

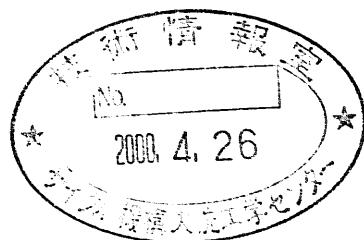
JNC TJ9400 2000-003

2



核燃料リサイクルシステム内の核種移行率に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)



2000年2月

京都大学原子炉実験所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせ下さい。

〒319-1184
茨城県那珂郡東海村村松 4 番地 49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:

Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1184, Japan

JNC TJ9400 2000 - 003

核燃料リサイクルシステム内の核種移行率に関する研究

(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

2000年2月

京都大学原子炉実験所

JNC TJ9400 2000 - 003

2000年2月

核燃料リサイクルシステム内の核種移行率に関する研究
(核燃料サイクル開発機構 研究委託内容報告書)

藤井俊行*、山名 元*

低除染でのリサイクルシステムにおいて設計上不可欠の情報である放射性核種の移行率に関する研究の一環として、放射能は低いがリサイクル燃料の性能への影響が多い元素であるモリブデンとパラジウムの、PUREX、TRUEX 抽出条件下での分配特性を実験的に調べ、その化学的なメカニズムの同定を行った。吸光分光分析を抽出実験と並行することにより、抽出錯体種の同定および抽出メカニズムを検討した。この結果により、モリブデンとパラジウムの PUREX、TRUEX 工程内での抽出移行および分配特性に関する知見を得た。

本報告書は、京都大学原子炉実験所が核燃料サイクル開発機構の委託によって実施した研究の成果に関するものである。

事業団担当部課室：大洗工学センター システム技術開発部 再処理システム Gr.

*京都大学原子炉実験所

February, 2000

Study on the Nuclide Behavior in Nuclear Fuel Recycling System

Toshiyuki Fujii* and Hajimu Yamana*

Abstract

For establishing a recycling system based on low-decontamination, the distribution behaviors of radionuclides in the process are essential information for the design of the system. Molybdenum and palladium are less radioactive fission products, but attention should be paid to them because they are likely to extremely affect the performance of the recycled fuels. In this context, in this study, the extraction behaviors of molybdenum and palladium under conditions of PUREX and TRUEX extraction process were experimentally studied, and their chemical mechanisms were discussed. In conjunction with the extraction experiments, absorption spectrometry was applied to identify the related species and the extraction mechanism. As a result, knowledge for the distribution characteristics of molybdenum and palladium in PUREX and TRUEX process was reinforced.

This work was performed by Research Reactor Institute, Kyoto University under the contract with Japan Nuclear Cycle Development Institute.

JNC Liaison: Reprocessing System Engineering Group, System Engineering Technology Division,
O-arai Engineering Center

* Research Reactor Institute, Kyoto University

目次

1. 緒言	1
2. 実験	2
2-1. モリブデン(VI)の抽出実験	
2-1-1. 放射性トレーサ ^{99}Mo の調製	
2-1-2. モリブデン箔の溶解	
2-1-3. モリブデン原液の定量分析	
2-1-4. 有機相の調製	
2-1-5. 水相の調製	
2-1-6. 溶媒抽出操作	
2-1-7. 分配比測定	
2-2. パラジウム(II)の抽出実験	
2-2-1. 放射性トレーサ ^{109}Pd の調製	
2-2-2. パラジウム原液の調製	
2-2-3. 溶媒抽出操作、分配比測定	
2-3. モリブデン、パラジウムの吸光分析	
3. 結果と考察	6
3-1. モリブデン(VI)抽出実験	
3-2. パラジウム(II)抽出実験	
4. 結語	12
参考文献	13

表 目 次

Table 1. Initial concentrations of Mo, U, Li, Cs, HNO ₃ , TBP and CMPO.	15
Table 2. Initial concentrations of Pd, HNO ₃ , TBP and CMPO.	16
Table 3. Distribution ratios after stirring for 20 minutes or 120 minutes.	17

図目次

Fig. 1. Absorption spectra of peroxomolybdic acid.	18
Fig. 2. Relation between concentration of Mo and absorbance.	19
Fig. 3. Relation between normality and density of HNO_3 .	20
Fig. 4. Absorption spectra of U(IV) in 1 M HNO_3 .	21
Fig. 5. Absorption spectra of Pd in 13.5 M HNO_3 .	22
Fig. 6. Relation between concentration of Pd and absorbance.	23
Fig. 7. Extraction of Mo(VI) from 1.7×10^{-3} M molybdenum solution of various HNO_3 concentration.	24
Fig. 8. Extraction of Mo(VI) by CMPO mixtures with and without TBP.	25
Fig. 9. Balance of Mo amount in two phases between after and before the extraction.	26
Fig. 10. Extraction of Mo(VI) and U(VI) by PUREX solvent.	27
Fig. 11. Absorption spectra of Mo in 0.09 M HNO_3 .	28
Fig. 12. Effects of the copresence of oxalic acid or dysprosium nitrate to the extraction of Mo.	29
Fig. 13. Extraction of Mo(VI) from 3 M HNO_3 solution ($[\text{H}^+] = 2.8$) by using various concentrations of CMPO.	30
Fig. 14. Extraction of Mo and Cs from $\text{HNO}_3\text{-CsNO}_3$ mixtures.	31
Fig. 15. Extraction of Mo(VI) from $\text{HNO}_3\text{-LiNO}_3$ mixtures.	32
Fig. 16. Equilibrium distribution of palladium ion and its nitrate products.	33

Fig. 17. Absorption spectra of Pd in various concentrations of HNO ₃ .	34
Fig. 18. Absorption spectrum of Pd(II).	35
Fig. 19. Extraction of Pd(II) from aqueous HNO ₃ .	36

1. 緒言

核燃料リサイクルプラントの工程における放射性核種の移行挙動（抽出挙動、オフガス移行挙動等）はプラント設計上不可欠の情報であるが、主要な放射性核種については良く調べられているものの、いくつかの FP 元素についてはデータが不十分である。^[1] 特に、放射能が低いがリサイクル燃料の性能への影響が多いいくつかの元素、Mo、Pd、Te 等については、抽出挙動、オフガス移行挙動共にあまり良く調べられておらずその化学的なメカニズムについても良く理解されていない。このことは最近検討されている低除染でのリサイクルシステムにおいて、中性子断面積や金属不純物の観点から製品の制限値に影響を与える。

Mo、Pd、Te に関するデータの蓄積が少ない原因のひとつに、溶液内におけるオキソ錯陰イオンの挙動、酸素架橋による複核錯イオンの生成や複数の原子価状態の存在等の複雑な化学的性質が挙げられる。本研究は、京都大学原子炉実験所の研究用原子炉で製造した放射性トレーサを有効に利用し、現在データの少ない Mo、Pd、Te の PUREX、TRUEX プロセスにおける抽出挙動に関する諸基礎データを収集し、その抽出挙動の化学的メカニズムに関する知見を得ることを目的としている。

本研究では、上記の背景に基づき、PUREX、TRUEX 抽出条件下での Mo および Pd 分配特性の実験的評価とその化学的なメカニズムの同定を行うものである。

2. 実験

2-1. モリブデン(VI) 抽出実験

本研究では、PUREX、TRUEX プロセス条件を模擬したモリブデンの抽出に関して以下のパラメータ依存性を調べる。

- ・ PUREX、TRUEX 溶媒を用いた抽出系における分配特性の硝酸濃度依存性。
- ・ ウラン共存下での PUREX 系における分配特性の硝酸濃度依存性。
- ・ TRUEX 系における分配特性の $[H^+]$ 濃度依存性（硝酸セシウム、硝酸リチウムを用いて水相の硝酸イオン濃度を固定する）。

また、次のような分配特性の変化を調べる。

- ・ TRUEX 系において、シュウ酸を添加し、逆抽出プロセス条件を模擬した際の分配特性の変化。
- ・ TRUEX 系において、硝酸ランタニド（硝酸ジスプロシウム）を添加した際のモリブデン酸イオンとの共抽出による分配特性の変化。

2-1-1. 放射性トレーサ ^{99}Mo の調製

京都大学原子炉実験所研究炉の圧気輸送システム Pn-2（熱中性子束 $\Phi_{th} = 2.34 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ）を用いて、モリブデン箔 100mg（ニラコ社、厚さ 0.05mm、純度 99.95%）を 30 分間中性子照射し、 ^{98}Mo （存在比 24.13%、熱中性子吸収反応断面積 $\sigma = 0.14 \text{ barn}$ ）の (n, γ) 反応により ^{99}Mo （半減期 $T_{1/2} = 66$ 時間）を約 $3 \times 10^6 \text{ Bq}$ 調製した。

2-1-2. モリブデン箔の溶解

中性子照射後のモリブデン箔をフラスコに移して 7.3 M の硝酸を加え、ホットプレート上で約 50°C に保ちながら 8~12 時間かけて溶解した。この溶液を希釈して溶媒抽出の水相を調製した。

金属モリブデンは濃硝酸を用いて溶解すると箔表面に不動態^[2]を形成し溶解しなくなる。また希硝酸を用いると溶解に非常に長い時間を要する。このため様々な濃度の硝酸によるモリブデン箔の溶解を試行し、本研究では 7.3 M HNO₃ を用いた。

モリブデン金属の硝酸による溶解では、Mo は酸化モリブデン MoO₃ を経て^[3]、モリブデン酸イオン MoO₄²⁻となる。しかしながら、溶解の際に液温度が 70°C を越えると白色結晶性の沈殿 H₂MoO₄^[3,4]を生じる。本研究において、白色結晶性の沈殿が目視にて確認された場合には 24 時間静置した後その上澄みを分離して原液とし、水相を調製した。

2-1-3. モリブデン原液の定量分析

原液（貯蔵溶液）に溶存しているモリブデンの定量分析は、過酸化水素を用いた過モリブデン酸イオン MoO₅²⁻の吸光光度分析法により行った。モリブデン溶液に過酸化水素水を加えると、

モリブデンは過モリブデン酸イオンに酸化され、過モリブデン酸は硝酸溶液中で黄色を呈する。検量線を作成するため、上記溶解法により完全に溶解した既知濃度のモリブデン溶液を用いて、モリブデン濃度の異なる 2.7 M 硝酸溶液を調製し、石英セルに 3 mL 分取して、100 μ L の 30% H₂O₂ を加えた上で、吸光スペクトルを紫外可視近赤外分光光度計 (SIMADZU, UV-3100PC) を用いて測定した。その吸光スペクトルを Fig.1 に示す。本実験系でのスペクトル検出下限は波長域で 330 nm 付近であった。過モリブデン酸イオンの吸光ピーク波長域の測定が不可能であるため、本研究では 370 nm における吸光度を用いて検量線を作成し (Fig.2)、原液 (貯蔵溶液) に溶存しているモリブデンの定量分析を行った。

2-1-4. 有機相の調製

Tri-n-butyl phosphate (TBP) を 1 M (30vol%) の濃度で n-dodecane に希釈した溶液 (PUREX 溶媒) を調製し、PUREX プロセス条件を模擬する実験に用いた。Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphin oxide (OphiD[IB]CMPO or CMPO) (純度 95%、Elf Atochem North America, Inc.) と TBP を n-dodecane により、各々 0.2 M、1 M の濃度に希釈した溶液 (TRUEX 溶媒) を調製し、TRUEX プロセス条件を模擬した実験に用いた。比較のため、0.2 M CMPO のみを n-dodecane に溶解した溶液も調製した。モリブデン抽出の CMPO 濃度依存性を研究するために、CMPO 濃度が 0.25 M、0.5 M、0.1 M、0.15 M の溶液を調製した ($[TBP] = 1 \text{ M}$)。CMPO を含む溶液に関しては、0.5 M 炭酸ナトリウム Na₂CO₃ 水溶液で 2 回洗浄し、CMPO 派生の不純物を除去した。調製後、それぞれの比重を測定した。

