

JAERI - M
89-168

群分離法の開発：シュウ酸による超ウラン
元素群の分離における他元素の沈殿挙動

1989年11月

小林 勉・白橋 浩一・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, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 刷 (株)高野高速印刷

群分離法の開発：シュウ酸による超ウラン元素群の分離
における他元素の沈殿挙動

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

小林 勉・白橋 浩一・久保田益充

(1989年10月2日受理)

使用済核燃料の再処理によって発生する高レベル廃液から、超ウラン元素群をシュウ酸塩として沈殿分離する際の廃液中元素の沈殿挙動について模擬廃液を使用して研究した。その結果、高レベル廃液にシュウ酸を直接添加して超ウラン元素群を沈殿する場合には、90%以上のSr及びBaが沈殿すること、またこれらの元素の沈殿率は、Mo及び又はZrによって影響されることがわかった。そのため、脱硝によりこれらの元素を沈殿として除去したのち、ろ液にシュウ酸を添加する方法を検討したところ、Sr及びBaの沈殿率を10%程度に抑えることができた。なお、高レベル廃液中のNpを定量的に沈殿させるためには、アスコルビン酸共存下でシュウ酸を添加することが効果的であるが、この場合にはPdを除いてアスコルビン酸添加による他の元素の沈殿挙動にほとんど変化は認められなかった。

Development of Partitioning Method: Precipitation
Behavior of Other Elements in Separating the
Transuranic Elements Group with Oxalic Acid

Tsutomu KOBAYASHI, Koichi SHIRAHASHI and Masumitsu KUBOTA

Department of Environmental Safety Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 2, 1989)

Precipitation behavior of elements in a high-level liquid waste (HLW) was studied by using the simulated liquid waste, when the transuranic elements group was precipitated and separated as oxalate from HLW generated from the reprocessing of spent nuclear fuel.

The results showed that over 90% of strontium and barium were precipitated when oxalic acid was directly added to HLW to precipitate the transuranic elements group, and the percentages of these elements precipitated were affected by molybdenum and or zirconium. Therefore, a method of adding oxalic acid into the filtrate was studied after removing previously molybdenum and zirconium as precipitate by denitrating HLW, and it was found that precipitated fractions of strontium and barium could be suppressed about 10%.

Adding oxalic acid under the co-existence of ascorbic acid is effective for quantitative precipitation of neptunium in HLW. In this case, it was found that adding ascorbic acid had little influence on precipitation behavior of the other elements except palladium.

Keywords: Partitioning, Precipitation, Transuranic Elements Group,
High-level Liquid Waste, Oxalate, Reprocessing, Spent Nuclear
Fuel, Strontium, Denitration

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 試 薬	1
2.2 模擬廃液	2
2.3 実験法	2
2.3.1 模擬廃液中の組成による影響	2
2.3.2 加熱による影響	2
2.3.3 ギ酸による脱硝の影響	3
2.4 元素濃度測定法	3
3. 結果と考察	3
3.1 模擬廃液中の組成による影響	3
3.1.1 シュウ酸濃度と各元素の沈殿挙動	3
3.1.2 模擬廃液中の組成の違いによる主な元素の沈殿挙動	5
3.2 加熱によるシュウ酸沈殿への影響	6
3.3 脱硝によるシュウ酸沈殿への影響	7
3.3.1 脱硝条件の違いによる各元素の沈殿挙動	7
3.3.2 シュウ酸濃度と各元素の沈殿挙動	7
3.3.3 アスコルビン酸による影響	7
4. ま と め	8
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Reagents	1
2.2 Simulated liquid waste	2
2.3 Experimental method	2
2.3.1 Effect of components in the simulated liquid waste	2
2.3.2 Effect of heating	2
2.3.3 Effect of denitration with formic acid	3
2.4 Measurement of element concentration	3
3. Results and discussion	3
3.1 Effect of components in the simulated liquid waste	3
3.1.1 Precipitation behavior of each element and oxalic acid concentration	3
3.1.2 Precipitation behavior of main elements by difference of components in the simulated liquid waste	5
3.2 Effect of heating on oxalate precipitation	6
3.3 Effect of denitration on oxalate precipitation	7
3.3.1 Precipitation behavior of each element by difference of denitration's condition	7
3.3.2 Precipitation behavior of each element and oxalic acid concentration	7
3.3.3 Effect of ascorbic acid	7
4. Conclusion	8
References	9

1. はじめに

群分離の研究開発は、高レベル廃液に含まれている放射性核種をその化学特性に応じていくつかの群に分離したのち、その核種の半減期、放射能毒性に応じて安全に処分するという考え方のもとに実施している。現在の群分離の研究は高レベル廃液中の元素を4つの群、すなわち、超ウラン元素群、Tc-白金族元素群、Sr-Cs群及びその他の元素群に分離することを目指している。その中で、分離の最重点としている超ウラン元素群については、現在ジイソデシルリン酸(DIDPA)による溶媒抽出法とシュウ酸による沈殿法の2つの分離法を研究している。シュウ酸沈殿法では、これまでに著者らは高レベル廃液に結晶状のシュウ酸を直接添加することによって超ウラン元素群を沈殿分離する方法を研究してきた。その結果、AmやCmなどの3価の超ウラン元素及び希土類元素が高レベル廃液から直接定量的に沈殿分離できることを明らかにした。同時に、3価以外の超ウラン元素で高レベル廃棄物の潜在的毒性評価及び地層処分における環境影響評価の観点から群分離の重要な対象核種となっているNp-237について、その原子価が4価及び5価の場合のシュウ酸による沈殿分離の可能性について研究した。その結果、Np(IV)についてはシュウ酸のみで直接沈殿できること、高レベル廃液中で最も安定な状態で存在するNp(V)についてはアスコルビン酸で還元したのち、シュウ酸を添加することにより短時間で沈殿できることを明らかにした。さらに、Pu(IV)をトレーサー量入れた場合についても実験を行い、シュウ酸のみで沈殿分離できることを明らかにした。

このようにシュウ酸によって超ウラン元素群を定量的に沈殿分離する方法を研究してきたが、本報ではこれらの沈殿分離法を採用する場合の超ウラン元素群以外の元素の沈殿挙動及びこれらの元素の沈殿率をできるだけ低く抑える方法について数種の模擬廃液を使用して検討した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 試 薬

模擬廃液の調製に使用した試薬類は、すべて特級品を使用した。シュウ酸は、2水和物の結晶($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)をそのまま使用した。また、アスコルビン酸はL型のものを水に溶解し1M溶液として使用した。Np-237は英国のAmersham International plcから購入した $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)$ 硝酸溶液を希釈して使用した。使用時にこの硝酸溶液を分光光度計により分析した結果、95%以上がNp(V)であることが確認されたためこの原液をそのまま使用した。

1. はじめに

群分離の研究開発は、高レベル廃液に含まれている放射性核種をその化学特性に応じていくつかの群に分離したのち、その核種の半減期、放射能毒性に応じて安全に処分するという考え方のもとに実施している。現在の群分離の研究は高レベル廃液中の元素を4つの群、すなわち、超ウラン元素群、Tc-白金族元素群、Sr-Cs群及びその他の元素群に分離することを目指している。その中で、分離の最重点としている超ウラン元素群については、現在ジイソデシルリン酸(DIDPA)による溶媒抽出法とシュウ酸による沈殿法の2つの分離法を研究している。シュウ酸沈殿法では、これまでに著者らは高レベル廃液に結晶状のシュウ酸を直接添加することによって超ウラン元素群を沈殿分離する方法を研究してきた。その結果、AmやCmなどの3価の超ウラン元素及び希土類元素が高レベル廃液から直接定量的に沈殿分離できることを明らかにした。同時に、3価以外の超ウラン元素で高レベル廃棄物の潜在的毒性評価及び地層処分における環境影響評価の観点から群分離の重要な対象核種となっているNp-237について、その原子価が4価及び5価の場合のシュウ酸による沈殿分離の可能性について研究した。その結果、Np(IV)についてはシュウ酸のみで直接沈殿できること、高レベル廃液中で最も安定な状態で存在するNp(V)についてはアスコルビン酸で還元したのち、シュウ酸を添加することにより短時間で沈殿できることを明らかにした。さらに、Pu(IV)をトレーサー量入れた場合についても実験を行い、シュウ酸のみで沈殿分離できることを明らかにした。

このようにシュウ酸によって超ウラン元素群を定量的に沈殿分離する方法を研究してきたが、本報ではこれらの沈殿分離法を採用する場合の超ウラン元素群以外の元素の沈殿挙動及びこれらの元素の沈殿率をできるだけ低く抑える方法について数種の模擬廃液を使用して検討した結果について述べる。

2. 実 験

2.1 試 薬

模擬廃液の調製に使用した試薬類は、すべて特級品を使用した。シュウ酸は、2水和物の結晶($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)をそのまま使用した。また、アスコルビン酸はL型のものを水に溶解し1M溶液として使用した。Np-237は英国のAmersham International plcから購入した $\text{NpO}_2(\text{NO}_3)$ 硝酸溶液を希釈して使用した。使用時にこの硝酸溶液を分光光度計により分析した結果、95%以上がNp(V)であることが確認されたためこの原液をそのまま使用した。

2.2 模擬廃液

15成分模擬廃液中の化学組成及び濃度を Table 1 に示す。実際の高レベル廃液中には、これらの元素以外に U, Al, Ag, Cd, PO₄, SiO₃ などが含まれていると推定される³⁾。しかし、これらの元素濃度はわずかであり、シュウ酸による沈殿への影響も小さいと考えられるので模擬廃液には加えなかった。なお、希土類元素及び超ウラン元素の Am, Cm については、高レベル廃液中で3価の陽イオンとして存在し、互いに化学的な性質が似ていることからこれらの元素の代表として Nd を使用した。Np-237 を使用した実験では、予め調製した15成分模擬廃液に Np 硝酸溶液を添加して Np 濃度 $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($6.18 \times 10^2 \text{ Bq/ml}$) になるようにした。なお、模擬廃液の硝酸濃度は 2 M とした。模擬廃液に添加する塩としては、Table 1 に示すようにほとんどの場合硝酸塩を使用した。Mo は $(\text{NH}_4)_6 \text{ Mo}_7 \text{ O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$, Te は $\text{H}_2 \text{ TeO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, Ru は $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ の化合物を使用した。

2.3 実験法

2.3.1 模擬廃液中の組成による影響

模擬廃液に含まれる組成の違いによって各元素の沈殿率がどのように変化するかを調べるための実験では、15成分模擬廃液の他に、白金族元素 (Ru, Rh, Pd) を除いた12成分、更に Zr, Mo を除いた10成分、Nd, Sr 及び Cs のみを含む3成分からなる模擬廃液をそれぞれ調製した。これらの元素組成を以下に示す。なお、それぞれの元素濃度は Table 1 に示す15成分模擬廃液中の濃度と同じにした。

3成分：Nd, Cs, Sr - HNO₃ 溶液

10成分：Nd, Na, Rb, Cs, Sr, Ba, Cr, Fe, Ni, Te - HNO₃ 溶液

12成分：Nd, Na, Rb, Cs, Sr, Ba, Cr, Fe, Ni, Zr, Mo, Te - HNO₃ 溶液

15成分：Nd, Na, Rb, Cs, Sr, Ba, Cr, Fe, Ni, Zr, Mo, Te, Ru, Rh, Pd
- HNO₃ 溶液

実験では模擬廃液 50 ml を 100 ml ガラスビーカーに入れ、これにスターラーで攪拌しながらシュウ酸を添加した。シュウ酸は、2水和物の結晶をそのまま濃度範囲 0.1~1.25 M (添加したシュウ酸が全て溶解するとした時の初期濃度を示す。) で添加した。シュウ酸を加えてから沈殿生成と熟成をさせるため 30 分間攪拌した。これらの実験は 25℃ に保った恒温槽内で行った。ビーカーを恒温槽から取り出し、東洋ろ紙 No. 5 C で沈殿物をろ別した。ろ液から一定量を分取し、希硝酸溶液で希釈したのち各元素濃度を定量した。

