

JAERI-Research

97-071



群分離法の開発：脱硝によるTc-白金族元素の最適沈殿分離プロセスの構築
— 脱硝後の液の酸濃度に影響を与える諸因子及び反応の考察 —

1997年10月

溝口研一・山口五十夫・森田泰治・藤原 武・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。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒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 Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

群分離法の開発：脱硝によるTc-白金族元素の最適沈殿分離プロセスの構築
-脱硝後の液の酸濃度に影響を与える諸因子及び反応の考察-

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

溝口 研一・山口五十夫・森田 泰治・藤原 武・久保田益充

(1997年9月11日受理)

4群群分離プロセスにおけるTc-白金族元素分離工程の最適化を目的として、D I D P A抽出ラフィネートを模擬した液（模擬ラフィネート）に対して元素濃度、硝酸濃度、脱硝時の加熱方法などを変えて脱硝を行い、脱硝後の液（脱硝後液）の酸濃度及び元素の沈殿率などを調べた。

模擬ラフィネートを非常に強く加熱して脱硝した場合、模擬ラフィネートを脱硝前に濃縮することが、白金族元素を効率的に沈殿として分離する上で重要であることがわかった。模擬ラフィネートを2倍濃縮した場合には、ギ酸の添加量を硝酸の2.4倍当量以上に、また4倍濃縮した場合には、ギ酸の添加量を硝酸の2倍当量以上にして脱硝すれば、脱硝後液のpHを中性領域にして、白金族元素を沈殿分離できた。

模擬ラフィネートに対して濃縮せずに脱硝を行う場合は、液の昇温速度が重要なパラメータとなった。ギ酸を硝酸の2.2倍当量添加する場合は、昇温速度があるしきい値以下で、かつ昇温後の液温が95℃以上になるような条件で加熱すれば、脱硝後液のpHを中性領域にして、白金族元素を沈殿分離できることがわかった。

また、模擬ラフィネートの脱硝反応は、以下のように進行することを確認した。まず、ギ酸が硝酸（もしくは硝酸イオン）を還元分解する反応が起こる。初期の反応速度及び反応速度の減少の仕方に、溶液の単位体積あたりに加えられる熱量が関係していると考えられる。この反応がほとんど止まる頃、ギ酸がPdを還元する反応が始まって、Pdが沈殿し始める。Pdがほぼ全量沈殿してから、沈殿したPdによってギ酸の分解反応が起こる。Pdの還元に使われるギ酸の量と沈殿したPdによって分解されるギ酸の量の和は、加熱の強弱によらず一定と考えられる。

Development of Partitioning Method : Construction of Optimum Separation Process for
Technetium-Platinum Group Metals by Precipitation through Denitration
— Factors Affecting the Acid Concentration of the Denitrated
Solution and Consideration of the Reaction —

Kenichi MIZOGUCHI, Isoo YAMAGUCHI, Yasuji MORITA
Takeshi FUJIWARA and Masumitsu KUBOTA

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

(Received September 11, 1997)

For the purpose of constructing the optimum separation process for technetium and platinum group metals by precipitation through denitration, the acid concentration of the denitrated solution and the precipitation ratio of elements were examined using simulated DIDPA raffinate at the various concentrations of elements and nitric acid and in the various heating conditions.

When the simulated DIDPA raffinate was heated strongly at the denitration, the several-times concentration of the raffinate was required for efficient separation of platinum group metals. If the twice concentrated raffinate was denitrated by the addition of formic acid with the ratio of $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3] \geq 2.4$, or if the 4-times concentrated raffinate was denitrated with the ratio of $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3] \geq 2$, pH of the denitrated solution increased to neutral region and then the platinum group metals was separated as precipitates.

In case the denitration was performed without the concentration of the simulated DIDPA raffinate, the temperature rising rate of the solution was found to be an important parameter. In order to increase the pH of the denitrated solution to neutral region and to separate the platinum group metals as precipitates by the denitration at $[\text{HCOOH}]/[\text{HNO}_3] = 2.2$, the temperature rising rate should be slower than a threshold value and the solution temperature after the rising should be over 95°C .

It was confirmed that the denitration reaction of the simulated DIDPA raffinate progressed as follows. The reaction where formic acid decomposes nitric acid (or nitrate ion) proceeds in the initial period. The heat added per unit volume of the solution seems to be concerned with the initial reaction rate and the reduction of the rate. When this reaction almost finishes, the reduction of Pd by formic acid begins, which results in the Pd precipitation. After the almost all of Pd precipitates, the reaction

of formic acid decomposition by precipitated Pd begins. The sum of the quantities of the formic acid used for the Pd reduction and decomposed by the precipitated Pd seems to be constant regardless of the heating condition.

Keywords: Partitioning, High-Level Liquid Waste, Denitration, Technetium, Platinum Group Metals, Precipitation, Acid Concentration, pH, Nitric Acid, Formic Acid

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	2
2.1 試薬	2
2.2 模擬ラフィネートの調製	2
2.3 実験方法	2
2.4 分析	3
3. 結果と考察	4
3.1 脱硝後の液の酸濃度に影響を及ぼす因子	4
3.2 脱硝反応の進行についての考察	7
4. まとめ	10
参考文献	11

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	2
2.1 Reagents	2
2.2 Preparation of Simulated Raffinate	2
2.3 Experimental Procedure	2
2.4 Analysis	3
3. Results and Discussion	4
3.1 Factor Affecting Acid Concentration and pH of Denitrated Solution	4
3.2 Consideration of Denitration Reaction	7
4. Conclusion	10
References	11

1. はじめに

使用済核燃料を再処理すると高レベル廃液が発生する。高レベル廃液中に含まれる放射性核種を放射能毒性や化学的性質に応じて分離し、合理的に処理処分すること、及び高レベル廃液中に含まれる有用元素を回収して有効利用を図ることを目的として、群分離プロセスの開発を行っている¹⁾。現在開発中の群分離プロセスは、高レベル廃液を超ウラン元素群、Tc-白金族元素群、Sr-Cs群及びその他の元素群の4群に分離するものである。4群群分離プロセスでは、前処理としてギ酸を用いた脱硝により溶液の酸濃度を調整し、ジイソデシルリン酸 (DIDPA) を用いて超ウラン元素群を抽出分離した後に、DIDPA抽出ラフィネートからTc-白金族元素群を分離する。Tc-白金族元素群の分離法としては、活性炭吸着法²⁾及びギ酸を用いた脱硝沈殿法^{3)~5)}の研究開発を行っている。

ギ酸を用いた脱硝沈殿法については、以下のような研究を行ってきた。中村ら³⁾は模擬高レベル廃液を脱硝すると、白金族元素の影響により脱硝後液のpHが約6になることを見いだした。山口ら⁴⁾は模擬高レベル廃液を脱硝すると、Tcが白金族元素と共沈することを確かめた。近藤ら⁵⁾はDIDPAに抽出される元素を含まない模擬高レベル廃液を前処理(ギ酸を用いた脱硝)した後、再度脱硝を行うと、脱硝後の液(以下、脱硝後液と表す)のpHが約7になり、白金族元素を沈殿分離できることを確認した。しかし、DIDPA抽出ラフィネート中の元素濃度や硝酸濃度などを変えた脱硝試験は、これまで行われていない。本研究では、DIDPA抽出ラフィネートを模擬した液(以下、模擬ラフィネートと表す)中の元素濃度、硝酸濃度、加熱方法などを変えて脱硝し、これらが脱硝後液の酸濃度、元素の沈殿率などにどのような影響を与えるのかを調べた。

Cecilleら⁶⁾によると、高レベル廃液の脱硝反応は、①ギ酸が硝酸を還元分解するステップ、②ギ酸による白金族元素イオンの還元で、白金黒が生成して溶液の色が黒くなり、白金黒が触媒となってギ酸を分解するステップ、③希土類元素がギ酸塩として沈殿するステップ、の三つのステップで進む。本研究では、希土類元素を含まない模擬ラフィネートを、脱硝後液のpHが中性領域になる条件で脱硝し、定期的なサンプリングにより元素濃度やイオン濃度の分析を行って、脱硝反応の進み方についても調べた。

2. 実験

2. 1 試薬

硝酸及びギ酸は、和光純薬工業社製（いずれも試薬特級）を水酸化ナトリウムで中和滴定し、酸濃度を求めて使用した。

白金族元素のうち、Ru はエヌ・イー・ケムキャット社製ニトロシル Ru 硝酸溶液、Rh は同社製硝酸溶液を使用し、Pd は高純度科学研究所製純 Pd を濃硝酸に溶解した後、水で希釈して使用した。

その他の試薬はすべて試薬特級を使用した。

2. 2 模擬ラフィネートの調製

比出力 30MW/MT、燃焼度 28,000MWD/MT の条件で燃焼させた軽水炉燃料を 5 年冷却の後、Purex 法によって再処理し、その際燃料 1t あたり 500L の高レベル廃液が生成すると仮定して、ORIGEN コードにより計算した高レベル廃液の化学組成及び濃度⁷⁾を Table 1 に示す。

4 群群分離プロセスでは、まず前処理としてギ酸を用いた脱硝により酸濃度を約 0.5M に調整し、同時に Zr, Mo 及び Te を沈殿として分離する。次に DIDPA を用いて超ウラン元素、希土類元素及び Fe を抽出分離した後に、DIDPA 抽出ラフィネートから Tc - 白金族元素群を分離する。したがって、本試験で用いた模擬ラフィネートの基本組成は、実際の DIDPA 抽出ラフィネートに近づくように Zr, Mo, Te, Fe, 超ウラン元素及び希土類元素を含まないものとした。また、高レベル廃液に含まれていると考えられる Al, PO₄, SiO₃, Ag, Cd などは、含有量が非常に低く本試験での影響は小さいと考えられるので添加しなかった。さらに、本試験では Tc も添加しなかった。

DIDPA を用いた抽出分離工程のフィード液は Table 1 に示した元素濃度の 1/2 にすればよいことが明らかになっており⁸⁾、さらに同工程ではスクラブ液が混合されることより、DIDPA 抽出ラフィネートの元素濃度はフィード液の 1/2 になる。よって、模擬ラフィネートの基本元素濃度は Table 1 の元素濃度の 1/4 とした。（以下、基本元素濃度を 1/4 倍濃度と表し、Table 1 の元素濃度を 1 倍濃度と表す。）