2-1-5. 水相の調製

抽出に用いる水相は、酸性度等の条件を変えた水相をあらかじめ調製し、これに少量の Mo 原液を加えることで調製した。モリブデン抽出の硝酸濃度依存性を調べるために、0~7 M HNO₃ 溶液を調製した、また H⁺濃度依存性を調べるために、[NO₃]を 3 M に固定して硝酸リチウム LiNO₃ と硝酸 HNO₃ の混合比を変えた溶液、および [NO₃]を 1 M に固定して硝酸セシウム CsNO₃ と硝酸 HNO₃ の混合比を変えた溶液を数種類調製した。CMPO 濃度依存性を調べる実験のために 3 M 硝酸溶液を調製した。水相調製後、水相、有機相の両相を 20 mL ずつバイアル瓶に分取して攪拌し、予備平衡をとった。

抽出実験に際して、水相にモリブデン原液および硝酸ウラニル溶液を添加すると水相の硝酸濃度は変化するため、抽出実験に使用する水相は、添加後の溶液組成が上記の組成になるように適宜調製した。ウラン共存系の実験に関する水相は、天然ウランの硝酸ウラニル溶液を調製し、[U] = 0.25 M になるように調整した。本研究で用いた両相の組成を Table 1 に示す。

2-1-6. 溶媒抽出操作

50 mL 遠沈管に星形スターをに入れ、水相を 15 mL 加えた。ここにモリブデン原液を 100~300 μ L 加えた ($[Mo]_{aq} = 0.00026\text{ M} \sim 0.0017\text{ M}$)。セシウムを用いた系では、キャリヤフリーの $^{137}\text{CsCl}$ (Amersham International plc) 溶液を一度乾固し、純水に溶解したものを少量添加した。ここに予備平衡後の有機相を 15 mL 加え、室温で 20 分間攪拌した。攪拌後、遠心分離器によって 2 相を分離し (1500~2000 rpm、1 分)、マイクロピペットもしくはスポットを用いて両相から数 mL (等量) ずつサンプリングした。

Table 1 の番号 19 と 25 の抽出実験に関してはシュウ酸(COOH_2)₂を添加する実験も行った。サンプリング後平衡状態にある溶液に 0.45 M シュウ酸、0.15 M 硝酸の混合溶液を 700 μ L 加え ($[(\text{COOH})_2]_{aq} \approx 0.025\text{ M}$)、再度抽出操作を行った。

また、Table 1 の番号 30 の抽出実験に関しては硝酸ジスプロシウム $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ を添加する実験も行った。サンプリング後平衡状態にある溶液に 0.025 M 硝酸ジスプロシウム $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 、0.15 M 硝酸の混合溶液を 700 μ L 加え ($[\text{Dy}(\text{NO}_3)_3]_{aq} \approx 0.002\text{ M}$)、再度抽出操作を行った。

2- 1- 7. 分配比測定

サンプリングした両相は秤量した後、ゲルマニウム半導体検出器を用いて γ 線測定を行った。モリブデンについては ^{99}Mo の β^- 壊変に随伴する 740 keV の γ 線を、セシウムに関しては ^{137}Cs の β^- 壊変に随伴する 661.6 keV の γ 線を測定した。分取した水相は水酸化ナトリウム NaOH により中和滴定を行い、水相中の $[\text{H}^+]$ 濃度をもとめた。ウランを用いた系では滴定の際のウランの干渉を避けるため、硫酸アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加してウランをマスキングしてから中和滴定を行った。^[4] リチウム、セシウム、ウランを用いた系の水相は、分取した水相サンプルの比重をもとめた。その他（水相が硝酸とモリブデンのみの系）に関しては、滴定によって得られたプロトン濃度 $[\text{H}^+]$ から、硝酸の規定度と比重の関係^[6] (Fig.3) を用いて比重を計算した。以上よりサンプルの比重を両相の体積に換算し、両相の単位体積あたりの放射能の比から分配比をもとめた。

ウランの分配比に関しては、抽出平衡前の水相中の U 濃度と抽出平衡後の水相中の U 濃度の差を有機相中の U 濃度として分配比をもとめた。水相中のウラン濃度の分析は、水相を 1 M 硝酸溶液に調製した後に 414 nm の吸光度により吸光光度法により行った、検量線を作るためには、まず粉末状の二酸化ウラン UO_2 を硝酸で溶解し、 $[\text{U(VI)}] = 0.01\text{ M}$ および 0.005 M の 1 M 硝酸溶液を調製し、標準溶液とした。この溶液の 414 nm の波長におけるモル吸光係数 $(\text{cm M})^{-1}$ を求めた。標準試料の吸光スペクトルを Fig.4 に示す。

2-2- パラジウム(II)抽出実験

2-2- 1. 放射性トレーサー ^{109}Pd の調製

京都大学原子炉実験所研究炉の圧気輸送システム Pn-2 を用いて、パラジウム箔 10mg (ニラコ社、厚さ 0.05mm、純度 99.95%) を 30 分間中性子照射し、 ^{108}Pd (存在比 26.5%、熱中性子反

応断面積 $\sigma = 7 \text{ barn}$ の (n, γ) 反応により ^{109}Pd (半減期 $T_{1/2} = 13.43$ 時間) を約 $7 \times 10^7 \text{ Bq}$ 調製した。

2-2-2. パラジウム原液の調製

中性子照射後のパラジウム箔をバイアル瓶に移して 13.5 M の濃硝酸を加え、ホットプレート上で環流しながら溶解した。約 12 時間後に溶液とパラジウム箔を分離し、この溶液を希釀して溶媒抽出の水相を調製した。

原液(貯蔵溶液)に溶存しているパラジウムの定量分析は、濃硝酸溶液中のパラジウムの 435 nm での吸収により吸光光度分析法により行った。検量線を作成するために上記溶解法により完全に溶解した既知濃度のパラジウム溶液を用いてパラジウム濃度の異なる 13.5 M 濃硝酸溶液を調製し、石英セルに分取して吸光度を測定した。得られた検量線を Fig.6 に示す。

2-2-3. 溶媒抽出操作、分配比測定

モリブデンの抽出実験同様、両相を調製して予備平衡をとった後、溶媒抽出操作を行った。両相の初期組成を Table 2 に示す。抽出操作、分配比測定はモリブデンを同様であり、2-1-7 節を参照されたい。 γ 線測定では ^{109}Pd の β -壊変に随伴する 88 keV の γ 線を測定した。

2-3. モリブデン(VI)、パラジウム(II)の吸光分析

水相中のモリブデンのスペシエーションを行うために、低硝酸濃度のモリブデン溶液を調製し、 250 nm 付近の低波長領域における吸光スペクトルを観測した。これは硝酸の吸光による干渉を避けるためである。また、スペクトルの経時変化の観測を試みた。水相中のパラジウムのスペシエーションを行うために、 $300\sim700 \text{ nm}$ の吸光スペクトルと、硝酸濃度の相関を調べた。吸光分光分析は、スリット幅 2 nm 、サンプリングピッチ 0.5 nm で行った。

3. 結果と考察

3-1. モリブデン(VI)抽出実験

Table 1 の抽出番号 1~12 の結果を Fig. 7 に示す。この図から、CMPO-TBP 混合溶媒 (TRUEX 溶媒) は CMPO を用いない PUREX 溶媒よりもモリブデンの抽出に関する抽出性が高いことがわかる。TRUEX 溶媒における TBP の役割^[7,8]は、溶媒の極性を高め、かつ CMPO が形成する錯体に溶媒和する事により錯体を有機相内に保持し第 3 相形成を抑制する、ということである。TBP を加えずに CMPO のみを n-dodecane に溶解した系の実験結果 (抽出番号 13, 14) を Fig. 8 に、そのマスバランスを Fig. 9 に、分配比と攪拌時間に関するデータを Table 3 に示す。TBP を用いない抽出系では、目視によって第 3 相を確認した。このことは Fig. 9 に示したマスバランスからも確認できる。TRUEX 溶媒を用いた系でのモリブデンのマスバランスは 95% 保たれていることに対して、TBP を用いない CMPO のみの抽出系では 40% 以上が第 3 相に凝集していることがわかる。なお Table 3 より、抽出平衡到達時間は 20 分以内であり、かつ第 3 相も 20 分以内に形成されて形成後は変質していないことがわかる。Fig. 8 から、TBP の添加により Mo 抽出錯体の有機相への溶解度が向上していることおよび、低硝酸濃度領域よりも高硝酸濃度領域でその効能が確認できることがわかる。

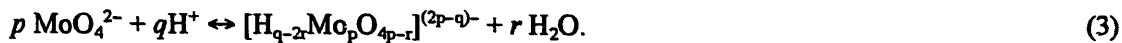
Fig. 10 にウラン共存系での PUREX 溶媒によるモリブデンの抽出結果を示す。ウラン非共存系でのモリブデンの抽出結果も参考のため再プロットしている。図より、ウラン共存系におけるモリブデン分配比は明らかに低硝酸濃度領域で大きくなっているものの、高硝酸濃度領域において、ウラン共存系のモリブデン分配比がウラン非共存系のものよりも小さい。高硝酸濃度領域でのモリブデンの分配比の低下は、ウランの抽出による TBP の消費の結果として理解でき、この領域ではモリブデンとウランの間には共抽出のメカニズムが存在しないことがわかる。一方、ウラン共存系の低硝酸濃度領域においては TBP が消費されているにもかかわらず、モリブデン分配比は、ウラン非共存系のものよりも大きくなっている。このことは低硝酸濃度領域においてはモリブデンがウランと共に抽出されている可能性を示唆する。すなわち低硝酸濃度領域においてのみウラニルイオンとモリブデンの陰イオン種との会合による共抽出が起こっていると考えられる。そこで陰イオンであるモリブデン酸の挙動について考察する。

4面体対称のイオンであるモリブデン酸イオン MoO_4^{2-} は $\text{pH} = 7$ を超えるアルカリ性の溶液中で安定に存在していることはよく知られている。この溶液に酸が加えられていくと、モリブデン酸イオンにプロトンが付加し、 HMnO_4^- 、 H_2MoO_4^- という化学種が生成する。



さらに酸性の雰囲気では、モリブデン酸イオンは重合して重合種をつくる。その一般的な式は

次のように表される。



この式より、イソポリモリブデン酸の化学種はモリブデン濃度に対するプロトン濃度比 $Z = [\text{H}^+]/[\text{Mo}]$ と関連づけて研究されている。イソポリモリブデン酸の反応の代表例を挙げる。



このモリブデン酸の 7 重合種は $Z = [\text{H}^+]/[\text{Mo}]$ が 1.5 (実験系は比較的希薄なモリブデン酸溶液を用いるので、pH = 3 程度) より小さい領域で存在していることが報告されており、イソポリモリブデン酸の化学は、電位差測定が比較的易しい pH = 3~7 の領域、すなわち 7 重合種までが好まれて研究されている。^[9-18]

