

JAERI-Research

95-012



群分離法の開発：ジルコニウムとモリブデンの
DIDPA抽出剤からのシュウ酸溶液による逆抽出挙動

1995年3月

白橋浩一・森田泰治・久保田益充

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、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、お申し越してください。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。

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1995

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：ジルコニウムとモリブデンの DIDPA 抽出剤
からのシュウ酸溶液による逆抽出挙動

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部
白橋 浩一・森田 泰治・久保田益充

(1995年1月31日受理)

0.5 M DIDPA 抽出剤に抽出された Zr と Mo のシュウ酸溶液による逆抽出挙動を調べた。Zr はシュウ酸濃度 0.8 M では逆抽出が可能な分配比 0.697 を示した。Zr の分配比は、シュウ酸濃度 0.1 M から 0.8 M の範囲内では、シュウ酸イオン ($C_2O_4^{2-}$) 濃度の 3 乗に、水素イオン濃度の 4 乗にそれぞれ反比例した。このことから、Zr は、シュウ酸溶液中で $Zr_m(OH)_{4m-4}(C_2O_4)_3^{2-}$ の化学形で存在していると推定される。Mo はシュウ酸濃度 0.5 M で逆抽出可能な分配比 0.05 を示した。Mo の分配比は、 $C_2O_4^{2-}$ 濃度の 1 乗から 2 乗に、水素イオン濃度の 1 乗あるいは 2 乗にそれぞれ反比例した。Mo は、 $H_{2m-2}(MoO_4)_m^{2+}$ あるいは $H_{2m+1}(MoO_4)_m^+$ ($m = 1$ あるいは 2) に $C_2O_4^{2-}$ が 1 あるいは 2 分子配位した化学形でシュウ酸溶液中に存在しているものと考えられる。

Development of Partitioning Method :
Behavior of Zirconium and Molybdenum in Back-extraction
with Oxalic Acid Solution from DIDPA Solvent

Koichi SHIRAHASHI, Yasuji MORITA and Masumitsu KUBOTA

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

(Received January 31, 1995)

The present study deals with back-extraction behavior of Zr and Mo with oxalic acid solution from 0.5 M DIDPA solvent. Distribution ratio of Zr was 0.697 with 0.8 M oxalic acid, which is low enough for its back-extraction. Distribution ratio of Zr was inversely proportional to the third power of the concentration of oxalic acid ion ($C_2O_4^{2-}$) and to the fourth power of the concentration of hydrogen ion in the range of 0.1 M to 0.8 M in the concentration of oxalic acid. This indicates that Zr is in the chemical form of $Zr_m(OH)_{4m-4}(C_2O_4)_3^{2-}$ in the oxalic acid solution.

Distribution ratio of Mo was 0.05 with 0.5 M oxalic acid. It was inversely proportional to the first to second power of the concentration of $C_2O_4^{2-}$ and to the first or second power of the concentration of hydrogen ion. It is supposed that Mo is in the chemical form of $H_{2m+2}(MoO_4)_m^{2-}$ or $H_{2m+1}(MoO_4)_m^+$ ($m=1$ or 2) with coordination of one or two $C_2O_4^{2-}$ ions in the oxalic acid solution.

Keywords: Zirconium, Molybdenum, DIDPA, Oxalic Acid, Back-extraction

目 次

1. はじめに	1
2. 実 験	2
3. 結果と考察	3
3.1 Zrの逆抽出挙動	3
3.2 Moの逆抽出挙動	8
4. ま と め	12
参考文献	13

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
3. Results and Discussion	3
3.1 Back-extraction Behavior of Zr	3
3.2 Back-extraction Behavior of Mo	8
4. Conclusion	12
References	13

1. はじめに

日本原子力研究所においては、図1に示すような、高レベル放射性廃液を4群（TRU元素群、テクネチウム・白金族元素群、ストロンチウム・セシウム群、その他の元素群）に分離する、群分離プロセスの開発を行っている⁽¹⁾。本プロセスでは、高レベル放射性廃液の酸性度を脱硝法により下げた後、TRU核種をジイソデシルリン酸（DIDPA）で抽出している。しかし、脱硝工程でMoとZrが沈殿することから、脱硝後に沈殿をろ過する工程が必要となる。さらに、毒性が高いPuが脱硝時にMoあるいはZrと共沈する⁽²⁾ため、沈殿からのPuの回収が必要になる。このような問題をなくし、プロセスを簡略化するためには、MoとZrを沈殿させない工程を検討することが望ましい。

MoとZrの沈殿を回避する方法として、脱硝工程の前に高レベル放射性廃液からMoとZrを抽出除去する方法があげられる。この場合、TRU元素の抽出プロセスに用いられているDIDPAを用いて抽出除去できれば、工程を簡略化することができる。先に筆者らはDIDPAによるMoおよびZrの抽出挙動を調べ、MoとZrが高レベル放射性廃液から0.5MDIDPAにより抽出可能であること、抽出に必要なDIDPA量は、Mo1原子当たりDIDPA4分子、Zr1原子あたりDIDPA2分子であることを明らかにした⁽³⁾。DIDPAによってMoおよびZrを抽出除去する方法を群分離工程に適用するためには、両元素のDIDPAからの逆抽出法について検討する必要がある。

MoおよびZrのDIDPAからの逆抽出挙動については、調べられていないが、他の抽出剤では研究例がある。たとえば、再処理工程において、TBPに抽出されたZr等の除去には、炭酸ナトリウムを用いたアルカリ洗浄法が用いられているほか、シュウ酸ヒドラジン等を用いた塩フリー洗浄法等も検討されている⁽⁴⁻⁶⁾。また、スウェーデンで開発された群分離プロセス、CTHプロセスでは、HDEHP抽出剤に抽出されたZrを0.4Mフッ化水素酸-0.4M硝酸溶液で逆抽出している⁽⁷⁾。

しかし、炭酸ナトリウム、シュウ酸ヒドラジン等のアルカリ溶液は、DIDPAからの逆抽出に用いる場合、エマルジョンを生成するため相分離を困難にする。また、フッ化水素酸はSUS材に対する腐食性が高く、実際のプロセスに導入するには問題がある。本報告では、これらの問題がない逆抽出剤としてシュウ酸を選定し、DIDPAからのMoおよびZrの逆抽出挙動について検討した結果を述べる。

2. 実 験

D I D P Aは大八化学(株)から購入しそのまま使用した。D I D P Aの純度は約93%, 主な不純物はモノエステル(約4%)である。他の試薬は試薬特級を用いた。0.5 MのD I D P A溶液に、相分離を促進するために0.1 MになるようT B Pを添加した溶液を抽出溶媒として使用した。希釈剤はn-ドデカンを用いた。

逆抽出実験用のD I D P A溶媒は、2 M硝酸溶液からZ rあるいはM oを上記D I D P A溶媒に抽出して作成した。通常、D I D P A中のZ rあるいはM oの含有濃度はそれぞれ0.069 Mとした⁽⁶⁾。Z rの硝酸溶液は、 $Z r O(N O_3) \cdot 2 H_2 O$ を所定濃度の硝酸に溶解して調製した。M oの硝酸溶液は、 $(N H_4)_6 M o_7 O_{24} \cdot 4 H_2 O$ を水に溶解した後、1.3 M硝酸により酸性度を調整して使用した。

逆抽出実験は、抽出したM oあるいはZ rを含むD I D P A溶媒とシュウ酸溶液各3 mlを試験管に入れて、25℃で60分間振とうして行った。振とう後、2000 rpm, 5分間の遠心分離を行った後、両相の元素濃度をI C P(高周波誘導結合プラズマ)発光分析法で測定し、分配比を求めた。

3. 結果と考察

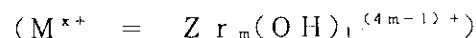
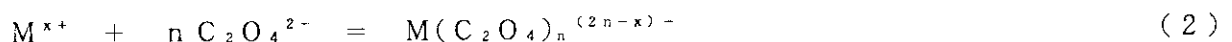
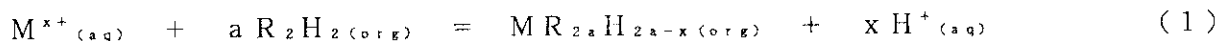
3.1 Zrの逆抽出挙動

図2および表1に、DIDPA溶媒中のZrの初期濃度（以後Zr濃度と記す）0.069M、シュウ酸濃度0.5Mの時のZr分配比の時間依存性を示す。逆抽出速度は比較的遅く、約60分後に平衡に達した。速度が遅い理由は、はっきりとはわからないが、後述するように、シュウ酸溶液系の場合シュウ酸イオン（ $C_2O_4^{2-}$ ）濃度が約 $1 \times 10^{-4}M$ と低いことが原因の一つであろう。以後の実験は、振とう時間を60分とし、必要に応じて120分振とう時の分配比と比較して、逆抽出が平衡に達していることを確認した。

図3にシュウ酸濃度0.5Mの時の逆抽出平衡時の分配比（以後特に断らない限り、分配比はすべて平衡時の値を示す）Zr濃度依存性を示す（データは表6にも示した）。Zr濃度0.0069M以下では分配比は2と一定値を示したが、Zr濃度がそれ以上で0.069Mまでは分配比はZr濃度が増加するにつれて減少した。以後に述べる抽出機構の解析には、分配比がZr濃度依存性がみられない、Zr濃度0.0069Mの時のデータを用いた。

表2および図4にZr濃度0.069Mおよび0.0069Mの時、Zr分配比のシュウ酸濃度依存性を示す。シュウ酸濃度0.8Mの時の分配比は、Zr濃度が0.0069Mで0.697、0.069Mで0.400と逆抽出可能な値を示した。しかし、この0.8Mというシュウ酸濃度は、シュウ酸の溶解度から室温での使用の限界に近いと考えられる。より安定した条件の得られる、シュウ酸濃度0.5Mの場合、Zr濃度0.0069Mでは分配比は1.99にとどまった。

ここで、Zrの逆抽出機構について考察する。Zrの逆抽出は、(1)式に示す抽出平衡と(2)式に示すシュウ酸錯形成平衡で示される。



(1)、(2)式中で、 M^{x+} は抽出されるZrイオン、 R_2H_2 は有機相中で二量体を形成しているDIDPA分子を示す。分配平衡定数（ K_{ex} ）、錯形成定数（ β_n ）、Zrの水相濃度（ $C_{Zr, aq}$ ）および有機相濃度（ $C_{Zr, org}$ ）は(3)から(6)式で示される。

$$K_{ex} = \frac{[MR_{2a}H_{2a-x}(org)] [H^+_{(aq)}]^x}{[M^{x+}_{(aq)}] [R_2H_2(org)]^a} \quad (3)$$

$$\beta_n = \frac{[M(C_2O_4)_n^{(2n-x)-}]}{[M^{x+}] [C_2O_4^{2-}]^n} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} C_{Zr, aq} &= m \{ [M^{x+}] + [M(C_2O_4)^{(2-x)-}] \\ &\quad + [M(C_2O_4)_2^{(4-x)-}] + [M(C_2O_4)_3^{(6-x)-}] \\ &\quad + [M(C_2O_4)_4^{(8-x)-}] \} \\ &= m[M^{x+}] \{ 1 + \beta_1[C_2O_4^{2-}] + \beta_2[C_2O_4^{2-}]^2 \\ &\quad + \beta_3[C_2O_4^{2-}]^3 + \beta_4[C_2O_4^{2-}]^4 \} \end{aligned} \quad (5)$$

$$C_{Zr, org} = m[MR_{2a}H_{2a-x}(org)] \quad (6)$$

$$(M^{x+} = Zr_m(OH)_l^{(4m-1)+})$$

以上より分配比 (D) は (7) 式で示される ;

$$\begin{aligned} D &= \frac{C_{Zr, org}}{C_{Zr, aq}} \\ &= \frac{K_{ex} [R_2H_2(org)]^a}{[H^+]^x (1 + \beta_1[C_2O_4^{2-}] + \beta_2[C_2O_4^{2-}]^2 + \beta_3[C_2O_4^{2-}]^3 + \beta_4[C_2O_4^{2-}]^4)} \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式中, K_{ex} , β_1 , β_2 , β_3 および β_4 は定数でありまた, Zr 濃度が低ければ $[R_2H_2(org)]$ も定数とみなせる。すなわち, 分配比は pH と $C_2O_4^{2-}$ 濃度に依存する。シュウ酸の解離平衡は (8), (9) 式で示される。





したがって、平衡定数がわかれば、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオン濃度が計算できる。計算にあたり、平衡定数には(10)、(11)式に示した値を用いた⁽⁹⁾。

$$\text{p}K_1 = -\log_{10} \left\{ \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} \right\} = 1.04 \quad (10)$$

$$\text{p}K_2 = -\log_{10} \left\{ \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} \right\} = 3.82 \quad (11)$$

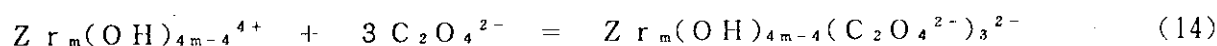
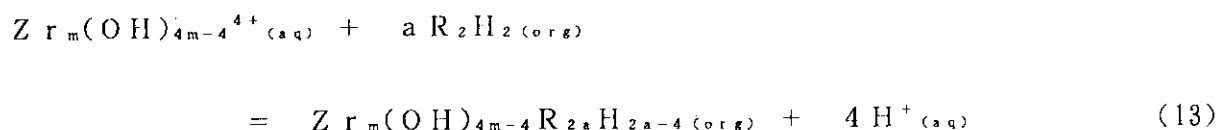
表3に、Zr濃度0.0069Mの時の、各シュウ酸濃度に対するZrの分配比、逆抽出されたZrの水相濃度、平衡時のpHおよび $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオン濃度の計算値を示す。計算にあたり、逆抽出されたZrの水相濃度が低いため、シュウ酸がZrに配位することによるシュウ酸濃度の減少は無視した。表3より、シュウ酸濃度が0.25Mから0.8Mの間では、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオン濃度は $(1.52 \pm 0.06) \times 10^{-4}$ Mと誤差4%の範囲内で一定値を示す。この場合、(7)式中で、 $(1 + \beta_1[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 + \beta_4[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^4)$ の項は定数とみなせる。すなわち、(7)式中の $[\text{H}^+]^x$ をのぞく各項はすべて定数とみなせ、分配比はpHのみに依存する。図5に、シュウ酸濃度0.25Mから0.8Mの範囲内の溶液のpHと分配比の関係を示す。傾きは4を示しており、分配比は水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ の4乗に反比例すると認められる。このことより、(1)、(2)および(7)式中の未知数xが4であることがわかる。換言すればZrは $\text{Zr}_m(\text{OH})_{4m-4}^{4+}$ に $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ が配位した化学形でシュウ酸溶液中に存在しているものと認められる。