DIDPA を用いた抽出分離工程のラフィネート液が 0.5M 硝酸溶液であることから、模擬ラフィネートの基本硝酸濃度は 0.5M とした。

本試験で使用した模擬ラフィネートの基本組成、濃度及び試薬を Table 2 に示す。

2. 3 実験方法

脱硝試験では、還流冷却器を取り付けた 100mL 三角フラスコに、模擬ラフィネート及び約 23 ~ 25M のギ酸を添加して、反応開始から約 7 時間ホットプレート (BARNSTEAD/THERMOLY

NE, HP46514, Cimarec 1) で 95℃以上に加熱保持した。一部の実験では 100mL 三角フラスコを 100mL 丸底フラスコに変え、マントルヒータで加熱した。特に断りのない限り、ホットプレートの出力は最高値 (目盛り「10」) とした。このときのホットプレートの消費電力は 400W である。また、マントルヒータの消費電力は 110W である。

脱硝後、室温まで放冷し、生成した沈殿と溶液を遠心法 (4000rpm, 5 分間) によって分離した。

2. 4 分析

酸濃度及び pH は、平沼産業社製自動滴定装置 COMTITE-900 で測定した。なお、模擬ラフィネートや脱硝後液をそのまま水酸化ナトリウムで中和滴定すると、水酸化物イオンが模擬ラフィネート中の金属イオンと結合して沈殿するのに消費されてしまい、酸濃度が実際よりも高く表示されてしまう。そこで、シュウ酸アンモニウムをあらかじめ添加して金属イオンをシュウ酸錯体とした後、水酸化ナトリウムで中和滴定した。

模擬ラフィネート及び脱硝後液の元素濃度は、アルカリ金属元素については日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光/炎光共用分光分析装置 AA-855 及びパーキンエルマ社製原子吸光分析装置 AAnalyst 300 を用いた炎光分析法で、それ以外の元素についてはセイコー電子工業社製プラズマ発光分析装置 SPS-1200VR を用いた発光分析法で測定した。

硝酸イオン濃度及びギ酸イオン濃度は、日本ダイオネクス社製イオンクロマトグラフ (分離カラム : IonPac AS4A-SC, ガードカラム : IonPac AG4A-SC) を用いたクロマトグラフィー法で測定した。

3. 結果と考察

3. 1 脱硝後の液の酸濃度に影響を及ぼす因子

3. 1. 1 元素濃度の影響

これまで行ってきたギ酸を用いた脱硝法に関する研究^{3)~5)}では、模擬高レベル廃液の元素濃度はいずれも1倍濃度であった。そして、ギ酸を硝酸の2倍当量以上添加して脱硝すると、脱硝後液のpHが中性領域になり、白金族元素を沈殿として分離できることが明らかになっている⁵⁾。Tcも白金族元素とともに沈殿する⁴⁾。

本研究では、まず4群群分離プロセスでの条件に近い、元素濃度が1/4倍で硝酸濃度が0.5Mの模擬ラフィネート（以下、1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネートと表す）15mLと、比較のための1倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート15mLに対し、ギ酸を硝酸の1.6～2.4倍当量添加して脱硝した（以下、モル比1.6～2.4で脱硝したと表す）。いずれの脱硝後液の色も脱硝前と比べて少し薄くなった程度であり、沈殿はほとんど生成しなかった。脱硝後液の酸濃度をTable 3に示す。脱硝後液の酸濃度はいずれも約1Mと高い。これまでの成果と異なり、1倍濃度模擬ラフィネートについても脱硝後液のpHが中性領域にならなかったのは、加熱条件の違いによるものと考えられるが、これについては後に考察する。本試験条件では、元素濃度の変化は脱硝後液の酸濃度にほとんど影響を及ぼさず、酸濃度はpH領域にも入らないと言える。

3. 1. 2 硝酸濃度の影響

硝酸濃度が0.5Mから2Mに相当する1/4倍濃度模擬ラフィネートを調製し、模擬ラフィネート15mLをモル比1.6～2.4で脱硝した。脱硝後液の酸濃度及びpHをTable 4に示す。硝酸濃度を1Mにすると、脱硝後液の酸濃度はモル比2.2以上で若干低下傾向を示したが、pH領域には入らなかった。硝酸濃度を2Mにすると、モル比2のとき脱硝後液の酸濃度が最低となり、pHは約3となった。よって、本試験条件では硝酸濃度の変化は脱硝後液の酸濃度に影響を及ぼすが、pHは中性領域にならないと言える。

脱硝後液の色は、酸濃度が約pH 2以上になったものは黒くなったが、それ以外はどれも脱硝前と比べて少し薄い程度であった。いずれも沈殿はほとんど生成しなかった。

なお、色が黒くなった脱硝後液のpHはいずれも2～3程度であるが、ギ酸の添加量が増えるにしたがって酸濃度は高くなっている。これは、脱硝反応で使われなかった過剰のギ酸が脱硝後液中に残留したためと考えられる。

3. 1. 3 元素濃度及び硝酸濃度の影響

DIDPA抽出ラフィネートを濃縮することを想定して、1/4倍濃度0.5M硝酸から1倍濃度2M

硝酸の模擬ラフィネートを調製し、模擬ラフィネート 15mL をモル比 1.6 ~ 2.4 で脱硝した。脱硝後液の酸濃度及び pH を Table 5 に示す。2 倍濃縮に相当する 1/2 倍濃度 1M 硝酸模擬ラフィネートではモル比 2.4 で、また 4 倍濃縮相当の 1 倍濃度 2M 硝酸模擬ラフィネートではモル比 2 以上で、脱硝後液の pH が中性領域になった。よって、脱硝前の濃縮操作は脱硝反応の進行に大きな影響を及ぼし、濃縮率を高めれば脱硝後液の pH が中性領域に達することがわかった。

脱硝後液の色は、pH が中性領域になったものはほぼ透明になったが、それ以外はどれも脱硝前と比べて少し薄い程度であった。pH が中性領域になったものは、黒色沈殿が生成した。

1 倍濃度 2M 硝酸模擬ラフィネートについて、脱硝後液中の元素残留率を調べた結果を Fig. 1 に示す。pH が中性領域になると、白金族元素、Ni 及び Cr はほとんどが沈殿した。Pd は他の元素が沈殿しない pH 1 以下で一部が沈殿し始めている。Sr 及び Ba は脱硝後液の pH がほとんど同じ値（約 pH 9）であるにもかかわらず、ギ酸添加量が多くなるにしたがって沈殿量が増加している。これは、ギ酸やその分解生成物が Sr 及び Ba と錯形成しているためと推定されるが、詳しい検討は行わなかった。

3. 1. 4 添加元素の影響

実際の DIDPA 抽出ラフィネートは、Te 及び少量の Zr, Mo, Fe などを含んでいる。これらの元素の影響を調べるため、元素の添加量を変えた 1/4 倍濃度 0.5M 硝酸模擬ラフィネートを調製し、模擬ラフィネート 15mL をモル比 1.8 ~ 2.2 で脱硝した。添加した元素の 1/4 倍濃度及び試薬を Table 6 に、脱硝後液の酸濃度及び pH を Table 7 に示す。Zr 及び Mo を 1/4 倍濃度の 5%、Te を 50% 添加した場合に、脱硝後液の酸濃度が pH 領域になっただけで、Zr 及び Mo の濃度が低すぎても高すぎても、酸濃度は pH 領域にならなかった。

また、DIDPA 抽出ラフィネートの組成により近づけるために、Zr を添加しない系や Zr の代わりに Fe を添加した系でも脱硝を行ったが、脱硝後液の酸濃度は pH 領域にならなかった。したがって、これらの元素は共存した場合に脱硝後液の酸濃度に多少の影響を及ぼすこともあるが、pH は中性領域にならないと言える。

3. 1. 5 加熱方法の影響

以前の脱硝試験⁵⁾では脱硝容器として丸底フラスコを使用し、マントルヒータで加熱していた。今回の試験では脱硝容器に三角フラスコを使用してホットプレートで加熱している。その理由は、丸底フラスコとマントルヒータの組み合わせでは加熱面がフラスコ内部の液面より上にまで及んでおり、その部分に沈殿あるいは析出物が付着するという問題があるためである。三角フラスコとホットプレートの組み合わせではフラスコ底面だけの加熱となり、このような問題は発生しない。このような加熱範囲の違いのほかに、二つの加熱方法には容器の形状はもとより加えられる熱量においても差がある。そこで、これら加熱条件の違いが脱硝反応の進行に及ぼす影響を調べた。

まず、容器の形状及び加熱範囲が脱硝後液の酸濃度に及ぼす影響を検討した。丸底フラスコと

マントルヒータ及び三角フラスコとホットプレートの組み合わせで、1/4 倍濃度 0.5M 硝酸模擬ラフィネート 15mL をモル比 2.2 で脱硝した。脱硝時の平均消費電力、ならびに脱硝後液の酸濃度及び pH を Table 8 に示す。二つの加熱方法ともに、平均消費電力が 110W と低い場合、酸濃度はほぼ同じ値を示した。消費電力が同じであっても容器に加えられる熱量は必ずしも同じではないが、容器の形状及び加熱範囲は脱硝後液の酸濃度にほとんど影響を及ぼさないと考えよう。

また、同じく Table 8 に示したように、三角フラスコとホットプレートの組み合わせによる加熱では、加えられた熱量の少ないほうが、脱硝後液の酸濃度が低くなる傾向を示した。このような加える熱量の影響についてより詳しく検討した結果を次項で述べる。

3. 1. 6 昇温速度の影響

前項で述べたように、脱硝時に加える熱量は脱硝後液の酸濃度に影響を及ぼす。熱量の検討においては、脱硝される溶液の単位体積あたりに加えられる熱量で評価すべきである。その一つの方法として、脱硝の初期において液の昇温速度をパラメータとすることが考えられる。昇温速度を変化させるには、①液量を一定にしてホットプレートの出力を変える、②ホットプレートの出力を一定にして液量を変える、の二つの方法がある。ただし、いずれの方法も、脱硝中にはホットプレートの出力を一定に保つものとする。

