

JAERI - M
90-178

群分離法の開発：脱硝工程及び抽出工程に
おけるシュウ酸添加効果の検討

1990年10月

藤原 武・白橋 浩一・森田 泰治・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。
入手の問い合わせは、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, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1990

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 株式会社原子力資料サービス

群分離法の開発：脱硝工程及び抽出工程に
おけるシュウ酸添加効果の検討

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部
藤原 武・白橋 浩一・森田 泰治
久保田益充

(1990年9月17日受理)

高レベル廃液中の元素を幾つかのグループに分離することを目的とした現在開発中の群分離プロセスにおいて、脱硝工程及び抽出工程にシュウ酸を添加することにより、プロセスを改良できる可能性について検討した。

脱硝工程については、シュウ酸添加による沈殿生成の抑制について検討した。実験の結果、Mo、Zr及びTeの沈殿は抑制できることが分かった。しかし、何れのシュウ酸濃度でも何等かの成分元素が沈殿した。シュウ酸の添加は超ウラン元素群を模擬するNd及び発熱性が問題となるSrの沈殿量を増加した。

ジソデシルリン酸による抽出工程については、シュウ酸を添加することによりシュウ酸がFeと錯体を形成し、Feによる第三相の生成が防止できることを期待した。しかしながら、シュウ酸を添加してもFeの抽出を抑制することはできず、第三相の生成を防止する効果はないことが分かった。さらに本研究では、シュウ酸を添加した場合の希土類元素の沈殿現象に対する他元素の影響を調べる目的で、Fe共存系の実験を行った。

Development of Partitioning Method:
Application of Oxalic Acid to
Denitration and Extraction Processes

Takeshi FUJIWARA, Koichi SHIRAHASHI, Yasuji MORITA
and Masumitsu KUBOTA

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

(Received September 17, 1990)

The present paper describes the examination of the possibility to improve denitration and extraction processes by adding oxalic acid in the partitioning process which has been developed for the purpose of separating high-level liquid waste (HLW) into a few groups of elements.

First, the effect of oxalic acid in the denitration of HLW was examined to reduce the amount of the precipitate formed during the denitration. As a result, it was found that it was possible to reduce the precipitation of molybdenum, zirconium and tellurium. However, some elements precipitated at any concentration of oxalic acid. The addition of oxalic acid increased the amounts of precipitates of neodymium which was the representative of transuranic elements and strontium which was a troublesome element because of its heat generation.

At the extraction process with DIDPA (diisodecyl phosphoric acid), oxalic acid was expected to prevent the third phase formation caused by iron, by making a complex with iron. However, the result showed that oxalic acid did not suppress the extraction of iron. The addition of oxalic acid was no effects on preventing the third phase formation. The influence of the presence of iron on the oxalate precipitation of rare earths was also examined in the present study.

Keywords: High-level liquid Waste, Partitioning, Denitration, Solvent
Extraction, Oxalic Acid, Precipitation, Neodymium, DIDPA,
Third Phase Formation, Iron

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	1
2.1 模擬廃液	1
2.2 試 薬	2
2.3 実 験 法	2
2.3.1 シュウ酸添加後の脱硝実験	2
2.3.2 シュウ酸添加後の抽出実験	2
2.3.3 シュウ酸によるNdの沈殿実験	2
2.4 元素濃度測定法	3
3. 結果及び考察	3
3.1 脱硝工程におけるシュウ酸添加効果	3
3.2 抽出工程におけるシュウ酸添加効果	4
3.3 シュウ酸によるNdの沈殿挙動	5
4. ま と め	5
参考文献	6
付 録	18

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	1
2.1 Simulated high-level liquid waste	1
2.2 Reagents	2
2.3 Procedure	2
2.3.1 Denitration after adding oxalic acid	2
2.3.2 Extraction after adding oxalic acid	2
2.3.3 Precipitation of neodymium oxalate	2
2.4 Measurement of element concentration	3
3. Results and discussion	3
3.1 Effect of oxalic acid at the denitration process	3
3.2 Effect of oxalic acid at the extraction process	4
3.3 Precipitation behavior of neodymium oxalate	5
4. Conclusion	5
References	6
Appendix	18

1. はじめに

使用済燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃棄物 (HLW) に含まれる元素を幾つかのグループに分離し、それぞれの核種の半減期、放射能毒性、有用性などに応じて安全かつ合理的な処分及び有効利用を計ることを目的として群分離プロセスの開発を行っている。

現在、群分離研究室では Fig. 1 に示す群分離プロセスの開発を進めている⁽¹⁾。このプロセスでは高レベル廃液を超ウラン元素群 (Np, Pu, Am, Cm), Cs - Sr 群, Tc - 白金族元素群, その他の元素群の 4 群に分離することを目的としている。これら 4 群の中でも超ウラン元素群はその半減期が長いこと等により放射性廃棄物処分の観点から重要視されており、その分離においては特に高い回収率 (99.9% 以上) が求められる。群分離研究室では、この目的を達成できる超ウラン元素群の分離法としてジイソデシルリン酸 (DIDPA) による溶媒抽出プロセスの開発を進めている。このプロセスは抽出工程の前処理として、高レベル廃液にギ酸を添加して脱硝することにより廃液中の硝酸濃度を 2 M から約 0.5 M に調整する工程が必要である。

ギ酸による脱硝工程における各成分元素の挙動については、これまでの検討で⁽²⁾⁽³⁾ 脱硝操作に伴い Mo, Zr, Te 等の成分元素が沈殿することが分かっている。このため、脱硝工程の後でこれらの沈殿物を除くためにろ過が必要となるが、ろ過工程は工業的には煩雑な操作であるので、これを含まないプロセスであることが望ましい。そこで、脱硝時にシュウ酸を共存させ、各成分元素をシュウ酸錯体として溶液中に残留させる方法を検討することにした。

DIDPA による超ウラン元素群の溶媒抽出工程においては、これまでの研究で⁽⁴⁾⁽⁵⁾ Fe が DIDPA によって抽出されることや、抽出された Fe の濃度が有機相中において高くなると第三相が生成することが分かっている。この第三相生成を抑制するために、水相にシュウ酸を添加することによって Fe をシュウ酸錯体とし、Fe の抽出そのものを抑制する可能性について検討することにした。

また付随して、シュウ酸添加による希土類元素の沈殿現象に及ぼす Fe 共存の影響についても調べた。

本報では、以上の脱硝工程及び DIDPA による抽出工程においてシュウ酸を添加した場合の効果について検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 模擬廃液

模擬廃液には III 価の超ウラン元素群を Nd で模擬した 15 成分模擬廃液を用いた。この模擬廃液は 2 M の硝酸溶液であり、実験はすべてコールド試験で行った。模擬廃液の濃度組成を

1. はじめに

使用済燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃棄物 (HLW) に含まれる元素を幾つかのグループに分離し、それぞれの核種の半減期、放射能毒性、有用性などに応じて安全かつ合理的な処分及び有効利用を計ることを目的として群分離プロセスの開発を行っている。

現在、群分離研究室では Fig. 1 に示す群分離プロセスの開発を進めている⁽¹⁾。このプロセスでは高レベル廃液を超ウラン元素群 (Np, Pu, Am, Cm), Cs - Sr 群, Tc - 白金族元素群, その他の元素群の 4 群に分離することを目的としている。これら 4 群の中でも超ウラン元素群はその半減期が長いこと等により放射性廃棄物処分の観点から重要視されており、その分離においては特に高い回収率 (99.9% 以上) が求められる。群分離研究室では、この目的を達成できる超ウラン元素群の分離法としてジイソデシルリン酸 (DIDPA) による溶媒抽出プロセスの開発を進めている。このプロセスは抽出工程の前処理として、高レベル廃液にギ酸を添加して脱硝することにより廃液中の硝酸濃度を 2 M から約 0.5 M に調整する工程が必要である。

ギ酸による脱硝工程における各成分元素の挙動については、これまでの検討で⁽²⁾⁽³⁾ 脱硝操作に伴い Mo, Zr, Te 等の成分元素が沈殿することが分かっている。このため、脱硝工程の後でこれらの沈殿物を除くためにろ過が必要となるが、ろ過工程は工業的には煩雑な操作であるので、これを含まないプロセスであることが望ましい。そこで、脱硝時にシュウ酸を共存させ、各成分元素をシュウ酸錯体として溶液中に残留させる方法を検討することにした。

