

JAERI - M  
93-095

亜硝酸の再処理溶液中での分配平衡

1993年3月

宝徳 忍・木原 武弘・内山 軍蔵  
藤根 幸雄・前田 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, 1993

---

編集兼発行 日本原子力研究所  
印刷 (株)原子力資料サービス

亜硝酸の再処理溶液中での分配平衡

日本原子力研究所東海研究所燃料安全工学部

宝徳 忍・木原 武弘・内山 軍蔵

藤根 幸雄・前田 充

(1993年3月10日受理)

PURE Xプロセスにおいて複雑な挙動を示す亜硝酸の分配係数を硝酸、TBP、ウラン濃度をパラメータにして測定を行った。

亜硝酸の分析は、FIA(Flow Injection Analysis)を用いることによって操作が単純化され、短時間で分析を行うことが可能となった。これにより、亜硝酸の分解による分析誤差を軽減することができた。

硝酸濃度をパラメータにしたとき、硝酸濃度  $0.1\text{mol}/\ell$  付近で亜硝酸の分配係数は最大値(約35)となる。また、硝酸濃度が一定のとき、分配係数はTBP濃度に比例する。一方、30%TBP/nDD-硝酸( $3\text{mol}/\ell$ )-ウラン系での分配係数は、有機相のウラン濃度に対して反比例する。さらに、水素イオン濃度によって分配係数は変化するが、亜硝酸濃度及び硝酸イオン濃度には依存しないことが分かった。水に $\text{NO}_x$ ガスを吹き込ませて作られた亜硝酸水と亜硝酸ナトリウム水溶液での分配係数の比較を行ったが、両者に差は見られなかった。

亜硝酸のPURE Xプロセスでの挙動の予測のため、水相の水素イオン濃度とfree-TBP濃度によって表される、亜硝酸の分配係数近似式を提案した。

Distribution Equilibrium of Nitrous Acid  
in Reprocessing Solution

Shinobu HOTOKU, Takehiro KIHARA, Gunzo UCHIYAMA  
Sachio FUJINE and Mitsuru MAEDA

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

(Received March 10, 1993)

The distribution coefficient of nitrous acid ( $\text{HNO}_2$ ) has been measured under PUREX conditions with the parameters of  $\text{HNO}_3$ , TBP and uranium concentrations.

FIA (Flow Injection Analysis) was applied to the measurement of  $\text{HNO}_2$  concentration to simplify the operation and to shorten the required analysis time. That enables us to avoid the decomposition of  $\text{HNO}_2$  in sample solution.

The following results are obtained. The distribution coefficient of  $\text{HNO}_2$  in 30%TBP/normal dodecane(nDD)- $\text{HNO}_3$  has the maximum value of about 35 at 0.1mol/l  $\text{HNO}_3$ , is proportional to TBP concentration in organic phase, and is inversely proportional to uranium concentration in 30%TBP/nDD at 3mol/l  $\text{HNO}_3$ . Furthermore, the distribution coefficient of  $\text{HNO}_2$  is dependent on the concentration of hydrogen ion, but is independent of  $\text{HNO}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  concentrations. There is no difference between the distribution coefficient of  $\text{HNO}_2$  using sodium nitrite solution and that using  $\text{NO}_x$  gas.

A new formula is proposed to estimate the distribution coefficient of  $\text{HNO}_2$  under PUREX conditions. The formula is expressed by the concentrations of hydrogen ion in aqueous phase and free-TBP in organic phase.

Keywords: Nitrous Acid, PUREX, Distribution, FIA, Nitric Acid, TBP,  
Uranium, Reprocessing, Empirical, Equation

## 目 次

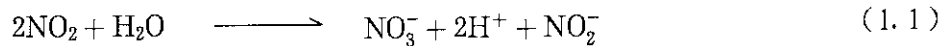
1. はじめに .....	1
2. 実 験 .....	2
2.1 試 薬 .....	2
2.2 実験操作 .....	2
2.3 分析方法 .....	3
3. 実験結果及び考察 .....	4
3.1 亜硝酸の分配係数に及ぼす硝酸濃度の影響 .....	4
3.2 亜硝酸ナトリウム水溶液中での亜硝酸の分配係数 .....	5
3.3 亜硝酸の分配係数に及ぼすTBP濃度の影響 .....	5
3.4 亜硝酸の分配係数に及ぼすウラン濃度の影響 .....	5
4. 亜硝酸の分配係数近似式 .....	5
4.1 亜硝酸の分配平衡 .....	5
4.2 近似式の作成 .....	6
5. ま と め .....	9
謝 辞 .....	9
参考文献 .....	10

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	2
2.1 Reagents .....	2
2.2 Experiment Procedure .....	2
2.3 Analytical Method .....	3
3. Results and Discussion .....	4
3.1 Influence of Nitric Acid Concentration .....	4
3.2 Distribution Coefficient of Nitrous Acid in Sodium Nitrite Solution .....	5
3.3 Influence of TBP Concentration .....	5
3.4 Influence of Uranium Concentration .....	5
4. Empirical Equation of Distribution Coefficient of Nitrous Acid ..	5
4.1 Distribution Equilibrium of Nitrous Acid .....	5
4.2 Empirical Equation .....	6
5. Conclusion .....	9
Acknowledgements .....	9
References .....	10

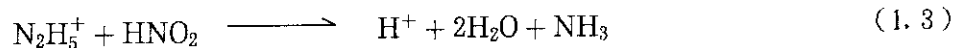
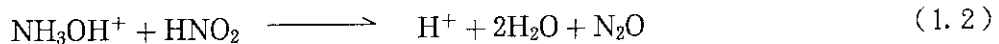
## 1. はじめに

再処理工程の中で亜硝酸は、硝酸の分解等により生成し、Puの酸化還元試薬としても作用することから、その溶液中の挙動を知ることは非常に重要である。例えば抽出フィード液に、Puの原子価調整のためNO<sub>x</sub>ガスを吹き込ませると次式<sup>1)</sup>のような反応が起こる。

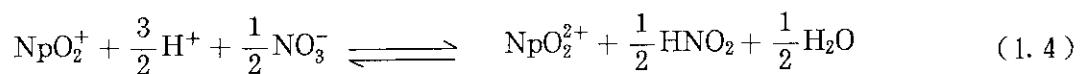


これにより生成した亜硝酸は、PuをIV価に調整する働きがある。すなわち、0.5mol/l以上の硝酸溶液中において、Pu(III)及びPu(VI)をそれぞれ速やかに酸化、還元し、両者をPu(IV)に調整し、亜硝酸自身は分解する<sup>2)</sup>。

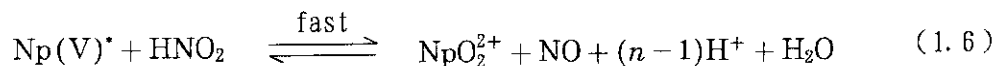
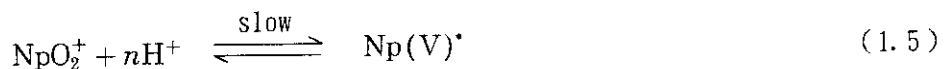
一方、分配工程では亜硝酸によるPu(III)のPu(IV)への再酸化を防ぐため、硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)あるいはヒドラジンをういて次式<sup>3)</sup>のように亜硝酸を分解する必要がある。



また、亜硝酸は再処理工程及び廃棄物管理上しばしば問題となるNpとも複雑な反応を起こす。その例として亜硝酸による触媒酸化反応があり、総合的な反応式は次のように表されている。



そのメカニズムは、



(\* : 活性化状態)

のように提案されている<sup>4)</sup>。(1.4)式で表されるこの反応は、亜硝酸濃度に依存し、低濃度の時に優位である。また、高濃度の時はNp(VI)からNp(V)への還元が優位となるが、その境界濃度は明らかではない。さらに、亜硝酸は硝酸と同様にTBPに抽出性であるため工程内に



分散し、各工程で複雑に作用していると考えられる。

酸化還元試薬としての亜硝酸の研究は古くから行われているが、亜硝酸自身の分配平衡について述べた文献は少なく、動燃で作成された計算コード(Revised MIXSET<sup>2)</sup>)が引用している辻野らの報告<sup>2)</sup>をはじめ数件<sup>5)~8)</sup>である。

以上のように、亜硝酸はPUREXプロセスの中で重要な成分であるにもかかわらず、溶液中の挙動を知るうえで必要な分配データが不充分である。そこで、本報告では計算コード開発等の基礎となる分配平衡式を実験データから取得することにより、溶液中の挙動の把握、検討に役立つことを目的としたものである。

## 2. 実 験

亜硝酸の分配係数を硝酸、TBP、ウラン濃度をパラメータにして測定を行った。

また、亜硝酸を調整する方法としては、(1.1)式のように水にNO<sub>x</sub>ガスを吹き込ませて作る方法の他に、亜硝酸ナトリウムを水に溶解して作る方法が考えられる。この両者における解離度の違いによって、分配データに差が見られるかどうかの比較を行った。

### 2.1 試 薬

亜硝酸分配実験に用いた試薬は、関東化学(株)試薬特級の硝酸、試薬1級の亜硝酸水(水にNO<sub>x</sub>ガスを吹き込ませ調整されたもの)と和光純薬(株)亜硝酸イオン標準液、試薬特級のリン酸トリ-n-ブチル(TBP)及び日本鉱業(株)試薬特級のn-ドデカンを用いた。

亜硝酸の分析には、関東化学(株)試薬特級のスルファニル酸、N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩及び塩酸を用いた。

### 2.2 実験操作

分配係数の測定は、硝酸と亜硝酸水を一定の割合で混合して濃度調整を行った水溶液と、同体積の有機溶媒をマグネティックスターラーを用いて数分混合した後、静置により界面を安定させ、水相と有機相の硝酸濃度及び亜硝酸濃度を測定した。