液の昇温速度をパラメータとして、加える熱量が脱硝後液の酸濃度に及ぼす影響を検討した結果を以下に示す。液量を一定にしてホットプレートの出力を変える実験では、ホットプレートの出力を目盛り「2.5」(平均消費電力：100W) から目盛り「6」(平均消費電力：200W) まで変化させて、1/4 倍濃度 0.5M 硝酸模擬ラフィネート 25mL をモル比 2.2 で脱硝した。ホットプレートの出力を一定にして液量を変える実験では、ホットプレートの出力を一定(目盛り「4」, 平均消費電力：140W) にし、1/4 倍濃度 0.5M 硝酸模擬ラフィネートの液量を 15mL から 60mL まで変化させてモル比 2.2 で脱硝した。なお、加熱時の液温はアルコール温度計を直接液中に入れて測定した。

液量を一定にしてホットプレートの出力を変えた場合の、脱硝時の昇温速度を Fig. 2 に、ホットプレートの出力を一定にして液量を変えた場合の、脱硝時の昇温速度を Fig. 3 に示す。いずれの場合も、個々の実験において 40～60℃の昇温速度はそれぞれほぼ一定であるので、この値を以下の評価で用いることとする。

40～60℃の平均昇温速度と脱硝後液の pH の関係を Fig. 4 に示す。液量を一定にしてホットプレートの出力を変えた場合と出力を一定にして液量を変えた場合ともにほぼ同じ傾向を示しており、昇温速度がよい評価パラメータであることが証明された。プロットを囲んだマークは脱硝後液の色(すなわち脱硝反応の進行度)を表している。□は脱硝前と比べてほとんど変化がなかったもの(不完全な進行)、△は黒くなったもの(中間的)、○はほぼ透明になって黒色沈殿を生成したもの(完全な進行)である。昇温速度が約 13℃/min より速いと、脱硝後液の pH は約 1 と低く、液の色も脱硝前と変化はなかった。ただし、黒色沈殿が微量生成した。昇温速度が約 9～11℃/min では、脱硝後液の pH は約 2 と高くなり、液の色は黒くなった。なお、この場合も微量の黒色沈殿が生成した。昇温速度が約 8℃/min より遅くなると、脱硝後液の pH は中性領

域になり、液の色はほぼ透明になって黒色沈殿が生成した。この昇温速度（約 8 °C/min）から、溶液の単位体積あたりに加えられる熱量を近似的に約 0.5M 硝酸の比熱・比重を用いて求めると、約 $3 \times 10 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{min}$ となる。

各試料の 40 ~ 60 °C の昇温速度、脱硝後液の酸濃度と pH、白金族元素の液中残留率を Table 9 及び 10 に示す。Pd はいずれの場合もよく沈殿しているが、Ru 及び Rh は脱硝反応が十分進行し、pH が中性領域にならないと沈殿しないということが明らかである。pH が約 2 となり、溶液の色が脱硝前の色である茶褐色から黒色に変化する段階においては、Ru 及び Rh は沈殿しないものの、化学形の変化が起こっているものと推定される。

白金族三元素及びその他の元素について脱硝後液中の元素残留率を調べた結果を、液量を一定にしてホットプレート出力を変えた場合は Fig. 5 に、ホットプレート出力を一定にして液量を変えた場合は Fig. 6 に、それぞれ横軸を脱硝後液の pH として示す。いずれの場合も同じような傾向を示しており、Ru, Rh, Pd 及び Cr の沈殿挙動は近藤ら⁵⁾の結果とほぼ同じであった。

以上のように、加熱を弱めるか、液量を増やして昇温速度を遅くすることで、1/4 倍濃度 0.5M 硝酸模擬ラフィネートの脱硝において、白金族元素を十分な回収率で沈殿として分離できることが明らかとなった。

一方、加熱をさらに弱め、40 ~ 60 °C の昇温速度が約 6 °C/min となるような条件で脱硝を行ったところ、溶液の色は黒くなったが、脱硝後液の pH は約 5 までの上昇にとどまり、白金族元素は十分に沈殿しないという結果が得られた。この実験における、昇温後一定となった際の温度は約 94 °C と、他の実験よりも 1 °C 以上低かった。すなわち、単に加熱を弱めればよいのではなく、一定温度に到達した後は、ある程度以上の熱量を加えてやらねばならない、あるいは、積分熱量としてある量以上加えなければならないという必要条件も存在することが推定される。

本試験の結果から、少なくとも次のことは明らかにすることができた。1/4 倍濃度 0.5M 硝酸模擬ラフィネートを 7 時間の加熱保持で脱硝する場合、40 ~ 60 °C の昇温速度が約 8 °C/min 以下（溶液の単位体積あたりに加えられる熱量に換算すると約 $3 \times 10 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{min}$ 以下）、かつ液温が 95 °C 以上になるような条件で加熱することによって、脱硝後液の pH を中性領域にでき、白金族元素を沈殿として分離できる。

3. 2 脱硝反応の進行についての考察

Cecille ら⁶⁾によると、高レベル廃液の脱硝反応は、①ギ酸が硝酸を還元分解するステップ、②ギ酸による白金族元素イオンの還元で白金黒が生成して溶液の色が黒くなり、白金黒が触媒となってギ酸を分解するステップ、③希土類元素がギ酸塩として沈殿するステップ、の三つのステップで進む。③のステップは本研究の脱硝反応においては関係ないが、①、②のステップについて進行を確認するため、脱硝後液の pH が中性領域になる条件で脱硝を行い、脱硝中、定期的にサンプリングを行って、元素濃度やイオン濃度の分析により脱硝反応の進み方を調べた。サンプリングが出来るように冷却管と三角フラスコの間には二股連結管をはさみ、ホットプレート出力を目盛り「4」（平均消費電力 140W）にして、1/4 倍濃度 0.5M 硝酸模擬ラフィネート 45mL をモル比 2.2 で脱硝した。サンプリングは加熱開始から 1 時間ごとに約 1mL ずつ行った。

脱硝時の様子については、加熱開始後約 1 時間で溶液の色が明るい黄色に変化した。約 3.5 時間後には溶液の色が黒くなり始め、その 30 分後にはほとんど焦げ茶色になった。その後も色が黒くなり続け、6 時間後にサンプリングした試料は透明で色がうす茶色の溶液になり、黒色沈殿が生成していた。

脱硝中の酸濃度及び pH の変化を Fig. 7 に示す。酸濃度の減少速度は反応開始直後が最も早く、時間が経過するにつれてだんだんと遅くなった。

脱硝中のギ酸イオン、硝酸イオン及び水素イオンの濃度変化を Fig. 8 に、脱硝時の溶液中の元素残留率を Fig. 9 に示す。加熱開始から 3 時間はギ酸イオン、硝酸イオン濃度ともに、同じような減少速度であり、ギ酸イオンと硝酸イオンの濃度比はほとんど変化していない。その後、硝酸イオン濃度は減少しなくなるが、ギ酸イオン濃度は減少し続け、同時に溶液中の Pd の残留率が急激に減少した。Pd がほとんど沈殿し溶液の色が黒く変化してからも、ギ酸イオン濃度の減少は続き、加熱開始から 6 時間後には、ギ酸イオン濃度はほぼ 0 になった。また、硝酸イオン濃度については、始め 0.59mol/L (硝酸から 0.5mol/L、硝酸塩から約 0.09mol/L) であるが、加熱開始後 6 時間で約 0.07mol/L となった。これは、塩として加えられた硝酸イオンに対しても、分解反応が起こっていることを示している。

よって、DIDPA 抽出ラフィネートの脱硝反応は以下のように進行することが示された。まず、ギ酸が硝酸（もしくは硝酸イオン）を還元分解する反応が起こる。この反応がほとんど止まると同時にギ酸が Pd を還元する反応が始まり、Pd が沈殿し始める。Pd がほぼ全量沈殿して溶液の pH が 2 程度になり溶液の色が黒くなると、ギ酸の分解反応が起こり、溶液の pH が中性領域になるまでこの反応が続く。すなわち、Cecille らによる①及び②のステップが順に進行していることが確認できた。

次に、脱硝後液の pH が中性領域に達しない条件で脱硝を行い、同じようにサンプリングを行って、元素濃度やイオン濃度の分析により脱硝反応の進み方を調べた。ホットプレートの出力を目盛り「10」（消費電力 400W）にして、1/4 倍濃度 0.5M 硝酸模擬ラフィネート 45mL をモル比 2.2 で脱硝した。

脱硝時の様子については、加熱開始後約 1 時間で溶液の色が明るい黄色に変化した。約 3 時間後から溶液の色が茶色くなり始め、約 5 時間後にはほぼ脱硝前の色に戻った。その後、加熱を止めるまで色は変化せず、透明度は変化しなかった。なお、黒色沈殿が微量生成した。

脱硝中、溶液の pH はほぼ一定（約 pH 1）であった。脱硝中のギ酸イオン、硝酸イオン及び水素イオンの濃度変化を Fig. 10 に、脱硝時の溶液中の元素残留率を Fig. 11 に示す。加熱開始から 2 時間はギ酸イオンと硝酸イオンの濃度比はほとんど変化していないが、時間を追うごとにギ酸イオン、硝酸イオン濃度ともに、減少速度が遅くなっている。また、両イオンとも Fig. 8 と比べると減少速度が遅く、溶液の単位体積あたりに加えられる熱量が多いほど、ギ酸が硝酸（もしくは硝酸イオン）を還元分解する反応速度が遅くなっていることがわかる。加熱開始 2 時間以降は、硝酸イオン濃度は減少せず、ギ酸イオン濃度のみが減少しており、溶液中の Pd の残留率も時間を追って減少している。また、Pd がほぼ全量沈殿した加熱開始 5 時間以降も、ギ酸イオン濃度が減少している。ここで、Fig. 8 と Fig. 10 において、Pd が沈殿し始めて硝酸イオン濃度の減少が止まって（Fig. 8 では加熱開始後 3 時間、Fig. 10 では加熱開始後 2 時間）から、加熱を止

