

再処理高レベル廃液中の放射性核種の群分離に関する研究

DBBP,TBP,D2EHPA および D/M2EHPA (混合溶媒)

による超ウラン元素およびFPの抽出試験

1987年5月

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂 1 - 9 - 13

動力炉・核燃料開発事業団

技術管理部技術情報室

Enquires about copyright and reproduction should be adressed to :

Technical Information Service

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9 - 13 ,

1 - chome , Akasaka , Minato - ku , Japan .

© 動力炉・核燃料開発事業団 1987

再処理高レベル廃液中の放射性核種の群分離に関する研究

DBBP, TBP, D2 EHPA及びD/M2 EHPA (混合溶媒) による超ウラン元素及びFPの抽出試験

報告者 角田直己* , 岸本洋一郎**
河田東海夫** , 根本慎一**
小林洋昭*

本報告書は、動燃東海事業所技術部廃棄物処理開発室における高レベル廃液の群分離技術開発の成果をまとめたものである。Am及び希土類元素の分離、回収を目的としてDBBP, TBP, D2 EHPAおよびD2 EHPA/M2 EHPA混合溶媒(mol比D/M=1/1)を用いた溶媒抽出法により、バッチ抽出試験およびミキサセトラによる連続抽出試験を行った。

また関連して、活性炭を触媒とした硝酸溶液中におけるPu(IV)およびFe(III)のヒドラジンによる還元、乳酸-硝酸混合溶液によるPu(IV)/U(VI)の分離試験なども実施した。

Am(III), Eu(III)およびCe(III)について、DBBP, TBP, D2 EHPA, D2 EHPA/M2 EHPA-HNO₃-Mⁿ(NO₃)_n系における抽出データを求めた結果 $\log(E/[ORG]^n)$ 対 $\log([NO_3^-]_{aq}^n)$, $\log E$ 対 $\log([H^+]_{aq}^n)$ との間に定量的な直線関係が成立つことを見出した。これらの元素の見かけの抽出定数(K_M)は、DBBP系で1.10(Am), 1.26(Eu), 1.22(Ce), TBP系で0.0269(Am), 0.0324(Eu), 0.0219(Ce) D2EHPA系で0.845(Am)更にD2EHPA/M2EHPA混合溶媒系では22(Am), 22.7(Eu)および18.6(Ce)であった。

一方、ヒドラジン-HNO₃-活性炭触媒系におけるPu(IV), Fe(III)の還元反応では、反応比対反応時間が良い直線性を示し、見かけ上一次反応となった。また、反応速度は活性炭の含まれていない系に比べ300倍増大していた。

乳酸-硝酸混合溶液によるPu(IV)/U(VI)の分離試験においては、HNO₃-U-Pu-TBP系に乳酸が加わると、特にPu(IV)の抽出性が低下し、例えば0.5NHNO₃-0.3M乳酸の混合溶液では

* 環境工学開発部

** 技術開発部

Pu(III)の抽出係数に接近することが判った。

- E ; 分配係数
- ORG ; 抽出剤濃度 [mol/l]
- NO₃⁻ ; 硝酸根濃度 [mol/l]
- H⁺ ; 水素イオン濃度 [mol/l]
- aq ; 水相
- org ; 有機相
- DBBP ; Di buthyl buthyl phosphete
- TBP ; Tri buthyl phosphete
- D2EHPA ; Di (2 - ethyl hexyl) phoshoric acid
- M2EHPA ; Mono (2 - ethyl hexyl) phoshoric acid

Studies on the Partitioning of High Level Liquid Waste

Extraction of Transuranium and Fission Products with
DBBP, TBP, D2EHPA and D/M2EHPA (mixed solvent)

Naomi TSUNODA*, Yo-ichiro KISHIMOTO**
Tomio KAWATA**, Shin-ichi NEMOTO**
and Hiroaki KOBAYASHI*

This paper is to present the technology developed in WTL, PNC for the partitioning of actinides in High Level Liquid Waste (HLLW) from nuclear fuel reprocessing plant.

Partitioning experiments were primarily made with the batch extraction method, and the counter current continuous extraction method was also examined by using a laboratory scale mixer-settler. Extractants used were Dibutylbutyl Phosphonate (DBBP), Tri-n-butyl Phosphate (TBP), Di (2-ethylhexyl) Phosphoric Acid (D2EHPA) and Di-Mono (2-ethylhexyl) Phosphoric Acid mixture (D/M2EHPA, mol ratio D/M = 1/1).

Other studies were made of the reduction of Pu (IV) or Fe (III) by hydrazine in the nitric acid solution with the active charcoal catalyst. Further studies were also made of the effect of the lactic acid addition on the extraction of Pu (IV) and U (VI) by TBP.

The results from the batch extraction of Am (III), Eu (III), and Ce (III) in the DBBP, TBP, D2EHPA or D/M2EHPA-HNO₃-Mⁿ⁺ (NO₃)_n systems showed the linear relationship between log (E/ORGⁿ) vs. log (NO₃)_{aq} and log E vs. log (H⁺)_{aq}. The apparent equilibrium constants (Km) of 1.10 (Am-DBBP), 1.26 (Eu-DBBP), 1.22 (Ce-DBBP), 0.0352 (Am-TBP), 0.0549 (Eu-TBP), 0.0312 (Ce-TBP), 0.845 (Am-D2EHPA), 22 (Am-D/M2EHPA), 22.7 (Eu-D/M2EHPA) and 18.7 (Ce-D/M2EHPA) were obtained from there relationships,

For the reduction of Pu (IV) and Fe (III) in the HNO₃-hydrazine-active charcoal catalyst system, a good linearity between the

reaction ratio and the reduction time was observed, and the reaction was apparently of the first order. The reduction rates of Pu (IV) and Fe (III) in this system were significantly increased by 300 times that observed in the system without the active chacoal catalyst.

The addition of lactic acid to the system of HNO_3 -U-Pu-TBP lowered the extractability of Pu (IV) to TBP, and the distribution coefficient of Pu (IV), for example, was in the vicinity of that for Pu (III) in the 0.5N HNO_3 -0.3M lactic acid solution.

* Waste Management Technology Development Division.

** Engineering Technology Development Division.

目 次

1. 緒 言	1
2. 群分離の目的および方式	2
3. 群分離対象核種と必要回収率	3
3.1 群分離対象核種と高レベル廃液中の組成	3
3.2 アクチノイドの回収率	4
4. 高レベル廃液の組成	8
5. 試験方法	10
5.1 バッチ抽出試験	10
5.2 連続抽出試験	10
5.3. 分 析	11
5.3.1 放射性同位体の分析	11
5.3.2 Puの分析	11
5.3.3 分析装置	11
6. 結果および考察	14
6.1 DBBP および TBP - HNO ₃ - Al(NO ₃) ₃ 系のバッチ抽出試験	14
6.1.1 Am(Ⅲ), Eu(Ⅲ), Ce(Ⅲ) および HNO ₃ の分配	14
6.1.2 Zr および Ru の分配	17
6.1.3 Np, Pu および U の分配	20
6.1.4 DBBP - HNO ₃ - M ⁿ (NO ₃) _n システムにおける Am, Eu, Ce の抽出に 与える塩析剤効果	21
6.2 D2EHPA および D2EHPA / M2EHPA 混合溶媒によるバッチ抽出試験	24
6.3 ヒドラジンによる Pu(Ⅳ) および Fe(Ⅲ) の還元反応における活性炭の触媒 効果	27
6.3.1 ヒドラジン効果	28
6.3.2 反応速度	29
6.3.3 他プロセスへの応用	33
6.3.4 その他還元法との比較	35
6.3.5 ま と め	35
6.4 乳酸による Pu(Ⅳ) / U(Ⅵ) の分離	36
6.4.1 Pu(Ⅳ) / U(Ⅵ) のバッチ抽出試験	36
6.4.2 乳酸 - 硝酸混合溶液による Pu / U の連続分離試験	40

7. ま と め	41
8. そ の 他	43
9. 参 考 文 献	44
10. 付 録	
再処理工程における乳酸の挙動に関する研究	97

1. 緒 言

使用済核燃料の再処理工程から発生する高レベル廃液の中には多量の放射性核分裂生成物（F.P.）および再処理工程での回収対象外核種である超ウラン元素（Am, Cm など）、さらには回収漏れのPu, Uなどが含まれている。

このような高レベル廃液は当面、液体のままタンクに貯蔵保管されることになっているが、安全上からもより安定な形に変換して貯蔵することが好ましいとされている。この廃液を一旦酸化物に変換するなどして、後により安定にガラス固化体などへ変換する技術開発が、我が国において動燃を中心としてすでに進められている。

しかし、高レベル廃液を上述したような方法でガラス固化した場合、含まれる超ウラン元素はわずか3%（動燃再処理プラントから発生する高レベル廃液の酸化物重量比）に過ぎないにもかかわらず極めて永い半減期を有することから、その固化体の管理はF.P.（ ^{90}Sr , ^{137}Cs など）が減衰したのちもさらに長期間管理が必要となる。

したがって、そのような最終処理とも言える安定な固化体に変換する前に、 α 放射体である超ウラン元素を除去することにより固化体の貯蔵管理条件を有利にすることができる。

このような概念はすでに核分裂生成物等総合懇談会（F. P. C）報告書⁽¹⁾にも論じられておりである。

本報告書はこれらを背景とし動燃において実施した（昭和49年～54年）群分離技術開発の試験結果をまとめたものである。内容を大別すると下記4項目となる。

- (1) DBBPによる群分離試験
- (2) TBPによる群分離試験
- (3) D2EHPA/D2EHPA, M2EHPAによる群分離試験
- (4) Puの還元および分離法について

このうち、一部についてはすでに動燃内部資料として報告したのも含まれている。

なお、群分離プロセスの開発にあたって、極力次の条件を満たすように留意している。

- (1) 高レベル廃液の硝酸濃度を変えずに処理が可能な方法であること。
- (2) 副次的に廃棄物（特に金属元素）を発生させない方法であること。
- (3) 工程は単純であること。
- (4) 群分離処理後行なわれる固化処理を阻害しないこと。
- (5) α 放射性核種の回収に重点を置く、即ち α 放射性成分の純度はあまり問題にせず、短半減期成分中に α 放射性成分が混入しない方法であること。

2. 群分離の目的および方式

高レベル廃液から長寿命核種（主にアクチノイド）を分離することの基本的な目的は、

- (1) 固化体の放射能危険性を下げること

およびその結果として、

- (2) 貯蔵に必要なサイトの条件、固化体マトリックス等について要求される貯蔵管理条件を軽減することである。

現在の核燃料再処理工程で発生する高レベル廃液は 10^6 年にも及ぶ放射能危険性を持つと言われているが、これから主にアクチノイドを分離して除くことによって約 10^3 年程度の期間で固化体の放射能危険性を天然ウラン鉱石に匹敵するレベルまで下げようとするものである。それによって処分サイトの選択性に対して幅ができ、また固化体の備えるべき条件が緩和できることなどの利点が生じる。

一方、群分離の基本方式としては次の2つが提案されている⁽²⁾。一つは既存の再処理工場から発生する高レベル廃液に対して群分離の全操作を行うもので、群分離操作は再処理工程内には組み込まれないので再処理操作には何ら影響を与えない。この方式では高レベル廃液が発生してから任意の時間後に処理が可能である。この方式は“adjunct-partitioning”と呼ばれている。もう一つの方式は群分離操作を再処理工程に組み入れるもので、少なくとも再処理工程の操作パラメータの変更、工程自体の修正の必要性が生じる。この方式では群分離操作は高レベル廃液の発生時点で行なわれる。この方式は“repro-partitioning”と呼ばれる。

3. 群分離対象核種と必要回収率

高レベル廃液から分離すべき放射性核種とその回収率は、放射性核種の半減期、量、放射能の危険性をはじめ、廃液固化体の物性、貯蔵方法、水による浸出速度、移動速度などを含む詳細な危険度解析、径路解析を行って最終的に決めることができる。しかし、この解析は非常に難しく現在のところ予備的な評価が行われているにすぎない。

3.1 群分離対象核種と高レベル廃液中の組成

Table 1 は高レベル廃液中に存在する長半減期核種とその推定存在量を示したものである。組成は Diablo Canyon Reference LWR Fuel に対して ORIGEN Code を用いて計算された結果である。計算条件は Burnup = 33000 MWD/MT, Power = 30 MW/MT, 炉から取り出した後 90 日で再処理, U, Pu の回収率 99.5 %, I の回収率 0 % としている。この Table の中の放射性核種の中で人間に対する危険性のランクを決めるには詳細な解析が必要であるが、最も問題であり群分離の対象になると考えられる核種はアクチノイド (U, Np, Pu, Am, Cm) と I-129, Tc-99, Sn-126, Zr-93, Cs-135, Sm-151 および Ni-59 であろう。放射性廃棄物対策に関する研究開発計画 (中間報告) ではまず Sr-90 と Cs-137, アクチノイド, 及びその他の元素の 3 群に分離する方針が示されている。

分離対象核種とその回収率を決めるためには、廃液固化体の放射能危険性を明らかにすることが必要である。ORNL では単位体積当りの固化体を (MPC)_w レベルまで希釈するに要する水の体積を Hazard Index (危険性指数) として用いており⁽³⁾, 一方 Hanford では、そこで発生する廃液の固化体の比放射能を Hazard Index としている⁽⁴⁾。

いずれも 10³ 年後における固化体の危険性を、天然に存在するウラン鉱石に匹敵するレベルに下げるには、どの核種をどの程度の回収率で分離すれば良いかを決めている。

Table 2 は通常の軽水炉燃料の再処理工程 (U, Pu 回収率 99.5 %, I 回収率 99.9 %, H³, 希ガスは 100 % 揮発するものと仮定) で発生する高レベル廃液に含まれる各成分の危険性の割合を示したものである。アクチノイドの中では 10⁴ 年までは主に Am と Cm が危険性の中心であり、それ以後は Np (Np-237) が支配的になることがわかる。さらにこの表から F.P. の寄与はアクチノイドと比べればかなり小さいことがわかる。また Ac, Pa, Bk, Cf, Es のようなアクチノイドとその娘核種の寄与は無視できると言われる⁽⁵⁾。PWR-U についての、分離をしない場合の危険性指数は 10³ 年後でも Pitchblende の 2 倍以上, Carnotite (U 含有量 0.2 wt%) に比べると 3 桁も大きい。

以上のことから、高レベル廃液の固化体の放射能危険性を下げようと思えばまずアクチノイドを除去する必要があることがわかる。

3.2 アクチノイドの回収率

アクチノイドは廃液中の成分数が多いこと、時間と共に存在比が変化する結果として危険性に対する相対的な寄与が変わることなどのために、個々の元素の回収率を求めることは複雑で原理的には無限の組み合わせが考えられるが、U, Pu, Np 等の現在の回収技術や Am, Cm の化学的性質の類似性を考慮して算出することはできる。ORNL では固化体の Hazard Index を 10^3 年後に Pitchblende のその 5% に減少させるに必要な再処理工程を含めたトータルの回収率として Table 3 に示した値を考えている。現在の回収技術レベルを越え、開発が必要な対象核種は Pu, Am および Cm である。

Fig. 1 は PWR-U について Table 3 に示した回収率でアクチノイドを除いた結果得られる Hazard Index の時間変化を示している。 10^3 年以内には主に Sr-90 と Cs-137 の崩壊に基づく Hazard Index の急速な減少がある。その後は Pitchblende の約 5% のレベルでほとんど一定になり通常の軽水炉燃料再処理工程で発生した高レベル廃液に比べ顕著なアクチノイド回収の効果が認められる。