上記の手順によって実験を行うに当たり、水相と有機相の混合時間が分配係数に及ぼす影響について検討をした。その結果をTable 1に示す。

初期の亜硝酸濃度  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、硝酸濃度  $3 \text{ mol/l}$  の水溶液を 30%TBP/nDD溶媒とそれぞれ 2分、5分、10分間混合した結果である。混合時間が長くなると有機相に抽出される亜硝酸が多少増えるために分配係数が増加しているが、数値的に2分混合の値と比べて大きな差はなく充分平衡に達していると思われるので、混合時間は2分とした。また、静置時間は二相が完全に分離し界面が安定するまでの時間として、3分を選定し実験を行った。

分散し、各工程で複雑に作用していると考えられる。

酸化還元試薬としての亜硝酸の研究は古くから行われているが、亜硝酸自身の分配平衡について述べた文献は少なく、動燃で作成された計算コード(Revised MIXSET<sup>2)</sup>)が引用している辻野らの報告<sup>2)</sup>をはじめ数件<sup>5)~8)</sup>である。

以上のように、亜硝酸はPUREXプロセスの中で重要な成分であるにもかかわらず、溶液中の挙動を知るうえで必要な分配データが不充分である。そこで、本報告では計算コード開発等の基礎となる分配平衡式を実験データから取得することにより、溶液中の挙動の把握、検討に役立つことを目的としたものである。

## 2. 実 験

亜硝酸の分配係数を硝酸、TBP、ウラン濃度をパラメータにして測定を行った。

また、亜硝酸を調整する方法としては、(1.1)式のように水にNO<sub>x</sub>ガスを吹き込ませて作る方法の他に、亜硝酸ナトリウムを水に溶解して作る方法が考えられる。この両者における解離度の違いによって、分配データに差が見られるかどうかの比較を行った。

### 2.1 試 薬

亜硝酸分配実験に用いた試薬は、関東化学(株)試薬特級の硝酸、試薬1級の亜硝酸水(水にNO<sub>x</sub>ガスを吹き込ませ調整されたもの)と和光純薬(株)亜硝酸イオン標準液、試薬特級のリン酸トリ-*n*-ブチル(TBP)及び日本鉱業(株)試薬特級の*n*-ドデカンを用いた。

亜硝酸の分析には、関東化学(株)試薬特級のスルファニル酸、N-1-ナフチルエチレンジアミン二塩酸塩及び塩酸を用いた。

### 2.2 実験操作

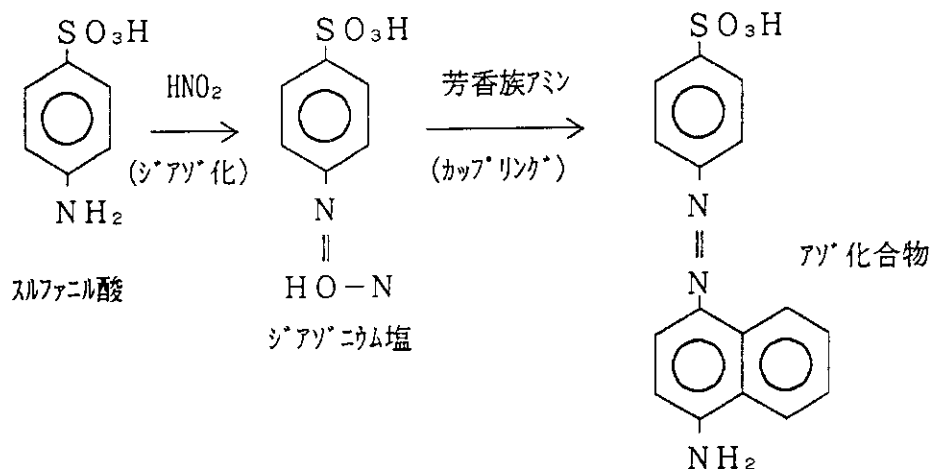
分配係数の測定は、硝酸と亜硝酸水を一定の割合で混合して濃度調整を行った水溶液と、同体積の有機溶媒をマグネティックスターラーを用いて数分混合した後、静置により界面を安定させ、水相と有機相の硝酸濃度及び亜硝酸濃度を測定した。

上記の手順によって実験を行うに当たり、水相と有機相の混合時間が分配係数に及ぼす影響について検討をした。その結果をTable 1に示す。

初期の亜硝酸濃度  $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、硝酸濃度  $3 \text{ mol/l}$  の水溶液を 30%TBP/*n*DD溶媒とそれぞれ 2分、5分、10分間混合した結果である。混合時間が長くなると有機相に抽出される亜硝酸が多少増えるために分配係数が増加しているが、数値的に2分混合の値と比べて大きな差はなく充分平衡に達していると思われるので、混合時間は2分とした。また、静置時間は二相が完全に分離し界面が安定するまでの時間として、3分を選定し実験を行った。

## 2.3 分析方法

亜硝酸の分析では、以下に示すスルファニル酸をジアゾ化して生じる、ジアゾニウム塩のカップリング反応を利用し、アゾ化合物（赤紫色）を吸光光度計で測定する比色分析法が用いられている<sup>9), 10)</sup>。



しかし、この方法では試料を採取してから分析するまでに、反応試薬を加える操作を繰り返すため、誤差が生じやすいうえに、吸光度測定するまでに時間がかかるという欠点がある。また、溶液中の亜硝酸は不安定であるため、試料採取後直ちに分析を行う必要があるが、実際に溶液中の亜硝酸はどの程度分解するかについて確認するため、次のような測定を行った。

亜硝酸イオン標準液に硝酸または水を加え、一定時間放置後の亜硝酸濃度を測定し、硝酸濃度による亜硝酸濃度変化を調べた。Fig. 1が示すように、硝酸が存在すると溶液中の亜硝酸の分解がかなり起こることが分かる。このことから、硝酸溶液中の亜硝酸濃度を正確に把握するためには、試料採取後直ちに分析を行わなければならないことが確認された。

亜硝酸の分析におけるこれらの問題点を解決するため、短時間で分析をすることが可能で試料と反応試薬の反応時間を一定に保つことができる、フローインジェクション分析 (FIA: Flow Injection Analysis) を用いることにした。これにより、亜硝酸の分解による分析誤差を軽減できる。

Fig. 2にFIAによる亜硝酸の分析フローを示す。FIAでの測定波長を設定するために、比色分析でアゾ化合物の吸収スペクトルを測定したところ、Fig. 3のように540nmに吸収が見られた。これより、FIAの検出器の波長を540nmに設定した。

亜硝酸イオン標準液 ( $\text{NO}_2^-$ : 0.99mg/ml) を用いて検量線を測定した結果をFig. 4に示す。結果を最小二乗法で解析すると、検出限界濃度は  $2.8 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$  で、検量線の相関係数が 0.999357と、かなり強い相関が得られた。また、同一試料の繰り返し分析誤差は2%以内で、分析時間も一試料当たり2分以内であった。

有機相の亜硝酸の分析は一般に、 $\text{NaCO}_3$ 溶液で水相に逆抽出した後、水相の分析方法と同様に吸光光度計で測定<sup>9)</sup>が行われているが、一回の操作では、全ての亜硝酸を水相に逆抽出するこ

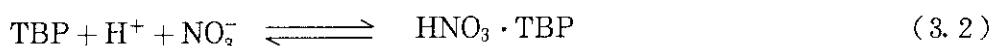
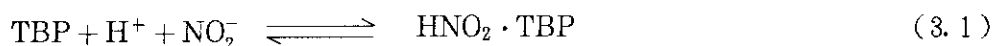
とはできないため操作が煩雑となる。そこで、有機相の亜硝酸を亜硝酸分析で用いるスルファニル酸溶液で逆抽出したところ、一回の操作で有機相の亜硝酸のほぼ全量を水相に逆抽出することができた。そこで有機相の亜硝酸の測定は、スルファニル酸溶液で逆抽出し、測定を行う方法を用いた。

なお、硝酸及びウラン濃度の分析はNaOHによる同時滴定法を用いて測定を行った。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 亜硝酸の分配係数に及ぼす硝酸濃度の影響

NO<sub>x</sub>ガスより調整された亜硝酸水を用いて測定した、30%TBP/nDD-硝酸系の亜硝酸の分配係数の硝酸濃度に対する関係をFig. 5に示す。硝酸濃度が0.1mol/l以下では、硝酸濃度の増加とともに分配係数が増加するが、硝酸濃度が0.1mol/l以上になると分配係数は硝酸濃度の増加により、減少する傾向が見られた。このような傾向となった理由としては様々な要因が関与していると思われるが、最も支配的な因子は、以下の式で示される亜硝酸及び硝酸とTBPとの競合反応の存在によるものである。



この二つの反応では亜硝酸と硝酸はともにTBPに抽出されるが、硝酸濃度が希薄であると(3.1)式の反応が優位となり亜硝酸が、より抽出されやすくなる。しかし、硝酸濃度0.1mol/l以上になると(3.2)式の硝酸の抽出が優位となり、亜硝酸の抽出に与えるfree-TBP濃度が低下して、亜硝酸の分配係数が小さくなるものと思われる。

また、Fig. 5に示すように亜硝酸濃度 $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ の亜硝酸の分配係数は、ほぼ同じ曲線にのっており、分配係数の亜硝酸濃度依存性はほとんど見られない。なお、初期の水相の亜硝酸濃度を $3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 以下で抽出を行うと、亜硝酸のTBPへの抽出が優位な、硝酸濃度0.1mol/l付近では、水相の亜硝酸濃度が、検量線測定で解析された検出限界濃度以下となるので、初期の水相の亜硝酸濃度は $3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 以上で実験を行った。

得られたデータと文献データとの比較を行った。辻野らのデータ(Fig. 6)<sup>2)</sup>では、分配比を求めたデータであるので数値的な比較はできないが、硝酸濃度が希薄のところ、分配比の最大値が見られるという傾向は似ている。しかし、最大値を与える硝酸濃度の値が異なっている。また、辻野らは初期の水相の亜硝酸濃度が0.2mol/lとかなりの高濃度で抽出を行っているが、このような高濃度では硝酸溶液中の亜硝酸は分解速度が速いため、分析までの時間により亜硝酸が分解している可能性が残されている。

