沈殿率を示した。白金族元素が還元されると白金黒を生成し、これらの生成物が触媒として働き、 TcO_4^- イオンと HCOOH との還元反応を著しく進行させるものと考えられる。

3.5 白金族元素の種類および濃度の影響

白金族元素のうちいずれの元素が Tc の沈殿率を上昇させるのかを調べた。結果を Fig. 6 に示す。

Pd の方が Rh よりも Tc を沈殿させる効果大きい。Ru については図中に示していないが沈殿率を上昇させる顕著な効果は認められなかった。Pd, Rh 共にその濃度が増加するに従い Tc の沈殿率は上昇した。Pd の場合、濃度が 5 mM で 80% の Tc が沈殿する。その後濃度を増加しても沈殿率は 10% 程度の上昇にとどまった。いずれにせよ溶液中に Pd が 5 mM 以上存在すれば脱硝操作によって、Tc の沈殿率が著しく上昇することが明らかとなった。

3.6 連続脱硝操作でのテクネチウムの挙動

脱硝操作を 2 回行い、ついで中和操作を行った時の Tc の沈殿率を調べた。結果を Table 3 に示す。

Mo, Zr の組合せ溶液では HNO_3 に対する HCOOH のモル比 1.5（一次脱硝）で 20% の Tc が沈殿した。沈殿を分離した後の溶液に再び HNO_3 に対して HCOOH のモル比 2.0（二次脱硝）となる様に HCOOH を添加し脱硝した結果、最初に添加した Tc の量の 14% が沈殿した。その後沈殿を分離し、溶液の pH を 5 以上とした結果、最初に添加した Tc の量の 4% 程度が沈殿した。すべての操作で Tc は 38% 沈殿した。

Mo, Zr, Rh, Pd の組合せ溶液では一次脱硝で 20%、二次脱硝では最初に添加した Tc の量の 72% が沈殿した。なお中和操作での沈殿率は極めて小さい。すべての操作で Tc は 92% 沈殿した。

模擬再処理廃液の場合、一次脱硝で 10%、二次脱硝では最初に添加した Tc の量の 83% が沈殿した。中和操作での沈殿率は 6% 程度であるが、二次脱硝後の Tc 濃度が極めて低いため最初に添加した

Tcの量に対して0.5%沈殿率を上昇させたにすぎない。すべての操作で93%沈殿した。

模擬再処理廃液をHNO₃に対するHCOOHのモル比2.0で脱硝するとTcは99.9%以上沈殿した。しかし脱硝操作を2回連続して行った場合には90%程度の沈殿率しか得られなかった。このことは、白金族元素が沈殿する二次脱硝時においてTcの沈殿率をさらに上昇させる効果を持つMo, Zrがすでに一次脱硝時において沈殿として除かれていたことによると考えられる。

3.7 沈殿からのテクネチウムの回収

3.7.1 溶出試薬の選定

各種試薬を用いて沈殿からのTcの溶出率を調べた。

模擬再処理廃液 20 ml を HCOOH で脱硝すると約 3.05 g の沈殿が生成する。脱硝反応槽をそのまま溶出槽として使用する事を考慮に入れ、沈殿 1 g 当りの溶出液容量を 6.6 ml として実験した。結果を Table 4 に示す。

1M NaOH や NH₄OH についての溶出率は 10% 以下であった。気体である O₂, O₃ は被溶出液中に添加しやすく、また溶出液中の塩濃度が増加しない試薬として期待したが、Tc の溶出率は 35% 以下であった。

15.5% H₂O₂ を用いた場合は 76%, 2M HNO₃ では 90% と高い溶出率を得た。しかし溶出試薬に HNO₃ を用いると溶出後液は白金族元素溶液特有の褐色を呈し、沈殿の主体である白金族元素をも溶解した。

3.7.2 硝酸によるテクネチウムの溶出

Tc の溶出率におよぼす HNO₃ の濃度の影響について調べた。結果を Fig. 7 に示す。

沈殿 1 g 当り 6.6 ml の HNO₃ を添加し、一昼夜放置した結果を点線で示す。1M HNO₃ の場合 Tc の溶出率は 30% であるが HNO₃ の濃度が増加するに従い溶出率は上昇し、6M HNO₃ で 97% の Tc が溶出した。2 時間加熱還流し、Tc を溶出した時の結果を実線で示す。1M HNO₃ の場合、溶出率は 81% に上昇したが、2M HNO₃ 以上では一昼夜放置の溶出率と変らなかった。

HNO₃ 溶液に H₂O₂ を 7.8% になる様添加し、一昼夜放置した時の Tc の溶出率は加熱還流した場合と同じ溶出率を示した。すなわち、H₂O₂ を溶液中に存在させる事により、加熱還流と同じ効果を得る事ができた。

3.7.3 過酸化水素水によるテクネチウムの溶出

沈殿重量に対して 15.5% H₂O₂ の溶出液量を変化させた時の Tc の溶出率を Fig. 8 に示す。

沈殿重量当りの溶出液量が増加するに従い、Tc の溶出率は上昇し、約 30 ml / g 沈殿で 80% の溶出率を示した。なお H₂O₂ はアルカリ性溶液中で強い酸化作用を示すことから被溶出液をあらかじめ 1M NaOH 溶液とした後、H₂O₂ を添加して Tc の溶出を試みたがその効果はほとんど認められなかった。