DIDPA による超ウラン元素群の溶媒抽出工程においては、これまでの研究で⁽⁴⁾⁽⁵⁾ Fe が DIDPA によって抽出されることや、抽出された Fe の濃度が有機相中において高くなると第三相が生成することが分かっている。この第三相生成を抑制するために、水相にシュウ酸を添加することによって Fe をシュウ酸錯体とし、Fe の抽出そのものを抑制する可能性について検討することにした。

また付随して、シュウ酸添加による希土類元素の沈殿現象に及ぼす Fe 共存の影響についても調べた。

本報では、以上の脱硝工程及び DIDPA による抽出工程においてシュウ酸を添加した場合の効果について検討した結果を報告する。

2. 実 験

2.1 模擬廃液

模擬廃液には III 価の超ウラン元素群を Nd で模擬した 15 成分模擬廃液を用いた。この模擬廃液は 2 M の硝酸溶液であり、実験はすべてコールド試験で行った。模擬廃液の濃度組成を

Table 1 に示す。模擬廃液の詳しい作成方法については付録に示した。

2.2 試薬

DIDPA は (株) 大八化学社製試薬を、精製せずにそのまま用いた。抽出剤には DIDPA 51.3 g に TBP を 6.6 g 添加し n-Dodecane 141.9 g で希釈して、0.5 M DIDPA - 0.1 MTBP - n-Dodecane 溶媒としたもの（以下 DIDPA 抽出剤と記す。）を用いた。硝酸（約 13 M）及びギ酸（約 23 M）は中和滴定を行い、酸濃度を求めたものを使用した。その他の試薬はすべて特級試薬を用いた。

2.3 実験法

2.3.1 シュウ酸添加後の脱硝実験

模擬廃液にギ酸を添加して脱硝する際に、シュウ酸を予め共存させ脱硝する実験を行った。模擬廃液 25 ml を 100 ml の丸底フラスコにとり、硝酸量の 1.5 倍等量のギ酸を添加した。この溶液に結晶状のシュウ酸を濃度が 0.1 M ~ 0.5 M となるように添加し、攪拌溶解した。シュウ酸を溶解させた後、フラスコに還流冷却器を取り付け、マントルヒーターで 2.5 時間加熱し脱硝を行った。比較のためシュウ酸を添加しない模擬廃液も同様にして脱硝を行った。脱硝後の溶液を室温で 1 日間放冷後、東洋ろ紙 No. 5 C でろ過し、ろ液中の各成分元素の濃度を測定した。また、ろ紙に残留した沈殿物の組成を分析するため、濃塩酸による沈殿物の溶解を試みた。具体的には、沈殿物に濃塩酸 20 ml を加え、2 日間放置後、東洋ろ紙 GA - 200（ガラス繊維ろ紙）でろ過を行い、ろ液中の元素の濃度を測定した。しかしながら、この方法では沈殿物を完全には溶解することができず、一部の元素はそのまま沈殿物として残留した。

2.3.2 シュウ酸添加後の抽出実験

成分元素を Fe 及び Nd の 2 成分とした溶液から DIDPA 抽出剤による Nd の抽出をシュウ酸共存状態において行った。水相中の Fe 及び Nd の濃度はそれぞれ 0.01 M, 0.032 M とし、シュウ酸を 0.03 M の濃度で含むものと含まないものの 2 種類について抽出実験を行った。抽出操作は水相を 2 ml, 有機相を 4 ml として 10 ml の遠沈管に取り 2 分 ~ 1 時間の所定時間振とう器で振とうして行った。振とう後、遠心分離により相分離を行い、各振とう時間の試料について両相中の Fe 及び Nd の濃度を測定した。有機相濃度測定用の標準溶液としては、シュウ酸を添加しないで 1 時間振とうした試料溶液を用いた。

2.3.3 シュウ酸による Nd の沈殿実験

Nd は過剰のシュウ酸によって沈殿を生じる。そこで Fe 及び Nd の濃度や酸濃度を変えた溶液にシュウ酸を添加する試験を行った。Fe 濃度を 0.01 M, 0.038 M, 0.06 M の 3 種類とし、Nd 濃度を 0.127 M とした。溶液の硝酸濃度は 0.5 M または 2 M とし、全部で 6 種類について Nd の沈殿挙動を調べた。実験ではこれら 6 種類の溶液の倍濃度溶液（以下 Fe・Nd 溶液と記す。）

を作成し、これに 0.01 M ~ 0.25 M の所定濃度となるようにシュウ酸溶液 (0.2 M または 0.5 M) を添加して、試料溶液を調整した。1 時間 ~ 5 日間の所定時間経過後、遠心分離を行い Nd の液中残留率を測定した。

2.4 元素濃度測定法

Rb の濃度測定は原子吸光法を用い、Na と Cs の濃度測定には炎光光度法を用いた。その他の元素濃度はプラズマ発光分析法を用いて測定した。分析には Jarrell-Ash 社製の AA-855 型原子吸光炎光共用分光分析装置及びセイコー電子工業社製のシーケンシャル型 SPS-1200VR 分析装置を用いた。

3. 結果及び考案

3.1 脱硝工程におけるシュウ酸添加効果

模擬廃液にシュウ酸を添加した状態で脱硝を行った場合における各成分元素の液中残留率とシュウ酸添加量の関係を調べた。

脱硝後における各成分元素の液中残留率を Table 2, Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。Zr, Mo 及び Te の 3 元素は、シュウ酸を添加しないで脱硝すると沈殿を生じる元素であるが、このうち Mo と Te はシュウ酸を添加することにより脱硝に伴う沈殿を抑制できた。即ち、シュウ酸添加量の増加に伴い Mo 及び Te の液中残留率が増加し、シュウ酸濃度を 0.4 M 以上にすると液中残留率は 90 % 以上となった。しかし、Zr についてはシュウ酸添加による沈殿の抑制効果が小さく、シュウ酸濃度が 0.4 M 以上でも液中残留率は 40 % 程度であった。また、Mo 及び Te の液中残留率が 90 % をこえる 0.4 M 以上のシュウ酸濃度では、Sr 及び Ba が沈殿することが分かった。実際の高レベル廃液において Sr は発熱性を持つため、ろ過操作時に新たな問題を起こす元素であるので、沈殿することは好ましくない。以上のように脱硝操作のさいにシュウ酸を共存させることにより沈殿物の元素組成は変化するものの、何れのシュウ酸濃度であっても何等かの元素が沈殿することが分かった。

脱硝により生成した沈殿物を濃塩酸によって溶解した溶液の分析結果を Table 3 に示す。このうち、Nd は高い回収率が要求される超ウラン元素を模擬する元素であるので、沈殿率を低くする必要がある。しかし、Table 3 に示すようにシュウ酸の添加により Nd の沈殿率が増加し、シュウ酸濃度が 0.1 M でも 1 % 以上、0.5 M では 15 % 程度の Nd が沈殿していることが分かった。

Table 3 に示す脱硝後のろ液中、及び沈殿物を溶解した溶液中の各元素濃度を合計してみると、Zr の回収率が特に悪いことが分かる。これは、Zr の沈殿物が濃塩酸に溶解しなかったためであると考えられる。Zr はシュウ酸濃度によって沈殿物の回収率が異なっており、シュウ酸濃

を作成し、これに 0.01 M ~ 0.25 M の所定濃度となるようにシュウ酸溶液 (0.2 M または 0.5 M) を添加して、試料溶液を調整した。1 時間 ~ 5 日間の所定時間経過後、遠心分離を行い Nd の液中残留率を測定した。

2.4 元素濃度測定法

Rb の濃度測定は原子吸光法を用い、Na と Cs の濃度測定には炎光光度法を用いた。その他の元素濃度はプラズマ発光分析法を用いて測定した。分析には Jarrell-Ash 社製の AA-855 型原子吸光炎光共用分光分析装置及びセイコー電子工業社製のシーケンシャル型 SPS-1200VR 分析装置を用いた。