また、Bährによるデータ(Fig. 7)<sup>9)</sup>とは良く一致しているが、Bährのデータでは、硝酸濃度

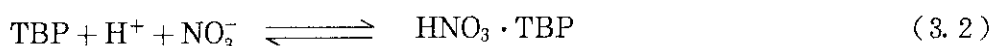
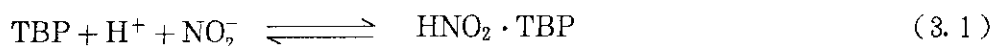
とはできないため操作が煩雑となる。そこで、有機相の亜硝酸を亜硝酸分析で用いるスルファニル酸溶液で逆抽出したところ、一回の操作で有機相の亜硝酸のほぼ全量を水相に逆抽出することができた。そこで有機相の亜硝酸の測定は、スルファニル酸溶液で逆抽出し、測定を行う方法を用いた。

なお、硝酸及びウラン濃度の分析はNaOHによる同時滴定法を用いて測定を行った。

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 亜硝酸の分配係数に及ぼす硝酸濃度の影響

NO<sub>x</sub>ガスより調整された亜硝酸水を用いて測定した、30%TBP/nDD-硝酸系の亜硝酸の分配係数の硝酸濃度に対する関係をFig. 5に示す。硝酸濃度が0.1mol/l以下では、硝酸濃度の増加とともに分配係数が増加するが、硝酸濃度が0.1mol/l以上になると分配係数は硝酸濃度の増加により、減少する傾向が見られた。このような傾向となった理由としては様々な要因が関与していると思われるが、最も支配的な因子は、以下の式で示される亜硝酸及び硝酸とTBPとの競合反応の存在によるものである。



この二つの反応では亜硝酸と硝酸はともにTBPに抽出されるが、硝酸濃度が希薄であると(3.1)式の反応が優位となり亜硝酸が、より抽出されやすくなる。しかし、硝酸濃度0.1mol/l以上になると(3.2)式の硝酸の抽出が優位となり、亜硝酸の抽出に与えるfree-TBP濃度が低下して、亜硝酸の分配係数が小さくなるものと思われる。

また、Fig. 5に示すように亜硝酸濃度 $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{mol/l}$ の亜硝酸の分配係数は、ほぼ同じ曲線にのっており、分配係数の亜硝酸濃度依存性はほとんど見られない。なお、初期の水相の亜硝酸濃度を $3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 以下で抽出を行うと、亜硝酸のTBPへの抽出が優位な、硝酸濃度0.1mol/l付近では、水相の亜硝酸濃度が、検量線測定で解析された検出限界濃度以下となるので、初期の水相の亜硝酸濃度は $3 \times 10^{-3} \text{mol/l}$ 以上で実験を行った。

得られたデータと文献データとの比較を行った。辻野らのデータ(Fig. 6)<sup>2)</sup>では、分配比を求めたデータであるので数値的な比較はできないが、硝酸濃度が希薄のところに、分配比の最大値が見られるという傾向は似ている。しかし、最大値を与える硝酸濃度の値が異なっている。また、辻野らは初期の水相の亜硝酸濃度が0.2mol/lとかなりの高濃度で抽出を行っているが、このような高濃度では硝酸溶液中の亜硝酸は分解速度が速いため、分析までの時間により亜硝酸が分解している可能性が残されている。

また、Bährによるデータ(Fig. 7)<sup>9)</sup>とは良く一致しているが、Bährのデータでは、硝酸濃度

0.1mol/l 以下での分配実験は行ってないため、硝酸濃度の増加とともに分配係数は減少するという傾向しか得られていない。今回の実験では、硝酸濃度 0.1mol/l までは分配係数の値は増加し、0.1mol/l 付近で最大値(約35)となり、分配係数は減少することが確認された。

### 3.2 亜硝酸ナトリウム水溶液中での亜硝酸の分配係数

前項3.1の実験では、水相の亜硝酸には水にNO<sub>x</sub>ガスを吹き込ませて作られた亜硝酸水を用いたが、過去の文献には亜硝酸ナトリウムを使って亜硝酸の分配係数を測定した報告があるので、亜硝酸の解離度の違いが、分配係数に与える影響を確認するために、亜硝酸濃度を $4 \times 10^{-3}$ 及び $9 \times 10^{-3}$ mol/lに調整して実験を行った。Fig. 8に示すように亜硝酸水と亜硝酸ナトリウムでの分配係数の値に違いは見られなかった。このことから、亜硝酸の解離度の違いによる分配係数への影響はあまりないものと思われる。

### 3.3 亜硝酸の分配係数に及ぼすTBP濃度の影響

TBP濃度と亜硝酸の分配係数の関係をFig. 9に示す。図から分配係数は亜硝酸濃度 $4 \times 10^{-3}$ ～ $2 \times 10^{-3}$ mol/lの範囲において、亜硝酸濃度に関係なく、TBP濃度に比例して増加している。また、直線の勾配から亜硝酸のTBPへの錯体係数は1であることが確認された。このことは、(3.1)式や他の文献によって報告されている結果(Fig. 6)<sup>2)</sup>と一致している。

### 3.4 亜硝酸の分配係数に及ぼすウラン濃度の影響

30%TBP/nDD-硝酸(3mol/l)-ウラン溶液系において、有機相のウラン濃度に対する亜硝酸の分配係数の関係をFig. 10に示す。この結果から、有機相のウラン濃度の増加とともに、亜硝酸の分配係数は減少することが分かる。また、ここでも亜硝酸濃度依存性はないことが確認された。Fig. 11はBahrの測定データ<sup>6)</sup>と比較した結果であるが、今回のデータはBahrの結果と良く一致している。

## 4. 亜硝酸の分配係数近似式

### 4.1 亜硝酸の分配平衡

(3.1)式で示された亜硝酸とTBPとの反応式から、亜硝酸の平衡定数は、次式のように表現される。

0.1mol/l 以下での分配実験は行ってないため、硝酸濃度の増加とともに分配係数は減少するという傾向しか得られていない。今回の実験では、硝酸濃度 0.1mol/l までは分配係数の値は増加し、0.1mol/l 付近で最大値(約35)となり、分配係数は減少することが確認された。

### 3.2 亜硝酸ナトリウム水溶液中での亜硝酸の分配係数

前項3.1の実験では、水相の亜硝酸には水にNO<sub>x</sub>ガスを吹き込ませて作られた亜硝酸水を用いたが、過去の文献には亜硝酸ナトリウムを使って亜硝酸の分配係数を測定した報告があるので、亜硝酸の解離度の違いが、分配係数に与える影響を確認するために、亜硝酸濃度を $4 \times 10^{-3}$ 及び $9 \times 10^{-3}$ mol/lに調整して実験を行った。Fig. 8に示すように亜硝酸水と亜硝酸ナトリウムでの分配係数の値に違いは見られなかった。このことから、亜硝酸の解離度の違いによる分配係数への影響はあまりないものと思われる。

### 3.3 亜硝酸の分配係数に及ぼすTBP濃度の影響

TBP濃度と亜硝酸の分配係数の関係をFig. 9に示す。図から分配係数は亜硝酸濃度 $4 \times 10^{-3}$ ～ $2 \times 10^{-3}$ mol/lの範囲において、亜硝酸濃度に関係なく、TBP濃度に比例して増加している。また、直線の勾配から亜硝酸のTBPへの錯体係数は1であることが確認された。このことは、(3.1)式や他の文献によって報告されている結果(Fig. 6)<sup>2)</sup>と一致している。

### 3.4 亜硝酸の分配係数に及ぼすウラン濃度の影響

30%TBP/nDD-硝酸(3mol/l)-ウラン溶液系において、有機相のウラン濃度に対する亜硝酸の分配係数の関係をFig. 10に示す。この結果から、有機相のウラン濃度の増加とともに、亜硝酸の分配係数は減少することが分かる。また、ここでも亜硝酸濃度依存性はないことが確認された。

Fig. 11はBahrの測定データ<sup>6)</sup>と比較した結果であるが、今回のデータはBahrの結果と良く一致している。

## 4. 亜硝酸の分配係数近似式

### 4.1 亜硝酸の分配平衡

(3.1)式で示された亜硝酸とTBPとの反応式から、亜硝酸の平衡定数は、次式のように表現される。

$$K_{\text{NO}_2} = \frac{y_{\text{NO}_2}}{x_{\text{H}} \cdot x_{\text{NO}_2} \cdot T_{\text{f}}} \quad (4.1)$$

$K_{\text{NO}_2}$ : 平衡定数	$x_{\text{H}}$ : 水相の水素イオン濃度
$y_{\text{NO}_2}$ : 有機相の亜硝酸濃度	$x_{\text{NO}_2}$ : 水相の亜硝酸濃度
	$T_{\text{f}}$ : free-TBP濃度

亜硝酸の分配係数 $D_{\text{NO}_2}$ は、定義により $D_{\text{NO}_2} = y_{\text{NO}_2}/x_{\text{NO}_2}$ であるから(4.1)式は以下のようになる。

$$D_{\text{NO}_2} = K_{\text{NO}_2} \cdot x_{\text{H}} \cdot T_{\text{f}} \quad (4.2)$$

次に、 $K'_{\text{NO}_2} = K_{\text{NO}_2} \cdot x_{\text{H}}$ としてみかけの平衡定数 $K'_{\text{NO}_2}$ を水相の水素イオン濃度で表すことにより、(4.2)式は次式に変換することができる。

$$D_{\text{NO}_2} = K'_{\text{NO}_2} \cdot T_{\text{f}} \quad (4.3)$$

このように亜硝酸の分配係数は、水相の水素イオン濃度で表されるみかけの平衡定数 $K'_{\text{NO}_2}$ と free-TBP 濃度 $T_{\text{f}}$ を乗じることによって求められることになる。

## 4.2 近似式の作成

再処理工程での溶液中の成分の分配係数は計算コード等に利用されており、その近似式は溶液中での分配挙動を知る上で不可欠なものである。鍋島は、亜硝酸の分配係数を以下の数式で表現することを提案している<sup>11)</sup>。

$$m_{\text{HNO}_2} = (24.9x_{\text{NO}_3}^{-0.106} + 7.49 \times 10^{-4}x_{\text{NO}_3}^{6.90}) \cdot T_{\text{f}} \quad (4.4)$$