2.3.2 加熱による影響

1000 ml 三つ口フラスコに 15 成分模擬廃液 400 ml を入れた。小さい口から温度計を入れ、一方の口はゴム栓で塞いだ。そして、フラスコの上部に還流冷却器を取り付けて、マントルヒーターで加熱しながら沸騰状態のまま 2.5 時間保った。ヒーターの電源を切った後、自然放冷させてから溶液を東洋ろ紙 No. 5 C でろ過した。ろ液について前項と同様にシュウ酸による沈殿生成の

実験を行った。

2.3.3 ギ酸による脱硝の影響

100 ml フラスコに 15 成分模擬廃液を 25 ml 入れ、2.3 M ギ酸を [ギ酸] / [硝酸] = 0.2 ~ 2.0 の範囲で所定量加えた。上記の加熱実験と同様にして 2.5 時間脱硝させたのち、溶液をろ過してろ液について各元素濃度を定量した。また、ろ液の酸濃度は 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液で滴定して求めた。得られたろ液についてシュウ酸による沈殿生成の実験を行った。

2.4 元素濃度測定法

Cs 及び Na の濃度測定は炎光光度法で、Rb の濃度測定は原子吸光法で行った。分析機器は、日本ジャーナルアッシュ社製原子吸光/炎光共用分光分析装置を使用した。また、それ以外の元素は、プラズマ発光分析法により定量し、測定にはセイコー電子工業社製のシーケンシャル型 SPS-1200 VR 分析装置を使用した。炎光、吸光及び発光分析において使用した波長を Table 1 に示す。なお、 $Np-237$ の濃度測定は、ORTEC 社製のピュア Ge 同軸半導体検出器で 29.5 keV の γ 線を計測して行った。

3. 結果と考察

3.1 模擬廃液中の組成による影響

3.1.1 シュウ酸濃度と各元素の沈殿挙動

(1) 15 成分模擬廃液系

15 成分模擬廃液を使用して、シュウ酸濃度を 0.3 ~ 1.25 M の範囲で変化させた場合の各元素の液中の残留率を Table 2 に示す。これより、著者らの先の報告¹⁾のようにシュウ酸 1.0 M 添加することにより超ウラン元素及び希土類元素の代表として使用した Nd を 98% 以上沈殿させることができるが、新たにそれと同時に Sr も 90% 以上沈殿することがわかった。また、Sr と同じアルカリ土類金属元素の Ba も同様であった。このことから、Cs は液中に 90% 以上残留するものの、超ウラン元素群を沈殿させて Sr-Cs 群を液側に残して分離することは難しいことがわかった。宮代の報告²⁾によれば、Sr、Nd - 1 M 硝酸溶液にシュウ酸水溶液を添加した実験では、Sr の液中残留率が 95% になっていることから多成分系になったことにより、Sr がさらに沈殿しやすくなったものと考えられる。Sr 及び Ba 以外に、Zr や Rh の沈殿が認められた。

Fig. 1 にシュウ酸濃度と主な元素の沈殿率の関係を示す。Nd を除いてシュウ酸濃度 0.25 M 付近から Sr、Ba、Zr 及び Rh が沈殿しはじめ、0.75 M 付近で沈殿率がほぼ一定になることがわかった。また、Zr 及び Rh は Sr や Ba と比較してシュウ酸濃度の増加による沈殿率の上昇が緩やかであり、それぞれの沈殿率が 65% 及び 35% でほぼ一定になることがわかった。さ

実験を行った。

2.3.3 ギ酸による脱硝の影響

100 ml フラスコに 15 成分模擬廃液を 25 ml 入れ、2.3 M ギ酸を [ギ酸] / [硝酸] = 0.2 ~ 2.0 の範囲で所定量加えた。上記の加熱実験と同様にして 2.5 時間脱硝させたのち、溶液をろ過してろ液について各元素濃度を定量した。また、ろ液の酸濃度は 0.1 M 水酸化ナトリウム溶液で滴定して求めた。得られたろ液についてシュウ酸による沈殿生成の実験を行った。

2.4 元素濃度測定法

Cs 及び Na の濃度測定は炎光光度法で、Rb の濃度測定は原子吸光法で行った。分析機器は、日本ジャーナルアッシュ社製原子吸光/炎光共用分光分析装置を使用した。また、それ以外の元素は、プラズマ発光分析法により定量し、測定にはセイコー電子工業社製のシーケンシャル型 SPS-1200 VR 分析装置を使用した。炎光、吸光及び発光分析において使用した波長を Table 1 に示す。なお、 $Np-237$ の濃度測定は、ORTEC 社製のピュア Ge 同軸半導体検出器で 29.5 keV の γ 線を計測して行った。

3. 結果と考察

3.1 模擬廃液中の組成による影響

3.1.1 シュウ酸濃度と各元素の沈殿挙動

(1) 15 成分模擬廃液系

15 成分模擬廃液を使用して、シュウ酸濃度を 0.3 ~ 1.25 M の範囲で変化させた場合の各元素の液中の残留率を Table 2 に示す。これより、著者らの先の報告¹⁾のようにシュウ酸 1.0 M 添加することにより超ウラン元素及び希土類元素の代表として使用した Nd を 98% 以上沈殿させることができるが、新たにそれと同時に Sr も 90% 以上沈殿することがわかった。また、Sr と同じアルカリ土類金属元素の Ba も同様であった。このことから、Cs は液中に 90% 以上残留するものの、超ウラン元素群を沈殿させて Sr-Cs 群を液側に残して分離することは難しいことがわかった。宮代の報告によれば、Sr、Nd-1 M 硝酸溶液にシュウ酸水溶液を添加した実験では、Sr の液中残留率が 95% になっていることから多成分系になったことにより、Sr がさらに沈殿しやすくなったものと考えられる。Sr 及び Ba 以外に、Zr や Rh の沈殿が認められた。

Fig. 1 にシュウ酸濃度と主な元素の沈殿率の関係を示す。Nd を除いてシュウ酸濃度 0.25 M 付近から Sr、Ba、Zr 及び Rh が沈殿しはじめ、0.75 M 付近で沈殿率がほぼ一定になることがわかった。また、Zr 及び Rh は Sr や Ba と比較してシュウ酸濃度の増加による沈殿率の上昇が緩やかであり、それぞれの沈殿率が 65% 及び 35% でほぼ一定になることがわかった。さ

らに、NdについてはSr及びBaの沈殿率がほぼ一定となるシュウ酸濃度0.4M付近から沈殿し始めることがわかった。

群分離法の開発研究では、現在高レベル廃液中の元素を4群に分離するプロセスの開発を目指しているため、超ウラン元素群の分離ではSrやCs等の他の群に属する元素が超ウラン元素群に出来るだけ混入することがないようにすることが必要であり、特にSr及びCsは放射エネルギーも多く、発熱していることから沈殿に移る割合を低く抑えることがろ過操作を容易にする上で重要である。

15成分模擬廃液によるシュウ酸沈殿では、Csの沈殿率は10%以内であるもののSrの沈殿率が90%以上にも達することから、Sr-Cs-Ndの3成分模擬廃液中でも同様の現象が見られるかどうかを実験することとした。

(2) 3成分模擬廃液系

Table 3に、3成分模擬廃液を使用してシュウ酸濃度を0.05~0.50Mの範囲で変化させた場合の各元素の液中残留率を示す。これより、Ndが99%以上沈殿する条件、すなわちシュウ酸0.5Mを添加したときSr及びCsは99%以上液側に残っていることがわかった。このことから、15成分模擬廃液中でSrが沈殿するのは単なるシュウ酸ストロンチウムの溶解度やシュウ酸ネオジムとの共沈によるものではなく、Nd及びCs以外の影響によるものと考えられる。¹⁾

Fig. 2にNd及びSrのシュウ酸濃度と沈殿率の関係を示す。これらは著者らの先の報告と一致し、原点を通る直線が得られ、その傾きからNd濃度に対して見掛け上2倍のシュウ酸が使われていることがわかった。

(3) 12成分模擬廃液系

Srの沈殿に影響を与える元素成分を探るため、4群の1つであるTc-白金族元素群を除いた、つまりRu、Rh及びPdを除く12成分模擬廃液で実験を行った。結果をTable 4に示す。これから、白金族元素に無関係にSr及びBaが沈殿することがわかった。また、15成分の場合と比較すると、Na、Rb及びCsのアルカリ金属元素がより多く沈殿し、シュウ酸1.0M添加のときCsの沈殿率が約8%増加することがわかった。このため、白金族元素はアルカリ金属元素の沈殿を抑える効果があると思われる。いずれにしろ、Tc-白金族元素群を予め除去してもSrの沈殿を抑えることができないことがわかった。

また、Fig. 3にシュウ酸濃度と主な元素の沈殿率の関係を示す。これから、15成分模擬廃液と同じようにシュウ酸濃度0.25M付近から沈殿が始まり、Ndについては沈殿の開始時がわずかに早まることがわかった。いずれにしろこれらの結果から、白金族元素は沈殿する元素に特に大きな影響を与えないことがわかった。

(4) 10成分模擬廃液系

さらにSrの沈殿に影響を与える元素を調べるため、この12成分系からMo及びZrを除いた10成分模擬廃液で実験を行うことにした。その理由として、Moはシュウ酸錯体を形成するためシュウ酸沈殿に与える影響が大きいこと、ZrはSrとともに15成分系で沈殿すること、Mo、Zr及びTeは室温で放置しておいてもモリブデン酸ジルコニウム等の化合物を作り沈殿することから液組成に変化を与えると考えられることなどによる。³⁾ 10成分模擬廃液系での実験結果をTable 5に示す。これから、Ndの液中残留率が0.6%、つまり99.4%沈殿させるた

めのシュウ酸濃度は0.70Mとなることがわかった。このときのSr及びBaの液中残留率は90%以上であった。この結果より、Mo及び又はZrがアルカリ土類金属元素の沈殿に大きく関与していると認められる。また、アルカリ金属元素はほとんど沈殿せず、Fe、Cr及びNiなども数%沈殿するのみであった。従って、高レベル廃液からMo又はZrを取り除くことにより、シュウ酸によって超ウラン元素群をシュウ酸塩として沈殿させ、Sr-Cs群を液側に残すことのできる可能性が見出された。

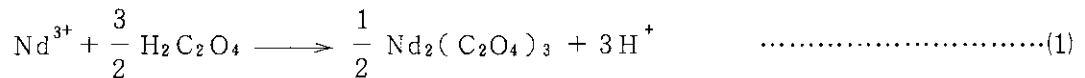
また、Fig.4にNd、Sr及びBaのシュウ酸濃度と沈殿率の関係を示す。Ndは、シュウ酸濃度0.04M、Sr及びBaは0.1M付近から沈殿し始めた。Ndの沈殿率はシュウ酸濃度0.5Mではほぼ一定となるが、Sr及びBaの沈殿率は0.5M以上でも漸次直線的に増加している。このことは、Sr及びBaの沈殿はシュウ酸ネオジムとの共沈によるものではないことを示している。