めるまでのギ酸イオンの減少量を Table 11 に示す。ギ酸の減少量はどちらもほぼ同じである。すなわち、Pd の還元に使われるギ酸の量と沈殿した Pd によって分解するギ酸の量の和は、溶液の単位体積あたりに加えられる熱量に関係なくほぼ一定であると言える。

これらの結果を総合すると、DIDPA 抽出ラフィネートの脱硝反応は以下のように進行すると結論できる。まず、ギ酸が硝酸（もしくは硝酸イオン）を還元分解する反応が起こる。この反応速度は徐々に減少していき、ある時間が経ったところで急激に減少する。この反応において、初期の反応速度及び反応速度の減少の仕方に、溶液の単位体積あたりに加えられる熱量が関係していると考えられる。すなわち、溶液の単位体積あたりに加えられる熱量が少ないほど、初期の反応速度は速く反応速度の減少の仕方も緩やかであるので、反応が止まるときには酸として加えた分の硝酸イオンは非常に少なくなっている。続いてこの反応がほとんど止まる頃、ギ酸が Pd を還元する反応が始まって、Pd が沈殿し始める。Pd がほぼ全量沈殿してからも、沈殿した Pd によってギ酸の分解反応が起こる。ここで、Pd の還元に使われるギ酸の量と沈殿した Pd によって分解されるギ酸の量の和は、加熱の強弱によらず一定と考えられる。しかしながら、ギ酸が硝酸（もしくは硝酸イオン）を還元分解する反応が止まるときに、酸として加えた分の硝酸イオンがなくなるほどにギ酸イオン濃度も減少していれば、残りわずかのギ酸は消費されて溶液の pH は中性領域になる。

4. まとめ

1/4 倍濃度 0.5M 硝酸模擬ラフィネートの元素濃度、硝酸濃度などを変化させて 7 時間脱硝を行い、脱硝後液の酸濃度にどのような影響を及ぼすのかを調べた。

元素濃度の変化は脱硝後液の酸濃度にほとんど影響を及ぼさず、また、硝酸濃度の変化及び Zr, Mo, Te 及び Fe の添加は、脱硝後液の酸濃度に影響を及ぼすが、いずれの場合も pH が中性領域になることはなかった。しかし、DIDPA 抽出ラフィネートの濃縮を考慮した、元素濃度と硝酸濃度の両方の変化は、脱硝後液の酸濃度に非常に大きな影響を及ぼした。模擬ラフィネートを 1/2 倍濃度 1M 硝酸まで 2 倍濃縮した場合は、モル比 2.4 以上で脱硝することで、1 倍濃度 2M 硝酸まで 4 倍濃縮した場合は、モル比 2 以上で脱硝することで、脱硝後液の pH を中性領域にして、白金族元素を沈殿分離できることがわかった。ただし、これらの結果は、15mL の模擬ラフィネートを非常に強く加熱（消費電力 400W）脱硝して得られたものである。

単位体積あたりの液に加える熱量を調整すると、模擬ラフィネートを濃縮しなくても、脱硝後液の pH を中性領域にできることがわかった。脱硝中加熱器の出力を変えずに、モル比 2.2 で脱硝する場合、40 ~ 60 °C の昇温速度が約 8 °C/min 以下（溶液の単位体積あたりに加えられる熱量に換算すると約 $3 \times 10 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{min}$ 以下）、液温が 95 °C 以上になるような条件で加熱することによって、脱硝後液の pH を中性領域にして、白金族元素を沈殿分離できる。

脱硝後液の pH が中性領域になる条件及び中性領域に達しない条件で 7 時間脱硝を行い、脱硝中、定期的にサンプリングを行って、脱硝反応の進み方を調べた。模擬ラフィネートの脱硝反応は、以下のように進行すると考えられる。まず、ギ酸が硝酸（もしくは硝酸イオン）を還元分解する反応が起こる。この反応において、初期の反応速度及び反応速度の減少の仕方に、溶液の単位体積あたりに加えられる熱量が関係していると考えられる。続いてこの反応がほとんど止まる頃、ギ酸が Pd を還元する反応が始まって、Pd が沈殿し始める。Pd がほぼ全量沈殿してからも、沈殿した Pd によってギ酸の分解反応が起こる。ここで、Pd の還元に使われるギ酸の量と沈殿した Pd によって分解されるギ酸の量の和は、加熱の強弱によらず一定と考えられる。しかしながら、ギ酸による硝酸（もしくは硝酸イオン）の還元分解反応が止まるときに、酸として加えた分の硝酸イオンがなくなるほどにギ酸イオン濃度も減少していれば、残りのギ酸は消費されて溶液の pH は中性領域になる。

以上のように、DIDPA 抽出ラフィネートからの脱硝沈殿法による Tc - 白金族元素の分離は、①加熱制御をより容易にすることを意図して強く加熱する場合には、脱硝前に DIDPA 抽出ラフィネートを濃縮することで、②濃縮操作を加えない場合には、精密に加熱制御を行って液の昇温速度を遅くすることで、達成できる。どちらの方法が最適かの最終的な判断は、実際のプロセスにおける装置設計上の問題とコスト評価の結果を待たねばならない。しかし、濃縮は半連続的に行えること、濃縮すれば脱硝時の液量を減らせることなどの利点から、前者の方法がより優れていると考えられる。

参考文献

- 1) Kubota, M., Yamaguchi, I., Morita, Y., Kondou, Y., Shirahashi, K., Yamagishi, I., Fujiwara, T. :
"Proc. of the Int. Conf. and Technol. Exposition on Future Nuclear Systems : Emerging Fuel
cycles and Waste Disposal Options (GLOBAL'93)", 1, 588 (1993)
- 2) Yamagishi, I., Kubota, M. : J.Nucl.Sci.Technol., 30, 717 (1993)
- 3) Nakamura, H., Yamaguchi, I., Kubota, M. : J.Nucl.Sci.Technol., 15, 760 (1978)
- 4) 山口五十夫, 久保田益充 : JAERI-M 87-034, "群分離法の開発 : テクネチウムの回収法ーそ
の1" (1987)
- 5) Kondo, Y., Kubota, M. : J.Nucl.Sci.Technol., 29, 140 (1992).
- 6) Cecille, L., Lecomte, M. : EUR-10650, 126 (1986)
- 7) Kubota, M., Nakamura, H., Tachimori, S., Abe, T., Amano, H. : "Management of Alpha-
Contaminated Wastes", IAEA-SM-246/24, 551 (1981)
- 8) 森田泰治, 久保田益充 : JAERI-M 89-139, "群分離法の開発 : ジイソデシルリン酸抽出にお
ける鉄の挙動" (1989)