分配比の $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 濃度依存性を調べるには、表3に示した分配比のシュウ酸濃度依存性のデータからでは、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 濃度の変化量が小さく困難である。そこで、シュウ酸溶液に硝酸を添加して、シュウ酸の解離度を変えることにより、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 濃度を変化させて調べた。表4にZr濃度を0.0069M、シュウ酸濃度を0.5Mに固定し、シュウ酸溶液に硝酸を添加したときの、分配比、pHおよび $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ イオン濃度の計算値を示す。

分配比Dは $[\text{H}^+]^4$ に反比例することから(7)式より、 $D \cdot [\text{H}^+]^4$ は(12)式に示すように $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 濃度のみに依存する。

$$D \cdot [\text{H}^+]^4 = \frac{K_{ox} [\text{R}_2\text{H}_2(\text{ox})]^4}{1 + \beta_1[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + \beta_2[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^2 + \beta_3[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^3 + \beta_4[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]^4} \quad (12)$$

図6に $C_2O_4^{2-}$ 濃度に対する $D \cdot [H^+]^4$ の依存性を示す。 $D \cdot [H^+]^4$ は $C_2O_4^{2-}$ 濃度に対し傾き-3の直線関係を示している。このことは、分配比が $C_2O_4^{2-}$ 濃度の3乗に反比例することを意味している。すなわち、シュウ酸溶液中においてZrは主として $C_2O_4^{2-}$ が3分子配位した化学形($Zr_m(OH)_{4m-4}(C_2O_4^{2-})_3^{2-}$)をとっており、他の化学形、すなわち $C_2O_4^{2-}$ イオンが1, 2あるいは4分子配位した化学形の濃度は無視できることを示している。分配平衡、錯形成平衡および分配比Dは(13)から(15)式で示される。



$$D = \frac{K_{ex} [R_2H_2 (org)]^a}{[H^+]^4 \beta_3 [C_2O_4^{2-}]^3} \quad (15)$$

以下では、(15)式の適用範囲について考察する。Zrに配位する $C_2O_4^{2-}$ イオンの数は、 $C_2O_4^{2-}$ 濃度に応じて変動する。また抽出されるZrの化学形もpHに応じて変動する。したがって、すべてのシュウ酸濃度で(15)式が適用できるわけではない。また、Zr濃度が高くなると(15)式中のDIDA濃度($[R_2H_2 (org)]$)が一定値とみなせなくなるため、分配比はZr濃度依存性を示すことになる。

まず、(15)式が適用できるシュウ酸濃度の範囲について検討する。表5および図7にZr濃度0.0069Mの時の分配比のシュウ酸濃度依存性について、実測値と(15)式に基づき計算した計算値の比較を示す。分配比の計算値は、(15)式中の K_{ex} および β_3 が不明のため、シュウ酸濃度0.5Mの時の分配比から、他のシュウ酸濃度の分配比を(16)式で計算した値を用いた。

$$D_{Ox=c} = D_{Ox=0.5} \frac{([H^+]_{Ox=0.5})^4 \cdot ([C_2O_4^{2-}]_{Ox=0.5})^3}{([H^+]_{Ox=c})^4 \cdot ([C_2O_4^{2-}]_{Ox=c})^3} \quad (16)$$

($D_{Ox=c}$, $[H^+]_{Ox=c}$ および $[C_2O_4^{2-}]_{Ox=c}$ はそれぞれシュウ酸濃度CMの時の分配比, 水素イオン濃度, $C_2O_4^{2-}$ イオン濃度を示す)

シュウ酸濃度 0.8 M から 0.1 M の範囲では計算値と実測値はよく一致しており、(13) 式が適用可能である。換言すれば、シュウ酸濃度 0.8 M から 0.1 M の範囲では分配比は $[H^+]^4$ と $[C_2O_4^{2-}]^3$ に反比例する。すなわち、シュウ酸濃度 0.8 M から 0.1 M の範囲では Zr は $Zr_m(OH)_{4m-4}(C_2O_4)_3^{2-}$ として存在していることを示している。

次に、 Zr 濃度について検討する。表 6、表 7 および図 8 にシュウ酸濃度 0.5 M のときの分配比の Zr 濃度依存性について、実測値と計算値の比較を示す。計算にあたっては、 Zr 濃度 0.0069 M のときの分配比から、他の Zr 濃度の分配比を計算した。また、 Zr 濃度が高いときは、 Zr に配位したシュウ酸濃度が無視できなくなるので、表 7 では、 Zr 1 原子に $C_2O_4^{2-}$ 3 分子が配位すると仮定して（換言すれば、 Zr が単量体でシュウ酸溶液中に存在していると仮定して） $C_2O_4^{2-}$ 濃度を計算した。また、DIDPA 濃度の変化は無視した（すなわち、(13) 式中の $[R_2H_2(\dots)]$ は定数とみなした）。表 6、7 および図 8 に示したように、 Zr 濃度が 0.0069 M 以下の場合には、計算値と実測値は一致しているが、 Zr 濃度が 0.0069 M より高いと分配比の実測値は計算値より低い値を示す。これは Zr 濃度が高い場合、有機相中で Zr に配位した DIDPA 濃度が無視できない、換言すれば Zr 抽出によるフリーの DIDPA 濃度（(13) 式中の $[R_2H_2(\dots)]$ ）の減少量が大いことを示している。

シュウ酸溶液中での Zr の化学形は、前述したように $Zr_m(OH)_{4m-4}(C_2O_4)_3^{2-}$ と認められる。 Zr の化学形を確定させるためには重合度 (m) を知る必要がある。 Zr は強酸溶液中では単量体として存在し、酸濃度が減少すると Zr に配位した OH 基による架橋反応で二量体、四量体あるいはそれ以上に重合度が進んだ重合体を形成することが知られている⁽¹⁰⁻¹²⁾。この重合反応は速度が遅く、不可逆反応であるため⁽¹⁰⁻¹¹⁾、平衡定数等は調べられていない。 Zr のシュウ酸塩は $Zr(C_2O_4)_2(H_2O)_x$ および $K_4[Zr(C_2O_4)_4](H_2O)_5$ 等の単量体や、 $K_4[Zr_2O_3(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ および $Zr_{10}O_{11}(OH)_{10}(C_2O_4)_4(H_2O)_{53}$ 等の重合体が報告されており⁽¹⁰⁾、単量体あるいは重合体双方の化学形をとる。シュウ酸逆抽出においては、 Zr 濃度 0.0069 M から 2.07×10^{-5} の範囲内で分配比が Zr 濃度依存性を示さないこと、および pH 1 から 2 程度のシュウ酸溶液中では Zr は疑コロイドを形成しないこと⁽¹³⁾（このことは、 Zr に OH 基が配位する反応（ Zr の加水分解）が起こっていないことを示唆する）を考慮すると、 Zr は単量体である可能性が高いと考えるが、 Zr が単量体であると断言するだけの証拠はない。また、 Zr のシュウ酸錯形成定数 (β_n) も詳細な解析に必要なデータである。 Zr のシュウ酸錯形成定数について過去に調べられたデータ⁽¹⁴⁻¹⁸⁾ は、いずれも一次あるいは二次錯形成定数 (β_1 あるいは β_2) であり、今回のデータ解析に必要な三次錯形成定数 (β_3) はわかっていない。さらに詳細な解析を行うには、 Zr の重合度およびシュウ酸錯形成定数についての知見を得る必要がある。

最後に Zr の分配比の改善法について検討する。 Zr の分配比はシュウ酸濃度 0.5 M では 2 程度であり、 Zr の逆抽出に十分な値とはいえない。そこで、シュウ酸に酸あるいはアルカリを添加して pH を変えることにより分配比が改善できないか検討した。表 8 および図 9 にシュウ酸濃度 0.5 M のときの分配比の計算値の pH 濃度依存性を示す。計算値は Zr 濃度が低く、Free の DIDPA 濃度の変化等は無視できる条件での分配比を示す。表 8 および図 9 に示したようにシュウ酸にアルカリを添加して、pH を 1 程度にすると、分配比は 1 付近まで下げられ

ると予想される。

シュウ酸のアルカリ塩の溶解度 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.25 M, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$: 0.35 M, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$: 2.2 M)⁽¹⁹⁾を考慮すると、シュウ酸に水酸化カリウムを添加して分配比を改善する(減少させる)ことが考えられる。しかし、カリウム塩の添加は、シュウ酸溶液の塩濃度を増加させ、二次廃棄物の増加を伴う問題がある。また、水酸化カリウムを添加しても、分配比は1程度までしか下げられないことを考慮すると、むしろDIDPA濃度を下げること検討すべきと考える。

DIDPA濃度を下げる場合問題となるのは、DIDPA濃度を下げてもZrおよびMoを高レベル廃液から抽出できるかどうかであるが、DIDPA 0.5 Mの時の硝酸溶液に対するZrの分配比は 10^5 以上であり⁽³⁾、Zrとともに抽出する必要があるMoの分配比は300⁽³⁾となっている。したがって、DIDPA濃度を下げても、Mo、Zrを抽出するのに十分な分配比が得られるものとする。DIDPA濃度を下げる場合に問題になるのは抽出容量である。抽出に必要なDIDPAはZr 1原子あたりDIDPA 2分子、Mo 1原子あたりDIDPA 4分子である⁽³⁾。すなわち、Zr濃度0.069 M、Mo濃度0.069 Mの場合、高レベル廃液と同量のDIDPA抽出剤で抽出すると仮定すると、Mo、Zrの全量抽出に必要なDIDPA濃度は、0.414 Mになる。換言すれば、0.414 Mより低い濃度のDIDPAを抽出に用いるのであれば、有機相の容積を増やす必要があり、二次廃棄物の増加につながる問題はある。今後、この点をさらに検討する必要がある。

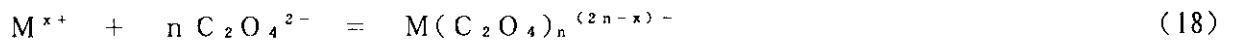
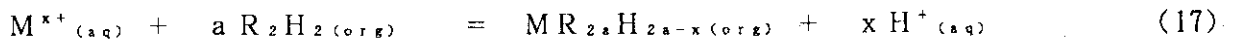
3.2 Moの逆抽出挙動

表9および図10に、シュウ酸濃度0.5 M、Mo濃度0.069 Mの時のMoの分配比の時間依存性を示す。逆抽出速度はZrと同様に遅く、平衡に達するのは300分後であった。60分経過後の分配比と300分経過後の分配比に大きな差がないため、以後の実験は振とう時間を60分とし、必要に応じて300分後のデータと比較して、分配比が平衡値に達していることを確認した。逆抽出速度が遅い理由は、はっきりとはわからないが、Zrと同様の理由であろう。

表10および図11に、シュウ酸濃度0.5 Mの時の逆抽出平衡時の分配比(以後分配比は平衡時の値を示す)のMo濃度依存性を示す。Zrと異なり、分配比はMo濃度0.207 Mから0.0069 Mの間で濃度依存性をほとんど示さなかった。これは、Mo分配比が低く、有機相に残るMo濃度が低いため、フリーのDIDPA濃度の変化が小さいことが原因であろう。また、水相中のMoに配位することによりフリーのシュウ酸濃度が低下し、これによる分配比の増加効果が、フリーのDIDPA濃度の低下による分配比の減少効果を相殺している可能性もある。

表11および図12にMo濃度0.069 Mおよび0.0069 Mの時の、Moの分配比のシュウ酸濃度依存性を示す。シュウ酸濃度0.5 Mの時の分配比は、Mo濃度0.069 Mの時で0.046、0.0069 Mの時で0.056と逆抽出可能な値を示した。

Moの逆抽出機構もZrと同様に、(17)式に示す抽出平衡と(18)式に示すシュウ酸錯形成平衡で示される；



(17), (18) 式中で, M^{x+} は抽出される Mo イオン, R_2H_2 は有機相中で二量体を形成している DIDPA 分子を示す。(3) 式から (7) 式で示した Zr の抽出機構とほぼ同様に Mo の分配比 (D) は (19) 式で示される;

$$D = \frac{C_{Mo, org}}{C_{Mo, aq}} = \frac{K_{ex} [R_2H_2 (org)]^a}{[H^+]^x (1 + \beta_1 [C_2O_4^{2-}] + \beta_2 [C_2O_4^{2-}]^2 + \beta_3 [C_2O_4^{2-}]^3 + \beta_4 [C_2O_4^{2-}]^4)} \quad (19)$$

(19) 式中で, $C_{Mo, org}$ は有機相中の Mo 濃度, $C_{Mo, aq}$ は水相中の Mo 濃度, K_{ex} は (17) 式の平衡定数, β_n は Mo に対する n 次の $C_2O_4^{2-}$ 錯形成定数である。(19) 式に示したように Zr と同様に, Mo の逆抽出機構の解析にも分配比の pH および $C_2O_4^{2-}$ 濃度依存性を検討する必要がある。

表 12 に, Mo 濃度 0.0069 M の時の, 各シュウ酸濃度に対する Mo の分配比, 逆抽出された Mo の水相濃度, 平衡時の pH および $C_2O_4^{2-}$ 濃度の計算値を示す。 $C_2O_4^{2-}$ 濃度の計算法は Zr の逆抽出挙動の解析と同様に, (10), (11) 式に示したシュウ酸解離定数を用いた。表 12 に示したように $C_2O_4^{2-}$ 濃度は各シュウ酸濃度によって異なっており, Zr のシュウ酸逆抽出の解析時に用いた, $C_2O_4^{2-}$ 濃度が一定になるシュウ酸濃度領域が狭い。このため, 別の方法で解析する必要がある。

そこで, シュウ酸に硝酸あるいは水酸化カリウムを添加することにより pH を一定にして, $C_2O_4^{2-}$ 濃度依存性を調べることにした。表 13 に pH が 0.71 ± 0.02 になるように硝酸あるいは水酸化カリウムを添加したシュウ酸溶液における, Mo の分配比, Mo の水相濃度, 有機相濃度, pH および $C_2O_4^{2-}$ 濃度の計算値を示す (Mo 濃度は 0.0069 M)。また, 図 13 にシュウ酸濃度と分配比の関係を示す。この場合, pH が一定であり, かつ Mo 濃度が低いため, 分配比は $C_2O_4^{2-}$ 濃度のみ依存する。図 14 に分配比の $C_2O_4^{2-}$ 濃度依存性を示す。図 14 に示したように, pH が 0.71 ± 0.02 の時, 分配比は $C_2O_4^{2-}$ 濃度に対し直線関係を示さない。 $C_2O_4^{2-}$ 濃度が 2×10^{-5} M 付近では傾きが 1 に近く, $C_2O_4^{2-}$ 濃度が増加すると