Table 1. 高レベル廃液中の長半減期核種の推定量

Nuclide	t 1/2 (yr)	Ci / MT			g / MT	Ci / ℓ ^②		10 g / ℓ ^②
		10 yr	1,000 yr	10,000 yr		10 yr	10 yr	10 yr
Ni - 59 ^③	8 × 10 ⁴							
Ni - 63 ^③	92							
Se - 79	7 × 10 ⁴	0.398	0.394	0.358	5.72	7.96 × 10 ⁻⁴	11.44	
Sr - 90	28	6.01 × 10 ⁴	1.48 × 10 ⁻⁶	0.0	425	120.2	850	
Zr - 93	9.5 × 10 ⁵	1.89	1.89	1.88	736	3.78 × 10 ⁻³	1472	
Tc - 99	2.1 × 10 ⁵	14.3	14.3	13.9	841	2.86 × 10 ⁻²	1682	
Pd - 107	7 × 10 ⁶	0.110	0.110	0.110	231	2.20 × 10 ⁻⁴	462	
Sn - 126	10 ⁵	0.546	0.543	0.510	19.2	1.09 × 10 ⁻³	38.4	
I - 129 ^④	1.6 × 10 ⁷	0.0374	0.0374	0.0374	229	7.48 × 10 ⁻⁵	458	
Cs - 135	2 × 10 ⁶	0.286	0.286	0.285	324	5.72 × 10 ⁻⁴	648	
Cs - 137	30	8.48 × 10 ⁴	9.85 × 10 ⁻⁶	0.0	974	169.6	1948	
Sm - 151	93	1.5 × 10 ³	0.435	3.12 × 10 ⁻³²	42.3	2.30	84.6	
Eu - 154	16	4.45 × 10 ³	1.05 × 10 ⁻¹⁵	0.0	30.7	8.90	61.4	
U - 236	2.39 × 10 ⁷	1.44 × 10 ⁻³	1.69 × 10 ⁻³	3.10 × 10 ⁻³	22.7	2.88 × 10 ⁻⁶	45.4	
Np - 237	2.14 × 10 ⁶	0.341	0.368	0.374	483	6.82 × 10 ⁻⁴	966	
Pu - 238	87.7	95.9	0.222	10 ⁻¹⁹	5.68	1.92 × 10 ⁻¹	11.36	
Pu - 239	2.44 × 10 ⁴	1.62	2.05	4.03	26.4	3.24 × 10 ⁻³	52.8	
Pu - 240	6.76 × 10 ³	4.53	8.28	3.29	20.5	9.06 × 10 ⁻³	41.0	
Pu - 242	3.79 × 10 ⁵	6.88 × 10 ⁻³	7.60 × 10 ⁻³	8.0 × 10 ⁻³	1.76	1.38 × 10 ⁻⁵	3.52	
Pu - 244	7.6 × 10 ⁷							
Am - 241	428	157	34.7	0.144	45.9	0.314	91.8	
Am - 243	7.37 × 10 ³	17.6	16.1	7.12	91.5	3.52 × 10 ⁻²	183	
Cm - 244	18.1	1730	5.89 × 10 ⁻¹⁴	0.0	21.3	3.46	42.6	
Cm - 245	9.23 × 10 ³	0.333	0.306	0.144	1.88	6.66 × 10 ⁻⁴	3.76	
Cm - 246	5.48 × 10 ³	0.0667	0.0577	0.0153	0.216	1.33 × 10 ⁻⁴	0.432	

① BNWL - 1776 Table 1 を若干修正

② 500 ℓ Waste / MT

③ From non-core components

④ I は 100 % 残留すると仮定

Table 2. 高レベル廃液中各成分の危険性

Type of Waste	decay Time (years)	Relative contribution to total hazard of the waste ^a (%)						Hazard index of waste ^a (m ³ H ₂ O/m ³ waste)
		U	Np	Pu	Am	Cm	Fission products	
PWR-U	10 ³	Nil ^b	0.8	11	79	9	0.5	2.74 × 10 ⁸
	10 ⁴	0.3	3	11	67	17	2	6.73 × 10 ⁸
	10 ⁵	5	33	8	14	38	3	3.34 × 10 ⁷
	10 ⁶	5	77	2	8	8	0.6	3.07 × 10 ⁷
PWR-Pu	10 ³	Nil	0.08	3	71	26	0.1	1.92 × 10 ⁸
	10 ⁴	0.02	0.3	2	65	31	0.2	6.79 × 10 ⁸
	10 ⁵	1.1	7	6	31	55	0.9	1.23 × 10 ⁸
	10 ⁶	2.8	37	4	25	32	0.4	4.79 × 10 ⁸
LMFBR	10 ³	Nil	0.06	10	89	1	0.1	1.16 × 10 ⁹
	10 ⁴	0.01	0.6	30	62	6	0.9	1.53 × 10 ⁸
	10 ⁵	0.3	6	12	39	40	2	6.30 × 10 ⁷
	10 ⁶	2	26	5	52	15	0.8	3.12 × 10 ⁷

^aIncludes all decay products. Assumes that the high-level wastes contain 0.5% of the uranium and plutonium 0.1% of the iodine, and none of the tritium and rare gases from the spent fuel. ^bNil is defined as less than 5 × 10⁻³.

Table 3. 再処理によって生じた高レベル廃液の危険指数が 10³年後に 70%のUを含む瀝青ウラン鉱の危険指数の5%を越えないために必要なアクチノイド除去率(%)

Actinide	PWR-U	PWR-Pu	LMFBR	HTGR
Th				95.5
Pa				95.0
U	99.9	99.9	99.9	99.99
Np	95.0	95.0	70.0	95.0
Pu	99.95	99.99	99.99	99.9
Am & Cm	99.9	99.9	99.9	95.0

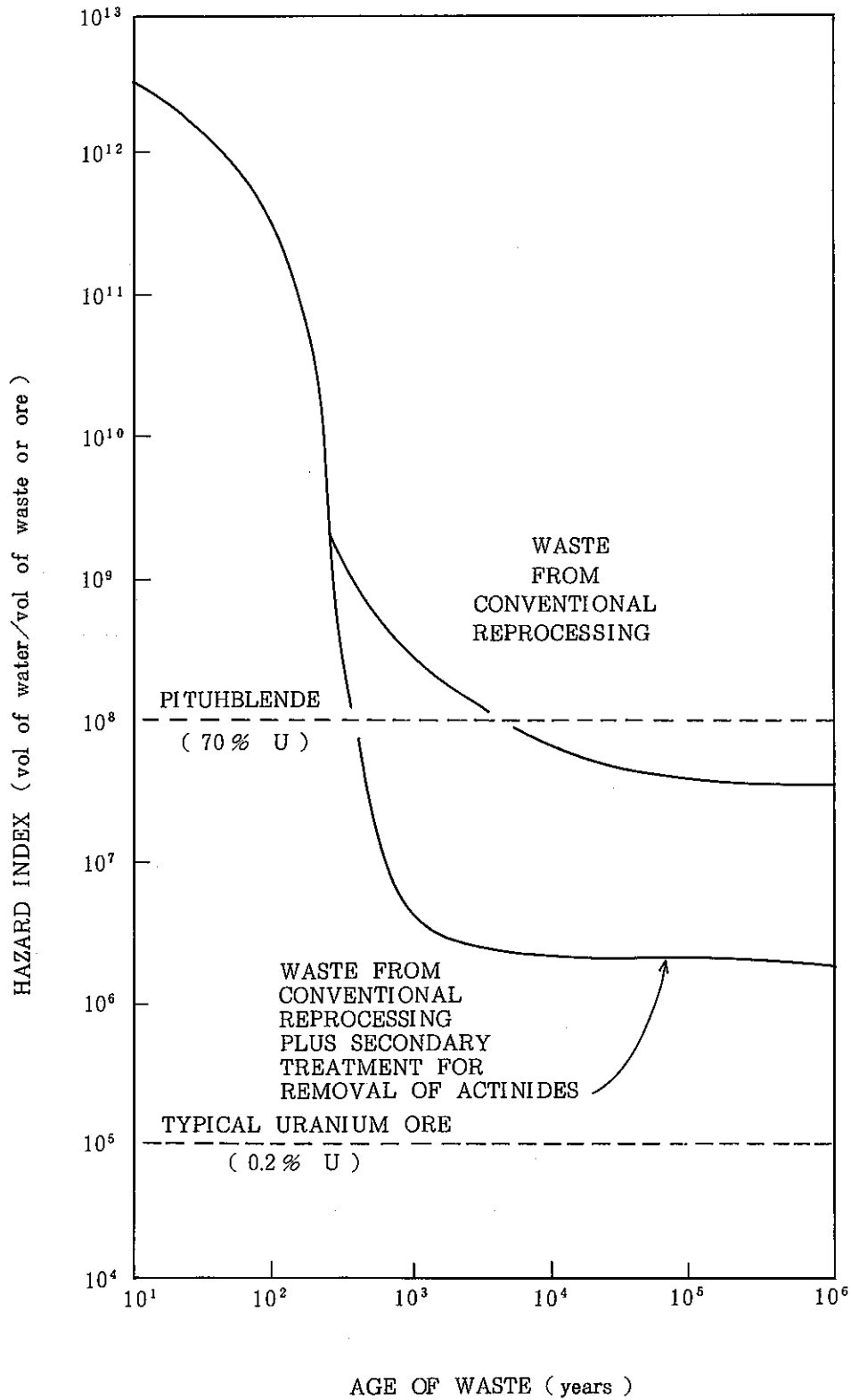


Fig. 1 高レベル廃液の放射能の経時変化

4. 高レベル廃液の組成

再処理高レベル廃液を対象とし、その処理処分の技術開発を行なう上で、廃液組成を明らかとすることは不可欠である。現在のところ高レベル廃液の詳細な分析値を得ることは非常に困難である。

Table 4 には動燃再処理工場から発生する廃液組成の計算結果（ORIGENコードで計算）を示した。なお、算出にあたっての前提条件は Fig. 2⁽⁶⁾ に示す通りである。

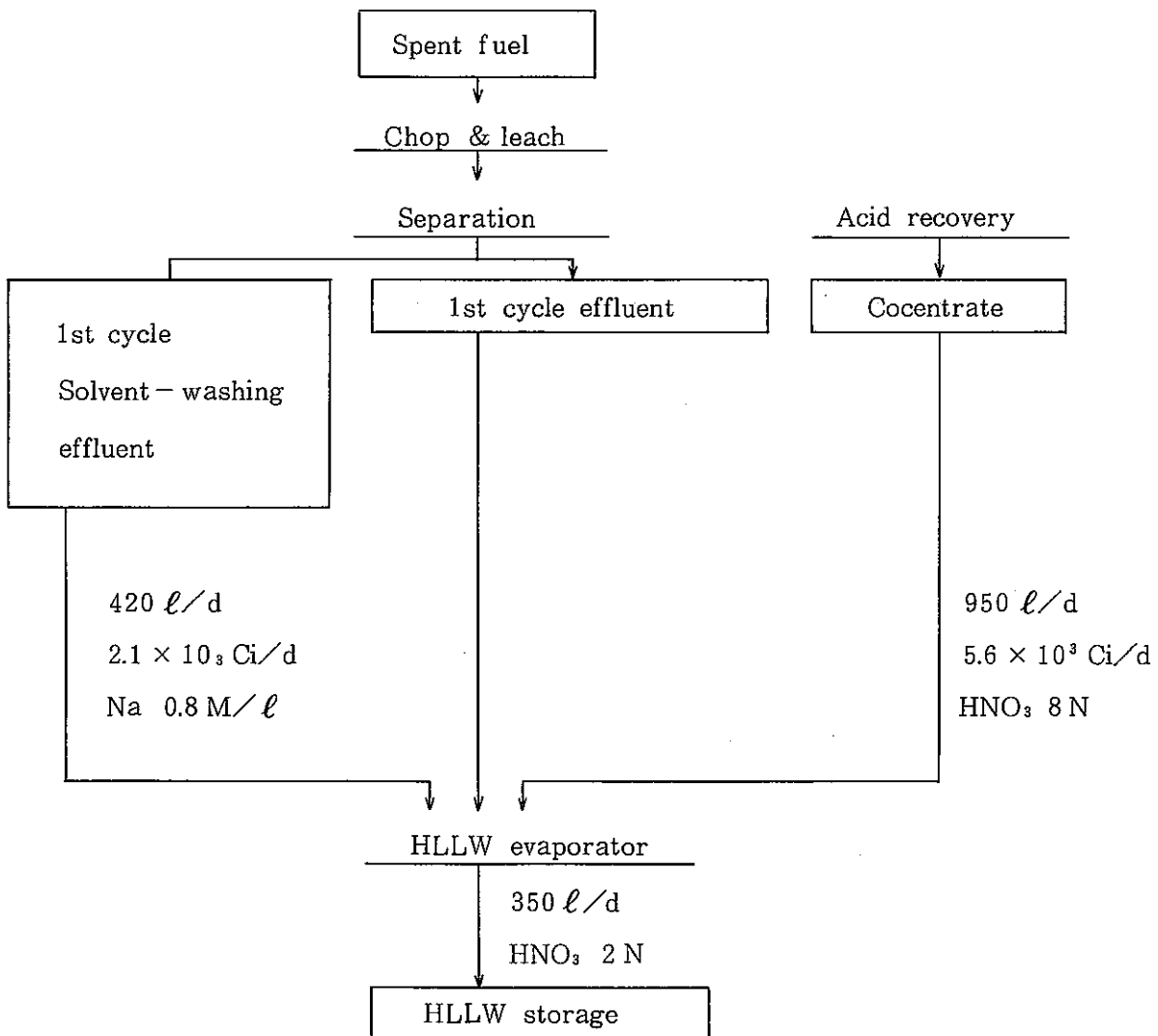


Fig. 2 高レベル廃液発生フローダイアグラム

Table 4. 高レベル放射性廃液の組成とアクチノイドの占める割合

元 素	高レベル放射性廃液				酸化物重量での 占める割合 〔%〕
	モル濃度 〔mol/l〕	溶 液 中 での化学形	酸 化 物 化 学 形	酸化物重量 〔g/l〕	
H	2.0	H ⁺			
Na	0.97	Na ⁺	Na ₂ O	30.06	
Rb	0.0071	Rb ⁺	Rb ₂ O	0.67	
Cs	0.032	Cs ⁺	Cs ₂ O	4.55	
Sr	0.017	Sr ²⁺	SrO	1.83	
Ba	0.019	Ba ²⁺	BaO	2.98	
Y	0.0098	Y ³⁺	Y ₂ O ₃	1.10	
La	0.016		La ₂ O ₃	2.56	
Ce	0.031		Ce ₂ O ₃	5.01	
Pr	0.015		Pr ₂ O ₃	2.45	
Nd	0.049	RE ³⁺	Nd ₂ O ₃	8.31	
Pm	0.0004		Pm ₂ O ₃	0.07	
Sm	0.010		Sm ₂ O ₃	1.77	
Eu	0.0016		Eu ₂ O ₃	0.28	
Gd	0.0008		Gd ₂ O ₃	0.15	
(Tb, Dy, Ho, Erは無視)					
Zr	0.071	Zr ⁴⁺ or ZrO ²⁺	ZrO ₂	8.91	全F.Pおよび添加試薬 合計 96.6
Nb	-	-	Nb ₂ O ₅	-	
Mo	0.061	MoO ₄ ²⁻	MoO ₃	8.81	
Tc	0.015	TcO ₄ ⁻	Tc ₂ O ₇	2.27	
Ru	0.034	Ru ⁴⁺	RuO ₂	4.49	
Rh	0.0068	Rh ³⁺	Rh ₂ O ₃	0.86	
Pd	0.017	Pd ²⁺	PdO	2.12	
Ag	0.00077	Ag ⁺	Ag ₂ O	0.09	
Cd	0.00088	Cd ²⁺	CdO	0.11	
In	0.00002	-	In ₂ O	-	
Sn	0.0006	SnO ₃ ²⁻	SnO	0.09	
Sb	0.00015	SbO ⁺	Sb ₂ O ₃	0.02	
Te	0.0071	TeOOH ⁺	TeO ₂	1.14	
Ge	-	-	GeO ₂	-	
As	-	-	As ₂ O ₃	-	
Se	0.011	SeO ₂ ²⁻	SeO	0.13	
Fe	0.04	-	Fe ₂ O ₃	3.19	
Cr	0.0074	-	Cr ₂ O ₃	0.56	
Ni	0.0051	-	NiO	0.38	
U	0.0081	UO ₂ ²⁺	UO ₃	2.31	全アクチノイド 合計 3.34
Np	0.0032	NpO ₂ ⁺	NpO ₂	0.86	
Pu	0.00022	Pu ⁴⁺	PuO ₂	0.06	
Am	0.0005	Am ³⁺	Am ₂ O ₃	0.13	
Cm	0.00005	Cm ³⁺	Cm ₂ O ₃	0.013	
計	3.4686			98.33	

5. 試験方法

溶媒抽出法による抽出分離プロセスを開発するに際して、まず、その反応式および抽出平衡定数など基礎的なデータを得なければならない。

それによって、抽出剤の選択、あるいは最適抽出条件の設定が可能となる。本報告書ではバッチ抽出試験による基礎的解析に重点をおくとともに、一部バッチ抽出試験で得た分配データをもとに小型ミキサセトラによる連続試験を行った結果にも言及した。また、連続試験と並行して電算機によるシミュレーションも行った。この電算機のコードは既に権田⁽⁷⁾らがPurexプロセス用として開発したものを若干の修正を加えて利用した。

5.1 バッチ抽出試験

試験は全て室温で行った。また抽出には再処理廃液が硝酸酸性であるため、硝酸をベースとした条件を選定した。抽出剤はDBBP、TBP、D2EHPAおよびD2EHPA/M2EHPA（混合溶媒）の4種を用い比較検討を行った。試験は各種トレーサーを含む硝酸溶液1～2mlに対し、n-dodecaneで希釈した抽出剤を同容量加え5分間振とうした。

次いでこのサンプルを高速遠心分離機ですばやく相分離を行い、各相から一定量サンプリングし放射能分析を行った。トレーサーは硝酸塩に変換して用いたが、Zr⁹⁵やRu¹⁰⁶のような原子価調整の困難な元素については試験溶液中に添加したのち長時間（1週間以上）放置させ、その原子価が十分安定となったのちに抽出試験に用いた。