3.1.2 模擬廃液中の組成の違いによる主な元素の沈殿挙動

以上の結果から、Nd、Sr、Ba及びZrの各々の元素ごとに模擬廃液中の組成の違いによる沈殿の影響についてまとめたものをFig.5～Fig.9に示す。

(1) Ndの沈殿挙動

Fig.5に各模擬廃液系におけるシュウ酸濃度とNd沈殿率の関係を示す。この図において、液中の組成に関係なく直線の傾きは同じになることから、Ndはシュウ酸と一定の割合で結合していることがわかる。ここで理論上、Ndのシュウ酸ネオジムの生成する化学反応式は、



であり、シュウ酸のNdに対する当量は1.5であるが、直線の傾きから計算すると実際は2になっている。これは、シュウ酸ネオジムの生成によって生ずる水素イオン濃度の上昇によって上記反応式における反応の進行が抑制されることによるものと考えられる。また、Ndの最高沈殿率は、多成分系つまりシュウ酸を多く添加しなければならないものほど低くなっている。これは、主としてシュウ酸がMoなどの元素と強い錯体を作ることによって新たに生ずる水素イオン濃度の上昇によってシュウ酸ネオジムの溶解度が高くなることによると考えられる。さらに、模擬廃液中の元素成分が増すにつれて直線が右方向、つまりシュウ酸濃度の高い方向へ平行移動することがわかった。図から、それぞれのシュウ酸濃度差を求めると、B(10成分) - A(3成分) = 0.04M、C(12成分) - B(10成分) = 0.33M、D(15成分) - C(12成分) = 0.06Mとなる。それぞれの濃度差について、(B-A)はFe、Cr、Te等による影響が考えられる。また、(C-B)は明らかにMo及び又はZrの影響による。さらに、(D-C)は白金族元素の影響による。いずれにしても、Mo及び又はZrの存在によってシュウ酸の添加量が大きく増加すること、また、Ndすなわち超ウラン元素群の沈殿率が低くなることから、予めこれらの元素を取り除いてからシュウ酸沈殿を生成させることが望ましい。

(2) Srの沈殿挙動

Fig.6にSrの場合のシュウ酸濃度と沈殿率の関係を示す。10成分系と12成分系における違いから、Srの沈殿に及ぼすMo及び又はZrの影響は明らかである。つまり、シュウ酸濃

度 0.06M のとき Mo 及び Zr を含む場合、Sr が 90 % 以上沈殿するのに対して、これらが存在しない場合には 10 % 以下となっている。さらに、3 成分系 のときは沈殿は見られなかった。また、白金族元素による影響は認められなかった。これらの結果から、何らかの方法で廃液中の Mo 及び又は Zr の濃度を低くすれば Sr の沈殿率を低く抑えることが可能であろう。

(3) Ba の沈殿挙動

Ba の場合について Fig.7 に示す。この図から、Fig.6 に示した Sr と非常に良く沈殿挙動が一致していることがわかる。これは、Ba が Sr と同じアルカリ土類金属元素であることと思われる。

(4) Zr の沈殿挙動

Zr のシュウ酸濃度と沈殿率の関係を Fig.8 に示す。この図から、白金族元素による影響は認められない。また、シュウ酸濃度 0.6 M 以上で沈殿率の上昇は鈍くなるが、この原因としては生成する沈殿物の溶解度によるものか、あるいは複塩の生成によって沈殿が起るとすれば、その相手元素の量が不足することによって Zr がそれ以上沈殿しなくなることによるものか明らかでない。

3.2 加熱によるシュウ酸沈殿への影響

これまでの実験において、Mo 及び又は Zr の存在が Sr の沈殿率に大きく影響を与えることが明らかになったが、久保田らの報告³⁾によると 15 成分模擬廃液を単に加熱した場合でも、Mo、Zr 等が沈殿する。このことは、実際の高レベル廃液においてこれらの元素がすでに高レベル廃液貯蔵タンク内で沈殿しており、超ウラン元素をシュウ酸で沈殿分離する時の高レベル廃液の組成は、これまで実験に使用した 15 成分模擬廃液のそれとは異なっていると考えられる。このため、15 成分模擬廃液を加熱し沈殿物をろ別した後の溶液についてシュウ酸による沈殿生成の実験を行った。加熱後及びシュウ酸沈殿後における各元素の液中残留率を Table 6 に示す。加熱後の Mo 及び Zr の残留率はそれぞれ 22 % 及び 57 % で、その沈殿比率は Mo/Zr = 1.8 であった。また、この他に Te 及び Rh が沈殿したが、Nd 及び Sr は沈殿せず液中に残留した。

Fig.9 には、沈殿する主な元素についてシュウ酸濃度と沈殿率の関係を示す。この図から、シュウ酸濃度 0.8 M のとき Nd は 96 % 沈殿するが、それと同時に Sr も 74 % 沈殿していることがわかった。加熱してろ別後の溶液中の Mo 及び Zr の濃度は、初期濃度と比較してそれぞれ $\frac{1}{5}$ 及び $\frac{3}{5}$ になっているにもかかわらず Sr の沈殿率は、Fig.1 に示すように加熱をしない場合の 15 成分模擬廃液系での値の $\frac{4}{5}$ 程度に減少したにすぎなかった。Ba についても同様の結果が得られた。他に、加熱をしない場合の 15 成分系での実験結果と比較して特徴的なことは、Nd はより低い濃度のシュウ酸溶液から沈殿が始まっており、これは加熱により Mo や Zr が沈殿として除かれたことによるものと考えられる。Zr は、シュウ酸濃度が 0.1 M でも沈殿しており、Sr や Ba の沈殿し始めるシュウ酸濃度よりも低い値となっている。また、Rh はシュウ酸濃度 0.7 M までは沈殿率が約 5 % と低く、加熱しない場合の結果と大きく異なっている。これらの原因については、明らかでない。

3.3 脱硝によるシュウ酸沈殿への影響

3.3.1 脱硝条件の違いによる各元素の沈殿挙動

Srの沈殿を抑えるためにはMo及び又はZrを十分に除去することが有効であるため、ギ酸を15成分模擬廃液に添加し、脱硝することによってこれらの元素を沈殿物として除去したのちシュウ酸沈殿を生成させる実験を行った。

まず初めに、脱硝条件の違いによるMo及びZrの沈殿率を明らかにするため、硝酸濃度に対するギ酸濃度比を0.2から2.0まで変化させて脱硝した時の各元素の液中の残留率を調べた。その結果をTable 7及びFig.10に示す。また、Fig.11に脱硝後の酸濃度の変化を示す。Fig.10からは、 $[\text{ギ酸}]/[\text{硝酸}]$ が0.6以上でZr及びTeの沈殿率が急激に増加することがわかった。これに対してMoの沈殿率の増加は緩やかであり、単なるモリブデン殿ジルコニウムの生成による沈殿率の増加として説明できないことがわかった。Zrの沈殿率がほぼ100%に達するのは、 $[\text{ギ酸}]/[\text{硝酸}]$ が1.5付近であり、この条件ではNd及びSrはほぼ全量が液中に残留していることがわかった。このため、 $[\text{ギ酸}]/[\text{硝酸}] = 1.5$ の条件で脱硝を行ってシュウ酸沈殿を行うことにした。

3.3.2 シュウ酸濃度と各元素の沈殿挙動

$[\text{ギ酸}]/[\text{硝酸}] = 1.5$ の条件で15成分模擬廃液を脱硝したのち沈殿物をろ別し、ろ液にシュウ酸を添加して沈殿を生成させた時のシュウ酸濃度と各元素の液中残留率との関係を調べた。その結果をTable 8に示す。これから、シュウ酸濃度を0.4Mとした場合、Ndの液中残留率は0.2%以下にすることができるのに対して、Srを90%、Csは98%液中に残留できることがわかった。従って先に述べたように、脱硝によって高レベル廃液からMo、Zr及びTeを取り除くことによってSrの沈殿率を低く抑えることができることがわかった。

Fig.12には、Nd、Sr及びCsのシュウ酸濃度と沈殿率の関係を示す。Ndについては、原点を通る直線となり、Fig.5に示す3成分系の場合とよく一致することがわかった。なお、10成分系の場合、Fig.5に示すようにMo及びZrがなかったにもかかわらず原点を通らなかったが、これはTeの存在による影響ではないと思われる。SrについてはFig.6の10成分系の場合と比較すると、脱硝によってMo及びZrに加えてTeが除かれているため、錯イオン形成に使われるシュウ酸が必要なくなり、原点を通る直線となっている。

3.3.3 アスコルビン酸による影響

これらの結果より、SrやZr等の不純物元素の混入割合の少ない超ウラン元素群を得るためには、高レベル廃液を脱硝した後にシュウ酸を添加することが有効であることがわかった。ところで、著者らは先の研究¹⁾でアスコルビン酸共存下で高レベル廃液にシュウ酸を添加することにより、Npの5価を4価に還元した状態で効率よく沈殿として分離できることを明らかにした。そこでの実験はすべて2M硝酸の高レベル廃液からの沈殿生成であり、脱硝後の溶液については未検討であった。このため、脱硝後の溶液にアスコルビン酸を加え、更にシュウ酸を添加した場合のNp-237を含む各元素の沈殿挙動について研究した。実験は、 $[\text{ギ酸}]/[\text{硝酸}] = 1.5$ で

脱硝を2.5時間行ったのち、沈殿をろ別した。ろ液についてアスコルビン酸濃度を所定濃度に調整したのち、シュウ酸を0.4M添加した。得られた結果をTable 9及びFig.13に示す。シュウ酸のみの場合、Npの残留率は模擬廃液原液中元素量の18%であるが、アスコルビン酸が 3.61×10^{-2} M共存しているときは0.3%以下であった。なお、アスコルビン酸添加によるNd, Sr及びCsの沈殿挙動への影響は、ほとんど認められなかった。このことから、Np-237を含む超ウラン元素群をSrやCsの混入割合を少なくして分離するためには、高レベル廃液の脱硝後にアスコルビン酸共存下でシュウ酸を添加することが有効であることがわかった。この場合、Fig.13に示すようにPdの沈殿率はアスコルビン酸濃度によって大きく影響されることから、Npの5価を4価に還元するのに必要とするアスコルビン酸の量以上にいたずらにその量を増すことは限らずしも適当でないことがわかった。

なお、アスコルビン酸の濃度が増すことによりPdの沈殿率が増加することを利用し、高レベル廃液から超ウラン元素群と一緒に資源的価値の高い白金族元素の一つであるPdを沈殿として分離できる可能性があることがわかった。高レベル廃液の脱硝後に沈殿をろ別し、ろ液にアスコルビン酸のみを添加することでPdを選択的に沈殿として分離できるかどうかを実験した結果では、アスコルビン酸濃度 4.76×10^{-2} MのときPdの沈殿率が44%、 5.88×10^{-2} Mのとき75%となった。シュウ酸と同時に添加した場合に比べて沈殿率は低いがPdを選択的に分離できる方法として注目されよう。

4. ま と め

シュウ酸沈殿法によって高レベル廃液から超ウラン元素を分離する方法において、高レベル廃液に含まれている主に超ウラン元素以外の元素の沈殿挙動を明らかにするため、模擬廃液を使用して実験した。