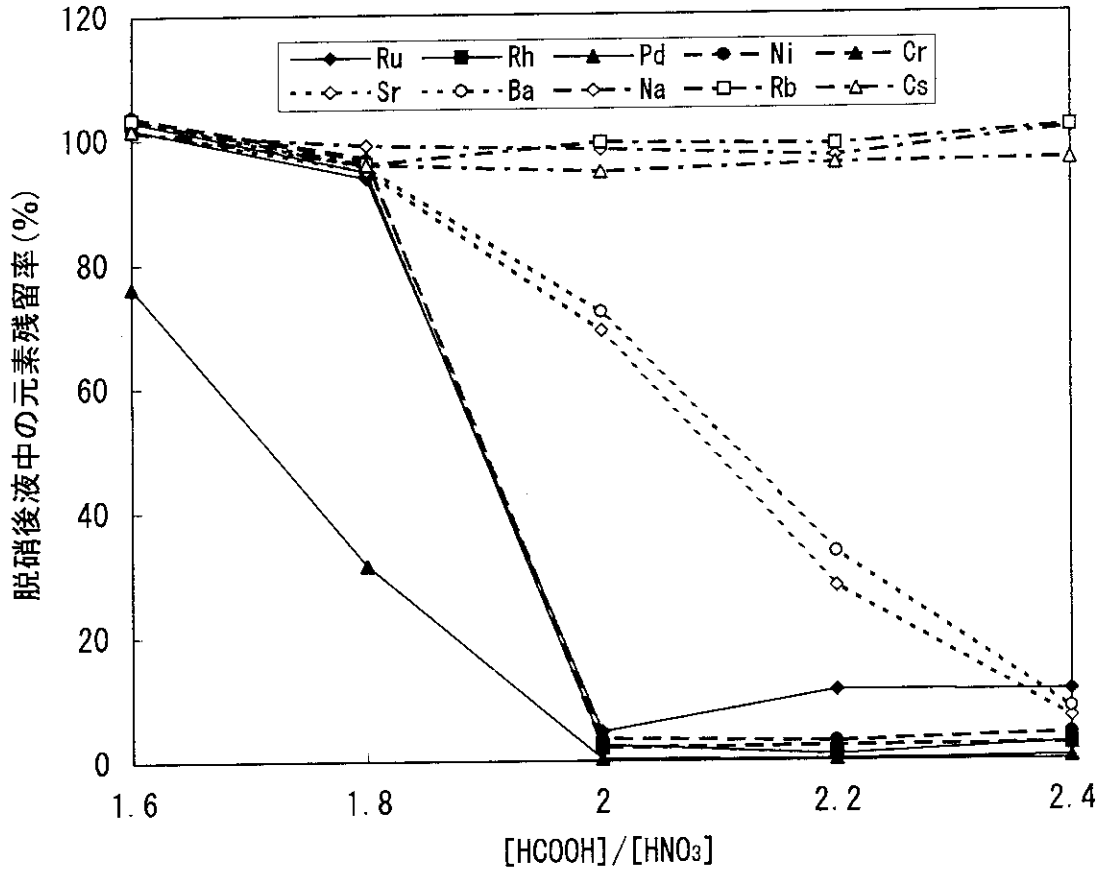


Fig. 1 脱硝後液中の元素残留率
 1倍濃度2M硝酸模擬ラフィネート 15mL
 ホットプレート出力：目盛り「10」
 消費電力：400W

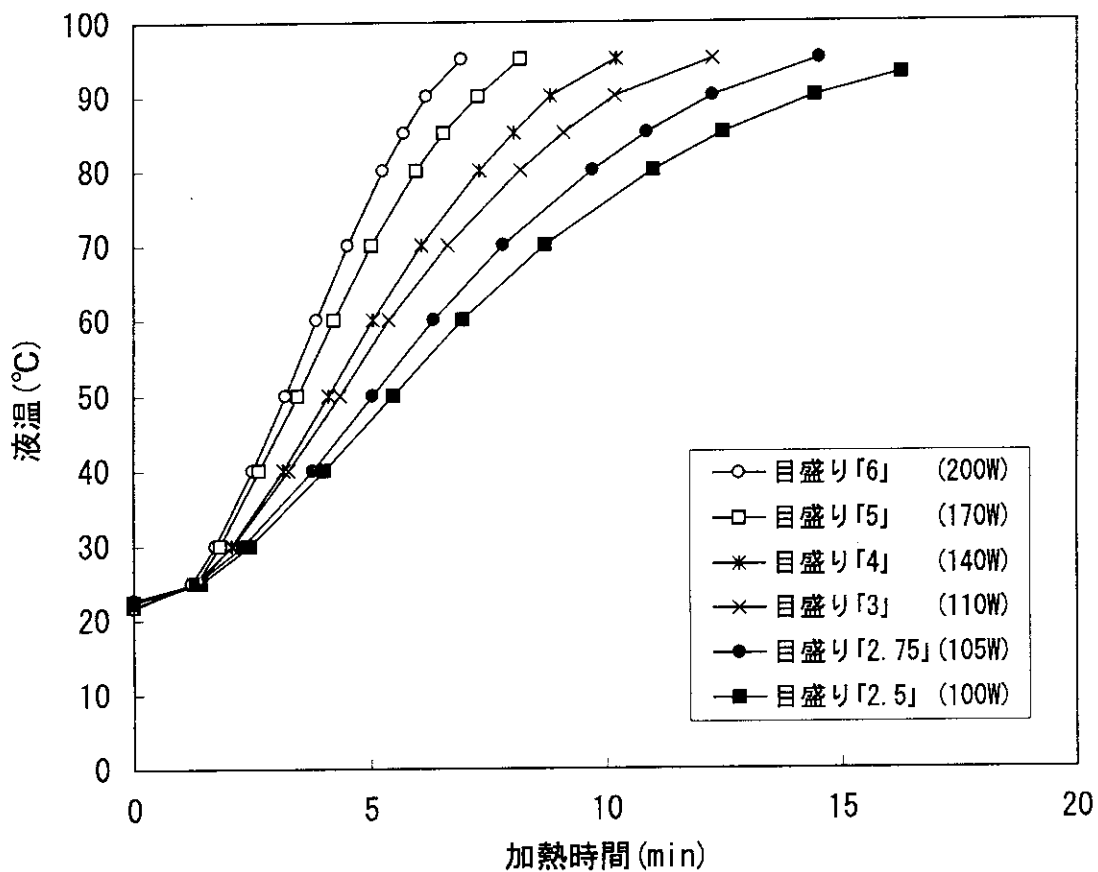


Fig. 2 脱硝時の昇温速度(液量一定)
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート 25mL
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ホットプレートの出力：目盛り「2.5」～「6」
 平均消費電力：100～200W

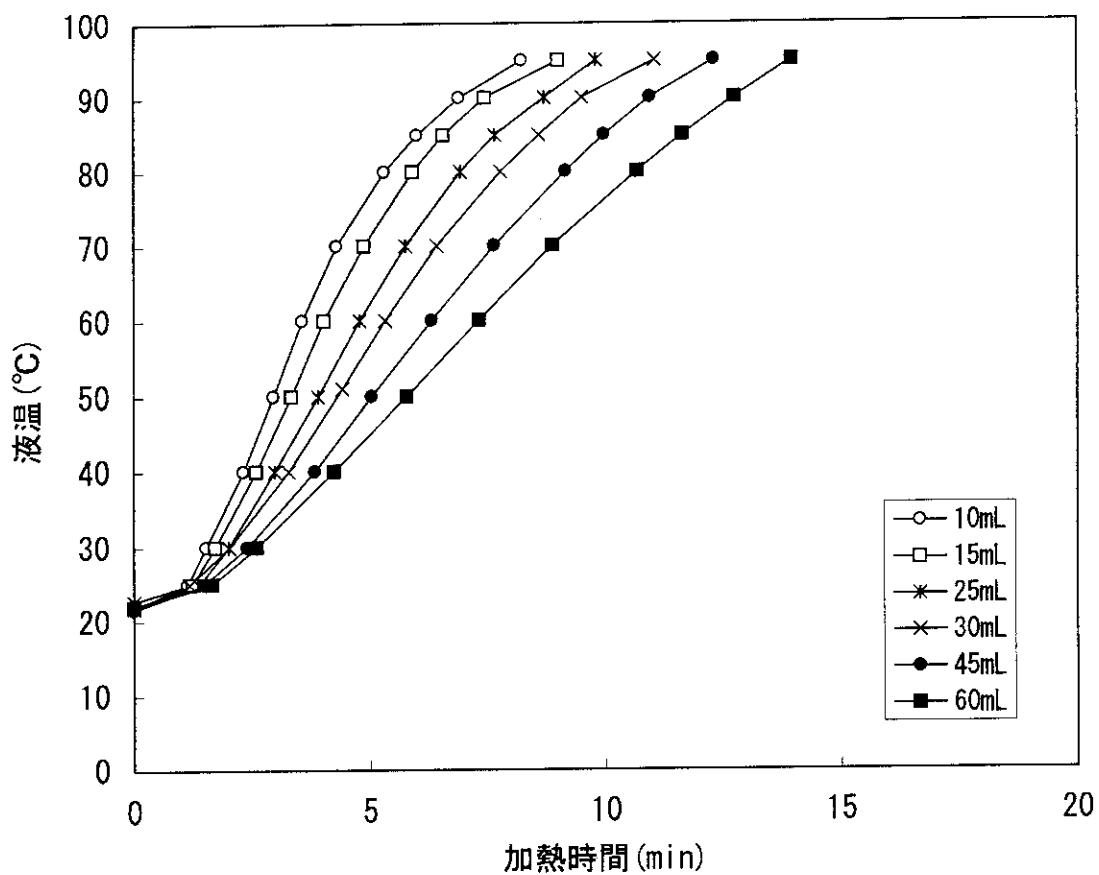


Fig. 3 脱硝時の昇温速度(出力一定)
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート 10~60mL
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ホットプレートの出力：目盛り「4」
 平均消費電力：140W

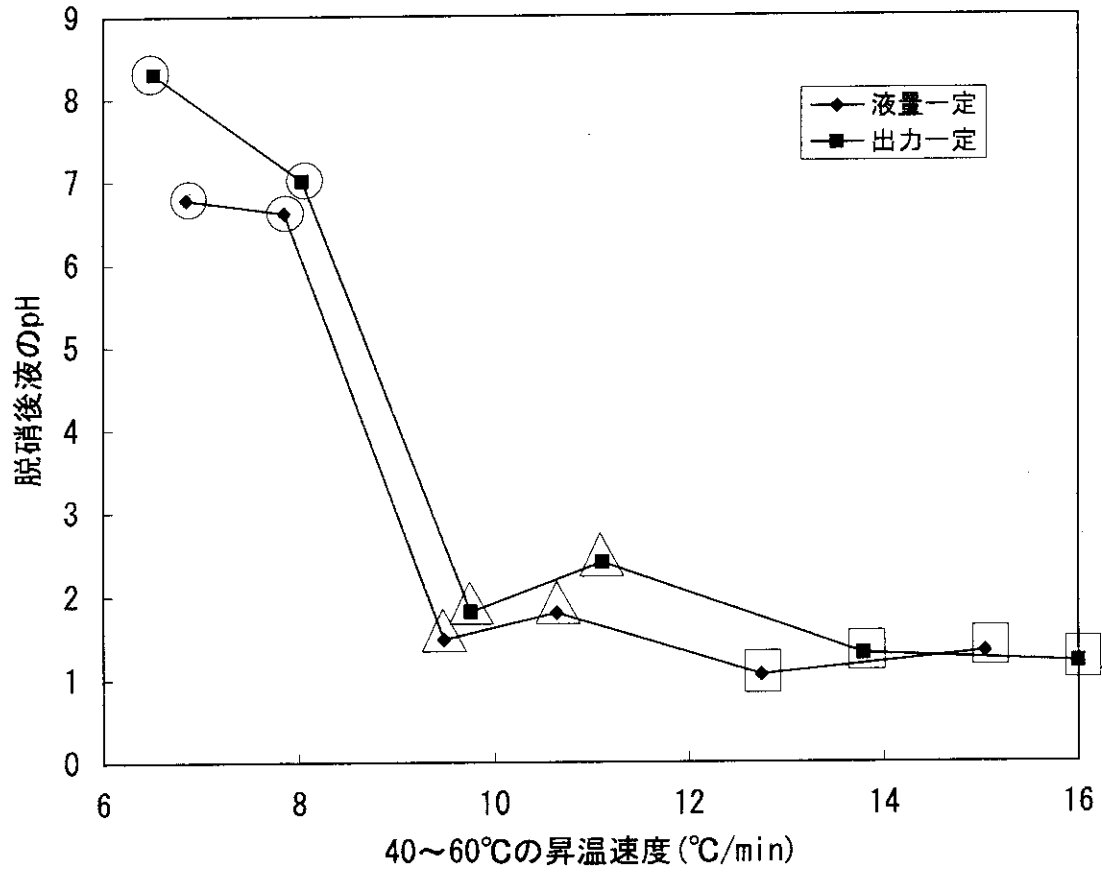


Fig. 4 脱硝時の昇温速度と脱硝後液のpHとの関係
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ・液量一定：25mL, 100~200W
 ・出力一定：140W, 10~60mL