5.2 連続抽出試験

放射性同位体（Am²⁴¹、Ce¹⁴⁴、Cs¹³⁷、Sr⁸⁵、他）を用いた連続抽出試験には、実験室用小型ミキサセトラ（Sonal社製、Cyrano型、ミキサ部6ml/段、セトラ部17ml/段、段数16）を2台ないし3台フード内に設置して使用した。トレーサーを含まないコールド実験には、2台の同型ミキサセトラを実験台上に設置して使用した。模擬廃液、抽出液、洗浄液などは小型微量定量ポンプ（東京理化工製MP-1011）を用いてミキサセトラに供給した。それぞれの流量は自動流量測定装置を用い連続的に測定した。なお、給液用配管は3mmφのSUS304パイプである。ミキサセトラ用のモーターには国産インダクションモーターを用いた。ミキシング部ペラ回転数は2000rpmとなるように調整した。

試験はまず、流量の調整、セトラ部の界面の調整を充分に行うためにトレーサーを含まない模擬廃液によるコールド運転を数時間行い、各調整部が安定に達したのちに、アメリカウムなどトレーサーを含む運転に切換えた。ミキサセトラ出口（有機相、水相）のトレーサー濃度は、15～20分間隔でサンプリングし、γ計測を行って求めた。まずγ計測によって給液および出口液中の

トレーサー物質収支がとれたことを確認し、さらに2～3時間の安定運転を続けたのち、給液ポンプ、ミキサセトラを止め、各段のセトラ部から有機相、水相をそれぞれ約10mlピペットでサンプリングして試料中のトレーサー濃度を分析し、ミキサセトラ内の濃度プロファイルを求めた。

5.3 分 析

5.3.1 放射性同位元素の分析

実験に用いた放射性トレーサーの分析はGe(Li)を検出部とする γ 線多重波高分析装置で行った。用いたトレーサー溶液のGe(Li)による γ 線スペクトルをFig.4に示す。

5.3.2 Puの分析

^{241}Pu の分析はGe(Li)を検出部とする γ 線多重波高分析装置で、 ^{238}Pu の分析はSiを検出部とする α 線多重波高分析装置で行った。なお、Fig.5には ^{241}Pu を含むPuの γ 線スペクトルを示した。

5.3.3 分析装置

放射能測定装置 …………… NAIG Eシリーズ(4K, PHA)
検出器 …………… ORTEC
滴定装置 …………… スイス・メトローム社 E536

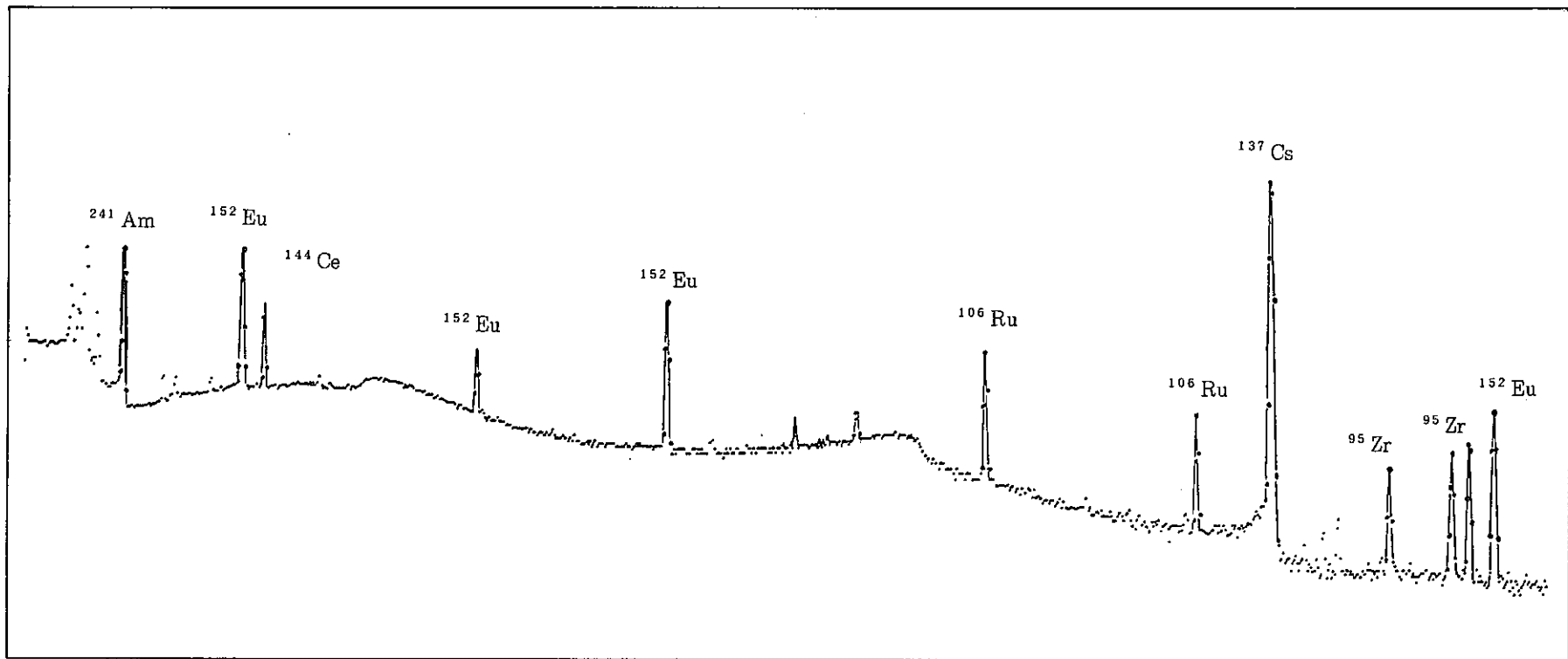


Fig.4 トレーサー溶液のGe(Li)による γ スペクトル

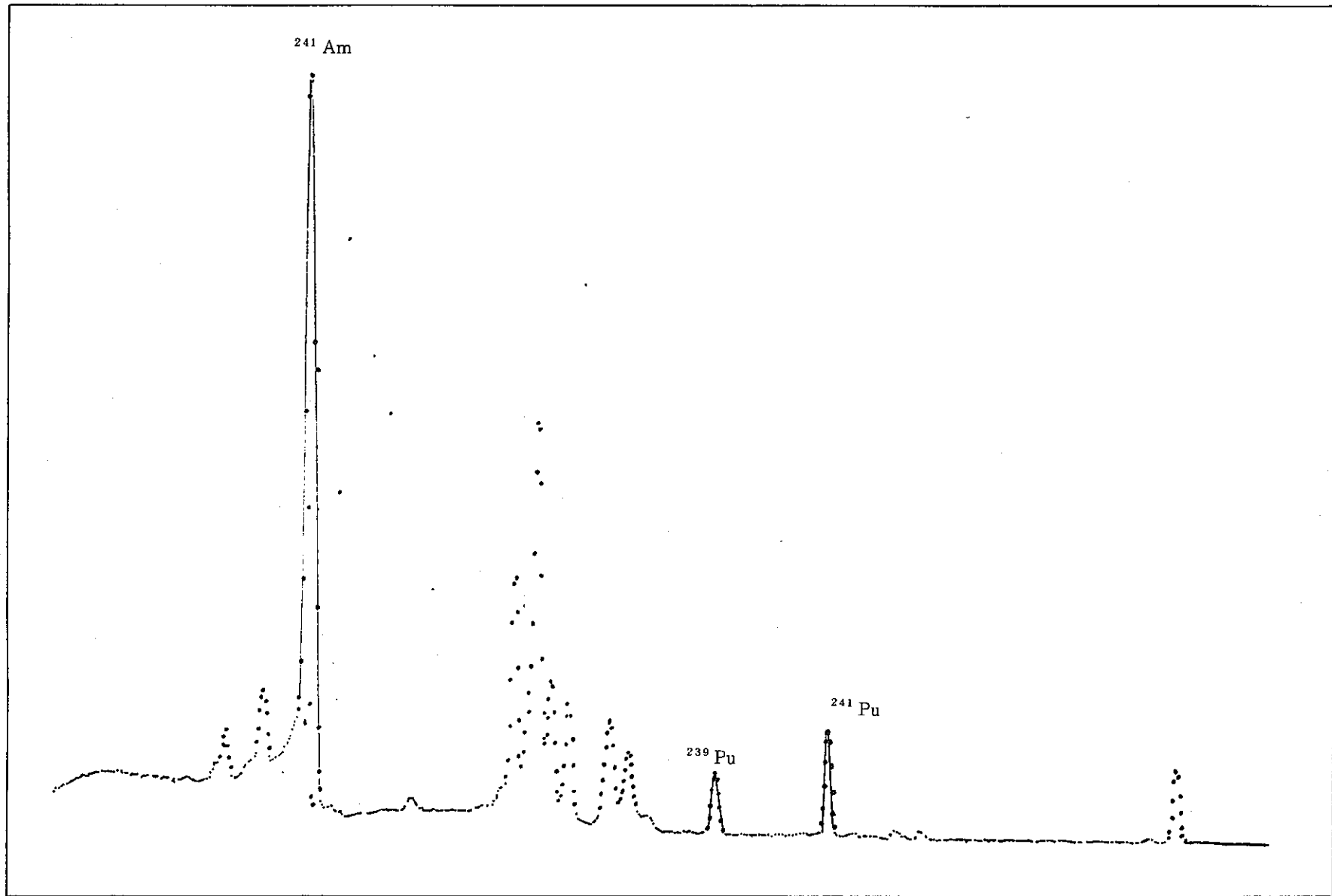


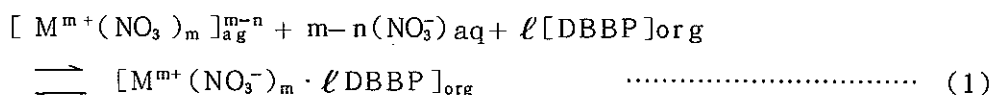
Fig.5 Pu 試料の γ スペクトル

6. 結果および考察

6.1 DBBP*およびTBP** -HNO₃-Aℓ(NO₃)₃系のバッチ抽出試験

6.1.1 Am(III), Eu(III)およびCe(III)とHNO₃の分配平衡

DBBPは一般に硝酸系において金属元素と次の反応式が成り立つ。



ここで、Mは金属イオン、mは金属イオンの原子価をあらわし、aqは水相、orgは有機相を示す。この反応の見かけの抽出平衡定数(モル濃度基準)をK_Mとすると次式が成立する。

$$K_M = \frac{[M^{m+}(NO_3^-)_m \cdot \ell DBBP]_{org}}{[M^{m+}(NO_3)_m]_{aq} [NO_3^-]_{aq}^{m-n} [DBBP]_{org}^{\ell}} \dots\dots\dots (3)$$

また、抽出係数をE_Mとすると

$$E_M = \frac{[M^{m+}(NO_3^-)_m \cdot \ell DBBP]_{org}}{[M^{m+}(NO_3)_m]_{aq}} \dots\dots\dots (4)$$

で示される。したがって(3)式は、

$$K_M = E_M / [NO_3^-]_{aq}^{m-n} [DBBP]_{org}^{\ell} \dots\dots\dots (5)$$

と示すことができる。ここで[DBBP]_{org}は次式から求められる遊離DBBP濃度である。

$$[DBBP]_{org} = [DBBP]_{initial} - [HNO_3 \cdot x DBBP + M^{m+}(NO_3)_m \cdot \ell DBBP] \dots\dots (6)$$

ただし、DBBPのInitial濃度は30% (希釈剤比容積パーセント)系において1.17Mである。ところで、群分離で対象としている核種濃度は、Table 4をみても明らかなように非常に低い(Amの場合~5×10⁻⁴M)。つまり、抽出データを解析するうえで、HNO₃をMacro component (Key Component)、AmあるいはFPをMicro componentとみなすことが許される系である。Macro componentはそれ自身及びAm、FPの分配に影響を及ぼすが、Micro component (Am、FP)はMacro componentの分配に影響しない。このような考え方は反応式上、特に遊離DBBPに関係しており、水相中のAmやFPを微量成分として扱うことにより、(6)式の[M^{m+}(NO₃)_m・ℓDBBP]を“ゼロ”とみなすことができる。したがって、(6)式の遊離DBBPは次式のように書き換えられる。

$$[DBBP]_{org} = [DBBP]_{initial} - [HNO_3 \cdot x DBBP] \dots\dots\dots (7)$$

すなわち、上記のような考え方はMacro componentを1成分と仮定して酸の分配を求め、しかるのち(7)式によって得られた遊離DBBPとのAmなどMicro componentの分配を求める

* Dibutyl butyl Phosphosnate (DBBP), (nC₄H₉O)₂C₄H₉PO, MW: 250

** Tributyl Phosphate (TBP), (nC₄H₉O)₃PO, MW: 266

という一般的手法である。このような解析手法はTBPにおいても同じように適用される。また、酸、金属に対する抽出反応式はDBBPとTBPとではほとんど同様に考えることができる。

このような考えにもとづく、(5)式は次のように表わすことができる。

$$E_M/[DBBP]_{org}^{\ell} = K_M \cdot [NO_3^-]_{aq}^{m-n} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし、 $[NO_3^-]_{aq}$ は、Am, FPなどのMicro componentを“ゼロ”と仮定していることから、次式のように水相中の硝酸濃度と塩析剤の和によってのみ示す。

$$[NO_3^-]_{aq} = [HNO_3]_{aq} + 3[Al(NO_3)_3]_{aq} \quad \dots\dots\dots (9)$$

また、(8)式を次のように表わすこともできる。

$$E_M/[NO_3^-]_{aq}^{m-n} = K_M \cdot [DBBP]_{org}^{\ell} \quad \dots\dots\dots (10)$$

即ち、(8)式および(10)式をそれぞれ両対数グラフに表わすことにより、その勾配から $m-n$ 、 ℓ が求めることが出来、この $m-n$ 、 ℓ が抽出反応を決定するうえで最も重要となる。なお、硝酸についての反応式の決定、平衡定数の算出についても同様な方法により求められる。

Table 5 には、30 v/o DBBP/n-dodecane 系における HNO_3 の分配結果を、また Table 6 には、30 v/o、60 v/o TBP/n-dodecane 系における HNO_3 の分配をまとめた。なお、これら実験には硝酸アルミニウム ($Al(NO_3)_3$) を塩析剤として用いている。これらの表には HNO_3 の抽出係数 (E_H)、および(8)式と同じ考えのもとに算出した $E_H/[DBBP]_{org}$ 、および $E_H/[TBP]_{org}$ も示している。この値を水相中の $[NO_3^-]_{aq}$ 濃度に対し図示したものが Fig. 6 である。この結果から、両者の関係は、DBBP、TBP系いずれにも良い直線関係が成り立つことがわかる。これら直線関係を回帰式に基づいて求めると、それぞれ次式のようにまとめることができる。

○DBBP - HNO_3 - $Al(NO_3)_3$ 系

$$\log E_H/[DBBP]_{org} = 1.07 \log [NO_3^-]_{aq} - 0.236 \quad \dots\dots\dots (11)$$

○TBP - HNO_3 - $Al(NO_3)_3$ 系

$$\log E_H/[TBP]_{org} = 0.940 \log [NO_3^-]_{aq} - 0.445 \quad \dots\dots\dots (12)$$

さらに、これらの値から DBBP - HNO_3 、TBP - HNO_3 の反応式は下式のように表される。



$$K_H = \frac{[DBBP \cdot HNO_3]}{[DBBP][H^+][NO_3^-]}$$



$$K_H = \frac{[TBP \cdot HNO_3]}{[TBP][H^+][NO_3^-]}$$

また、見かけの平衡定数を(13)、(14)式より求めると、Table 7 のようになる。

Table 7. DBBP, TBP-HNO₃-Aℓ(NO₃)₃系における酸の平衡定数

System	K _H
DBBP-HNO ₃ -Aℓ(NO ₃) ₃	0.580
TBP-HNO ₃ -Aℓ(NO ₃) ₃	0.358

一方, Fig. 7 には水相中の [NO₃⁻]_{aq} 濃度に対し, DBBP系での K_H を図示した。この結果によれば水相中の [NO₃⁻]_{aq} 濃度が高くなるに従い K_H も高くなる。この関係を多項式近似とすると, 下式のような補正式が求まる。なお, この式の相関係数は 0.95 であった。

$$K_H = 0.518 - 0.025[NO_3^-] - 0.007[NO_3^-]^2 + 0.01[NO_3^-]^3 \quad \dots\dots\dots (15)$$

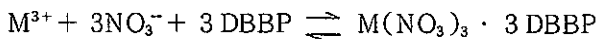
Table 8 には DBBP 系における Am, Eu, Ce の抽出試験結果を示した。表中にはこれら元素の抽出係数 (E_M) を(8)式に代入して算出した値も含めている。Fig. 8, 9, 10 には E_M / [DBBP]³ 対 [NO₃⁻]_{aq} を各元素ごとにプロットした。この3者の直線関係を回帰式に基づき求めると, 次式のようなになる。

$$\log E_{Am} / [DBBP]_{org}^3 = 2.94 \log [NO_3^-]_{aq} + 0.0420 \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\log E_{Eu} / [DBBP]_{org}^3 = 3.13 \log [NO_3^-]_{aq} + 0.101 \quad \dots\dots\dots (17)$$

$$\log E_{Ce} / [DBBP]_{org}^3 = 2.45 \log [NO_3^-]_{aq} + 0.0849 \quad \dots\dots\dots (18)$$