$m_{\text{HNO}_2}$ : 亜硝酸の分配係数	$T_{\text{f}}$ : free-TBP濃度
$x_{\text{NO}_3}$ : 水相の硝酸イオン濃度	

この式は、亜硝酸の分配係数は水相の硝酸イオン濃度と free-TBP濃度によって求められる式であるが(3.1)式で示される反応から考えると、亜硝酸の分配係数の支配的因子は水相の水素イオン濃度と free-TBP濃度である。そこで、確認のため水相の水素イオン濃度及び硝酸イオン濃度を変えることにより、分配係数はどのように変化するかを調べた。Table 2のように亜硝酸の抽出が優位と思われる水素イオン濃度 0.1mol/l 付近での亜硝酸の分配係数は、塩酸、硫酸どちらの溶液系においても、硝酸の分配係数の値に近かった。しかし、水素イオン濃度が高くなると、分配係数は硝酸の値とは異なっている。これは、塩化物イオン及び硫酸イオンのTBPへのそれぞれの抽出特性の違いのためであると思われる。一方、硝酸ナトリウムを用いて硝酸イオン濃度を変えて分配係数の変化を調べた結果では、どの条件においても分配係数は変わらないことから、亜硝酸の分配係数は水相の水素イオン濃度には依存するが、硝酸イオン濃度には依存しない



いことが分かった。

また、(4.4)式はFig. 7のBährのデータをもとに作られているために、硝酸濃度が希薄になると亜硝酸の分配係数が小さくなることを考慮しておらず、硝酸濃度が希薄なところでは適合しなくなる。そこで、今回得られたデータから、新しい亜硝酸の分配係数近似式の作成を行うことにした。

(4.2)式をもとに、実験で得られた分配係数 $D_{NO_2}$ を水相の水素イオン濃度 $x_H$ と、以下の式に示すように、TBP濃度 $T_0$ から各成分の有機相濃度 $y_j$ を減じて求めた、free-TBP濃度 $T_f$ で除して、平衡定数 $K_{NO_2}$ を求めた。

$$T_f = T_0 - 2(y_{H_2} + y_U) - (y_{H_1} + y_{NO_2}) \quad (4.5)$$

平衡定数と水相の水素イオン濃度の関係をFig. 12に示す。また、この関係を最小二乗法によって数式化すると、平衡定数は以下に示す式で表される。

$$K_{NO_2} = 24.80x_H^{-1.280} - 3.209x_H^{-1.653} \quad (4.6)$$

さらに、この式をみかけの平衡定数の形にすると、次の式のようにになる。

$$K'_{NO_2} = 24.80x_H^{-0.280} - 3.209x_H^{-0.653} \quad (4.7)$$

よって、亜硝酸の分配係数は(4.3)式から

$$D_{NO_2} = (24.80x_H^{-0.280} - 3.209x_H^{-0.653}) \cdot T_f \quad (4.8)$$

となる。

一方、亜硝酸以外の再処理溶液中の成分 $j$ の分配係数 $D_j$ についてもみかけの平衡定数とfree-TBP濃度を乗じることによって求められる次式が計算コードで利用されている<sup>3)</sup>。

$$D_j = K'_j \cdot T_f^{n_j} \quad (4.9)$$

$K'_j$  : 成分 $j$ のみかけの平衡定数       $n_j$  : 成分 $j$ のTBP配位数

そこで、今回得られた亜硝酸の分配係数近似式を他の成分の分配係数近似式と併せ、分配係数を計算で求められるようにした。

亜硝酸以外のみかけの平衡定数の式の例としてRichardsonの式が知られている<sup>12)</sup>。ここではこのうち、今回の実験条件に関係する、硝酸とウランのみかけの平衡定数の式を用いた。その式を以下に示す。

$$K'_{H_1} = (0.135n_a^{0.82} + 0.0052n_a^{3.44}) \cdot (1 - 0.54\exp^{-15F}) \cdot \exp^{(340 \cdot (1/T - 1/298))} \quad (4.10)$$

$$K'_{H_2} = K'_{H_1} \quad (4.11)$$

$$K'_U = (3.7n_a^{1.57} + 1.4n_a^{3.9} + 0.011n_a^{7.3}) \cdot (4F^{-0.17} - 3) \cdot \exp^{(2500 \cdot (1/T - 1/298))} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned}
 K'_{H1}, K'_{H2} &: \text{硝酸のみかけの平衡定数} & n_a &: \text{水相の硝酸イオン濃度 (mol/kg)} \\
 K'_U &: \text{ウランのみかけの平衡定数} & T &: \text{平衡温度 (K)} \\
 & & F &: \text{TBPのvolume分率}
 \end{aligned}$$

Richardsonの式では、水相の硝酸イオン濃度 $n_a$ の単位は重量モル濃度 (mol/kg) となっているが、ここでは、重量モル濃度とモル濃度 (mol/l) の差はほとんどないものと仮定して、(4.10)、(4.12) 式の水相の硝酸イオン濃度 $n_a$ はモル濃度を代入し計算した。

また、free-TBP濃度は(4.5)式から求められるが、それぞれの成分の平衡関係を示すと以下のように示される。

$$y_{H1} = K'_{H1} \cdot x_H \cdot T_f \quad (4.13)$$

$$y_{H2} = K'_{H2} \cdot x_H \cdot T_f^2 \quad (4.14)$$

$$y_U = K'_U \cdot x_U \cdot T_f^2 \quad (4.15)$$

$$y_{NO2} = K'_{NO2} \cdot x_{NO2} \cdot T_f \quad (4.16)$$

これらを(4.5)式に代入すると、

$$T_f = T_0 - 2T_f^2(K'_U x_U + K'_{H2} x_H) - T_f(K'_{H1} x_H + K'_{NO2} x_{NO2}) \quad (4.17)$$

のような式になる。そして、この式を $T_f$ について解くと

$$T_f = \frac{-(K'_{H1} x_H + K'_{NO2} x_{NO2} + 1) + \sqrt{(K'_{H1} x_H + K'_{NO2} x_{NO2} + 1)^2 - 4\{-T_0 \cdot 2(K'_U x_U + K'_{H2} x_H)\}}}{2 \cdot 2(K'_U x_U + K'_{H2} x_H)} \quad (4.18)$$

となり、この $T_f$ を(4.8)式に代入すると、各成分の水相の濃度だけで亜硝酸の分配係数を計算できる式を得ることができる。

この式を用いて得られた計算値と実験値を比較した結果をFig. 13及びFig. 14に示す。なお、ここでの(4.10)、(4.12)式での平衡温度は、室温293K(20°C)を仮定して計算を行った。

硝酸実験の結果との比較(Fig. 13)では、水相の水素イオン濃度0.5mol/l以上での計算値が実験データよりやや低い値になっている。また、ウラン実験での比較(Fig. 14)では、計算結果が少しばらついている傾向があるが、どちらもほぼ一致している。また、ウラン共存系での実験結果であるBiddleらのデータ<sup>7)</sup>と比較したものをTable 3に示す。この計算値は、実験データから水相のウラン濃度を推測してfree-TBPを求め、分配係数を求めたものであるが、こちらもほぼ一致している。

今後、抽出プロセス内での亜硝酸の分布データを取得して、得られた式を検証していく必要があるが、今回の結果は複雑な再処理工程での亜硝酸の挙動を、水相の水素イオン濃度とfree-TBP濃度によって、この近似式から推測できる可能性を示している。

## 5. ま と め

亜硝酸の分配係数は、硝酸濃度に対して水相の硝酸濃度 0.1mol/l 付近で最大値(約35)となる。また、硝酸濃度が一定のとき、TBP濃度に比例する。一方、有機相ウラン濃度に対して、亜硝酸の分配係数は反比例する。しかし、どの条件においても分配係数への亜硝酸濃度依存性はなかった。また、分配係数は水相の硝酸イオン濃度には影響しないが、水素イオン濃度には影響することが分かった。

さらに、溶液中の亜硝酸の挙動を評価するために必要な亜硝酸の分配係数近似式を実験データから求めた。その式は、水相の水素イオン濃度と free-TBP濃度によって次式のように表される。

$$D_{\text{NO}_2} = (24.80x_{\text{H}}^{-0.280} - 3.209x_{\text{H}}^{-0.653}) \cdot T_f$$

この式を用いて求めた計算値と実験データの比較を行ったところ、実験データと良く一致することが確認された。

今後はこの式を計算コードに適用し、抽出器の亜硝酸分布データを取得するとともに、この式を計算コードに適用することにより検証を行い、また、溶液中の亜硝酸とTRUイオン等との反応についても検討をしていきたい。

## 謝 辞

本報告書をまとめるに当たって、御指導・御支援を頂いた燃料安全工学部長小林岩夫氏ならびに、本研究を進めるうえでご協力頂いた燃料安全工学部再処理研究室の方々に深く感謝の意を表します。また、NUCEF建設室杉川進氏には原稿の査読をお願いした。ここに深く感謝致します。

## 5. ま と め

亜硝酸の分配係数は、硝酸濃度に対して水相の硝酸濃度 0.1mol/l 付近で最大値(約35)となる。また、硝酸濃度が一定のとき、TBP濃度に比例する。一方、有機相ウラン濃度に対して、亜硝酸の分配係数は反比例する。しかし、どの条件においても分配係数への亜硝酸濃度依存性はなかった。また、分配係数は水相の硝酸イオン濃度には影響しないが、水素イオン濃度には影響することが分かった。

さらに、溶液中の亜硝酸の挙動を評価するために必要な亜硝酸の分配係数近似式を実験データから求めた。その式は、水相の水素イオン濃度と free-TBP濃度によって次式のように表される。

$$D_{\text{NO}_2} = (24.80x_{\text{H}}^{-0.280} - 3.209x_{\text{H}}^{-0.653}) \cdot T_{\text{f}}$$