H₂O₂ の濃度による影響を調べた結果を Fig. 9 に示す。

H₂O₂ の濃度が増加するにつれて溶出率は上昇し、15.5% で Tc の溶出率は 80% となった。その

後は H_2O_2 の濃度を増加しても溶出率は上昇しない。

3.7.4 過酸化水素水による繰返し溶出

同一沈殿物に対して15.5% H_2O_2 で繰返し溶出した結果をFig. 10に示す。Tcの第1回目の溶出率は63.5%であった。2回目以降も第1回目と同じ溶出率を維持すると仮定して求めた積算溶出率を一点鎖線で示す。この場合4回の溶出操作を繰返す事によって98%以上のTcを溶出できることになる。しかし実験で求めた2回目以降の溶出率は図中の点線で示すように回毎に減少し、4回目の操作では約18%に低下した。実際に同一操作を繰返した時の積算溶出率を実線で示す。溶出回数の増加とともに積算溶出率は上昇するが4回の溶出操作でTcの溶出率はほぼ一定となり、92%にとどまった。しかしこれらの試験条件は沈殿重量当りの溶出液量6.6ml ならびに一昼夜放置の結果である。溶出操作に加熱還流を加える、あるいは沈殿重量当りの溶出液量を増加する等の改良を加える事によって1回当りの溶出率を80%以上に上昇できる事から、3回程度の溶出操作で99%以上のTcを水相に溶出できるものとする。

3.7.5 溶出液中の白金族元素量

H_2O_2 を溶出試薬として用いた時の溶出液中の白金族元素量はRhについて模擬再処理廃液濃度の0.01%以下、すなわち溶出液中のRh濃度は0.1 ppm以下であった。なおPdについては検出限界以下であった。その他の元素については蛍光スペクトルにおいて微量のSrが検出されたにすぎなかった。これらの結果から、 H_2O_2 をTcの溶出試薬として用いれば、Tcを水溶液として単離できることが明らかとなった。

4. 結 論

群分離プロセスでの挙動試験の結果、TcはTBPやDIDPAによる抽出工程で抽出されず、 HCOOH による脱硝工程で他の金属イオンと沈殿する。特に廃液中に白金族元素が含まれるとTcの沈殿率は著しく上昇する。白金族元素を5mM以上含む再処理高レベル廃液に、 HNO_3 に対してモル比1.8以上の HCOOH を添加して脱硝すれば、98%以上のTcを沈殿として回収できる。

脱硝操作で沈殿したTcは H_2O_2 を用いて95%以上水溶液として単離できる。

このプロセスを群分離フローの無機イオン交換体による ^{90}Sr , ^{137}Cs の吸着分離の前に組入れることによって、現在の群分離プロセスを大きく変更せずにTcを回収できる見通しを得た。

後は H_2O_2 の濃度を増加しても溶出率は上昇しない。

3.7.4 過酸化水素水による繰返し溶出

同一沈殿物に対して15.5% H_2O_2 で繰返し溶出した結果をFig. 10に示す。Tcの第1回目の溶出率は63.5%であった。2回目以降も第1回目と同じ溶出率を維持すると仮定して求めた積算溶出率を一点鎖線で示す。この場合4回の溶出操作を繰返す事によって98%以上のTcを溶出できることになる。しかし実験で求めた2回目以降の溶出率は図中の点線で示すように回毎に減少し、4回目の操作では約18%に低下した。実際に同一操作を繰返した時の積算溶出率を実線で示す。溶出回数の増加とともに積算溶出率は上昇するが4回の溶出操作でTcの溶出率はほぼ一定となり、92%にとどまった。しかしこれらの試験条件は沈殿重量当りの溶出液量6.6ml ならびに一昼夜放置の結果である。溶出操作に加熱還流を加える、あるいは沈殿重量当りの溶出液量を増加する等の改良を加える事によって1回当りの溶出率を80%以上に上昇できる事から、3回程度の溶出操作で99%以上のTcを水相に溶出できるものと考えられる。

3.7.5 溶出液中の白金族元素量

H_2O_2 を溶出試薬として用いた時の溶出液中の白金族元素量はRhについて模擬再処理廃液濃度の0.01%以下、すなわち溶出液中のRh濃度は0.1ppm以下であった。なおPdについては検出限界以下であった。その他の元素については蛍光スペクトルにおいて微量のSrが検出されたにすぎなかった。これらの結果から、 H_2O_2 をTcの溶出試薬として用いれば、Tcを水溶液として単離できることが明らかとなった。

4. 結 論

群分離プロセスでの挙動試験の結果、TcはTBPやDIDPAによる抽出工程で抽出されず、HCOOHによる脱硝工程で他の金属イオンと沈殿する。特に廃液中に白金族元素が含まれるとTcの沈殿率は著しく上昇する。白金族元素を5mM以上含む再処理高レベル廃液に、 HNO_3 に対してモル比1.8以上のHCOOHを添加して脱硝すれば、98%以上のTcを沈殿として回収できる。

脱硝操作で沈殿したTcは H_2O_2 を用いて95%以上水溶液として単離できる。

このプロセスを群分離フローの無機イオン交換体による ^{90}Sr , ^{137}Cs の吸着分離の前に組入れることによって、現在の群分離プロセスを大きく変更せずにTcを回収できる見通しを得た。

参 考 文 献

- 1) M. Kubota, H. Nakamura, S. Tachimori, T. Abe, H. Amano : "Removal of Transplutonium Elements from High-level Waste", IAEA-SM-246/24 (1981).
- 2) 久保田益充, 山口五十夫, 岡田賢造, 森田泰治, 中村治人 : 群分離法の開発—動燃再処理廃液による群分離試験—その1", JAERI-M 83-011 (1983).
- 3) 山口五十夫, 久保田益充, 岡田賢造, 森田泰治, 中村治人 : 群分離法の開発—動燃再処理廃液による群分離試験—その2", JAERI-M 84-070 (1984).
- 4) 久保田益充, 中村治人 : 高レベル廃液群分離技術の研究開発の成果と将来計画," JAERI-M 85-066 (1985).
- 5) 森 良平, 山口五十夫, 久保田益充 : 群分離法の開発—チタン酸, ゼオライト混合交換体カラムの Sr, Cs イオンに対する動的吸着特性," JAERI-M 86-013 (1986).
- 6) M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi : " Nuclear chemical engineering Second edition", McGraw-Hill, (1981).