その結果、3価の超ウラン元素及び希土類元素の代表として使用したNdを定量的に沈殿させるため、模擬廃液に添加するシュウ酸の量を増加させると、それに伴ってSr及びBaのアルカリ土類金属元素、それにZr及びRhの一部が沈殿することがわかった。ここで、沈殿のろ過時における発熱等から問題となるSrは、90%以上が沈殿してしまうことがわかった。この原因としては、模擬廃液中の元素成分を減らした実験から、Mo及び又はZrの影響によるものであることがわかった。

15成分模擬廃液を加熱するとMo, Zr及びTeの一部が沈殿することから、加熱処理を行って沈殿をろ別した後、ろ液についてシュウ酸沈殿を行った結果、Srの沈殿率は90%から75%まで低下した。Srの沈殿率をさらに低くするためには、MoやZrを予め廃液から除去することが有効であると考えられたため、脱硝によってこれらの元素を沈殿させることを試みた。その結果、 $[\text{ギ酸}] / [\text{硝酸}] = 1.5$ の条件で脱硝すれば、超ウラン元素群及びSr-Cs群を沈殿させることなく、Mo, Zr及びTeを沈殿させることができた。脱硝後の溶液をろ過し、ろ液にシュウ酸を添加したところ、Sr及びCsの沈殿率をそれぞれ10%及び2%以内に抑えることができた。これらのことから、ギ酸によって高レベル廃液を脱硝した後、シュウ酸沈殿を行う方法が有

脱硝を2.5時間行ったのち、沈殿をろ別した。ろ液についてアスコルビン酸濃度を所定濃度に調整したのち、シュウ酸を0.4M添加した。得られた結果をTable 9及びFig.13に示す。シュウ酸のみの場合、Npの残留率は模擬廃液原液中元素量の18%であるが、アスコルビン酸が 3.61×10^{-2} M共存しているときは0.3%以下であった。なお、アスコルビン酸添加によるNd, Sr及びCsの沈殿挙動への影響は、ほとんど認められなかった。このことから、Np-237を含む超ウラン元素群をSrやCsの混入割合を少なくして分離するためには、高レベル廃液の脱硝後にアスコルビン酸共存下でシュウ酸を添加することが有効であることがわかった。この場合、Fig.13に示すようにPdの沈殿率はアスコルビン酸濃度によって大きく影響されることから、Npの5価を4価に還元するのに必要とするアスコルビン酸の量以上にいたずらにその量を増すことは限らずしも適当でないことがわかった。

なお、アスコルビン酸の濃度が増すことによりPdの沈殿率が増加することを利用し、高レベル廃液から超ウラン元素群と一緒に資源的価値の高い白金族元素の一つであるPdを沈殿として分離できる可能性があることがわかった。高レベル廃液の脱硝後に沈殿をろ別し、ろ液にアスコルビン酸のみを添加することでPdを選択的に沈殿として分離できるかどうかを実験した結果では、アスコルビン酸濃度 4.76×10^{-2} MのときPdの沈殿率が44%、 5.88×10^{-2} Mのとき75%となった。シュウ酸と同時に添加した場合に比べて沈殿率は低いがPdを選択的に分離できる方法として注目されよう。

4. ま と め

シュウ酸沈殿法によって高レベル廃液から超ウラン元素を分離する方法において、高レベル廃液に含まれている主に超ウラン元素以外の元素の沈殿挙動を明らかにするため、模擬廃液を使用して実験した。

その結果、3価の超ウラン元素及び希土類元素の代表として使用したNdを定量的に沈殿させるため、模擬廃液に添加するシュウ酸の量を増加させると、それに伴ってSr及びBaのアルカリ土類金属元素、それにZr及びRhの一部が沈殿することがわかった。ここで、沈殿のろ過時における発熱等から問題となるSrは、90%以上が沈殿してしまうことがわかった。この原因としては、模擬廃液中の元素成分を減らした実験から、Mo及び又はZrの影響によるものであることがわかった。

15成分模擬廃液を加熱するとMo, Zr及びTeの一部が沈殿することから、加熱処理を行って沈殿をろ別した後、ろ液についてシュウ酸沈殿を行った結果、Srの沈殿率は90%から75%まで低下した。Srの沈殿率をさらに低くするためには、MoやZrを予め廃液から除去することが有効であると考えられたため、脱硝によってこれらの元素を沈殿させることを試みた。その結果、 $[\text{ギ酸}]/[\text{硝酸}] = 1.5$ の条件で脱硝すれば、超ウラン元素群及びSr-Cs群を沈殿させることなく、Mo, Zr及びTeを沈殿させることができた。脱硝後の溶液をろ過し、ろ液にシュウ酸を添加したところ、Sr及びCsの沈殿率をそれぞれ10%及び2%以内に抑えることができた。これらのことから、ギ酸によって高レベル廃液を脱硝した後、シュウ酸沈殿を行う方法が有

効であることがわかった。

さらに、Npの沈殿率を高めるためアスコルビン酸を共存させた場合、Pdを除きほとんどの元素にアスコルビン酸添加による影響は認められなかった。

今後は、シュウ酸塩沈殿物の溶解実験及び超ウラン元素群の精製実験を進めるとともに、シュウ酸沈殿法を超ウラン元素群の分離に採用した場合のTc-白金族元素群及びCs-Sr群の分離に及ぼす影響を評価するための実験を行う予定である。

参 考 文 献

- 1) 小林勉, 森田泰治, 久保田益充; "群分離法の開発: シュウ酸による超ウラン元素の沈殿分離法", JAERI-M 88-026 (1988)
- 2) 宮代一, 久保田益充; "群分離法の開発: シュウ酸沈殿法の基本的検討", JAERI-M 86-014 (1986)
- 3) M. Kubota, T. Fukase; "Formation of Precipitate in High-Level Waste from Nuclear Fuel Processing", J. Nucl. Sci. Tech., 17, 783-780 (1980)
- 4) 田中誠之, 飯田芳男; "基礎化学選書7 機器分析 (改訂版)", 裳華房, 東京 (1984)
- 5) 馬場恒孝, 富樫喜博; "高レベル放射性廃液の分析 (I) - ICP発光分光分析法による模擬廃液の分析 -", JAERI-M 88-122 (1988)
- 6) C.W. Forsberg; "Separation of americium, curium, and trivalent lanthanides from high level wastes by oxalate precipitation: Experiments with synthetic waste solutions", Nucl. Tech., 49, 243-252 (1980)
- 7) G.M. Borgonovi; "Dynamic process model of a plutonium oxalate precipitater", Nucl. Tech., 49, 214-222 (1980)
- 8) 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)

効であることがわかった。

さらに、Npの沈殿率を高めるためアスコルビン酸を共存させた場合、Pdを除きほとんどの元素にアスコルビン酸添加による影響は認められなかった。

今後は、シュウ酸塩沈殿物の溶解実験及び超ウラン元素群の精製実験を進めるとともに、シュウ酸沈殿法を超ウラン元素群の分離に採用した場合のTc-白金族元素群及びCs-Sr群の分離に及ぼす影響を評価するための実験を行う予定である。

参 考 文 献

- 1) 小林勉, 森田泰治, 久保田益充; "群分離法の開発: シュウ酸による超ウラン元素の沈殿分離法", JAERI-M 88-026 (1988)
- 2) 宮代一, 久保田益充; "群分離法の開発: シュウ酸沈殿法の基本的検討", JAERI-M 86-014 (1986)
- 3) M. Kubota, T. Fukase; "Formation of Precipitate in High-Level Waste from Nuclear Fuel Processing", J. Nucl. Sci. Tech., 17, 783-780 (1980)
- 4) 田中誠之, 飯田芳男; "基礎化学選書7 機器分析 (改訂版)", 裳華房, 東京 (1984)
- 5) 馬場恒孝, 富樫喜博; "高レベル放射性廃液の分析 (I) - ICP発光分光分析法による模擬廃液の分析 -", JAERI-M 88-122 (1988)
- 6) C.W. Forsberg; "Separation of americium, curium, and trivalent lanthanides from high level wastes by oxalate precipitation: Experiments with synthetic waste solutions", Nucl. Tech., 49, 243-252 (1980)
- 7) G.M. Borgonovi; "Dynamic process model of a plutonium oxalate precipitater", Nucl. Tech., 49, 214-222 (1980)
- 8) 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)

Table 1 Chemical composition of the simulated liquid waste and analytical method

Component	Concentration (mol/l)	Reagent	Method*	Wave length (nm)
Nd	0.127	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ICP	401.225
Na	0.076	NaNO_3	FAE	589.0
Rb	0.0074	RbNO_3	AAS	780.0
Cs	0.0371	CsNO_3	FAE	851.2
Sr	0.0165	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	ICP	407.771
Ba	0.0207	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	ICP	455.403
Cr	0.0091	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ICP	267.716
Fe	0.038	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ICP	259.940
Ni	0.0060	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	ICP	231.604
Zr	0.069	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ICP	343.823
Mo	0.069	$(\text{NH}_4)_8\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	ICP	202.030
Te	0.0068	$\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	ICP	214.281
Ru	0.034	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	ICP	240.272
Rh	0.0080	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	ICP	343.489
Pd	0.018	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	ICP	340.458

* ICP: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

FAE: Flame Photometry

AAS: Atomic Absorption Spectrophotometry

Table 2 Percentage of each element remaining in the filtrate after adding oxalic acid into the 15 components simulated liquid waste

mol/l	H ₂ C ₂ O ₄ (M)										
	0.30	0.40	0.45	0.50	0.60	0.70	0.80	1.00	1.25		
Nd 0.127	99.9	99.8	97.6	68.5	38.1	14.2	8.43	2.46	1.29		
Na 0.076	99.9	100.0	100.0	99.9	97.2	92.8	97.4	95.2	92.3		
Rb 0.0074	99.9	100.9	100.9	99.4	98.7	96.4	95.5	95.1	95.0		
CS 0.0371	99.5	100.0	97.4	96.9	98.0	95.9	95.9	92.3	89.1		
Sr 0.0165	96.5	59.3	24.1	13.3	11.5	8.92	8.01	8.07	7.84		
Ba 0.0207	99.9	38.9	4.04	3.40	4.06	3.14	3.05	2.94	3.04		
Cr 0.0091	98.1	101.1	99.2	99.0	98.7	96.2	96.0	95.5	92.0		
Fe 0.038	99.9	97.3	98.9	98.6	98.9	94.5	94.6	94.7	93.2		
Ni 0.0060	99.9	100.0	99.1	98.9	98.6	95.7	95.2	94.4	90.6		
Zr 0.069	90.3	72.5	62.0	54.7	44.2	36.4	36.0	35.9	38.5		
Mo 0.069	99.3	99.0	96.3	94.7	96.8	97.5	95.8	94.3	92.3		
Te 0.0068	97.6	96.3	96.0	95.7	95.1	94.5	96.9	90.8	93.2		
Ru 0.034	99.6	97.9	99.5	99.0	99.8	94.2	94.5	94.8	91.6		
Rh 0.0080	99.3	87.6	79.8	74.3	72.0	62.7	65.1	66.0	65.1		
Pd 0.018	98.4	99.9	99.9	99.0	98.5	96.2	96.2	96.3	94.6		

Temperature: 25° C, Elapsed time: 30 min.

Table 3 Percentage of each element remaining in the filtrate after adding oxalic acid into the 3 components simulated liquid waste

mol/l	H ₂ C ₂ O ₄ (M)					
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.40
Nd 0.127	80.9	53.4	33.9	15.1	3.87	1.07
Cs 0.0371	99.9	100.2	99.9	99.9	99.9	99.9
Sr 0.0165	99.2	99.6	99.7	99.5	99.3	99.7
						0.50
						0.64
						99.9
						99.6

Temperature: 25° C, Elapsed time: 30min.

