

J A E R I - M
93-014

ウラン(IV)-硝酸-TBP-n-ドデカン系の
第3相生成特性と数値計算モデル

1993年2月

阿見 則男・鈴木 伸一・阿部 仁・館盛 勝一

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、お申しこみください。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）で複写による実費領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, 1993

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 ニッセイエプロ株式会社

JAERI-M 93-014

ウラン(IV)-硝酸-TBP-n-ドデカン系
の第3相生成特性と数値計算モデル日本原子力研究所東海研究所燃料安全工学部
阿見 則男・鈴木 伸一・阿部 仁・館盛 勝一

(1993年1月11日受理)

リン酸トリブチル(TBP)を用いた抽出系での第3相生成特性を調べるため、30% TBP-n-ドデカン-U(IV)-硝酸系で実験を行った。U(IV)濃度40~130g/l、硝酸濃度1.5~6 mol/l の範囲の水相原液(10ml)に対し、同体積の有機溶媒を加えて攪拌し第3相を生成させた。水相、軽有機相、第3相について体積、U(IV)濃度、硝酸濃度を測定した。第3相と軽有機相については、TBPとn-ドデカンの濃度および水分を測定した。これらについて、水相原液の成分濃度や第3相生成後の水相中成分濃度等を基準とした回帰分析を行い第3相、軽有機相体積や成分濃度を計算する実験式を導いた。その結果、水相原液中のU(IV)濃度増加(40から130g/l)に対して第3相中U(IV)濃度は70から190g/lと増加、また第3相体積は1.5から3.5mlと増加し、水相原液中硝酸濃度をパラメータとして良い相関が得られた。第3相中TBP濃度(50から80%)は水相原液中U(IV)濃度(40から130g/l)および硝酸濃度(1.5から6 mol/l)と相関を有する事、第3相が生じた場合にも水相中U(IV)、硝酸濃度は、第3相が生じないとした分配計算の結果と良く一致する事等がわかった。

Formation Characteristics and Its Numerical Models of the
Third Phase in the U(IV)-HNO₃-TBP-n-dodecane System

Norio AMI, Shinichi SUZUKI, Hitoshi ABE
and Shoichi TACHIMORI

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

(Received January 11, 1993)

Extraction experiments were carried out to study characteristics of the third phase formation in the 30% TBP-n-dodecane-U(IV)-HNO₃ system. The third phase is formed by mixing 10 ml of aqueous solution and 10 ml of TBP-n-dodecane.

Volumes and concentrations of U(IV) and HNO₃ of the aqueous, light organic and the third phases were measured after an equilibrium. Concentrations of TBP, n-dodecane and H₂O in two organic phases were also measured. The numerical equations which calculate the volume and the concentrations of U(IV) and HNO₃ not only for the third phase but also for the light organic phase were deduced by the regression analysis method as functions of concentrations of U(IV) and HNO₃ in the initial aqueous solution. The results of present study are as follows:

- 1) U(IV) concentration and volume of the third phase increased from 70 to 190 g/l and from 1.5 to 3.5 ml, respectively, with increasing in U(IV) concentration of the initial aqueous solution, from 40 to 130 g/l.

- 2) There were good correlation between U(IV) concentration of the initial aqueous solution and U(IV) concentration of the third phase, and between volume of the third phase and U(IV) concentration of the initial aqueous solution.
- 3) The TBP concentrations of the third phase (50 to 80%) were correlated to U(IV) (40 to 130 g/l) and HNO₃ concentrations (1.5 to 6 mol/l) of the initial aqueous solution.
- 4) The concentrations of U(IV) and HNO₃ in the equilibrium aqueous phase were equal to the values calculated with an equation for distribution ratio without taking into account the third phase formation.

Keywords: Third Phase, Light Organic Phase, U(IV), TBP,
Limiting Organic Concentration, n-dodecane,
Distribution Ratio, Regression Analysis,
Correlation Coefficient, Characteristic Model

目 次

1. 序 論	1
2. 実験方法	2
2.1 試料調製	2
2.2 第3相の生成	2
2.3 成分の定量法	2
2.3.1 硝酸およびU(IV)の定量	2
2.3.2 TBPおよびn-ドデカンの定量	2
2.3.3 水分の定量	3
3. 結果および考察	3
3.1 第3相、軽有機相および水相の体積	3
3.2 第3相、軽有機相および水相中成分濃度	3
3.3 第3相、軽有機相中のTBPとn-ドデカン濃度	4
3.4 第3相、軽有機相中の水濃度	5
3.5 第3相生成系の特性モデル	5
3.5.1 特性モデルの特徴	5
3.5.2 第3相、軽有機相、および水相の体積モデル	6
3.5.3 第3相、軽有機相、および水相の成分濃度モデル	7
3.5.4 モデルと実験値の比較	8
4. ま と め	8
5. 今後の課題	9
参考文献	9

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Preparation of Samples	2
2.2 Formation of the Third Phase	2
2.3 Analytical Methods	2
2.3.1 U(IV) and HNO ₃	2
2.3.2 TBP and n-dodecane	2
2.3.3 Water	3
3. Results and Discussion	3
3.1 Volume of the Each Phases After Equilibrium	3
3.2 Concentrations of U(IV) and HNO ₃	3
3.3 Concentrations of TBP and n-dodecane	4
3.4 Concentration of Water	5
3.5 Numerical Models of the Third Phase Formation	5
3.5.1 Characteristics of the Models	5
3.5.2 Models to Calculate the Volume	6
3.5.3 Models to Calculate the Concentrations of Components	7
3.5.4 Comparison of Calculated and Experimental Values	8
4. Summary	8
5. Future Perspective	9
References	9

1. 序 論

再処理 Purex工程などのリン酸トリブチル(TBP)を用いた抽出系では、Pu(IV)や U(IV)等のアクチノイド(IV)が、有機溶媒中である限界濃度(有機相中限界濃度:以下LOCと略す)を越えると、第3相と呼ばれるアクチノイド(IV)、硝酸、TBPが高濃度で蓄積した第2の有機相を生成する。Pu(IV)の代りにU(IV)を用いたミキサセトラ実験では、第3相が生じるとU(IV)濃度分布はシミュレーションコードによる予測から大きく外れた。このようにPu(IV)を含む抽出工程では、第3相が生じれば、有機プロダクト中のPu(IV)、硝酸、TBP等の組成が大きな影響を受け、工程管理上、あるいは臨界安全上の考慮が必要である。アクチノイド(IV)第3相の生成に関して、LOCについて取扱った研究^{1)~4)}はしばしば見られるが、その組成について系統的に調べられたものは少ない。このような第3相の生成特性や組成を明らかにするため、バッチ法による実験を行った。

水相原液中の硝酸および U(IV)濃度の範囲は、P.D.Wilson⁴⁾らによる第3相生成限界濃度の報告を参考に決定した。Wilsonらの報告では、第3相生成限界濃度は水相または有機相を基準として硝酸濃度の関数として整理されている。水相を基準とした第3相生成限界濃度を図 1 に太い実線で示す。図の横軸は、平衡後の水相中硝酸濃度であり、縦軸は平衡後の水相中U(IV)濃度を示している。2本の実線は、20および40°Cにおける第3相生成限界濃度を示している。平衡後の水相中硝酸および U(IV)濃度が太い実線より上であれば第3相が生成する。破線は、筆者が内挿した25°Cにおける限界を示す。ところで、混合前の水相原液の成分濃度と第3相生成の可否の関係がわかれば実験濃度条件を設定するにはより便利ともいえる。種々の濃度の水相原液と溶質を含まない有機溶媒を同体積ずつ混合した時に得られる平衡後の水相および有機相中の硝酸、U(IV)濃度は第3相が生成しない時には既存の分配計算式を利用し、物質収支を考慮した計算により与えられる。この様にして得た平衡後の水相中濃度(室温)から逆に混合前の水相中濃度を見る形に整理し、図 1 の細い曲線から成る非直角座標が得られた。この曲線座標の縦軸は、混合前の水相(水相原液)中 U(IV)濃度、横軸は水相原液中硝酸濃度である。曲線座標の水相原液中濃度は外側の直角座標の横軸と縦軸の平衡後の水相中濃度に対応している。また、水相原液中濃度から第3相生成の判別もできる。図中の○印は測定点(室温)の一例を示す。

実験結果を用いて第3相の生成量、含まれる成分量を予測できるようにするため、第3相特性について水相原液中硝酸および U(IV)濃度を説明変数とした回帰分析を行った。また、工程計算コードへの応用を検討するため、第3相と平衡な水相中硝酸および U(IV)濃度を説明変数とした回帰式ならびに第3相と軽有機相を平均化した全有機相中の硝酸および U(IV)濃度を説明変数とした回帰式を導いた。

2. 実験方法

2.1 試料調製

実験に用いたU(IV)は、U(VI)-硝酸-ヒドラジン水溶液を電解還元(1Aの定電流法)により調整し、U(IV)生成率 99%以上を目標とした。従って実験では少量混在する U(VI)は無視した。電解還元にあたり生成した U(IV)の U(VI)への再酸化を防止するため0.2mol/l のヒドラジンを添加した。この溶液を元に硝酸濃度 1.5から 6mol/l、U(IV)濃度40から80g/l の範囲で水相原液を調製した。

2.2 第3相の生成

約50ml の攪拌槽に硝酸および U(IV)を含む水相(水相原液) 10ml、次に30%TBP-n-ドデカン 10ml を入れ攪拌器で 5分間攪拌し、第3相を生成させた。静置後、三相それぞれをメスシリンダに分取し、体積を測定した。成分濃度の定量には、微量混相の影響を避けるため各相を遠心分離した。実験は室温(約25°C)で行った。三相分離後の水相について、以後、単に水相あるいは平衡水相と記し、攪拌前水相は水相原液として区別する。

2.3 成分の定量法

2.3.1 硝酸および U(IV)の定量

硝酸濃度は、試料を予め、沸騰しない温度に加熱し、酸素ガスを吹込んで U(IV)を U(VI)に酸化した後、硫酸アンモニウムで U(VI)をマスクしてから 0.1 mol/l NaOH による中和滴定により定量した。その後、 H_2O_2 を加え U(VI)を滴定した。この U(VI)濃度は、以下に述べるU(IV)濃度の測定結果と合わせて解析に用いた。なお、U(IV)から U(VI)への酸化に伴って U(IV) 1 mol あたり 2 molの硝酸が生ずるので補正した。U(IV)は、キシレノールオレンジ(XO)を発色剤とした EDTA によるキレート滴定で定量した。硝酸濃度定量および U(IV)濃度定量のサンプル量は、硝酸および U(IV)濃度に応じて100~300 μ l である。これらの滴定には京都電子工業(株)製電位差自動滴定装置を用いた。

2.3.2 TBPおよび n-ドデカンの定量

TBPおよび n-ドデカンの定量は、(株)島津製作所製熱伝導度検出式ガスクロマトグラフィ装置で、標準物質としてテトラデカンを用いた内部標準法によった。サンプルは、50 μ l 分取し同量のテトラデカンと混合し、このうち10 μ l を用いた。TBPとn-ドデカンの溶液に同量のテトラデカンを混合したサンプルのガスクロマトグラムには、n-ドデカン、テトラデカンおよびTBPに対応したピークが現れる。TBPとn-ドデカンのピーク面積比から両者の相対的濃度比を得た。

TBP濃度の単位は、Purex工程では主として30vol%のTBPをn-ドデカン等で希釈して用いているので、これと第3相生成に伴う変化を比較するためにvol%で表した。カラムはステンレス製とし、充填剤⁵⁾としては、液相に20% Apiezon N を、担体に 60/80 メッシュの Chromosorb W を用いた。カラム温度は、270°Cとしキャリアガスはヘリウムとした。最も保持時間が長いTBPが約3分

となるようにキャリアガス流量を設定した。

2.3.3 水分の定量

軽有機相および第3相中の水分をカールフィッシュャ法で定量した。両相ともサンプル量は $100\mu\text{l}$ とした。測定には、京都電子工業(株)製カールフィッシュャ水分計を用いた。

3. 結果および考察

3.1 第3相、軽有機相および水相の体積

第3相、軽有機相およびこれらと平衡な水相の体積の測定結果を水相原液中濃度と合せて表 1 に示す。また、水相原液中 U(IV)濃度と第3相体積の関係を回帰分析⁷⁾した結果を図 2 に示す。図中の実線は後述の回帰式による(以下、同様)。回帰式の結果は、データが存在する範囲について示してある。破線は、95% 信頼区間を示す。回帰モデルの有意性を見る方法として、後述の第3相中 U(IV)濃度のモデルと共に信頼区間を示したが、他のモデルでは相関係数と分散分析^{8,7)}の結果を示すにとどめた。図 2 からわかるように水相原液中硝酸濃度が $1\sim 5\text{mol/l}$ の範囲では第3相体積は水相原液中 U(IV)濃度の増加とともに 1.3 から 3.6ml へ増加し、硝酸濃度 3 および 5mol/l では極大を持つ変化を示した。水相原液中 U(IV)濃度が 70g/l 以下では硝酸濃度が高い方が第3相体積が大きい。U(IV)濃度がそれより大きいと硝酸濃度が 5mol/l では体積は減少に転じており 3mol/l の場合が最も大きかった。また、表 1 からわかるように軽有機相体積は 7.2 から 9.2ml の範囲にある。この体積に第3相体積を加え、全有機相体積として見ると、それらは42データ中3例を除き、 10.3 から 10.6ml と言う狭い範囲に入る。更に、水相体積は、初期体積の 10ml から減少し、36データ中 5例を除き 9.4 から 9.8ml とやはり狭い範囲にあった。総合的に見れば、分配による物質移動により水相は、約 0.4ml 減少し、全有機相は増加した。そして、全有機相はその成分濃度により固有な体積の第3相と軽有機相に分離したという見方ができる。

3.2 第3相、軽有機相および水相中成分濃度

第3相、軽有機相およびこれらと平衡な水相の成分濃度の測定結果を水相原液中濃度と合せて表 1 に示す。水相原液中硝酸濃度と第3相中硝酸濃度の関係を回帰分析した結果を図 3 に示す。同図によれば、第3相中硝酸濃度は水相原液中硝酸濃度の増加に伴い減少する傾向が見られた。次に、水相原液中 U(IV)濃度と第3相中 U(IV)濃度との関係を回帰分析した結果を図 4 に示す。同図によれば、第3相中 U(IV)濃度は、水相原液中 U(IV)濃度および硝酸濃度の増加に従って増加した。水相原液中硝酸濃度 3mol/l の計算結果について 95% 信頼区間を示した。このモデルのデータに対する相関係数は、 0.932 であり 95%信頼区間の幅は第3相中 U(IV)濃度に関して $\pm 6\%$ 以下となった。水相原液中硝酸濃度と軽有機相中硝酸濃度の関係を回帰分析した結果を図 5 に示す。軽有機相中硝酸濃度は水相原液中 U(IV)濃度が 50g/l までは水相原液中硝酸濃度の増加に伴い増加する傾向を示し、水相原液中 U(IV)濃度が 60g/l 以上では水相原液中硝酸濃度 3mol/l

となるようにキャリアガス流量を設定した。

2.3.3 水分の定量

軽有機相および第3相中の水分をカールフィッシャ法で定量した。両相ともサンプル量は $100\mu\text{l}$ とした。測定には、京都電子工業(株)製カールフィッシャ水分計を用いた。

3. 結果および考察

3.1 第3相、軽有機相および水相の体積

第3相、軽有機相およびこれらと平衡な水相の体積の測定結果を水相原液中濃度と合せて表 1 に示す。また、水相原液中 U(IV)濃度と第3相体積の関係を回帰分析⁷⁾した結果を図 2 に示す。図中の実線は後述の回帰式による(以下、同様)。回帰式の結果は、データが存在する範囲について示してある。破線は、95%信頼区間を示す。回帰モデルの有意性を見る方法として、後述の第3相中 U(IV)濃度のモデルと共に信頼区間を示したが、他のモデルでは相関係数と分散分析^{8,7)}の結果を示すにとどめた。図 2 からわかるように水相原液中硝酸濃度が $1\sim 5\text{mol/l}$ の範囲では第3相体積は水相原液中 U(IV)濃度の増加とともに 1.3 から 3.6ml へ増加し、硝酸濃度 3 および 5mol/l では極大を持つ変化を示した。水相原液中 U(IV)濃度が 70g/l 以下では硝酸濃度が高い方が第3相体積が大きい。U(IV)濃度がそれより大きいと硝酸濃度が 5mol/l では体積は減少に転じており 3mol/l の場合が最も大きかった。また、表 1 からわかるように軽有機相体積は 7.2 から 9.2ml の範囲にある。この体積に第3相体積を加え、全有機相体積として見ると、それらは42データ中3例を除き、 10.3 から 10.6ml という狭い範囲に入る。更に、水相体積は、初期体積の 10ml から減少し、36データ中 5例を除き 9.4 から 9.8ml とやはり狭い範囲にあった。総合的に見れば、分配による物質移動により水相は、約 0.4ml 減少し、全有機相は増加した。そして、全有機相はその成分濃度により固有な体積の第3相と軽有機相に分離したという見方ができる。