このような結果を J. C. Sheppard⁽⁹⁾ らの報告と合せて考慮すると m-n ≃ 3, ℓ ≃ 3 を与えることが妥当である。したがって抽出反応式を次式のように示すことができる。



$$K_M = \frac{[M(NO_3)_3 \cdot 3DBBP]}{[M^{3+}][NO_3^-]^3 [DBBP]^3} \quad \dots\dots\dots (19)$$

Am, Eu および Ce の分配値を(19)式に代入し, 見かけの平衡定数 (K_M) を求めると Table 9 が得られる。

Table 9. DBBP-HNO₃-Aℓ(NO₃)₃ 系の Am, Eu, Ce の平衡定数

	Am	Eu	Ce
K _M	1.10	1.26	1.22

TBP-HNO₃-Aℓ(NO₃)₃ 系における Am, Eu, Ce の分配については Table 10 にまとめた。また, これらの結果を Fig. 11, 12, 13 に示した。これより TBP の場合も抽出反応は DBBP とほぼ同じ式で表わすことができる。(19)式で見かけの平衡定数を求めた結果を Table 11 に示す。

以上の結果から, HNO₃-Aℓ(NO₃)₃ 系からの Am, Eu, Ce 元素の抽出には DBBP より DBBP の方が優れていることが分る。Table 12 には DBBP と TBP の K_M の比を示す。

Table 11. TBP-HNO₃-Al(NO₃)₃系のAm, Eu, Ceの平衡定数

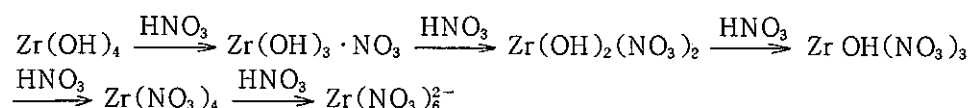
	Am	Eu	Ce
K _M	0.0269	0.0324	0.0219

Table 12. HNO₃-Al(NO₃)₃系の各元素の平衡定数の比率

	Am	Eu	Ce
DBBP/TBP	40.9	38.9	55.7

6.1.2 Zr および Ru の分配

硝酸溶液中においてZrは加水分解および硝化した一連の錯塩類として存在している。



これらの化学形が平衡時に存在する割合は硝酸および硝酸イオンの濃度によって変わる。ZrのTBPに対する抽出係数は、一般には硝酸濃度が増すにつれて大きくなる。また、TBP-Zrの錯塩は、Zr(NO₃)₄・2TBPとなる。一方、Ruも原子価が0～8まですべての酸化状態で存在し得るため複雑な化学性を示す。

しかし、Purexプロセスなどで問題とされるRuの複雑な挙動はこれに起因するものでなく、硝酸溶液中に共存する亜硝酸によるものとされている。すなわち、亜硝酸が共存しなければRuは硝酸溶液中で4価の硝酸ルテニウム(Ru(NO₃)₄)となるが、このRuも亜硝酸を含む系では、ニトロシルルテニウム(nitrosyl-ruthenium(III))イオンを生成するようになる。このイオンは非常に多くの錯塩(NO₃⁻, NO₂⁻, OH⁻, H₂Oのような配位子も含む)中に存在し、かつ、それら錯塩は容易に相互変換する。また、溶液の条件が変わると異なった錯塩間に新しい平衡状態が確立される。⁽¹⁰⁾ これらは、特に再処理工程で問題とされているが、TBPと抽出性の似ているDBBPを抽出剤とする群分離工程でも問題となる。このため、Am, Eu, Ceと共にZr, Ruについても抽出挙動を調べる必要がある。

Table 13, 14にはDBBPおよびTBP系での分配結果をまとめた。しかしながら抽出反応が複雑なため抽出平衡定数を求めるにはいたらなかった。

ところで、前述したように複雑な化学形でZrやRuが存在するとすれば、DBBPやTBPによる分配値が常に一定とはならないはずである。ちなみにRuの場合、硝酸ルテニウム(Ru(NO₃)₄)はTBPに低い抽出性を示し、また、ニトロシルルテニウムの中には高い抽出性を示す化合物もあると言われている。

Table 15にはZrおよびRuの抽出回数ごとの抽出係数(E)を示した。

これらの抽出係数を Fig. 14, 15 に図示する。Am, Eu, Ce についても同じ Table 15 および Fig. 16 にまとめた。この試験の方法を具体的に述べると、まず、あらかじめ抽出しようとする水相 (Pu, Zr, Am, Eu, Ce は含まず) と平衡にある DBBP を用意し、トレーサーを含む水相とその DBBP を振とうし各トレーサーの分配値を調べる。次に、その水相を分離し、新たに平衡とした DBBP を加え同様に各トレーサーの分配値を調べる。この操作を数回くり返し、分配値の変化を求める。これは、抽出剤が平衡となっているため、水相の組成は変化しない。つまり単一の化学形のトレーサーであるならば一定の抽出係数(E)となるはずである。この試験を行なうことにより、抽出性、非抽出性の化学形の存在比を求めることができる。

Zr および Ru の抽出係数は Fig. 14, 15 のごとく抽出回数に応じ低下している。しかし、Fig. 16 に図示した Am や Eu, Ce については、この低下は見られずほぼ一定の値を示していた。これは Am や Eu, Ce が単一の化学形で存在するのに対し、Zr や Ru は複数の化学形 (少なくとも 2 種以上) をとり得ることを示している。

この結果から、Zr や Ru がそれぞれ 2 種の化学形を持つとして、それらの比を次のように求めることができる。

硝酸溶液 (HNO₃ : 0.25 ~ 2N, NO₃⁻ : 2.0 ~ 2.5 M) 中において Zr は DBBP に抽出性の Zr' および非抽出性の Zr'' で共存すると仮定し、その比を α とすると、共存系での抽出係数 (E_{Zr}) は次のように書くことができる。

$$E_{Zr} = \frac{Z'_{fo} + Z''_{fo}}{Z'_{fa} + Z''_{fa}} \dots\dots\dots (6-1)$$

ここで o は DBBP, a は硝酸水相を示す。

一方、それぞれの濃度は、

$$\begin{aligned} Zr' &= Z'_{fo} + Z'_{fa} \\ Zr'' &= Z''_{fo} + Z''_{fa} \end{aligned} \quad \text{で示される。}$$

また、各 Zr の抽出係数は、

$$E_{Zr'} = \frac{Z'_{fo}}{Z'_{fa}}, \quad E_{Zr''} = \frac{Z''_{fo}}{Z''_{fa}}$$

であり、これより、α (Zr'/Zr'') は次式のように示される。

$$\alpha = \frac{Z'_{fa} (E_{Zr} + 1)}{Z''_{fa} (E_{Zr} + 1)} \dots\dots\dots (6-2)$$

ここで、Zra'/Zra'' を β とするならば (6-1) 式から次式が導き出せる。

$$\beta = \frac{E_{Zr} - E_{Zr''}}{E_{Zr'} - E_{Zr}} \dots\dots\dots (6-3)$$

したがって (6-2) 式は次のようになる。

$$\alpha = \frac{E_{Zr} - E_{Zr}''}{E_{Zr}' - E_{Zr}} \cdot \frac{E_{Zr}' + 1}{E_{Zr}'' + 1} \dots\dots\dots (6-4)$$

また、Zr'/Zr'' の存在比を R とするならば R は、

$$R = \frac{\alpha}{\alpha + 1} \dots\dots\dots (6-5)$$

で示される。

Fig. 14 から Ezr'' を 0.25 とし、また Ezr' は次式によって求められる。なお、Ezr' を求める場合 Fig. 14 のように Ezr の低下が一定となるように抽出回数をくり返す必要がある。Ezr が一定となったなら水相の濃度から Ezr'' を一定とし逆算することができる。

$$E_{Zr} = \frac{Z_{ro} - Z_{ran}' \cdot E_{Zr}'' \cdot (E_{Zr}')^{\frac{1}{n-1}}}{Z_{ra} - Z_{ran}' (E_{Zr}')^{\frac{1}{n-1}}} \dots\dots\dots (6-6)$$

Zro : 抽出 1 回目の DBBP 中の Zr : (Zro' + Zro'')

Zra : " 水相中の Zr : (Zra' + Zra'')

Zran'' : 抽出 n 回目の水相中の Zr''

n : 抽出回数

それらの計算結果と求めた Zr'/Zr'' の比 (R) を Table 16 に示す。

Table 16 DBBP-HNO₃-Al(NO₃)₃ 系における Zr の抽出係数及び比率 (Zr'/Zr'')

	A (H ⁺ :0.25N, NO ₃ ⁻ :2.0M)	B (H ⁺ :1.0N, NO ₃ ⁻ :2.0M)	C (H ⁺ :2.0N, NO ₃ ⁻ :2.5M)
E _{Zr}	6.21	3.89	2.98
E _{Zr'}	11.4	7.09	5.64
E _{Zr''}	0.25	0.25	0.25
R	0.92	0.88	0.845

一方、Ru については、Fig. 15 に示すように 5 回の抽出では抽出係数 (E_{Ru}) の一定値は見い出せず、Zr のような解析は困難であるが外挿することにより、ある程度推定できる。Table 17 はその推定結果をまとめたものである。

Table 17 DBBP-HNO₃-Al(NO₃)₃ 系における Ru の抽出係数及び比率 (Ru'/Ru'')

	A (H ⁺ :0.25N, NO ₃ ⁻ :2.0M)	B (H ⁺ :1.0N, NO ₃ ⁻ :2.0M)	C (H ⁺ :2.0N, NO ₃ ⁻ :2.5M)
E _{Ru}	0.404	0.149	0.125
E _{Ru'}	0.668	0.206	0.143
E _{Ru''}	0.025	0.015	0.0080
R	0.699	0.727	0.880

Table 17 に示すように、Ru の場合においても硝酸溶液中で複数の化学形で存在することが明らかであるが、これらはいずれも DBBP に対し低い抽出性を持つ。しかしながら、それらがどのような化学形で存在するかは、この試験では明らかとはならない。

Zr および Ru の抽出試験を次のようにまとめることが出来る。

硝酸溶液中に存在する Zr の化学形は明らかではないが、DBBP に抽出され易い Zr が約 80 % 含まれる。これは DBBP を抽出剤とした群分離プロセス開発上重視すべきである。即ち、Zr が同伴することにより Am 等目的元素の抽出性が相対的に低下し、除染係数の向上を妨げることになるためである。

一方、Ru についても、その化学形は明らかではないが、いずれの Ru も DBBP に対し抽出性が低く、DBBP を抽出剤とした群分離プロセスには Zr のような問題は無いと考えられる。

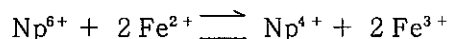
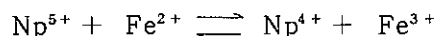
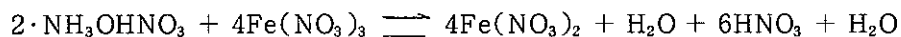
6.1.3 Np, Pu および U の分配

Np が硝酸溶液中においてとり得る原子価は 5 価および 6 価であって、これらの存在比は硝酸濃度によって異なってくる。即ち、硝酸濃度の低い系では 5 価が多く、これとは逆に高い系では 6 価が多くなると言われている。⁽¹¹⁾

一方、DBBP に対する抽出性も原子価によって異なり、Schulz らは 4 価 > 6 価 > 5 価の順になると報告している。⁽¹²⁾ Table 18 には Np(IV), (V) および (VI) の DBBP に対する抽出係数(E)を示した。またそれらを Fig. 17 に表わした。この結果によれば、抽出性は 4 価 > 6 価 > 5 価となり、抽出可能な原子価は 4 価あるいは 6 価となる。その抽出係数の値も 1 ~ 2 N の硝酸濃度では約 50 であり、この抽出係数から判断すると Np は容易に DBBP で抽出可能となるが、原子価を 4 価に還元あるいは 6 価に酸化調整する必要性がでてくる。ここでは非金属系還元剤(硝酸ヒドロキシルアミン)を用い Np を 4 価に還元し抽出することを検討した。Table 19 には硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)による Np の還元を高レベル模擬廃液中で調べた結果を示した。なお、この還元は DBBP に対する抽出性が原子価によって異なることを応用して調べたものである。

その結果を Fig. 18 に図示した。この図より Np を 4 価に還元するためには約 15 分要することが分る。

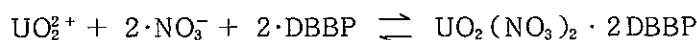
ところで、DBBP に抽出されている Np(IV)あるいは Np(VI)を 0.1M の HAN を含む 0.1N 硝酸溶液と接触させると、Np(IV)の抽出係数($E_{Np(IV)}$)は 38.1 を示すが、Np(VI)は 0.0124 に低下する。⁽¹³⁾ このことは、Np(IV)にとっては HAN が安定剤的効果を持ち、Np(VI) に対しては還元剤となることを示している。つまり、Np は硝酸溶液中で HAN によって 5 価に還元されるが 4 価までは還元されない。これらより、高レベル模擬廃液中で HAN によって Np が 4 価に還元される理由は下式に示すように共存する Fe(III)が作用するものと考えられることができる。



すなわち、高レベル廃液中に含まれる鉄イオンがHANで2価に還元され、その鉄イオンがNpを4価に還元することになる。なお、この反応と共にNp(VI)もHANにより、Np(V)に還元され、結果としてNpは4価に統一される。

一方、高レベル廃液中におけるNpの原子価を模擬廃液を用いて調べたところ、Np(V)が45.3%、Np(VI)が54.7%となった。これは、廃液と同条件下におけるNp(V)およびNp(VI)のDBBPに対する抽出係数(E)と、模擬廃液を用いたNpの抽出係数との3者から求めたものである。

PuおよびUについてはTable 20にまとめたが、この中には抽出反応を次式で示されるとして抽出平衡定数を算出した。



$$K_u = \frac{[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{DBBP}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{NO}_3^-]^2 [\text{DBBP}]^2}$$



$$K_{\text{Pu}} = \frac{[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{DBBP}]}{[\text{Pu}^{4+}][\text{NO}_3^-]^4 [\text{DBBP}]^2}$$

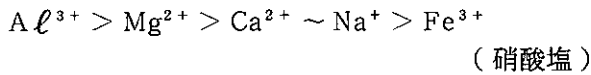
その結果、 K_u で約 10^3 、 K_{Pu} で約 10^2 が得られた。ちなみに、このKはTBPの場合で $K_u = 11$ 、 $K_{\text{Pu}} = 2$ 程度であり、TBPに比べてDBBPは極めて抽出性が良い。⁽¹⁴⁾ しかしながら、逆抽出することを考えた場合、この高い抽出性は問題となり、TBPのようにUを希硝酸で逆抽出することは困難となる。

一方、4価の原子価を持つPuなどは、乳酸やクエン酸と錯体を形成することが知られておりこの反応をNp(IV)に応用した。Table 21にはU(VI)およびNp(IV)を抽出させたDBBPと乳酸(Lactic acid)との間における抽出係数に示し、それらをFig. 19に表わした。この結果から、U(VI)、Np(IV)共に抽出係数は低下するが、その傾向はNp(IV)がU(VI)より強く表われており、これらを乳酸によって分離することが可能であることが分る。

6.1.4 DBBP - HNO₃ - Mⁿ⁺(NO₃)_n系におけるAm, Eu, Ceの抽出に与える塩析効果

DBBPやTBPでAm, Eu又はPu, Uなどを抽出する場合、塩析剤が用いられる。この塩析剤については一般に次のように言われている。⁽¹⁵⁾ 抽出しようとする物質を含む水相に他の塩を添加すると塩析の現象が起こる。この現象は無機化合物が有機物に移動するのを促進する効果を持ち、現在では塩析剤の役割は分配しようとする分子の解離をおさえ、その分子から脱水作用をするものであると考えられている。したがってよく水和する塩は当然すぐれた塩析作用を示すことが期待できる。

J, C, Sheppard⁽⁹⁾らはDBBPによるAmの抽出に与える塩析剤の効果は次の順であるとしている。



しかし、著者らの抽出反応確認実験からはJ, C, Sheppardらの報告に見るような定性的な傾向は見い出せなかった。しかしながら高レベル廃液をガラス固化する際に必要なAlの場合抽出係数を約1に増大させ、すでに含まれているNaより約3倍ほど効果的であることがわかった。

一方、Am(III)やRE(III)の抽出に塩析剤としてAl(NO₃)₃を用いる場合、すでに含まれているNaNO₃との共存系での塩析効果を知ることが多段抽出を行ううえで必要となる。Fig. 20にはNO₃⁻濃度が一定となるような比率で混合したAl(NO₃)₃の溶液を水相とする条件で求めた見かけの抽出平衡定数を示した。これよりHNO₃、Am(III)共にAl(NO₃)₃の比率が大きくなるほど高くなる。これらの関係より多段抽出の計算を行なう場合の補正式として次式を考えることができる。