Table 4 Percentage of each element remaining in the filtrate after adding oxalic acid into the 12 components simulated liquid waste

mol/l	H ₂ C ₂ O ₄ (M)											
	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	1.00	1.25	
Nd 0.127	99.2	97.6	94.5	94.0	90.4	48.7	22.1	11.4	7.43	2.28	2.03	
Na 0.076	96.8	96.3	96.3	96.0	96.3	95.6	94.8	92.0	92.9	88.5	92.5	
Rb 0.0074	96.8	94.0	94.0	95.5	96.0	96.0	95.6	94.7	94.8	91.3	89.3	
Cs 0.0371	89.8	89.8	90.2	90.0	90.8	91.6	91.3	90.0	88.7	84.4	81.3	
Sr 0.0165	99.9	96.6	91.0	69.2	52.0	14.3	7.45	6.51	6.02	4.92	5.56	
Ba 0.0207	99.9	97.7	92.9	60.4	29.1	5.40	2.30	2.09	2.14	1.92	1.86	
Cr 0.0091	94.2	92.2	97.4	92.0	91.9	94.9	92.8	93.2	91.6	88.1	89.9	
Fe 0.038	99.9	94.5	97.4	96.0	96.9	97.0	97.4	97.0	97.9	91.4	91.7	
Ni 0.0060	99.9	93.9	97.0	95.1	96.5	94.8	95.6	95.0	93.8	94.5	90.4	
Zr 0.069	95.7	97.6	94.3	77.9	70.3	55.7	41.9	38.0	37.4	35.0	38.6	
Mo 0.069	95.2	96.8	98.0	98.0	98.8	97.6	93.4	95.0	95.0	94.4	96.3	
Te 0.0068	98.6	98.5	98.5	98.9	99.0	99.2	98.5	97.3	97.3	95.4	96.2	

Temperature: 25° C, Elapsed time: 30min.

Table 5 Percentage of each element remaining in the filtrate after adding oxalic acid into the 10 components simulated liquid waste

mol/l	H ₂ C ₂ O ₄									
	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80
Nd 0.127	74.3	48.8	29.7	14.8	7.25	2.50	1.36	0.91	0.58	0.60
Na 0.076	98.8	99.5	100.6	100.1	100.6	100.2	98.4	98.8	101.6	97.6
Rb 0.0074	99.9	100.0	101.9	100.3	100.0	98.1	100.0	100.0	99.0	99.5
Cs 0.0371	99.6	99.5	98.0	99.0	97.5	97.1	99.9	99.9	99.9	99.6
Sr 0.0165	99.9	99.8	101.9	97.8	94.8	92.6	93.5	89.5	90.3	87.2
Ba 0.0207	99.9	97.6	102.4	98.5	96.1	95.1	97.0	94.2	93.4	90.8
Cr 0.0091	99.9	99.9	101.5	99.9	101.4	99.4	101.7	100.7	100.1	96.5
Fe 0.038	101.5	100.0	100.9	99.8	100.0	98.4	98.0	99.3	97.6	94.5
Ni 0.0060	99.9	100.0	100.6	100.0	101.6	98.0	98.5	99.3	96.6	94.2
Ie 0.0068	99.9	99.9	100.0	99.9	98.0	98.0	100.0	98.7	98.4	97.3

Temperature: 25° C, Elapsed time: 30min.

Table 6 Percentage of each element remaining in the filtrate after adding oxalic acid into the solution prepared by heating the 15 components simulated liquid waste

mol/l	After heating	H ₂ C ₂ O ₄ (M)										
		0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	3.78		
Nd 0.127	99.1	100.9	100.9	69.3	37.1	15.1	8.93	5.51	3.78			
Na 0.076	98.9	99.9	98.9	99.1	101.3	101.1	98.4	98.3	96.8			
Rb 0.0074	99.6	97.3	97.2	97.0	96.5	96.5	94.8	95.6	94.7			
Cs 0.0371	97.1	98.6	97.5	97.1	94.6	92.0	90.9	88.4	86.2			
Sr 0.0165	99.1	101.3	100.0	71.6	58.5	48.3	38.7	33.0	25.6			
Ba 0.0207	95.9	95.1	95.0	52.2	39.5	32.9	27.0	22.4	17.8			
Cr 0.0091	99.6	100.5	99.2	101.5	100.7	100.0	101.3	98.9	97.3			
Fe 0.038	99.5	98.8	98.9	99.4	100.4	100.1	98.6	93.8	93.0			
Ni 0.0060	101.7	101.3	101.5	101.6	101.2	101.2	100.3	97.0	96.4			
Zr 0.069	57.1	42.0	35.5	32.0	25.2	22.1	20.0	19.1	17.2			
Mo 0.069	21.9	20.8	20.6	20.2	20.6	20.9	20.3	20.4	19.4			
Te 0.0068	78.5	70.8	68.5	68.3	69.2	68.1	68.0	67.8	66.3			
Ru 0.034	100.6	100.6	100.2	100.9	100.8	101.0	101.1	98.6	97.4			
Rh 0.0080	76.7	70.0	72.3	71.7	72.2	72.5	72.4	71.8	67.3			
Pd 0.018	101.5	101.7	101.1	101.1	101.2	101.3	101.5	97.4	98.2			

Table 7 Percentage of each element remaining in the filtrate after denitration of the 15 components liquid waste for 2.5 hrs

mol/l	[HCOOH] / [HNO ₃]														
	0.	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.5	1.6	1.8	2.0			
Nd 0.127	99.1	101.0	100.8	102.6	101.1	105.0	98.7	100.2	102.3	95.5	97.5	94.5			
Na 0.076	98.9	102.4	98.4	102.4	100.8	98.8	99.2	100.2	100.2	99.2	100.2	101.6			
Rb 0.0074	99.6	100.6	100.3	99.7	100.3	100.2	101.0	98.3	98.3	98.3	96.4	93.6			
Cs 0.0371	97.1	101.4	99.9	100.7	100.7	100.7	100.7	100.7	101.3	99.3	99.4	95.4			
Sr 0.0165	99.1	102.1	101.0	103.1	103.0	101.5	103.9	104.6	103.3	98.9	96.5	92.2			
Ba 0.0207	95.9	101.7	101.8	100.2	103.6	101.4	102.4	102.4	101.4	98.3	96.5	92.9			
Cr 0.0091	99.6	103.4	103.1	103.1	102.8	103.5	103.5	103.2	104.4	97.8	84.5	66.5			
Fe 0.038	99.5	103.3	101.8	99.3	101.3	99.6	100.7	97.8	96.6	88.2	64.7	43.9			
Ni 0.0060	101.7	101.6	102.0	101.3	102.4	100.5	102.1	100.3	104.8	99.4	97.3	93.9			
Zr 0.069	57.1	61.8	59.6	55.0	35.3	4.01	1.63	0.22	0.10	0.01	0.15	0.12			
Mo 0.069	21.9	30.0	24.1	20.9	22.2	8.48	10.0	6.43	5.54	3.75	1.11	0.97			
Te 0.0068	78.5	83.6	78.4	60.5	19.6	0.77	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	0.05			
Ru 0.034	100.6	102.3	104.1	104.1	103.1	98.7	98.5	93.0	93.5	83.0	68.8	56.3			
Rh 0.0080	76.7	89.5	88.3	91.4	83.3	77.5	79.1	79.1	81.0	70.9	69.3	53.4			
Pd 0.018	101.5	101.5	102.2	101.1	102.6	102.8	103.5	103.1	104.1	101.2	97.8	36.6			

Table 8 Percentage of each element remaining in the filtrate after adding oxalic acid into the solution prepared by denitrating the 15 components simulated liquid waste

mol/l	A. D. *		H 2 C 2 O 4 (M)						
	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0			
Nd 0.127	99.3	58.2	10.0	0.18	0.14	0.19	0.12		
Na 0.076	99.5	100.0	100.0	100.0	99.5	99.5	98.5		
Rb 0.0074	100.0	100.0	100.7	98.6	97.1	95.7	94.3		
Cs 0.0371	99.5	100.0	100.0	98.0	94.9	93.9	92.3		
Sr 0.0165	100.9	101.1	94.6	89.9	84.1	80.3	75.4		
Ba 0.0207	100.5	99.3	95.0	94.0	90.5	80.4	76.2		
Cr 0.091	87.7	91.1	89.6	88.3	87.8	85.2	80.6		
Fe 0.038	94.4	96.2	94.6	93.1	92.8	92.2	92.1		
Ni 0.0060	97.0	101.0	98.3	94.8	91.6	88.4	85.0		
Zr 0.069	0.46	0.38	0.36	0.25	0.18	0.24	0.16		
Hf 0.069	4.34	4.08	3.48	3.51	3.68	3.65	3.57		
Te 0.0068	0.71	0.57	0.71	0.86	0.10	0.43	0.86		
Ru 0.034	85.3	83.5	82.5	82.5	82.7	81.3	80.4		
Rh 0.0080	78.5	82.3	82.5	83.1	82.8	81.3	80.7		
Pd 0.018	95.1	101.8	99.3	99.9	96.7	96.6	95.3		

15 components, [HCOOH]/[HNO₃] = 1.5, Denitrated time: 2.5 hr
 Condition of oxalated precipitation; Temperature: 25°C,

Elapsed time: 30 min

*) After denitration

Table 9 Percentage of each element remaining in the filtrate after adding oxalic acid under the coexistence of ascorbic acid

mol/l	[C ₆ H ₈ O ₆] X 10 ² (M)									
	A.D.	*	0.	0.62	1.23	2.44	3.61	4.76	5.88	
Nd 0.127	99.0		0.18	0.20	0.27	0.26	0.28	0.28	0.28	0.13
Na 0.076	101.9		100.0	101.3	100.0	102.5	98.7	99.7	99.7	98.7
Rb 0.0074	100.0		98.6	96.5	97.1	96.5	96.2	97.7	97.7	95.3
Cs 0.0371	98.0		98.0	92.3	93.0	92.8	90.0	93.0	93.0	88.5
Sr 0.0165	98.4		89.9	88.5	91.5	85.0	87.6	86.0	86.0	85.6
Ba 0.0207	96.5		94.0	92.6	96.0	90.4	89.6	90.3	89.3	89.5
Cr 0.0091	96.9		88.3	97.1	99.0	97.1	95.5	95.8	95.8	96.2
Ni 0.0060	97.5		94.8	94.2	97.6	95.1	93.6	93.5	93.5	93.6
Fe 0.0038	90.4		93.1	87.7	90.7	88.9	87.4	87.2	87.2	86.4
Zr 0.069	0.30		0.25	0.10	0.53	0.81	0.10	0.52	0.52	0.19
Hf 0.069	6.14		3.51	5.22	5.58	5.28	5.23	5.22	5.22	5.33
Te 0.0068	0.01		0.86	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Ru 0.034	78.7		82.5	79.8	81.9	80.2	78.8	79.3	79.3	78.6
Rh 0.0080	76.2		83.1	76.1	77.3	75.2	73.8	73.8	73.8	73.0
Pd 0.018	101.8		99.9	102.6	104.6	64.0	28.7	0.55	0.55	1.27
ND 0.0001	94.0		18.2	4.28	3.49	0.58	0.28	0.27	0.27	0.32

15 components, [HCOOH]/[HNO₃] = 1.5, Denitratrd time: 2.5 hr
 Condition of oxalated precipitation; Temperature: 25 °C,