3.2 第3相、軽有機相および水相中成分濃度

第3相、軽有機相およびこれらと平衡な水相の成分濃度の測定結果を水相原液中濃度と合せて表 1 に示す。水相原液中硝酸濃度と第3相中硝酸濃度の関係を回帰分析した結果を図 3 に示す。同図によれば、第3相中硝酸濃度は水相原液中硝酸濃度の増加に伴い減少する傾向が見られた。次に、水相原液中 U(IV)濃度と第3相中 U(IV)濃度との関係を回帰分析した結果を図 4 に示す。同図によれば、第3相中 U(IV)濃度は、水相原液中 U(IV)濃度および硝酸濃度の増加に従って増加した。水相原液中硝酸濃度 3mol/l の計算結果について 95%信頼区間を示した。このモデルのデータに対する相関係数は、 0.932 であり 95%信頼区間の幅は第3相中 U(IV)濃度に関して $\pm 6\%$ 以下となった。水相原液中硝酸濃度と軽有機相中硝酸濃度の関係を回帰分析した結果を図 5 に示す。軽有機相中硝酸濃度は水相原液中 U(IV)濃度が 50g/l までは水相原液中硝酸濃度の増加に伴い増加する傾向を示し、水相原液中 U(IV)濃度が 60g/l 以上では水相原液中硝酸濃度 3mol/l

付近まで減少しその後増加した。水相原液中 U(IV)濃度と軽有機相中U(IV)濃度の関係を回帰分析した結果を図 6 に示す。同図によれば軽有機相中 U(IV)濃度は水相原液中硝酸および U(IV)濃度の増加に伴い減少した。水相原液中硝酸濃度と平衡水相中硝酸濃度の関係を回帰分析した結果を図 7 に示す。同図によれば平衡水相中硝酸濃度は水相原液中硝酸濃度の増加と共に増加し、U(IV)濃度の増加に伴い減少した。また、水相原液中 U(IV)濃度が30から90g/lと変化しても水相中硝酸濃度は、約 0.5molの変化にとどまり、U(IV)濃度の影響は小さかった。水相原液中 U(IV)濃度と平衡水相中 U(IV)濃度の関係を回帰分析した結果を図 8 に示す。同図によれば平衡水相中 U(IV)濃度は水相原液中 U(IV)濃度の増加と共に増加し水相原液中硝酸濃度が増加すると減少することがわかった。すなわち、水相原液中硝酸濃度が高いと、U(IV)は抽出され易くなりその結果平衡水相中 U(IV)濃度が減少したものと考えられる。第3相生成系における水相中硝酸濃度の実験値と同じ条件の水相原液中硝酸および U(IV)濃度から分配比計算式を用いて算出した第3相が生成しない場合の水相中硝酸濃度の計算値を比較した結果を図 9-a に示す。同様に計算した水相中 U(IV)濃度と実験値の比較を図 9-b に示す。また、全有機相についても実験結果から求めた全有機相中硝酸および U(IV)濃度と計算値の比較を図 9-c、9-dに示す。全有機相中硝酸および U(IV)濃度は、第3相と軽有機相中におけるそれらの濃度と両相の体積から計算した。着目成分の濃度を第3相と軽有機相とでそれぞれ C_3 および C_L とし、体積を V_3 および V_L とすれば全有機相中濃度 C_G は、

$$C_G = (V_3 \cdot C_3 + V_L \cdot C_L) / (V_3 + V_L)$$

である。

いずれの場合も計算値と実測値は1:1の直線に添っており良い一致が見られた。つまり、第3相生成の有無に拘らず水相と全有機相との関係は、既存の分配比計算式(分配比パラメータ計算コード DIST[®])の結果を用いたものが適用できる事を示している。これは、抽出工程計算コードで第3相の生成を取扱う場合に平衡後の有機相を出発点として計算できる事、水相-全有機相間の平衡関係は、第3相が生成しても変化がない事を示している。

3.3 第3相、軽有機相中のTBPとn-ドデカン濃度

第3相、軽有機相中のTBPおよびn-ドデカンの測定結果を水相原液中硝酸およびU(IV)濃度と合せて表 1 に示す。水相原液中U(IV)濃度と第3相、軽有機相中のTBP濃度の関係回帰分析した結果を図 10 に示す。同図によれば、第3相中のTBPは水相原液中 U(IV)濃度の40から130g/lへの増加により約50%から約80%へと増加した。水相原液中硝酸濃度が 3 および 5mol/l の場合には一度増加した後減少した。軽有機相中TBP濃度は、第3相中TBP濃度の変化と対照的に水相原液中 U(IV)および硝酸濃度の増加に伴い約20%から約 7%へと減少した。第3相中 U(IV)濃度が 70から180g/lへ 2.6倍変化しても TBP濃度は 50%から80%へ 1.6倍の増加にとどまっている。

次に、第3相および軽有機相中のTBPと U(IV)のモル濃度比を U(IV)濃度の関数として図 11に示す。同図によれば、第3相中 U(IV)濃度の増加に伴い比の値は、約 9から減少し 3に漸近している。また、軽有機相におけるTBPと U(IV)のモル濃度比は分散が大きい第3相中における傾向の延長線上にあった。通常、U(IV)とTBPは1:2に配位していると考えられており、硝酸で1:1の配位とすれば、第3相中硝酸濃度は0.2~1mol/lなので硝酸濃度の影響を考慮すれば第3相中では

配位していないTBPが U(IV)濃度の増加に伴って減少することが示唆される。平衡水相中 U(IV)濃度の関数として見た第3相および軽有機相のTBP濃度について回帰式が示す結果を図17-dに示す。全有機相中 U(IV)濃度の関数として見た第3相および軽有機相中TBP濃度について回帰式が示す結果を図18-dに示す。

3.4 第3相、軽有機相中の水濃度

第3相、軽有機相中の水濃度の測定結果を水相原液中濃度と合せて表 2 に示す。同表によれば第3相中水濃度は 5.7 から 7.9 g/l の範囲にあった。第3相中TBP濃度や硝酸、U(IV)濃度と高い相関は見られなかった。軽有機相中水濃度は、1.3から 4.5 g/l の範囲にあり、軽有機相中TBP濃度や硝酸、U(IV)濃度と高い相関はなかった。

3.5 第3相生成系の特性モデル

3.5.1 特性モデルの特徴

水相原液中濃度基準のモデル、平衡水相中濃度基準のモデルおよび全有機相中濃度基準のモデルの3通りのモデルについてそれらの概念を図 12 に示す。特性モデルは、重回帰分析によった。また、分散分析により回帰モデルの有意性を検討した。細い実線の矢印は第3相生成の流れを示している。それ以外の太い矢印はモデルによる予測の方向を示す。モデルには、番号を付した。水相原液中濃度基準モデル(図中①)は、水相原液中硝酸および U(IV)濃度を基に軽有機相、第3相および水相の体積ならびに硝酸、U(IV)濃度、さらに軽有機相と第3相についてはTBP濃度を予測するものである。水相原液中濃度基準モデルにおける第3相体積は水相原液と有機溶媒が 10ml ずつの場合に固有のものである。平衡水相中濃度基準モデル(②)は、平衡水相中硝酸および U(IV)濃度を基に軽有機相、第3相の体積ならびに硝酸、U(IV)濃度、さらに軽有機相と第3相についてはTBP濃度を予測するものである。全有機相中濃度基準モデル(③)は、全有機相中硝酸および U(IV)濃度と全有機相体積を基に軽有機相、第3相および水相の体積ならびに硝酸、U(IV)濃度、さらに軽有機相と第3相についてはTBP濃度を予測するものである。

平衡水相中濃度基準モデルの回帰係数を算出するにあたり用いた平衡水相、第3相および軽有機相中の硝酸、U(IV)ならびに第3相体積、軽有機相体積、TBP濃度等を表 1 に示した。全有機相中濃度基準モデルに関しても全有機相と第3相および軽有機相に関する数値を表 1 に示した。

分散分析の結果、分散比を小さくする目的変数と説明変数の組は削除し、再度回帰分析を行った。このようなデータのうち目的変数である第3相ならびに軽有機相中の硝酸および U(IV)濃度ならびに第3相体積には、測定結果の表(表 1)において*印を付けて示した。これらのデータを表に示したのは、これらが全有機相中濃度(説明変数)を算出するために必要である事による。一方の回帰分析で削除したデータを他方で使用するのは矛盾があるように思われるが、削除の対象は分散比を F検定に係る F値より小さくしてしまうような目的変数と説明変数の組であり、個々の体積や濃度の値ではないと判断した事による。

これらのモデルの特徴を整理すれば、以下の様になる。

- ①: 実験計画立案(予測)、データ整理に有用。
- ②: 平衡系の考察に有用。水相と有機相の体積比が1:1以外の系では第3相の諸特性が推定できないところが欠点である。
- ③: 全有機相のデータがわかれば第3相生成に関する全因子が計算できる。

従って、向流式多段抽出工程のモデルに適用するには、分配計算により水相と全有機相の濃度分布を出し、次に③を用いて全有機相条件より第3相に関する計算を行う。

3.5.2 第3相、軽有機相、および水相の体積モデル

3.5.2.1 水相原液中濃度基準モデル

水相原液中の硝酸濃度を[H] (mol/l)、U(IV)濃度を[U] (g/l)として第3相体積 V_3 (ml) の計算には次の式を用いた。

$$V_3 = A_0 + A_1 [H] + A_2 [U] + A_3 [H][U] + A_4 [H]^2 + A_5 [U]^2 + A_6 [H]^2 [U]^2$$

ここに、 $A_0 \sim A_6$ は係数であり表 3に示した。

同表にある、 $F(R)$ は回帰モデルに係る分散比を示し、 $F(6, 33, 0.01)$ は自由度 6、および 33における有意水準 1%での F分布表の値を示す(以下同様)。

$F(R) > F(6, 33, 0.01)$ であり、回帰モデルは、1%水準で有意である。

回帰式による計算結果の一例を図 2 に示した。

3.5.2.2 平衡水相中濃度基準モデル

平衡水相中の硝酸濃度を[H] (mol/l)、U(IV)濃度を[U] (g/l)として第3相体積 V_3 (ml) の計算には次の式を用いた。

$$V_3 = A_0 + A_1 [H] + A_2 [U] + A_3 [H][U] + A_4 [H]^2 + A_5 [U]^2 + A_6 [H]^2 [U]^2$$

ここに、 $A_0 \sim A_6$ は係数であり表 4に示した。

$F(R) > F(6, 34, 0.01)$ であり、回帰モデルは、1%水準で有意である。

回帰式による計算結果を図 17-aに示す。

3.5.2.3 平衡後全有機相中濃度基準モデル

平衡後全有機相中の硝酸濃度を[H] (mol/l)、U(IV)濃度を[U] (g/l)として第3相体積 V_3 (ml) の計算には次の式を用いた。

$$V_3 = A_0 + A_1 [H] + A_2 [U] + A_3 [H][U] + A_4 [H]^2 + A_5 [U]^2 + A_6 [H]^2 [U]^2$$

ここに、 $A_0 \sim A_6$ は係数であり表 5に示した。

$F(R) > F(6, 32, 0.01)$ であり、回帰モデルは、1% 水準で有意である。

回帰式による計算結果を図 18-aに示す。

軽有機相体積 $V_o(\text{ml})$ および水相 $V_A(\text{ml})$ は、三相全体の体積が一定(20.1ml)であり、水相体積も一定(9.6ml)であることから回帰式によらず、

$V_o = 20.1 - (V_o + V_A)$ 、 $V_A = 9.6$ とした。

3.5.3 第3相、軽有機相、および水相の成分濃度モデル

3.5.3.1 水相原液中濃度基準モデル

水相原液中の硝酸濃度を $[H]$ (mol/l)、 $U(\text{IV})$ 濃度を $[U]$ (g/l) として第3相および軽有機相中の硝酸(mol/l)、 $U(\text{IV})$ (g/l)、TBP濃度(%)ならびに水相中の硝酸(mol/l)、 $U(\text{IV})$ 濃度(g/l)を計算する。成分 i の濃度 C_i の計算には次の式を用いた。

$$C_i = A_0 + A_1 [H] + A_2 [U] + A_3 [H][U] + A_4 [H]^2 + A_5 [U]^2 + A_6 [H]^2 [U]^2$$

ここに、 $A_0 \sim A_6$ は係数であり成分毎に表 6に示した。

いずれの濃度でも $F(R) > F(6, p, 0.01)$ であり、回帰モデルは、1% 水準で有意である。ここに、 p は、データ数(n)-6-1 である(以

下同様)。回帰式による計算結果は図 3 から図 8 および図 10に示した。

3.5.3.2 平衡水相中濃度基準モデル

平衡水相中の硝酸濃度を $[H]$ (mol/l)、 $U(\text{IV})$ 濃度を $[U]$ (g/l) として第3相および軽有機相中の硝酸(mol/l)、 $U(\text{IV})$ (g/l)、TBP濃度(%)の計算には次の式を用いた。

$$C_i = A_0 + A_1 [H] + A_2 [U] + A_3 [H][U] + A_4 [H]^2 + A_5 [U]^2 + A_6 [H]^2 [U]^2$$

ここに、 $A_0 \sim A_6$ は係数であり表 7に示した。

いずれの濃度でも $F(R) > F(6, p, 0.01)$ であり、回帰モデルは、1% 水準で有意である。

回帰式による計算結果を $U(\text{IV})$ について図 17-bに、硝酸について図 17-cに、TBPについて図 17-dに示す。

3.5.3.3 平衡後全有機相中濃度基準モデル

平衡後全有機相中の硝酸濃度を $[H]$ (mol/l)、 $U(\text{IV})$ 濃度を $[U]$ (g/l) として第3相および軽有機相中の硝酸(mol/l)、 $U(\text{IV})$ (g/l)、TBP濃度(%)の計算には次の式を用いた。

$$C_1 = A_0 + A_1[H] + A_2[U] + A_3[H][U] + A_4[H]^2 + A_5[U]^2 + A_6[H]^2[U]^2$$

ここに、 $A_0 \sim A_6$ は係数であり表 8に示した。

いずれの濃度でも $F(R) > F(6, p, 0.01)$ であり、回帰モデルは、1% 水準で有意である。

回帰式による計算結果を U(IV)について図 18-bに、硝酸について図 18-cに、TBPについて図 18-dに示す。

3.5.4 モデルと実験値の比較

上記3種類のモデルについて実測値とモデルによる計算値との比較を図 13から図 16に示した。それぞれの図は、横軸に実測値をとり縦軸に計算値を取って示した。図は、縦3段に同じ成分に着目した3種類のモデルについて示した。上から順に水相原液中濃度基準モデル、平衡水相中濃度基準モデルおよび全有機相中濃度基準モデルである。実測値と計算モデルの間の相関係数は、0.83~0.98であった。第3相体積を水相および全有機相中成分濃度の関数として見た場合について、回帰式が示す傾向をそれぞれ図17-a、18-aに示した。水相原液中 U(IV)濃度の増加に伴って水相中 U(IV)濃度、全有機相中 U(IV)濃度とも増加するので水相原液中濃度に関して整理したものと同様に U(IV)濃度および硝酸濃度の増加に従い第3相体積が増加する傾向となった。次に、第3相中 U(IV)濃度を水相および全有機相中成分濃度の関数として見た場合について回帰式が示す傾向をそれぞれ図17-bと18-bに示す。水相中濃度基準モデルでは、第3相中 U(IV)濃度は平衡水相中硝酸および U(IV)濃度の増加に伴って増加した。一方、全有機相中濃度基準モデルでは硝酸濃度の影響は小さく硝酸濃度 0.2~0.6mol/l の範囲では U(IV)濃度の変化を示す曲線は、ほぼ重なり合っている。水相および全有機相中成分濃度の関数として見た第3相中硝酸濃度の変化をそれぞれ図17-cと18-cに示す。第3相中硝酸濃度は、水相中 U(IV)濃度の増加に伴い減少する傾向を示し、水相原液中硝酸濃度の関数とした場合と同じである。しかし、全有機相中硝酸濃度について見ると逆に全有機相中硝酸濃度の増加に伴い第3相中硝酸濃度も増加した。第3相中ならびに軽有機相中TBP濃度を水相および全有機相中成分濃度の関数として見た場合について回帰式が示す傾向をそれぞれ図17-dと18-dに示す。いずれのモデルでも第3相中TBP濃度は U(IV)濃度の増加に伴い増加し、軽有機相中TBP濃度は U(IV)濃度の増加に伴い減少した。