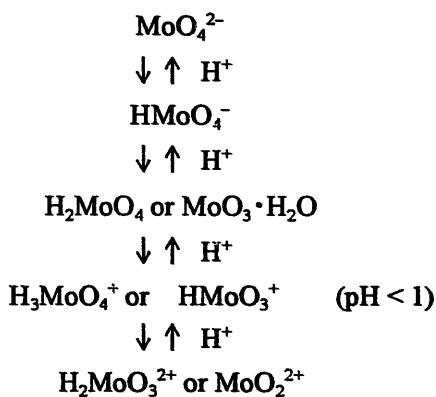
さらに酸性度が増すと 8 重合種が生成する。^[9,12,13,15,17,18]



さらに酸性度が増し、pH が 1 以下もしくは Z が 2 以上になるとイソポリモリブデン酸は解離し、陽イオン種が生成する。陽イオン種としては、モリブデニルイオン MoO_2^{2+} をはじめとし、 HMnO_3^+ 、 H_3MoO_4^+ 、 $\text{H}_2\text{MoO}_3^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_6^{2+}$ 、 $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ や $\text{HMn}_2\text{O}_6^{2+}$ 等、研究グループによって同定される陽イオン種は異なっている。^[10,12,19-28] モリブデン陽イオン種の吸光スペクトルについては 246 nm に吸光ピークがある^[9]と報告されているため、本研究においても $[\text{Mo}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$ 、 $[\text{HNO}_3] = 0.09 \text{ M}$ の溶液を調製し、吸光分光分析を行った。その結果を Fig. 11 に示す。図から明らかに、本研究の硝酸濃度領域では最も酸濃度の希薄な系においても、モリブデン陽イオン種が溶存していることがわかる。イソポリモリブデン酸はプロトン濃度 $[\text{H}^+] = 8 \text{ M}$ 以下では完全に解離していない^[9]という報告（過塩素酸系）もあるが、 $\log D$ が 0~1 と高い抽出性を示していることから、抽出剤の存在によってイソポリモリブデン酸の大半は解離し、陽イオン種の CMPO 錯体種が系内において支配的であると考えられる。Fig. 12 にシュウ酸および硝酸ジスプロシウムを添加した系の分配比を示す。シュウ酸の添加によりモリブデンの分配比が著しく低下することから、水相中のモリブデンの多くはモリブデン陽イオン種として溶存していると考えられる。シュウ酸とモリブデンとの錯生成反応を用いて分配比を下げる手法は、低酸性領域において有効な手法である。しかしながら Fig. 12 において、シュウ酸添加による分配比の減少率は高硝酸濃度領域で大きい。このことはすなわち、プロトン濃度が増すにつれてイソポリモリブデン酸が解離してモリブデン陽イオン種が多く生成していることを示唆する。TRUEX 溶媒はランタニド元素の抽出に

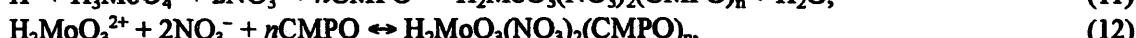
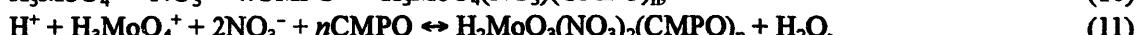
優れ、Fig. 10 で示したウラン共存系の結果と同様、ラントニド共存系の抽出実験ではモリブデン酸がカウンターアニオンとして抽出される可能性がある。Dy(NO₃)₃を添加した系の抽出実験([H⁺] = 1 M の硝酸濃度領域)において、モリブデンの分配比は若干増した程度にとどまった。この結果と Fig. 10 のウラン共存・非共存系のモリブデン分配比の比較、および、Fig. 7 において[H⁺] = 3 M 付近を超えると分配比の増加率が増すことから、1~3 M 硝酸濃度領域においてイソポリモリブデン酸はほぼ全量解離していると考えられる。

[Mo] = 10⁻⁴ M 未満の希薄な溶液に関してはプロトン濃度が増してもポリモリブデン酸の生成反応を経由せずに陽イオン種になる^[22]という報告がある。酸性溶液内でのモリブデン陽イオン種の相関を理解するために、ポリモリブデン酸を経由しない反応系を次のように考えてみる。



モリブデン陽イオン種は、[Mo] = 5×10⁻³ 以上の濃度になると陽イオン 2 量体種を生成する^[9,22]と報告されているが、本研究のモリブデン濃度領域は[Mo] = 1.7×10⁻³ 以下であるので、陽イオン 2 量体種の存在は考慮しない。本研究においては式(5)のイソポリモリブデン酸とモリブデン陽イオン種間の平衡反応および上述の平衡反応を議論する必要がある。いずれの反応を議論するにあたっても、Fig. 11 の吸光スペクトルの経時変化がないことから、水相中のモリブデン化学種間の平衡は短時間で達成されている^[13]ことがわかる。

高硝酸濃度領域で、水相にはモリブデン陽イオン種のみが溶存しているとすると TRUEX 溶媒による抽出機構は次のようになる。



なお(8)(11)式はモリブデン陽イオン種のプロトン付加を考慮した式である。

Fig. 13 に 3 M 硝酸溶液からのモリブデン抽出挙動の CMPO 濃度依存性を示した。図における傾きから平衡反応式(7)~(12)において反応に寄与する CMPO は $n = 2$ であることがわかる。次に硝酸イオン濃度を $[NO_3^-] = 1 \text{ M}$ に固定した、セシウム共存系の抽出実験結果を Fig. 14 に示す。TRUEX プロセスにおいて、セシウムの抽出率が非常に低いことは広く知られており^[7,8]、本研究結果はその事実の裏付けとなっている。またセシウムの分配比が非常に小さいことから、この実験系ではモリブデン酸イオンの共抽出を考慮する必要はない。Fig. 14 におけるモリブデン分配比の傾きは低酸性側ではほぼ 1 であるがプロトン濃度が増すにつれ、1 より小さくなっていく。このことから上述(8)(11)式で表された平衡反応がプロトン濃度が増すにつれ、(9)(12)式で表された平衡反応に移行してゆく様子がうかがえる。(硝酸イオン濃度を $[NO_3^-] = 3 \text{ M}$ に固定した、リチウム共存系の抽出実験(Fig. 15)では、同じ傾向はみられなかった)。Fig.14 で得られた知見をふまえて再度 Fig. 7 を検討する。図において、 $[H^+] = 1$ を超える高硝酸濃度領域ではプロトン濃度の増加と共にモリブデン分配比の傾きが 1 から 2 へと増してゆく。Fig. 7 の図横軸はプロトン濃度であると同時に、硝酸イオン濃度である。従って式(7)(10)で表される平衡反応が、式(9)(12)で表される平衡反応に移行していることがわかる。以上から、モリブデンの TRUEX 溶媒による抽出平衡は、硝酸濃度が増すにつれ、平衡反応式(7)→(8)→(9)もしくは(10)→(11)→(12)の反応へと移行していくことがわかる。ところで、(7)式と(10)式、(8)式と(11)式もしくは(9)式と(12)式の違いは、水和しているか否かである。TRUEX 溶媒によるモリブデンの抽出については、脱水和陽イオン種 MoO_2^{2+} の抽出が指摘されている。^[20]

以上より、本研究の水相中で起こっている平衡反応を脱水和種について記す。



TRUEX 溶媒によるモリブデンの抽出平衡反応式は、 $[H^+] = 1$ を超える高硝酸濃度領域では、



であり、さらに高い硝酸濃度領域では、



であることが推測される。また、ウラニルイオン UO_2^{2+} が共存している場合には、低酸性領域においてモリブデン酸イオン MoO_4^{2-} とウラニルイオンとの共抽出が起こると考えられる。工学的見

地からは、モリブデン陽イオン種の抽出、およびモリブデン陰イオン種と他陽イオン核種との共抽出の両抽出反応系を充分理解した上で、モリブデン除去システムを設計する必要があると考えられる。

本研究で最も硝酸濃度の高い $[HNO_3]_{init} = 7\text{ M}$ の結果について、系内で(9)式の平衡反応のみが起こっているとして、見かけの抽出平衡定数、 K_{ex} を示す。

$$K_{ex} = \frac{[\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{CMPO})_2]}{[\text{MoO}_2^{2+}][\text{NO}_3^-]^2[\text{CMPO}]^2} = \frac{D}{[\text{NO}_3^-]^2[\text{CMPO}]^2} = 8.9. \quad (16)$$

3-2. パラジウム(II)抽出実験

パラジウム(II)の形成する錯体は、平面上に 4 配位したものである^[29]ということは、よく知られたことである。硝酸溶液に溶存している、パラジウムに硝酸イオンが配位した錯体についても詳しく研究されており、それぞれの錯体とパラジウムイオン Pd^{2+} 間での平衡反応における安定度定数が報告されている。^[30]



上記の安定度定数を用いて、本実験系の硝酸濃度範囲におけるそれぞれの溶存種の存在割合を計算し Fig. 16 に図示した。この図から高硝酸濃度領域ではパラジウムは陰イオン種として溶存していることがわかり、PUREX、TRUEX プロセス共にこの領域では分配比が小さいであろうと予想される。パラジウムが溶存している硝酸溶液の吸光スペクトルを Fig. 17 に示す。(Pd^{2+} および $PdNO_3^+$ の吸光スペクトルは低波長領域でも確認できる。参考のために、低硝酸濃度の溶液での吸光スペクトルも Fig. 18 に示す)。Fig. 17 より吸光スペクトルは明らかなケミカルシフトを示していることがわかる。本研究から得たケミカルシフトは、硝酸濃度が増すにつれて溶存錯体が陰イオン錯体種に変化していくという Fig. 16 の裏付けとなっている。

PUREX 溶媒、TRUEX 溶媒を用いたパラジウム抽出実験の結果を Fig. 19 に示す。実験結果から、PUREX 溶媒、TRUEX 溶媒共にパラジウムの抽出能が高く、TRUEX プロセスにおいて、TBP がパラジウムに配位している可能性があることを示唆している。また TRUEX 溶媒の方が PUREX 溶媒よりもパラジウム抽出性が高く、高硝酸濃度領域において TRUEX 溶媒系は分配比が下がりにくいという TRUEX 溶媒特有の性質が顕著にわかる。両溶媒系ともに $[H^+] = 0.5 \sim 1 \text{ M}$ の硝酸濃度領域で分配比が最も高くなり、それよりもプロトン濃度が増していくと分配比が下がっていくことは明らかであるが、これは Fig. 16 から予想されたとおり、パラジウム陰イオン種である $Pd(NO_3)_3^-$ の生成によるものである。Fig. 19 において、シュウ酸を添加することにより、TRUEX 溶媒系でのパラジウム分配比が大幅に下がるが、このことも Fig. 16 からパラジウム陽イオン種 Pd^{2+} および $PdNO_3^+$ とシュウ酸イオンが錯体を生成したためであることは明白である。

PUREX、TRUEX 溶媒を用いたパラジウムの抽出に関して、高硝酸濃度領域ではその分配比は小さくなるとしながらも、除去を目的とする工学的見地からすれば得られた分配比は大きい。パラジウムは 2 倍の陽イオンでありながら、配位子の立体配置に関する干渉が原因であろうが、低硝酸濃度領域においてもシュウ酸添加による分配比の低減化はあまり望めない。以上の結果をふまえた上でパラジウム除去システムの設計が望まれる。

4. 結語

PUREX、TRUEX プロセス条件を模擬した抽出条件下でのモリブデンおよびパラジウム分配特性の実験的評価とその化学的なメカニズムの同定を行った。

モリブデン(VI)の抽出実験から得た知見は以下である。

- $[H^+] = 1$ を超える高硝酸濃度領域ではモリブデン陽イオン種が抽出されているが、低硝酸濃度領域ではモリブデン酸もしくはイソポリモリブデン酸が抽出に寄与している可能性がある。
- TRUEX プロセス条件を模擬した抽出では、2 分子の CMPO がモリブデンに配位している。
- 高硝酸濃度領域において、モリブデン陽イオン種はプロトン付加および脱水反応を経て抽出されている。