H₂C₂O₄: 0.4 M, Elapsed time: 15 min

*) After denitration

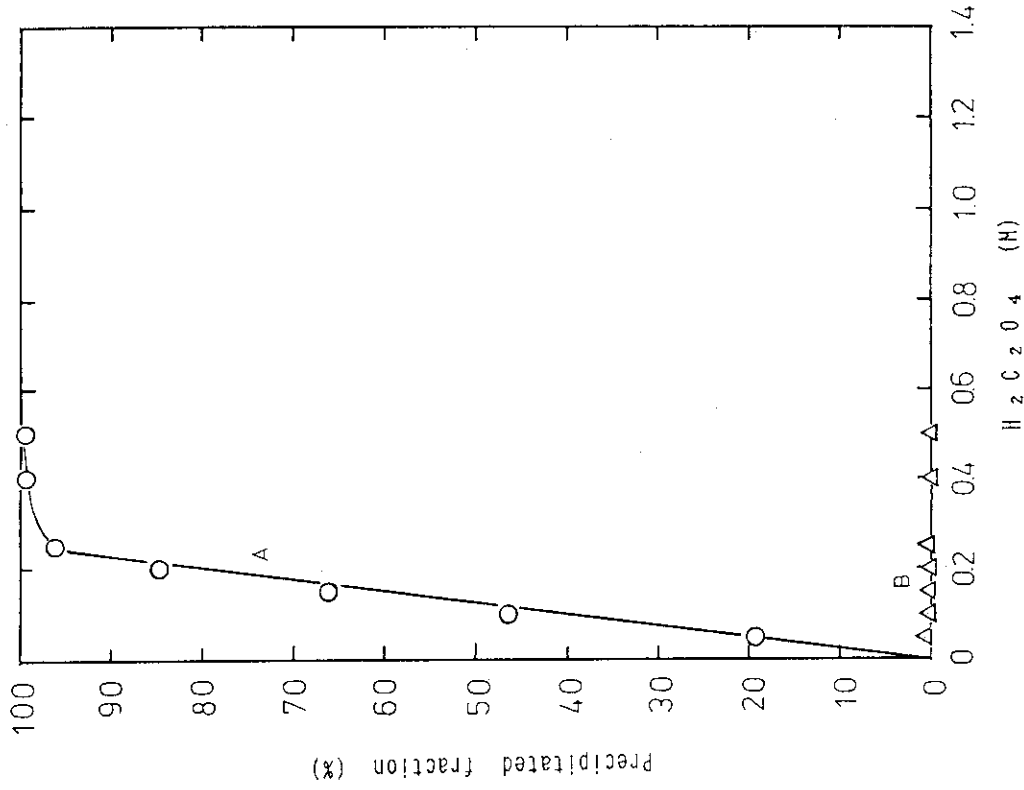


Fig. 2 Effect of $H_2C_2O_4$ concentration on the precipitation of main elements 3 components, Temperature 25°C, Elapsed time 30 min A) Nd, B) Sr

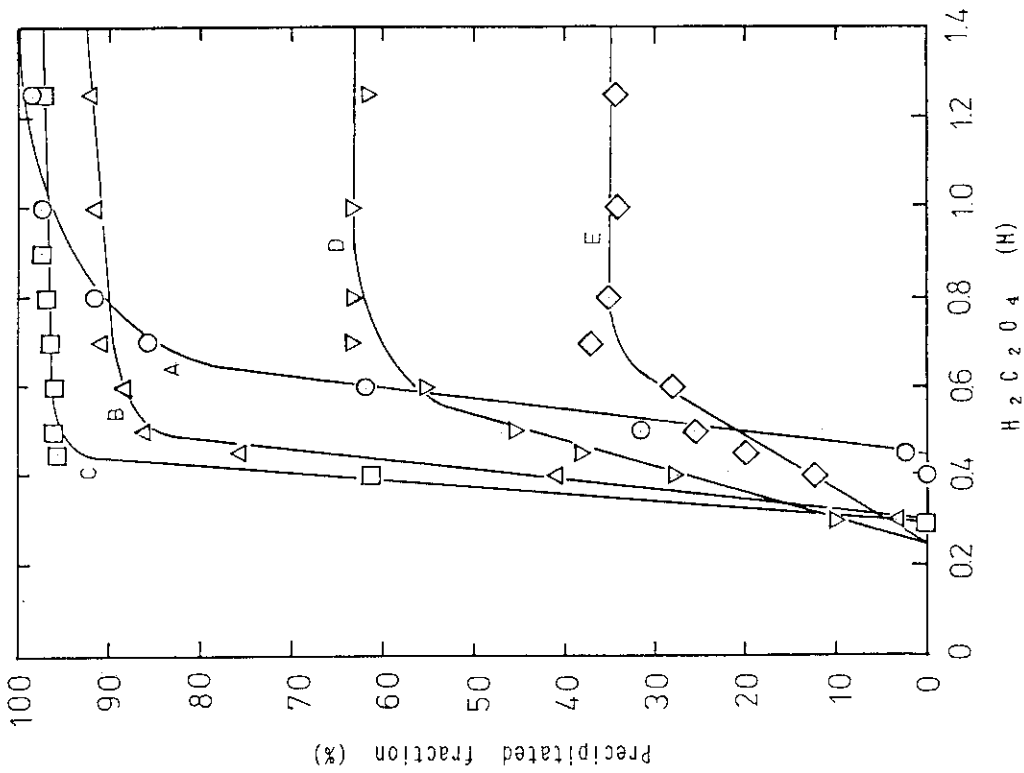


Fig. 1 Effect of $H_2C_2O_4$ concentration on the precipitation of main elements 15 components, Temperature 25°C, Elapsed time 30 min A) Nd, B) Sr, C) Ba, D) Zr, E) Rh

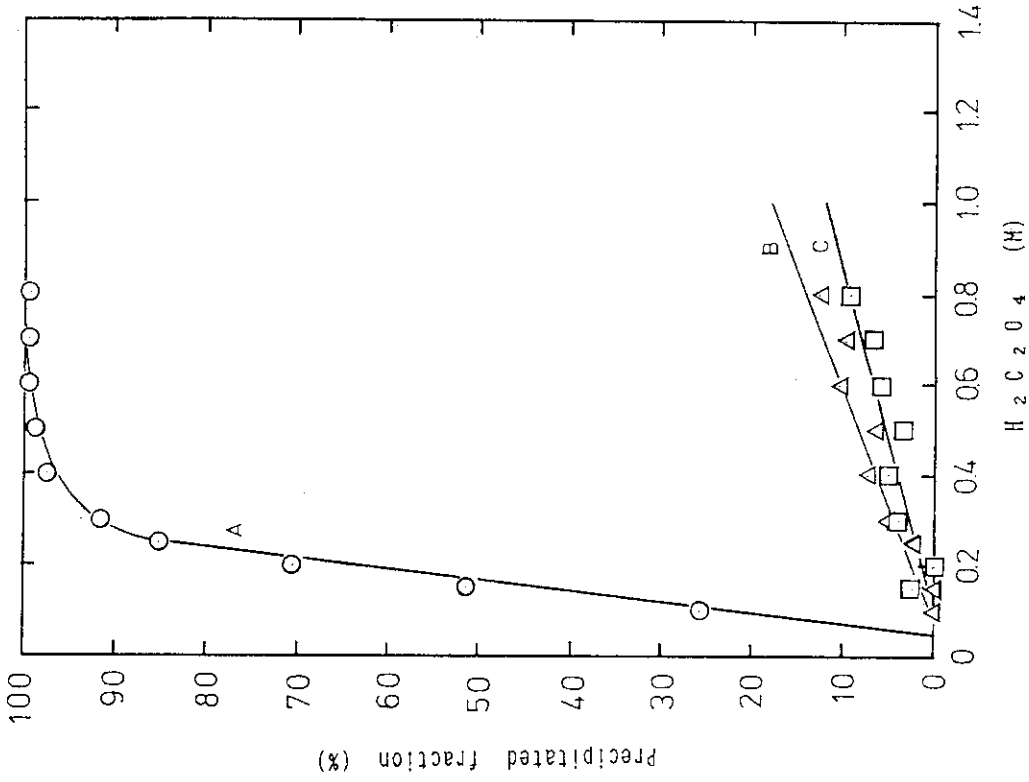


Fig. 4 Effect of $H_2C_2O_4$ concentration on the precipitation of main elements 10 components, Temperature 25°C, Elapsed time 30 min
A) Nd, B) Sr, C) Ba

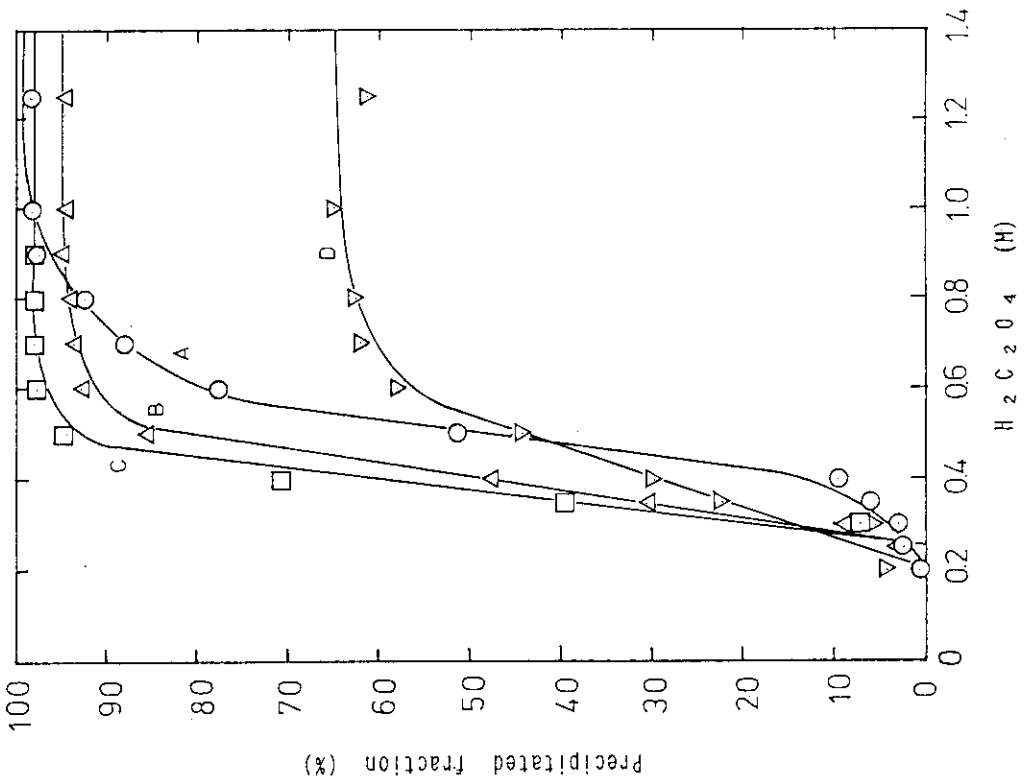


Fig. 3 Effect of $H_2C_2O_4$ concentration on the precipitation of main elements 12 components, Temperature 25°C, Elapsed time 30 min
A) Nd, B) Sr, C) Ba, D) Zr