4. まとめ

U(IV)-硝酸-30%TBP-n-ドデカン系における第3相生成時の各相体積、成分濃度分布について実験結果をまとめると、

1. 第3相の U(IV)、硝酸およびTBP濃度ならびに体積は、水相原液中硝酸濃度および U(IV)濃度の増加に伴って増加した。
2. 生成した第3相の体積は、条件により変化したが、軽有機相を合せた全有機相体積として見た場合、ほぼ一定値であった。

$$C_i = A_0 + A_1 [H] + A_2 [U] + A_3 [H][U] + A_4 [H]^2 + A_5 [U]^2 + A_6 [H]^2 [U]^2$$

ここに、 $A_0 \sim A_6$ は係数であり表 8に示した。

いずれの濃度でも $F(R) > F(6, p, 0.01)$ であり、回帰モデルは、1% 水準で有意である。

回帰式による計算結果を $U(IV)$ について図 18-bに、硝酸について図 18-cに、TBPについて図 18-dに示す。

3.5.4 モデルと実験値の比較

上記3種類のモデルについて実測値とモデルによる計算値との比較を図 13から図 16に示した。それぞれの図は、横軸に実測値をとり縦軸に計算値を取って示した。図は、縦3段に同じ成分に着目した3種類のモデルについて示した。上から順に水相原液中濃度基準モデル、平衡水相中濃度基準モデルおよび全有機相中濃度基準モデルである。実測値と計算モデルの間の相関係数は、0.83~0.98であった。第3相体積を水相および全有機相中成分濃度の関数として見た場合について、回帰式が示す傾向をそれぞれ図17-a、18-aに示した。水相原液中 $U(IV)$ 濃度の増加に伴って水相中 $U(IV)$ 濃度、全有機相中 $U(IV)$ 濃度とも増加するので水相原液中濃度に関して整理したものと同様に $U(IV)$ 濃度および硝酸濃度の増加に従い第3相体積が増加する傾向となった。次に、第3相中 $U(IV)$ 濃度を水相および全有機相中成分濃度の関数として見た場合について回帰式が示す傾向をそれぞれ図17-bと18-bに示す。水相中濃度基準モデルでは、第3相中 $U(IV)$ 濃度は平衡水相中硝酸および $U(IV)$ 濃度の増加に伴って増加した。一方、全有機相中濃度基準モデルでは硝酸濃度の影響は小さく硝酸濃度 0.2~0.6mol/l の範囲では $U(IV)$ 濃度の変化を示す曲線は、ほぼ重なり合っている。水相および全有機相中成分濃度の関数として見た第3相中硝酸濃度の変化をそれぞれ図17-cと18-cに示す。第3相中硝酸濃度は、水相中 $U(IV)$ 濃度の増加に伴い減少する傾向を示し、水相原液中硝酸濃度の関数とした場合と同じである。しかし、全有機相中硝酸濃度について見ると逆に全有機相中硝酸濃度の増加に伴い第3相中硝酸濃度も増加した。第3相中ならびに軽有機相中TBP濃度を水相および全有機相中成分濃度の関数として見た場合について回帰式が示す傾向をそれぞれ図17-dと18-dに示す。いずれのモデルでも第3相中TBP濃度は $U(IV)$ 濃度の増加に伴い増加し、軽有機相中TBP濃度は $U(IV)$ 濃度の増加に伴い減少した。

4. まとめ

$U(IV)$ -硝酸-30%TBP-n-ドデカン系における第3相生成時の各相体積、成分濃度分布について実験結果をまとめると、

1. 第3相の $U(IV)$ 、硝酸およびTBP濃度ならびに体積は、水相原液中硝酸濃度および $U(IV)$ 濃度の増加に伴って増加した。
2. 生成した第3相の体積は、条件により変化したが、軽有機相を合せた全有機相体積として見た場合、ほぼ一定値であった。

3. 第3相生成系においても U(IV)および硝酸の全有機相平均濃度は、第3相が生成しない系で求められた分配則を延長適用して計算した濃度と良く一致した。
4. 水相原液、平衡水相および全有機相中の濃度を基準とした回帰分析により、何れも相関係数が0.83以上の回帰式が得られた。

5. 今後の課題

抽出工程計算コードに適用するには、U(VI)-U(IV)の系でのデータが必要である。まず、本報告のような一段の攪拌槽による実験により物質収支の考え易いモデルを作り、次に多段向流のモデルを考える。本報告で、はっきりした傾向が得られなかった第3相および軽有機相中水分も第3相生成機構解明には欠かせないデータである。またTBP濃度の影響についても調べる必要がある。

参考文献

- 1) Z.Kolarik "The Formation of a Third phase in the Extraction of Pu(IV),U(IV) and Th(IV) Nitrates with Tributyl Phosphate in Alkane Diluents", Physical and Inorganic Chemistry CIM Special, 21, p178
- 2) T.V.Healy and H.A.C.Mckay "The Extraction of Nitrates by Try-n-Butyl Phosphates(TBP)", Trans. Faraday Sco., 52, 633(1956)
- 3) T.G.Srinivasan, et al., "Third Phase Formation in the Extraction of Plutonium by Tri-n-Butyl Phosphate", Radiochimia Acta 40, 151-154(1986)
- 4) P.D.Wilson, J.K.Smith, "Boundaries of Third-phase Formation by Uranium(IV) and Plutonium(IV) in TBP/Diluent System", 1, 201(1986)
- 5) M.H.Campbell "Gas Chromatographic Analysis of Solvent Used in Reactor Fuel Reprocessing and Fission Product Recovery", Anal.Chem. 38, 237, 1966
- 6) 奥野 忠一、他「多変量解析法」、日科技連出版社、(1971)
- 7) C.J.Brookers, et al.著、石川 馨、武田 和久 訳「化学者・化学技術者のための数学と統計学」、東京化学同人、(1973)
- 8) 未公開コード

3. 第3相生成系においても U(IV)および硝酸の全有機相平均濃度は、第3相が生成しない系で求められた分配則を延長適用して計算した濃度と良く一致した。
4. 水相原液、平衡水相および全有機相中の濃度を基準とした回帰分析により、何れも相関係数が0.83以上の回帰式が得られた。

5. 今後の課題

抽出工程計算コードに適用するには、U(VI)-U(IV)の系でのデータが必要である。まず、本報告のような一段の攪拌槽による実験により物質収支の考え易いモデルを作り、次に多段向流のモデルを考える。本報告で、はっきりした傾向が得られなかった第3相および軽有機相中水分も第3相生成機構解明には欠かせないデータである。またTBP濃度の影響についても調べる必要がある。

参考文献

- 1) Z.Kolarik "The Formation of a Third phase in the Extraction of Pu(IV),U(IV) and Th(IV) Nitrates with Tributyl Phosphate in Alkane Diluents", Physical and Inorganic Chemistry CIM Special, 21, p178
- 2) T.V.Healy and H.A.C.Mckay "The Extraction of Nitrates by Try-n-Butyl Phosphates(TBP)", Trans. Faraday Sco., 52, 633(1956)
- 3) T.G.Srinivasan, et al., "Third Phase Formation in the Extraction of Plutonium by Tri-n-Butyl Phosphate", Radiochimia Acta 40, 151-154(1986)
- 4) P.D.Wilson, J.K.Smith, "Boundaries of Third-phase Formation by Uranium(IV) and Plutonium(IV) in TBP/Diluent System", 1, 201(1986)
- 5) M.H.Campbell "Gas Chromatographic Analysis of Solvent Used in Reactor Fuel Reprocessing and Fission Product Recovery", Anal.Chem. 38, 237, 1966
- 6) 奥野 忠一、他「多変量解析法」、日科技連出版社、(1971)
- 7) C.J.Brookers, et al.著、石川 馨、武田 和久 訳「化学者・化学技術者のための数学と統計学」、東京化学同人、(1973)
- 8) 未公開コード

3. 第3相生成系においても U(IV)および硝酸の全有機相平均濃度は、第3相が生成しない系で求められた分配則を延長適用して計算した濃度と良く一致した。
4. 水相原液、平衡水相および全有機相中の濃度を基準とした回帰分析により、何れも相関係数が0.83以上の回帰式が得られた。

5. 今後の課題

抽出工程計算コードに適用するには、U(VI)-U(IV)の系でのデータが必要である。まず、本報告のような一段の攪拌槽による実験により物質収支の考え易いモデルを作り、次に多段向流のモデルを考える。本報告で、はっきりした傾向が得られなかった第3相および軽有機相中水分も第3相生成機構解明には欠かせないデータである。またTBP濃度の影響についても調べる必要がある。

参考文献

- 1) Z.Kolarik "The Formation of a Third phase in the Extraction of Pu(IV),U(IV) and Th(IV) Nitrates with Tributyl Phosphate in Alkane Diluents", Physical and Inorganic Chemistry CIM Special, 21, p178
- 2) T.V.Healy and H.A.C.Mckay "The Extraction of Nitrates by Try-n-Butyl Phosphates(TBP)", Trans. Faraday Sco., 52, 633(1956)
- 3) T.G.Srinivasan, et al., "Third Phase Formation in the Extraction of Plutonium by Tri-n-Butyl Phosphate", Radiochimia Acta 40, 151-154(1986)
- 4) P.D.Wilson, J.K.Smith, "Boundaries of Third-phase Formation by Uranium(IV) and Plutonium(IV) in TBP/Diluent System", 1, 201(1986)
- 5) M.H.Campbell "Gas Chromatographic Analysis of Solvent Used in Reactor Fuel Reprocessing and Fission Product Recovery", Anal.Chem. 38, 237, 1966
- 6) 奥野 忠一、他「多変量解析法」、日科技連出版社、(1971)
- 7) C.J.Brookers, et al. 著、石川 馨、武田 和久 訳「化学者・化学技術者のための数学と統計学」、東京化学同人、(1973)
- 8) 未公開コード

Table 1 The initial conditions and the volume and concentrations of components of the equilibrated 3 phases

Initial aqueous solution		Equilibrated aqueous phase		Gross organic phase		Third phase				Light organic phase				
HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	Volume (ml)	Concentrations		HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	Volume (ml)	Concentrations		Volume (ml)	HNO ₃ (mol/l)	Concentrations		n-dodecane (%)
			HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)				HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)			HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	
1.21	67.7	9.8	1.19	35.8	0.385	20.9	1.3 ^{*2}	1.05	105 ^{*3}	9.1	0.29	8.93 ^{*6}	19.4	70.7
1.58	79.3	9.7	1.51	37.7	0.392	34.8	2.3 ^{*5}	0.225 ^{*7}	115	8.1	0.439 ^{*7}	12.0 ^{*2}	15.7	77.6
1.89	70.0	9.6	1.54	76.3	0.283	38.0	3.1 ^{*1}	0.89 ^{*4}	110 ^{*4}	7.3	0.025 ^{*6}	7.62 ^{*1}	84.2	84.2
1.95	67.4	9.7	1.55	34.5	0.336	32.9	1.9 ^{*2}	0.280 ^{*7}	94.0 ^{*5}	8.5	0.349 ^{*5}	19.2 ^{*7}	76.7	76.7
2	127	9.5	1.72	44.4	0.523	51.0	2.5 ^{*2}	1.28 ^{*7}	127 ^{*3}	7.8	0.28 ^{*2}	26.8 ^{*6}	70.7	70.7
2.01	109	9.6	1.78	57.6			3.1 ^{*3}		186 ^{*5}	7.5		6.19 ^{*5}	7.07 ^{*3}	89.7
			1.84	46.1			3.1 ^{*3}		183 ^{*5}	7.5		8.47	7.26 ^{*3}	88.2
			1.86	109			2.8 ^{*5}	1.17 ^{*1}	151 ^{*1}	7.6		5.95 ^{*6}		
2.03	64.4	9.7	1.86	26.3	0.530	22.1	2.2 ^{*2}	1.20	99.6 ^{*3}	8.2	0.35	1.31 ^{*7}	16.6	74.9
			1.89	25.5	0.249	32.5	2.6 ^{*1}	0.49 ^{*1}	108 ^{*1}	7.9	0.17 ^{*4}	7.74 ^{*4}	16.0 ^{*1}	76.3
2.1	123	9.6	1.91	56.3			3.2 ^{*3}		186 ^{*5}	7.2		5.01 ^{*3}	7.16 ^{*3}	90.1
			1.97	39.4			1.2 ^{*7}	1.24 ^{*5}	82.1 ^{*5}	9.2	0.03 ^{*4}			72.3
2.18	51.9	9.7	2.00	40.1	0.481	18.7	1.5 ^{*2}	1.09	80.8 ^{*2}	9.0	0.38 ^{*2}	8.33 ^{*1}	4.69 ^{*1}	70.3
			2.29	115	0.174	65.2	3.4 ^{*1}	0.50 ^{*4}	193 ^{*1}	7.2	0.02 ^{*7}	4.71 ^{*1}	7.28 ^{*3}	88.0
2.32	98.3	9.6	2.34	42.6			3.2 ^{*3}		154 ^{*3}	7.2		7.62 ^{*3}	7.28 ^{*3}	91.0
2.40	103	9.5	1.63	42.6			2.7 ^{*5}		164 ^{*5}	7.8		4.4 ^{*5}		85.9
2.42	51.5	9.3	2.16	22.0	0.240	30.1	1.7 ^{*2}	0.385 ^{*2}	86.3 ^{*5}	8.8	0.212 ^{*2}	19.3 ^{*7}		
			2.24	42.3			2.4 ^{*7}	0.84 ^{*6}	118 ^{*5}	8	0.03 ^{*7}		20.7 ^{*7}	72.3
2.56	76.2	9.6	2.41	32.8	0.358	46.5	2.8	0.452 ^{*5}	141	7.6	0.323 ^{*7}	11.8	11.9	80.8
2.58	48.9	9.7	2.55	20.8	0.560	30.9	2.3	1.15 ^{*2}	94.1	8.0	0.39	12.7 ^{*1}	17.3	75.0
			2.34	27.6	0.327	37.9	2.9 ^{*1}	0.58 ^{*1}	131 ^{*1}	7.6	0.23 ^{*1}	2.21 ^{*7}	12.5 ^{*1}	79.1
2.68	65.7	9.6	2.43	28.2	0.324	40.2	2.8	0.578	119	7.7	0.231	11.5	13.7	79.9
			2.56	42.5			2.7 ^{*5}	1.15 ^{*5}	138 ^{*6}	7.8	0.08 ^{*7}		9.64 ^{*4}	87.9
2.79	54.5	9.7	2.73	23.4	0.366	33.9	2.4	0.636	98.7	8.0	0.285	14.4 ^{*5}	16.8	79.3
2.88	44.0	9.6	2.74	18.7	0.381	27.2	1.4 ^{*5}	0.653	73.3 ^{*2}	9.2	0.340 ^{*1}	20.2 ^{*7}	19.5	67.2

Table 1 (continued)

Initial aqueous solution		Equilibrated aqueous phase		Gross organic phase		Third phase				Light organic phase								
HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	Volume (ml)	HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	Volume (ml)	HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	TBP (%)	n-dodecane (%)	Volume (ml)	HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	TBP (%)	n-dodecane (%)		
2.97	68.1	9.6	2.29	37.5		132 ^{*3}	2.9 ^{*5}		132 ^{*3}	70.5 ^{*5}		7.4		8.93 ^{*5}				
3.26	88.1		2.74	27.7	0.472	131 ^{*3}	3.1 ^{*3}		131 ^{*3}	72.4 ^{*3}	21.2			8.69 ^{*5}	9.08 ^{*3}		87.8	
79.9			2.80	22.7	0.426		140 ^{*1}	2.8 ^{*1}	1.44 ^{*7}	140 ^{*1}	71.0 ^{*1}	25.3	7.7	0.12 ^{*7}	7.26 ^{*7}	9.25 ^{*1}		88.5
103			2.93	43.8	0.328	108 ^{*1}	2.8 ^{*1}	0.75 ^{*1}	108 ^{*1}	65.0 ^{*1}	19.1	7.8	0.31 ^{*1}	5.89 ^{*4}	13.9 ^{*1}			79.8
			2.87	33.2	0.394	162	3.1 ^{*1}	0.68 ^{*1}	162	68.4 ^{*1}	16.3	7.4	0.18 ^{*1}	17.3 ^{*2}	7.92			90.1
			3.03	43.0	0.304	178 ^{*1}	2.7 ^{*1}	0.55 ^{*1}	150 ^{*6}		19.5	7.8	0.34 ^{*7}	6.88 ^{*7}	8.9 ^{*1}			79.5
87.7			2.85	32.3	0.583	155	3.0 ^{*1}	0.19 ^{*7}	178 ^{*1}		20.1	7.5	0.35 ^{*7}	23.1 ^{*4}	8.01 ^{*1}			79.1
			2.9	14.3	0.476	79.9 ^{*4}	2.9 ^{*1}	1.45 ^{*4}	155		21.5	7.6	0.19 ^{*6}	12.3 ^{*6}	5.59 ^{*6}			92.5
66.5			2.9	20.6		123 ^{*4}	2.2 ^{*1}	0.77 ^{*1}	79.9 ^{*4}		30.1	8.5	0.4 ^{*6}	12.8 ^{*1}	18.7 ^{*1}			73.2
			3.07	31.9	0.359	149 ^{*4}	2.6 ^{*4}	1.38 ^{*7}	123 ^{*4}		26.0	7.9	0.06 ^{*5}		10.3 ^{*6}			86.8
			3.04	26.7	0.391	130 ^{*1}	2.7 ^{*1}	0.53 ^{*1}	149 ^{*4}	68.3 ^{*1}	25.5	7.8	0.3 ^{*1}	6.28 ^{*7}	9.17 ^{*1}			78.5
			3.1	37.8	0.340	164 ^{*6}	2.8 ^{*1}	0.67 ^{*1}	130 ^{*1}	68.1 ^{*1}	18.4	7.7	0.29 ^{*1}	4.65 ^{*7}	10.5 ^{*6}			79.3
			2.93	25.6	0.238	122	2.5 ^{*7}	0.37 ^{*4}	164 ^{*6}		22.7	8.0	0.33 ^{*7}	10.4 ^{*1}	9.18 ^{*1}			72.3
3.34	62.4		2.20	44.7		146 ^{*3}	2.7	0.245 ^{*2}	122			7.8	0.236 ^{*3}	10.3 ^{*3}				
3.35	98.9		3.08	23.7	0.373	125	3.2 ^{*3}		146 ^{*3}	72.8 ^{*3}	20.5			7.38 ^{*5}				88.9
3.38	67.0	9.5	3.34	44.9	0.482	159 ^{*4}	3.1 ^{*2}	0.631	125	68.5	25.0	7.5	0.267	10.8	11.9			82.4
			3.18	20.7	0.385	109 ^{*3}	3.2 ^{*1}	0.33 ^{*4}	159 ^{*4}		24.0	7.3	0.11 ^{*6}	3.81 ^{*6}				91.8
3.44	57.5	9.6	2.45	32.8		120 ^{*3}	2.8	0.693	109 ^{*3}	65.2	30.4	7.7	0.273	15.2 ^{*5}	14.3			78.5
3.45	80.2		2.69	23.0	0.669	166 ^{*4}	2.9 ^{*3}		120 ^{*3}	70.8 ^{*3}	22.7			7.26 ^{*5}	10.3 ^{*3}			86.3
3.47	60.6		3.12	23.1	0.417	113 ^{*3}	2.4 ^{*3}	0.283 ^{*5}	74.3 ^{*5}	64.9 ^{*3}	31.5			3.57 ^{*5}	15.3 ^{*3}			80.4
3.5	55.3		2.93	37.8		166 ^{*4}	2.4 ^{*3}	1.49 ^{*1}	166 ^{*4}			7.5	0.34 ^{*4}	14.4 ^{*3}				
			3.22	17.5	0.483	93.8 ^{*3}	3.0	0.762	93.8 ^{*3}	58.1	20.2			16.2 ^{*4}				91.3
3.56	47.8	9.6	1.86	19.3	0.577	105	2.4	1.2 ^{*3}	105	63.8	28.0	8.1	0.40	19.1 ^{*5}				73.9
3.64	54.9	9.6	3.35	37.1	0.417	158 ^{*1}	2.8 ^{*2}	0.61 ^{*1}	158 ^{*1}	68.0 ^{*1}	20.1	7.7	0.35	14.5 ^{*2}				78.2
							2.4 ^{*6}					8.1	0.36 ^{*7}	16.7 ^{*4}				81.5