3. 結果及び考案

3.1 脱硝工程におけるシュウ酸添加効果

模擬廃液にシュウ酸を添加した状態で脱硝を行った場合における各成分元素の液中残留率とシュウ酸添加量の関係を調べた。

脱硝後における各成分元素の液中残留率を Table 2, Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。Zr, Mo 及び Te の 3 元素は、シュウ酸を添加しないで脱硝すると沈殿を生じる元素であるが、このうち Mo と Te はシュウ酸を添加することにより脱硝に伴う沈殿を抑制できた。即ち、シュウ酸添加量の増加に伴い Mo 及び Te の液中残留率が増加し、シュウ酸濃度を 0.4 M 以上にすると液中残留率は 90 % 以上となった。しかし、Zr についてはシュウ酸添加による沈殿の抑制効果が小さく、シュウ酸濃度が 0.4 M 以上でも液中残留率は 40 % 程度であった。また、Mo 及び Te の液中残留率が 90 % をこえる 0.4 M 以上のシュウ酸濃度では、Sr 及び Ba が沈殿することが分かった。実際の高レベル廃液において Sr は発熱性を持つため、ろ過操作時に新たな問題を起こす元素であるので、沈殿することは好ましくない。以上のように脱硝操作のさいにシュウ酸を共存させることにより沈殿物の元素組成は変化するものの、何れのシュウ酸濃度であっても何等かの元素が沈殿することが分かった。

脱硝により生成した沈殿物を濃塩酸によって溶解した溶液の分析結果を Table 3 に示す。このうち、Nd は高い回収率が要求される超ウラン元素を模擬する元素であるので、沈殿率を低くする必要がある。しかし、Table 3 に示すようにシュウ酸の添加により Nd の沈殿率が増加し、シュウ酸濃度が 0.1 M でも 1 % 以上、0.5 M では 15 % 程度の Nd が沈殿していることが分かった。

Table 3 に示す脱硝後のろ液中、及び沈殿物を溶解した溶液中の各元素濃度を合計してみると、Zr の回収率が特に悪いことが分かる。これは、Zr の沈殿物が濃塩酸に溶解しなかったためであると考えられる。Zr はシュウ酸濃度によって沈殿物の回収率が異なっており、シュウ酸濃

度によって沈殿物が異なることが考えられる。

以上のようにシュウ酸を添加したことにより脱硝に伴って生じる沈殿物の元素組成が変化した。これに伴って沈殿物の物理的性状もシュウ酸濃度によって異なることが観察された。このシュウ酸添加による沈殿物の変化により、ろ過はシュウ酸濃度が高い方が速く進むようになった。シュウ酸を添加しない場合に脱硝によって生じる沈殿物は粒子が細かく、ろ過に時間のかかるものであるが、シュウ酸添加により、比較的粒子が大きくなるシュウ酸塩沈殿としての性質が強くなったと考えられる。

3.2 抽出工程におけるシュウ酸添加効果

DIDPA 抽出剤により Nd の抽出を行う場合に水相へシュウ酸を添加し、シュウ酸による Fe の抽出抑制効果について Nd と Fe の 2 成分溶液を用いて調べた。これは、シュウ酸が Fe の逆抽出剤として用いることができるほど Fe と強く錯形成する試薬である⁵⁾ため、Fe の抽出を抑えることが期待されたためである。

抽出後における両相中の Nd 及び Fe の濃度測定結果を Table 4 に示す。また、Nd 及び Fe の抽出挙動をそれぞれ Fig. 4 及び Fig. 5 に示す。

Table 4 及び Fig. 4 より、シュウ酸添加状態で DIDPA 抽出剤による抽出を行うと、ある時間以上振とうすれば Fe はほとんど全部が有機相に抽出されることが分かった。しかも、Fe の抽出速度はシュウ酸添加状態の方がシュウ酸無添加の場合よりも速かった。水相作成時にシュウ酸を添加することによって溶液の色が黄色に変色することから、抽出前には Fe とシュウ酸が錯体を形成しているものと考えられる。DIDPA による Fe の抽出速度に関する研究⁵⁾では、Fe の水相中での化学形の変化が抽出速度の律速となっていることが推定されていた。本研究で明らかになったシュウ酸共存の場合の方が Fe の抽出が速くなるという現象は、この Fe の水相中における化学形の変化がシュウ酸錯体となっているために、全く別のものとなることにより起こっていると考えられる。また、シュウ酸を添加した試料では振とう時間が 15 分程度に至ったところで急激に抽出が進むという現象がみられたが、この原因は不明である。シュウ酸無添加の試料においても、ほぼ同じ程度の振とう時間に至ったところで抽出速度が変化している。Fig. 5 に見られるように、シュウ酸無添加の場合には Nd の水相濃度が増加傾向にある。即ち、一度有機相へ抽出された Nd が再び水相へもどっているわけで、Fe は、Nd と交換しながらも抽出が進むことが分かる。このことから、シュウ酸無添加の場合における Fe の抽出速度の変化は、有機相が飽和状態に至り、その後の Fe の抽出が Nd との交換反応による抽出のみとなったためであると考えられる。

シュウ酸を添加した場合には何れの振とう時間においても Nd の沈殿がみられた。Table 4 にも示したように、シュウ酸を添加した場合における水相及び有機相の Nd 量の和は振とう時間が長くなるにつれて減少しており、シュウ酸による Nd の沈殿が徐々に進行していることが分かる。このことは、Nd のシュウ酸塩沈殿が即座に進行する反応ではないことも関係するが、主として、Fe の抽出が進むことにより錯形成していないシュウ酸量が多くなること、Fe との交換反応により Nd が水相へ戻ってくることによるものと考えられる。

3.3 シュウ酸による Nd の沈殿挙動

先の抽出実験によってシュウ酸共存状態において DIDPA 抽出剤による Nd の抽出を行おうとすると、残ったシュウ酸によって Nd が沈殿する現象がみられた。そこで、Fe・Nd 溶液にシュウ酸を添加し、Fe・Nd 溶液の Fe 濃度や酸濃度による Nd の沈殿挙動の違いを調べた。

0.1 M のシュウ酸を添加した場合における Nd の液中残留率の時間変化を Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。図より、Fe・Nd 溶液の酸濃度や Fe 濃度によって最終的な Nd の液中残留率は異なるものの、何れの溶液でもシュウ酸添加後 1 日放置すれば Nd の沈殿生成はほぼ平衡に達しているといえる。そこで、各 Fe・Nd 溶液について添加するシュウ酸の濃度を変化させて 1 日放置後における Nd の液中残留率を比較した。

$$(\text{Nd 残留率}) = 100 \times \left[1 - \frac{2}{3} \cdot \{ (\text{シュウ酸濃度}) - (\text{Fe 濃度}) \} \div (\text{Nd 濃度}) \right] \quad (1)$$

シュウ酸添加後 1 日放置の場合における Nd の液中残留率を Table 5, Fig. 8, Fig. 9 及び Fig. 10 に示す。図中の一点鎖線は (1) 式による Nd の液中残留率の計算値を示す。(1) 式は、はじめに Fe とシュウ酸が 1 対 1 で錯形成をし、残りのシュウ酸を全部消費 (Nd : シュウ酸 = 2 : 3) するように Nd が沈殿 ($\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ の溶解度 = 0) したときの Nd の液中残留率を表す。Fig. 8, Fig. 9 及び Fig. 10 より Nd 溶液の酸濃度が高い方が Nd は沈殿しにくいといえるが、シュウ酸を添加することによって Nd がどの程度沈殿するかは、溶液の酸濃度よりも、Fe のようなシュウ酸と錯形成しやすい元素の存在に大きく影響されることが分かった。また、シュウ酸濃度が非常に小さくても Nd の沈殿が始まることから、高レベル廃液へのシュウ酸添加は十分に注意をもって行わなければならないことが分かる。高レベル廃液にシュウ酸を添加することによって Fe や Zr 等に対してシュウ酸錯体をつくり、かつ、希土類元素の沈殿を生じさせないようにすることは非常に難しいといえる。