以上から、TRUEX 溶媒を用いたモリブデンの抽出平衡反応は、 $[H^+] = 1$ を超える高硝酸濃度領域では、



もしくは、



であり、さらに高い硝酸濃度領域では、



もしくは、



である。

パラジウム(II)の抽出実験から得た知見は以下である。

- PUREX、TRUEX 溶媒を用いたパラジウムの分配挙動は、水相に溶存しているパラジウム錯体種、 $PdNO_3^+$ 、 $Pd(NO_3)_2$ の存在率が大きい $[H^+] = 0.5 \sim 1 M$ の硝酸濃度領域で分配比が最も高くなり、さらに硝酸濃度が増すと $Pd(NO_3)_3^-$ の存在率が増すために分配比が低下することを、抽出実験と水相の吸光光度分析から明らかにした。

参考文献

- [1] 核燃料サイクル開発機構 委託研究成果報告書、JNC TJ8400 99-002.
- [2] 岩波 理化学事典 第4版、久保亮五他編、岩波書店 (1993).
- [3] 定性分析化学 中巻、高木誠治、南江堂 (1980).
- [4] Robert C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61st ed., CRC press, Boca Raton, Florida (1981).
- [5] Personal discussion with Mr. M. Ito, Analytical Chemistry Laboratory, Japan Atomic Energy Research Institute, Japan.
- [6] 分析化学データブック、日本分析化学界編、丸善 (1979).
- [7] G. F. Vandegrift *et al.*, Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solutions by the TRUEX Solvent Extraction Process--Preliminary Development Studies, Report ANL-84-45, Argonne National Laboratory, South Cass, Illinois, 1984.
- [8] W. W. Schulz and E. P. Horwitz, Sep. Sci. Technol., 23, 1191 (1988).
- [9] E. Pungor and A. Halász., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1187 (1969).
- [10] Y. Sasaki and L. G. Sillén, Ark. Kemi, 29, 253 (1967).
- [11] Y. Sasaki *et al.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 93 (1959).
- [12] E. R. Braithwait and J. Haber, Molybdenum: An Outline of Its Chemistry and Uses, Elsevier, Amsterdam (1994).
- [13] K. -H. Tytko and O. Glemser, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 19, 239 (1976).
- [14] K. Murata and S. Ikeda, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 267 (1970).
- [15] K. Murata and S. Ikeda, Spectrochimica Acta., 39A, 787 (1983).
- [16] G. Johansson *et al.*, Acta Chem. Scand., A33, 305 (1979).
- [17] J. Aveston *et al.*, Inorg. Chem., 3, 735 (1964).
- [18] J. Cruywagen and J. B. B. Heyns, Inorg. Chem., 26, 2569 (1987).
- [19] I. L. Jenkins and A. G. Wain, J. Appl. Chem., 13, 561 (1963).
- [20] O. A. Sinegribova, Radiochemistry, 37, 405 (1995).
- [21] G. Bernhard, J. Radioanal. Nucl. Chem., 177, 321 (1994).
- [22] M. Ejaz *et al.*, Appl. Radiat. Isot., 39, 71 (1988).
- [23] J. F. Ojo *et al.*, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 9, 500 (1975).
- [24] J. Berclová *et al.*, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 909 (1973).
- [25] G. Schwarzenbach and J. Meier, J. Inorg. Nucl. Chem., 8, 302 (1958).
- [26] M. L. Freedman, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 575 (1963).
- [27] P. Souchay, Pure Appl. Chem., 6, 61 (1963).
- [28] J. J. Cruywagen and H. A. C. McKay, J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 255 (1969).

- [29] A. E. Martell and R. D. Hancock, **Metal Complexes in Aqueous Solutions**, Plenum Press, New York and London (1996).
- [30] S. A. El-Reefy *et al.*, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **158**, 303 (1992).

Table 1. Initial concentrations of Mo, U, Li, Cs, HNO₃, TBP and CMPO.

Extraction run number	Aqueous phase					Organic phase	
	[Mo] /M	[U(NO ₃) ₂] /M	[LiNO ₃] /M	[CsNO ₃] /M	[HNO ₃] /M	[TBP] /M	[CMPO] /M
1	1.7x10 ⁻³	0	0	0	0.14	1	0.2
2	1.7x10 ⁻³	0	0	0	0.5	1	0.2
3	1.7x10 ⁻³	0	0	0	1	1	0.2
4	1.7x10 ⁻³	0	0	0	2	1	0.2
5	1.7x10 ⁻³	0	0	0	3	1	0.2
6	1.7x10 ⁻³	0	0	0	4	1	0.2
7	1.7x10 ⁻³	0	0	0	5	1	0.2
8	1.7x10 ⁻³	0	0	0	6	1	0.2
9	1.7x10 ⁻³	0	0	0	7	1	0.2
10	1.7x10 ⁻³	0	0	0	0.14	1	0
11	1.7x10 ⁻³	0	0	0	3	1	0
12	1.7x10 ⁻³	0	0	0	7	1	0
13	1.7x10 ⁻³	0	0	0	0.14	0	0.2
14	1.7x10 ⁻³	0	0	0	3	0	0.2
15	1.7x10 ⁻³	0.25	0	0	0.14	1	0
16	1.7x10 ⁻³	0.25	0	0	0.5	1	0
17	1.7x10 ⁻³	0.25	0	0	1	1	0
18	1.7x10 ⁻³	0.25	0	0	3	1	0
19	5.5x10 ⁻⁴	0	0	0	3	1	0.025
20	5.5x10 ⁻⁴	0	0	0	3	1	0.05
21	5.5x10 ⁻⁴	0	0	0	3	1	0.1
23	5.5x10 ⁻⁴	0	0	0	3	1	0.15
24	5.5x10 ⁻⁴	0	0	0	3	1	0.2
25	5.5x10 ⁻⁴	0	0	0	0.1	1	0.2
26	5.5x10 ⁻⁴	0	0.9	0	2.1	1	0.2
27	5.5x10 ⁻⁴	0	2	0	1	1	0.2
28	5.5x10 ⁻⁴	0	2.5	0	0.5	1	0.2
29	5.5x10 ⁻⁴	0	2.9	0	0.1	1	0.2
30	2.6x10 ⁻⁴	0	0	0	1	1	0.2
31	2.6x10 ⁻⁴	0	0	0.29	0.71	1	0.2
32	2.6x10 ⁻⁴	0	0	0.61	0.39	1	0.2
33	2.6x10 ⁻⁴	0	0	0.77	0.23	1	0.2
34	2.6x10 ⁻⁴	0	0	0.9	0.1	1	0.2

Table 2. Initial concentrations of Pd, HNO₃, TBP and CMPO.

Extraction run number	Aqueous phase		Organic phase	
	[Pd] /M	[HNO ₃] /M	[TBP] /M	[CMPO] /M
1	1x10 ⁻⁵	0.14	1	0.2
2	1x10 ⁻⁵	0.5	1	0.2
3	1x10 ⁻⁵	1	1	0.2
4	1x10 ⁻⁵	2	1	0.2
5	1x10 ⁻⁵	3	1	0.2
6	1x10 ⁻⁵	4	1	0.2
7	1x10 ⁻⁵	5.5	1	0.2
8	1x10 ⁻⁵	7	1	0.2
9	1x10 ⁻⁵	0.14	1	0
10	1x10 ⁻⁵	0.5	1	0
11	1x10 ⁻⁵	1	1	0
12	1x10 ⁻⁵	2	1	0
13	1x10 ⁻⁵	3	1	0
14	1x10 ⁻⁵	4	1	0
15	1x10 ⁻⁵	5.5	1	0
16	1x10 ⁻⁵	7	1	0

Table 3. Distribution ratios after stirring for 20 minutes or 120 minutes.

	20 min. stirring	120 min. stirring
CMPO+TBP system $([\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 0.14 \text{ M})$	1.2	1.7
CMPO system $([\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 0.14 \text{ M})$	2.5	2.4
CMPO system $([\text{HNO}_3]_{\text{init}} = 3 \text{ M})$	0.12	0.14

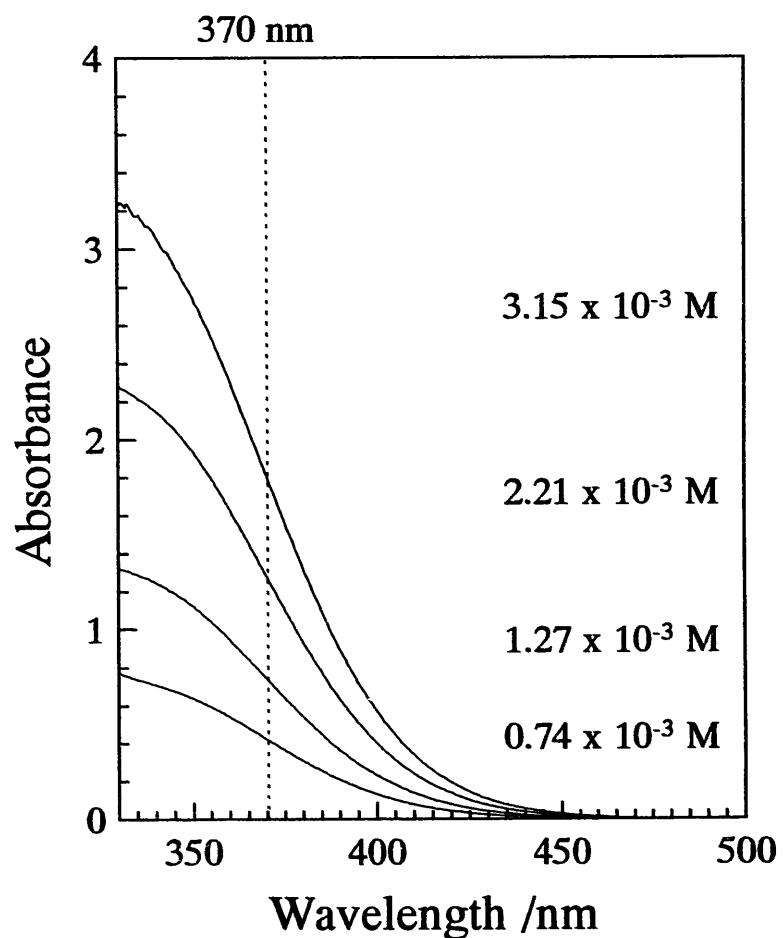


Fig. 1. Absorption spectra of peroxomolybdic acid.