Table 1 (continued)

Initial aqueous solution		Equilibrated aqueous phase		Gross organic phase		Third phase				Light organic phase				
HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	Volume (ml)	Concentrations		HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	Concentrations		Volume (ml)	Concentrations			n-dodecane (%)	
			HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)			HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)		TBP (%)	U(IV) (g/l)	TBP (%)		
3.76	44.7	9.6	3.48	13.1	0.705	24.8	1.49 ^{*5}	85.2	2.5	58.7	32.9	0.46	16.6	73.1
3.81	68.7	9.6	3.65	25.1			2.9 ^{*3}	145 ^{*3}	7.6		18.1	0.14 ^{*5}	8.45 ^{*5}	85.5
			3.71	92.0	0.309	44.0	1.00 ^{*7}	136 ^{*4}	3.1 ^{*4}	73.2 ^{*1}	16.8	0.02 ^{*6}	5.66 ^{*1}	86.9
	106		3.26	43.3	0.670	62.4	1.62 ^{*4}	180 ^{*4}	3.0 ^{*4}	76.7 ^{*1}	19.1	0.29 ^{*4}	15.5 ^{*1}	92.2
3.94	41.5	9.6	3.62	12.9	0.514	25.5	0.821	81.6	2.2	57.4	34.2	0.433	10.6 ^{*1}	75.9
4.36	83.4		4.37	27.0			0.181 ^{*5}	152 ^{*3}	3.6 ^{*5}			0.151 ^{*5}	6.25 ^{*5}	
4.37	72.1	9.6	4.28	22.5			3.1 ^{*3}	147 ^{*3}	7.5		18.8	0.12 ^{*5}	8.21 ^{*5}	86.4
4.65	68.4		4.31	19.2			2.9 ^{*3}	142 ^{*3}				0.273 ^{*5}	10.2 ^{*3}	
4.74	54.6	9.4	4.35	15.0	0.490	42.7	0.526 ^{*5}	118	3.0 ^{*2}			0.476 ^{*3}	12.7	
4.91	40.3	9.6	4.57	10.8	0.647	25.4	1.11	75.3 ^{*3}	2.4	60.1	36.4	0.510	10.6	76.3
4.91	51.7	9.6	4.66	13.1	0.599	27.1	1.11	97.2	2.5	62.1	28.8	0.437	4.88 ^{*7}	79.2
5.90	46.2	9.5	5.50	9.76	0.686	28.4	1.22	86.0	2.7	67.2	36.4	0.504	8.69	76.5
5.91	40.5	9.5	5.56	8.93	1.00	29.8	2.15 ^{*2}	80.9	2.8	59.2	37.3	0.608	12.3 ^{*2}	75.3
5.97	31.5	9.5					1.9 ^{*5}	68.8 ^{*5}		56.4 ^{*5}			15.6 ^{*5}	

- *1 Omitted from regression analysis for model 1
- *2 Omitted from regression analysis for model 2
- *3 Omitted from regression analysis for model 3
- *4 Omitted from regression analysis for model 1 and 2
- *5 Omitted from regression analysis for model 2 and 3
- *6 Omitted from regression analysis for model 1 and 3
- *7 Omitted from regression analysis for all models

Table 2 The initial conditions and water concentrations in the third and light organic phase

Initial aqueous solution		Water concentration	
HNO ₃ (mol/l)	U(IV) (g/l)	Third phase (g/l)	Light organic phase (g/l)
1.58	79.3	7.6	2.4
1.89	70.0	5.7	2.7
2.56	76.2	7.6	2.6
2.68	65.7	7.1	2.0
2.79	54.5	6.2	2.9
2.88	44.0	6.2	4.5
3.38	67.0	6.6	1.3
3.44	57.5	7.9	1.8
3.56	47.8	7.6	2.7
5.90	46.2	6.2	1.9

Table 3 Coefficient values of model 1 for the third phase volume

A0	-3.506
A1	1.154
A2	0.07228
A3	2.318E-3
A4	-0.0912
A5	-2.726E-4
A6	-1.182E-5
Correlation coefficient	0.9053
F(R)	25.0
F(6,33,0.01)	3.41

Table 4 Coefficient values of model 2 for the third phase volume

A0	2.581
A1	-0.514
A2	0.0382
A3	-7.32E-4
A4	0.0877
A5	-3.524E-4
A6	2.758E-5
Correlation coefficient	0.8910
F(R)	22.5
F(6,34,0.01)	3.37

F(R) is ratio of variance by regression
 F(6,33,0.01) is F value of the F-examination

Table 5 Coefficient values of model 3
for the third phase volume

A0	-5.86
A1	13.30
A2	0.3005
A3	-0.34618
A4	-4.287
A5	-2.076E-3
A6	3.2273E-3
Correlation coefficient	0.9103
F(R)	25.8
F(6,32,0.01)	3.43

Table 6 Coefficient values of model 1 for concentrations of components
in the third and the light organic phases

	Third phase			Light organic phase		
	HNO ₃	U(IV)	TBP	HNO ₃	U(IV)	TBP
A0	10.5954	-62.08	-10.53	-0.7444	-1.37	46.83
A1	-3.07333	18.84	11.57	0.47889	17.35	-5.20
A2	-0.239001	2.469	1.057	0.027102	0.250	-0.364
A3	0.0401236	0.0357	0.0403	-9.5989E-3	-0.2613	-0.0550
A4	0.30256	-1.587	-0.873	-0.01700	-1.53	0.422
A5	1.56429E-3	-5.975E-3	-3.972E-3	-1.2414E-4	-3.70E-4	1.248E-3
A6	-6.2723E-5	-1.571E-4	-2.570E-4	9.013E-6	2.955E-4	1.083E-4
Correlation coefficient	0.8695	0.9324	0.9223	0.9053	0.9226	0.9790
F(R)	7.23	36.5	19.0	14.4	18.0	88.5
F(p,)*	4.46	3.41	3.87	3.94	3.94	3.71
p	14	33	20	19	19	33

* F(p,) indicates F(6,p,0.01). p= n-6-1. n= number of data.

Table 7 Coefficient values of model 2 for concentrations of components in the third and the light organic phases

	Third phase			Light organic phase		
	HNO ₃	U(IV)	TBP	HNO ₃	U(IV)	TBP
A0	-2.2797	207.61	77.20	0.4306	13.72	16.07
A1	1.32071	-84.59	-14.57	0.03637	-0.277	4.04
A2	0.129682	-4.285	-0.2685	-0.002502	-0.3052	0.342
A3	-0.04844	3.0515	0.3725	-3.5750E-3	0.1277	-0.3235
A4	-0.08529	7.87	1.67	4.061E-3	-0.219	-0.327
A5	-5.4889E-4	0.01355	-4.05E-4	9.537E-6	8.28E-4	-1.214E-3
A6	8.4864E-5	-0.005353	-6.17E-4	6.623E-6	-2.287E-4	6.124E-4
Correlation coefficient	0.8300	0.9523	0.8586	0.9672	0.8705	0.9110
F(R)	6.65	68.1	14.0	53.1	8.87	25.2
F(,p,)	4.01	3.29	3.48	3.76	4.10	3.45
p	18	42	30	22	17	31

* F(,p,) indicates F(6,p ,0.01). p= n-6-1. n= number of data.

Table 8 Coefficient values of model 3 for concentrations of components in the third and the light organic phases

	Third phase			Light organic phase		
	HNO ₃	U(IV)	TBP	HNO ₃	U(IV)	TBP
A0	2.1980	-100.52	-38.69	-0.1913	105.31	65.00
A1	-1.72052	314.77	192.23	1.31818	-226.10	-90.23
A2	-0.080549	6.957	4.155	0.008997	-4.074	-1.732
A3	0.0600204	-8.0657	-5.7724	-0.0133373	7.5777	2.2414
A4	1.98859	-160.22	-83.65	-0.38226	79.06	40.32
A5	6.8987E-4	-0.03139	-0.03186	-9.332E-5	0.02972	0.01044
A6	-2.72289E-4	0.097133	0.074698	7.8565E-5	-0.086987	-0.024590
Correlation coefficient	0.9462	0.9664	0.8992	0.9623	0.9192	0.9427
F(R)	34.2	54.1	15.5	43.8	16.3	33.2
F(,p,)	3.67	3.71	3.76	3.81	4.01	3.63
p	24	23	22	21	18	25

* F(,p,) indicates F(6,p ,0.01). p= n-6-1. n= number of data.

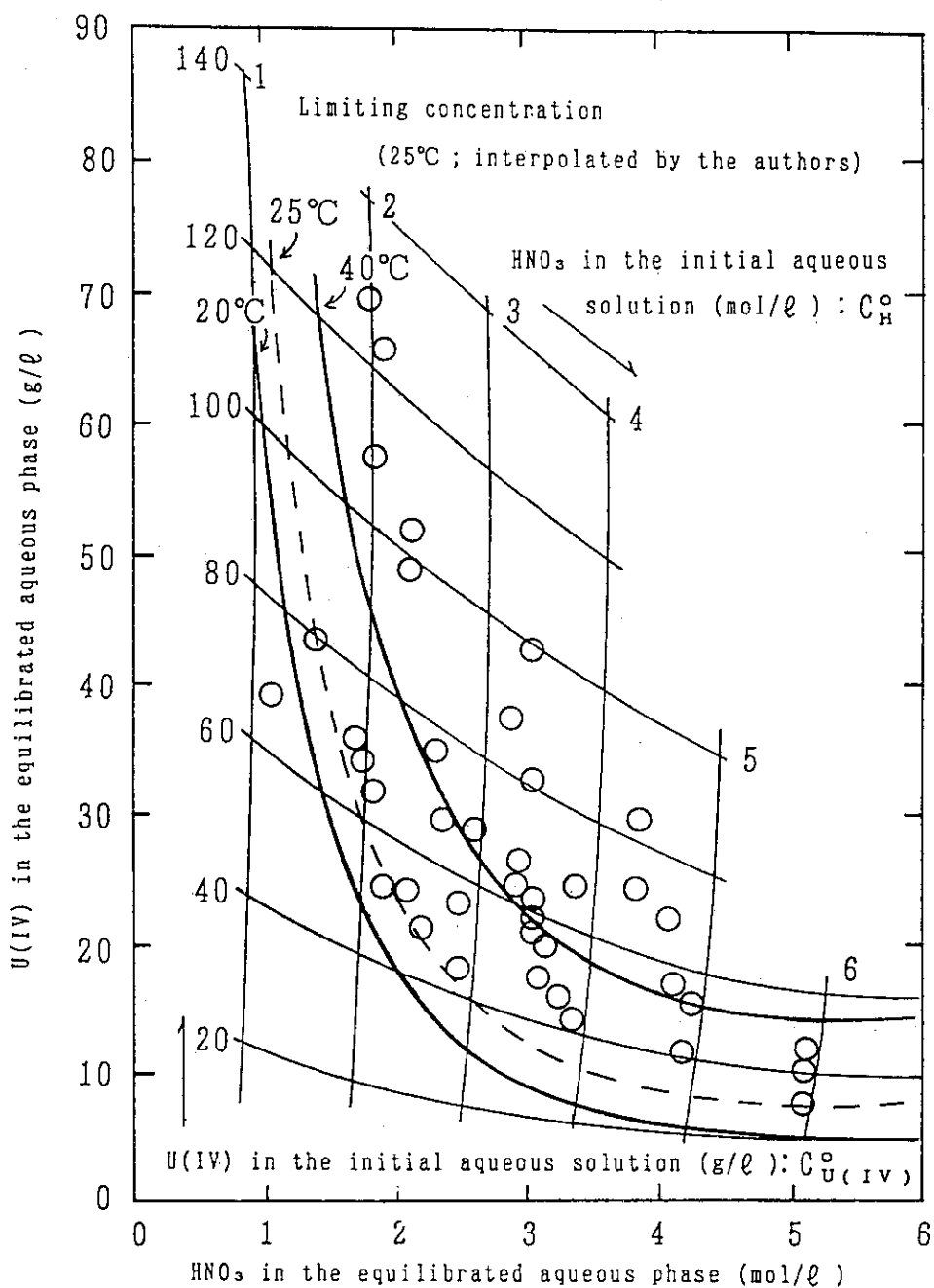


Fig.1 Limiting concentration of the third phase formation as functions of concentrations of U(IV) and HNO₃ in both the initial and the equilibrated aqueous phases

The concentrations of HNO₃ and U(IV) in the initial aqueous solution indicated by intersected solid lines are correspond to the concentrations of HNO₃ and U(IV) in the equilibrated aqueous phase (abscisa and ordinate). Volume ratio of the initial aqueous solution and 30%-TBP-n · dodecane is 1:1.

○:Experimental points

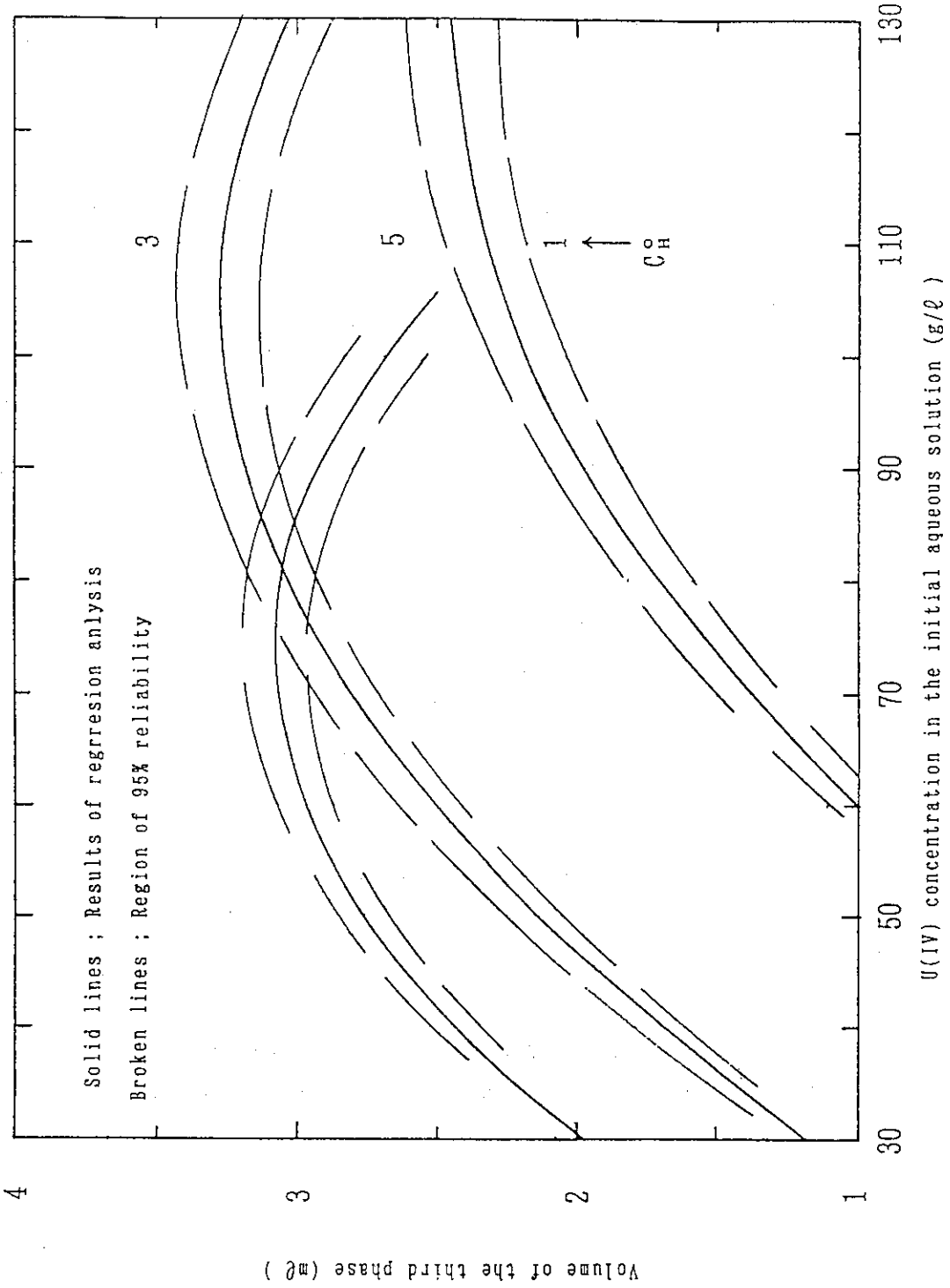


Fig.2 Volume of the third phase calculated as functions of U(IV) and HNO₃ concentrations in the initial aqueous solution