また、Fig. 9 及び Fig. 10 に示すように、Fe 濃度が高くなると Nd 溶液の酸濃度が 0.5 M である場合にはシュウ酸と錯形成しない Fe が存在するらしく、(1) 式より計算した値よりも Nd の液中残留率が低くなった。

4. ま と め

高レベル廃液の脱硝時にシュウ酸を共存させることにより脱硝操作に伴って沈殿する成分元素を、シュウ酸錯体として溶液中に残留させる可能性について模擬廃液を用いて調べた結果、シュウ酸添加により Mo 及び Te の大部分と Zr の一部の沈殿を抑えることができることが分かった。しかし、シュウ酸添加により Am, Cm 及び希土類元素を代表する Nd の沈殿量が増加するうえに、Mo や Te の沈殿を十分に抑制できるようなシュウ酸濃度になると、発熱性がありろ過操作を困難にする Sr が沈殿することが分かった。

3.3 シュウ酸による Nd の沈殿挙動

先の抽出実験によってシュウ酸共存状態において DIDPA 抽出剤による Nd の抽出を行おうとすると、残ったシュウ酸によって Nd が沈殿する現象がみられた。そこで、Fe・Nd 溶液にシュウ酸を添加し、Fe・Nd 溶液の Fe 濃度や酸濃度による Nd の沈殿挙動の違いを調べた。

0.1 M のシュウ酸を添加した場合における Nd の液中残留率の時間変化を Fig. 6 及び Fig. 7 に示す。図より、Fe・Nd 溶液の酸濃度や Fe 濃度によって最終的な Nd の液中残留率は異なるものの、何れの溶液でもシュウ酸添加後 1 日放置すれば Nd の沈殿生成はほぼ平衡に達しているといえる。そこで、各 Fe・Nd 溶液について添加するシュウ酸の濃度を変化させて 1 日放置後における Nd の液中残留率を比較した。

$$(\text{Nd 残留率}) = 100 \times \left[1 - \frac{2}{3} \{ (\text{シュウ酸濃度}) - (\text{Fe 濃度}) \} \div (\text{Nd 濃度}) \right] \quad (1)$$

シュウ酸添加後 1 日放置の場合における Nd の液中残留率を Table 5, Fig. 8, Fig. 9 及び Fig. 10 に示す。図中の一点鎖線は (1) 式による Nd の液中残留率の計算値を示す。(1) 式は、はじめに Fe とシュウ酸が 1 対 1 で錯形成をし、残りのシュウ酸を全部消費 (Nd : シュウ酸 = 2 : 3) するように Nd が沈殿 ($\text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ の溶解度 = 0) した場合の Nd の液中残留率を表す。Fig. 8, Fig. 9 及び Fig. 10 より Nd 溶液の酸濃度が高い方が Nd は沈殿しにくいといえるが、シュウ酸を添加することによって Nd がどの程度沈殿するかは、溶液の酸濃度よりも、Fe のようなシュウ酸と錯形成しやすい元素の存在に大きく影響されることが分かった。また、シュウ酸濃度が非常に小さくても Nd の沈殿が始まることから、高レベル廃液へのシュウ酸添加は十分に注意をもって行わなければならないことが分かる。高レベル廃液にシュウ酸を添加することによって Fe や Zr 等に対してシュウ酸錯体をつくり、かつ、希土類元素の沈殿を生じさせないようにすることは非常に難しいといえる。

また、Fig. 9 及び Fig. 10 に示すように、Fe 濃度が高くなると Nd 溶液の酸濃度が 0.5 M である場合にはシュウ酸と錯形成しない Fe が存在するらしく、(1) 式より計算した値よりも Nd の液中残留率が低くなった。

4. ま と め

高レベル廃液の脱硝時にシュウ酸を共存させることにより脱硝操作に伴って沈殿する成分元素を、シュウ酸錯体として溶液中に残留させる可能性について模擬廃液を用いて調べた結果、シュウ酸添加により Mo 及び Te の大部分と Zr の一部の沈殿を抑えることができることが分かった。しかし、シュウ酸添加により Am, Cm 及び希土類元素を代表する Nd の沈殿量が増加するうえに、Mo や Te の沈殿を十分に抑制できるようなシュウ酸濃度になると、発熱性がありろ過操作を困難にする Sr が沈殿することが分かった。

超ウラン元素群の DIDPA による抽出工程においてシュウ酸を共存させ、抽出されて第三相形成の原因となる Fe をシュウ酸錯体とすることによって、その抽出を抑制する可能性について Fe 及び Nd の 2 成分溶液を用いて調べた。その結果、Fe はシュウ酸を水相に残し抽出され、しかも、抽出速度がシュウ酸を添加するとより速くなることが分かった。また、水相に残されたシュウ酸によって Nd が沈殿することが分かった。

Fe 共存状態におけるシュウ酸による Nd の沈殿挙動を調べた結果、Nd がどの程度沈殿するかは、Fe の濃度による影響が大きいことが分かった。

以上のように脱硝工程及び超ウラン元素群の抽出工程におけるシュウ酸添加の有効性について検討したが、何れの工程においてもシュウ酸を共存させることによる利点は見あたらないことが分かった。しかし、本研究により、シュウ酸の高レベル廃液中の成分元素へ及ぼす影響が一層明確となり、今後の群分離プロセスの開発に有益なデータが得られたと考えられる。

参 考 文 献

1. M. Kubota, S. Dojiri, I. Yamaguchi, Y. Morita, I. Yamagishi, T. Kobayashi and S. Tani; "Development of Partitioning Method for Management of High-Level Liquid Waste", High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management, (Proc. 1989 Joint Int. Waste Manage. Conf.), Vol. 2, p. 537 - 542 (1989).
2. M. Kubota, T. Fukase; "Formation of Precipitate in High-Level Waste from Nuclear Fuel Processing", J. Nucl. Sci. Tech., 17, 783 - 790 (1980).
3. 小林 勉, 白橋 浩一, 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群の分離における他元素の沈殿挙動" JAERI-M 89 - 168 (1989).
4. 山口五十夫, 岡田 賢造, 久保田益充, 中村 浩人; "群分離法の開発; 高レベル廃液に含まれる金属イオンの DIDPA による抽出挙動" JAERI-M 85 - 161 (1985).
5. 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).

超ウラン元素群の DIDPA による抽出工程においてシュウ酸を共存させ、抽出されて第三相形成の原因となる Fe をシュウ酸錯体とすることによって、その抽出を抑制する可能性について Fe 及び Nd の 2 成分溶液を用いて調べた。その結果、Fe はシュウ酸を水相に残し抽出され、しかも、抽出速度がシュウ酸を添加するとより速くなることが分かった。また、水相に残されたシュウ酸によって Nd が沈殿することが分かった。

Fe 共存状態におけるシュウ酸による Nd の沈殿挙動を調べた結果、Nd がどの程度沈殿するかは、Fe の濃度による影響が大きいことが分かった。

以上のように脱硝工程及び超ウラン元素群の抽出工程におけるシュウ酸添加の有効性について検討したが、何れの工程においてもシュウ酸を共存させることによる利点は見あたらないことが分かった。しかし、本研究により、シュウ酸の高レベル廃液中の成分元素へ及ぼす影響が一層明確となり、今後の群分離プロセスの開発に有益なデータが得られたと考えられる。

参 考 文 献

1. M. Kubota, S. Dojiri, I. Yamaguchi, Y. Morita, I. Yamagishi, T. Kobayashi and S. Tani; "Development of Partitioning Method for Management of High-Level Liquid Waste", High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management, (Proc. 1989 Joint Int. Waste Manage. Conf.), Vol. 2, p. 537 - 542 (1989).
2. M. Kubota, T. Fukase; "Formation of Precipitate in High-Level Waste from Nuclear Fuel Processing", J. Nucl. Sci. Tech., 17, 783 - 790 (1980).
3. 小林 勉, 白橋 浩一, 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群の分離における他元素の沈殿挙動" JAERI-M 89-168 (1989).
4. 山口五十夫, 岡田 賢造, 久保田益充, 中村 浩人; "群分離法の開発: 高レベル廃液に含まれる金属イオンの DIDPA による抽出挙動" JAERI-M 85-161 (1985).
5. 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).