この式を用いて求めた計算値と実験データの比較を行ったところ、実験データと良く一致することが確認された。

今後はこの式を計算コードに適用し、抽出器の亜硝酸分布データを取得するとともに、この式を計算コードに適用することにより検証を行い、また、溶液中の亜硝酸とTRUイオン等との反応についても検討をしていきたい。

## 謝 辞

本報告書をまとめるに当たって、御指導・御支援を頂いた燃料安全工学部長小林岩夫氏ならびに、本研究を進めるうえでご協力頂いた燃料安全工学部再処理研究室の方々に深く感謝の意を表します。また、NUCEF建設室杉川進氏には原稿の査読をお願いした。ここに深く感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) M. Daniels, R.V. Meyers, and E.V. Belardo: "Photochemistry of the Aqueous Nitrate System. I. Excitation in the 300-m $\mu$  Band", J. Phys. Chem., 72, 389 (1968)
- 2) T. Tsujino, T. Aochi and T. Hoshino: "Reduction Stripping of Plutonium Loaded on TBP with Addition of Nitrous Acid", J. Nucl. Sci. Technol., 13(6), 321 (1976)
- 3) 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所: "PUREXプロセス計算コード Revised MIXSET", PNCT 841-79-26 (1979)
- 4) T.H. Saiddall and E.K. Duker: "Kinetics of HNO<sub>2</sub> Catalyzed Oxidation of Neptunium(V) by Aqueous Solutions of Nitric Acid", J. Am. Chem. Soc., 81, 790 (1959)
- 5) L.L. Burger and M.D. Money: "Nitrous Acid Behavior in PUREX Systems", HW-60278 (1959)
- 6) W. Bahr: "Das Extraktionsverhalten von Neptunium bei der Wiederaufarbeitung von Bestrahlten Kernbrennstoffen nach dem PUREX-Prozess", KFK-797 (1968)
- 7) P. Biddle and J.H. Miles: "Rate of Reaction of Nitrous Acid with Hydrazine and with Sulphamic Acid. Its Application to Nitrous Acid Control in Two-Phase Industrial Systems", J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1291 (1968)
- 8) D. Gourisse et A. Gautier: "Comportement de l'acide Nitreux dans les Extractions par le Phosphate de Tributyle", J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 839 (1969)
- 9) D. Ertel: "Analysis of Nitrogen-containing Compounds in PUREX Solutions", Atomkernenergie Kerntech., 47, 87 (1985)
- 10) 日本規格協会: "JISハンドブック 公害関係", p.834~835 (1981)
- 11) M. Nabeshima: "Prediction of Transfer and Heat Evolution of PUREX Pulsed columns by The DYNAC Computer Model", Nucl. Technol., 95, 33 (1991)
- 12) G.L. Richardson: "The Effect of High Solvent Radiation Exposures on TBP Reprocessing of Spent LMFBR Fuels", HEDL-TME-73-51 (1973)

Table 1 Variation of distribution coefficients of  $\text{HNO}_2$  with mixing time.

mixing time [ min ]	$\text{HNO}_3$ conc. [ mol/l ]		$\text{HNO}_2$ conc. [ mol/l ]		distribution coefficient
	aq.	org.	aq.	org.	
2	2.366	0.561	$9.06 \times 10^{-4}$	$9.49 \times 10^{-3}$	10.48
5	2.373	0.604	$8.54 \times 10^{-4}$	$9.06 \times 10^{-3}$	10.61
10	2.375	0.599	$8.59 \times 10^{-4}$	$9.32 \times 10^{-3}$	10.85

temp. 22.2~22.7°C

Table 2 Comparison of the effect of  $\text{H}^+$  and  $\text{NO}_3^-$  concentration on  $\text{HNO}_2$  distribution coefficient.

aq. solution	conc. [ mol/l ]		$\text{HNO}_2$ conc. [ mol/l ]	$D_{\text{NO}_2}$
	aq.	org.		
$\text{HNO}_3$	0.05	$2.71 \times 10^{-4}$	$9.03 \times 10^{-3}$	33.3
	0.11	$2.52 \times 10^{-4}$	$8.59 \times 10^{-3}$	34.1
	1.16	$4.66 \times 10^{-4}$	$9.10 \times 10^{-3}$	19.5
	2.33	$7.27 \times 10^{-4}$	$7.30 \times 10^{-3}$	10.0
$\text{HCl}$	0.05	$2.75 \times 10^{-4}$	$1.01 \times 10^{-2}$	36.7
	0.08	$2.55 \times 10^{-4}$	$9.88 \times 10^{-3}$	38.7
	2.90	$1.10 \times 10^{-4}$	$9.76 \times 10^{-3}$	88.7
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.23	$2.66 \times 10^{-4}$	$9.19 \times 10^{-3}$	34.5
	7.30	$1.88 \times 10^{-4}$	$2.31 \times 10^{-3}$	12.3
$\text{NaNO}_3$	0.05	$1.11 \times 10^{-2}$	$1.11 \times 10^{-4}$	0.01
	0.10	$1.02 \times 10^{-2}$	$9.65 \times 10^{-5}$	0.01
	1.50	$1.15 \times 10^{-2}$	$9.45 \times 10^{-5}$	0.01
	3.00	$1.13 \times 10^{-2}$	$9.80 \times 10^{-5}$	0.01

temp. 21.3~22.0°C

Table 3 Comparison of calculated  $\text{HNO}_2$  distribution data with Biddle's experimental data.

aq. $\text{HNO}_3^*$ conc. [mol/l]	free-TBP [ mol/l ]		$D_{\text{NO}_2}$	
	experimental <sup>*</sup>	calculated	experimental <sup>*</sup>	calculated
1.72	0.76	0.57	12.5	10.8
1.78	0.67	0.52	10.4	9.9
1.79	0.59	0.48	10.2	9.1
1.79	0.48	0.41	7.3	7.7
1.88	0.41	0.34	5.9	6.4
1.88	0.41	0.34	5.5	6.4
1.78	0.36	0.31	6.0	5.8
0.95	0.54	0.63	15.6	13.6
1.41	0.45	0.57	10.3	11.3
2.37	0.36	0.32	4.2	5.7
2.91	0.31	0.31	4.3	5.2

\* experimental data from Biddle<sup>(7)</sup>

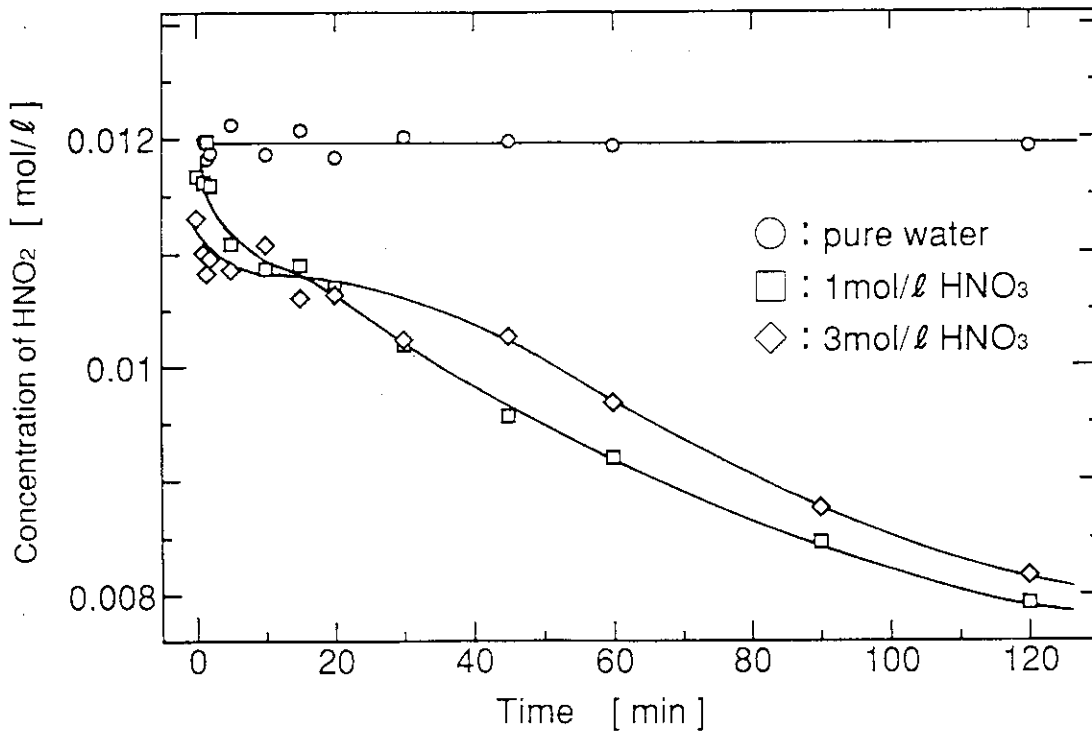


Fig.1 Decomposition of  $\text{HNO}_2$  in aqueous solution.

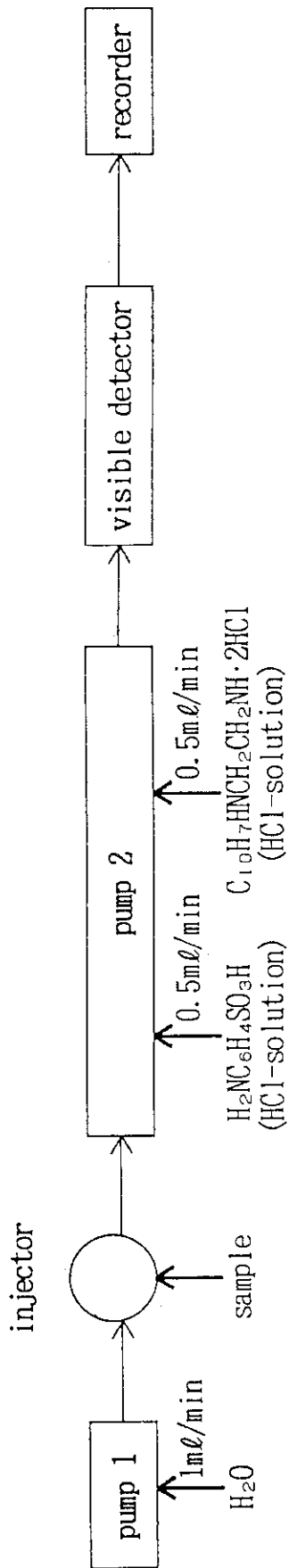


Fig.2 Flowsheet of nitrous acid analysis by FIA.