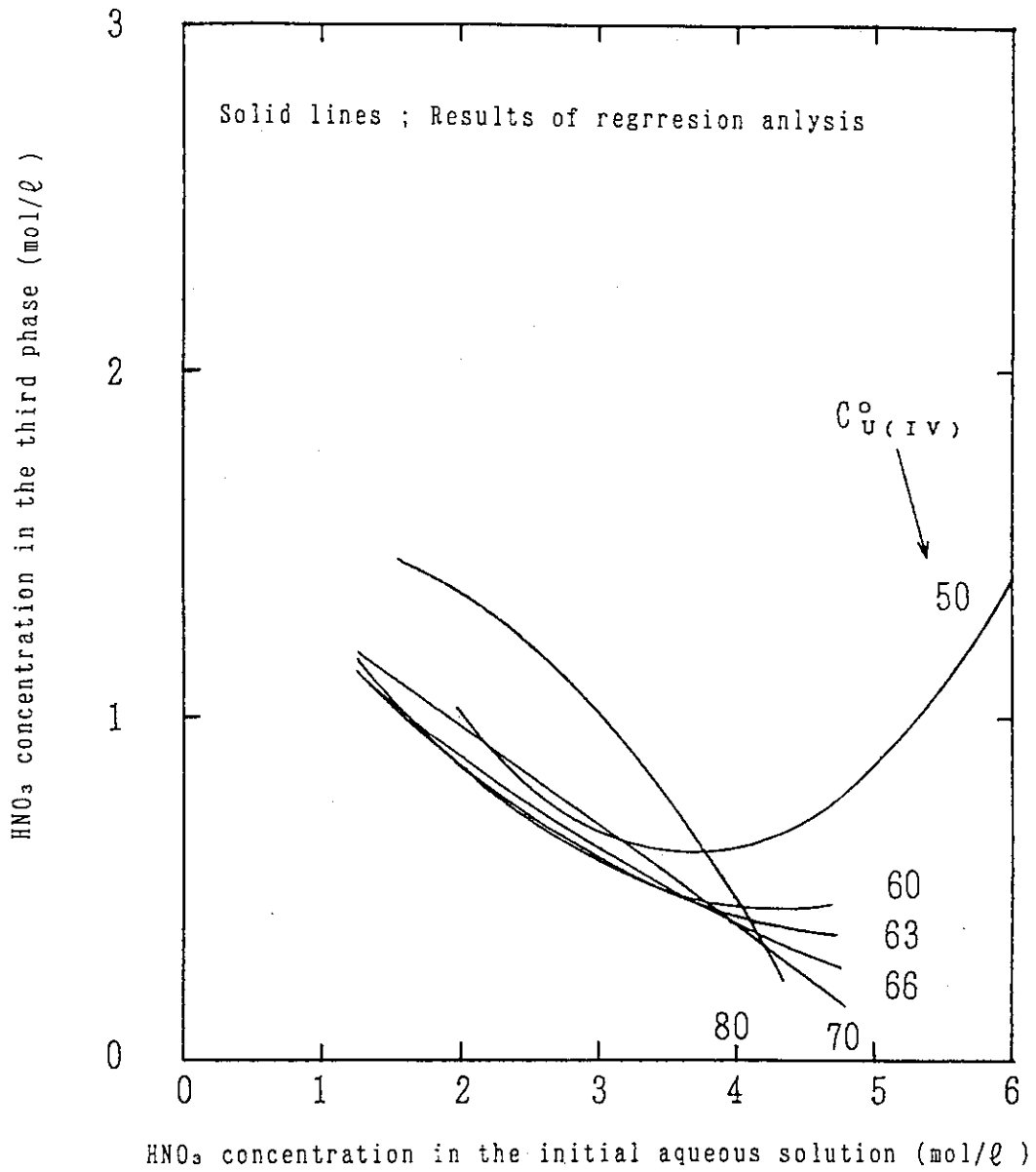


Fig.3 HNO₃ concentration in the third phase calculated as functions of HNO₃ and U(IV) concentrations in the initial aqueous solution

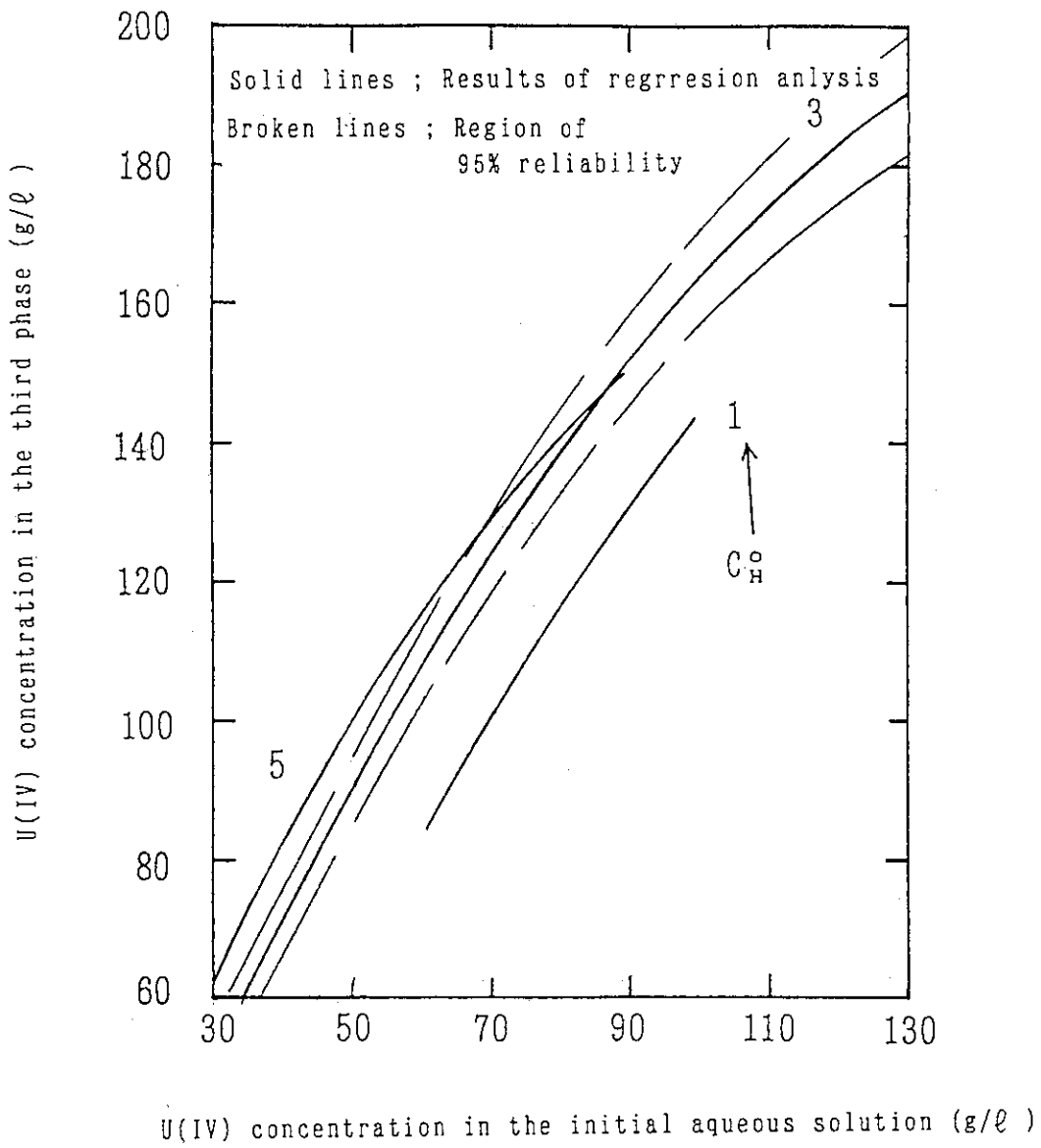


Fig.4 U(IV) concentration in the third phase calculated as functions of U(IV) and HNO₃ concentrations in the initial aqueous solution

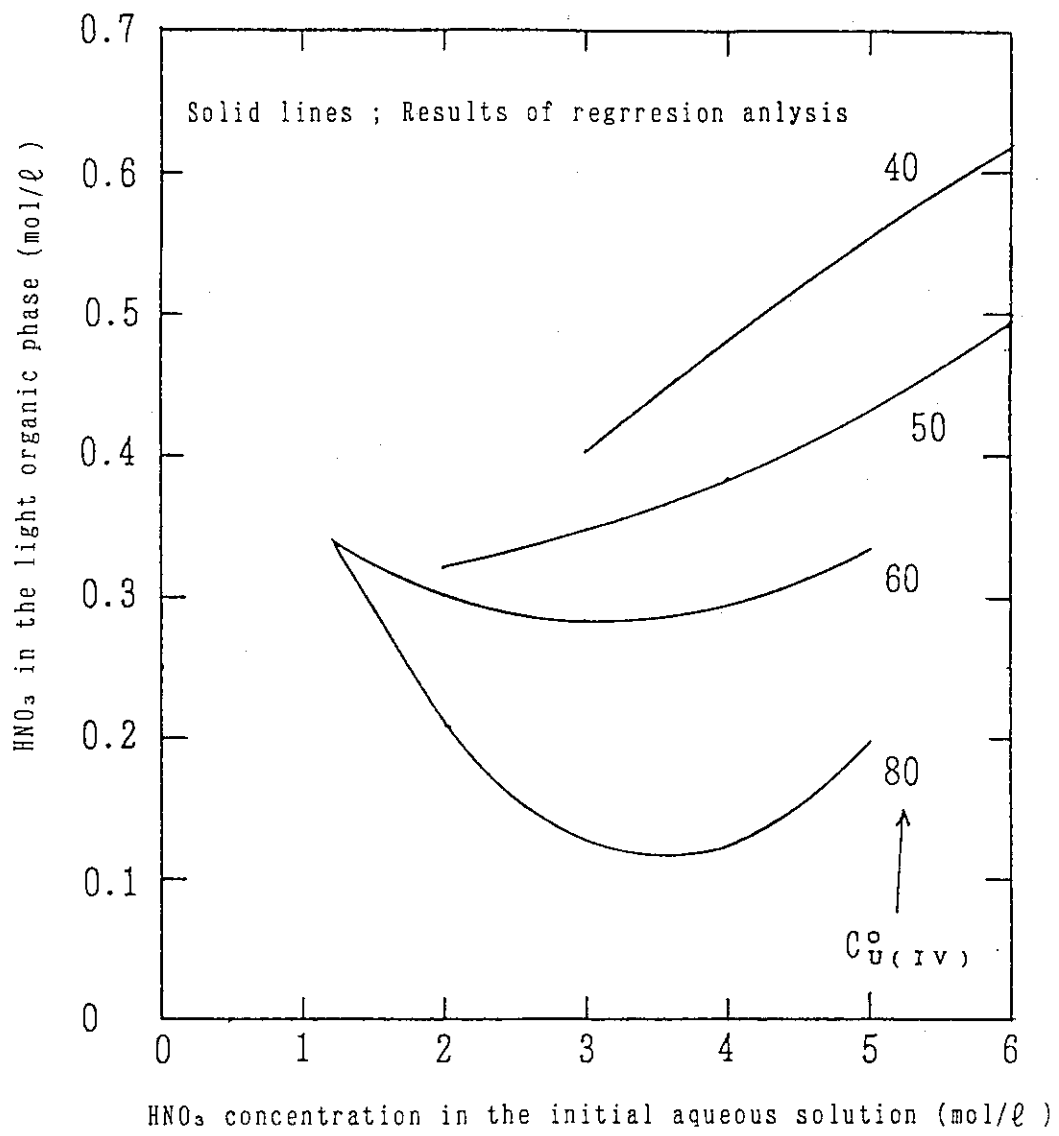


Fig.5 HNO_3 concentration in the third phase calculated as functions of HNO_3 and U(IV) concentrations in the initial aqueous solution

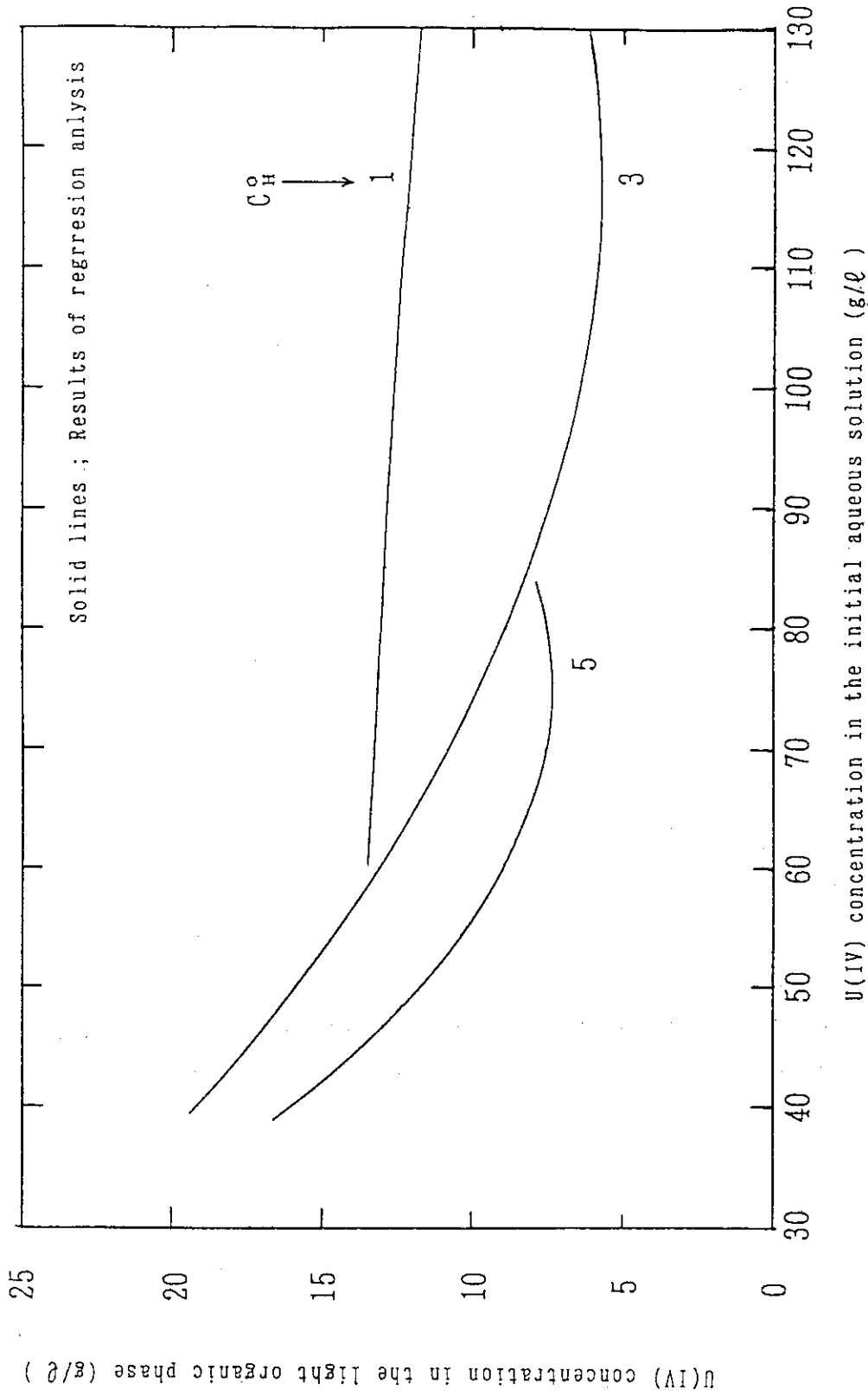


Fig. 6 U(IV) concentration in the third phase calculated as functions of U(IV) and HNO₃ concentrations in the initial aqueous solution