Table 1 Chemical composition of the simulated HLW

Component	Concentration (mol/l)	Reagent used
Nd	0.127	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cs	0.0371	CsNO_3
Sr	0.0165	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
Ba	0.0207	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
Mo	0.069	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Te	0.0068	$\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Zr	0.069	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Fe	0.038	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Ru	0.034	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$
Rh	0.0080	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$
Pd	0.018	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$
Ni	0.0060	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cr	0.0091	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Rb	0.0074	RbNO_3
Na	0.076	NaNO_3

Table 2 Percentage of each element remaining in the filtrate after the denitration of simulated HLW with formic acid under the coexistence of various amounts of oxalic acid

	$H_2C_2O_4$ (M)					
	0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
Nd	101	98.3	96.3	95.3	95.3	85.6
Cs	100	97.0	96.0	97.3	99.6	99.0
Sr	97.4	96.6	96.4	97.6	69.4	34.5
Ba	107	96.9	101	94.6	39.1	4.7
Mo	6.6	34.9	60.6	85.6	95.0	97.8
Te	<10	44.5	83.0	85.7	96.4	99.7
Zr	1.2	0.3	0.5	3.0	40.5	37.8
Fe	93.0	80.6	87.5	94.0	97.5	99.0
Ru	76.4	91.0	96.7	101	99.1	99.4
Rh	102	100	100	99.9	102	102
Pd	100	98.9	99.5	100	99.9	99.4
Ni	100	97.7	99.6	99.5	98.9	100
Cr	99.4	97.7	98.9	99.1	98.1	99.8
Rb	101	100	98.6	100	99.5	97.0
Na	97.3	99.3	97.3	99.3	97.0	97.0

Table 3 Percentages of 6 elements in the filtrate and the dissolved precipitate after the denitration of simulated HLW with formic acid under the coexistence of various amounts of oxalic acid

H ₂ C ₂ O ₄ (M)		filtrate	dissolved precipitate	mass balance	H ₂ C ₂ O ₄ (M)		filtrate	dissolved precipitate	mass balance
Nd	0.00	101	0.3	101	Mo	0.00	6.6	65.6	72.2
	0.10	98.3	1.9	100		0.10	34.9	47.7	82.6
	0.20	96.3	3.0	99.8		0.20	60.6	28.3	88.9
	0.30	95.3	3.7	99.6		0.30	85.6	6.5	92.1
	0.40	95.3	4.1	99.9		0.40	95.0	2.8	97.8
	0.50	85.6	15.6	101		0.50	97.8	1.1	98.9
Sr	0.00	97.4	0.1	97.5	Te	0.00	<10	86.1	>86.1
	0.10	96.6	0.4	97.0		0.10	44.5	50.0	94.5
	0.20	96.4	0.7	97.1		0.20	83.0	10.6	93.6
	0.30	97.6	0.7	98.3		0.30	85.7	<10	>85.7
	0.40	69.4	24.0	93.4		0.40	96.4	<10	>96.4
	0.50	34.5	52.3	86.8		0.50	99.7	<10	>99.7
Zr	0.00	1.2	71.3	72.5	Fe	0.00	93.0	6.6	99.6
	0.10	0.3	8.7	9.0		0.10	80.6	17.4	98.0
	0.20	0.5	5.3	5.8		0.20	87.5	8.7	96.2
	0.30	3.0	3.4	6.4		0.30	94.0	3.9	97.9
	0.40	40.5	16.3	56.8		0.40	97.5	1.4	98.9
	0.50	37.8	49.8	87.6		0.50	99.0	0.9	99.9

Table 4 Changes of percentage of Nd and Fe in aqueous and organic phases with shaking time when the Nd-Fe-solution containing OM or 0.03M oxalic acid was contacted with DIDPA solvent

shaking time	0.03M H ₂ C ₂ O ₄			0.00M H ₂ C ₂ O ₄			
	Aq. phase	Org. phase	sum	Aq. phase	Org. phase	sum	
Nd	2min	8.2	64.4	72.6	11.0	86.4	97.4
	5min	7.3	62.2	69.5	10.8	87.2	98.0
	10min	8.4	57.7	66.1	11.9	86.4	98.3
	15min	7.2	48.7	55.9	11.4	86.4	97.8
	20min	6.5	46.3	52.8	12.2	88.1	100
	30min	6.7	44.1	50.8	12.9	86.4	99.3
60min	—	—	—	13.1	86.9	100 *	
Fe	2min	52.4	37.5	89.9	79.7	24.6	104
	5min	40.9	47.5	88.4	70.2	38.5	108
	10min	24.6	62.1	86.7	36.5	69.4	105
	15min	3.0	86.9	89.9	25.6	71.2	96.8
	20min	0.9	93.1	94.0	23.0	79.3	102
	30min	0.4	91.2	91.6	13.4	88.3	101
60min	—	—	—	6.7	93.3	100 *	

— : not examined

* : standard solution

Table 5 Percentage of Nd remaining in the filtrate when the various amounts of oxalic acid was added to the Nd-solution containing various amounts of Fe and the resultant solution was allowed to stand for 1 day

HNO ₃ (M)	Fe (M)	H ₂ C ₂ O ₄ (M)									
		0.01	0.03	0.04	0.05	0.06	0.08	0.10	0.15	0.20	0.25
0.5	0.01	100	91.7	-	82.2	-	-	56.8	31.1	7.8	0.8
	0.038	-	98.3	-	-	84.3	-	63.6	43.1	19.3	3.7
	0.06	-	104	98.2	-	96.4	-	74.7	49.4	28.2	9.2

2.0	0.01	99.3	98.6	94.2	89.4	-	-	62.7	42.0	23.2	11.3
	0.038	-	98.0	-	-	96.9	-	74.6	51.7	32.3	17.3
	0.06	-	98.6	-	-	101	94.9	83.5	60.2	40.6	25.2