傾きが徐々に急になり $C_2O_4^{2-}$ 濃度が $1 \times 10^{-4} M$ 付近では傾きが 2 に近くなる。このことは、 Mo に配位する $C_2O_4^{2-}$ の分子の数が $C_2O_4^{2-}$ 濃度の増加に応じて、1 分子から 2 分子に増加していることを意味する。分配比 D は (20) 式で示される。

$$D = \frac{K_{ox} [R_2H_2(ox)_2]^n}{[H^+]^n (\beta_1 [C_2O_4^{2-}] + \beta_2 [C_2O_4^{2-}]^2)} \quad (20)$$

図 1 4 より、 $C_2O_4^{2-}$ 濃度 1.5×10^{-4} から $8 \times 10^{-5} M$ の領域では、 $C_2O_4^{2-}$ 濃度と分配比は傾き 2 の直線に近い関係を示している。すなわち、この領域では、分配比は $[C_2O_4^{2-}]^2$ に反比例する。表 1 2 に示した、シュウ酸濃度と分配比との関係を調べたデータのうち、シュウ酸濃度 $0.8 M$ から $0.1 M$ までの領域では $C_2O_4^{2-}$ 濃度が 1.5×10^{-4} から $8 \times 10^{-5} M$ の範囲に入る。この領域での分配比と pH の関係を検討した。表 1 4 および図 1 5 に、前記 4 データについて、 pH と分配比 D と $C_2O_4^{2-}$ 濃度の 2 乗の積 ($D \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$) との関係を示す。ただし、水相中の Mo 濃度が高いため、 Mo にシュウ酸配位することによるシュウ酸濃度の減少による誤差が大きいため、 Mo 1 原子に $C_2O_4^{2-}$ 2 分子が配位すると仮定して (すなわち、 Mo は単量体として存在していると仮定して) $C_2O_4^{2-}$ 濃度を補正した場合についての $D \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$ の値も表 1 4 および図 1 5 に示した。なお、 Mo が重合体で存在している場合には、 $D \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$ は無補正の値と上記補正值の中間の値を示すことになる。

図 1 5 に示したように pH と $D \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$ との関係は直線関係を示していない。 pH が 1.2 付近では傾きは 1 に近く、 pH が低くなるのにもない傾きが急になって pH 0.8 付近では傾きが 2 に近くになっている。データが 4 点しかなく、かつ実験濃度範囲も狭いため、断言はできないが、(21) 式に示す様に、 Mo の酸解離平衡により pH によって Mo の化学形が変化している可能性がある。

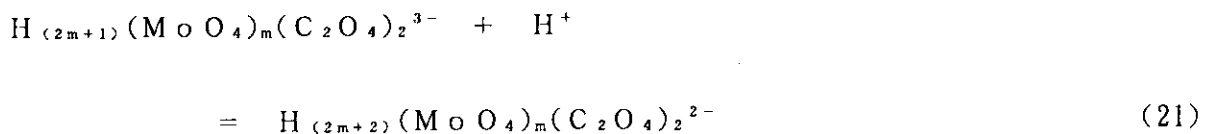
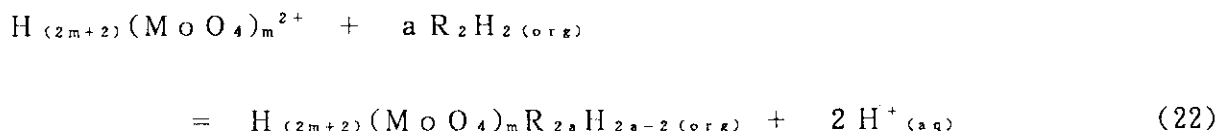


図 1 5 に示した pH と $D \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$ との関係は、 pH 0.7 付近では $H_{(2m+2)}(MoO_4)_m(C_2O_4)_2^{2-}$ の濃度が高く、 pH 1.2 付近では $H_{(2m+1)}(MoO_4)_m(C_2O_4)_2^{3-}$ の濃度が高くなっていると考えると説明できる。すなわち、 $H_{(2m+2)}(MoO_4)_m(C_2O_4)_2^{2-}$ の濃度が高い領域では、抽出平衡、錯形成平衡および分配比 D は (22)、(23) および (24) 式で示される、



$$D = \frac{K_{ex} [R_2H_{2(ORG)}]^a}{[H^+]^2 \beta_2 [C_2O_4^{2-}]^2} \quad (24)$$

同様に、 $H_{(2m+1)}(MOO_4)_m(C_2O_4)_2^{3-}$ の濃度が高い領域では分配比Dは(25)式で示される。

$$D = \frac{K'_{ex} [R_2H_{2(ORG)}]^a}{[H^+] \beta'_2 [C_2O_4^{2-}]^2} \quad (25)$$

最後にシュウ酸溶液中でのMoの化学形について考察する。Moのシュウ酸錯形成挙動について調べた報告⁽²⁰⁻²²⁾は、いずれもMoは単量体または、二量体に $C_2O_4^{2-}$ 1分子または2分子が配位した化学形で存在しているとしている。このうち、Cruywagenらは⁽²⁰⁾、pH2からpH7のシュウ酸溶液中でのMoのシュウ酸錯形成挙動をしらべ、各化学形の平衡定数を計算している。これによると、Mo濃度0.05M、シュウ酸濃度0.05Mの場合、MoはpH5付近では主に $H_2MOO_4C_2O_4^{2-}$ として存在し、pH3付近では $H_5(MOO_4)_2(C_2O_4)_2^{3-}$ が生成する。そして、pH2付近では主に $H_6(MOO_4)_2(C_2O_4)_2^{2-}$ として存在している。今回逆抽出に用いたのは、pH1程度のシュウ酸溶液であり、Cruywagenらの実験条件と異なるが、pH0.7付近でのMoの化学形を $H_6(MOO_4)_2(C_2O_4)_2^{2-}$ 、pH1.2付近でのMoの化学形を $H_5(MOO_4)_2(C_2O_4)_2^{3-}$ と考えると実験結果と符合する。すなわち、Moは二量体で存在していることが示唆される。しかし、Cruywagenらの結果⁽²⁰⁾と今回のシュウ酸逆抽出で示唆された化学形は、存在するpH領域が一致していない。また、Moの硝酸溶液からのDIDPA抽出では、Moは単量体として主に抽出されることが示されている⁽³⁾。仮にMoが水相中では二量体で存在し、有機相中では単量体で存在するとすると、分配比はMo濃度依存性を示すはずであるが、図11に示したように、Moの分配比は濃度依存性を示していない。以上述べたように、本実験からは、完全にMoの化学形を決定することはできないが、おそらく、Moはシュウ酸溶液中では $H_{2m+2}(MOO_4)_m^{2+}$ あるいは $H_{2m+1}(MOO_4)_m^+$ ($m=1$ あるいは 2)に $C_2O_4^{2-}$ 1分子または2分子が配位した化学形で存在していると考えられる。

4. ま と め

0.5 M D I D P A から、Z r は $Z r_m(OH)_{4m-4}(C_2O_4)_3^{2-}$ の化学形で、M o は $H_{2m+2}(M o O_4)_m^{2+}$ あるいは $H_{2m+1}(M o O_4)_m^+$ ($m = 1$ あるいは 2) に $C_2O_4^{2-}$ が 1 あるいは 2 分子配位した化学形で、シュウ酸溶液に逆抽出される。0.5 M シュウ酸では、分配比は、Z r が 1.99 、M o が 0.05 であり Z r の逆抽出は困難であるが、M o の逆抽出は可能である。Z r は 0.8 M シュウ酸であれば、分配比 0.697 を示し、逆抽出可能である。ただし、本抽出法を実プロセスに適用するに当たっては、逆抽出速度が遅い点を考慮しなければならない。即ち、速度を速める方法を見出すか、抽出装置の工夫やプロセス条件への特別の配慮が必要である。これらは今後の課題である。

参 考 文 献

- 1) M. Kubota, S. Dojiri, I. Yamaguchi, Y. Morita, I. Yamagashi, T. Kobayashi, S. Tani: "High Level Radioactive Waste and Spent Fuel Management", (Proceedings of the 1989 Joint International Waste Management Conference, Kyoto, 22-28 Oct. (1989)), Vol. 2, p. 537 (1989).
- 2) K. Shirahashi, M. Kubota: J. Nucl. Sci. Technol., **29** [6], 559 (1992).
- 3) K. Shirahashi, Y. Morita, M. Kubota: J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, **185** [1], 173 (1994).
- 4) H. Goldacker, H. Schmieder, F. Steinbrunn, L. Stieglitz: Kernteck., **18**, 426 (1976)
- 5) O. K. Tallent, J. C. Mailen: Nucl. Technol., **59**, 51 (1982).
- 6) M. Ozawa, N. Tamura, R. Shimizu, T. Kawata, T. Nakamura, T. Fukase, N. Uetake, Y. Kondo: "Mechanism for Solvent Cleanup Process Using Salt-Free Reagents" (Proceedings of The Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '91, Sendai, 14-18 Apr. (1991)), p. 1134 (1991).
- 7) J. O. Liljenzin, G. Persson, I. Svantesson, S. Wingefors, Radiochim. Acta., **35**, 155 (1984).
- 8) H. Nakamura, I. Yamaguchi, M. Kubota: J. Nucl. Sci. Technol., **15** [10], 760 (1978).
- 9) 日本化学会編: "化学便覧基礎編" (改訂3版), Vol. II, p. II-340 (1984), 丸善.
- 10) D. C. Bradley, P. Thornton: Zirconium and Hafnium, "Comprehensive Inorganic Chemistry", (J. C. Bailar Jr., H. J. Emeleus, S. R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson ed.), Vol. 3, p. 449 (1979), Pergamon Press Ltd., UK.
- 11) A. A. Siczek, M. J. Steindler: Atomic Energy Review, **16** [10], 575 (1978).
- 12) S. Hannane, F. Bertin, J. Bouix: Bull. Soc. Chim. Fr., **127**, 43 (1990).
- 13) Yu. P. Davydov, V. M. Efremenkov, V. N. Zabrodskij, N. I. Voronik: J. Radioanal. Chem., **80**, 247 (1983).
- 14) I. N. Marov, D. I. Ryabchikov: Russ. J. Inorg. Chem., **7**, 533 (1962).
- 15) R. Caletka, M. Kyrs, J. Rais: J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1443 (1964).
- 16) I. M. Korenman, F. R. Sheyanova, Z. M. Gureva, Russ. Inorg. Chem. **11**, 1485 (1966).
- 17) A. S. Solovkin, V. N. Rubisov: Radiokhimiya, **25** [5], 625 (1983).
- 18) S. Tribalat, L. Schriver: J. Inorg. Nucl. Chem., **38**, 145 (1976).
- 19) 日本化学会編: "化学便覧基礎編" (改訂3版), Vol. II, p. II-190 (1984), 丸善.
- 20) J. J. Cruywagen, J. B. Heyns, R. F. Van de Water: J. Chem. Soc. Dalton Trans., **1986**, 1857 (1986).

- 21) K. -H. Tytko: Oxomolybdenum(VI) Species in Aqueous Solution, "Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry" (8th ed.), Sup. Vol. **B 3b**, p. 174 (1989), Springer-Verlag, Germany.
- 22) C. L. Rollinson: Chromium, Molybdenum and Tungsten, "Comprehensive Inorganic Chemistry". (J. C. Bailar Jr., H. J. Emeleus, S. R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson ed.), Vol. **3**, p. 734 (1979), Pergamon Press Ltd., UK.

表1 Zrシュウ酸逆抽出における分配比の時間依存性
(Zr濃度: 0.069M, シュウ酸濃度: 0.5M, DIDPA濃度: 0.5M)

時間 (min)	分配比	時間 (min)	分配比
1	11.9	25	0.953
2	7.14	30	0.950
4	4.17	40	0.815
8	2.00	80	0.761
10	1.61	180	0.764
15	1.20	300	0.727
20	1.08		

表2 Zrの分配比のシュウ酸濃度依存 (DIDPA濃度: 0.5M)

Zr濃度: 0.069M			Zr濃度: 0.0069M		
シュウ酸濃度 (M)	Zrの分配比	逆抽出後のシュウ酸溶液のpH	シュウ酸濃度 (M)	Zrの分配比	逆抽出後のシュウ酸溶液のpH
0.8	0.400	0.53	0.8	0.697	0.65
0.5	0.683	0.63	0.6	1.34	0.72
0.25	1.89	0.78	0.5	1.98	0.77
0.1	6.84	0.94	0.35	4.91	0.85
0.05	22.0	1.02	0.25	11.5	0.94
0.025	106	1.05	0.15	47.8	1.05
0.01	1220	1.06	0.1	154	1.13
0.005	~6000	1.11	0.05	~500	1.23

表3 各シュウ酸濃度に対する, Zrの分配比, Zrの水相濃度, 抽出後のpHおよび $C_2O_4^{2-}$ イオン濃度の計算値 (Zr濃度: 0.0069M, DIDPA濃度: 0.5M)

シュウ酸濃度 (M)	Zrの分配比	Zrの水相濃度 (M)	逆抽出後のシュウ酸溶液のpH	$C_2O_4^{2-}$ イオン濃度の計算値 (M)
0.8	0.697	4.22×10^{-3}	0.65	1.57×10^{-4}
0.6	1.34	3.01×10^{-3}	0.72	1.54×10^{-4}
0.5	1.98	2.25×10^{-3}	0.77	1.56×10^{-4}
0.35	4.91	1.17×10^{-3}	0.85	1.47×10^{-4}
0.25	11.5	5.69×10^{-4}	0.94	1.46×10^{-4}
0.15	47.8	1.41×10^{-4}	1.05	1.29×10^{-4}
0.1	154	4.55×10^{-5}	1.13	1.13×10^{-4}
0.05	500	1.38×10^{-5}	1.23	7.81×10^{-5}

表4 硝酸添加時のZrの分配比, シュウ酸溶液のpHおよびC₂O₄²⁻濃度の計算値
(シュウ酸濃度: 0.5 M, Zr濃度: 0.0069 M, DIDPA濃度: 0.5 M)

硝酸濃度 (M)	逆抽出後のシュウ酸溶液のpH	Zrの分配比	C ₂ O ₄ ²⁻ 濃度の計算値 (M)
0	0.77	1.95	1.56×10^{-4}
0.1	0.63	2.53	9.04×10^{-5}
0.2	0.52	3.45	5.81×10^{-5}
0.3	0.43	4.61	4.01×10^{-5}
0.4	0.34	6.23	2.75×10^{-5}
0.5	0.28	7.81	2.13×10^{-5}
1	0.02	27.6	6.91×10^{-6}
2	-0.30	332	1.66×10^{-6}