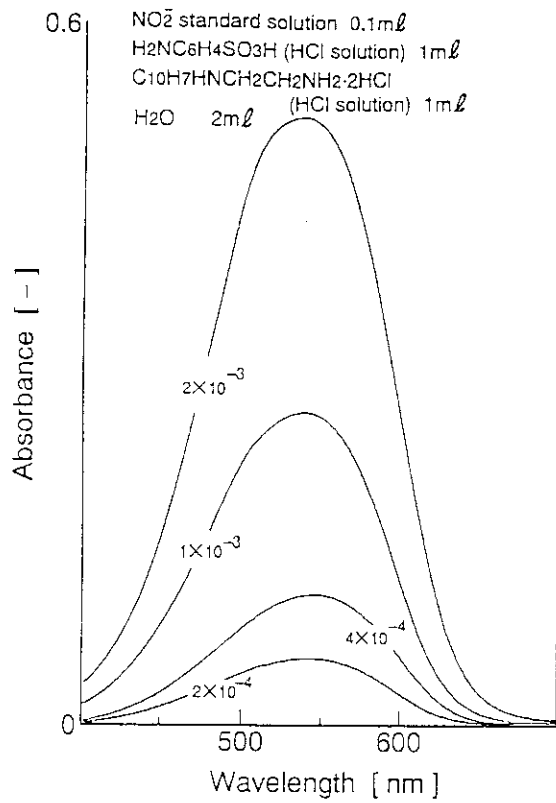


Fig.3 Absorption spectra of azo compound by colorimetric analysis.

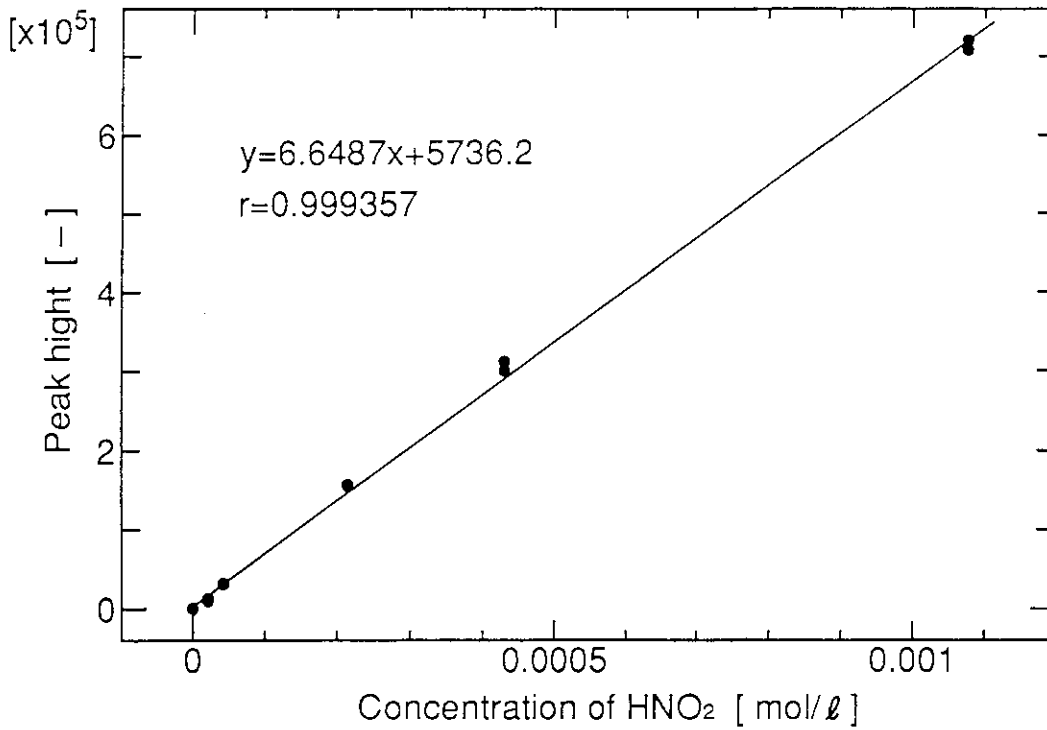


Fig.4 Calibration curve of HNO<sub>2</sub>

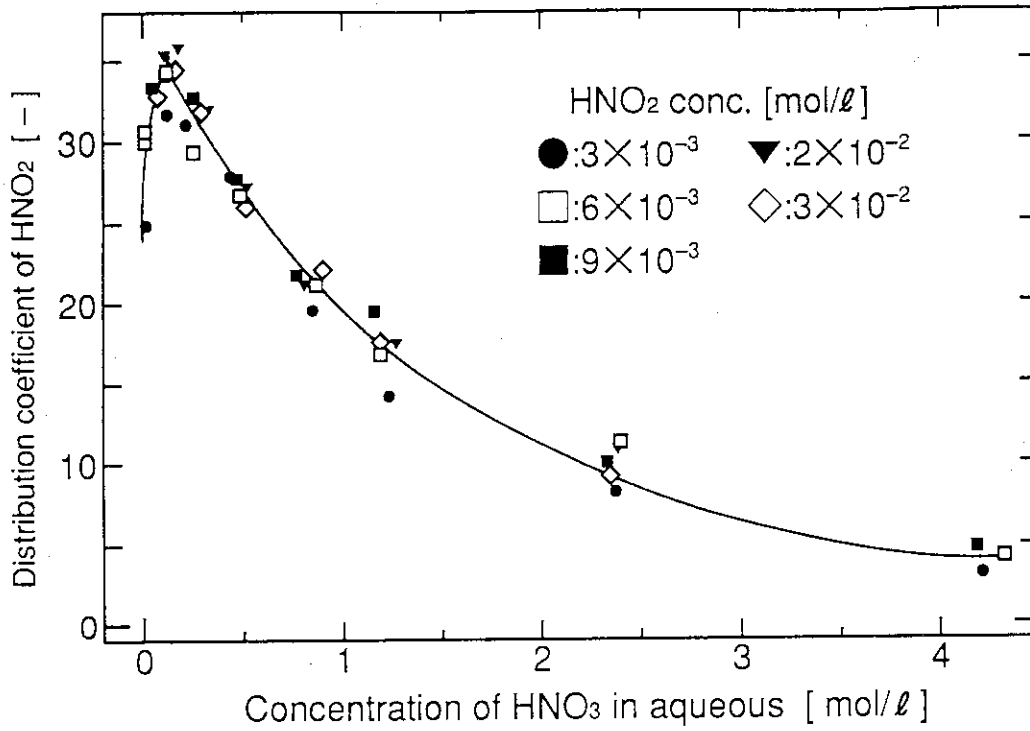
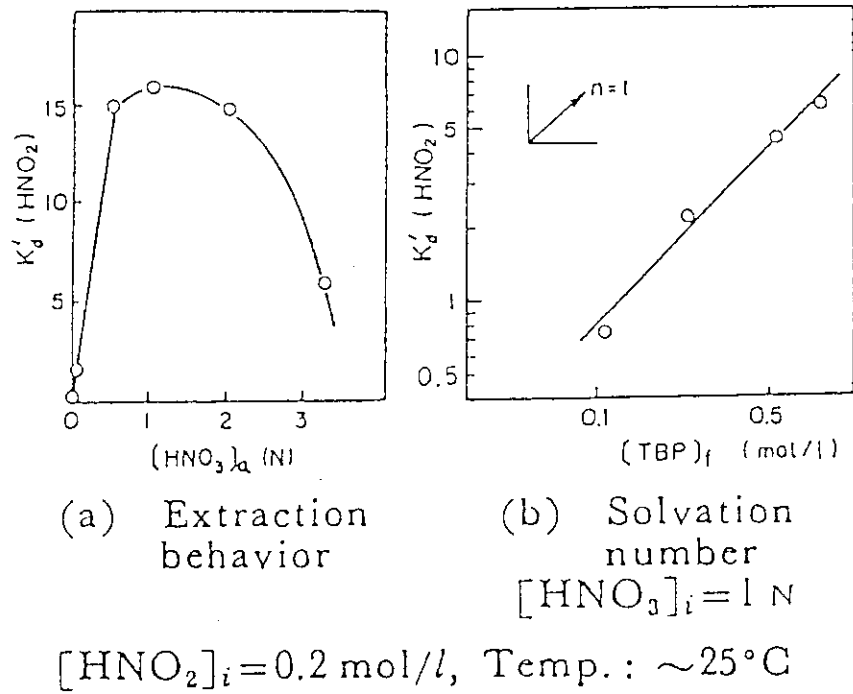


Fig.5 Effect of  $\text{HNO}_3$  concentration on  $\text{HNO}_2$  distribution coefficient in 30%TBP/nDD- $\text{HNO}_3$  system.



(a) Extraction behavior

(b) Solvation number  
 $[\text{HNO}_3]_i = 1 \text{ N}$

$[\text{HNO}_2]_i = 0.2 \text{ mol/l}$ , Temp.:  $\sim 25^\circ\text{C}$

Fig.6 Extraction of nitrous acid with TBP from nitrate media<sup>2)</sup>.