Am(III)やRE(III)をM(III)と示せば見かけの抽出平衡定数(K_M)は

$$K_M = \frac{[M(NO_3)_3 \cdot 3DBBP]}{[M][NO_3^-]^3 [DBBP]^3} \dots\dots\dots ①$$

となる。

また、この式で求められるK_MはAlとNaの濃度比によって異なることから、その補正式を、

$$K_M = \frac{K' \cdot 3Al + K''_M \cdot Na}{3Al + Na} \dots\dots\dots ②$$

と示すことができる。この式は直線近似したものであり、K'_MはAl(NO₃)₃系における値で、K''_MはNaNO₃系における値である。

一方、HNO₃の場合の見かけの平衡定数(K_H)は

$$K_H = \frac{[HNO_3 \cdot DBBP]}{[H^+][NO_3^-][DBBP]} \dots\dots\dots ③$$

である。また、K_HのNO₃⁻濃度による補正はすでに次式のように求めている。

$$K_H = \alpha - 0.025[NO_3^-] - 0.007[NO_3^-]^2 + 0.01[NO_3^-]^3 \dots\dots\dots ④$$

なお、この式のαはAlとNaの濃度比によって異なることから、次式をαの補正式とした。

$$\alpha = \frac{\alpha_1 \cdot 3Al + \alpha_2 \cdot Na}{3Al + Na} \dots\dots\dots ⑤$$

ここでα₁ = 0.518, α₂ = 0.368である。

この補正式を用いFig. 21に示したフローシート条件におけるMIXSETによる計算結果と実

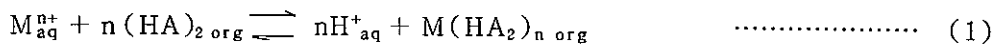
験結果の対応を調べた。Fig. 22 に塩析剤として $Al(NO_3)_3$ を、Fig. 23 に $NaNO_3$ を用いた試験結果と計算結果を示した。

なお、Table 22 ～ 37 に各塩析剤を用いた系における抽出係数をまとめた。

6.2 D 2 EHPA および D 2 EHPA / M 2 EHPA 混合溶媒によるバッチ抽出試験

D 2 EHPA* や M 2 EHPA** は TBP や DBBP とは基本的に異なる抽出剤であり, TBP や DBBP が中性有機リン化合物であるのに対し, D 2 EHPA や M 2 EHPA は酸性有機リン化合物である。したがって, 抽出機構も当然異なってくる。

D 2 EHPA は一般的に次式のような陽イオン交換反応⁽¹⁶⁾によって水相中の金属イオンを抽出する。



ここで, M は n 価の金属イオン, HA は D 2 EHPA を示す。なお, D 2 EHPA を HA₂ 示したが, これは D 2 EHPA がケロシン, ドデカン等無極性溶媒中において 2 量体 (ときには 3 量体) として存在すると言われているためである。

(1)式により見かけの平衡定数は,

$$K_M = \frac{[H^+]^n \cdot [M(HA_2)_n]}{[HA_2]^n \cdot [M^{n+}]} \quad \dots\dots\dots (2)$$

と示される。

また, 金属イオンの抽出係数 (E_M) は,

$$E_M = \frac{[M(HA_2)_n]}{[M^{n+}]} \quad \dots\dots\dots (3)$$

であるから, (2)式は,

$$E_M = K_M \cdot [H^+]^{-n} \cdot [HA_2]^n \quad \dots\dots\dots (4)$$

と示される。これらの式で HA₂ は [HA₂ - n · M (HA₂)_n] より算出される Free の濃度を適用せねばならないが, 金属イオン濃度が非常に低い場合においては, M (HA₂)_n 濃度を無視してもさしつかえない。したがって, (4)式より抽出係数は HA を一定とした場合, 水相中の酸濃度に対し両対数グラフ上で -n の負の勾配となり, 水相中の酸濃 (H⁺) を一定とした場合, HA に対し n の正の勾配となる。

Table 38 には Cs および Sr の抽出係数を D 2 EHPA と D 2 EHPA / M 2 EHPA の混合溶媒についてまとめ, それらを Fig. 24, 25 に表わした。Fig. より算出した勾配, 又(2)式に従って求めた見かけの平衡定数を Table 39 に記す。

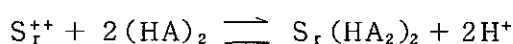
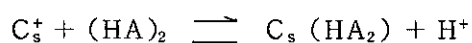
なお, この表で算出した K は溶媒を単一分子として存在すると仮定して求めたものである。

* Di (2 - ethyl hexyl) phosphoric acid (C₈H₁₇O)₂ OP (OH)
 ** Mono (2 - ethyl hexyl) phosphoric acid (C₈H₁₇O) OP (OH)₂

Table 39 HNO₃系におけるCs, Srの平衡定数(K)及び反応次数

Extractant	Component	n	n'	Apparent equilibrium constant K
D 2 EHPA	Cs	2.14	-1.05	1.14×10^{-4}
	Sr	2.27	-2.14	1.33×10^{-4}
D 2 EHPA/ M 2 EHPA (mixture)	Cs	1.22	-1.13	0.117
	Sr	2.29	-2.13	0.0552

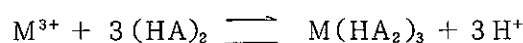
また、これらの結果から、D 2 EHPA, D 2 EHPA/M 2 EHPA 混合溶媒による見かけ上の抽出反応は次の式のように見なすことができる。



これは一般的な陽イオン交換反応である。

Table 40 には、Am, Cm および希土類元素の抽出結果をまとめた。なお、それらを Fig. 26, 27 に表わす。この図から前記同様、一次回帰式に基づき勾配を求めると、Table 41 に示した値が得られる。この結果から明らかなように D 2 EHPA と D 2 EHPA/M 2 EHPA 混合溶媒の抽出反応は異なり、反応式は見かけ上、次のように表わすことができる。

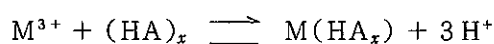
○ D 2 EHPA の場合



$$K_M = \frac{[M(HA_2)_3][H^+]^3}{[M^{3+}][(HA)_2]^3}$$

$$E_M = K_M \cdot [(HA)_2]^3 \cdot [H^+]^{-3}$$

○ D 2 EHPA/M 2 EHPA 混合溶媒の場合



$$K_M = \frac{[M(HA_x)][H^+]^3}{[M^{3+}][(HA)_x]}$$

$$E_M = K_M \cdot [(HA)_x] \cdot [H^+]^{-3}$$

すなわち、D 2 EHPA の場合、抽出係数 (E_M) は水相中の酸濃度に対し約-3乗の勾配で、かつ抽出剤の濃度に対しては約3乗の関係で依存する。一方、D 2 EHPA/M 2 EHPA 混合溶媒では、 E_M は水相の酸濃度に対しては、D 2 EHPA と同じ約-3乗であるが、抽出剤の濃度に対しては約1乗の関係である。

Table 41 D 2 EHPA, D 2 EHPA/M 2 EHPA - HNO₃系における
Am, Cm 希土類元素 (RE) の平衡定数 (K) 及び反応次数

Extractant	Component	n	n'	Apparent equilibrium constant K
D 2 EHPA	Am	2.85	-2.45	0.845
	Cm	2.76	-2.33	0.558
	Ce	-	-	-
	Eu	-	-	-
D 2 EHPA/ M 2 EHPA (mixture)	Am	0.990	-2.70	22.0
	Cm	0.830	-2.84	22.7
	Ce	0.802	-3.23	18.6
	Eu	-	-2.59	-

6.3 ヒドラジンによるPu (IV) およびFe (III) の還元における活性炭の触媒効果

Purex process では TBP に高い抽出性で抽出された 4 価のプルトニウムをより抽出性の低い 3 価のプルトニウムに還元してウランから分離している。従来このプルトニウムの還元剤としてスルファミン酸第 1 鉄 ($\text{Fe}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$) が使用されていたが、スルファミン酸化合物から発生する SO_4^{2-} による装置の腐食などのため現在ではあまり使用されないようになってきている。このスルファミン酸第 1 鉄に代る還元剤として硝酸第 1 鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$) があるが、スルファミン酸第 1 鉄のような問題は無いものの、鉄を含む化合物であることからプルトニウム製品中に鉄が混入し純度を低下させることになる。これらに代って最近ではウラナス ($\text{U}(\text{NO}_3)_4$) が用いられている。ウラナスの場合 TBP に抽出され還元反応が有機相および界面で起こるため、界面のみで還元反応が起こる鉄 (II) 法に比べ還元速度が速く純粋なプルトニウム製品が得られる利点がある。このようにプルトニウムの還元剤として、ウラナスは鉄 (II) に比べ、より優れているが、濃度の高いプルトニウムを還元分離にする際には、ウラナスの必要量が多くなるという欠点を有する。これに対して近年電解法などによるプルトニウムの還元分離法が研究されている。

ヒドラジンは、プルトニウム還元用に用いられるウラナスの製造時 (電解法) に安定剤として必要な試薬である。同様にウラナスで還元されたプルトニウム (IV) の安定剤としても効果的であることから、電解法によるプルトニウムの還元分離工程にも添加されている。また、ヒドラジンの酸化還元電位はプルトニウムのそれを満たし十分に還元剤としての能力を有している。しかし硝酸溶液中での還元速度は非常に遅くあまり実用的なものではない。そこで今回、ヒドラジンによる還元系における活性炭の触媒効果について試験した。その結果、プルトニウムの還元速度が著しく促進されることがわかった。

試験方法は以下の通りである。

(1) 硝酸第 2 鉄 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) の還元実験

実験には、市販持級の硝酸第 2 鉄を硝酸濃度 0.5 N、1.0 N、2.0 N に溶解 ($2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}/\ell$) し、それぞれにヒドラジン (Fe に対して過剰) を添加、さらに触媒として活性炭を添加し各反応時間における Fe (III) の減少量を Fe (II) の増加量から求めた。なお触媒として用いた活性炭には次のような予備処理をした。まず粒度 (9.2 ~ 16 粒度) を揃えた活性炭を純水で十分に洗浄し、6.0 N の硝酸によってさらに洗浄を行い、最後に再び純水で洗浄した。この活性炭を乾燥し所定量秤量したのち、試料と同濃度の硝酸溶液に十分に浸し、上澄と分離した。活性炭解媒の添加条件は、試料 50 ml 当たり、無添加、0.5 g、1.0 g、5.0 g、10.0 g、20.0 g とした。

上述したこれらの条件で Fe (III) に対しヒドラジン量が大過剰の場合における反応について、反応時間毎の Fe (III) 減少量から反応速度定数および Fe (III) の半減期を求めた。

(2) プルトニウム ($\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$) の還元実験

あらかじめ硝酸第 2 鉄の還元実験により最適な条件を設定し、プルトニウム (IV) の還元を

行なった。

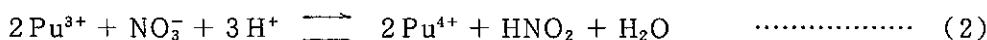
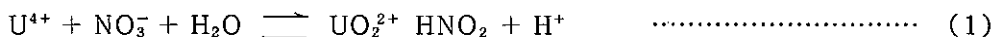
使用したプルトニウムは 1.2 g/ℓ の硝酸プルトニウム (IV) で 0.5 N 硝酸濃度に調整したものである。

還元条件としては、(1)で述べたように処理した活性炭を上記プルトニウム溶液 50 mℓ 当り 5 g 使用した。ヒドラジンは 0.5 mol/ℓ となるよう添加した。反応開始後、各時間毎に反応液をサンプリングし、あらかじめ用意しておいた 1 N HNO₃ - 30 v/o TBP (O/A = 1) に添加し約 3 ~ 5 分間振とうしたのち、有機相、水相のプルトニウム濃度を放射能測定装置により求めた。それぞれの濃度から 30 v/o TBP に対する抽出係数を算出して、その抽出係数からプルトニウム (IV) の還元率を求めた。なおこれに先立ちプルトニウム (IV)、および硝酸第 1 鉄で還元したプルトニウム (III) の抽出係数を求め、両方の係数の関係からプルトニウム (III) とプルトニウム (IV) の比を求めた。

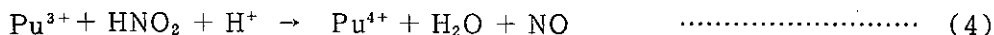
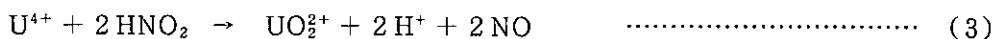
6.3.1 ヒドラジン効果

ヒドラジンがウラナス、およびプルトニウム (III) の安定剤として主に用いられている理由は、次のように考えられている。

ウラナス、あるいはプルトニウム (III) などの元素は、一般に硝酸溶液中で次の様に反応する。

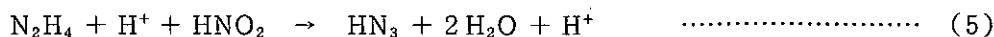


上記反応で生成した亜硝酸 (HNO₂) はさらに、



(3), (4)式の反応により酸化が進む。

ウラナス、プルトニウム (III) などの元素は、まず遅い反応として(1), (2)式が起り、一定の誘導期間の後、非常に速い(3), (4)式が起る。以後は主として(3), (4)式の反応によってウラナス、プルトニウム (III) は酸化される。このようにこれら原子価を持つ元素は硝酸溶液中における酸化反応として亜硝酸の自動触媒機構によることが明らかとなっている。このような系にヒドラジンが入ると、ヒドラジンは次式に従って(1), (2)式で発生した亜硝酸 (HNO₂) と反応しアジ化水素 (HN₃) を生成する。また発生したアジ化水素はさらに亜硝酸と反応し N₂ と N₂O ガスに分解する。



これら(5), (6)式の反応は非常に速く起るため、(3), (4)式で起る酸化を抑えられると一般に説明されている。

このように主に安定剤として用いられているヒドラジンは、Table 42のごとくその酸化還元電位が、プルトニウムや鉄の酸化還元電位より高く、十分に還元力を有している。しかし単に、Fe(III)、Pu(IV)の存在する硝酸溶液にヒドラジンを添加したのみではFig. 28, 29のように、その還元反応は極めて遅い。(Pu(IV)→Pu(III)の半減期約：400 min, Fe(III)→Fe(II)の半減期約：3000 min)したがって単にヒドラジンの還元力のみによってPu(IV)、Fe(III)の還元は、ほとんど期待することはできない。

Table 42 標準酸化還元電位

	$E_o (V)$
$Pu(III) = Pu(IV) + e^-$	+0.97
$Fe(II) = Fe(III) + e^-$	+0.771
$N_2H_4 + H^+ = N_2 + 5H^+ + 4e^-$	-0.23

6.3.2 反応速度

一般に反応速度を求める場合、反応率が0.5になるまでの反応時間(T1/2)を求める“半減期法(Half Life Period Technique)”や2成分のものが反応する場合一方を、もう一方に対し多量に用いて見かけ上、一次の速度式で表わす“擬1次速度方法(Pseudo-first-order Technique)”などがある。⁽¹⁸⁾ これらの方法に従い実験にはまずPu(IV)、Fe(III)に対し大過剰のヒドラジンをを用いた。一定の条件で活性炭触媒を種々の量を用い反応させ、その時の反応時間と還元量(又は初期の濃度との比)を測定した。

次に、反応速度の測定法として“擬1次速度式法(Pseudo-first-order Technique)”について述べる。



には一般につぎの2次反応速度式が成立する。

$$- \frac{d[A]}{dt} = K[A][B] \dots\dots\dots (1)$$

このような速度式が成立する場合、B成分をA成分より多量に用いたとすると反応が進んでA成分がかなり減少してもBの濃度は初濃度[B]₀とほとんど変わらない。したがって(1)式は見かけ上1次(Pseudo-first-order)の速度式、

$$- \frac{d[A]}{dt} = K'[A] \dots\dots\dots (2)$$

$$K' = K[B]$$

として観測される。このことを利用し、注目成分以外の成分を多量に用いて注目成分の反応

次数を決定していく方法を擬1次速度式法という。

実験では、〔A〕をPu(IV)又はFe(III)とし〔B〕をヒドラジンとして解析した。實際上〔B〕成分(ヒドラジン)に対し〔A〕成分を多量に用いる系(Pu(IV) or Fe(III)に対し極少量(1/10~1/40)のヒドラジン系)においては、ヒドラジン自身還元剤および安定剤としての効果を持つことから、反応系には常にPu又はFeに対し過剰に存在していなければならない。つまり、反応系からほとんどヒドラジンが分解し消費された系では逆に、還元されたFe(II)の酸化が起こる。この反応はPuに対しても同様に起こるものと思われる。したがってFe又はPuに対しヒドラジンが微量の系は実際的でない。このため実験はPu又はFeに対しヒドラジンを大過剰加えた条件で行ない(2)式で求めたK'および半減期の解析を主に行った。

見かけ上1次の速度式とした(2)式は、

$$-\frac{d[A]}{dt} = K'[A] \quad \dots\dots\dots (2)$$

初濃度を〔A〕₀で表わすと、その積分形は

$$\ln [A] / [A]_0 = -K' \cdot t \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$([A] = [A]_0 \cdot e^{-K' \cdot t})$$