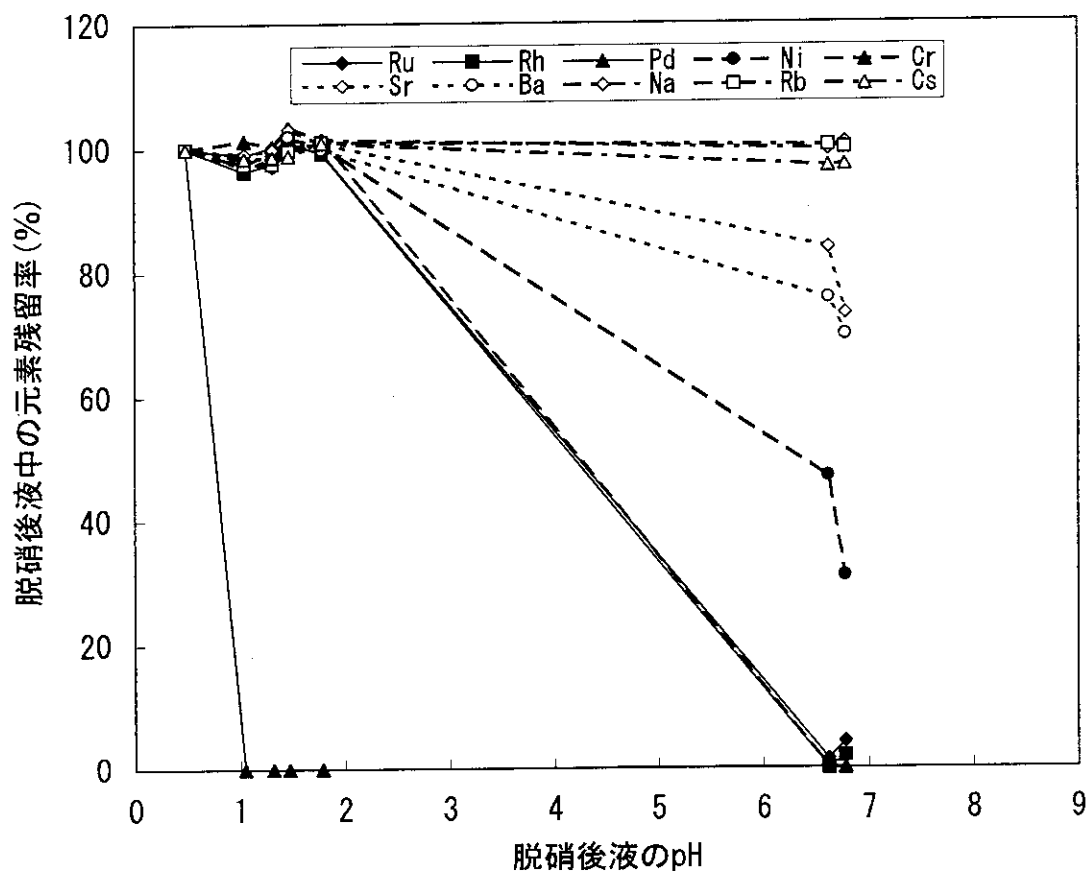


Fig. 5 脱硝後液中の元素残留率(液量一定)
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート 25mL
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ホットプレート出力：目盛り「2.5」～「6」
 平均消費電力：100～200W

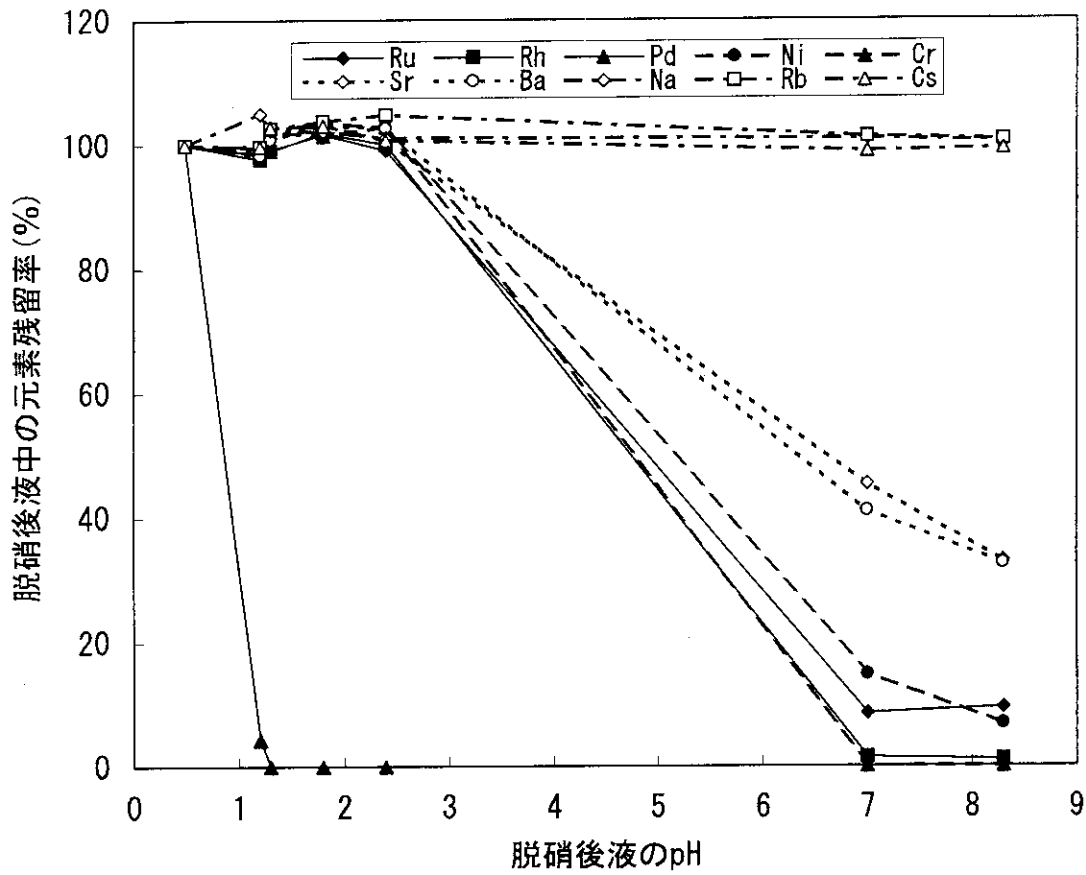


Fig. 6 脱硝後液中の元素残留率(出力一定)
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート 10~60mL
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ホットプレート出力：目盛り「4」
 平均消費電力：140W

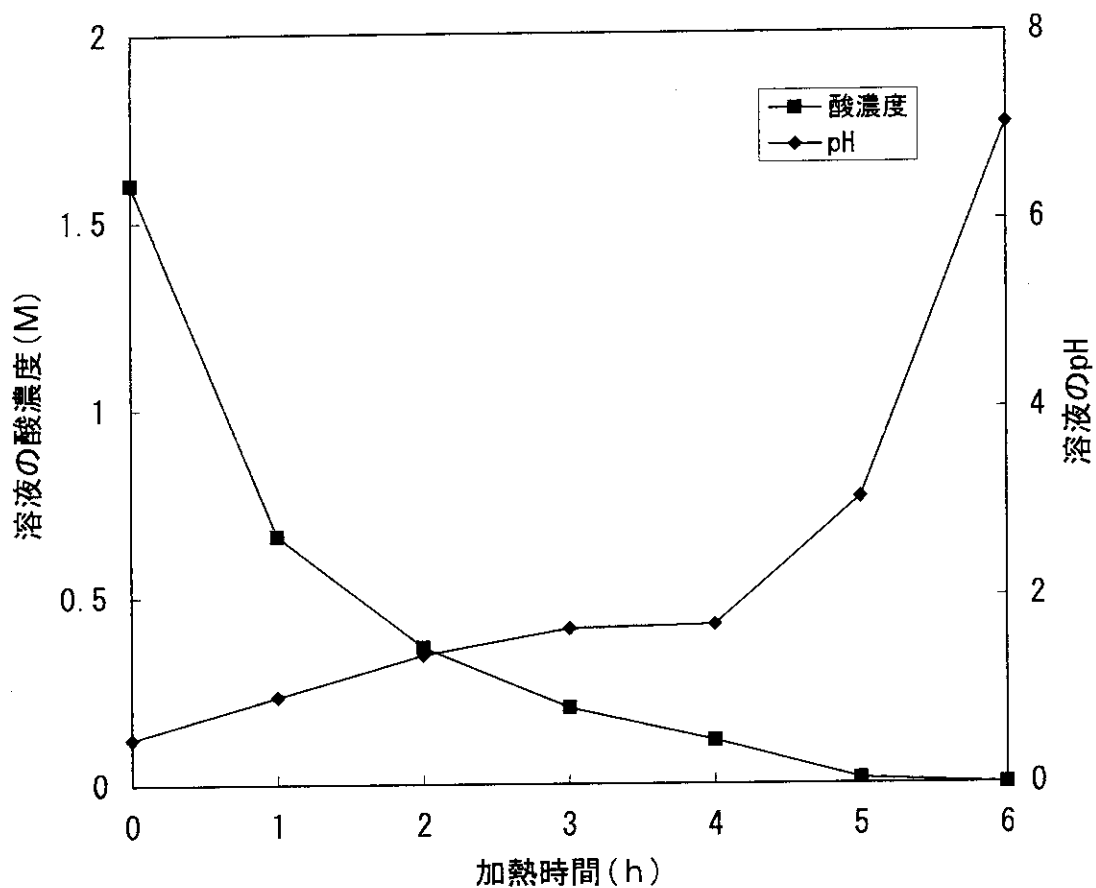


Fig. 7 脱硝時の酸濃度及びpHの変化
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート 45mL
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ホットプレートの出力：目盛り「4」
 平均消費電力：140W