Table 1 Composition of the high-level liquid wastes

Chemical constituent or Fission produced elements	Composition (M)	
	Waste from PNC*	Synthetic waste
H ⁺	2.0	2.0
Fe	0.038	0.038
Cr	0.0091	0.0091
Ni	0.0060	0.0060
Al	0.00076	--
Na	0.076	0.076
U	0.0076	--
NO ₃ ⁻	2.28	2.28
PO ₄ ³⁻	0.0023	--
SiO ₃ ²⁻	0.0076	--

Mo	0.069	0.069
Tc	0.015	--
Sr	0.0165	0.0165
Ba	0.0207	0.0207
Cs	0.0371	0.0371
Rb	0.0074	0.0074
Y+RE	0.127	0.127
Zr	0.069	0.069
Ru	0.034	--
Rh	0.0080	0.0080
Pd	0.018	0.018
Ag	0.00085	0.00085
Cd	0.00085	0.00085
Te	0.0068	0.0068

* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation

Table 2 Percentage of Tc precipitated by neutralization and denitration

Sample	Percentage of Tc precipitated (%)		
	Neutralization (pH 5)	Denitration	
		[HCOOH]/[HNO ₃] ratio	
		1.5	2.0
Simplified synthetic waste	12	6	9
Synthetic waste	10	10	>99.9

Table 3 Percentage of Tc precipitated by sequential denitrations and neutralization

Added elements or sample	Percentage of Tc precipitated (%)			
	1st denitration	2nd denitration	Neutralization	Total
Mo,Zr	20	14	4	38
Mo,Zr,Rh,Pd	20	72	<0.01	92
Synthetic waste	10	83	0.5	93

Table 4 Dissolution of precipitated Tc with various reagents

Reagent	Condition	Dissolution ratio (%)
O ₂		23
O ₃	Heated under reflux	34
H ₂ O ₂	for 2 hr.	76
HNO ₃		90