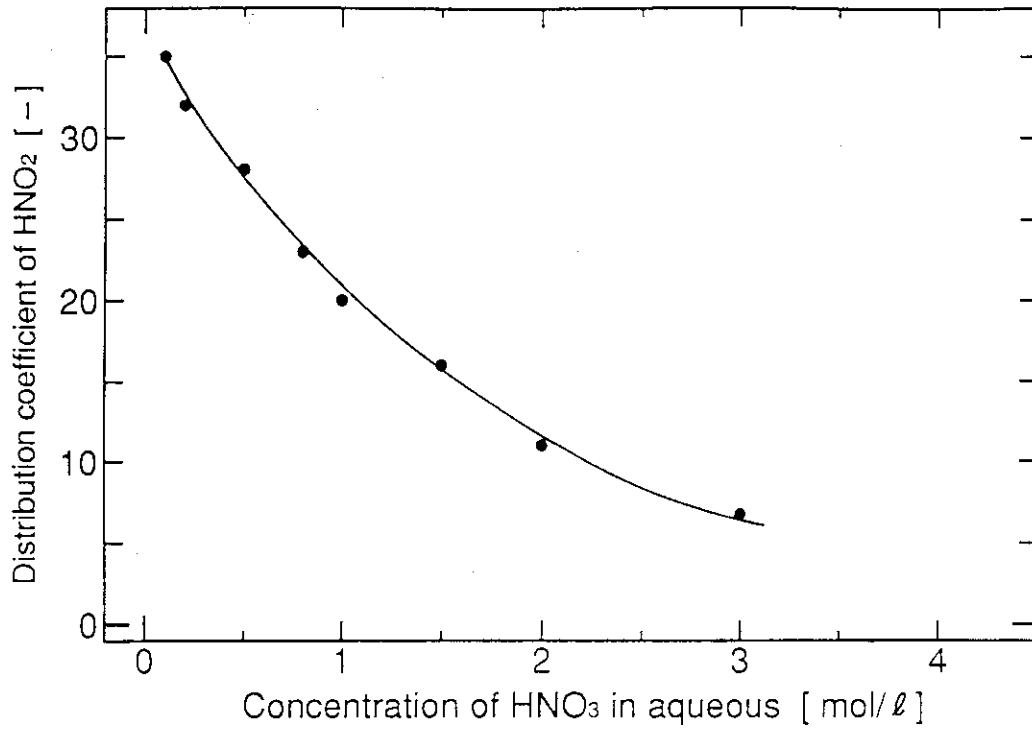


Fig.7 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on HNO<sub>2</sub> distribution coefficient in 30% TBP/n-alkan.(Bähr<sup>61</sup>)

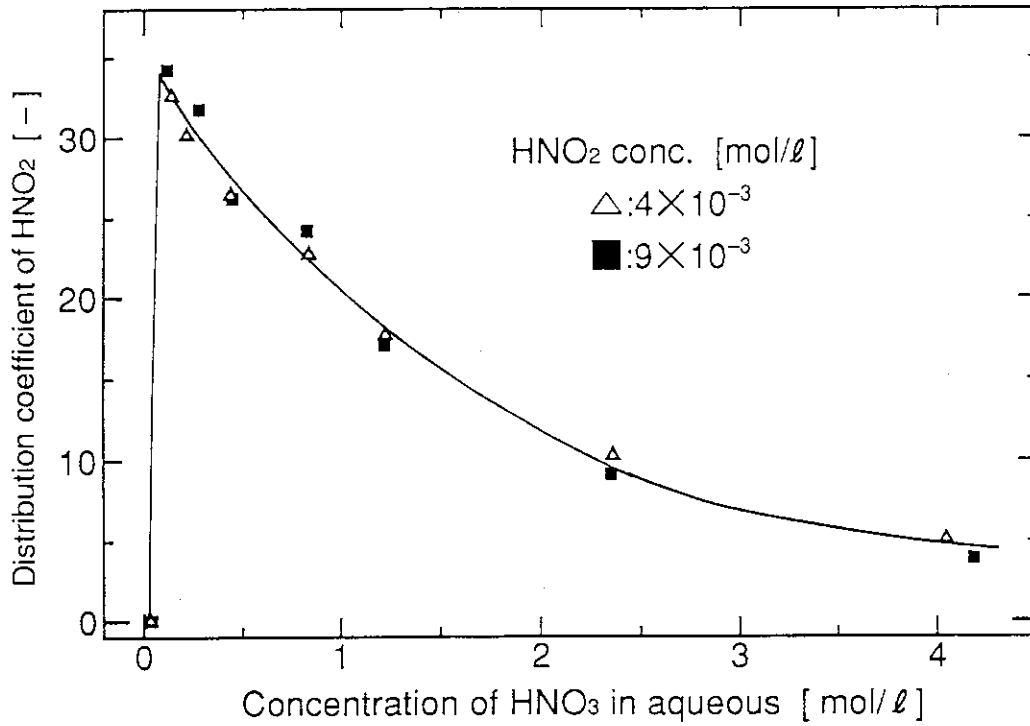


Fig.8 Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on distribution coefficient in 30% TBP/nDD-HNO<sub>3</sub> system.(sodium nitrite solution)

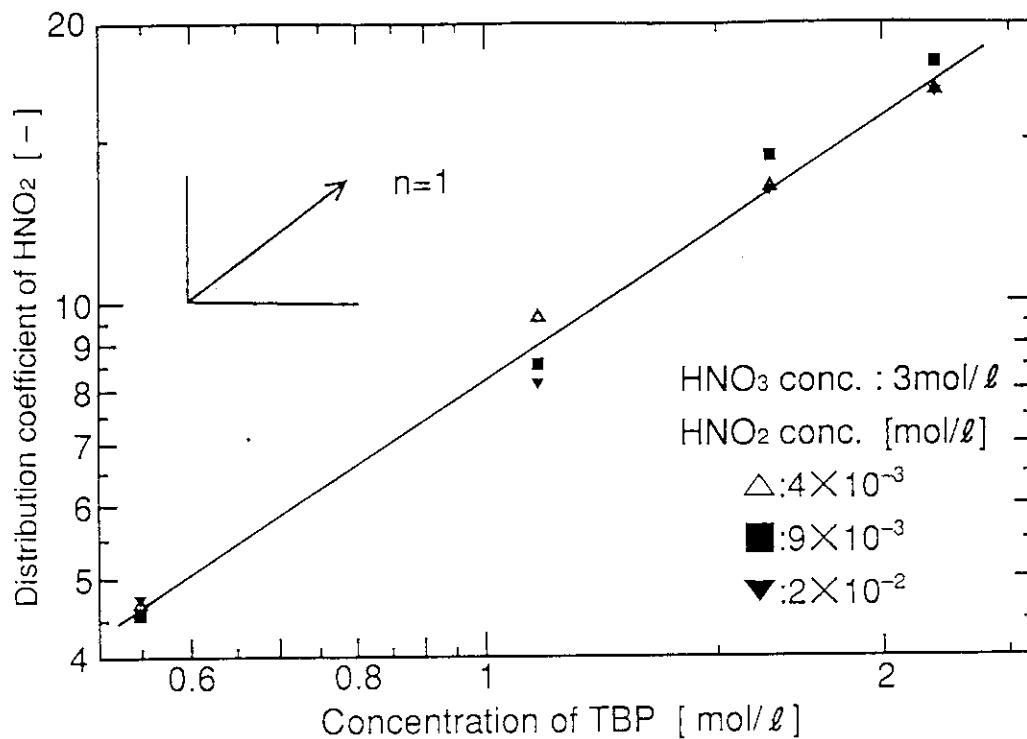


Fig.9 Effect of TBP concentration on  $\text{HNO}_2$  distribution coefficient in  $\text{HNO}_3$

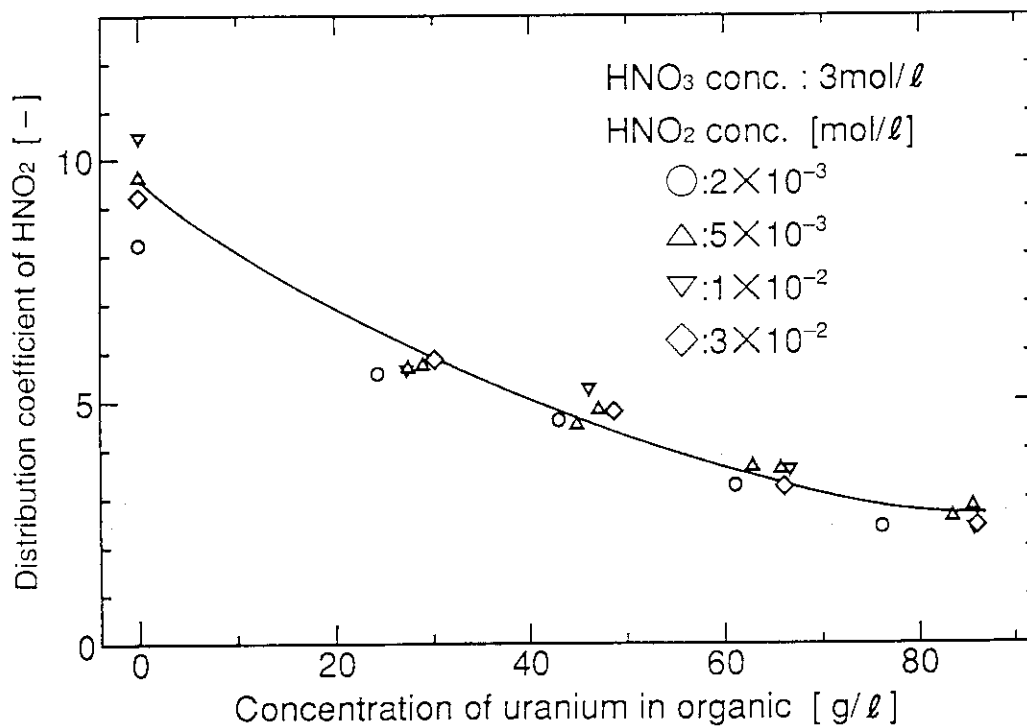


Fig.10 Effect of organic uranium concentration on distribution coefficient in 30% TBP/nDD- $\text{HNO}_3$  system.