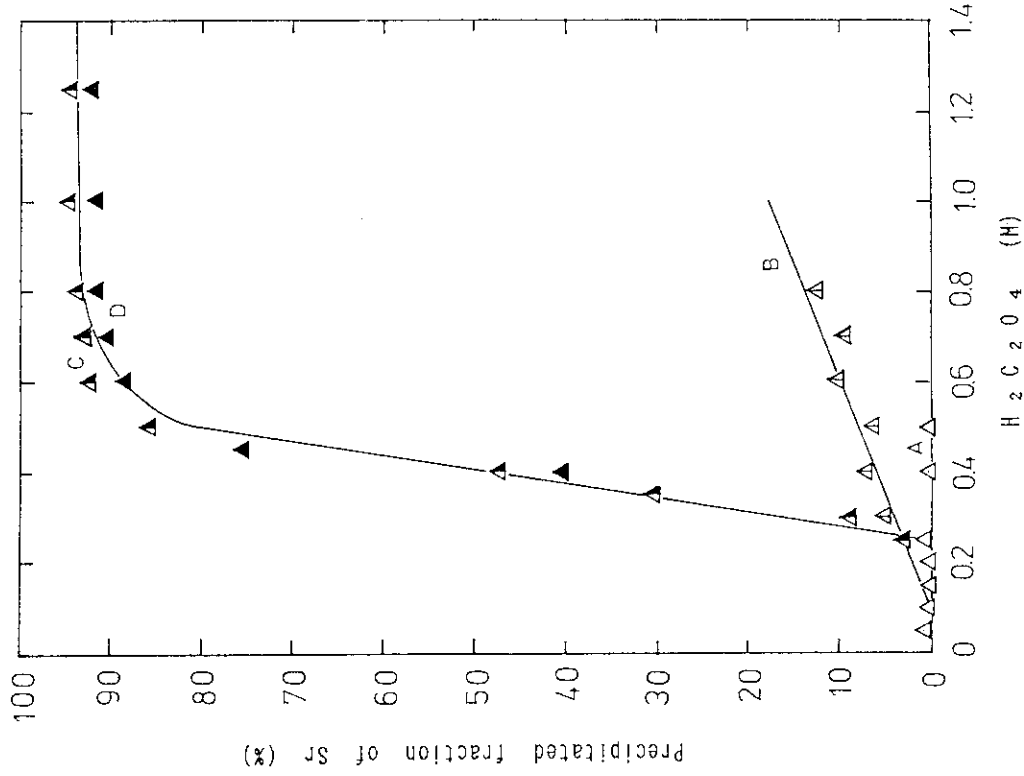


Fig. 6 Effect of H₂C₂O₄ concentration on the precipitation of Sr
 A) 3 components, B) 10 components,
 C) 12 components D) 15 components

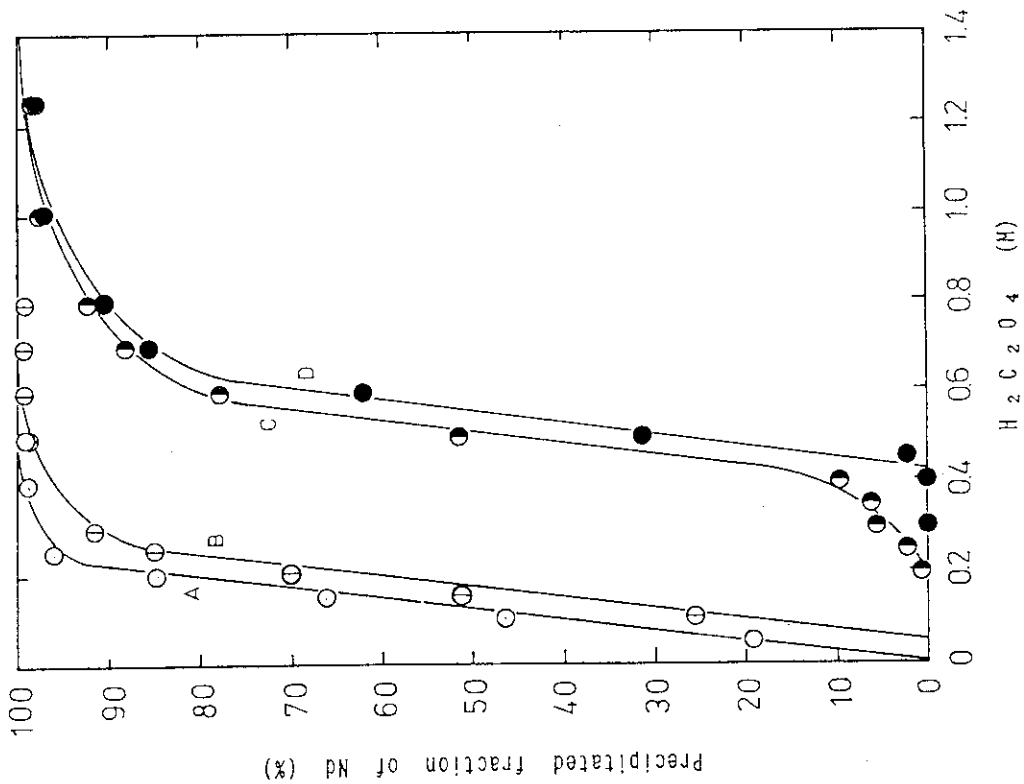


Fig. 5 Effect of H₂C₂O₄ concentration on the precipitation of Nd
 A) 3 components, B) 10 components, C) 12
 components, D) 15 components

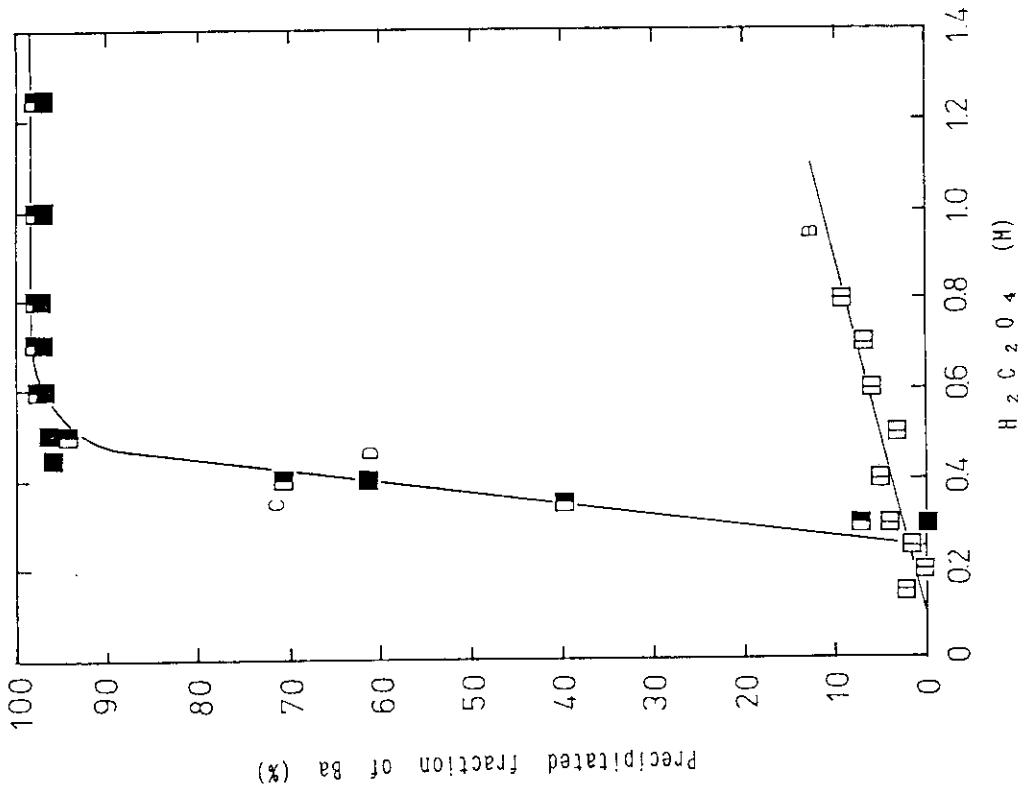


Fig. 7 Effect of H₂C₂O₄ concentration on the precipitation of Ba
 B) 10 components, C) 12 components, D) 15 components

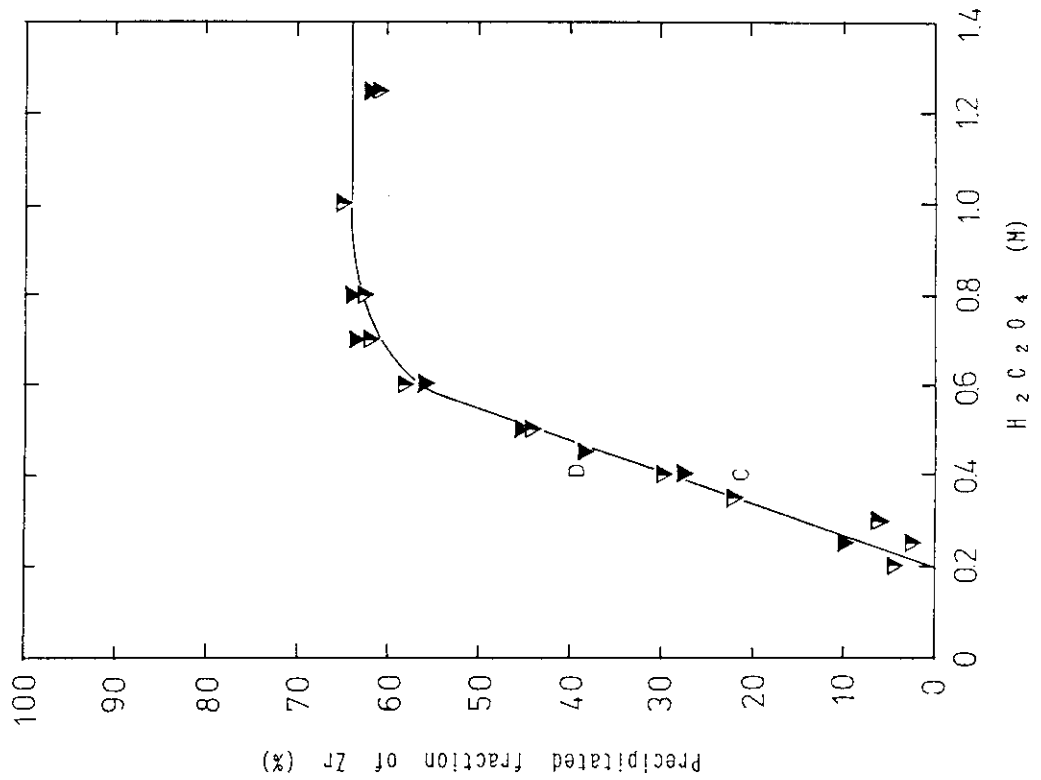


Fig. 8 Effect of H₂C₂O₄ concentration on the precipitation of Zr
 C) 12 components, D) 15 components