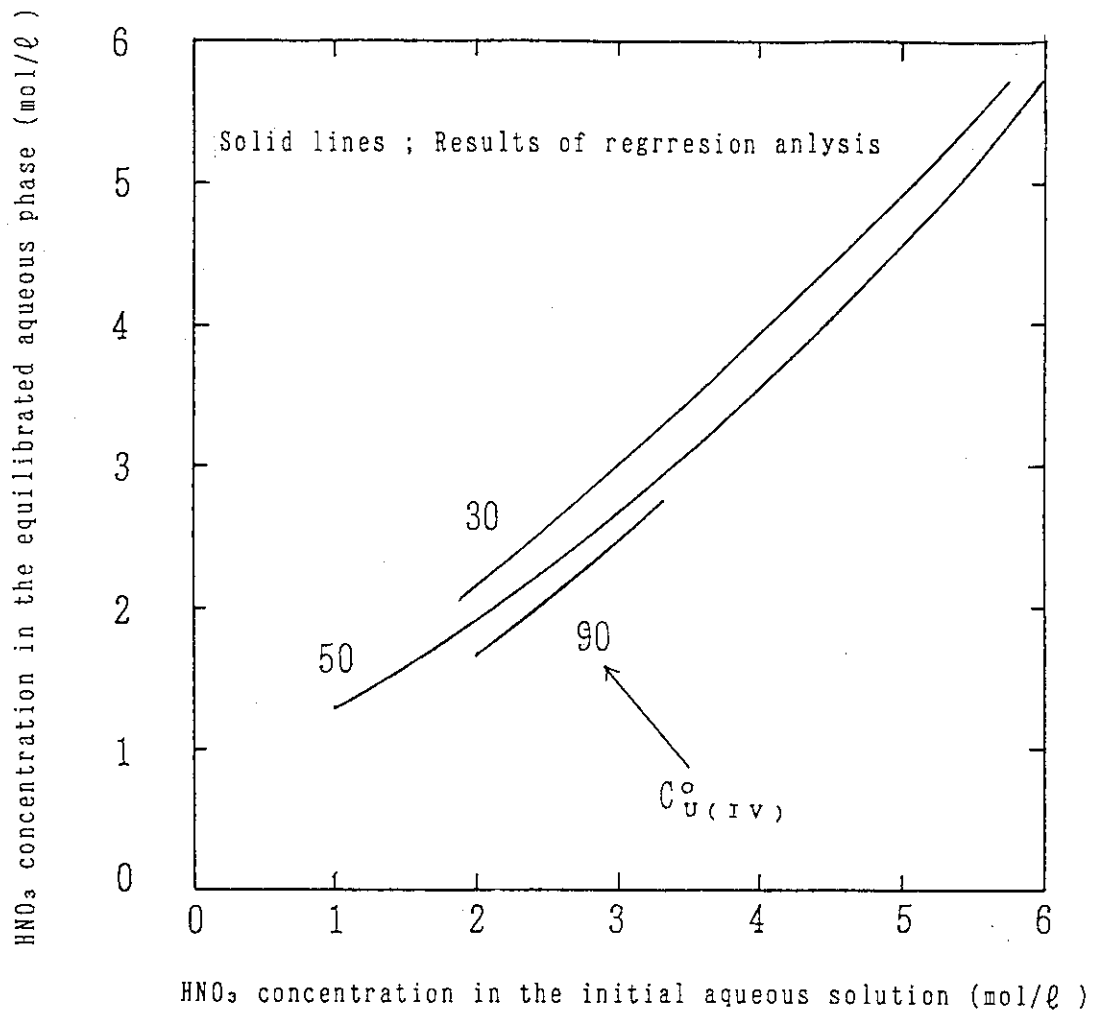


Fig.7 HNO₃ concentration in the equilibrated aqueous phase calculated as functions of HNO₃ and U(IV) concentrations in the initial aqueous solution

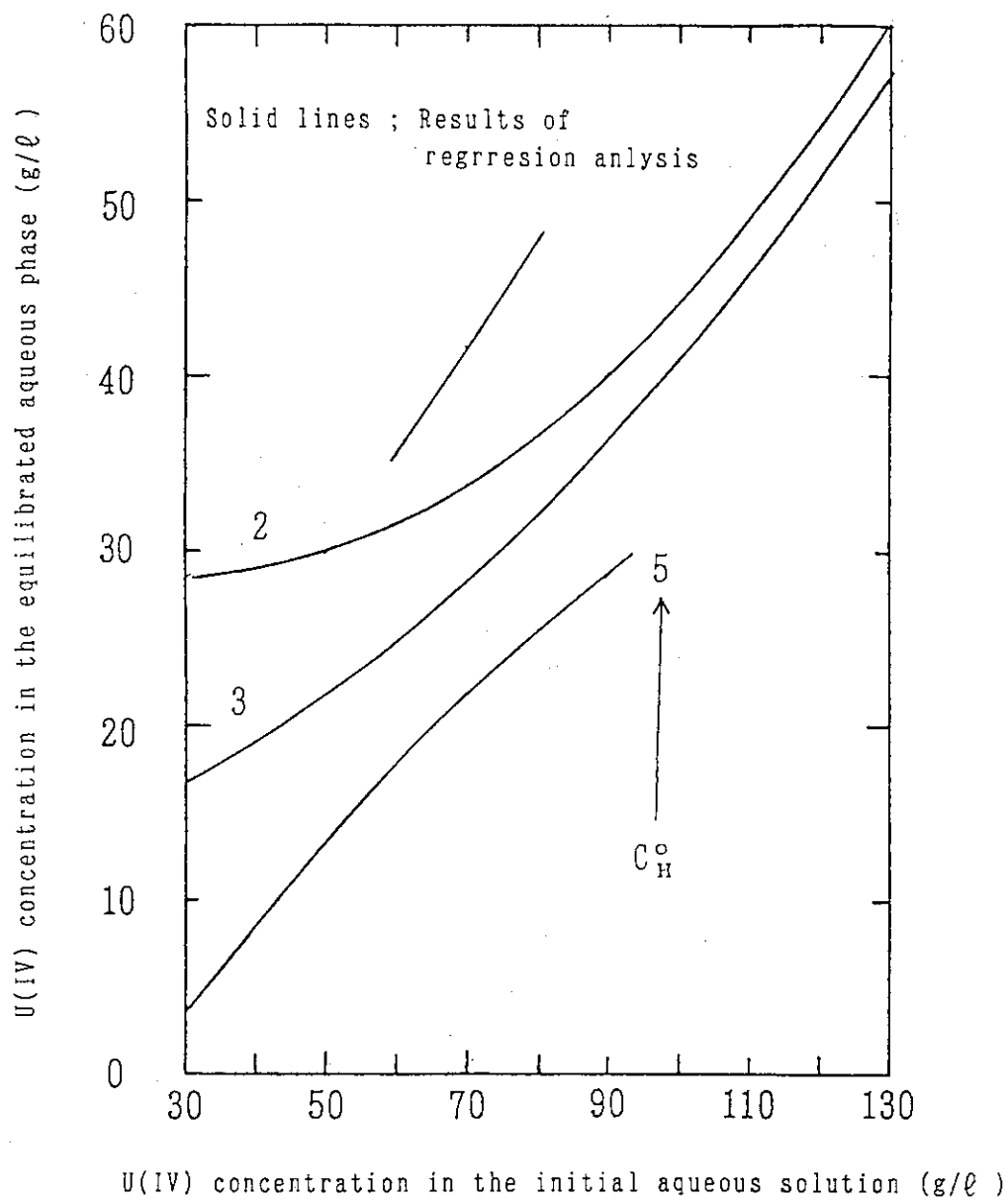


Fig.8 U(IV) concentration in the equilibrated aqueous phase calculated as functions of U(IV) and HNO_3 concentrations in the initial aqueous solution

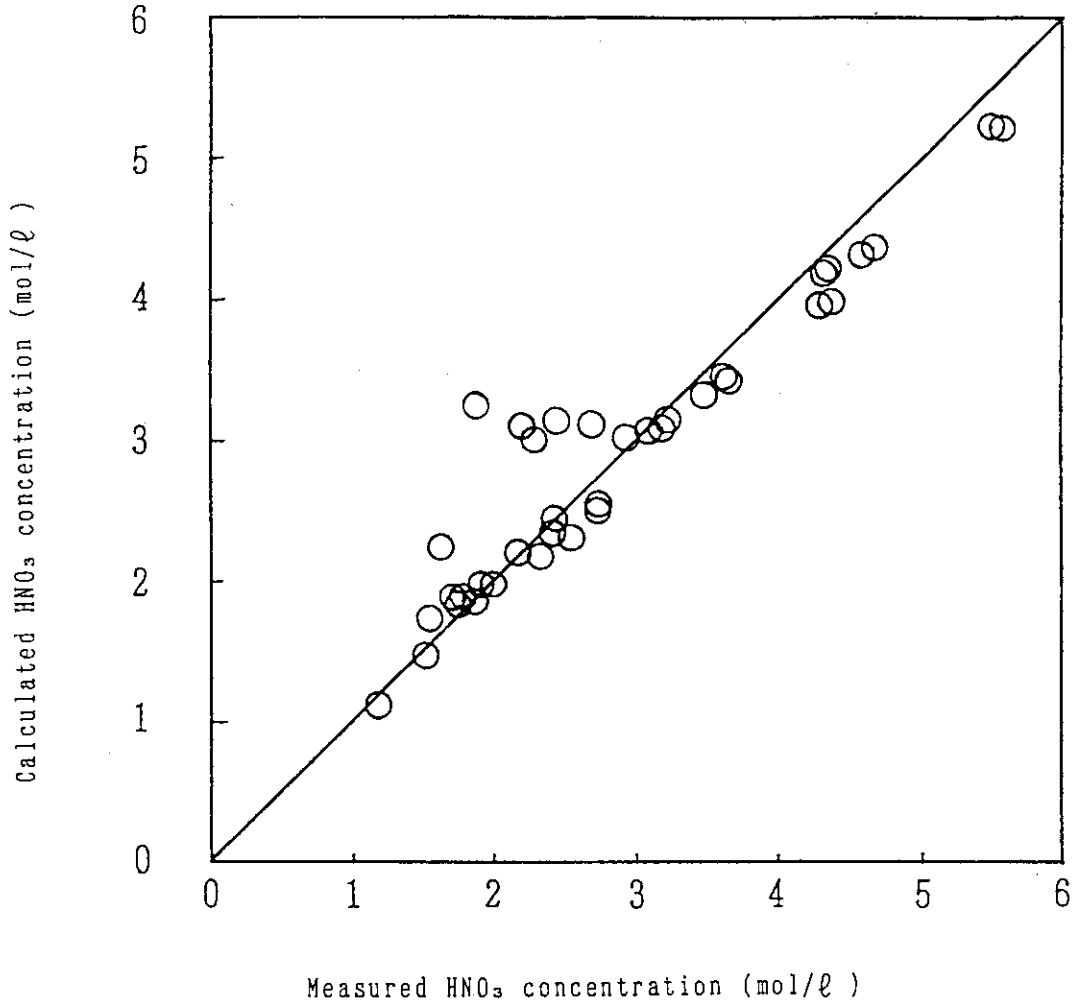


Fig.9-a Comparison of calculated and measured HNO₃ concentrations in the equilibrated aqueous phase

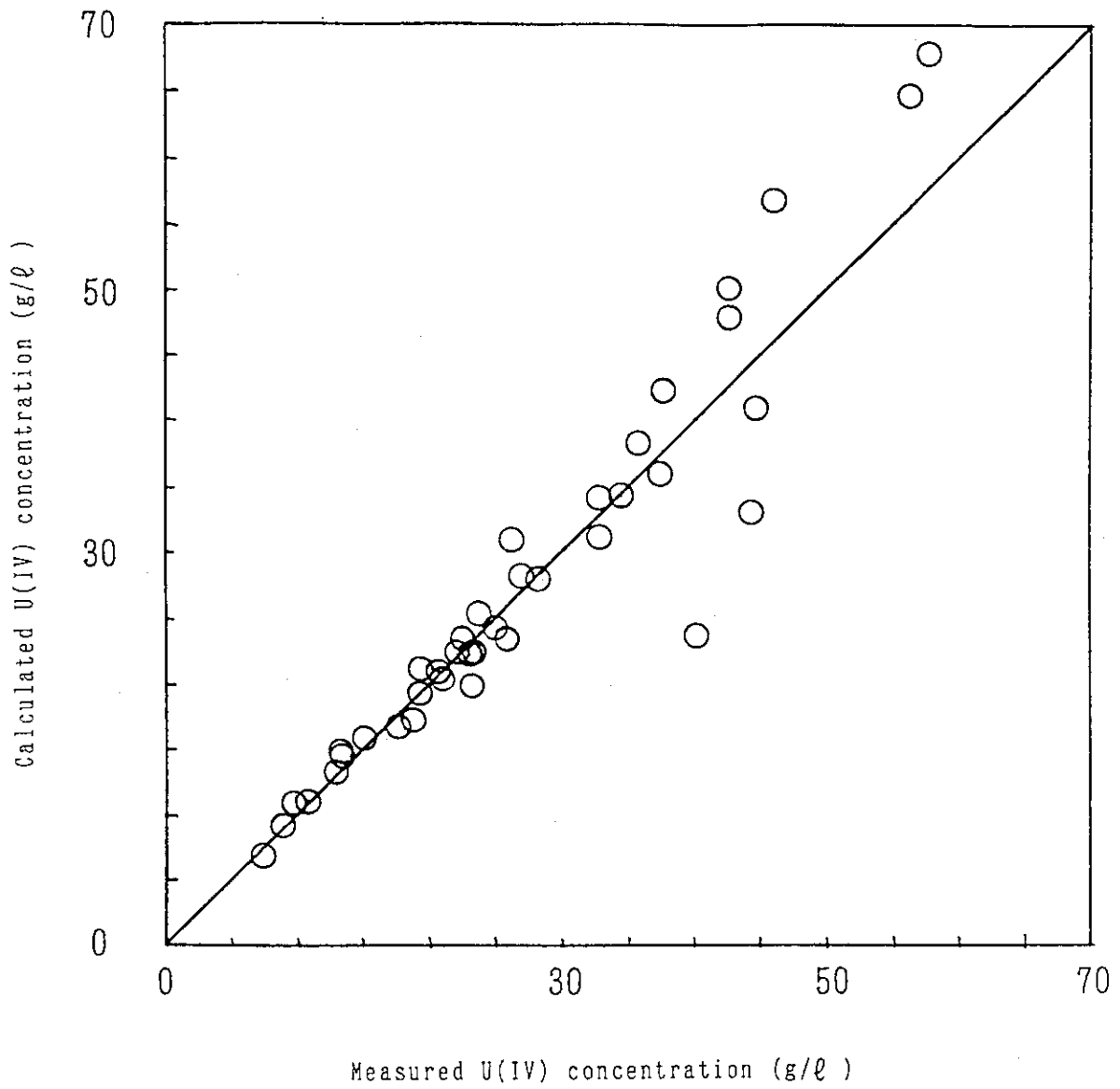


Fig.9-b Comparison of calculated and measured U(IV) concentrations in the equilibrated aqueous phase

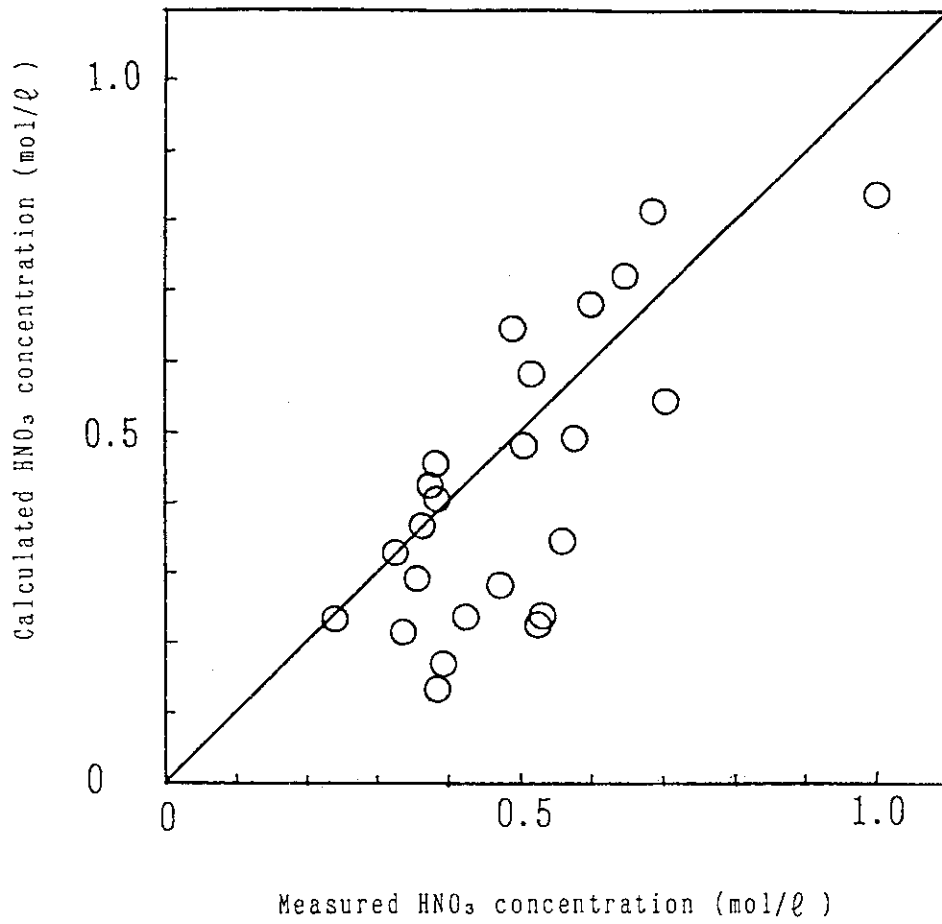


Fig.9-c Comparison of calculated and measured HNO₃ concentrations in the gross organic phase