NaOH	Standing overnight	6
NH ₄ OH	at room temperature	7

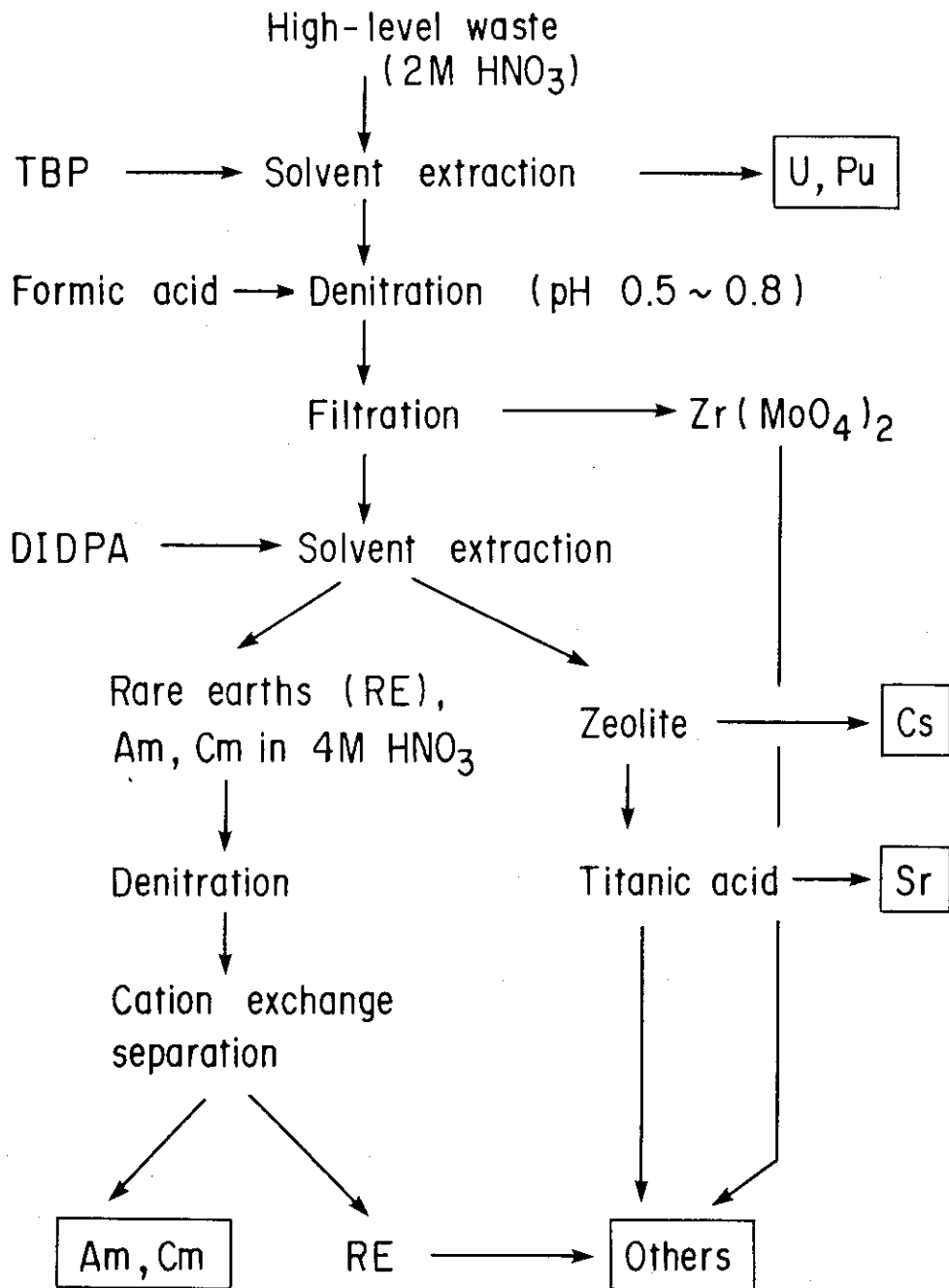


Fig. 1 Flow-sheet for the partitioning of high-level waste

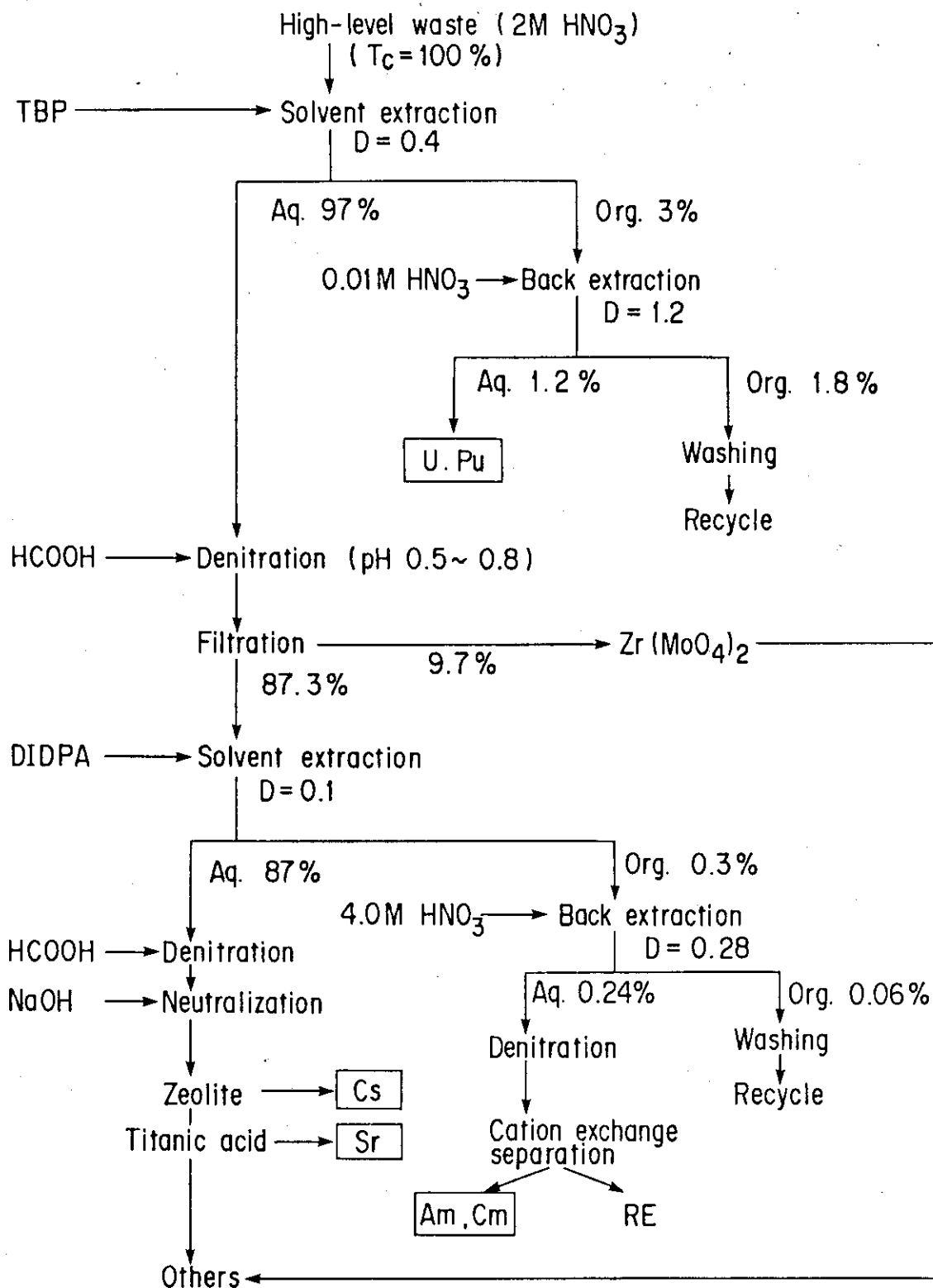