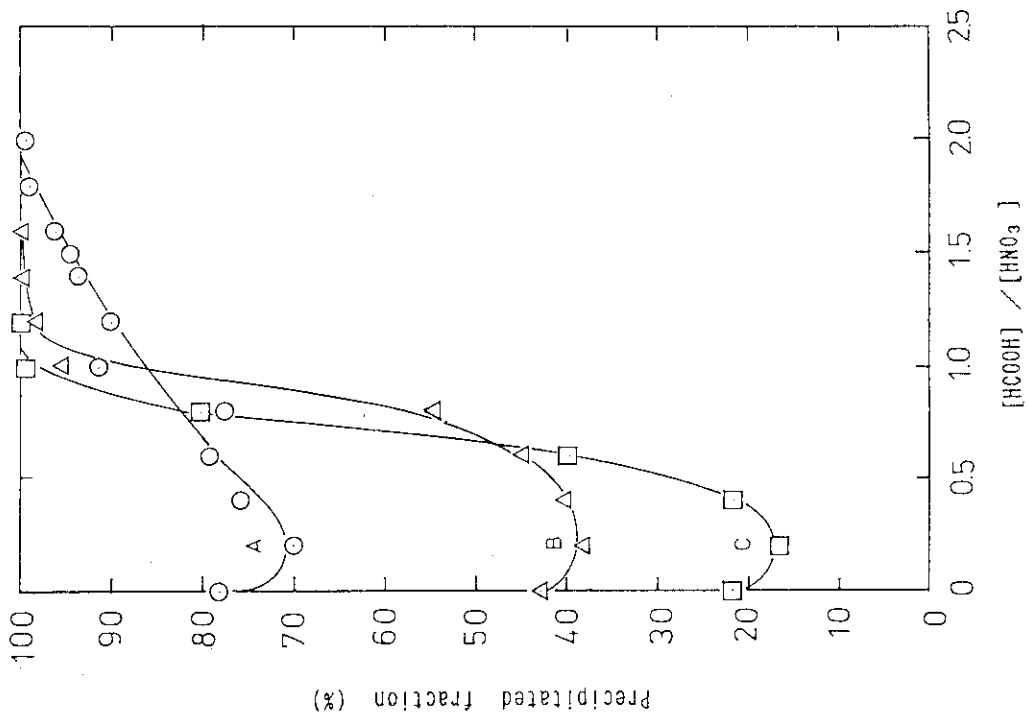


Fig. 10 Denitration of 15 components simulated liquid waste with formic acid A) Mo, B) Zr, C) Te

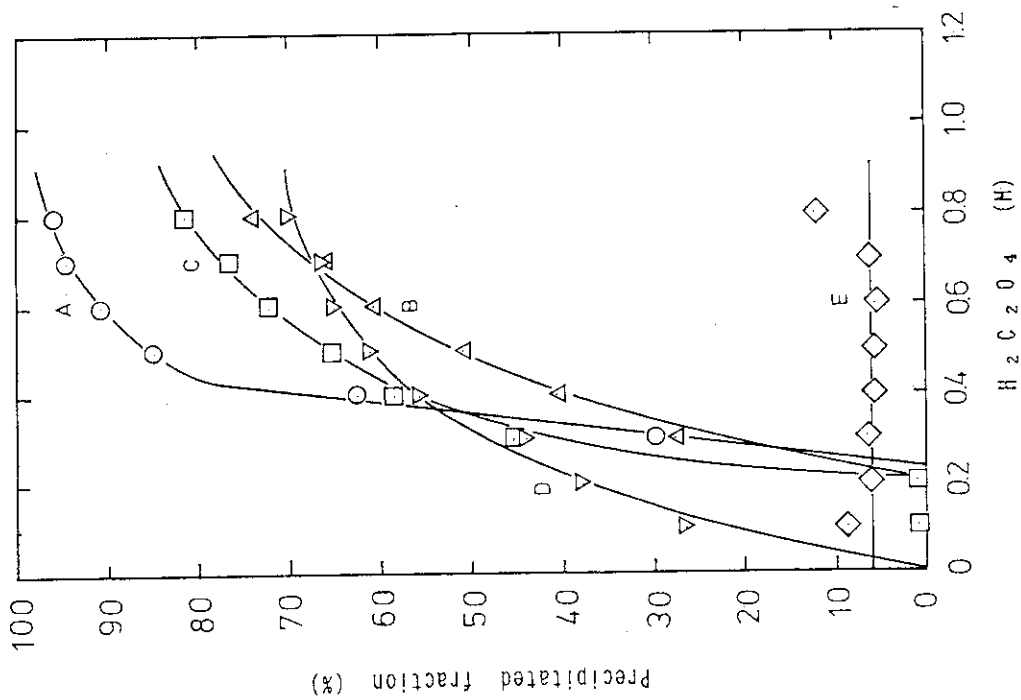


Fig. 9 Effect of $H_2C_2O_4$ concentration on the precipitation of main elements after heating 15 components simulated liquid waste, Elapsed time 30 min A) Nd, B) Sr, C) Ba, D) Zr, E) Rh

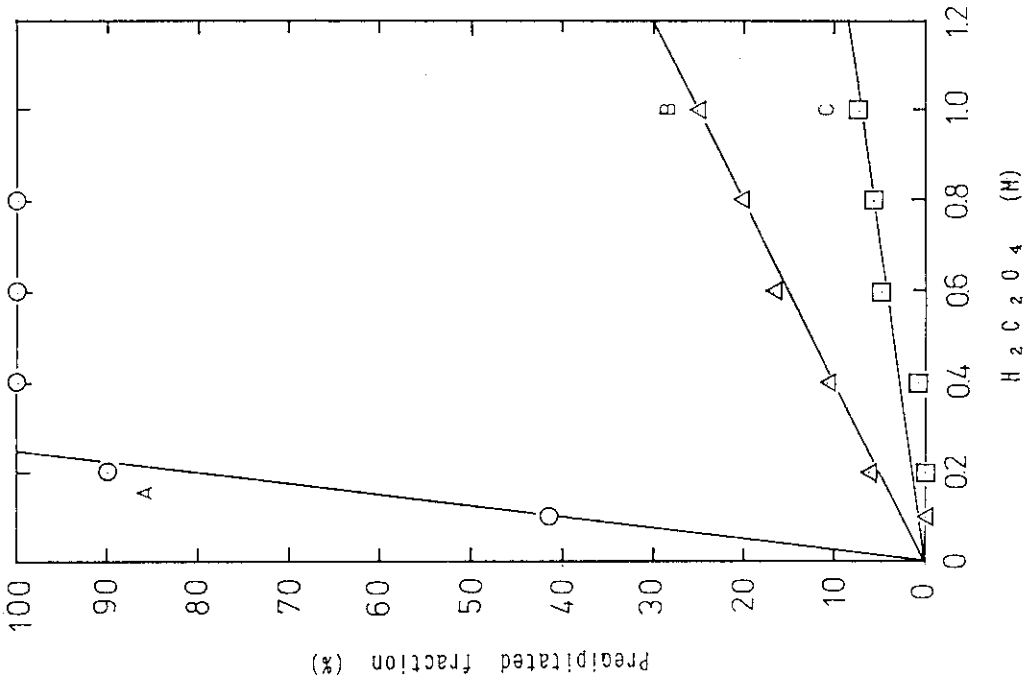


Fig. 12 Effect of H₂C₂O₄ concentration after denitration $[HCOOH]/[HNO_3] = 1.5$, Denitrated time 2.5 hr
A) Nd, B) Sr, C) Cs

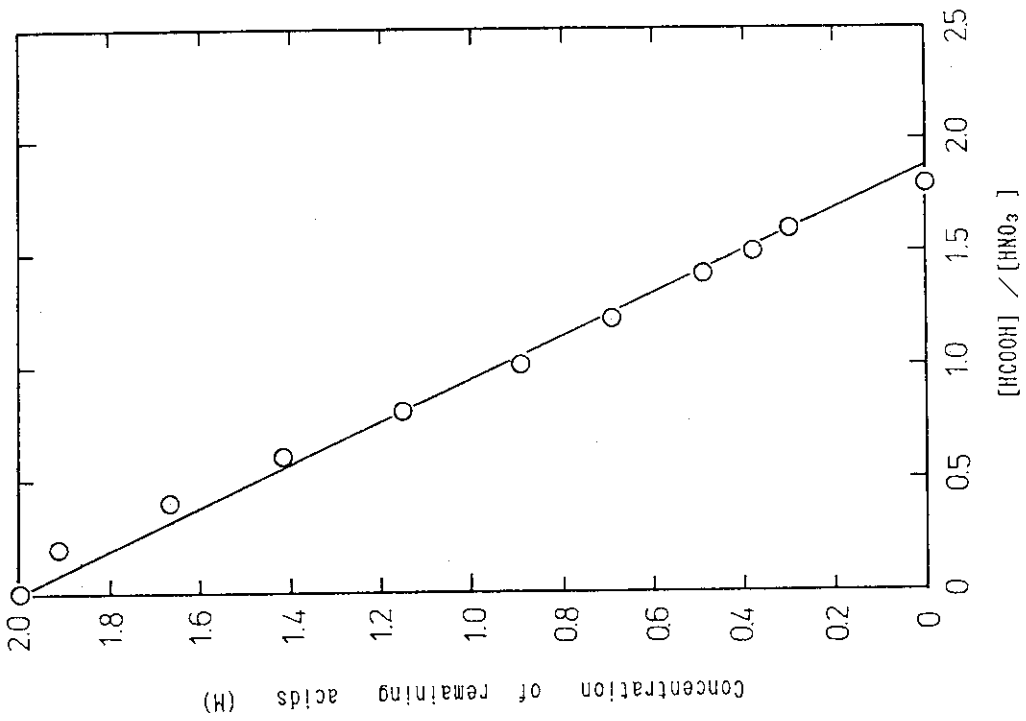


Fig. 11 Denitration of 15 components simulated liquid waste with formic acid

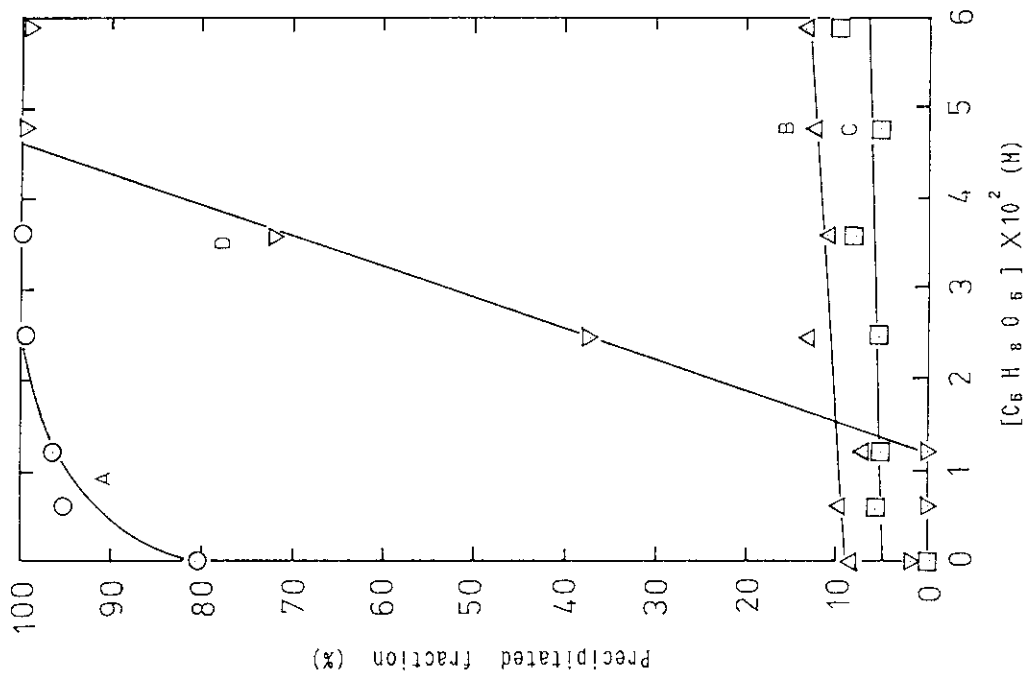


Fig. 13 Effect of ascorbic acid on the oxalate precipitation after denitration
 A) Np, B) Sr, C) Cs, D) Pd