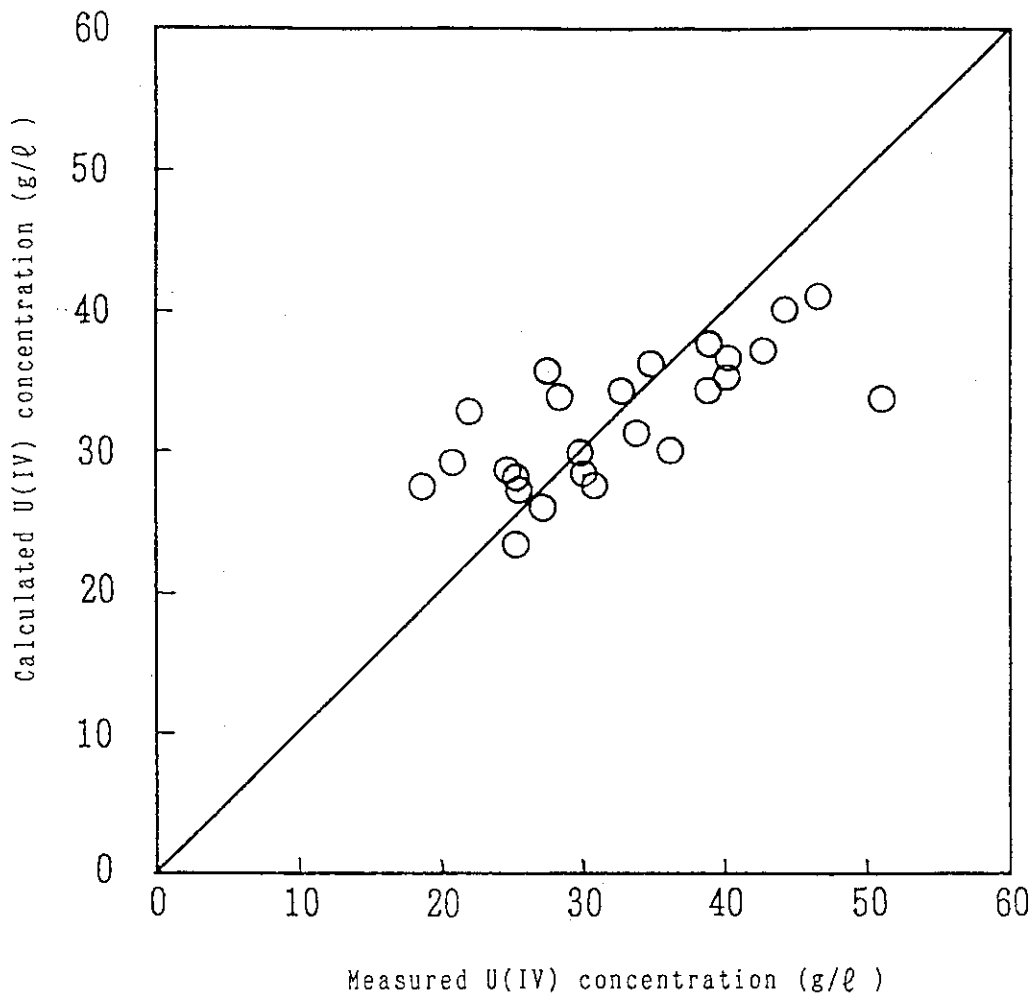


Fig.9-d Comparison of calculated and measured U(IV) concentrations in the gross organic phase

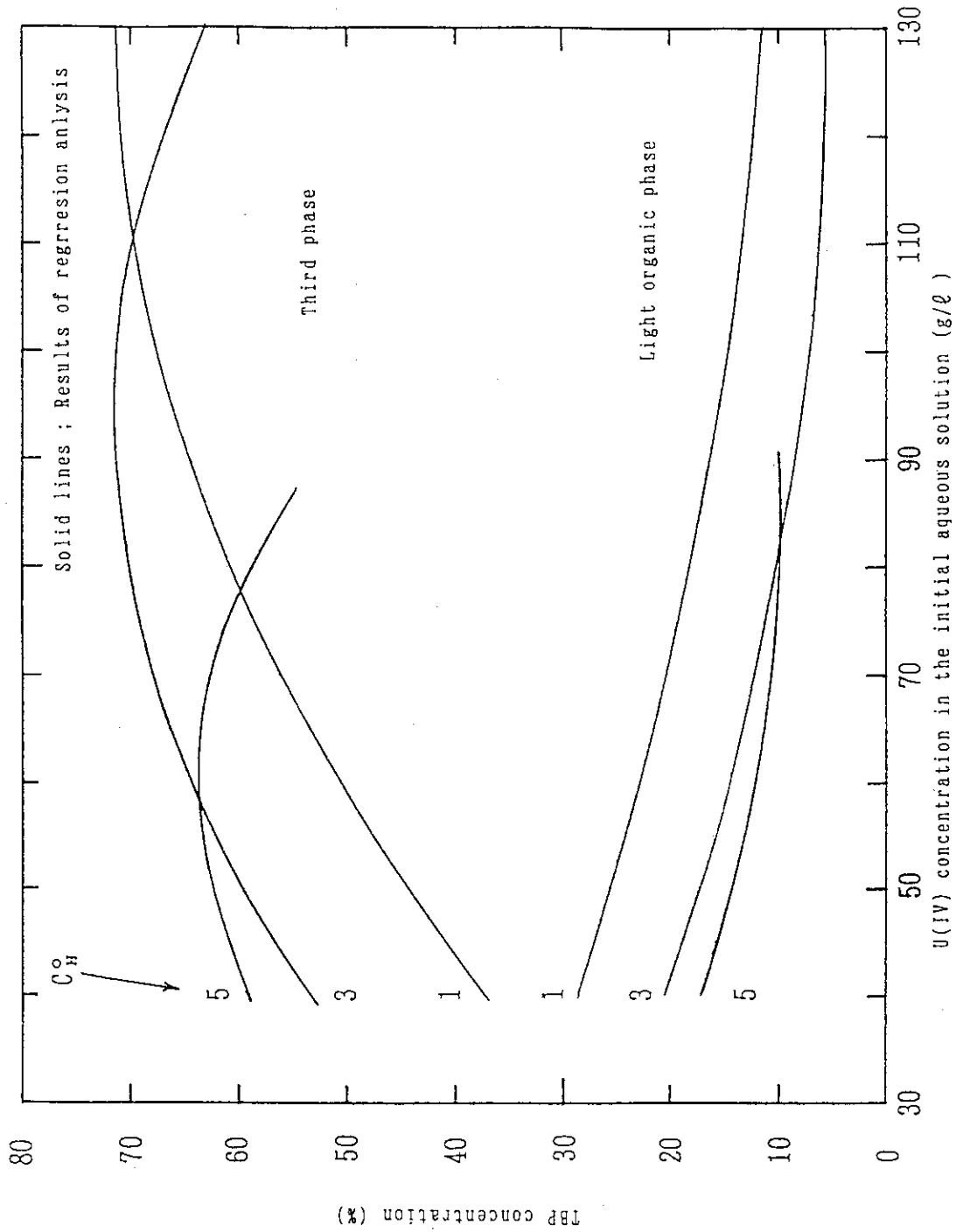


Fig.10 TBP concentration in the third and the light organic phases as functions of U(IV) and HNO_3 concentrations in the initial aqueous solution

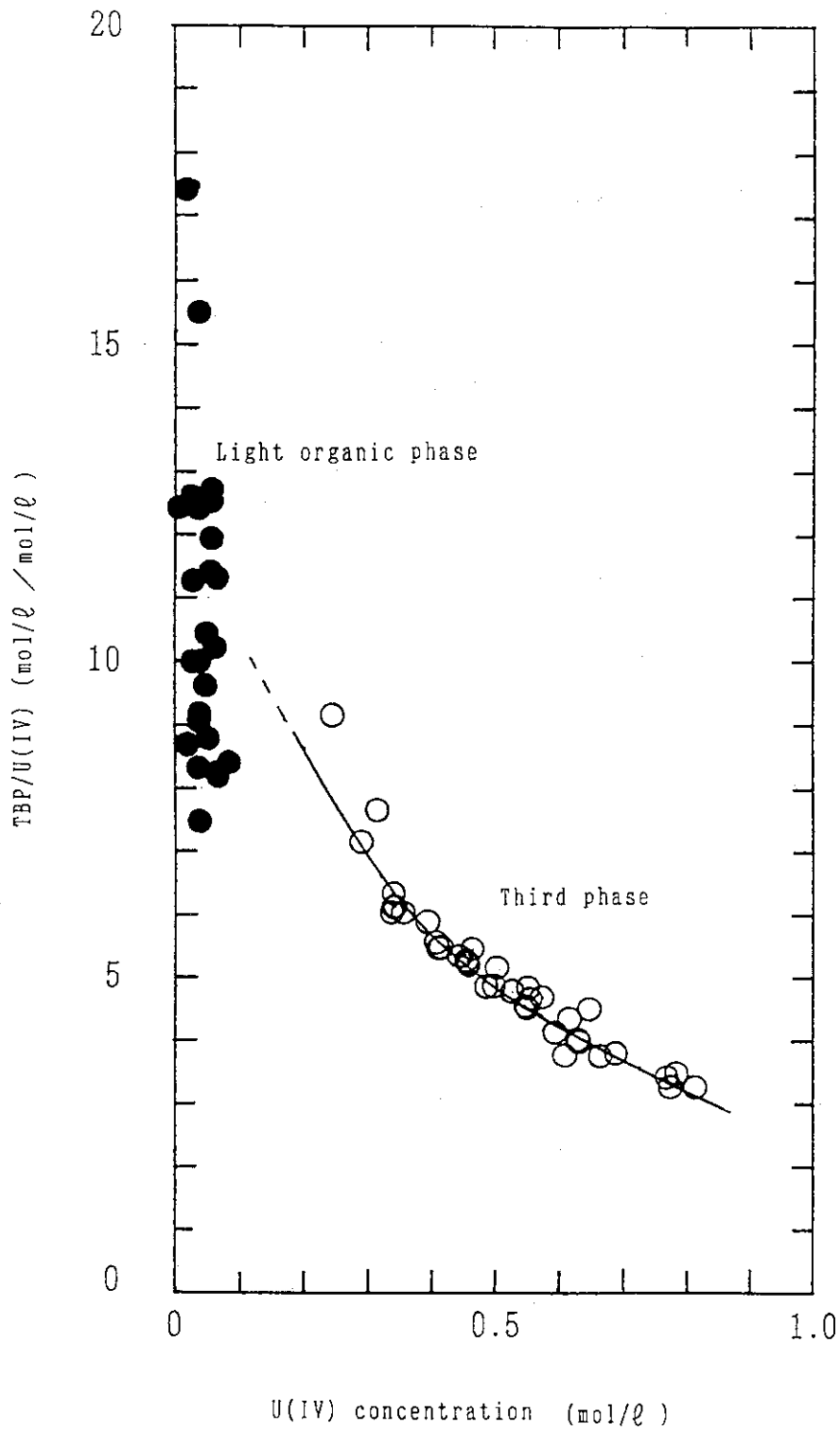


Fig.11 Molar ratio of TBP and U(IV) in the third and light organic phases as a function of U(IV) concentration in each phases

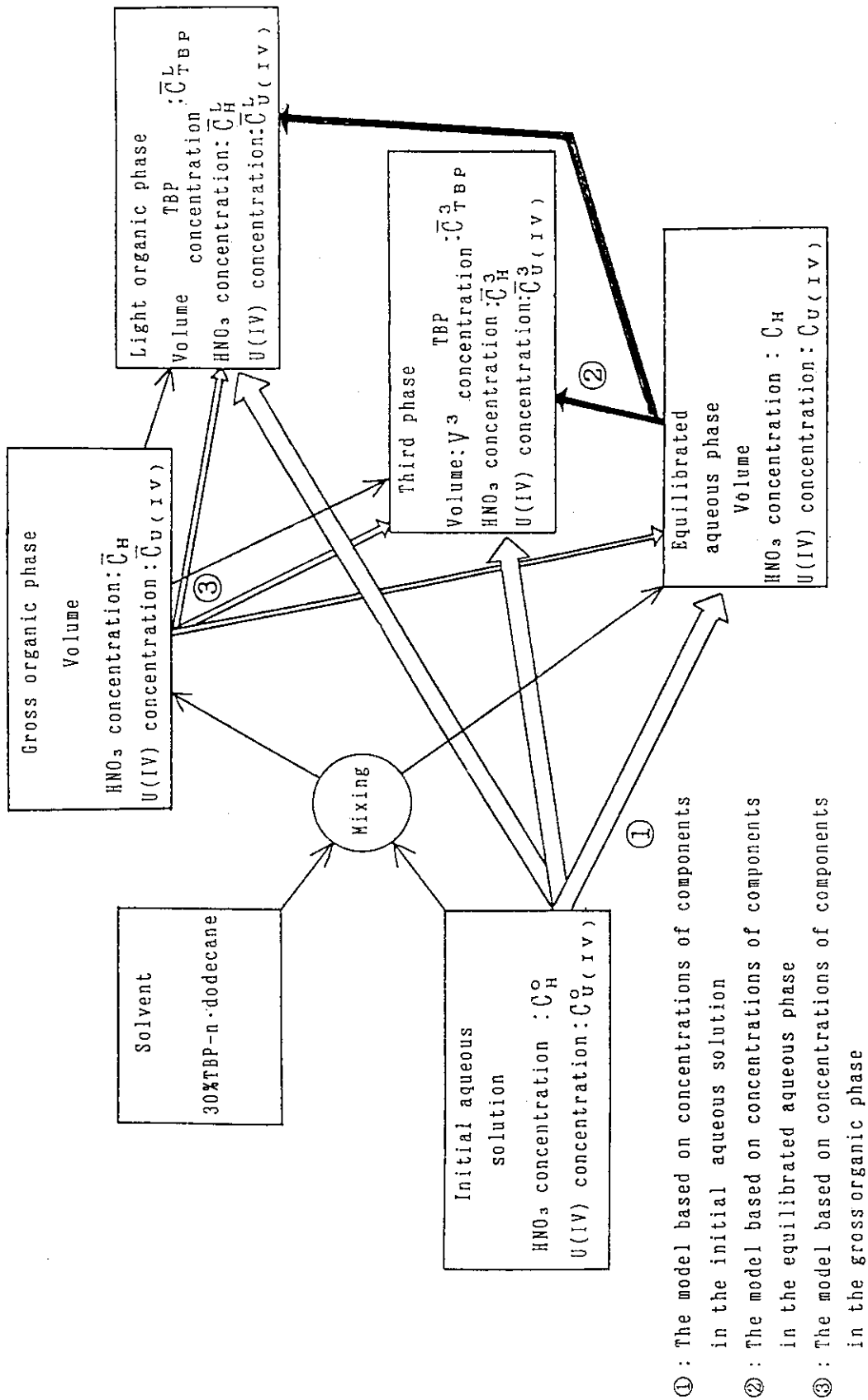


Fig.12 Concept of three models and their relationship

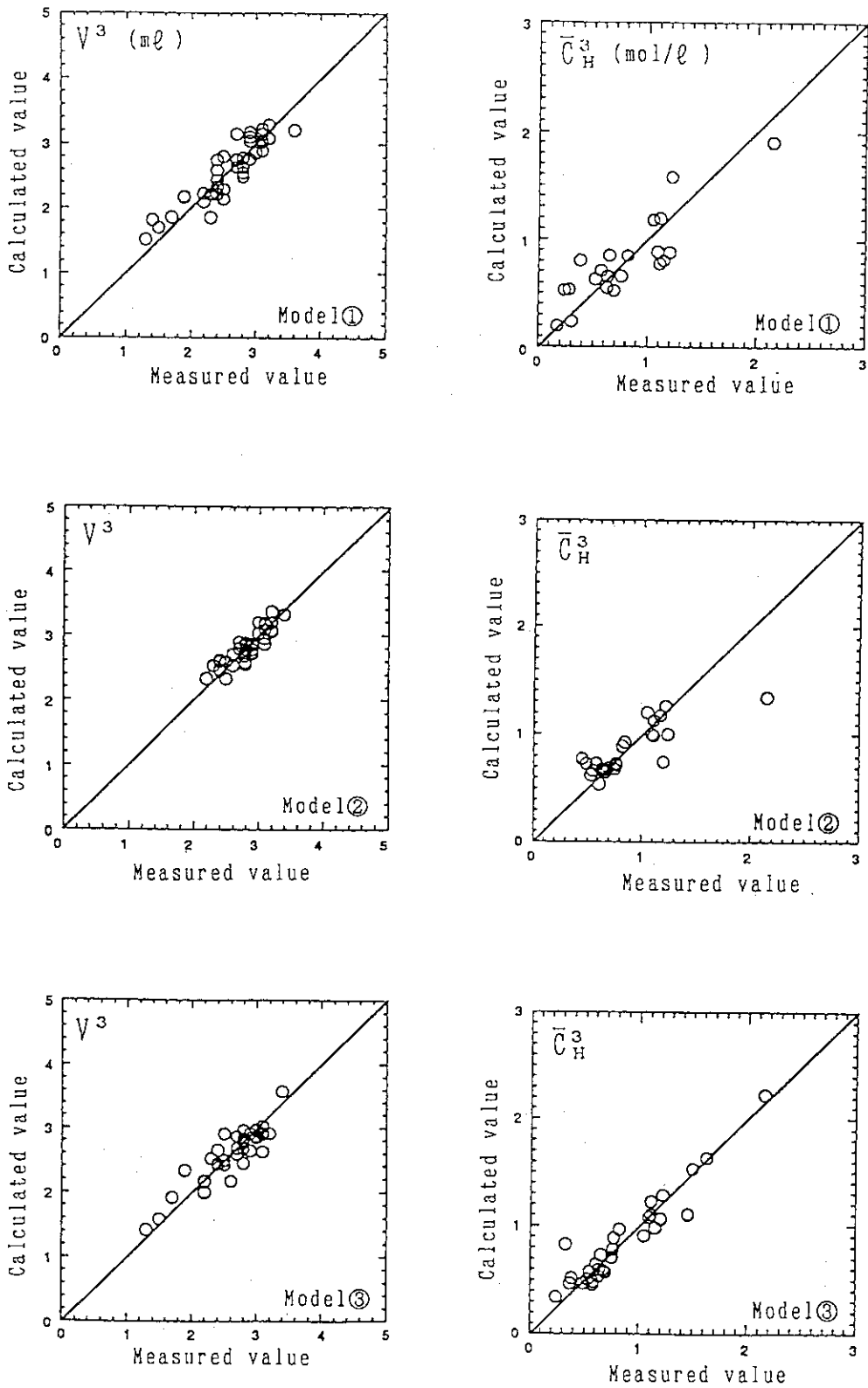


Fig.13 Comparison of calculated and measured values (I)