Fig. 2 Behavior of Tc in the partitioning process

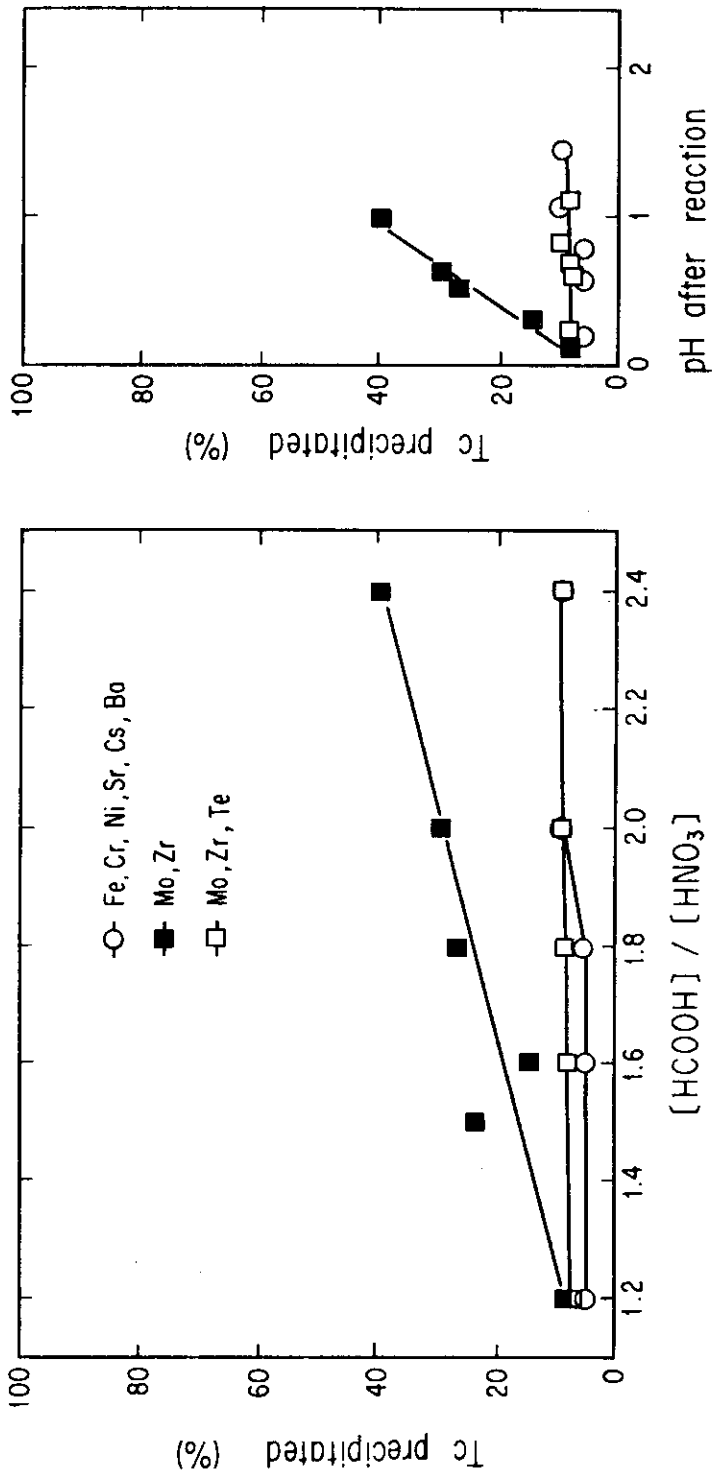


Fig. 3 Effect of [HCOOH] / [HNO₃] ratio on precipitation of Tc by denitrations of various synthetic wastes excluding platinum group elements