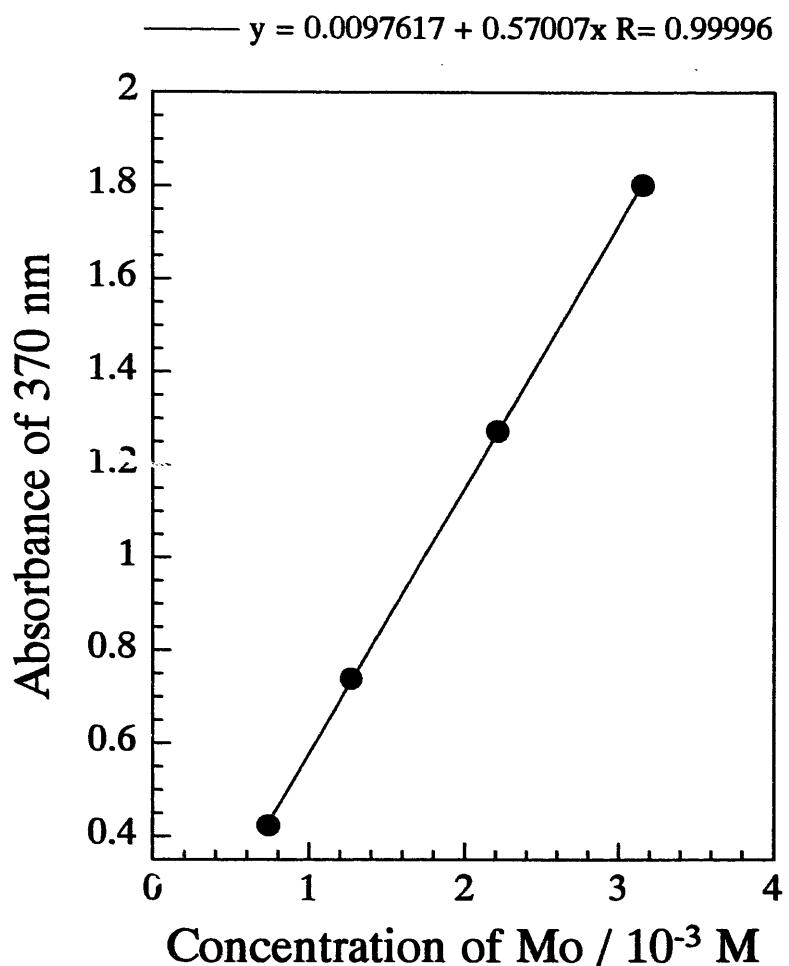


Fig. 2. Relation between concentration of Mo and absorbance.

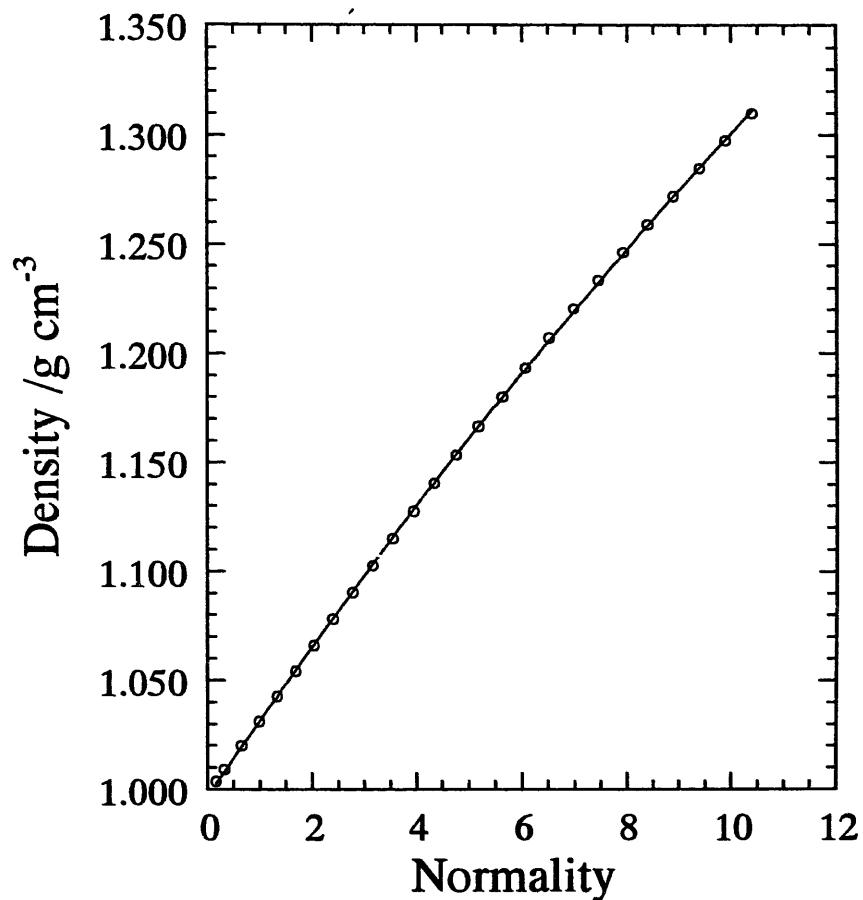


Fig. 3. Relation between normality and density of HNO_3 .

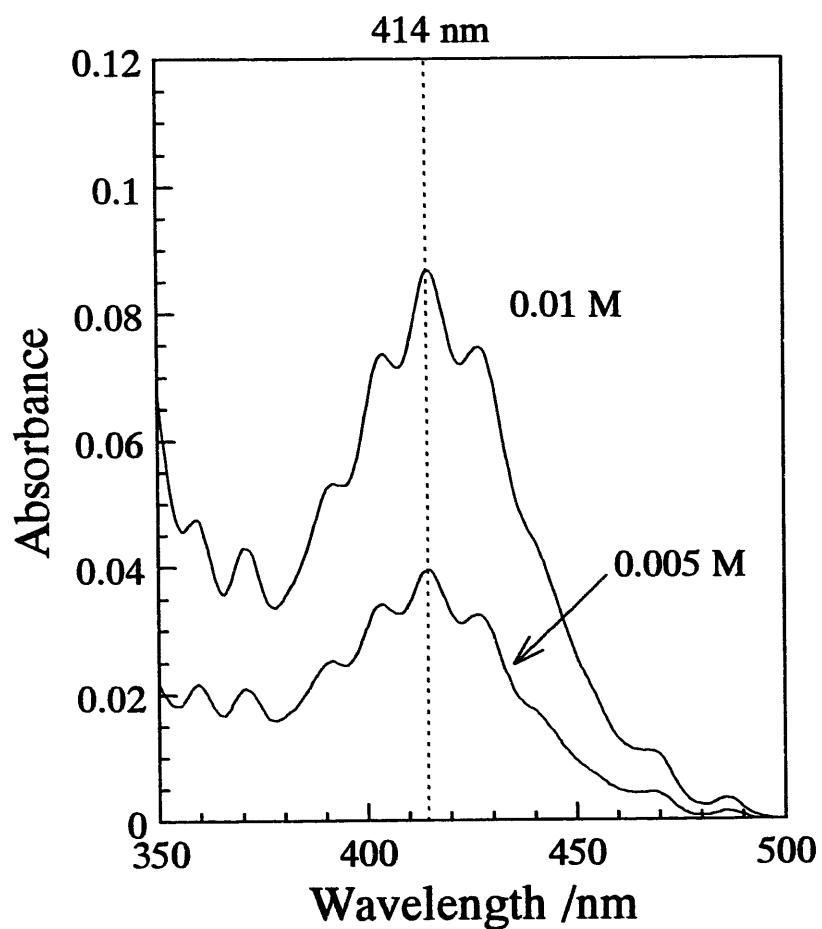
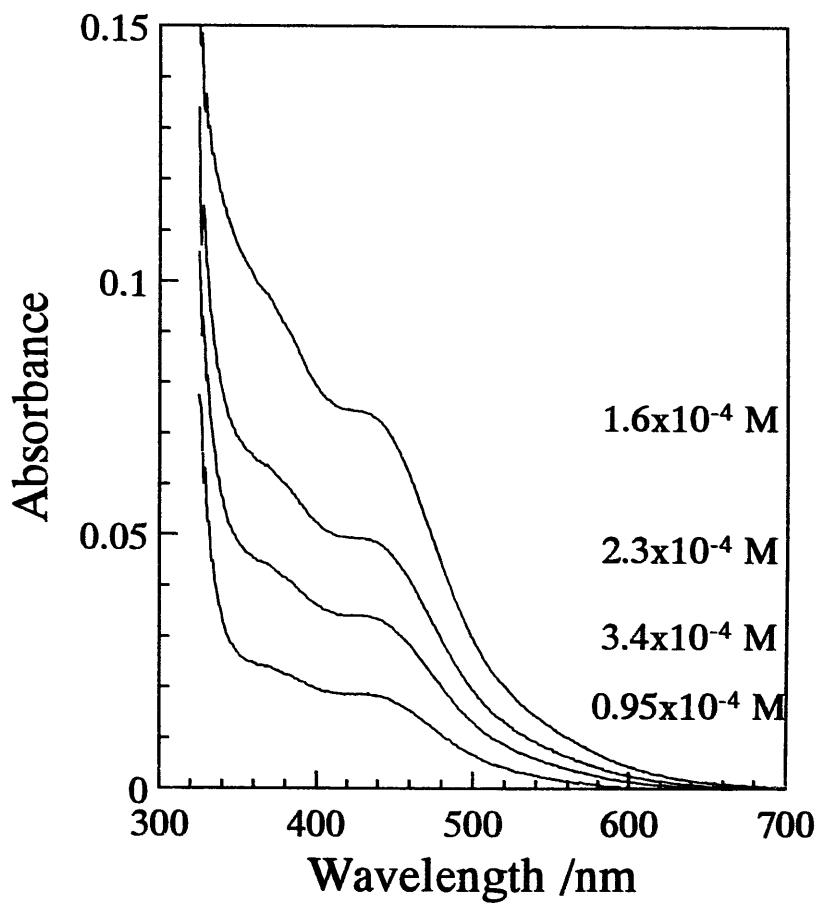


Fig.4. Absorption spectra of U(IV) in 1 M HNO₃.



**Fig. 5. Absorption spectra of Pd
in 13.5 M HNO_3 .**

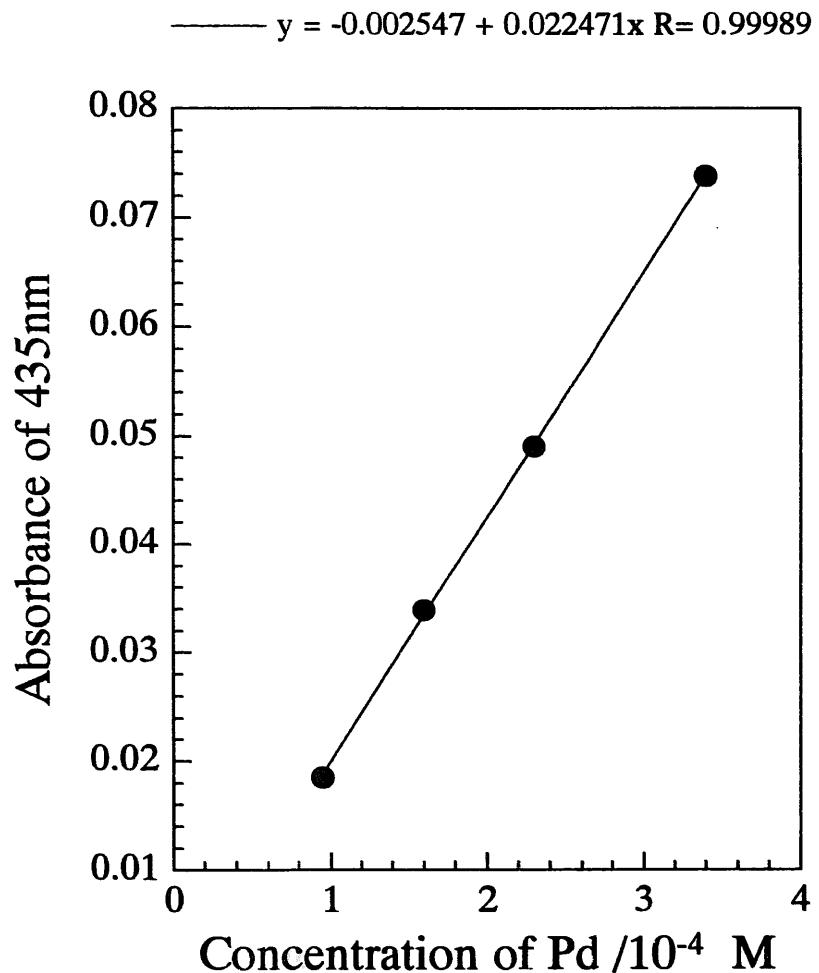


Fig. 6. Relation between concentration of Pd and absorbance.