- : not examined

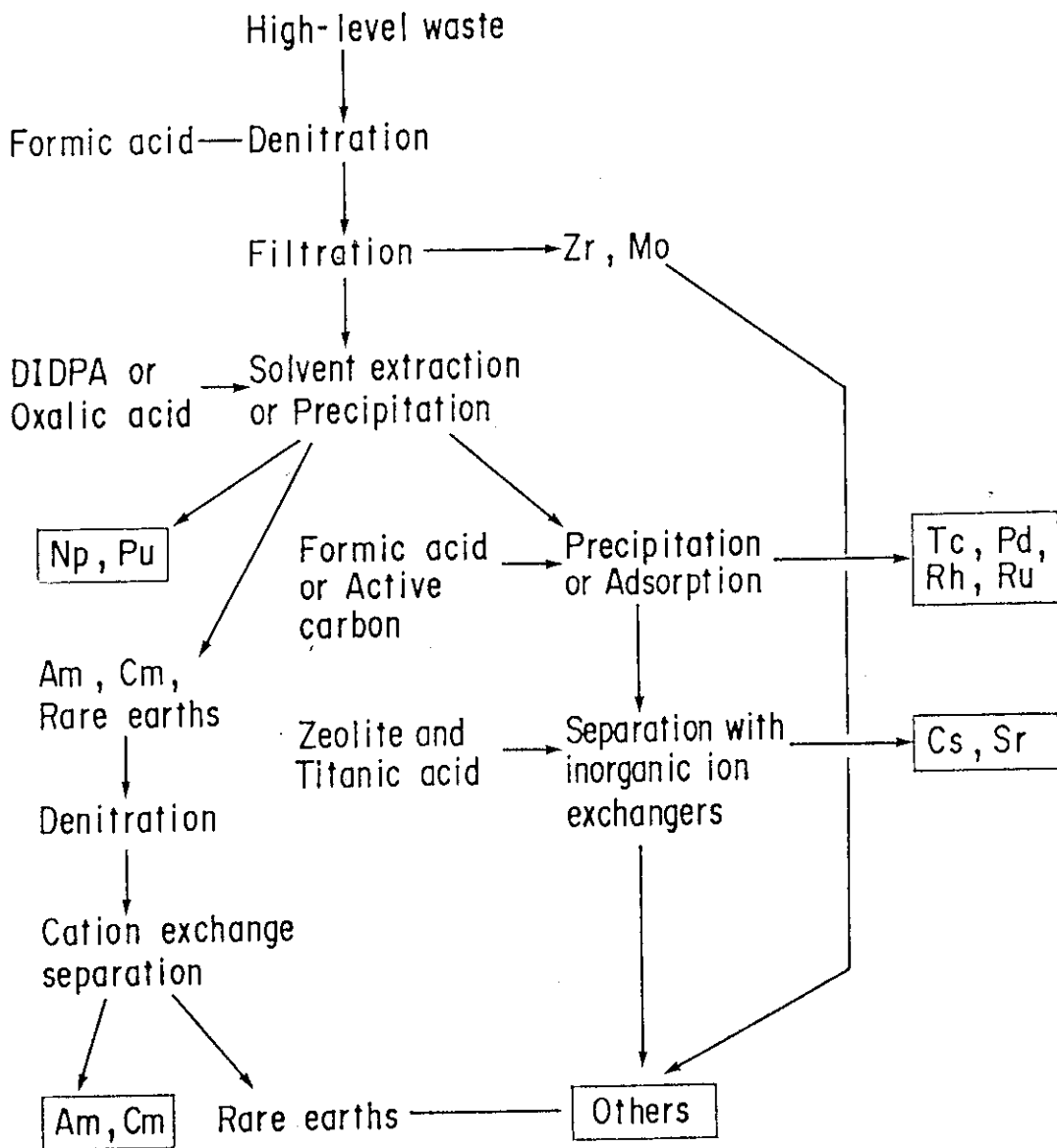


Fig. 1 Flow-sheet of the Partitioning process

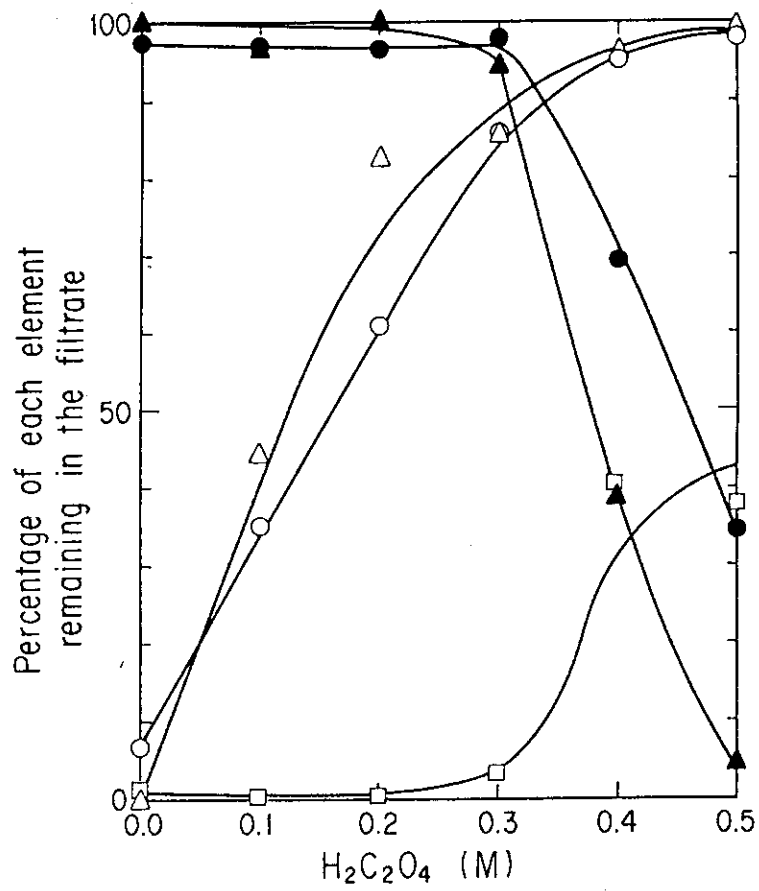


Fig. 2 Effect of $H_2C_2O_4$ concentration on the precipitation of Sr, Ba, Mo, Te and Zr in the denitration of simulated HLW
 ● : Sr ○ : Mo ▲ : Ba △ : Te □ : Zr

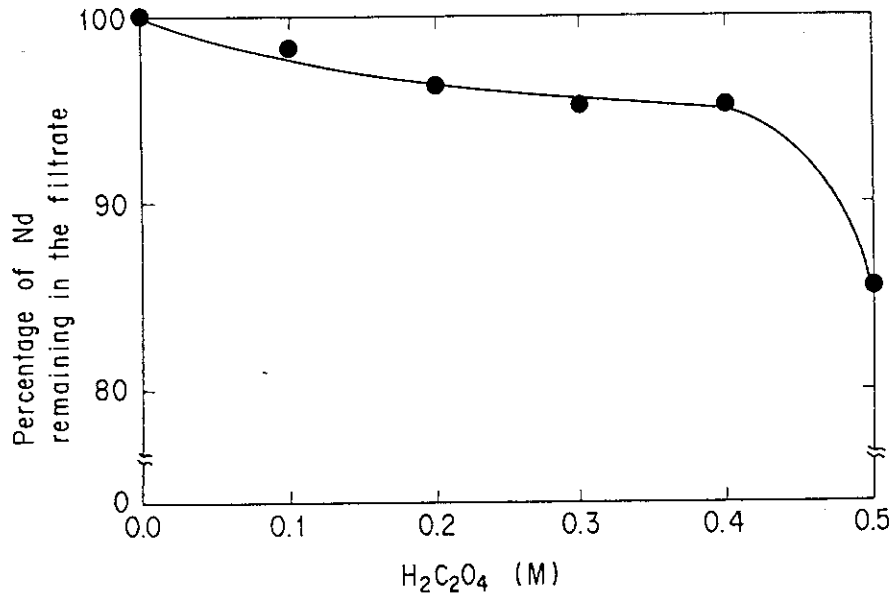


Fig. 3 Effect of H₂C₂O₄ concentration on the precipitation of Nd in the denitration of simulated HLW

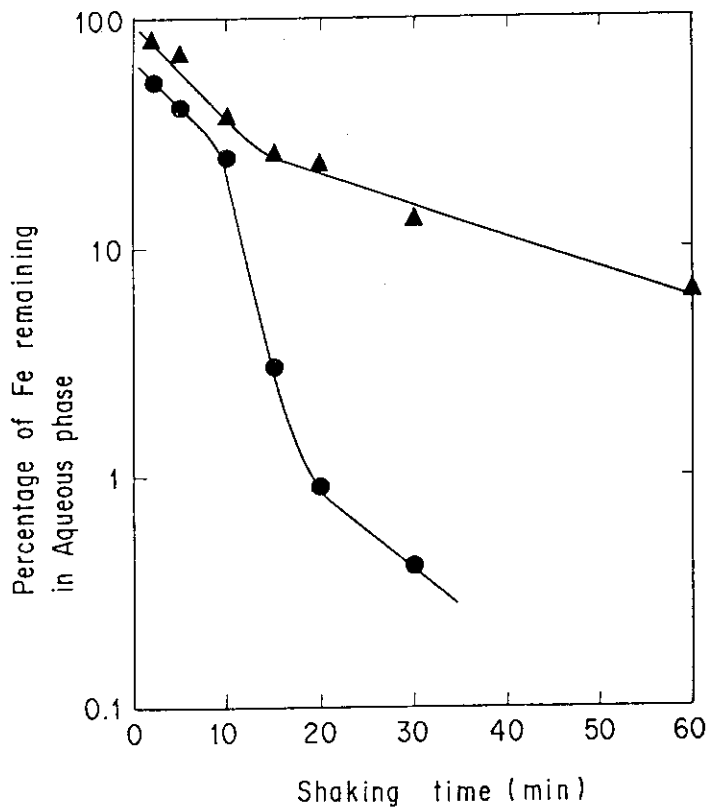


Fig. 4 Influence of Oxalic acid on the Extraction of Fe
 ● : 0.03M H₂C₂O₄
 ▲ : 0 M H₂C₂O₄