(3)式より〔A〕と〔A〕₀の比が片対数グラフにおいて直線となればその反応次数は1である。

したがって実験はまず硝酸酸性1.0N, Fe(III)濃度 2.5×10^{-3} mol/ℓ, ヒドラジン0.1 mol/ℓ (ヒドラジン/Fe = 40) の溶液50 ml 当り活性炭を0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 g 添加し静置した状態で反応を進め各時間毎にFe(III)の量を分析した。その結果はFig. 29に示しているとおりである。これによると各条件で明らかにこのような系(ヒドラジン大過剰)において、反応次数“1”を示す直線が得られた。

この結果により(3)式に従いK', および半減期を求めた。その結果をTable 43に示す。

Table 43 HNO₃ - ヒドラジン - 活性炭系における還元反応速度定数 (K') 及び半減期

HNO ₃ : 1.0 N, (NH ₂) ₂ : 0.1 mol/ℓ		
Charcoal (g/50 ml)	Rate constant (K')	Half Life (min)
0	2.53×10^{-4}	2739.7
0.5	3.85×10^{-3}	180.0
1.0	8.61×10^{-3}	80.5
5.0	1.42×10^{-2}	48.8
10.0	7.01×10^{-2}	9.89
20.0	6.40×10^{-2}	10.8

これらの結果から Fe(III) は大過剰のヒドラジン系において 1 次反応によって Fe(II) に還元される。Table 43 より活性炭を含まない系でのその還元速度は極めて遅く實際上ヒドラジン単独での還元反応を利用することは難しい。しかしその系に触媒としての活性炭が加わると著しく還元速度が速められている。また添加する活性炭触媒が同条件下での溶液 (50 ml) に対し 10 g 以上の比となると、あまり速度の上昇は見られない。

Table 46 には攪拌系で得られた速度定数 (K') および半減期 (T1/2) を示した。

Table 46 HNO₃ - ヒドラジン - 活性炭系における鉄還元の溶液の攪拌効果

HNO₃: 1.0 N, (NH₂)₂: 0.1 mol/ℓ
 Chacroal: 5 g/50 ml
 Fe(III)₀: Initial

Elapsed time (min)	Fe(III) (M)	Fe(III) / Fe(III) ₀	K'	T1/2 (min)
1	1.74 × 10 ⁻³	0.429	0.347	2.00
3	3.60 × 10 ⁻⁴	0.0887		
6	1.30 × 10 ⁻⁴	0.0320		
10	3.00 × 10 ⁻⁵	0.00739	0.462	1.50
15	0.00	0.00		

なお、ここで求めた K' および半減期は静置した反応系において得られた 1 次反応と同じと仮定して算出したものである。この結果、静置状態での K' に対し攪拌系での K' はより大きな値が得られた。

一方、活性炭触媒、ヒドラジンを一定とし、反応系の硝酸濃度を変えた条件での結果を Fig. 30 に示した。これより、活性炭触媒を一定とし各反応時間に残存する Fet³⁺ と初期 Fe₀³⁺ の比 (Fet³⁺/Fe₀³⁺) をプロットした場合いずれも良い直線となり、前述同様 1 次反応であることがわかる。

Table 46 には、これから求めた K' および半減期をまとめた。これらの関係を図示すると Fig. 32 のようになる。これより各硝酸濃度での K' の値は、反応系における硝酸濃度が高くなるほど低くなる。

Table 46 各酸濃度における還元速度定数及び半減期

Charcoal (g/50 ml)	(NH ₂) ₂ : 0.1 mol/ℓ					
	HNO ₃ : 0.5 N		HNO ₃ : 1.0 N		HNO ₃ : 2.0 N	
	K'	T1/2	K'	T1/2	K'	T1/2(min)
0	5.67 × 10 ⁻⁴	1222.5	2.53 × 10 ⁻⁴	2739.7	2.62 × 10 ⁻⁴	2645.6
0.5	3.85 × 10 ⁻³	180.0	2.88 × 10 ⁻³	240.7	2.11 × 10 ⁻³	328.5
	3.39 × 10 ⁻³	210.7				
5.0	2.27 × 10 ⁻²	30.5	1.42 × 10 ⁻²	48.8	1.54 × 10 ⁻²	45.0
	2.85 × 10 ⁻²	24.3				

以上のようなヒドラジン大過剰（40倍）の系においてFe(III)の還元は、(2)式に示した擬1次速度式によって表わすことができ、それらの結果は図示したようにほとんどの系において良い直線性が成り立つ。さらに重複するがヒドラジンはPu(III)、Fe(II)の安定剤としての効果も有するため、反応終了時において必ず一定量存在しなければならない。

この反応をプルトニウムに応用した場合、Fe(III)と同様に還元効果が確認された。プルトニウムでの実験はグローブボックス内での操作ということであるため、できるだけFe(III)の還元実験から最適条件（実験上の）を見出しその条件で行った。

Fig. 28にはPu(IV)の還元実験の結果を示しているが、これより、Pu(IV)の還元はFe(III)の還元と同様に、反応次数“1”を表わす良い直線性が得られている。

その結果をFe(III)の還元実験と同じようにK'および半減期を算出しTable 47にまとめた。

Table 47 Puの還元速度(K')

Charcoal (g/50ml)	K'	T1/2 (min)
0	1.74×10^{-3}	398.4
5.0	0.158 ~ 0.231	4.4 ~ 3.0

ヒドラジンによるPu(IV)の還元は活性炭触媒を用いない系および用いた系において同一条件下でのFe³⁺、Pu⁴⁺の還元反応におけるK'を比較しTable 48に示した。

Table 48 Pu及び鉄還元速度の比率

Charcoal (g/50ml)	K' _{Fe}	K' _{Pu}	Ratio (K' _{Pu} /K' _{Fe})
0	5.64×10^{-4}	1.74×10^{-3}	3.09
5.0	$2.27 \sim 2.85 \times 10^{-2}$	0.158 ~ 0.231	6.96 ~ 12.3

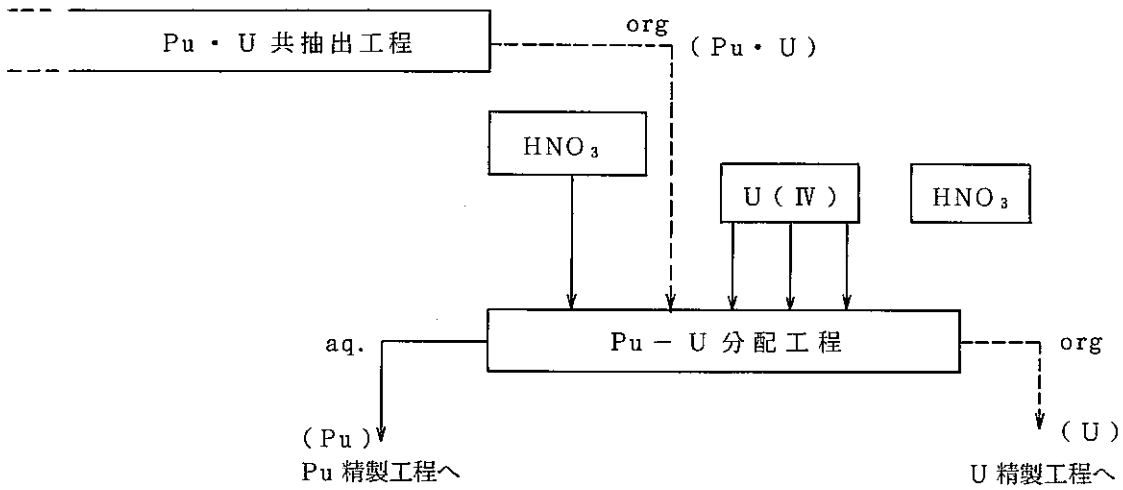
プルトニウムの還元結果をまとめると、硝酸系ではほぼ同一条件のもとでの、ヒドラジンによる還元反応はPu(IV)の方がFe(III)より進み易いと言える。またこのことは、Table 42にも示したようにヒドラジンの酸化還元電位はPu、Feを十分に満たし、その値はPu > Feとなっていることにほぼ一致している。

6.3.3 他プロセスへの応用

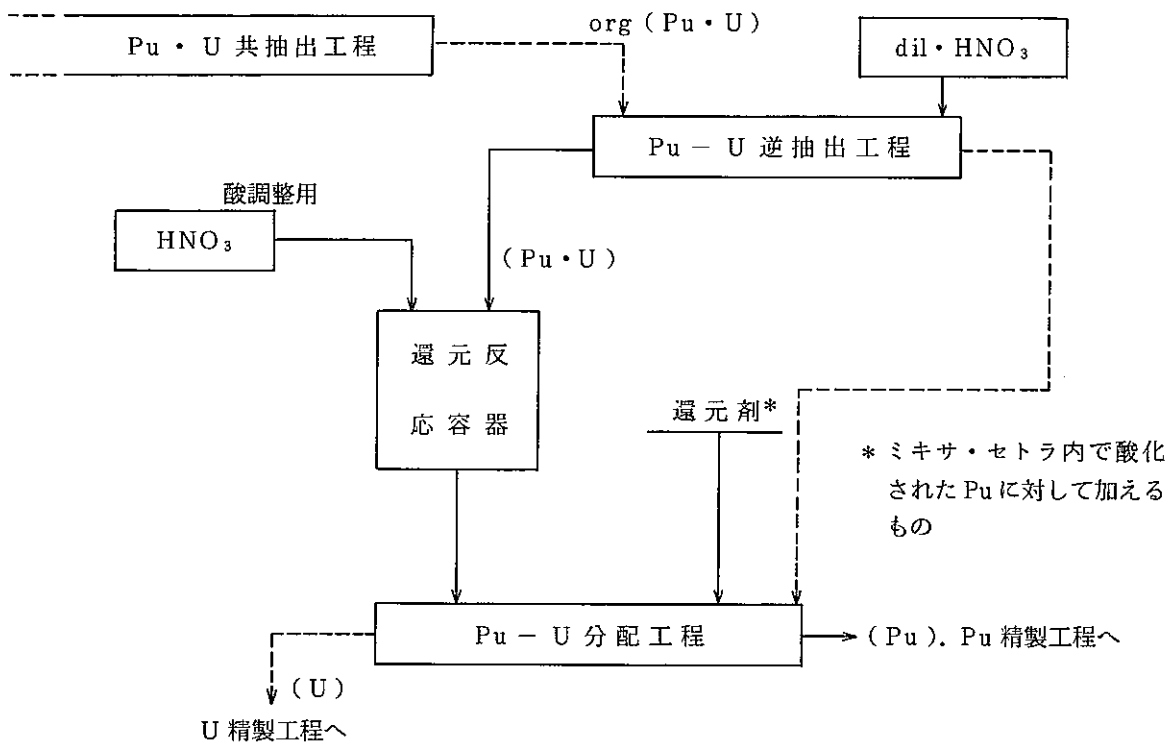
本還元反応は水相側で起こり（有機相中のPu(IV)については確認していない）有機相中のPu(IV)などを直接還元し分離することはできないため、根本的にウラナス(U(IV))法などとは異なる。一方、再処理高放射性廃液の群分離処理への適用を考えると、Pu(IV)以外に多種多様の金属元素が存在する系でのPu(IV)の還元を確認しなければならない。また他の金属元素の酸化還元も注意する必要がある。廃液中に腐食生成物として、すでにFe(III)は約0.04 mol/l含まれており、仮に廃液中においても、このFe(III)が還元されるならば、還元されたFe(II)がNpを還元(Pu(IV)についても同じ)し、かつPu(IV)の直接還元も同時に起こる。これらのことから、現在考えられている還元法(Fe(II))に対しても新たに還元剤として金属元素を廃液中に添加することなく、その処理法はさらに拡大されるであろう。

次に本法をPurex Process法に適用した場合の概念的フローシートを示す。

① 現在の Purex Process の Pu - U 分離工程



② 本法を適用した場合



6.3.4 その他の還元法との比較

種々の還元法との比較をしてTable 49にまとめた。

Table 49 他の還元法との比較

項 目	ウラナス法	Fe(II)イオン法	電 解 法	本 法
還元法の原理	U(IV)による還元	Fe(II)による還元	電解還元	ヒドラジン(活性炭触媒)
添加物 (安定剤)	ヒドラジン	ヒドラジン	ヒドラジン	ヒドラジン
腐食性	なし	Fe(II), SO ₄ (II) による腐食	なし	なし
還元速度	速い(有機相)	遅い(界面)	遅い(界面)?	有機相からの直接還元はできない。
Puへの汚染	なし	Feによる汚染あり	なし	なし
装 置	ウラナス製造のための電解装置	—	電解装置	—
金属イオンの混入	ウラン	鉄	なし	なし

6.3.5 まとめ

本法でのPu(IV)およびFe(III)の還元はヒドラジン大過剰(Pu(IV) or Fe(III)に対し40倍以上)の系において、硝酸濃度0.5~2.0 N、活性炭触媒0~20 g(50 ml当り)の条件下でその反応比(未反応物質濃度/初期物質濃度)はいずれも良い直線性が得られ、1次式で示されることが分った。そこで求めたK'については、活性炭触媒の無い反応系に比べ約300倍大きな値が得られた。さらにこの系は静置し約20℃の室温での反応であることから、攪拌、あるいは温度による効果などを考慮するならば、その値はさらに大きな値となり得る。また、反応においてヒドラジンは還元剤および安定剤としての効果を有しているため常にPu又はFeに対し過剰に存在していなければならない。

本法は従来この種の還元に使われた方法に比べ新たな金属イオン(例えばFe(II)などの添加を必要とせず、極めて簡単な操作によって還元することができるという点で今後有用となると思われる。

また、この活性炭触媒法は、今回行った系、即ちヒドラジン—Fe(III) or Pu(IV)—HNO₃での還元反応のみでなく、他の酸化還元にも適用できる可能性があるものと思われる。

6.4 乳酸による Pu (IV) / U (VI) の分離

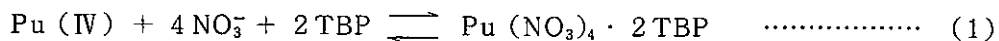
再処理工程から回収漏れとして高レベル廃液側にくる Pu や U の濃度は Table 50 に示すごとく、Am や Cm のそれと比較すると、かなり高くなることが考えられる。この Pu や U の分離し、Purex 工程などでウラナスによる還元法での実績がある。そこで抽出剤を Purex と同じ TBP とし、分離剤には錯化剤 (乳酸) を使用し、Pu / U の分離を試みた。実験条件は 硝酸をベースとし乳酸-硝酸から成る混合系を選び、その系からの Pu および U の TBP に対する抽出性を求めた。この抽出性から乳酸との錯形成度を推定し、Pu / U の最適分離条件を見出した。更にこの条件下での連続試験をミキサ・セトラを用いて実施した。

Table 50 高レベル廃液中の TRU 濃度

Concentration (g/l)				
U	Pu	Np	Am	Cm
9.52	0.229	0.758	0.122	0.0124

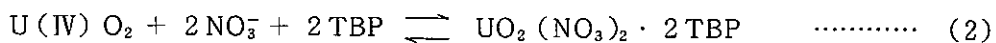
6.4.1 Pu (IV) / U (VI) のバッチ抽出試験

硝酸溶液中における Pu (IV) や U (VI) が TBP に抽出される場合、下式に示すような反応式に従うことが明らかとなっている。



$$K = \frac{[\text{Pu (NO}_3)_4 \cdot 2 \text{TBP}]}{[\text{Pu}][\text{NO}_3^-]^4 [\text{TBP}]^2}$$

$$E_{\text{Pu}} = K \cdot [\text{NO}_3^-]^4 [\text{TBP}]^2$$



$$K = \frac{[\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP}]}{[\text{UO}_2][\text{NO}_3^-]^2 [\text{TBP}]^2}$$

$$E_{\text{U}} = K \cdot [\text{NO}_3^-]^2 \cdot [\text{TBP}]^2$$

この反応系に乳酸が加わると、特に Pu の抽出係数 (E_{Pu}) の低下が著しく表われる。更に同じ濃酸濃度の系においても硝酸濃度の低い方がこの傾向は顕著となる。その結果を Fig. 32 に示す。一方、U の場合、Fig. 33 結果を示しているがこれらの比較から判るように、同一条件下での Pu より抽出され易い。なお、この結果から分離係数 (E_U/E_{Pu}) を求め、Table 51 に示した。

Table 51 乳酸-硝酸混合溶液系における分離係数

HNO ₃ (N)	HLACT : 0.3 M		HLACT : 1.0 M	
	Eu/Epu *	Eu/Epu **	Eu/Epu *	Eu/Epu **
0.25	514.3	—	1908.3	—
0.5	90.3	34.9	163.0	94.9
1.0	22.6	11.2	45.7	33.2
2.0	4.25	2.35	8.77	8.38
4.0	—	—	3.04	—