表5 各シュウ酸濃度に対する, Zrの逆抽出分配比の計算値と実測値
(Zr濃度: 0.0069 M, DIDPA濃度: 0.5 M)

シュウ酸濃度 (M)	逆抽出後のpH	C ₂ O ₄ ²⁻ 濃度の計算値 (M)	[H ⁺] ⁴ ・[C ₂ O ₄ ²⁻] ³	分配比の計算値	分配比(実測値)
0.8	0.65	1.57×10^{-4}	9.64×10^{-15}	0.65	0.697
0.6	0.72	1.54×10^{-4}	4.84×10^{-15}	1.3	1.34
0.5	0.77	1.56×10^{-4}	3.14×10^{-15}	(2.0)	1.99
0.35	0.85	1.47×10^{-4}	1.27×10^{-15}	4.9	4.91
0.25	0.94	1.46×10^{-4}	5.40×10^{-16}	12	11.5
0.15	1.05	1.29×10^{-4}	1.35×10^{-16}	46	47.8
0.1	1.13	1.13×10^{-4}	4.31×10^{-17}	140	154
0.05	1.23	7.81×10^{-5}	5.73×10^{-18}	1100	500

表6 Zrのシュウ酸逆抽出における分配比のZr濃度依存性, 計算値と実測値
(シュウ酸濃度: 0.5 M, DIDPA濃度: 0.5 M)
(Zrに配位したシュウ酸濃度の補正なし)

Zr濃度 (M)	逆抽出後のpH	C ₂ O ₄ ²⁻ 濃度の計算値 (M)	[H ⁺] ⁴ ・[C ₂ O ₄ ²⁻] ³	分配比の計算値	分配比(実測値)
0.207	0.33	2.64×10^{-5}	8.81×10^{-16}	8.1	0.656
0.069	0.66	1.02×10^{-4}	2.42×10^{-15}	2.9	0.645
0.0207	0.80	1.74×10^{-4}	3.35×10^{-15}	2.1	1.23
0.0069	0.83	1.95×10^{-4}	3.56×10^{-15}	(2.0)	2.01
0.00207	0.83	1.95×10^{-4}	3.56×10^{-15}	2.0	2.10
6.9×10^{-4}	0.82	1.88×10^{-4}	3.49×10^{-15}	2.0	1.81
2.07×10^{-4}	0.83	1.95×10^{-4}	3.56×10^{-15}	2.0	2.4

表7 Zrのシュウ酸逆抽出における分配比のZr濃度依存性, 計算値と実測値
 (シュウ酸濃度: 0.5 M, DIDPA濃度: 0.5 M)
 (Zr 1原子にC₂O₄²⁻ 3分子配位すると仮定してシュウ酸濃度を補正)

Zr濃度 (M)	pH	Zrの有機 相濃度(M)	Zrの水相 濃度 (M)	C ₂ O ₄ ²⁻ 濃度 計算値(M)	[H ⁺] ⁴ •[C ₂ O ₄ ²⁻] ³	分配比 計算値	分配比 実測値
0.207	0.33	0.0821	0.125	6.60*10 ⁻⁶	1.38*10 ⁻¹⁷	460	0.656
0.069	0.66	0.0271	0.0420	7.61*10 ⁻⁵	1.01*10 ⁻¹⁵	6.2	0.645
0.0207	0.80	0.0114	9.30*10 ⁻³	1.53*10 ⁻⁴	2.25*10 ⁻¹⁵	2.8	1.23
0.0069	0.83	4.61*10 ⁻³	2.30*10 ⁻³	1.87*10 ⁻⁴	3.13*10 ⁻¹⁵	(2.0)	2.01
0.00207	0.83	1.40*10 ⁻³	6.68*10 ⁻⁴	1.93*10 ⁻⁴	3.43*10 ⁻¹⁵	1.8	2.10
6.9*10 ⁻⁴	0.82	4.45*10 ⁻⁴	2.45*10 ⁻⁴	1.88*10 ⁻⁴	3.44*10 ⁻¹⁵	1.8	1.81
2.07*10 ⁻⁴	0.83	1.46*10 ⁻⁵	6.0*10 ⁻⁵	1.95*10 ⁻⁴	3.54*10 ⁻¹⁵	1.8	2.4

表8 シュウ酸濃度0.5 MのときのZrの分配比のpH依存性
 (DIDPA濃度0.5 M, Zr濃度0.0069 M以下)

pH	C ₂ O ₄ ²⁻ 濃度 の計算値 (M)	[H ⁺] ⁴ •[C ₂ O ₄ ²⁻] ³	分配比 (計算値)	分配比 (実測値)*	備考
0	6.32 × 10 ⁻⁶	2.53 × 10 ⁻¹⁶	2.3		酸, アルカリ無添加時の シュウ酸溶液のpH
0.1	9.81 × 10 ⁻⁶	3.76 × 10 ⁻¹⁶	1.5		
0.2	1.51 × 10 ⁻⁵	5.51 × 10 ⁻¹⁶	1.0		
0.28	2.14 × 10 ⁻⁵	7.38 × 10 ⁻¹⁶	7.8	7.81	
0.34	2.75 × 10 ⁻⁵	9.12 × 10 ⁻¹⁶	6.3	6.23	
0.43	4.01 × 10 ⁻⁵	1.23 × 10 ⁻¹⁵	4.7	4.61	
0.52	5.81 × 10 ⁻⁵	1.63 × 10 ⁻¹⁵	3.5	3.45	
0.63	9.04 × 10 ⁻⁵	2.23 × 10 ⁻¹⁵	2.6	2.53	
0.77	1.56 × 10 ⁻⁴	3.14 × 10 ⁻¹⁵	1.8	1.95	
0.85	2.10 × 10 ⁻⁴	3.70 × 10 ⁻¹⁵	1.6		
0.9	2.53 × 10 ⁻⁴	4.05 × 10 ⁻¹⁵	1.4		
1.0	3.61 × 10 ⁻⁴	4.70 × 10 ⁻¹⁵	1.2		
1.1	5.09 × 10 ⁻⁴	5.26 × 10 ⁻¹⁵	1.1		
1.2	7.09 × 10 ⁻⁴	5.65 × 10 ⁻¹⁵	1.0		
1.3	9.75 × 10 ⁻⁴	5.84 × 10 ⁻¹⁵	0.99		
1.4	1.32 × 10 ⁻³	5.82 × 10 ⁻¹⁵	0.99		
1.5	1.78 × 10 ⁻³	5.61 × 10 ⁻¹⁵	1.0		

* : シュウ酸溶液に硝酸溶液を添加したときの分配比の実測値 (表4参照)

表9 Moのシュウ酸逆抽出における分配比の時間依存性
(Mo濃度: 0.069M, シュウ酸濃度: 0.5M, DIDPA濃度: 0.5M)

時間 (min)	分配比	時間 (min)	分配比
1	2.18	21	0.0404
2	1.31	40	0.0310
4	0.652	80	0.0362
8	0.214	180	0.0273
10	0.176	294	0.0214

表10 Moの分配比のMo濃度依存性
(シュウ酸濃度: 0.5M, DIDPA濃度: 0.5M)

Mo濃度 (M)	分配比	Mo濃度 (M)	分配比
0.219	0.0533	0.00687	0.0530
0.0685	0.0716	0.00207	0.0505
0.0206	0.0567	0.00069	0.0504

表11 Moの分配比のシュウ酸濃度依存 (DIDPA濃度: 0.5M)

Mo濃度: 0.069M			Mo濃度: 0.0069M		
シュウ酸濃度 (M)	Moの分配比	平衡時のシュウ酸溶液のpH	シュウ酸濃度 (M)	Moの分配比	平衡時のシュウ酸溶液のpH
0.8	0.0297	0.57	0.8	0.0332	0.63
0.5	0.0459	0.69	0.5	0.0559	0.75
0.25	0.0957	0.82	0.25	0.116	0.88
0.1	0.317	1.00	0.1	0.308	1.06
0.05	0.889	1.15	0.05	0.664	1.20
0.025	2.42	1.29	0.025	1.46	1.30
0.01	7.41	1.36	0.01	4.41	1.37
0.005	14.8	1.40	0.005	9.06	1.40

表12 各シュウ酸濃度に対する, Moの分配比, Moの水相濃度, 抽出後のpHおよびC₂O₄²⁻イオン濃度の計算値 (Mo濃度: 0.0069M, DIDPA濃度: 0.5M)

シュウ酸濃度 (M)	Moの分配比	Moの水相濃度 (M)	平衡時のシュウ酸溶液のpH	C ₂ O ₄ ²⁻ イオン濃度の計算値* (M)
0.8	0.0332	6.89 × 10 ⁻³	0.63	1.45 × 10 ⁻⁴
0.5	0.0559	6.65 × 10 ⁻³	0.75	1.44 × 10 ⁻⁴
0.25	0.116	6.27 × 10 ⁻³	0.88	1.17 × 10 ⁻⁴
0.1	0.308	5.38 × 10 ⁻³	1.06	8.89 × 10 ⁻⁵
0.05	0.664	4.09 × 10 ⁻³	1.20	7.09 × 10 ⁻⁵
0.025	1.46	2.81 × 10 ⁻³	1.30	4.87 × 10 ⁻⁵
0.01	4.41	1.29 × 10 ⁻³	1.37	2.42 × 10 ⁻⁵
0.005	9.06	6.97 × 10 ⁻⁴	1.40	1.32 × 10 ⁻⁵

*: Mo配位によるシュウ酸濃度の減少を無視した計算値

表13 シュウ酸溶液のpHが一定になるように硝酸および水酸化カリウムを添加した系におけるMoの分配比, pH, Moの水相濃度およびC₂O₄²⁻濃度の計算値 (シュウ酸濃度: 0.5M, Zr濃度: 0.0069M, DIDPA濃度: 0.5M)

シュウ酸濃度 (M)	硝酸濃度 (M)	KOH濃度 (M)	平衡時のpH	Moの有機相濃度 (M)	Moの水相濃度 (M)	Moの分配比	C ₂ O ₄ ²⁻ 濃度の計算値(M)
0.636	0	0.0423	0.69	2.83 × 10 ⁻⁴	6.81 × 10 ⁻³	0.0415	1.46 × 10 ⁻⁴
0.5	0	0	0.71	3.45 × 10 ⁻⁴	6.89 × 10 ⁻³	0.0501	1.24 × 10 ⁻⁴
0.5	0	0	0.73	3.47 × 10 ⁻⁴	6.79 × 10 ⁻³	0.0512	1.34 × 10 ⁻⁴
0.374	0.0406	0	0.73	5.72 × 10 ⁻⁴	6.55 × 10 ⁻³	0.0874	9.99 × 10 ⁻⁵
0.259	0.0855	0	0.73	9.75 × 10 ⁻⁴	6.26 × 10 ⁻³	0.156	6.92 × 10 ⁻⁵
0.159	0.128	0	0.72	1.71 × 10 ⁻³	5.55 × 10 ⁻³	0.307	4.09 × 10 ⁻⁵
0.0947	0.150	0	0.69	2.29 × 10 ⁻³	4.50 × 10 ⁻³	0.509	2.17 × 10 ⁻⁵

表14 シュウ酸濃度0.8Mから0.1MにおけるpH, Mo分配比(D), シュウ酸イオン濃度([C₂O₄²⁻])およびD・[C₂O₄²⁻]²

シュウ酸濃度 (M)	Moの分配比	Moの水相濃度 (M)	平衡時のpH	Moにシュウ酸が配位したことによるシュウ酸濃度の減少の補正なし		Mo 1原子にC ₂ O ₄ ²⁻ が3分子配位すると仮定してシュウ酸濃度を補正	
				C ₂ O ₄ ²⁻ 濃度計算値(M)	D・[C ₂ O ₄ ²⁻] ²	C ₂ O ₄ ²⁻ 濃度計算値(M)	D・[C ₂ O ₄ ²⁻] ²
0.8	0.0332	6.89 × 10 ⁻³	0.63	1.45 × 10 ⁻⁴	6.95 × 10 ⁻¹⁰	1.42 × 10 ⁻⁴	6.71 × 10 ⁻¹⁰
0.5	0.0559	6.65 × 10 ⁻³	0.75	1.44 × 10 ⁻⁴	1.16 × 10 ⁻⁹	1.40 × 10 ⁻⁴	1.10 × 10 ⁻⁹
0.25	0.116	6.27 × 10 ⁻³	0.88	1.17 × 10 ⁻⁴	1.60 × 10 ⁻⁹	1.12 × 10 ⁻⁴	1.44 × 10 ⁻⁹
0.1	0.308	5.38 × 10 ⁻³	1.06	8.89 × 10 ⁻⁵	2.43 × 10 ⁻⁹	7.93 × 10 ⁻⁵	1.94 × 10 ⁻⁹