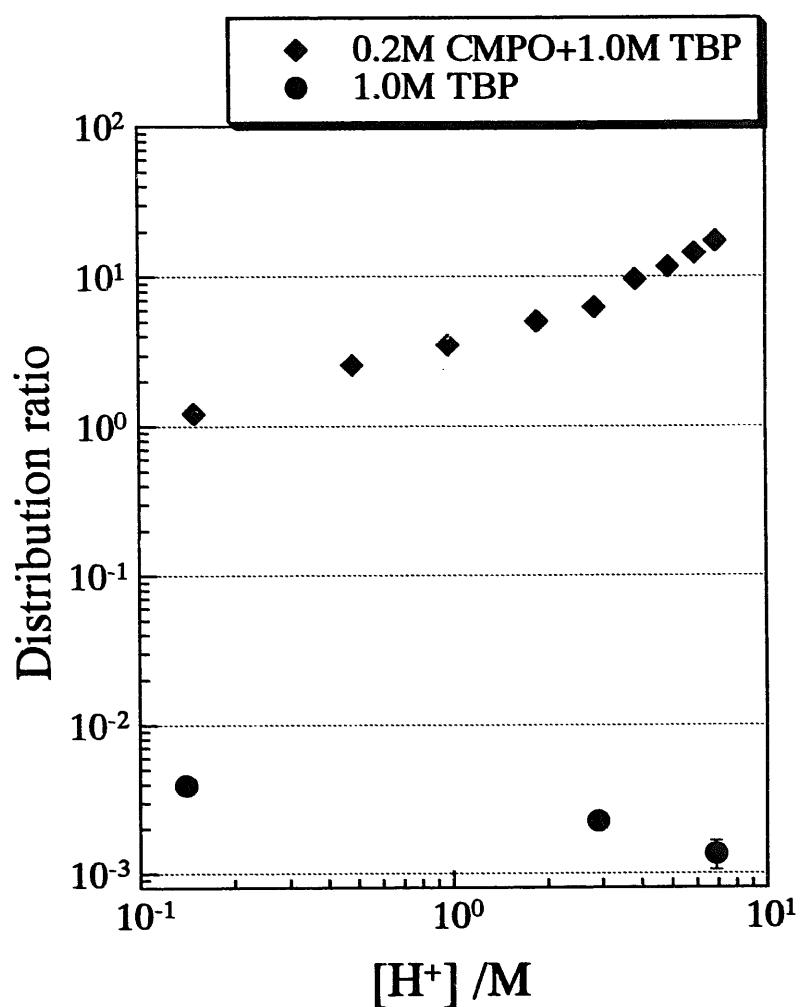


Fig. 7. Extraction of Mo(VI) from 1.7×10^{-3} M molybdenum solution of various HNO_3 concentration.

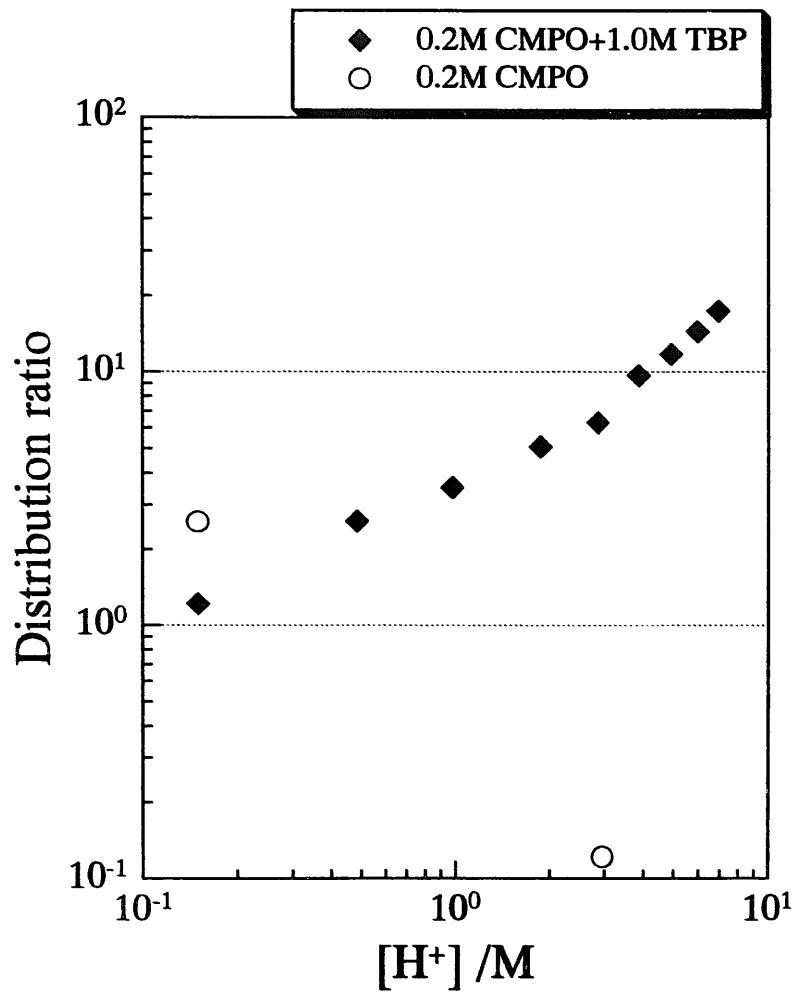


Fig. 8. Extraction of Mo(VI) by CMPO mixtures with and without TBP.

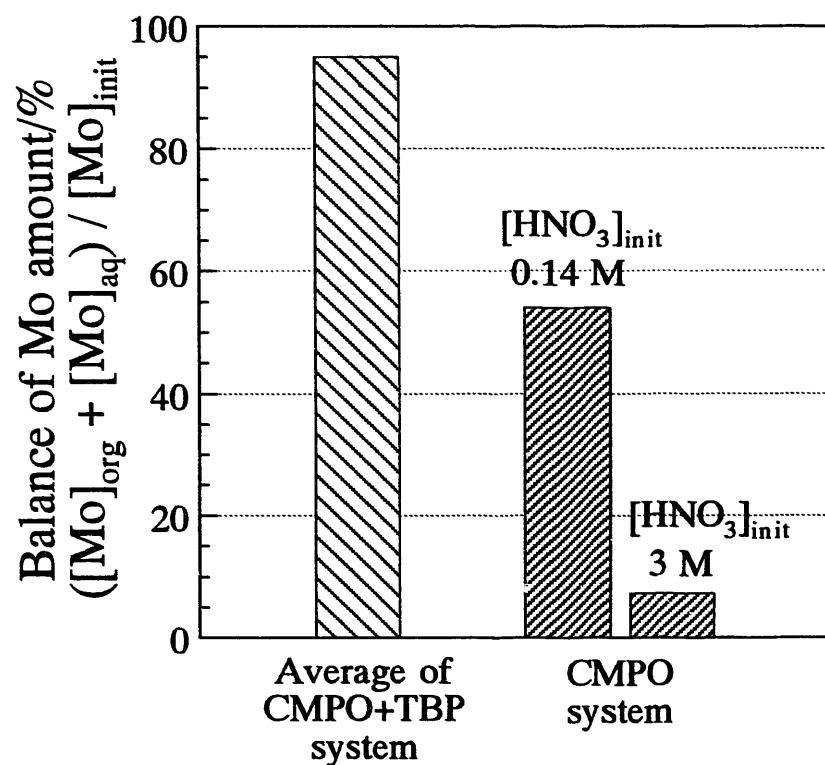


Fig. 9. Balance of Mo amount in two phases between after and before the extraction.

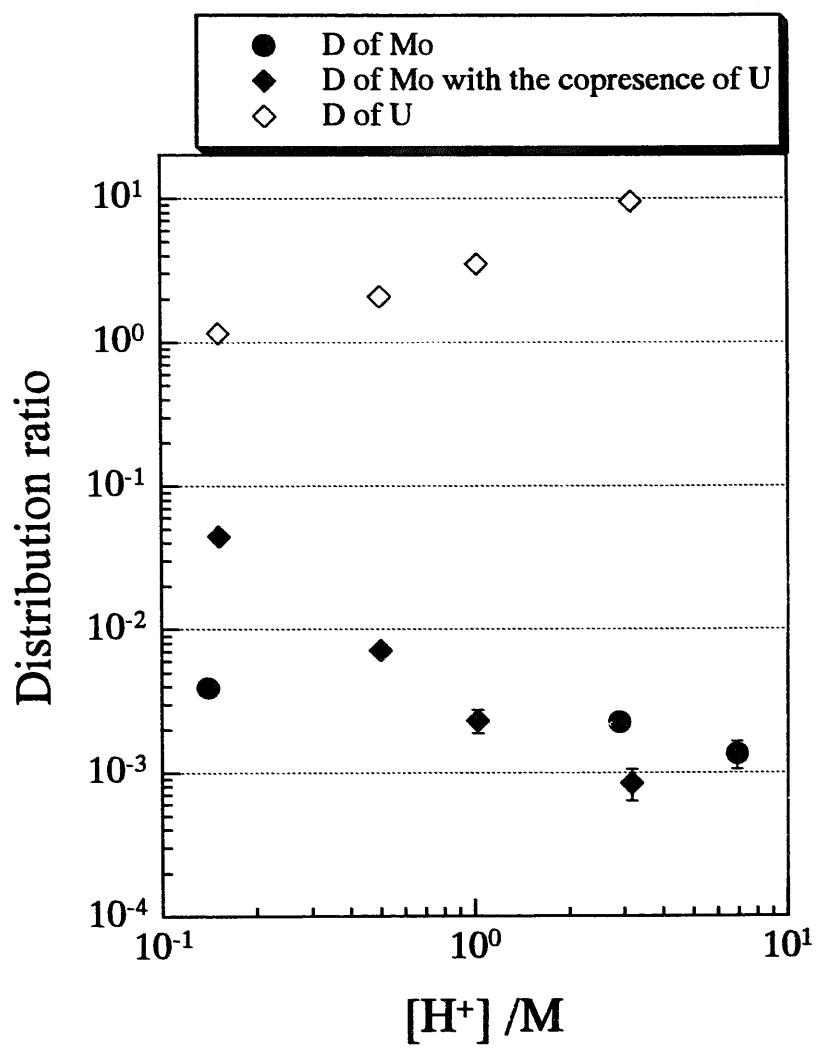


Fig. 10. Extraction of Mo(VI) and U(VI) by PUREX solvent.