* Tracer
Pu conc. ** 3.0 g / ℓ

ここで、2つの元素を分離することについて考察する。

抽出定数 (K_M) の違いを用いて、2つの元素を分離する可能性は抽出係数 (E_M) の式を用いて次式のように定量的に計算することができる。

$$E_M = K [NO_3^-]^n [TBP]^m \quad \dots\dots\dots (3)$$

分離係数 (S_f) すなわち分離すべき元素の抽出係数の比は、

$$S_f = \frac{E_I}{E_{II}} = \frac{k_I}{k_{II}} [NO_3^-]^{n_I - n_{II}} [TBP]^{m_I - m_{II}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

となる。もし抽出される錯体の組成が同じ、すなわち n_I = n_{II} , m_I = m_{II} であれば分離係数は、

$$S_f = \frac{k_I}{k_{II}} \quad \dots\dots\dots (5)$$

となる。元素が異なった組成の錯体として抽出されるならば、分離係数は [NO₃⁻] , [TBP] 濃度に依存する。2つの元素の分離には一般に、抽出係数 (E_M) の比が十分に高く、それらの積がほぼ " 1 " に近いことが必要であると言われている。実際には分離係数が大きな値であることは抽出分離のための必要条件であるが、十分条件ではない。⁽¹⁹⁾ Sandell は分離係数を抽出係数の比として用いないよう、あるいは用いるとしてもこの比に新しい術語をあてることを提案している。⁽²⁰⁾ 分離されるべき2つの元素の(有機相の)分離後の比と分離前の比との比を分離係数と呼ぶことが望ましいと考えており、次のように説明している。

元素 I は元素 II よりも良く抽出されるとする。ここで C_{Ii} と C_I をそれぞれ元素 I の最初と最後の量を示し、C_{IIi} と C_{II} も元素 II の対応する量とすると、分離係数 (S_f) は次の式で与えられる。

$$\frac{C_I}{C_{II}} = S_f \cdot \frac{C_{Ii}}{C_{IIi}} \quad \dots\dots\dots (6)$$

したがって

$$S_f = \frac{C_I}{C_{Ii}} \cdot \frac{C_{IIi}}{C_{II}} = \frac{R_I}{R_{II}} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 R_I と R_{II} は元素の抽出率を示す。この式で $n = 1$ の場合、 $S_f = R_I$ となる。抽出回数を n 、有機相と水相の比を r 、抽出係数を E とすると、

$$S_f = \frac{1 - \left(\frac{1}{rE_I + 1}\right)^n}{1 - \left(\frac{1}{rE_{II} + 1}\right)^n} \dots\dots\dots (8)$$

となり、いま $n = 1$ 、 $r = 1$ であれば(8)式は、

$$S_f = \frac{E_I (E_{II} + 1)}{E_{II} (E_I + 1)} \dots\dots\dots (9)$$

となる。

しかしながら、これらはいずれも比によって表わされるため、この値から直接最適分離条件を見出すことは困難となる。そこで著者らは抽出率の差によって最適分離条件の検討を試みた。

まず、水相、有機相の比を1とするならば、 U および Pu の抽出率(R)は次式で示される。

$$R_u = \frac{[U]_o}{[U]_a + [U]_o} \dots\dots\dots (10)$$

$$R_{Pu} = \frac{[Pu]_o}{[Pu]_a + [Pu]_o} \dots\dots\dots (11)$$

ここで、 U および Pu の抽出係数(E)は

$$E_u = \frac{[U]_o}{[U]_a}$$

$$[U]_o = E_u [U]_a \dots\dots\dots (12)$$

$$E_{Pu} = \frac{[Pu]_o}{[Pu]_a}$$

$$[Pu]_o = E_{Pu} [Pu]_a \dots\dots\dots (13)$$

であるから、(12)、(13)式を(10)、(11)式に代入すると

$$R_u = \frac{E_u}{E_u + 1} \dots\dots\dots (14)$$

$$R_{Pu} = \frac{E_{Pu}}{E_{Pu} + 1} \dots\dots\dots (15)$$

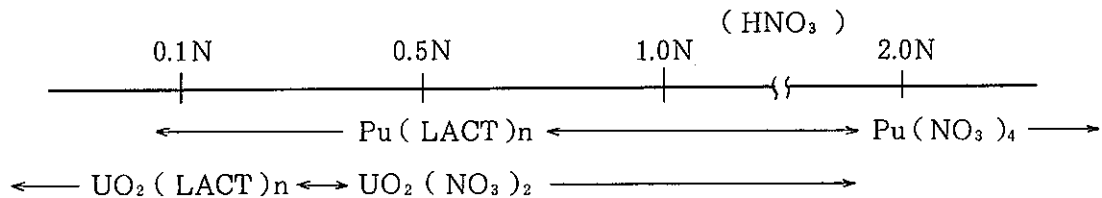
となる。この(14)、(15)式の差(ΔR)は、

$$\begin{aligned} \Delta R &= R_U - R_{Pu} = \frac{E_U}{E_U + 1} - \frac{E_{Pu}}{E_{Pu} + 1} \\ &= \frac{E_U - E_{Pu}}{(E_U + 1)(E_{Pu} + 1)} \dots\dots\dots (16) \end{aligned}$$

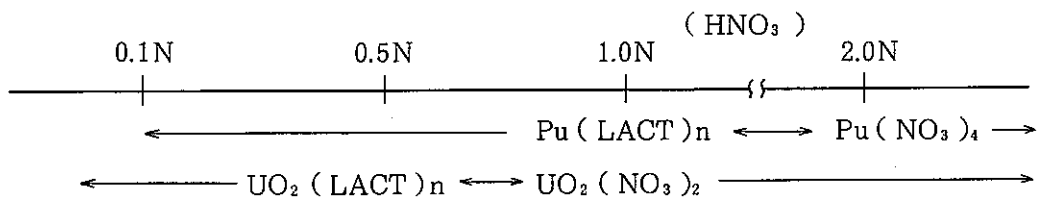
となる。この(16)式にU, Puの抽出係数を代入し、得られた値を各硝酸濃度ごとにプロットすると Fig. 34 のようになる。また、同図には Table 51 の分離係数もプロットしている。これによると、混合溶液(硝酸-乳酸)中の硝酸濃度が低くなるほど分離係数は増大するが、回収率の差で表わした“ΔR”は低下しており、U, Pu 共に抽出率が下がる。即ち、乳酸-硝酸混合液中においてUやPuは、その系の硝酸濃度が低くなるに従い、TBPに非抽出性の乳酸錯体を形成するようになる。一方、その系の硝酸濃度が高くなると、分離係数が1に接近し、“R”も低下することから、それぞれTBPに抽出され易い錯体つまり硝酸錯体を形成するようになる。このように、硝酸濃度の低い領域で形成する錯体と酸濃度の高い領域で形成する異なった錯体は0.3 Mの乳酸の場合0.5 Nの硝酸との混合系、1.0 Mの乳酸の場合1.0 Nの硝酸との混合系を中心に、それぞれ両側に形成する。したがって、この結果から“ΔR”の最も高い条件がPu/Uの分離の最適条件と言える。

これまでの結果を定性的にまとめると次のように表わすことができる。

○ 0.3 M乳酸系



○ 1.0 M乳酸系



Pu(LACT)_n : 乳酸プルトニウム
 UO₂(LACT)_n : 乳酸ウラニル を示す。

このように乳酸-硝酸混合液中に存在するUやPuはその溶液の乳酸、硝酸の濃度により異なった錯体を形成する。TBPから水相に逆抽出するには硝酸濃度を高くし、硝酸錯体を形成し易くすれば良い。したがってUから分離したPuも、その系の硝酸濃度を2 N程度に高めるのみでTBPに硝酸錯体として再び抽出され、容易に乳酸から分離できる。

6.4.2 乳酸-硝酸混合溶液によるPu/Uの連続分離試験

Purex再処理のPu/U分離工程をFig. 35に示す。本試験ではPuの逆抽出分離剤として乳酸-硝酸の混合液を用いるためFig. 35のフローシートをFig. 36のように変更した。なお、分離剤中の硝酸濃度を1N以下とするようにし、Puの抽出係数の上昇をおさえ、Puの蓄積を防ぐためである。

結果をFig. 37に示す。この濃度プロファイルからPuとUの分離が効率良く達成されていることが分った。

7. ま と め

群分離に関する基礎的な試験を各種の抽出剤を用いて行ってきた。その中で Am 等の目的核種に対する見かけの抽出機構を明らかとした。特に DBBP の場合、TBP の抽出反応と類似することから、TBP を抽出剤とした Purex process のシミュレーション用計算コードを応用し、DBBP での群分離工程のシミュレーションが可能となった。Table 52 には現在までに試験を行った各種抽出剤の比較を行うために、抽出定数をまとめた。

Table 52 各元素の抽出定数の比較

Extractant	Am (III)	Eu (III)	Ce (III)	Pu (IV)	U (VI)	Sr (II)	Cs (I)
DBBP	6.23	7.68	5.86	$\approx 10^2$	$\approx 10^3$	小	小
TBP	0.0352	0.0549	0.0312	2	11	小	小
D2EHPA	0.845	—	—	大	大	1.3×10^{-4}	1.1×10^{-4}
D2EHPA/M2EHPA (mixture)	22	22.7	18.6	大	大	0.0552	0.117

Am (III) を抽出するには抽出定数の最も高い D2EHPA/M2EHPA の混合溶媒が優れていると考えられるが、この溶媒は、耐放射線性の点で問題を有するもので、中村ら⁽²¹⁾の群分離プロセスでの線量計算によると Purex process で TBP の受ける線量より高い $0.4 \text{ wh} / \ell$ が抽出剤に吸収されるとしており、このような線量を受けると溶媒中の D2EHPA が M2EHPA に分解し、混合比が異なってくると同時に RE や TRU が抽出され易くなり逆抽分離に影響を与えるとしている。

一方、DBBP の場合、耐放射線性の点では、TBP と同等であると報告されている⁽¹²⁾。Am を抽出するには塩析剤を必要とし、処理することによって 2 次廃棄物を増加させることになるが、ガラス固化時に必要な Al を塩析剤としてこの段階で添加することにより、この問題はある程度緩和される。

また、超ウラン元素の分離に溶媒抽出法を応用する場合、目的元素の化学的性質が重要となる。特に Pu などは、Purex process に見られるように 4 価で抽出、3 価で逆抽分離という手法をとっており、Pu の還元法も分離技術の中では大きな課題となっている。このような観点から、従来 Pu (III) の安定剤として用いられていたヒドラジンに着目し、活性炭を触媒とすることによって Pu の還元を著しく促進できることを見出した。

一方、Pu や U の分離には酸化還元反応を応用したプロセスと、錯化反応によるプロセスが考えられるが、現在主流を成しているのは前者である。ここでは、乳酸による錯化反応を応用し Pu/U の分離を試みた。その結果 Pu (IV) と U (VI) の分離が効率良く行われることを見出した。また、

その錯化反応は乳酸溶液中に共存する硝酸濃度によって異なり、硝酸濃度の低い系においては、乳酸塩、それとは逆に硝酸濃度の高い系においては硝酸塩を形成する。この異った錯塩はPu(V)とU(VI)では形成条件が異なり、したがってPuとUの分離が可能となる。

8. そ の 他

本報告書は、1979年までに動燃東海事業所技術部において実施した群分離に関する試験、研究結果を総合的にとりまとめたものである。

更に、当時製本化されずに残っていたデータ等も、追加検討、評価を行い、本報告書に収録した。

9. 参 考 文 献

- (1) 日本原子力産業会議, 核分裂生成物等総合対策懇談会報告書-放射能クローズド・システムの構想(5月1973年)
- (2) L. A. Bray, L. L. Burger, R. E. Burns and J. L. Ryan, Feasibility Evaluation and R&D Program Plan for Transuraniuc Partitioning of High-Level Reprocessing Waste, BNWL-1776 (November 1973).
- (3) W. D. Bond and R. E. Leuze, Feasibility Studies of the Partitioning of Commercial High-Level Wastes Generated in Spent Nuclear Fuel Reprocessing : Annual Progress Report for FY-1974, ORNL-5012 (January 1875).
- (4) R. E. Burns, J. N. Hartley, D. H. Lester, F. P. Roberts, J. L. Swanson E. J. Wheelwright, Technical and Economic Feasibility of Partitioning Hanford Purex Process Acid Waste, BNWL-1907 (May 1975).
- (5) H. C. Claiborne, Effect of Actinide Removal on The Long-Term Hazard of High-Level Waste, ORNL-TM-4724 (January 1975).
- (6) Kentaro Nakajima, Management of fuel reprocessing Wastes in japan (Proceedings of a Synposium organised Jointly by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Atomic Energy Agency).
- (7) 権田, Purex プロセス計算コード MIXSET, PNCT841-77-60
- (8) 角田ら, 高レベル放射性廃液の群分離に関する研究(第3報)ミニミキサ・セトラ-用自動微量流量測定装置の開発 SN841-77-15 (PNC社内資料)
- (9) J. C. Sheppard, The distribution of Am^{3+} between Xylene-DBBP Solution and nitrate solution, HW-8116
- (10) 現在および将来の動力炉燃料の再処理 PNCT-7099 (PNC社内資料)
- (11) 坪谷ら, 再処理工程におけるネプツニウムの回収(II) 亜硝酸法による共除染工程の検討 PNCT841-71-35, October 1971
- (12) Wallace W. Schulz, Gorald L. Richardson An Intergrated Lanthanide-Actinide Solvent Extraction Process BNWL-SA-3345
- (13) 角田ら, 高レベル放射性廃液の群分離に関する研究(第5報)DBBPによるネプツニウムの抽出試験 SN841-78-07 (PNC社内資料)
- (14) 角田ら, 高レベル放射性廃液の群分離に関する研究(第6報)DBBPによるU, Pu, ZrおよびMoの抽出試験 SN841-78-08 (PNC社内資料)

- (15) I. E. Strarix, (市川富士夫他訳, 南江堂発行) 放射化学の基礎
- (16) G. Koch, Z. Kolarik; H. Haug Recovery of transplutonium elements from fuel reprocessing high-level waste solutions. (Proceedings of a Symposium organised Jointly by the OECD Nuclear Energy Agency and the International Agency OECD - Paris 27 th November - 1 st December 1972)
- (17) 山本寛「化学工学 第14巻, 第1号(1977), 講話, 核燃料再処理の現状と将来」
- (18) 東京化学同人発行, 玉虫 太「電気化学」, 岩波書店発行, 大竹伝雄「化学工学Ⅲ」
- (19) 田中元治ら訳(ユ・ア・ゾロトフ著) キレート化合物の抽出(培風館, 47年3月発行)
- (20) E. B Sandell, "Colorimetric Determination of Traces of Metals",
New York, Interscience, 1959.
- (21) 中村, 久保田, 館盛, 群分離技術の開発研究の現状 JAERI - M - 7852, 1978年9月

F i g .