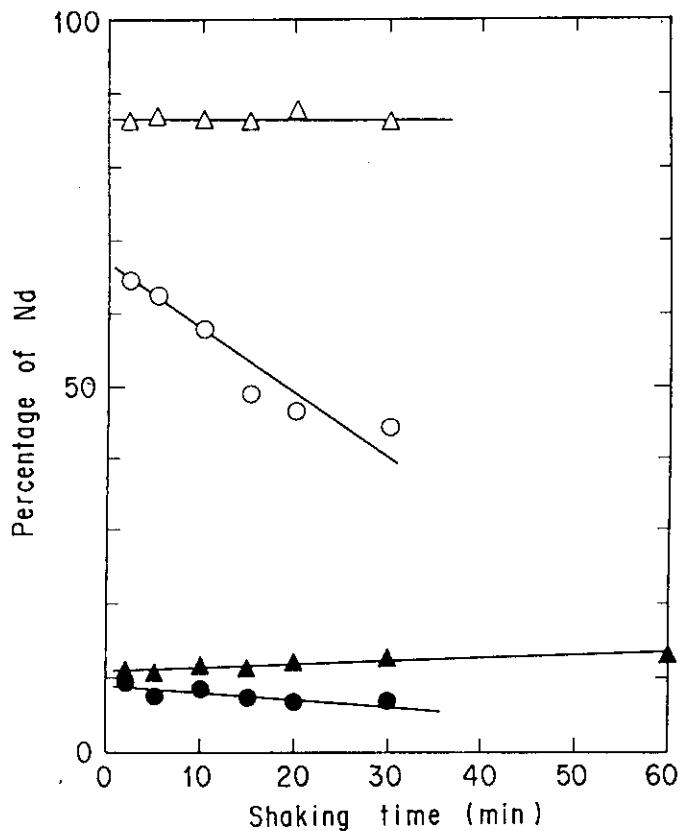


Fig. 5 Influence of Oxalic acid on the Extraction of Nd

- : 0.03M H₂C₂O₄ Org. phase
- △ : 0 M H₂C₂O₄ Org. phase
- : 0.03M H₂C₂O₄ Aq. phase
- ▲ : 0 M H₂C₂O₄ Aq. phase

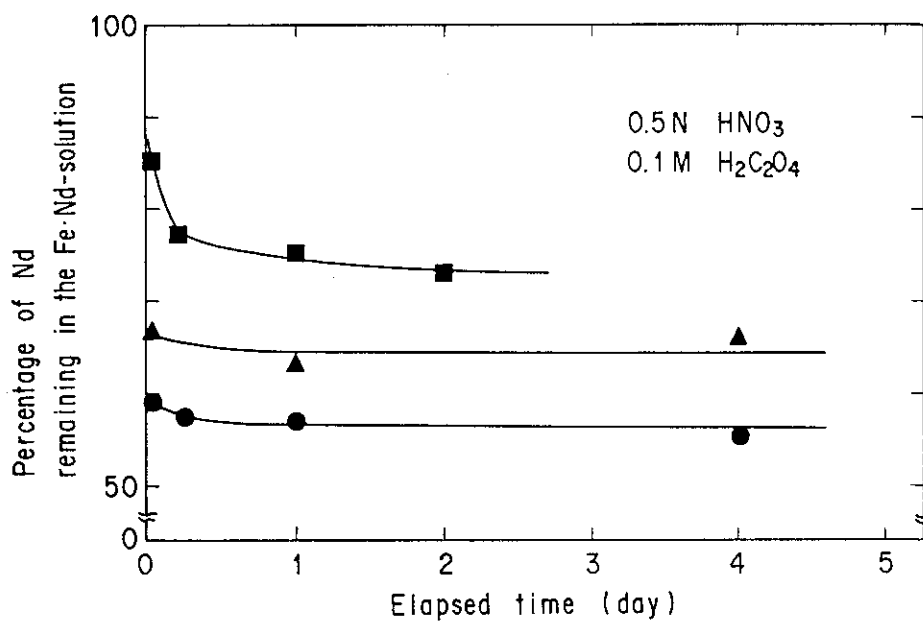


Fig. 6 Change of precipitated Nd fraction with elapsed time after adding oxalic acid to the Nd solution containing various amounts of Fe

- : 0.01M Fe
- ▲ : 0.038M Fe
- : 0.06M Fe

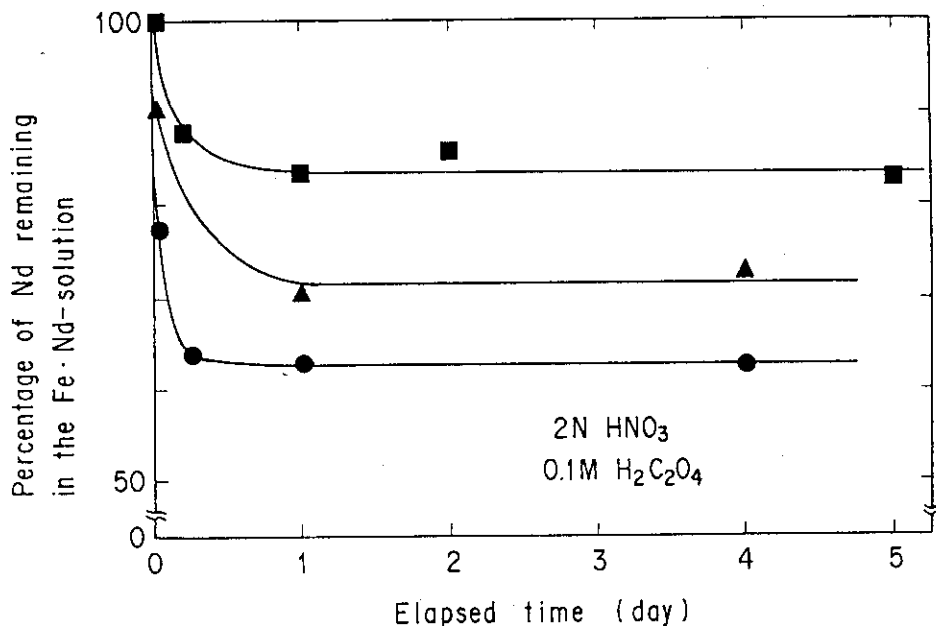


Fig. 7 Change of precipitated Nd fraction with elapsed time after adding oxalic acid to the Nd solution containing various amounts of Fe
 ● : 0.01M Fe ▲ : 0.038M Fe ■ : 0.06M Fe

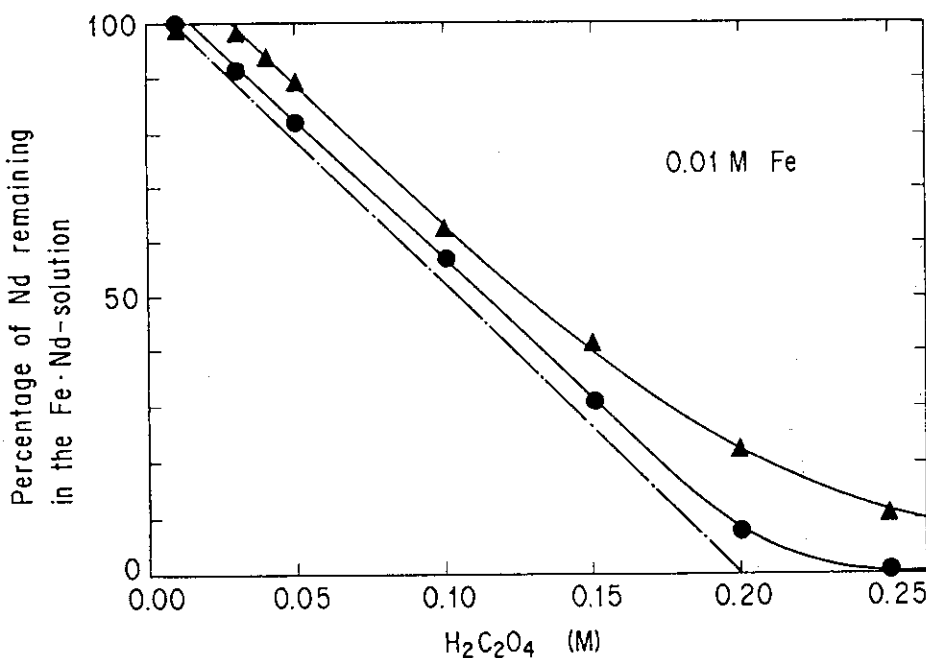


Fig. 8 Change of precipitated Nd fraction with the concentrations of H₂C₂O₄ and HNO₃ in the Nd solution containing 0.01M Fe
 ● : 0.5N HNO₃ ▲ : 2N HNO₃