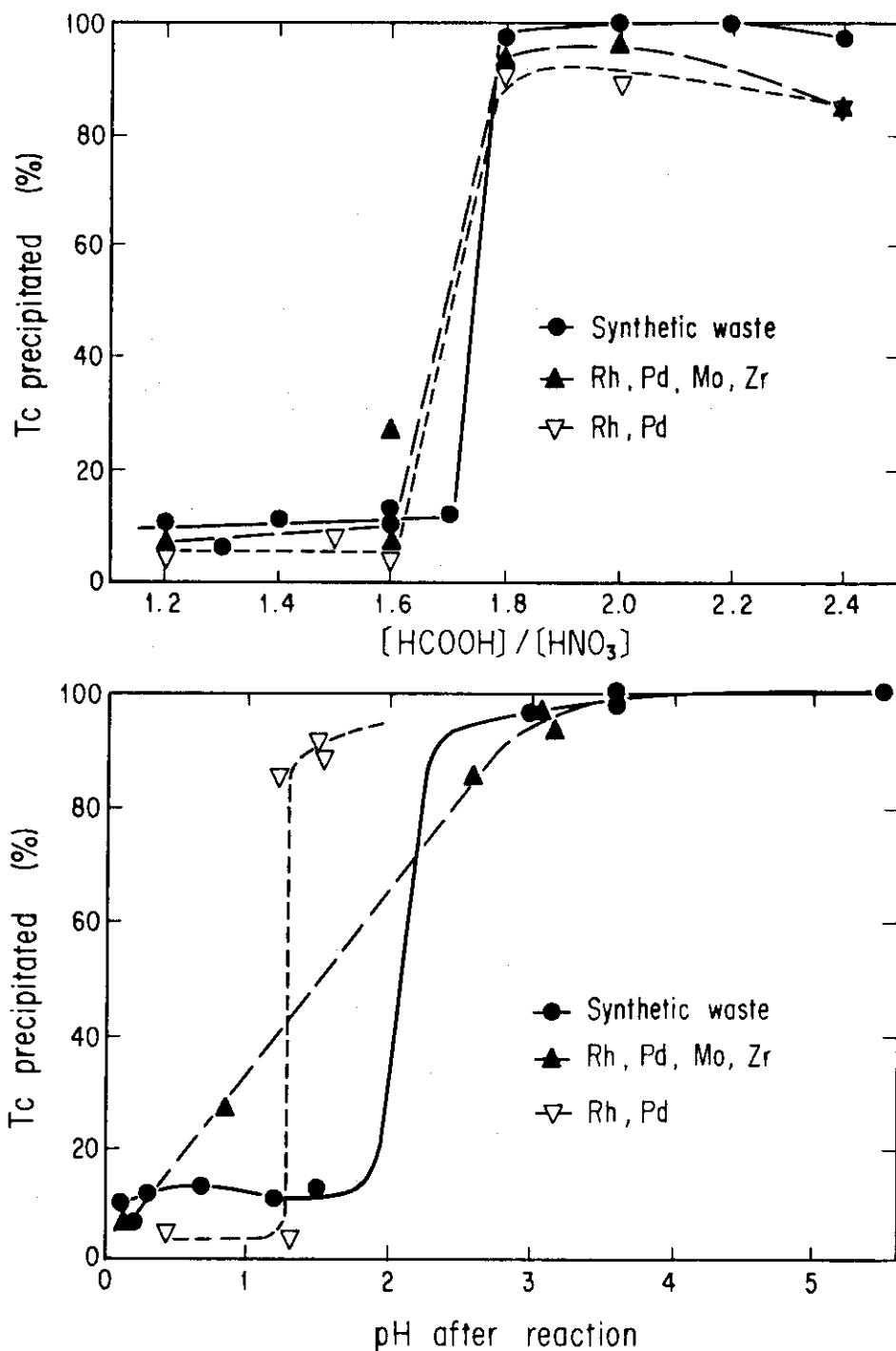


Fig. 4 Effect of $[HCOOH] / [HNO_3]$ ratio on precipitation of Tc by denitrations of various synthetic wastes containing platinum group elements