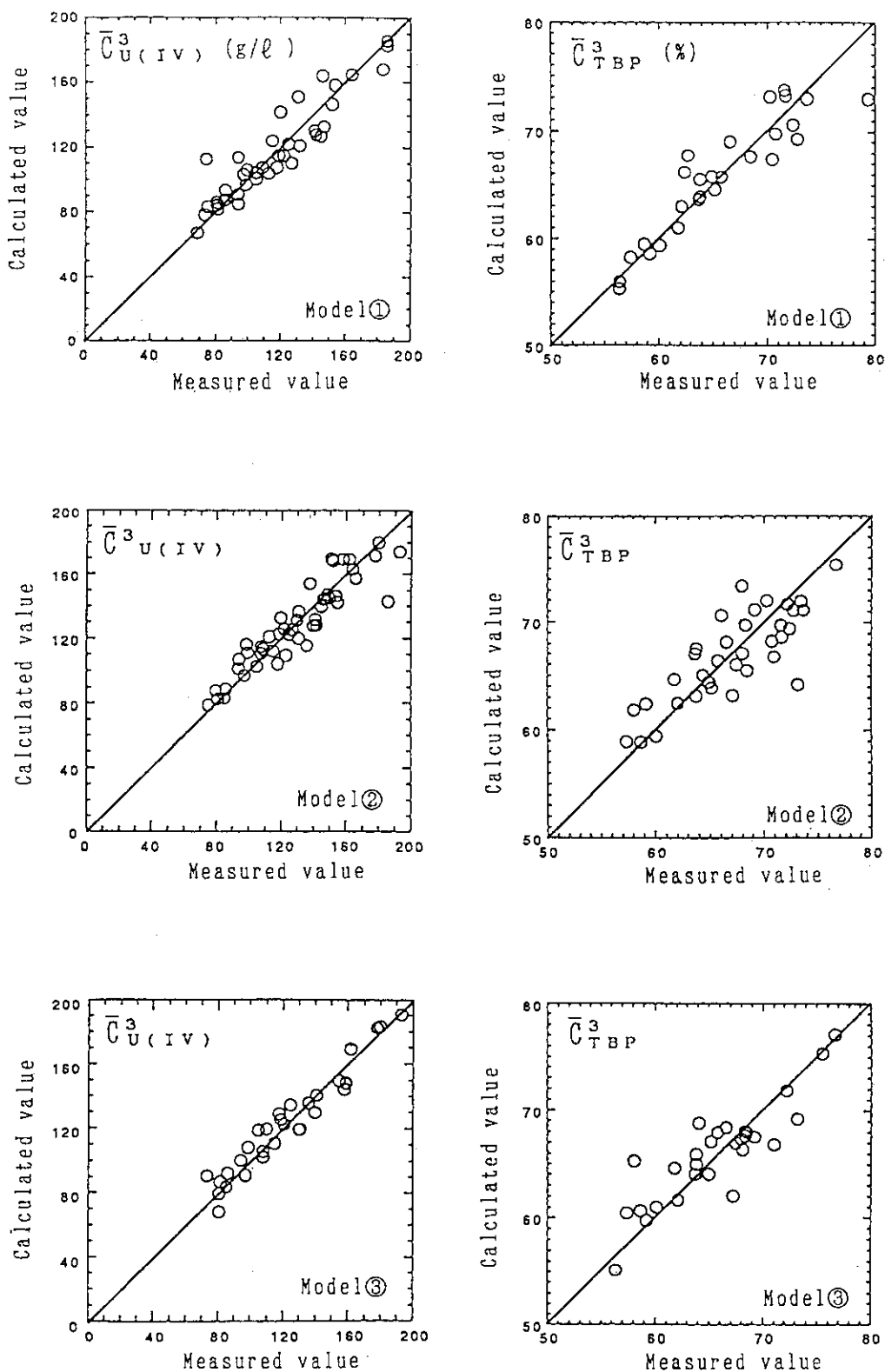


Fig.14 Comparison of calculated and measured values (II)

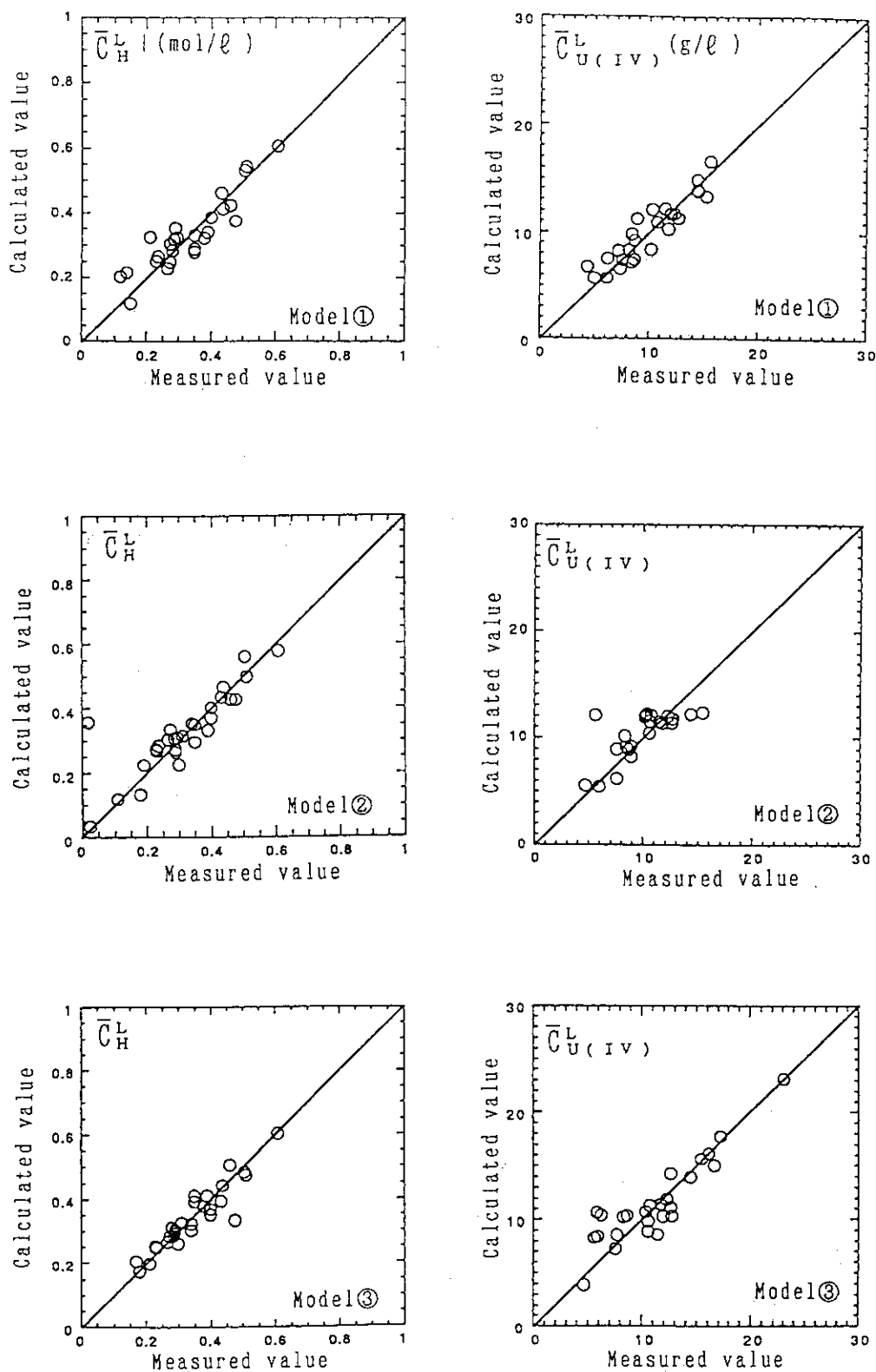


Fig.15 Comparison of calculated and measured values (III)

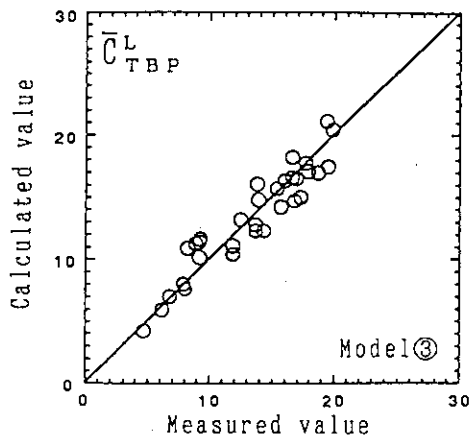
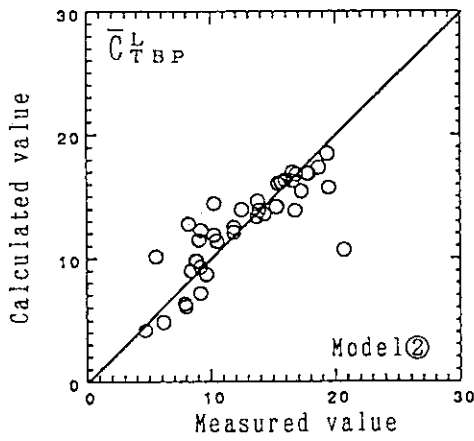
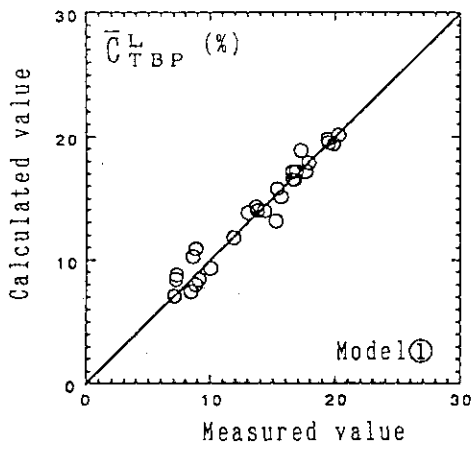


Fig.16 Comparison of calculated and measured values (IV)

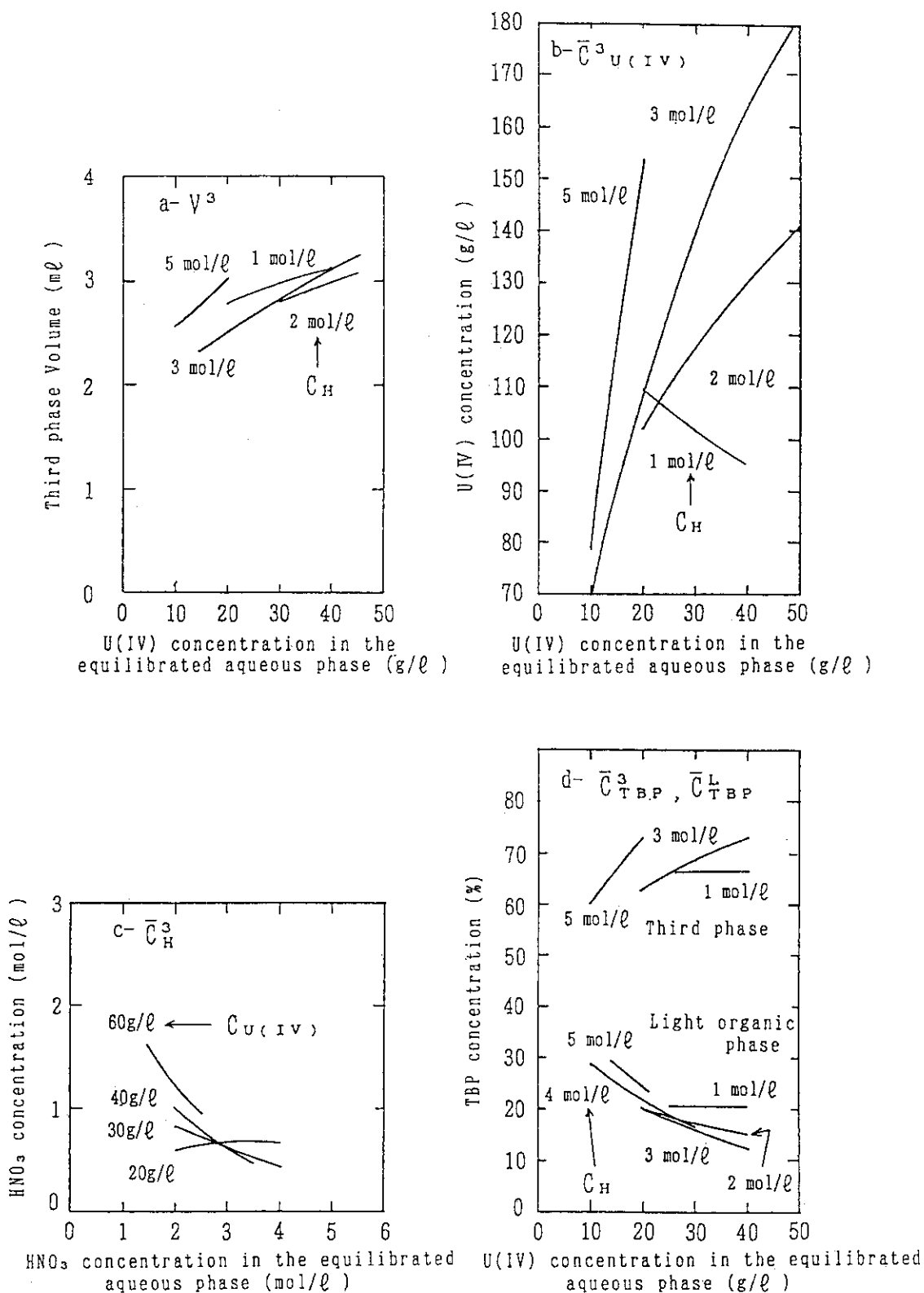


Fig.17 Characteristics of the third phase with the model based on concentrations of components in the equilibrated aqueous phase

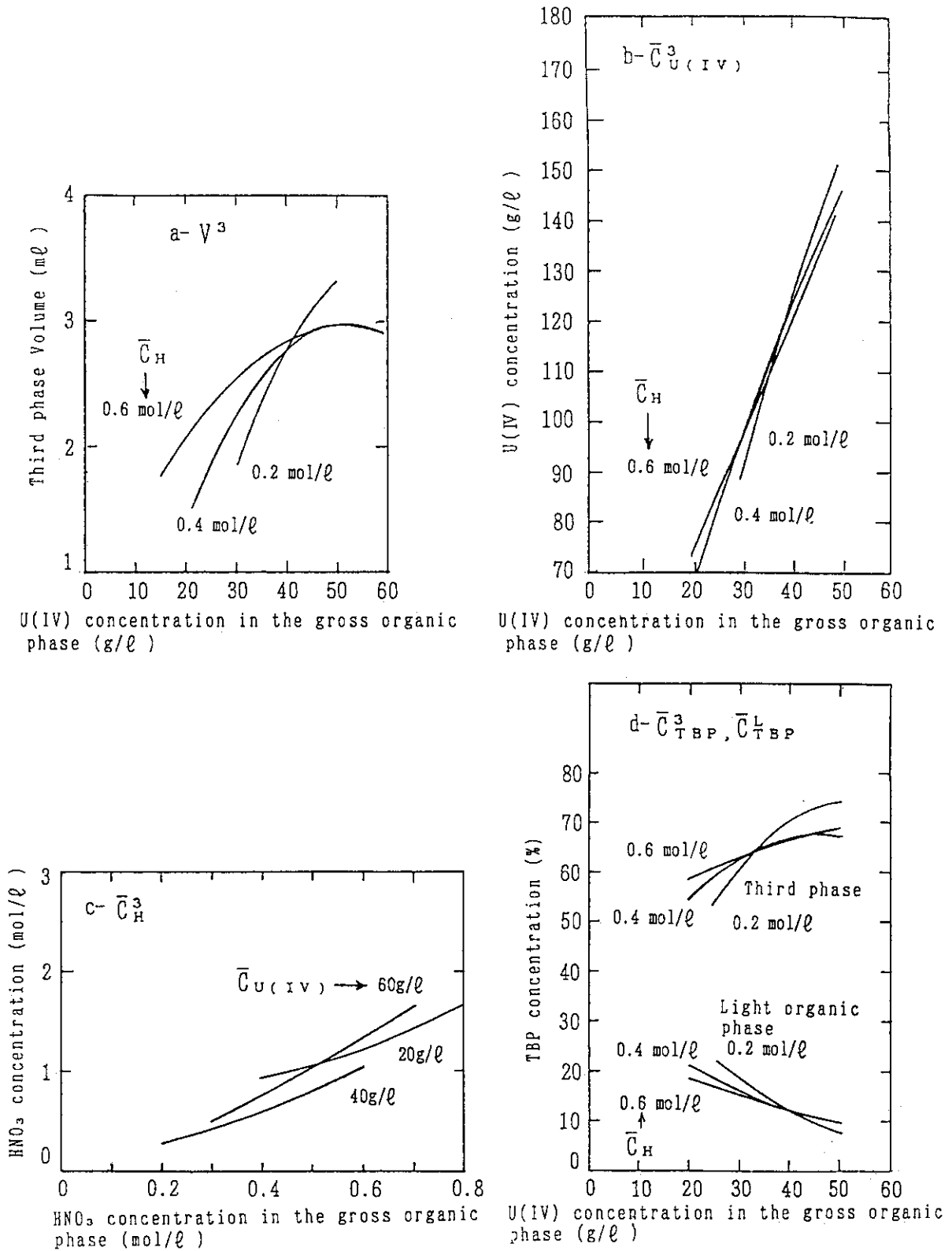


Fig.18 Characteristics of the third phase with the model based on concentrations of components in the gross organic phase