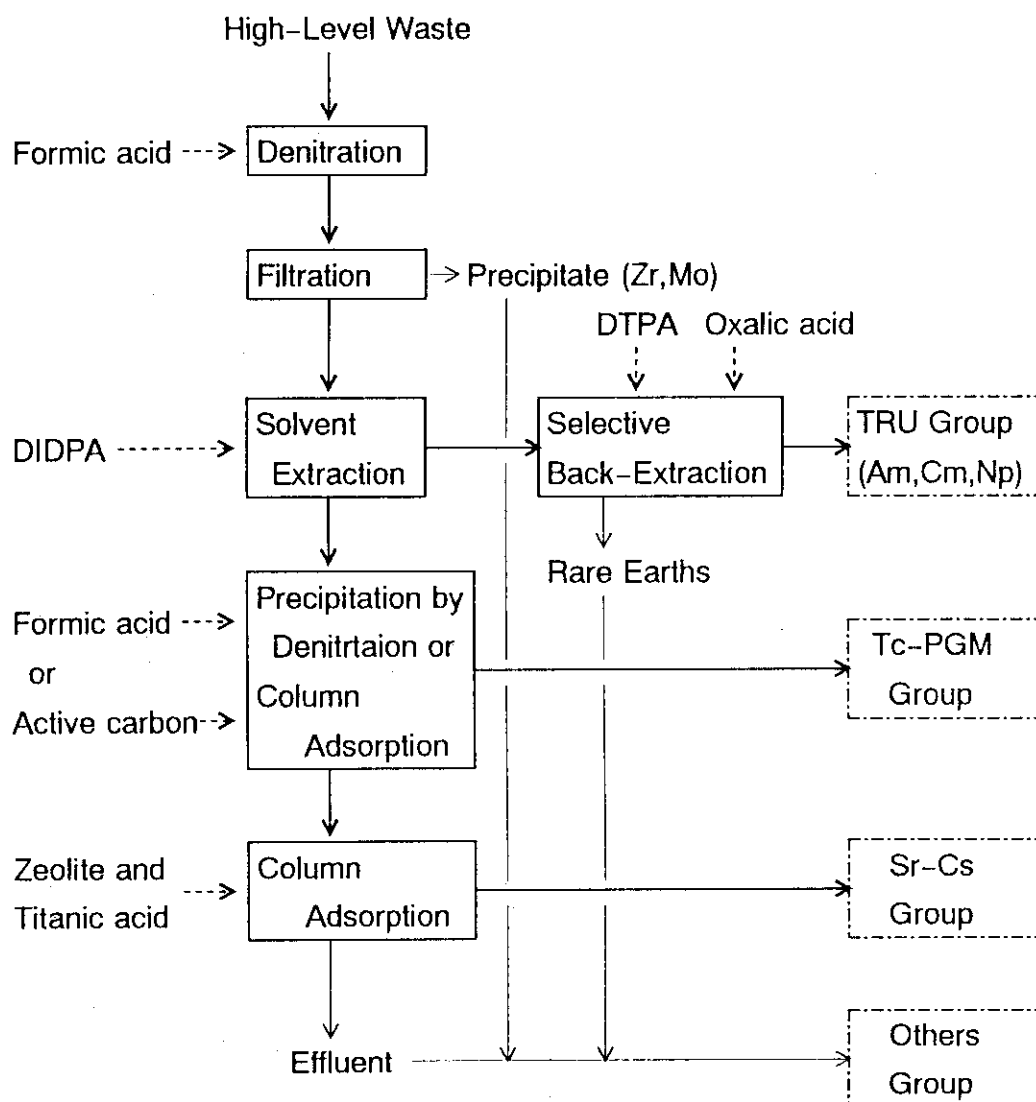


図1 原研で開発中の群分離プロセス

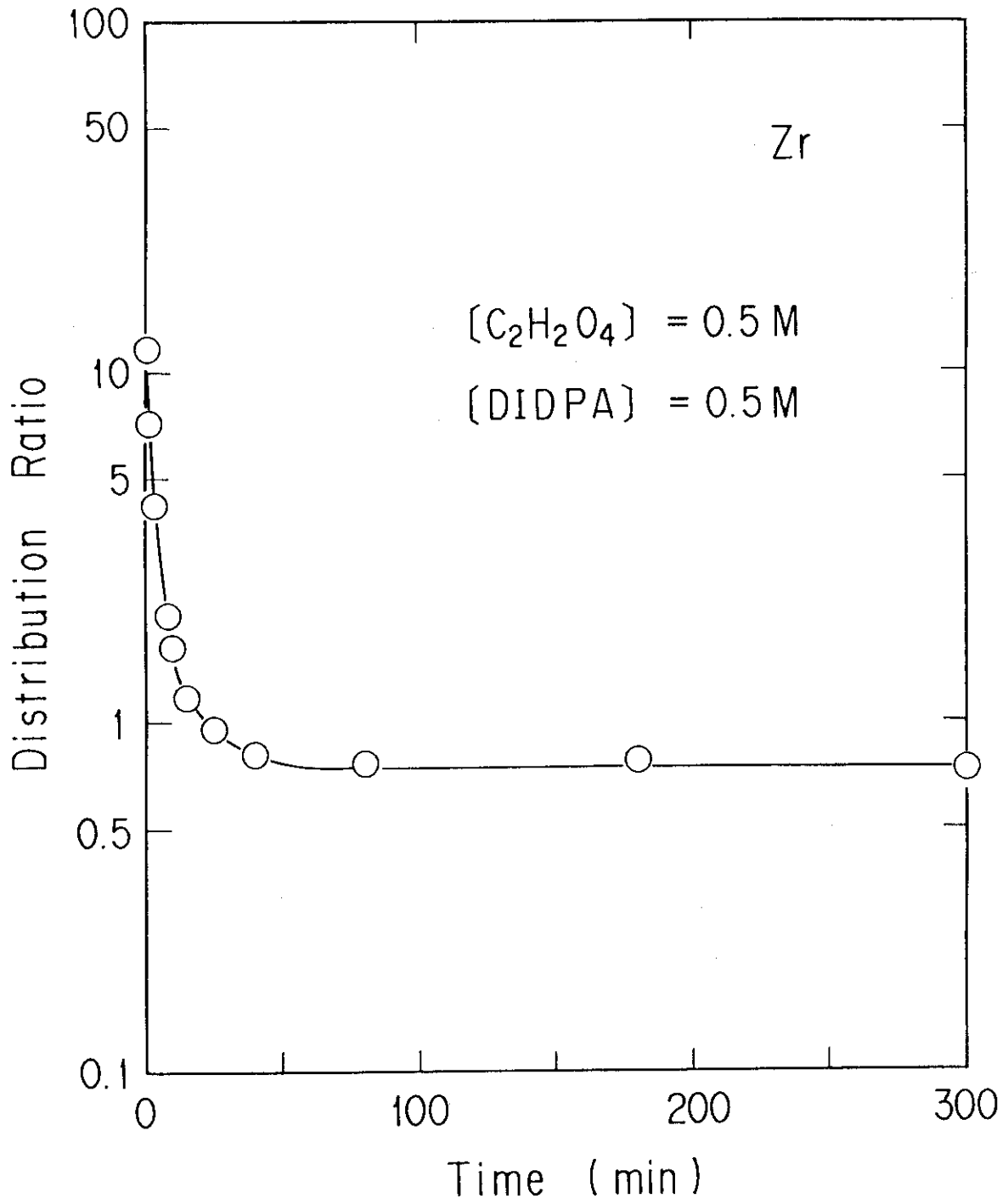


図2 Zrのシュウ酸逆抽出における分配比の時間依存性 (Zr濃度: 0.069M)

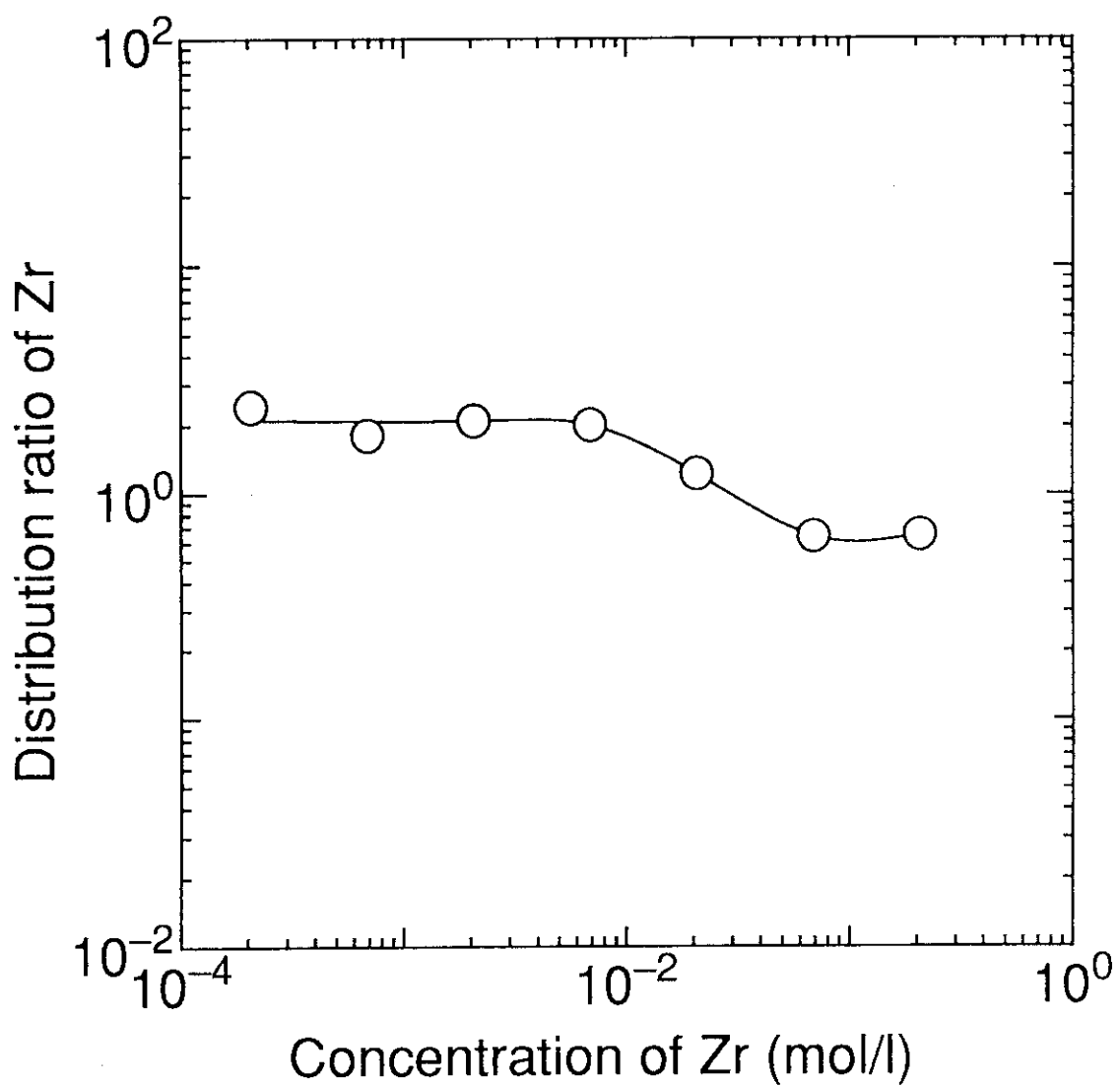


図3 Zrのシュウ酸逆抽出における分配比のZr濃度依存性
(DIDPA: 0.5M, シュウ酸: 0.5M)

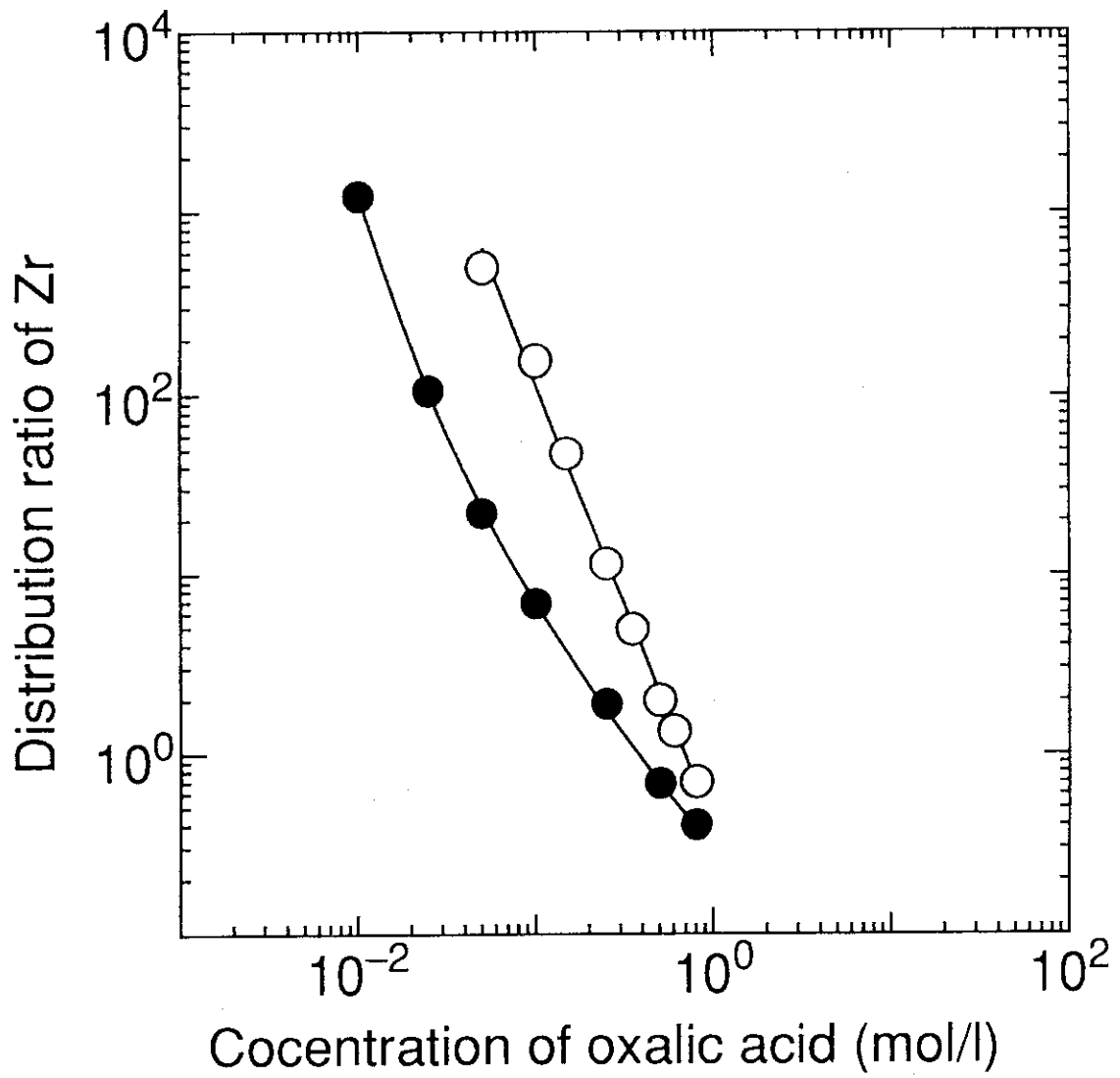


図4 Zrのシュウ酸逆抽出における分配比のシュウ酸濃度依存性
 (○: Zr濃度0.0069M, ●: Zr濃度0.069M, DIDPA: 0.5M)