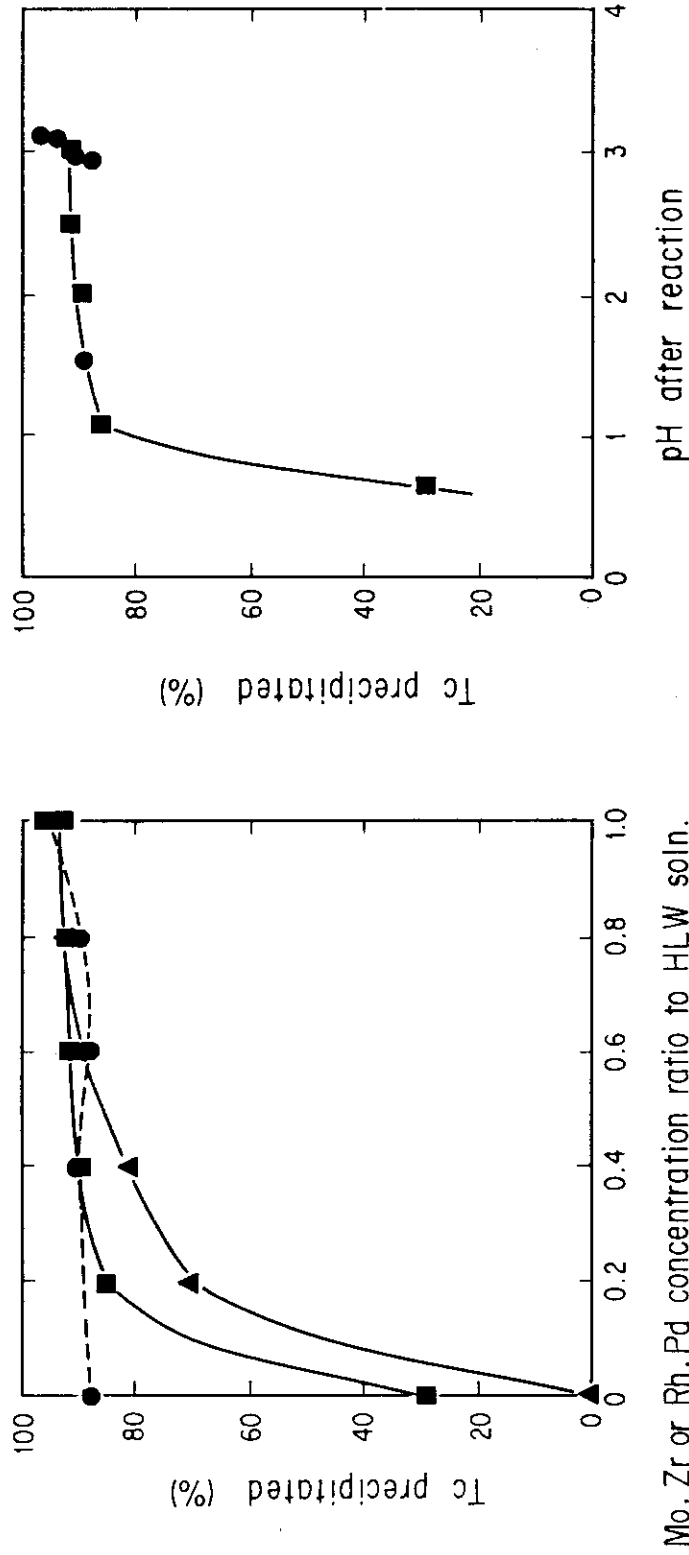


Fig. 5 Effect of Mo, Zr or Rh, Pd concentration on precipitation of Tc

concentration ratio to HLW is equal 1

- Mo, Zr
- Rh, Pd
- ▲ Rh, Pd, Mo, Zr

$[\text{HCOOH}] / [\text{HNO}_3] = 2.0$

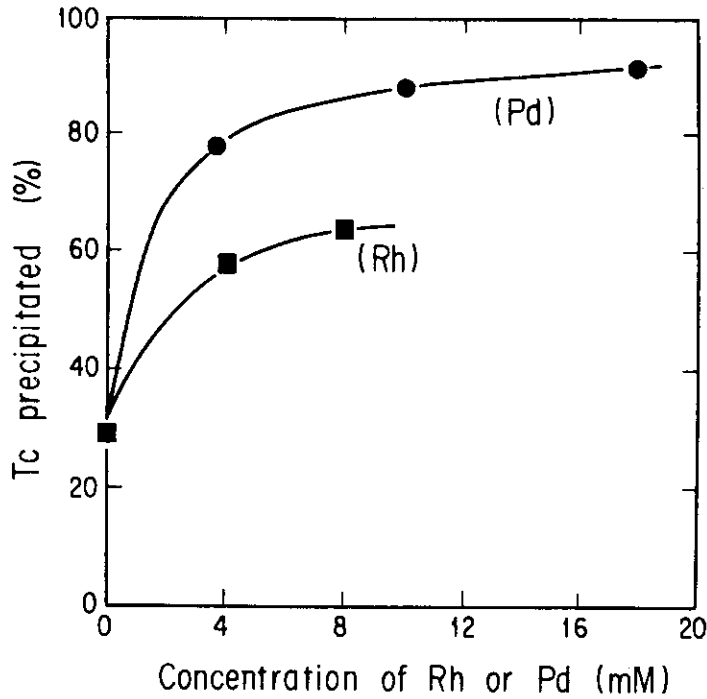


Fig. 6 Effect of Rh or Pd concentration on precipitation of Tc containing Mo-Zr $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3] = 2.0$

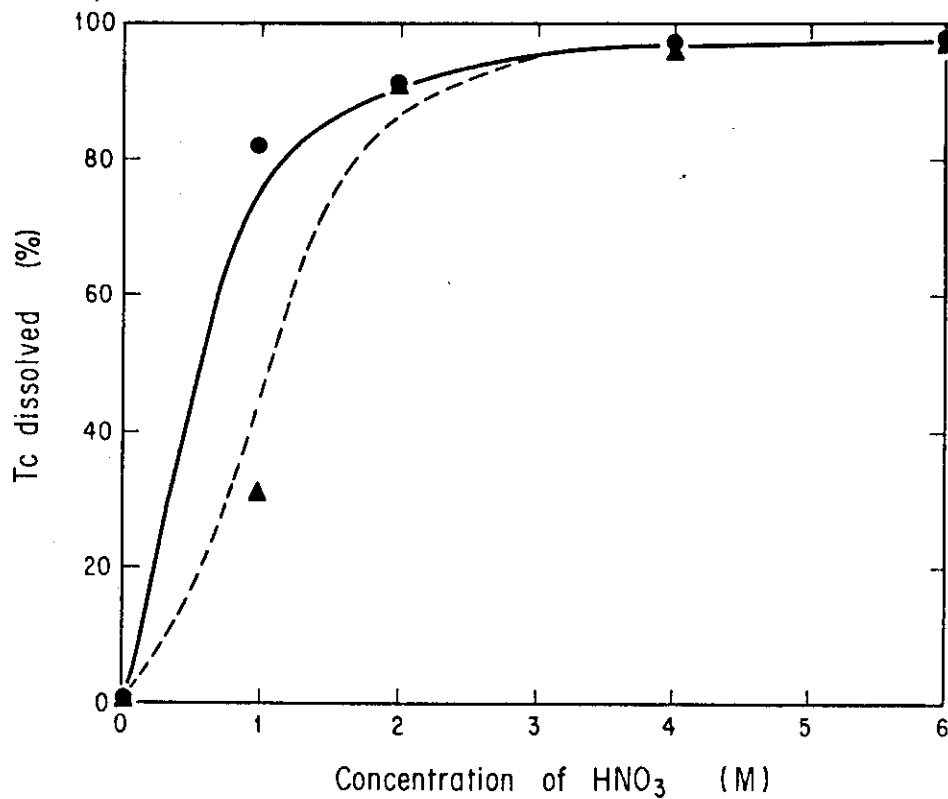


Fig. 7 Effect of HNO₃ concentration on dissolving of Tc

● heated under reflux ▲ standing overnight
 solution volume/sludge weight = 6.6 ml/g

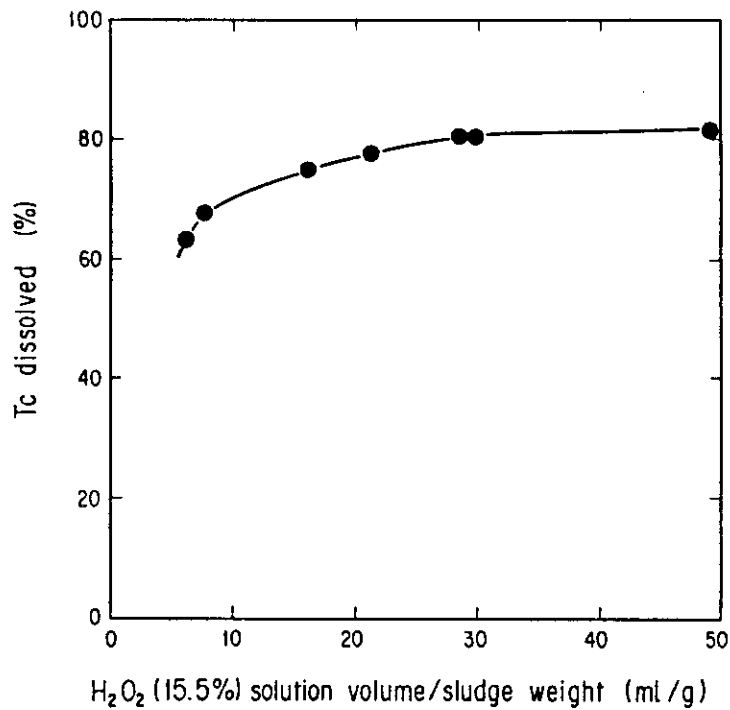


Fig. 8 Effect of 15.5% H₂O₂ solution volume/sludge weight ratio on dissolving of Tc