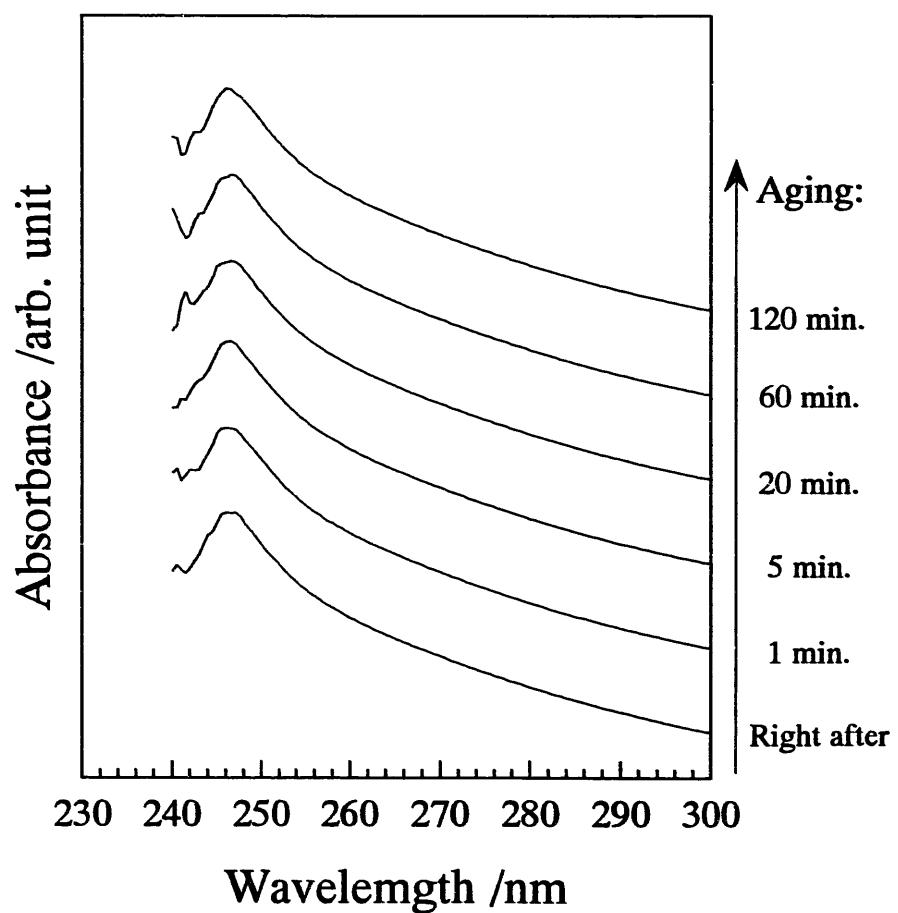


Fig. 11. Absorption spectra of Mo in 0.09 M HNO_3 .

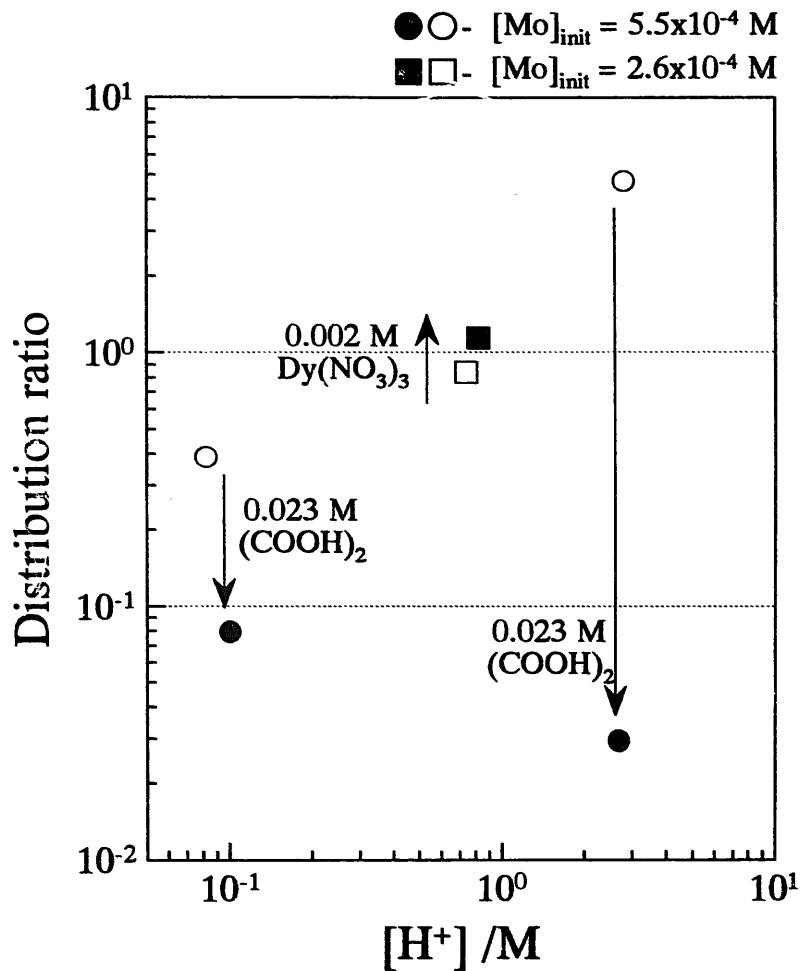


Fig. 12. Effects of the copresence of oxalic acid or dysprosium nitrate to the extraction of Mo.

Open marks show D's without the copresence of $(COOH)_2$ or $Dy(NO_3)_3$.
 Solid marks show D's with the copresence of $(COOH)_2$ or $Dy(NO_3)_3$.

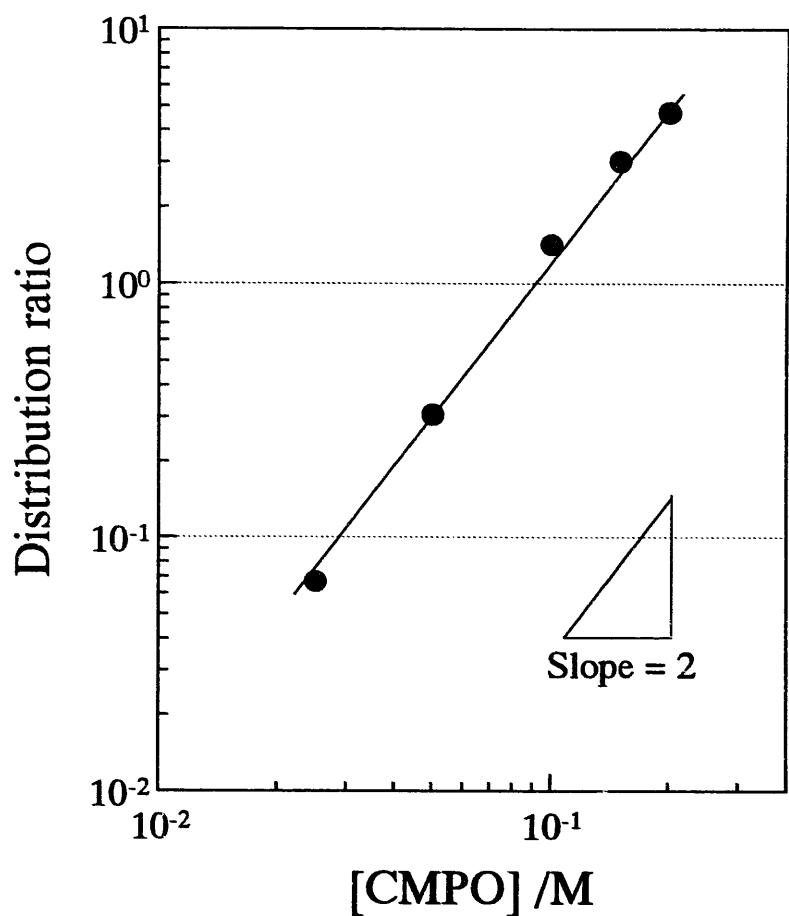


Fig. 13. Extraction of Mo(VI) from
3 M HNO₃ solution ([H⁺] = 2.8)
by using various concentrations of CMPO.

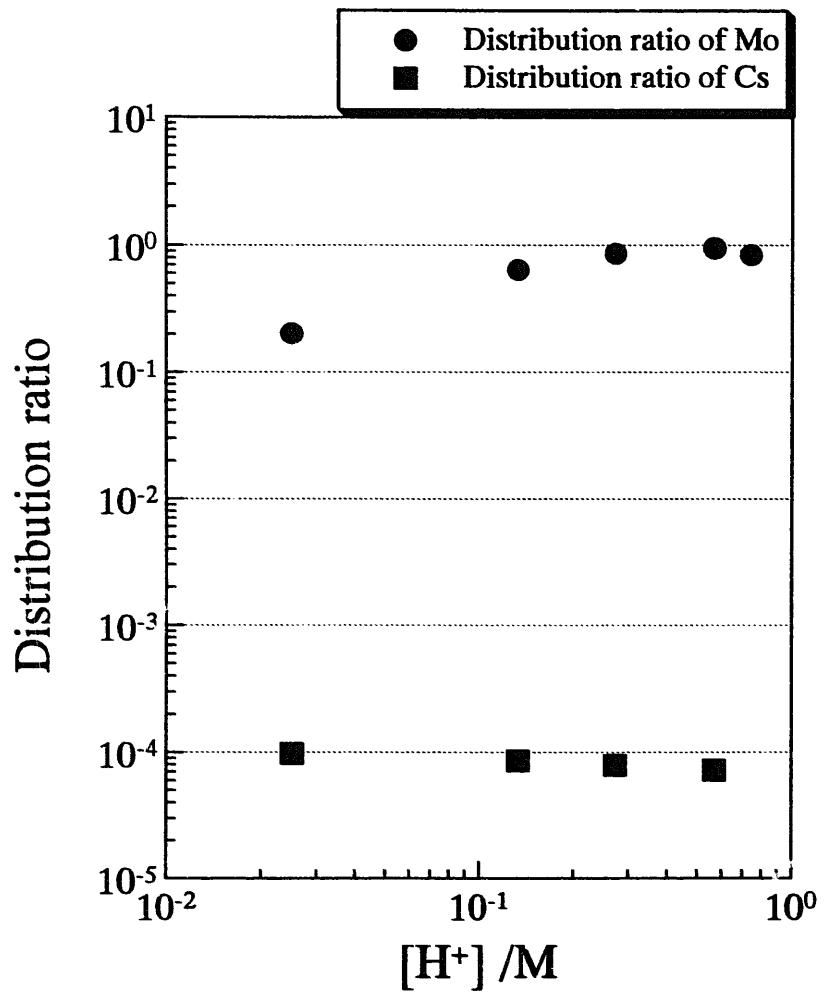


Fig. 14. Extraction of Mo and Cs from HNO_3 - $CsNO_3$ mixtures.