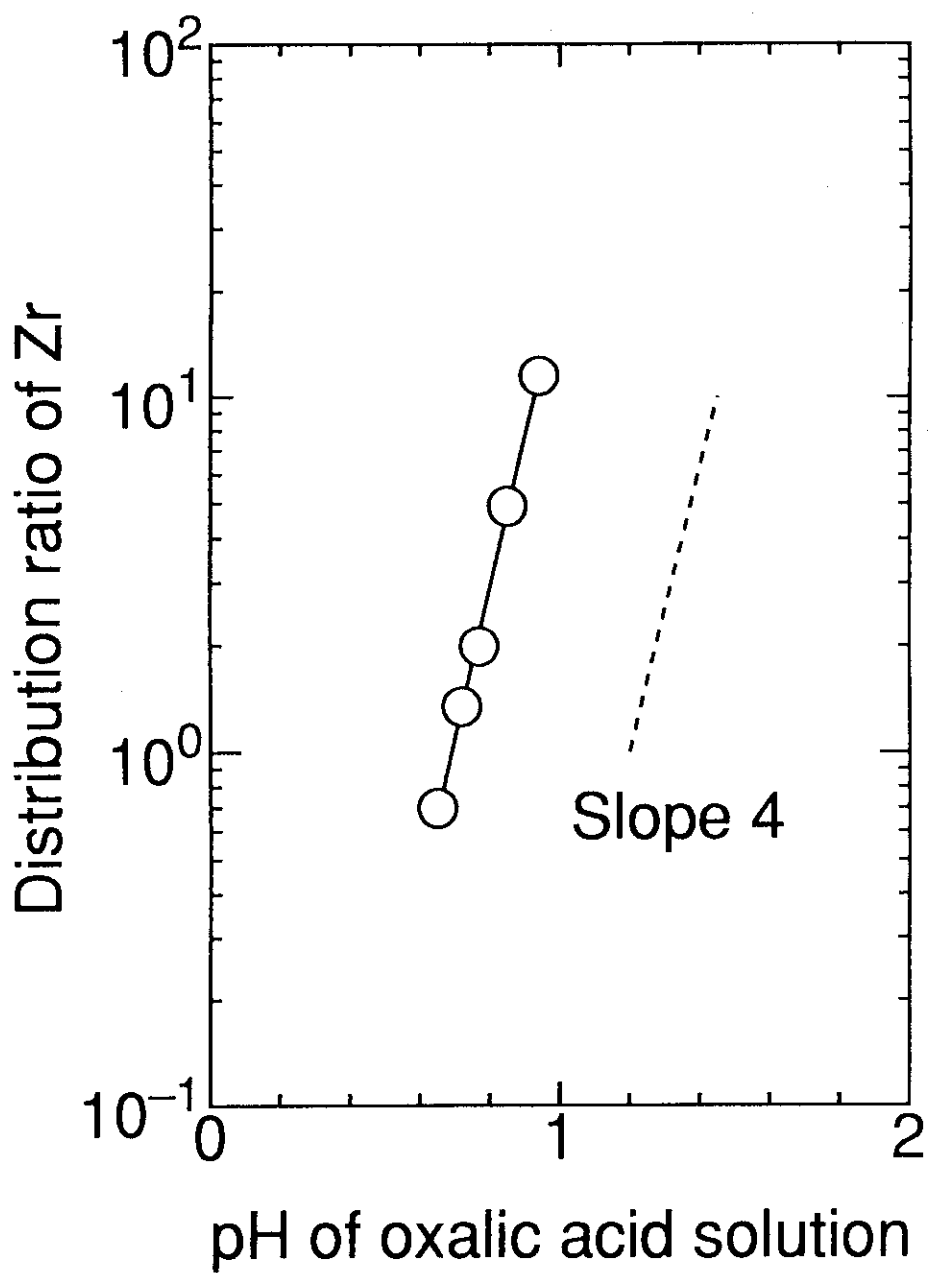


図5 シュウ酸濃度0.25Mから0.8M ($C_2O_4^{2-}$ 濃度: $(1.52 \pm 0.06) \times 10^{-4}M$)
 におけるZrの分配比とpHとの関係 (DIDPA: 0.5M, Zr濃度: 0.0069M)

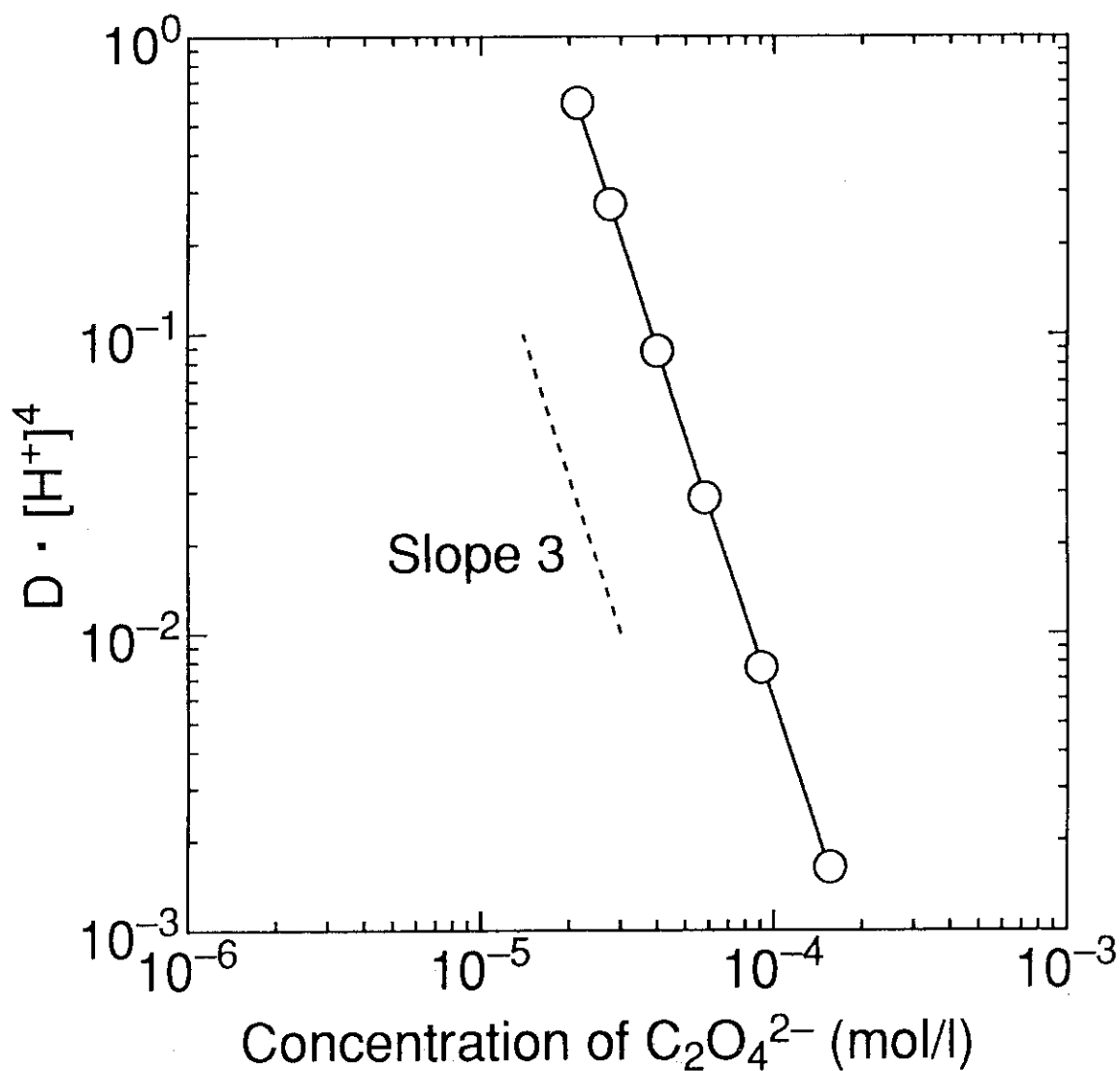


図6 硝酸を添加した0.5 Mシュウ酸溶液における $C_2O_4^{2-}$ 濃度と $D \cdot [H^+]^4$ との関係
 (D : Zrの分配比, DIDPA : 0.5 M, Zr濃度0.0069 M)

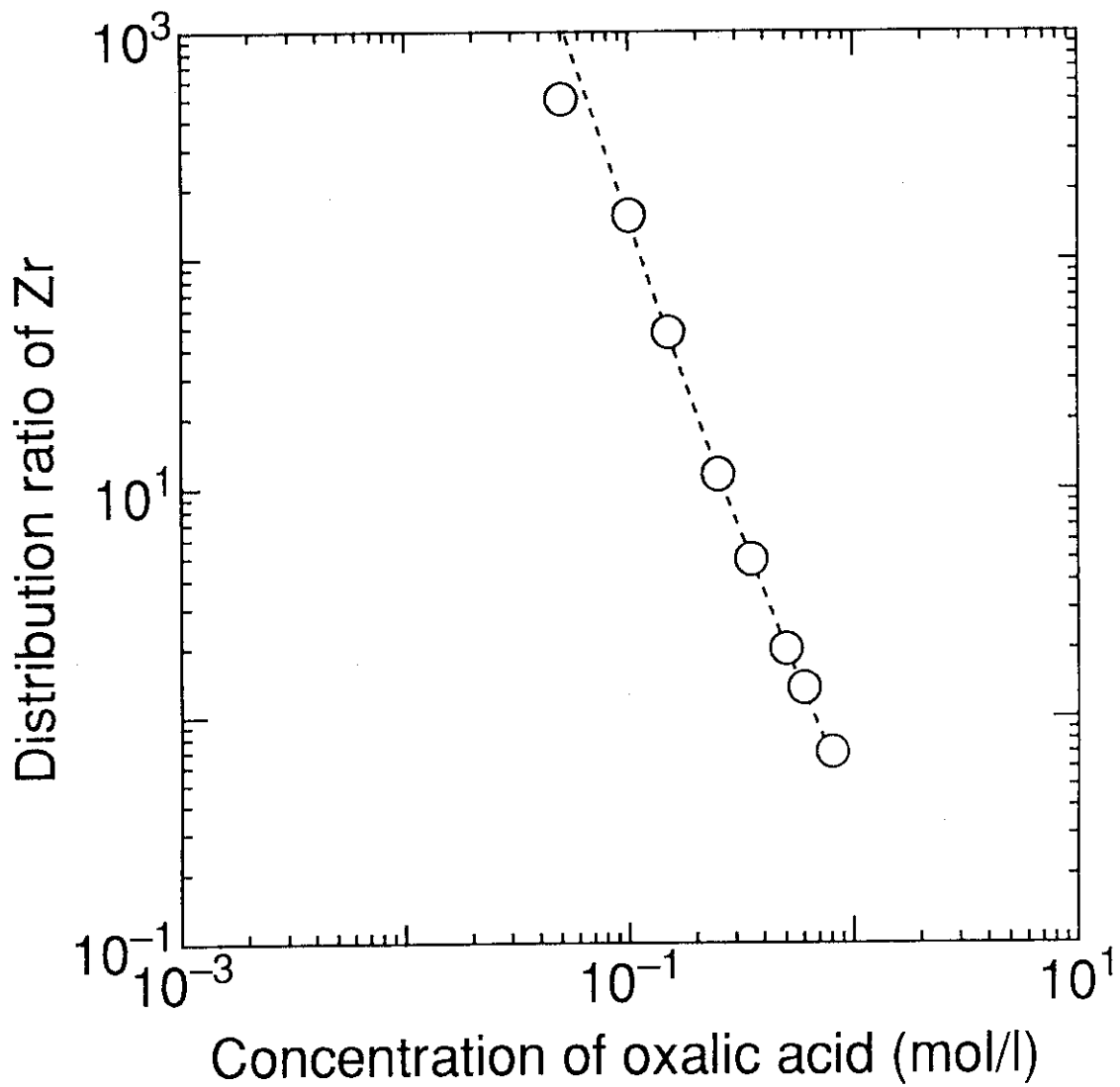


図7 Zrのシュウ酸逆抽出における各シュウ酸濃度に対する分配比の実測値と計算値の比較
 (○：実測値，—：計算値，Zr濃度：0.0069M，DIDPA：0.5M)

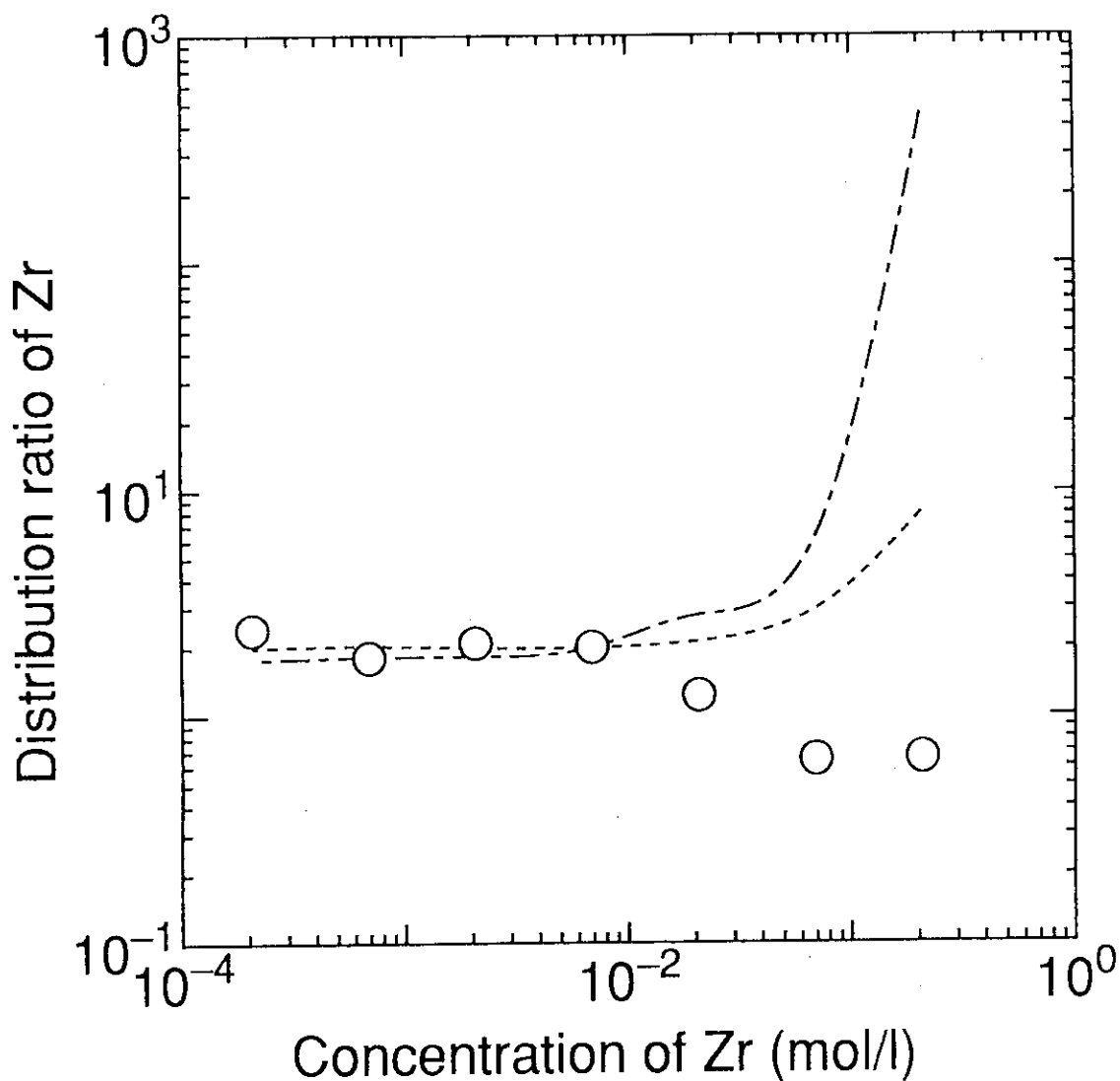


図8 Zrのシュウ酸逆抽出における各Zr濃度に対する分配比の実測値と計算値の比較
 (○:実測値, -----:Zrに配位するシュウ酸濃度を無視した計算値, - · - · - · :Zr1原子にシュウ酸3分子が配位すると仮定してシュウ酸濃度を補正した計算値, DIDPA:0.5M, シュウ酸:0.5M)