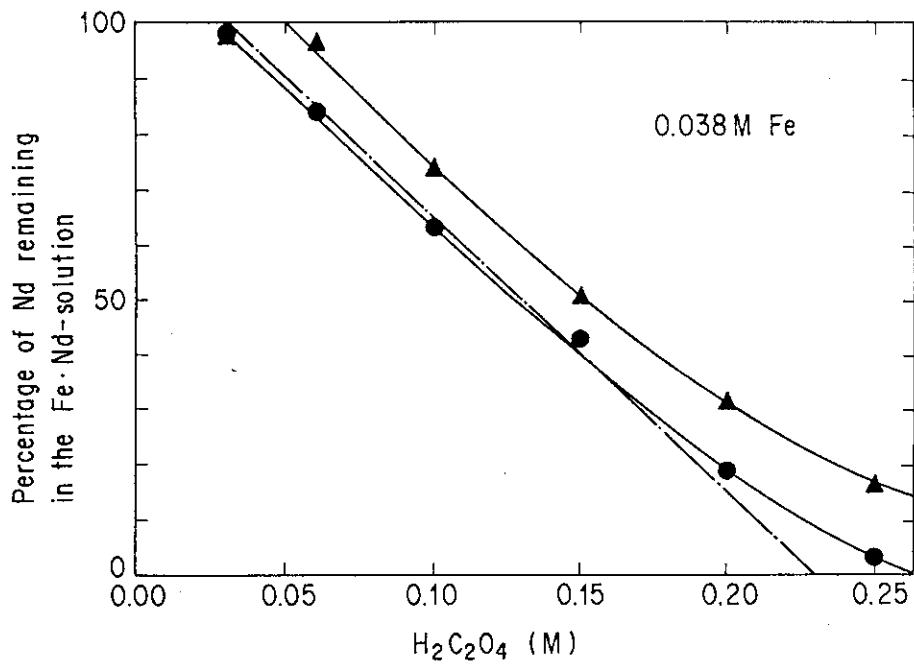


Fig. 9 Change of precipitated Nd fraction with the concentrations of H₂C₂O₄ and HNO₃ in the Nd solution containing 0.038M Fe
 ● : 0.5N HNO₃ ▲ : 2N HNO₃

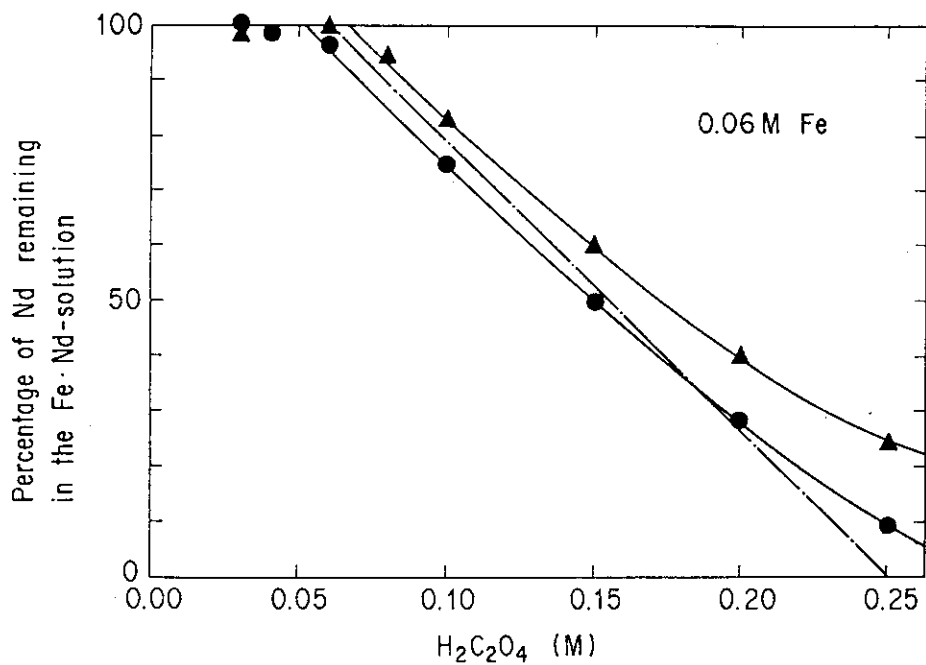


Fig. 10 Change of precipitated Nd fraction with the concentrations of H₂C₂O₄ and HNO₃ in the Nd solution containing 0.06M Fe
 ● : 0.5N HNO₃ ▲ : 2N HNO₃

付 録

15 成分模擬廃液の調整法

15成分模擬廃液（2 規定硝酸溶液）250 ml の調整法を示す。

Mo はモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) を用いた。モリブデン酸アンモニウム 3.045 g に水を 15 ml 程度添加して加熱溶解した後、室温で十分に（2.5 時間以上）放冷し、攪拌しながら 10 ml の濃硝酸を添加した。この濃硝酸を添加するときに冷却が不十分であると白色の沈殿を生じるため、水冷下で操作するとよい。添加する硝酸の量はできるだけ多いほうが沈殿を生じにくい傾向がある。例えば、3 ml の濃硝酸を添加しただけでは攪拌しても沈殿が残留するが、5 ml 添加した場合には一度沈殿が生じるものの十分攪拌することによって生じた沈殿をすべて溶解することができる。7 ml 以上添加すればほとんど攪拌する必要はなく、硝酸添加直後に一時的に沈殿が生じてもすぐに溶解する。この様に Mo は酸濃度が低いと沈殿を生じるので、十分な量の濃硝酸を一度に添加して攪拌する必要がある。また、調整時に沈殿が残留しないようにした Mo 溶液でも、放置すると沈殿を生じるのですぐに使用することが望ましい。

Zr は硝酸ジルコニル二水和物 ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、Fe は硝酸鉄(Ⅲ) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を用いた。硝酸ジルコニル二水和物 4.610 g に 15 ml 程度の水を添加して攪拌しながら加熱溶解した。濃硝酸 5 ml を添加後硝酸鉄(Ⅲ) を 3.838 g 添加して溶解した。

Ba は硝酸バリウム ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) を用いた。硝酸バリウム 1.352 g を 50 ml 程度のの水に加えて水が沸騰しない程度に加熱し攪拌しながら溶解した。硝酸バリウムは溶けにくいですが、加熱すれば溶解できる。

Ru、Rh 及び Pd の 3 種類の白金族元素は、すべてエヌ・イー・ケムキャット社製の硝酸溶液をそのまま用いた。これらの白金族元素の化学形は Ru が硝酸ニトロシルルテニウム ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$)、Rh が硝酸ロジウム ($\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$)、Pd が硝酸パラジウム ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) である。

さきに挙げた以外の 8 成分は、次のものを用いた。硝酸ナトリウム (NaNO_3) 1.615 g、硝酸クロム ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.9103 g、硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.4361 g、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) 0.8725 g、硝酸ルビジウム (RbNO_3) 0.2725 g、硝酸セシウム (CsNO_3) 1.807 g、オルテルル酸 (H_6TeO_6) 0.3903 g、硝酸ネオジム ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 13.91 g。これらの 8 成分を 50 ml 程度のの水を加えて攪拌溶解した。

以上のようにして準備した各成分溶液に酸性度を 2 mol/l に調整するための濃硝酸を加え、水で 250 ml とする。各成分溶液を混合するさいには Mo、Zr などの沈殿を生じやすい成分は、酸性度調整のための硝酸を加えた後から沈殿を生じないように十分に攪拌しながらいれるとよい。