Ionic strength was fixed at 1, $[NO_3^-]_{init} = 1$

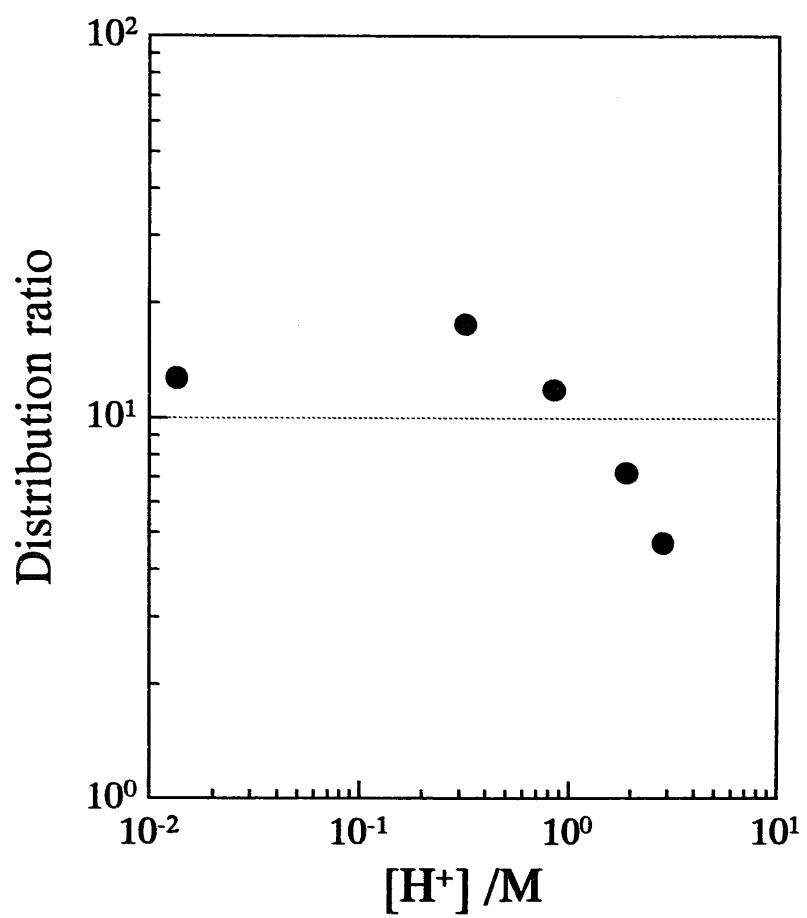


Fig. 15. Extraction of Mo(VI) from HNO_3 - LiNO_3 mixtures.

Ionic strength was fixed at 3, $[\text{NO}_3^-]_{\text{init}} = 3$

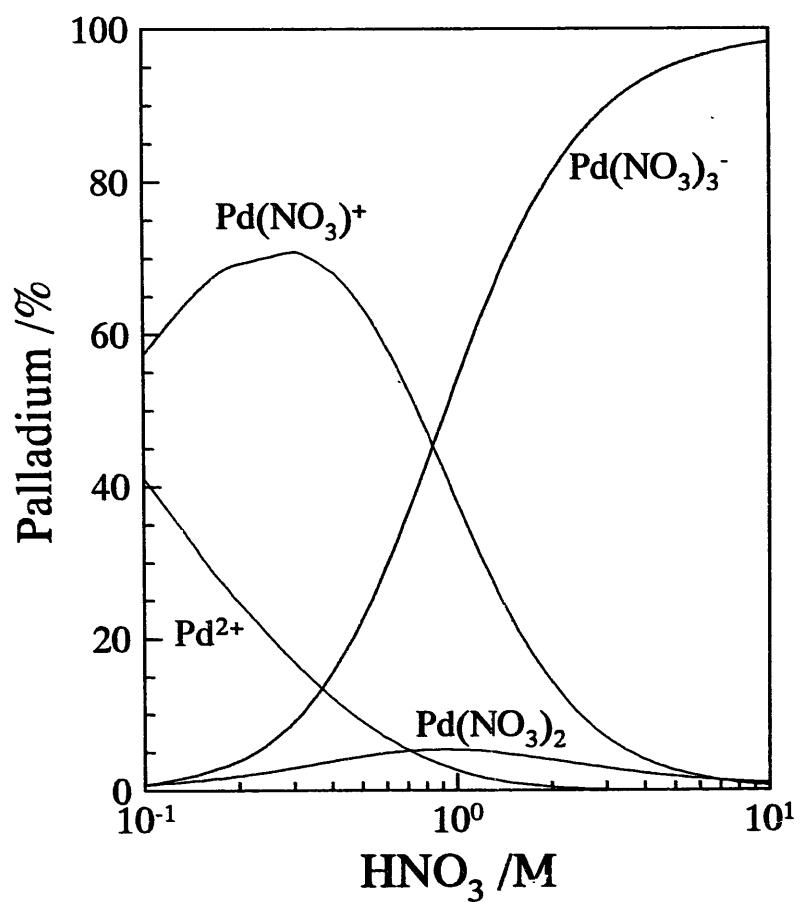


Fig. 16. Equilibrium distribution of palladium ion and its nitrate products.

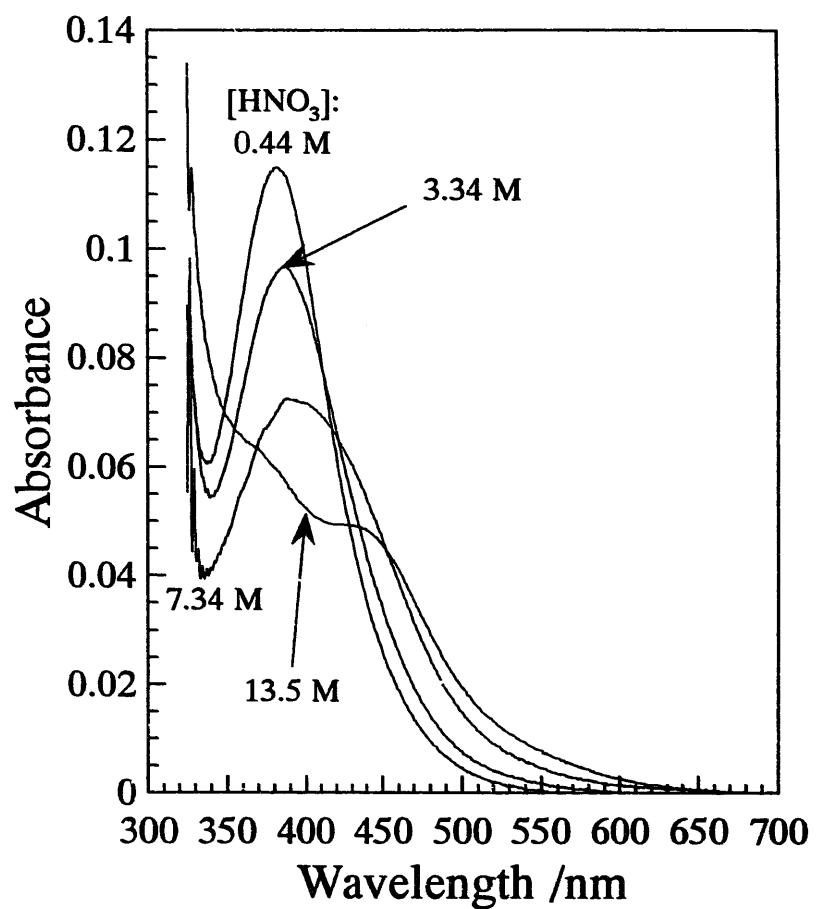


Fig. 17. Absorption spectra of Pd
in various concentrations of HNO_3 .
 $[\text{Pd}] = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$

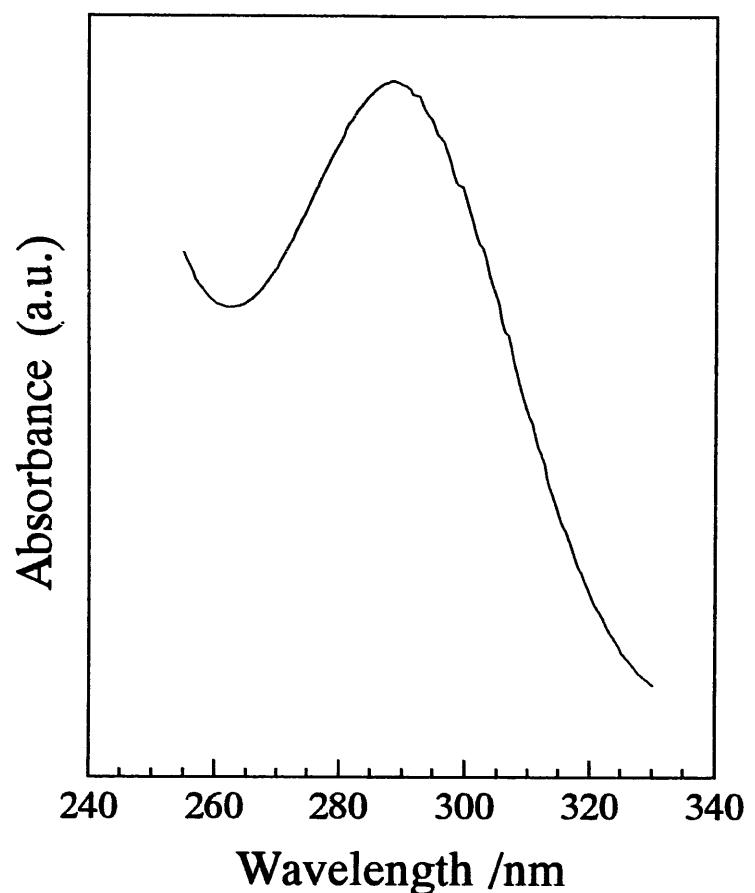


Fig. 18. Absorption spectrum of Pd(II).
[Pd] = 3×10^{-4} M, [HNO₃] = 0.44 M

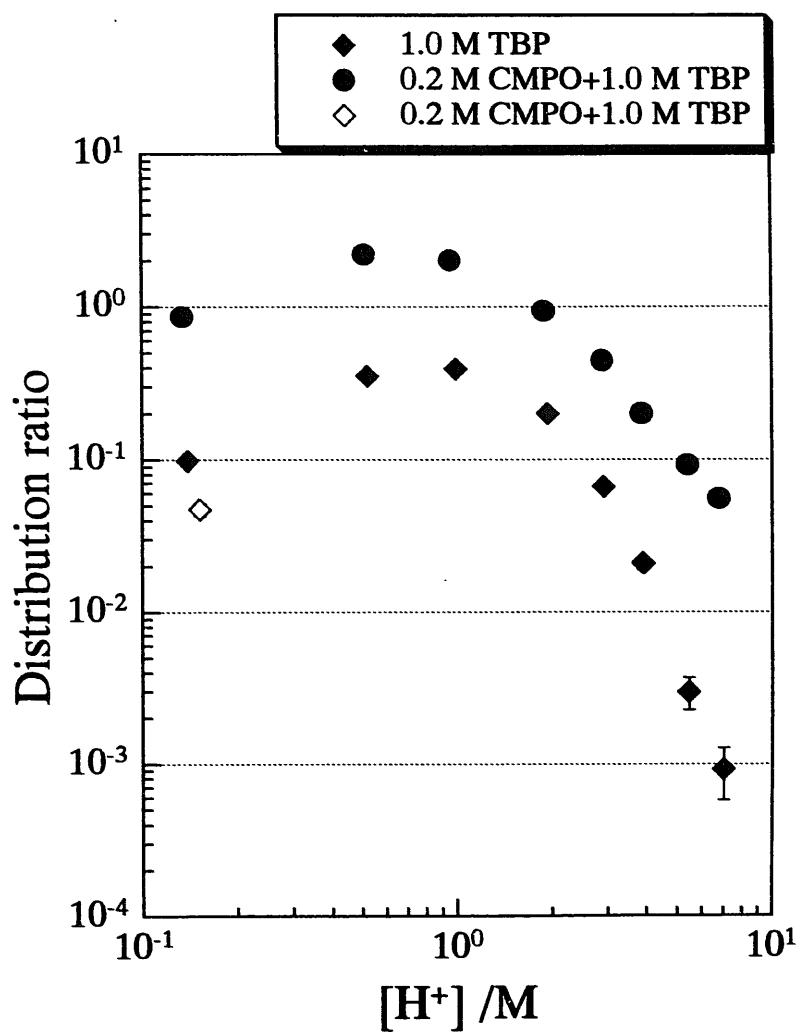


Fig. 19. Extraction of Pd(II) from aqueous HNO_3 .
 Solid marks show D's without the copresence of oxalic acid.
 Open mark shows D with the copresence of 0.023 M $(COOH)_2$.