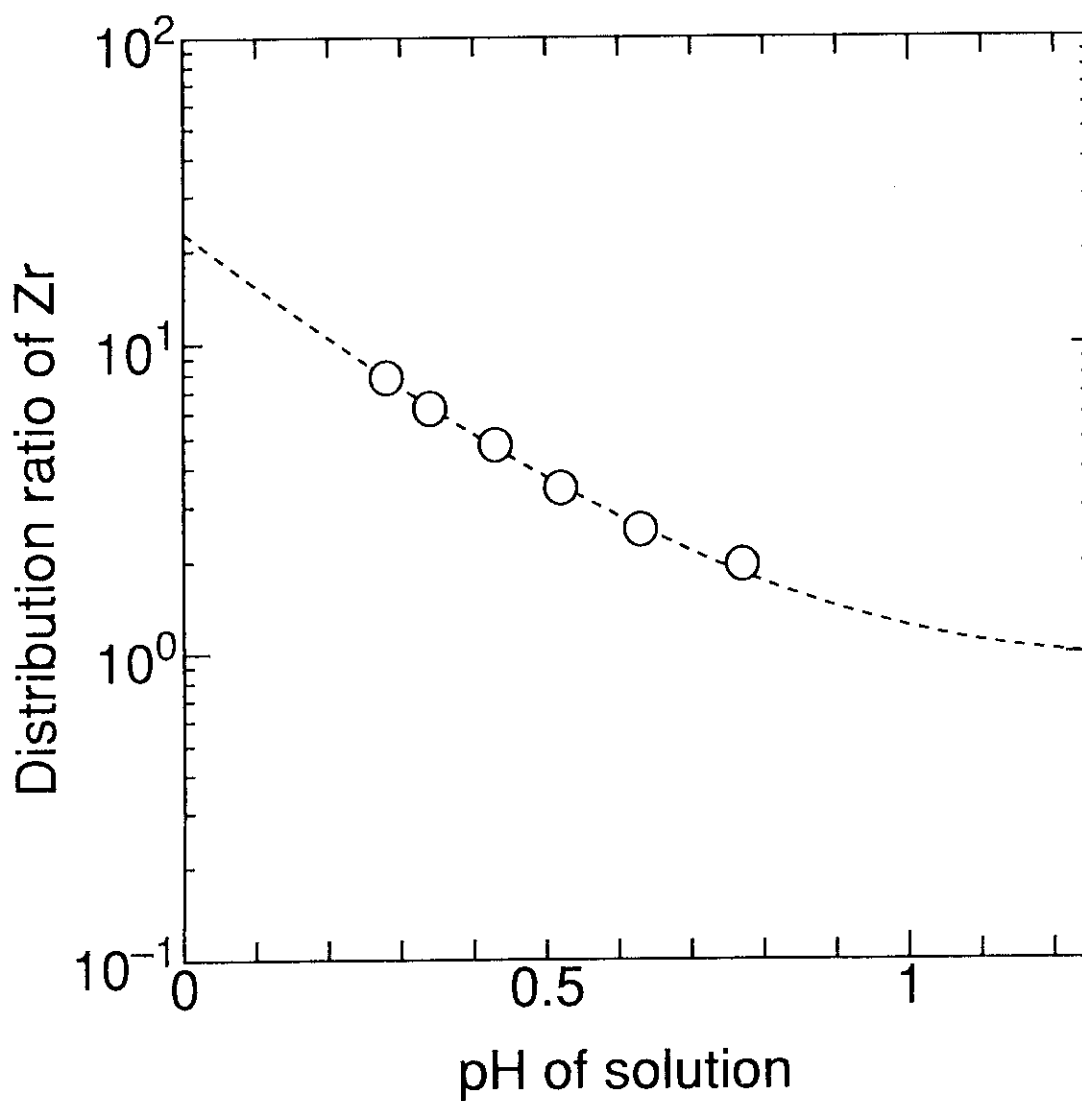


図9 0.5 Mシュウ酸に対するZrの逆抽出分配比のpH依存性
 (----- : 計算値, O : 硝酸添加時の実測値, DIDPA : 0.5 M)

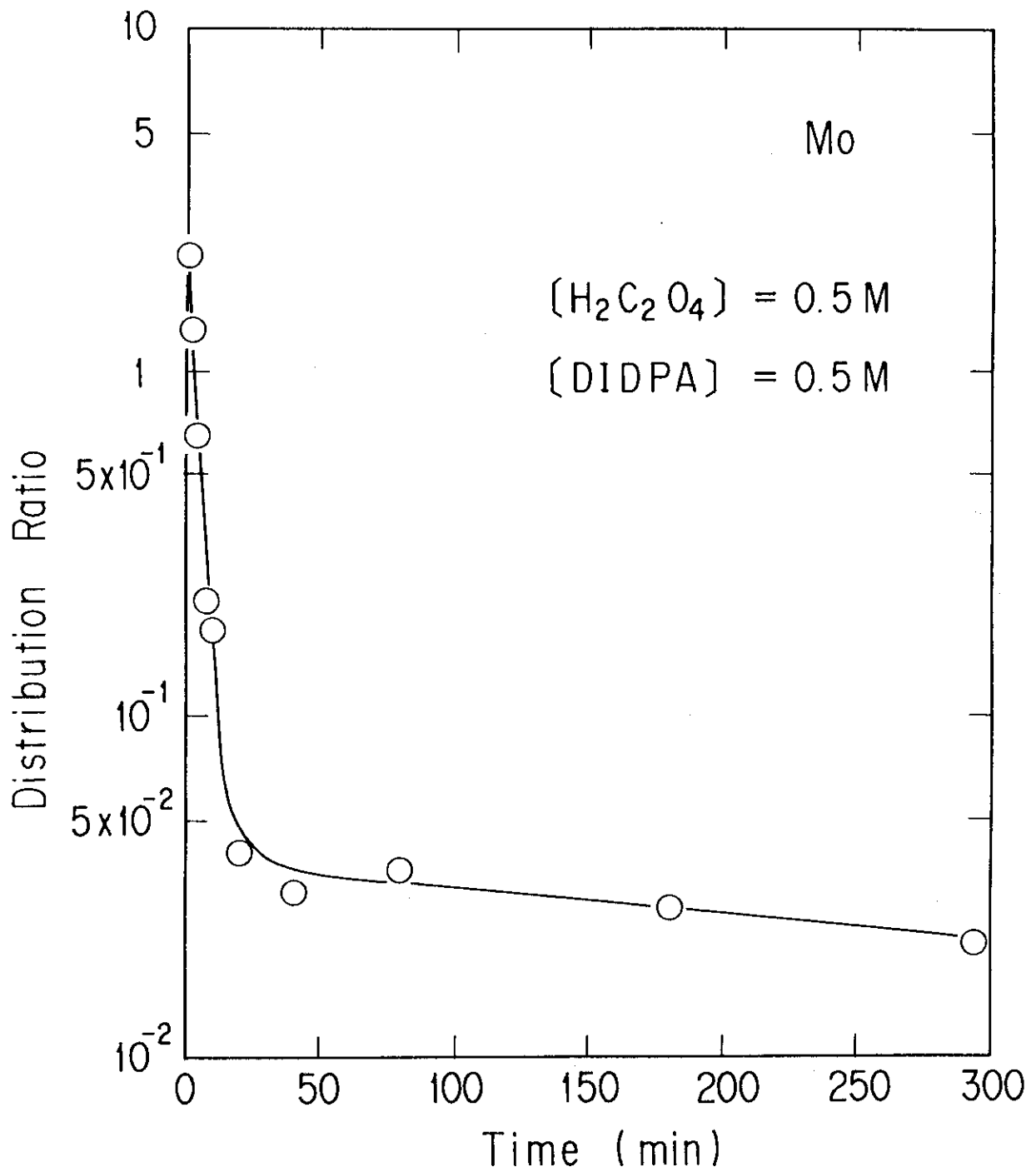


図10 Moのシュウ酸逆抽出における分配比の時間依存性 (Mo濃度: 0.069 M)

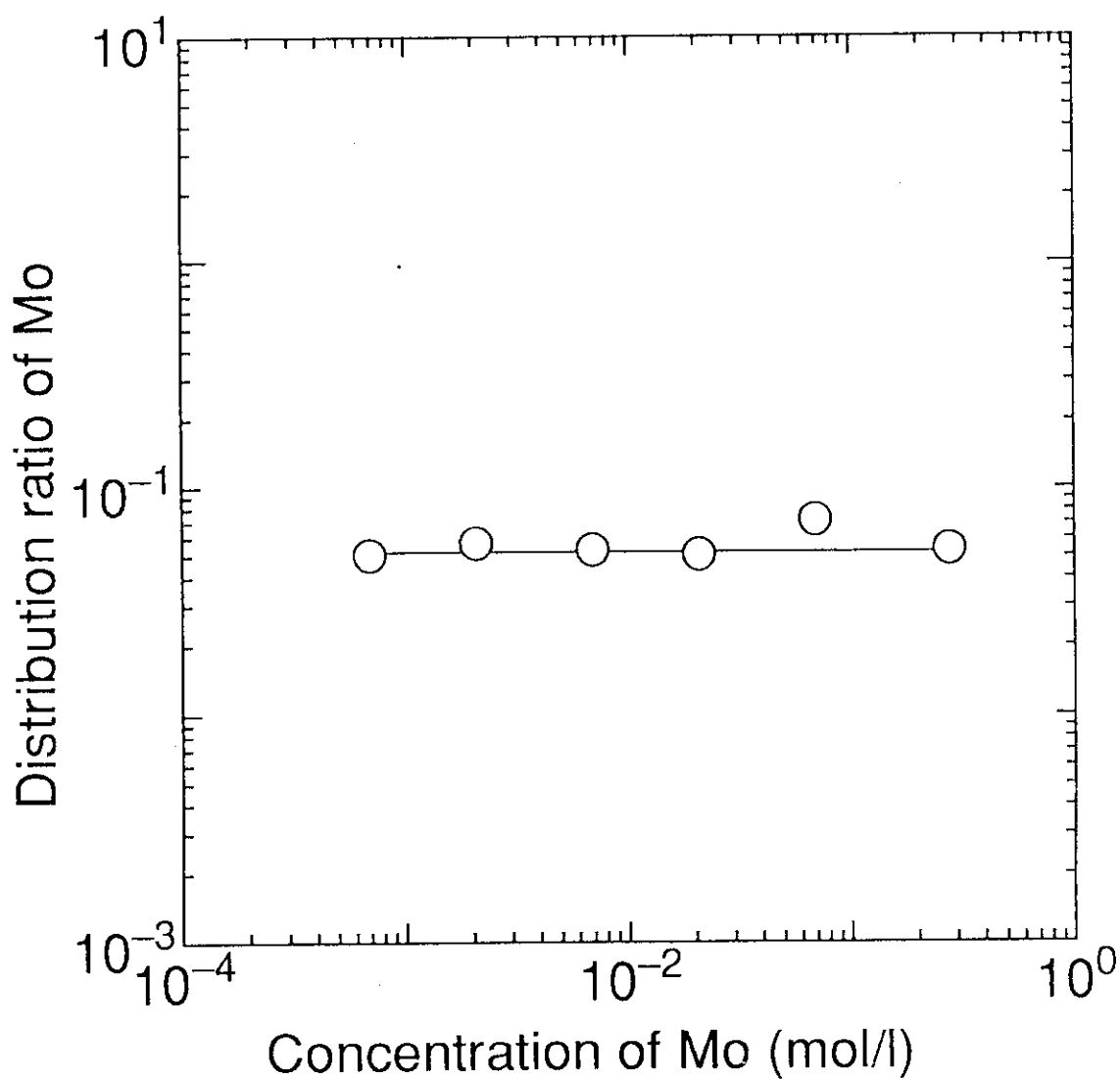


図11 Moのシュウ酸逆抽出における分配比のMo濃度依存性
(DIDPA: 0.5M, シュウ酸: 0.5M)