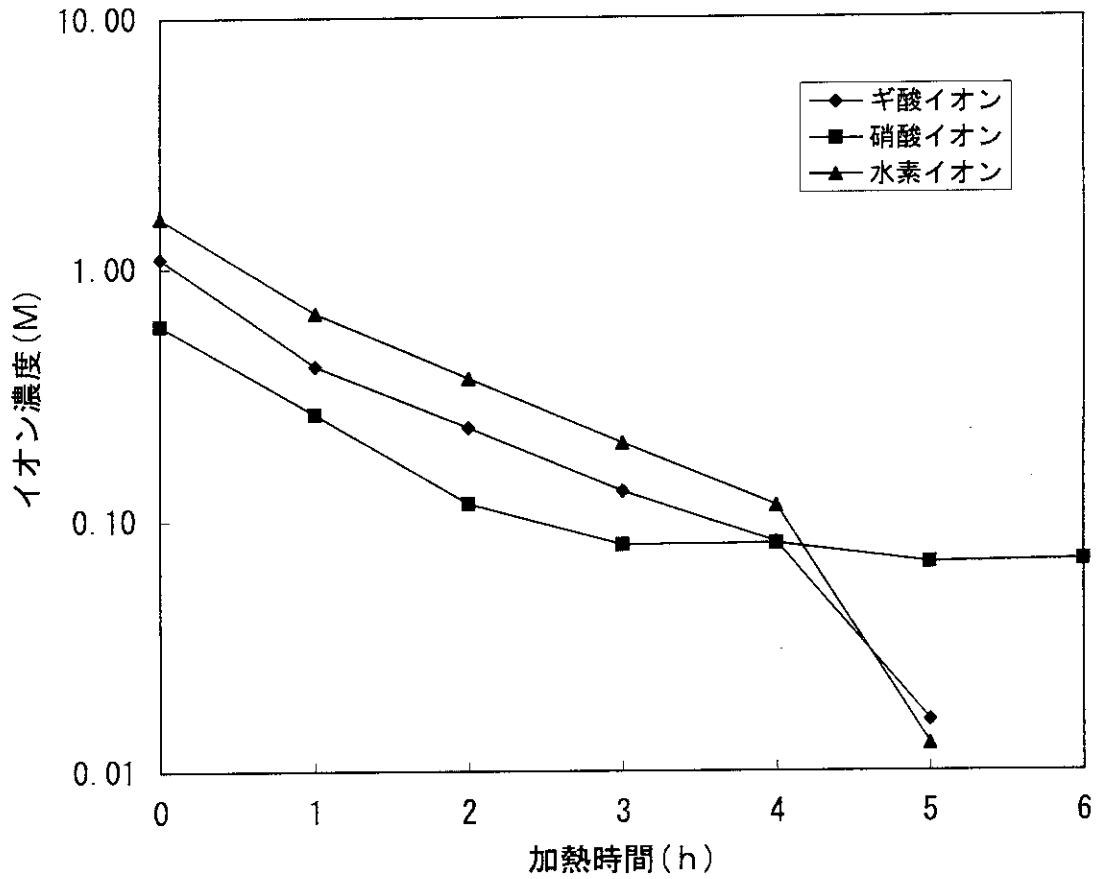


Fig. 8 脱硝時におけるイオン濃度の変化
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート 45mL
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ホットプレート出力：目盛り「4」
 平均消費電力：140W

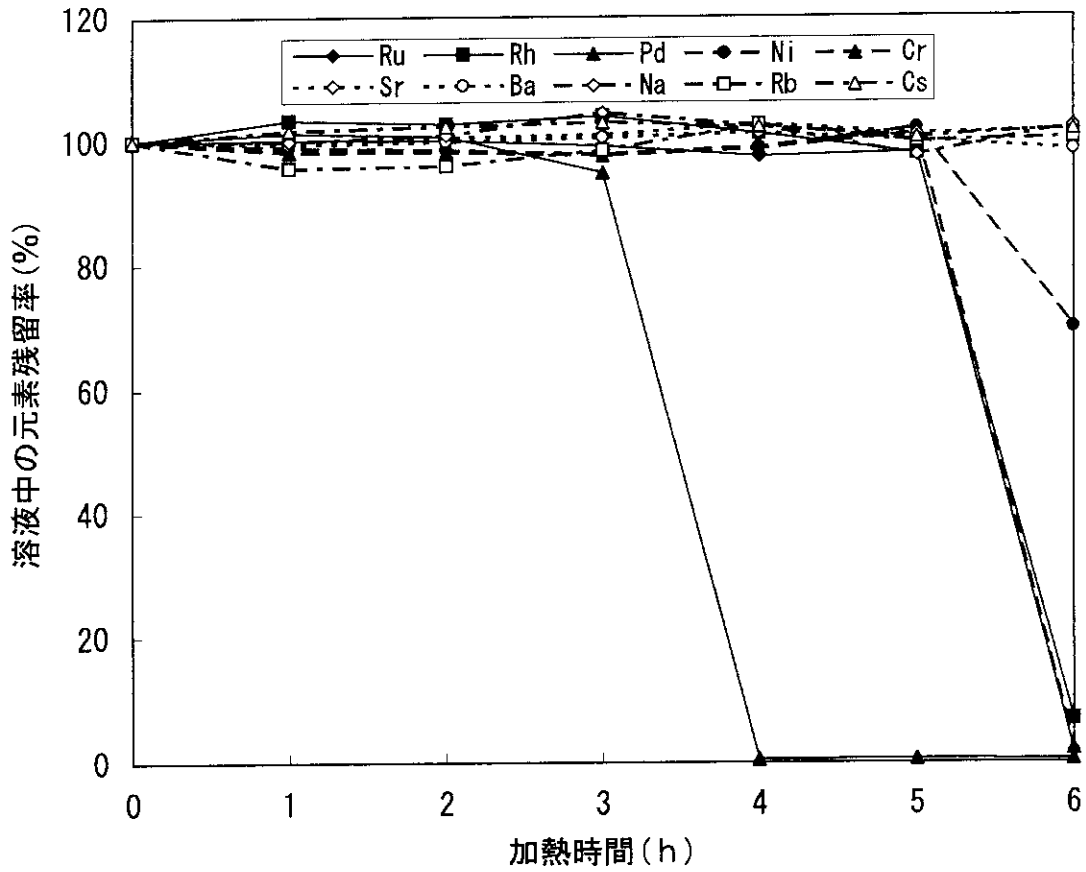


Fig. 9 脱硝時における溶液中の元素残留率(時間変化)
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート 45mL
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ホットプレートの出力:目盛り「4」
 平均消費電力:140W

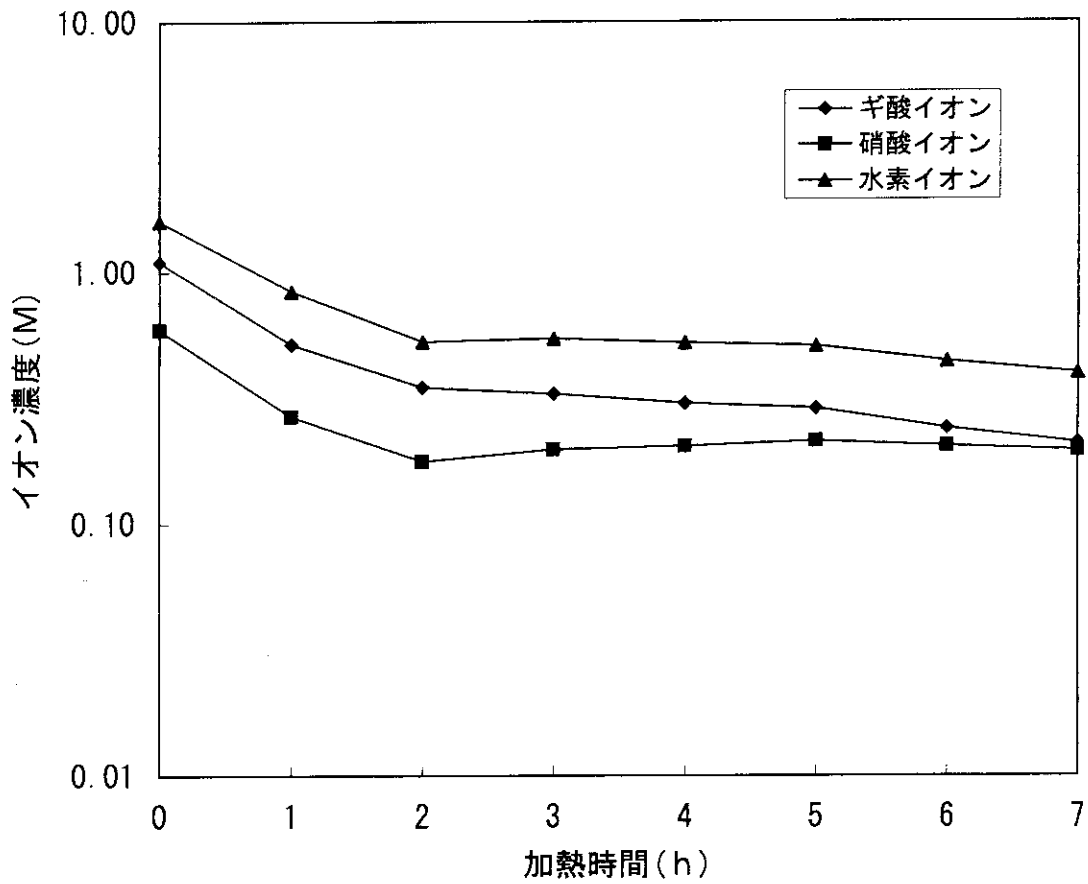


Fig. 10 脱硝時におけるイオン濃度の変化
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート 45mL
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ホットプレート出力：目盛り「10」
 消費電力：400W