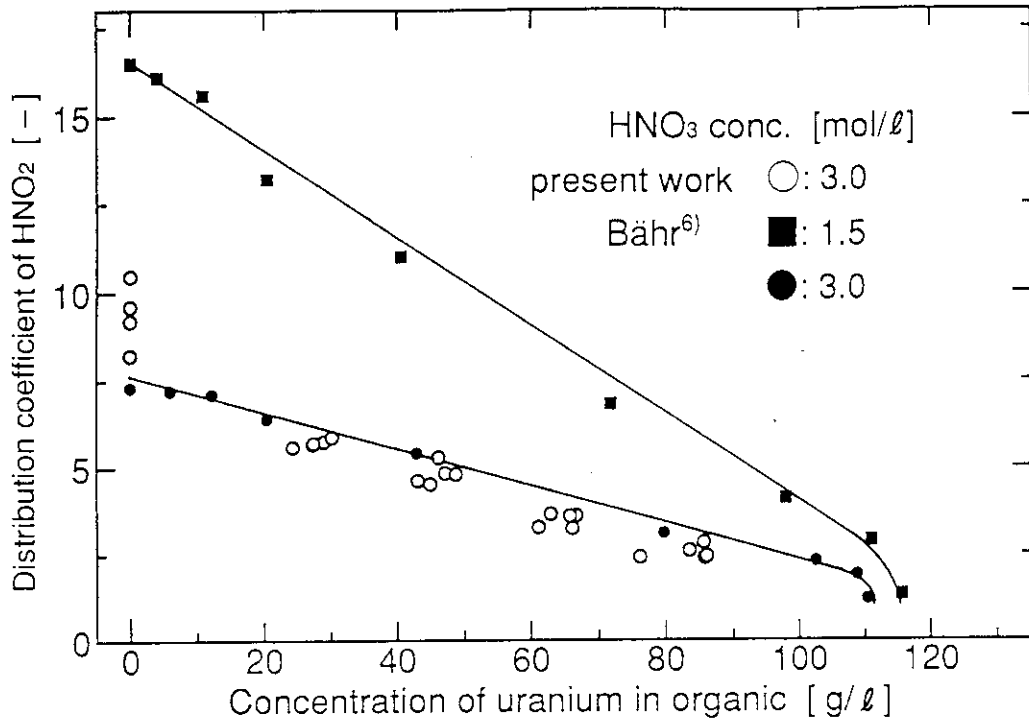


Fig.11 Comparison of HNO<sub>3</sub> distribution coefficient with Bähr's data.

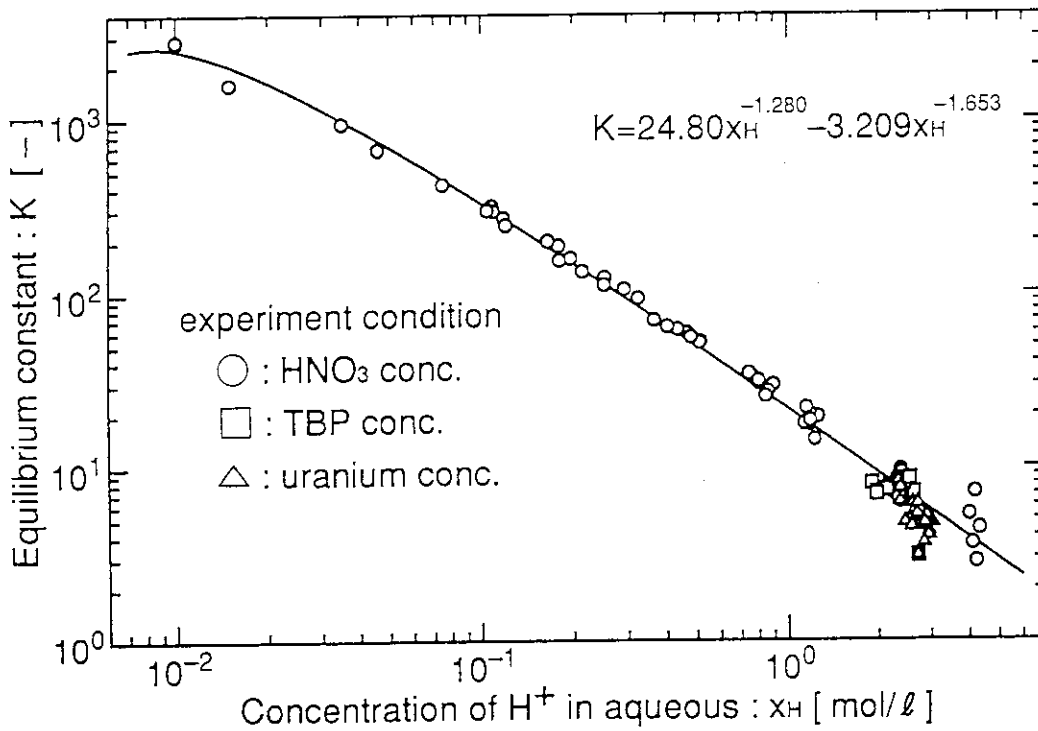


Fig.12 Relation of H<sup>+</sup> and equilibrium constant.

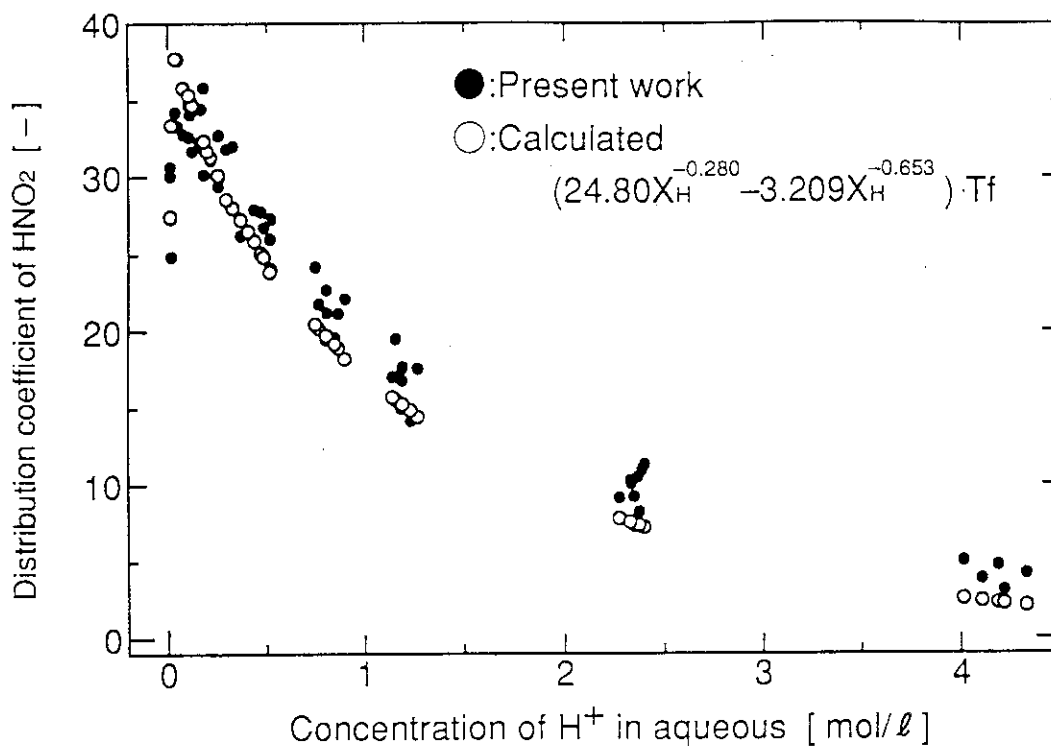


Fig.13 Comparison of calculated distribution coefficient with experimental data in 30% TBP/nDD-HNO<sub>3</sub> system.

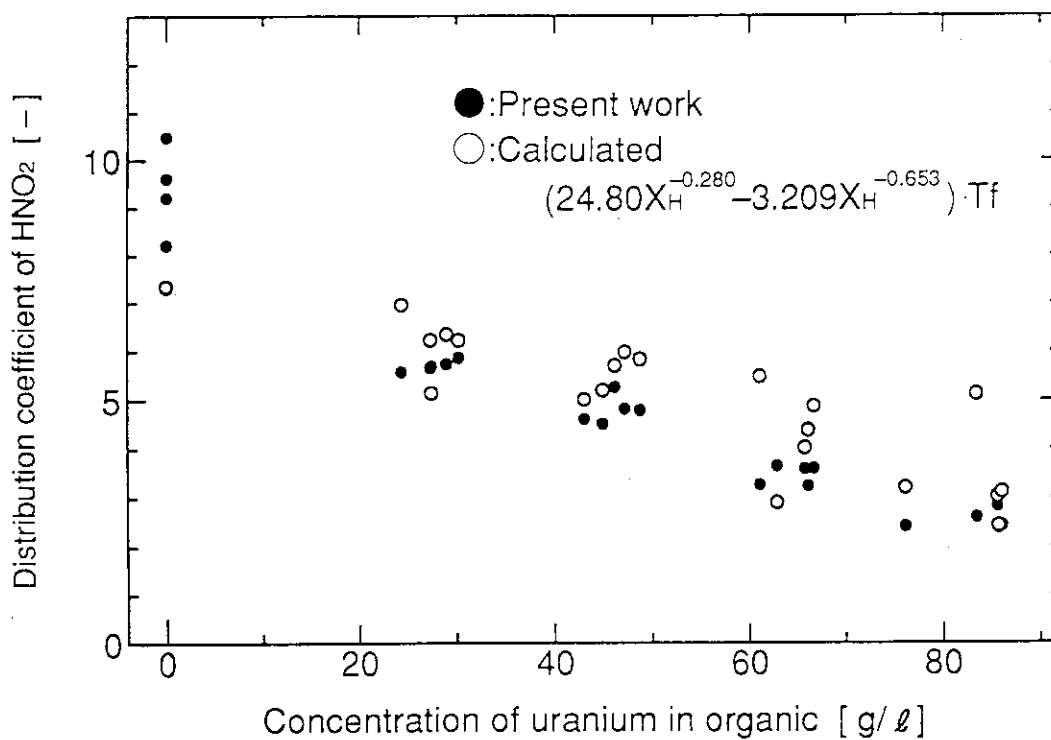


Fig.14 Comparison of calculated distribution coefficient with experimental data in the presence of uranium.