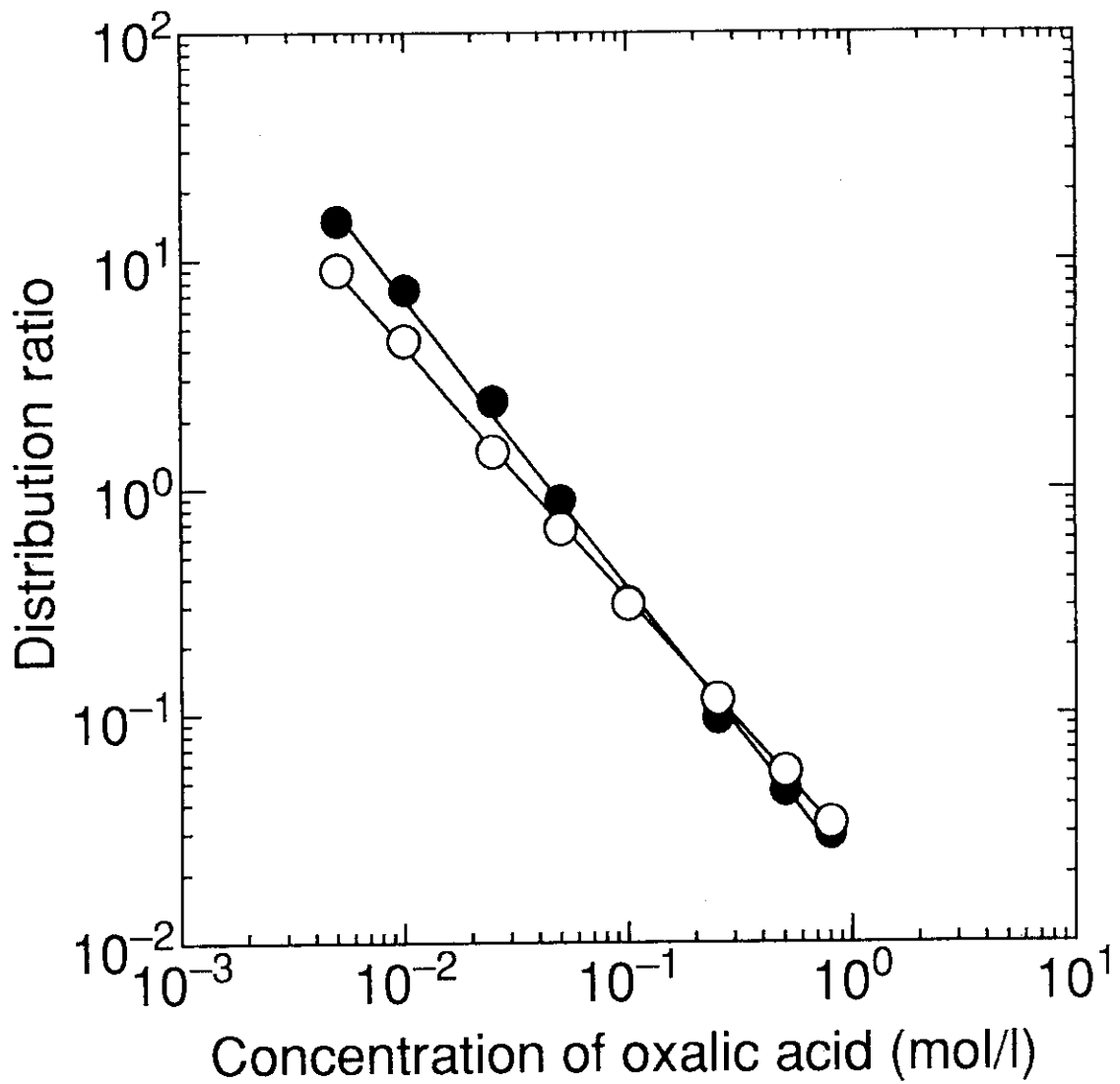


図12 Moのシュウ酸逆抽出における分配比のシュウ酸濃度依存性
 (○: Mo濃度0.0069M, ●: Mo濃度0.069M, DIDPA: 0.5M)

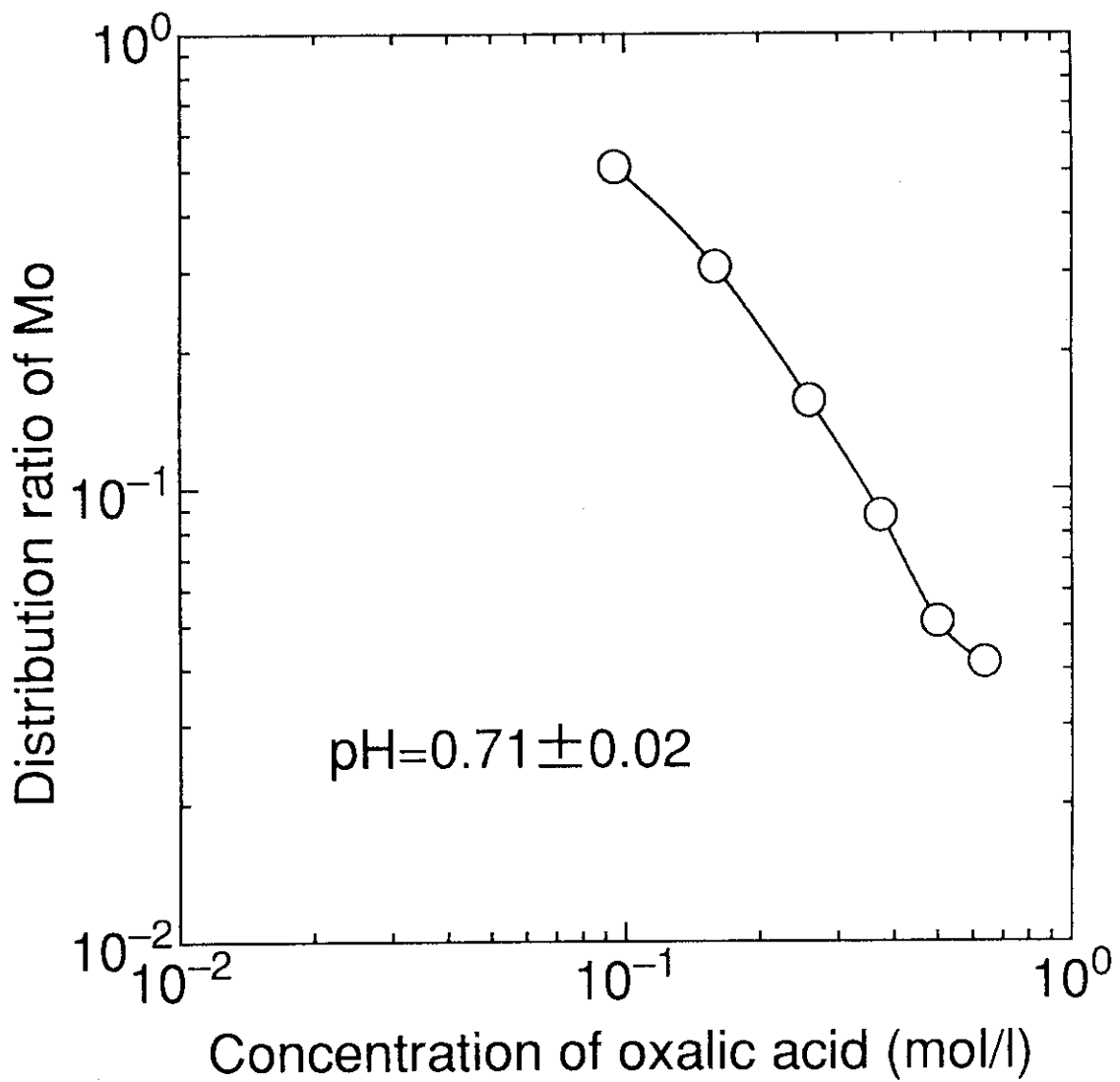


図 13 pHを0.71 ± 0.02に調節したシュウ酸溶液におけるMoの逆抽出分配比のシュウ酸濃度依存性 (D1DPA: 0.5 M, Mo濃度: 0.0069 M)

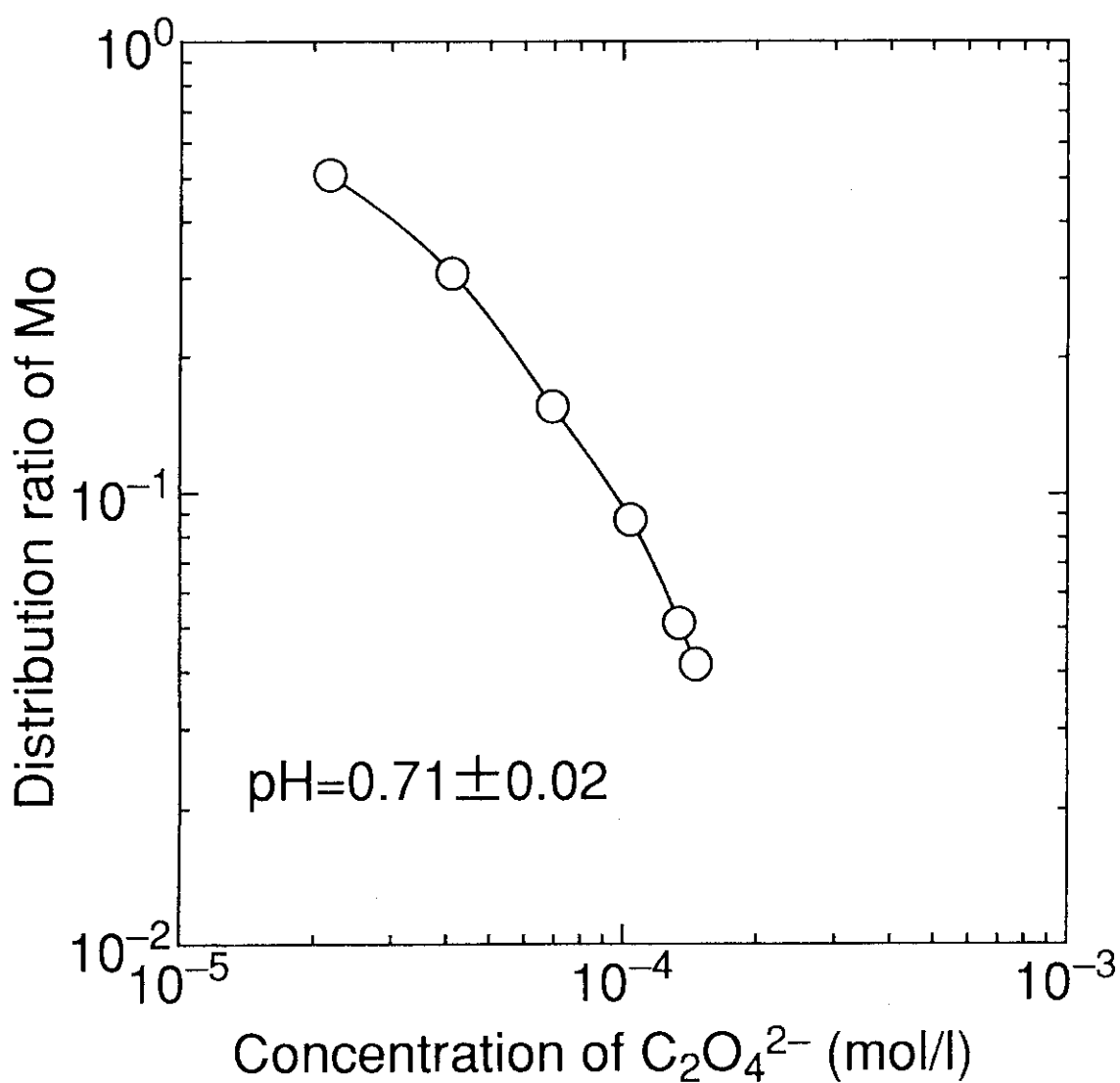


図14 pHを0.71±0.02に調節したシュウ酸溶液における $C_2O_4^{2-}$ 濃度とMoの逆抽出分配比の関係 (DIDPA: 0.5M, Mo濃度: 0.0069M)

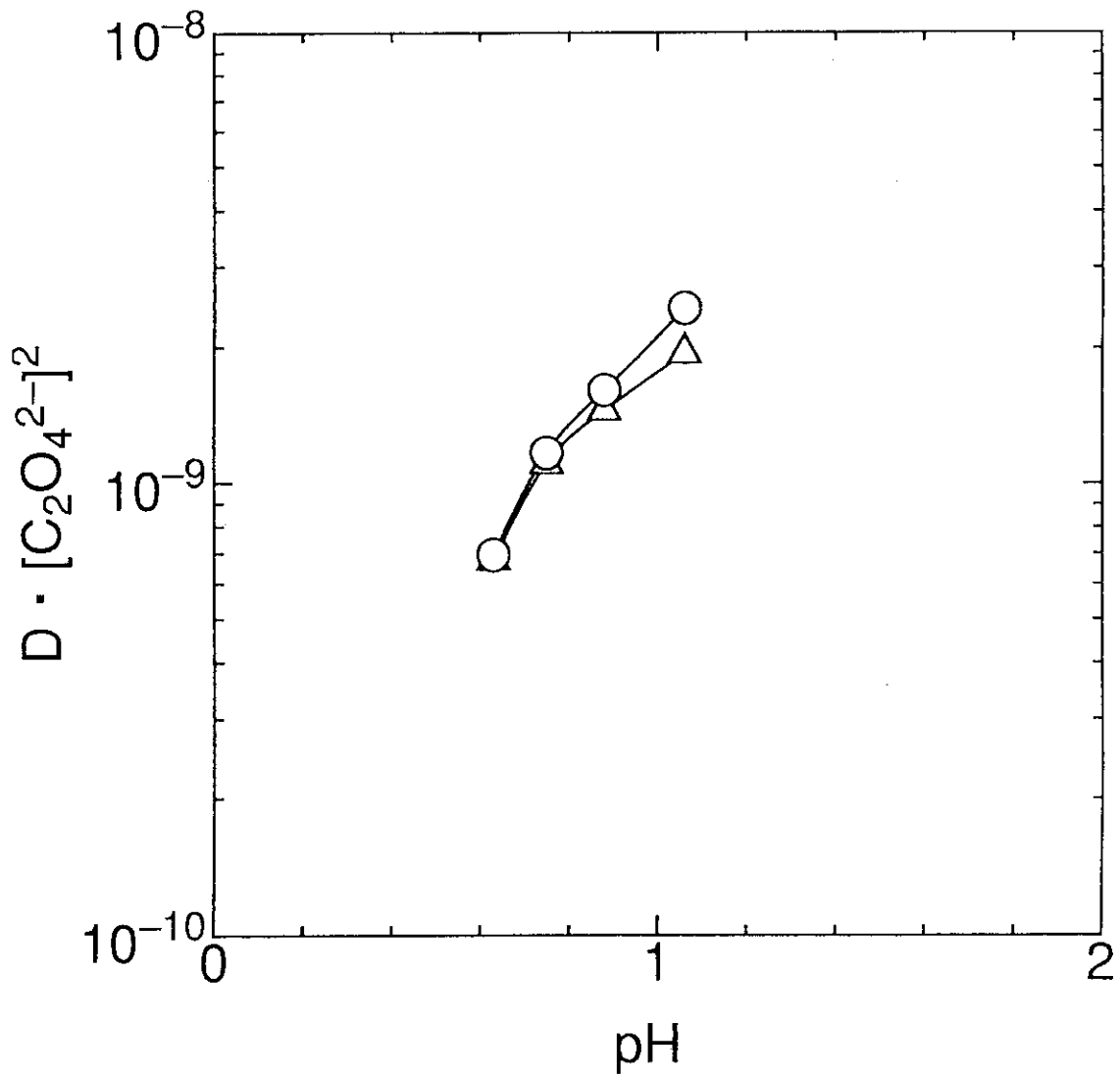


図15 シュウ酸濃度0.1Mから0.8M ($C_2O_4^{2-}$ 濃度 $1.5 \times 10^{-4}M$ から $8 \times 10^{-4}M$)
 における溶液のpHと $D \cdot [C_2O_4^{2-}]^2$ との関係
 (○:Moに配位するシュウ酸濃度を無視して $C_2O_4^{2-}$ 濃度を計算した値, △:Mo1原子
 にシュウ酸が2分子配位すると仮定して $C_2O_4^{2-}$ 濃度を計算した値, D:Moの分配比,
 D/DPA:0.5M, Mo濃度:0.0069M)