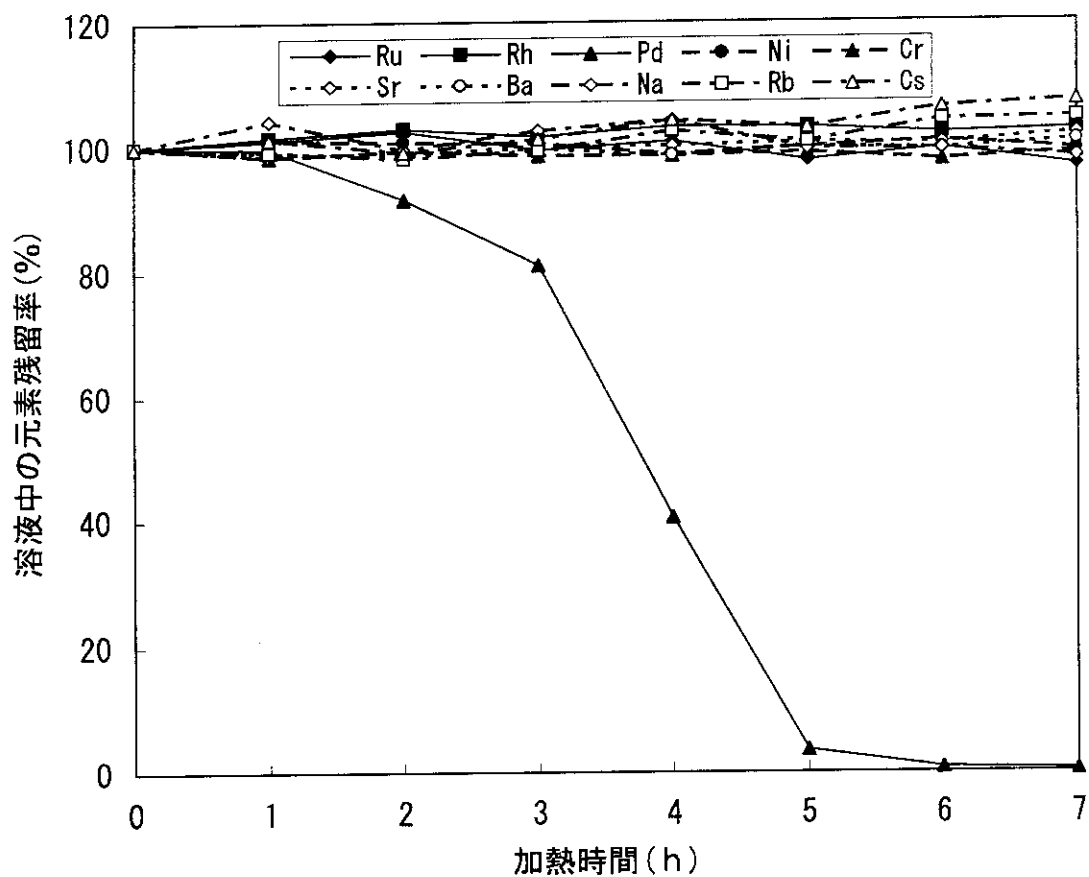


Fig. 11 脱硝時における溶液中の元素残留率(時間変化)
 1/4倍濃度0.5M硝酸模擬ラフィネート 45mL
 $[HCOOH]/[HNO_3]=2.2$
 ホットプレートの出力: 目盛り「10」
 消費電力: 400W

Table 1 高レベル廃液の化学組成及び濃度

成分	濃度 (M)	成分	濃度 (M)	成分	濃度 (M)
H ⁺	2.0	Tc	0.015	Y	0.0084
Fe	0.038	Sr	0.0165	La	0.0147
Cr	0.0091	Ba	0.0207	Ce	0.0330
Ni	0.0060	Cs	0.0371	Pr	0.0137
Al	0.00076	Rb	0.0074	Nd	0.0434
Na	0.076	Zr	0.069	Pm	0.0012
U	0.0076	Ru	0.034	Sm	0.0086
Pu	0.00095	Rh	0.0080	Eu	0.0019
NO ₃	3.0	Pd	0.018	Gd	0.0010
PO ₄	0.0023	Ag	0.00085	Am	0.0012
SiO ₃	0.0076	Cd	0.00085	Cm	0.00025
Mo	0.069	Te	0.0068		

Table 2 本試験で使用了模擬ラフィネートの基本組成、濃度及び試薬

成分	濃度 (mM)	試薬	成分	濃度 (mM)	試薬
H ⁺	500	HNO ₃	Cs	9.28	CsNO ₃
Cr	2.28	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Rb	1.85	RbNO ₃
Ni	1.5	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Ru	8.5	Ru(NO)(NO ₃) ₃
Na	19	NaNO ₃	Rh	2	Rh(NO ₃) ₃
Sr	4.13	Sr(NO ₃) ₂	Pd	4.5	Pd
Ba	5.18	Ba(NO ₃) ₂			

Table 3 脱硝後液の酸濃度 (元素濃度の影響)
 0.5 M硝酸模擬ラフィネート 15mL
 ホットプレートの出力: 目盛り「10」, 消費電力: 400 W

元素濃度	[HCOOH]/[HNO ₃]				
	1. 6	1. 8	2. 0	2. 2	2. 4
1/4 倍	1.1M	0.8M	0.9M	1.0M	1.0M
1 倍	0.9M	0.8M	0.8M	0.9M	0.7M

Table 4 脱硝後液の酸濃度及び pH (硝酸濃度の影響)
 1/4 倍濃度模擬ラフィネート 15mL
 ホットプレートの出力: 目盛り「10」, 消費電力: 400 W

脱硝前硝酸濃度	[HCOOH]/[HNO ₃]				
	1. 6	1. 8	2. 0	2. 2	2. 4
0.5 M	1.1M	0.8M	0.9M	1.0M	1.0M
1.0 M	1.2M	1.1M	1.1M	0.7M	0.6M
2.0 M	1.0M (pH0.6)	0.8M (pH1.0)	0.2M (pH2.8)	0.4M (pH2.4)	1.1M (pH1.8)

Table 5 脱硝後液の酸濃度及び pH (元素濃度及び硝酸濃度の影響)
 模擬ラフィネート 15mL
 ホットプレートの出力: 目盛り「10」, 消費電力: 400 W

元素濃度 及び 脱硝前硝酸濃度	[HCOOH]/[HNO ₃]				
	1. 6	1. 8	2. 0	2. 2	2. 4
1/4倍, 0.5M	1.1M	0.8M	0.9M	1.0M	1.0M
1/2倍, 1.0M	1.1M	0.9M	0.8M	0.7M	- (pH7.7)
1 倍, 2.0M	0.8M (pH0.6)	0.3M (pH1.0)	- (pH9.3)	- (pH9.1)	- (pH8.6)

Table 6 添加した元素の 1/4 倍濃度及び試薬

成分	濃度 (mM)	試薬
Zr	17.25	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$
Mo	17.25	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
Te	1.7	$H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$
Fe	9.5	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

Table 7 脱硝後液の酸濃度及び pH (添加元素の影響)
 1/4 倍濃度 0.5 M 硝酸模擬ラフィネート 15mL
 ホットプレートの出力: 目盛り「10」, 消費電力: 400 W

添加元素及び添加量の 1/4倍濃度に対する比率	[HCOOH]/[HNO ₃]		
	1.8	2.0	2.2
—————	0.8M	0.9M	1.0M
1%Zr+ 1%Mo+ 50%Te	1.0M	1.0M	1.0M
5%Zr+ 5%Mo+ 50%Te	0.1M (pH1.2)	0.1M (pH1.3)	0.1M (pH1.4)
100%Zr+100%Mo+100%Te	0.7M	0.7M	0.7M
—————	1.0M	1.0M	1.2M
1%Mo+ 50%Te	1.0M	1.0M	1.2M
5%Fe+ 5%Mo+ 50%Te	1.0M	0.9M	1.3M

Table 8 脱硝後液の酸濃度及び pH (加熱方法の影響)
1/4 倍濃度 0.5 M 硝酸模擬ラフィネート 15mL

加熱方法	平均消費電力	[HCOOH]/[HNO ₃]
	(W)	2.2
丸底フラスコ/マントヒーター	110	0.2M (pH0.9)
三角フラスコ/ホットプレート(目盛り 3)	110	0.1M (pH1.5)
(目盛り 5)	170	0.4M (pH0.9)
(目盛り10)	400	1.0M (pH0.7)

Table 9 昇温速度、脱硝後液の酸濃度と pH 及び白金族元素の液中残留率 (液量一定)
1/4 倍濃度 0.5 M 硝酸模擬ラフィネート 25mL
[HCOOH]/[HNO₃]=2.2
ホットプレートの出力: 目盛り「2.5」~「6」, 平均消費電力: 100 ~ 200 W

平均消費電力 (W)	40~60℃の昇温速度 (°C/min)	脱硝後液の酸濃度 (N)	脱硝後液の pH	脱硝後液の色	白金族元素の液中残留率 (%)		
					Ru	Rh	Pd
200	15.0	0.26	1.3	茶褐色	100	99	0
170	12.7	0.44	1.1	茶褐色	98	97	0
140	10.6	0.11	1.8	黒色	97	100	0
110	9.5	0.20	1.5	黒色	98	100	0
105	7.8	—	6.6	ほぼ透明	1	0	0
100	6.9	—	6.8	ほぼ透明	4	2	0

Table 10 昇温速度、脱硝後液の酸濃度と pH 及び白金族元素の液中残留率 (出力一定)
 1/4 倍濃度 0.5 M 硝酸模擬ラフィネート 10 ~ 60mL
 $[\text{HCOOH}] / [\text{HNO}_3] = 2.2$
 ホットプレート出力: 目盛り「4」, 平均消費電力: 140 W

液量 (mL)	40~60℃の 昇温速度 (℃/min)	脱硝後液 の酸濃度 (N)	脱硝後液 の pH	脱硝後 液の色	白金族元素の液中残留率 (%)		
					Ru	Rh	Pd
10	16.0	0.84	1.2	茶褐色	98	98	4
15	13.8	0.34	1.3	茶褐色	99	99	0
25	11.1	0.08	2.4	黒色	99	100	0
30	9.8	0.14	1.8	黒色	100	100	0
45	8.0	—	7.0	ほぼ透明	9	1	0
60	6.5	—	8.3	ほぼ透明	9	1	0

Table 11 硝酸イオン濃度の減少が止まってからのギ酸イオンの減少量
 1/4 倍濃度 0.5 M 硝酸模擬ラフィネート 45mL
 $[\text{HCOOH}] / [\text{HNO}_3] = 2.2$

ホットプレート の出力	平均消費 電力 (W)	脱硝後液 の pH	ギ酸イオンの 減少量 (M)
10	400	7.0	0.13
4	140	1.1	0.14