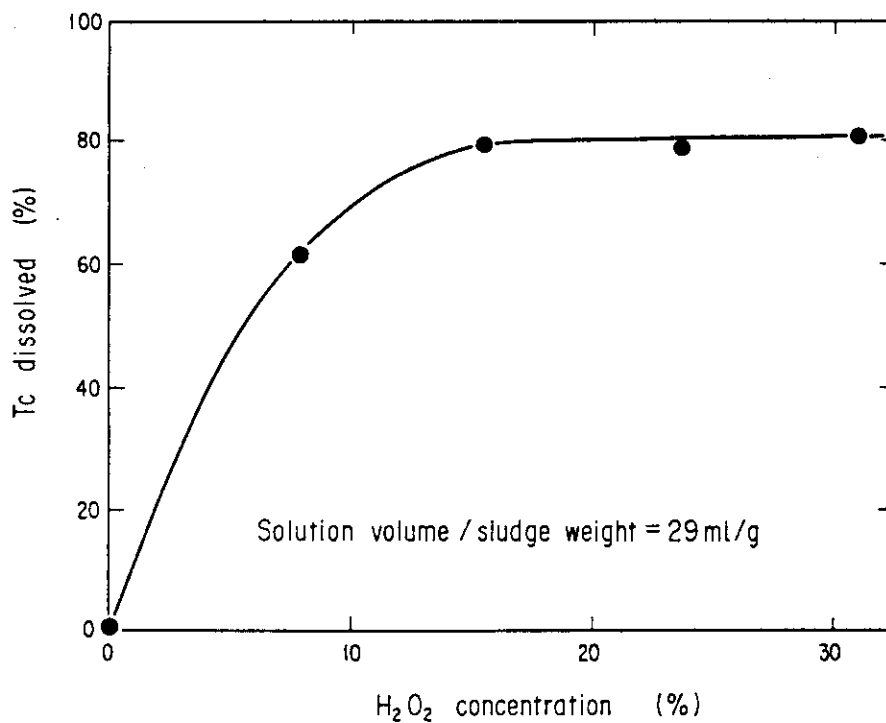


Fig. 9 Effect of H₂O₂ concentration on dissolving of Tc

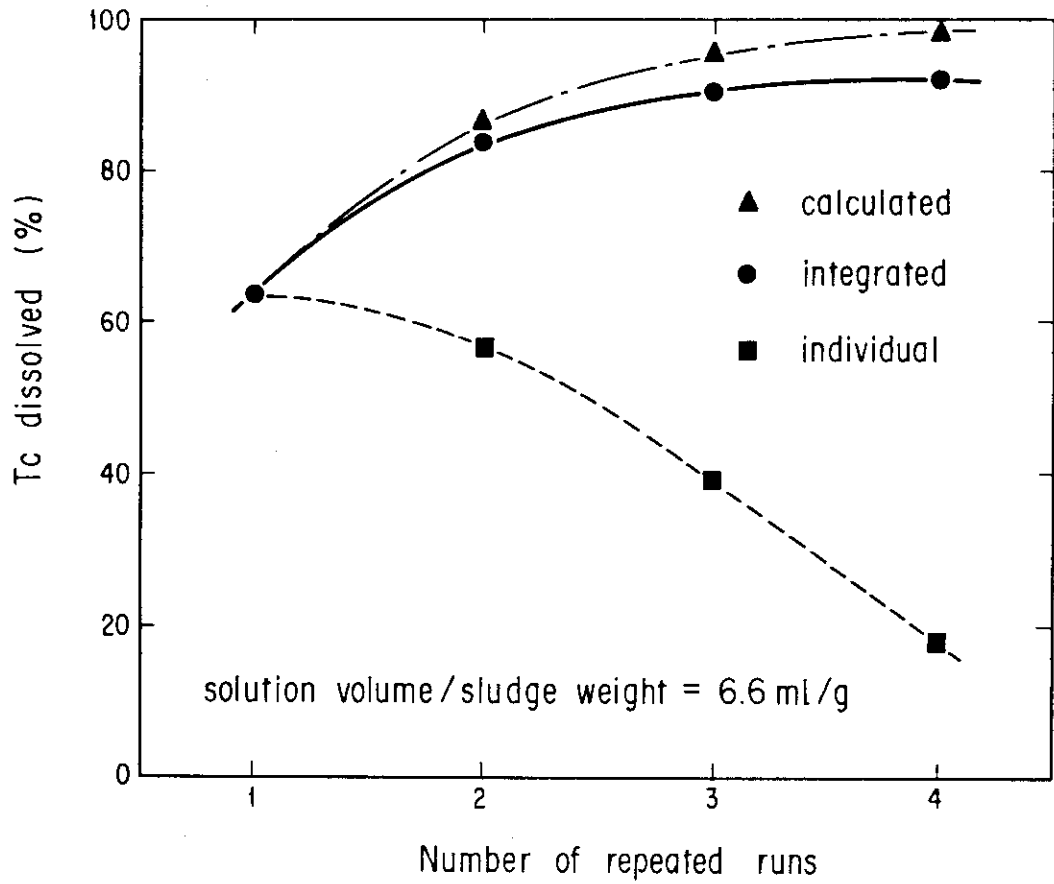


Fig. 10 Dissolving of Tc by repeated runs
with 15.5% H₂O₂ solution