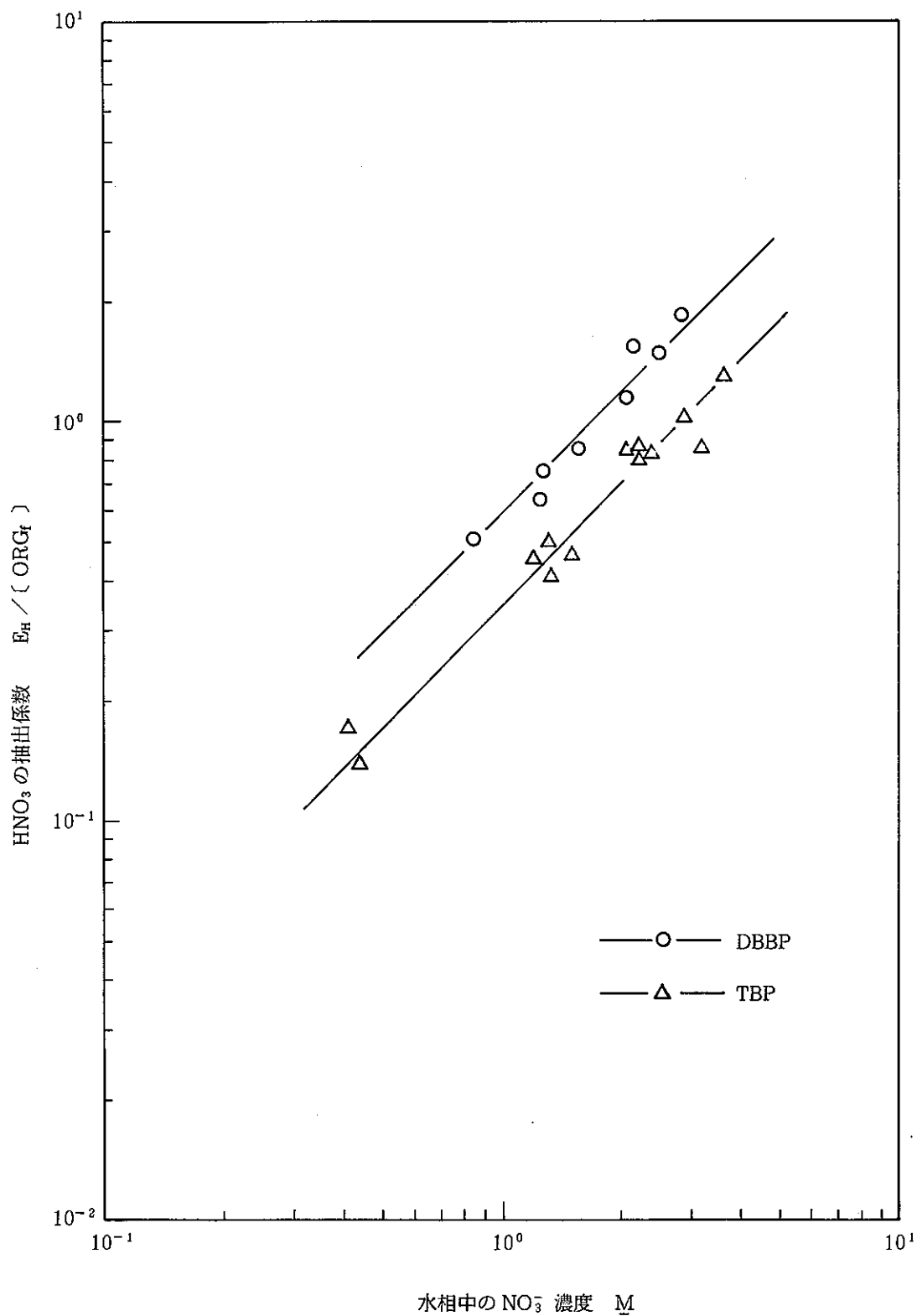


Fig. 6 DBBP, TBP - HNO_3 - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 系における HNO_3 の分配

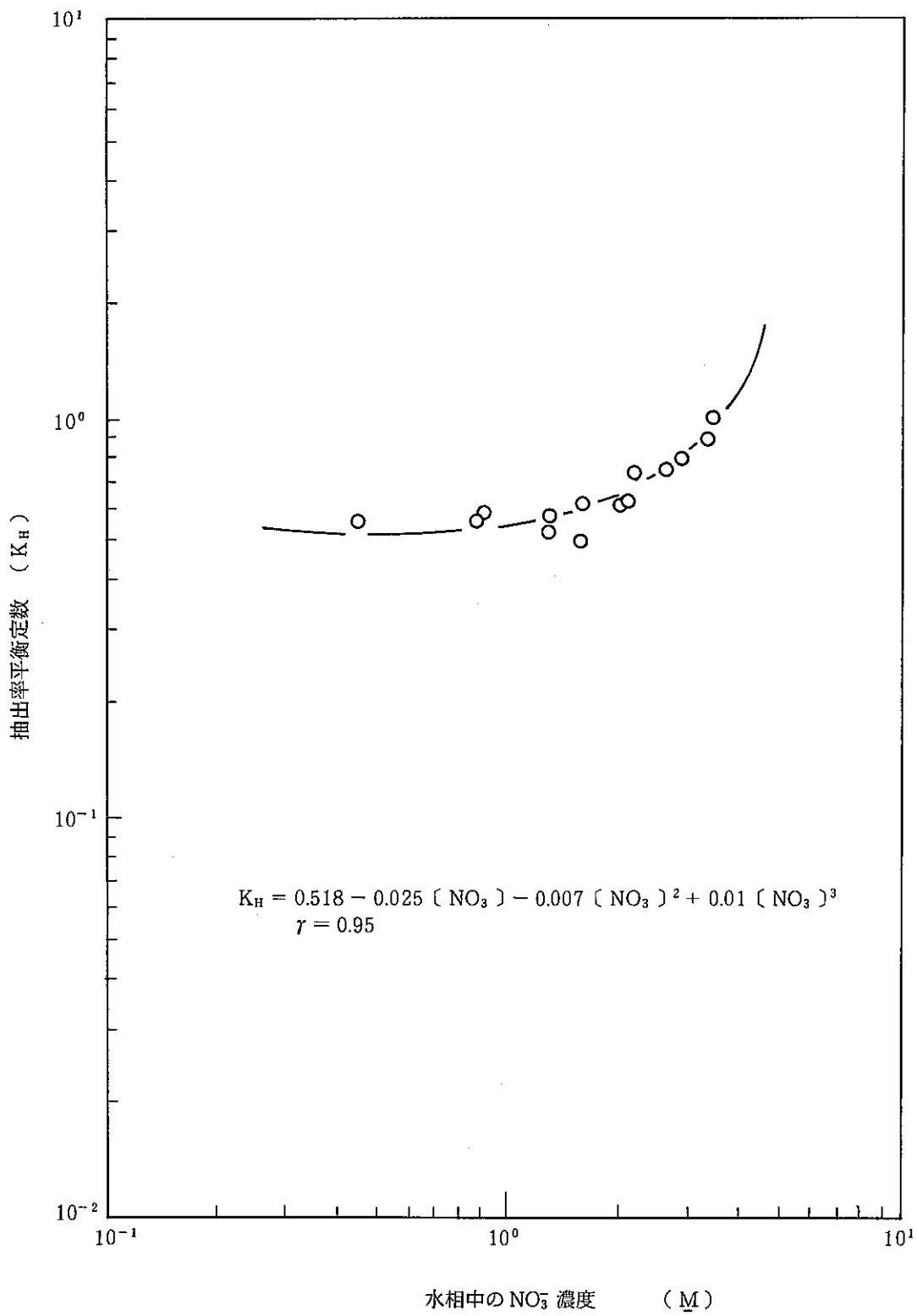


Fig. 7 NO_3^- 濃度と K_H の関係

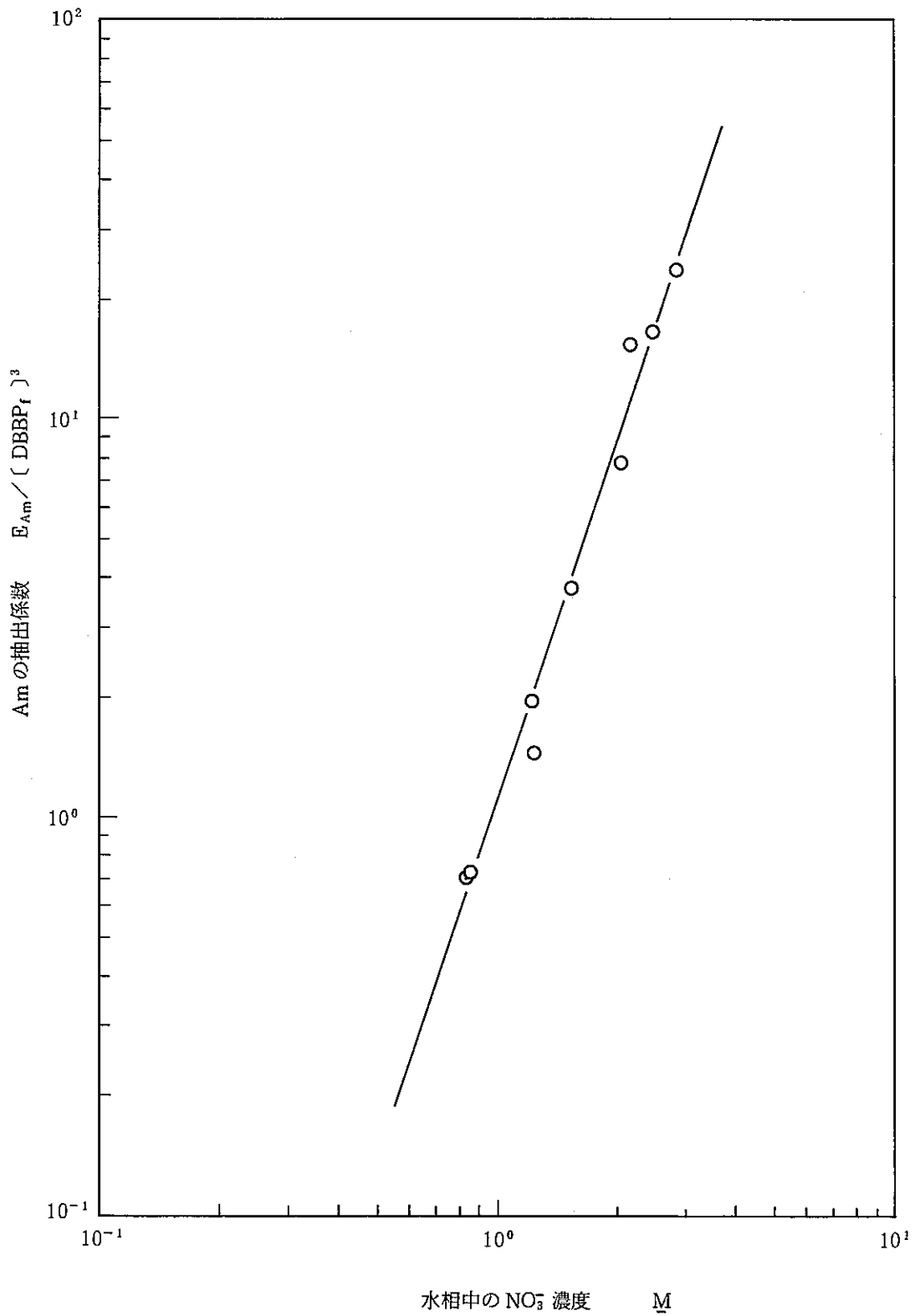


Fig. 8 DBBP - HNO₃ - Aℓ(NO₃)₃系における Am(III)の分配

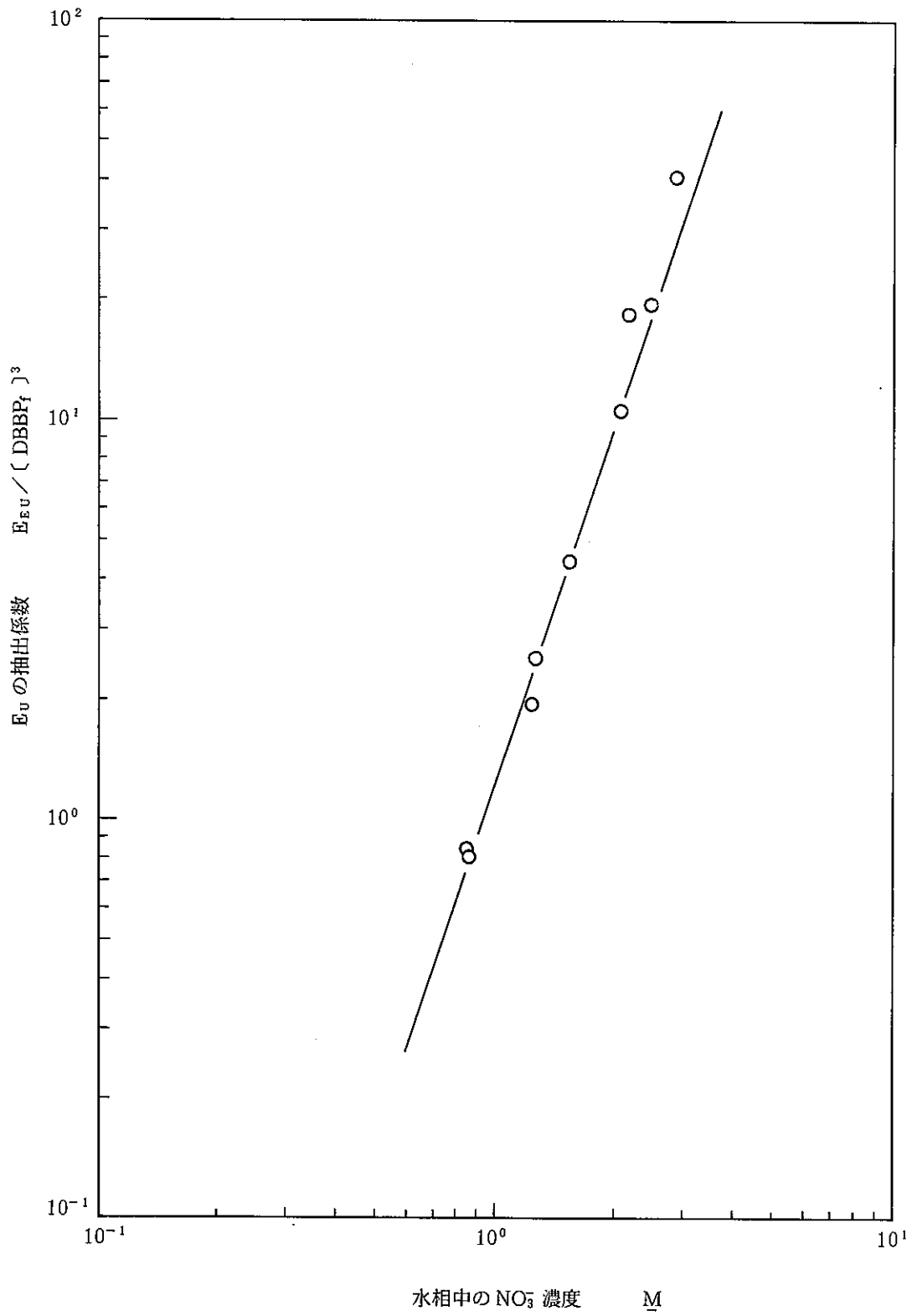


Fig. 9 DBBP - HNO₃ - Al(NO₃)₃系におけるEu(III)の分配

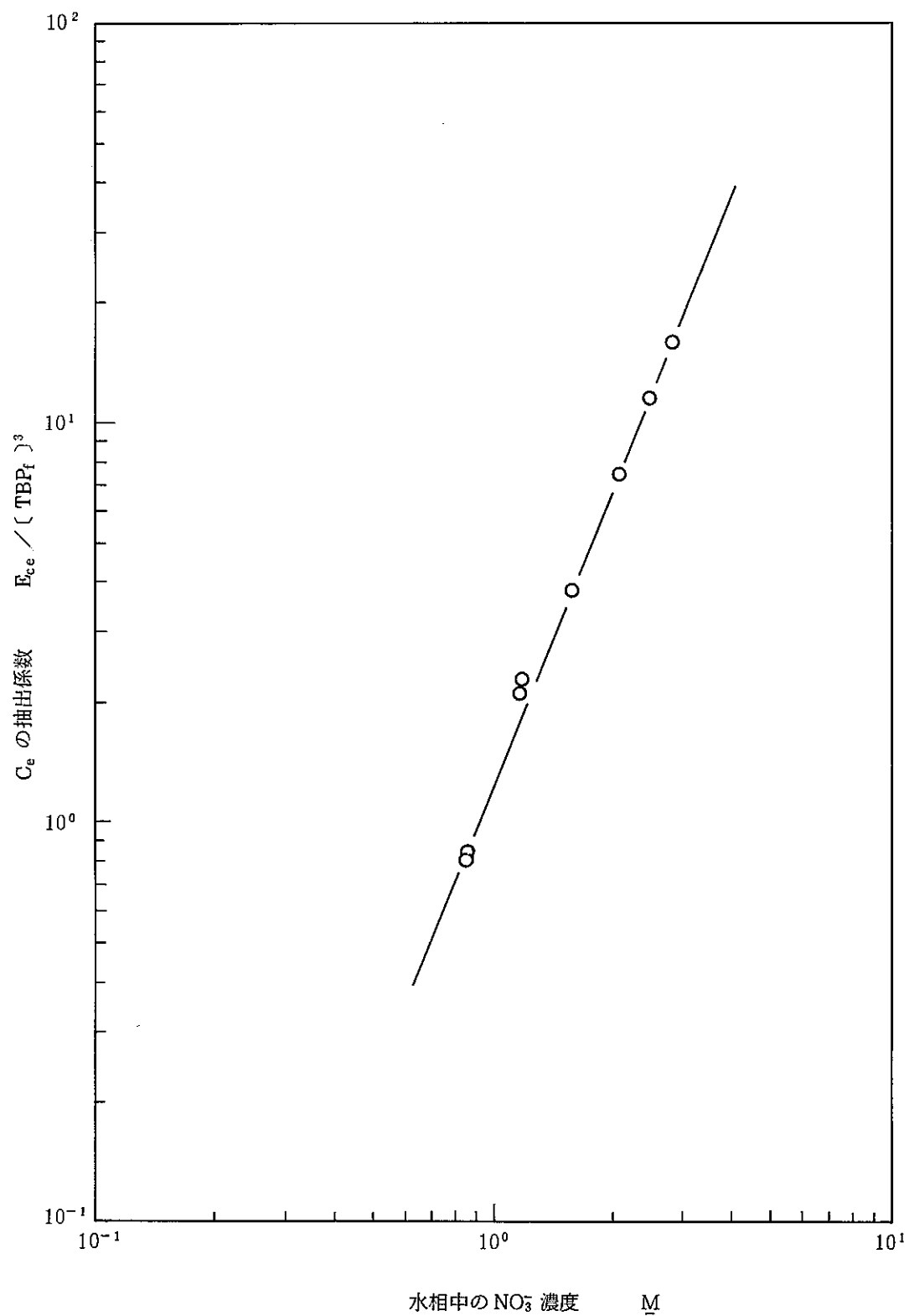


Fig. 10 DBBP-HNO₃-Aℓ(HNO₃)₃系におけるCe(Ⅲ)の分配

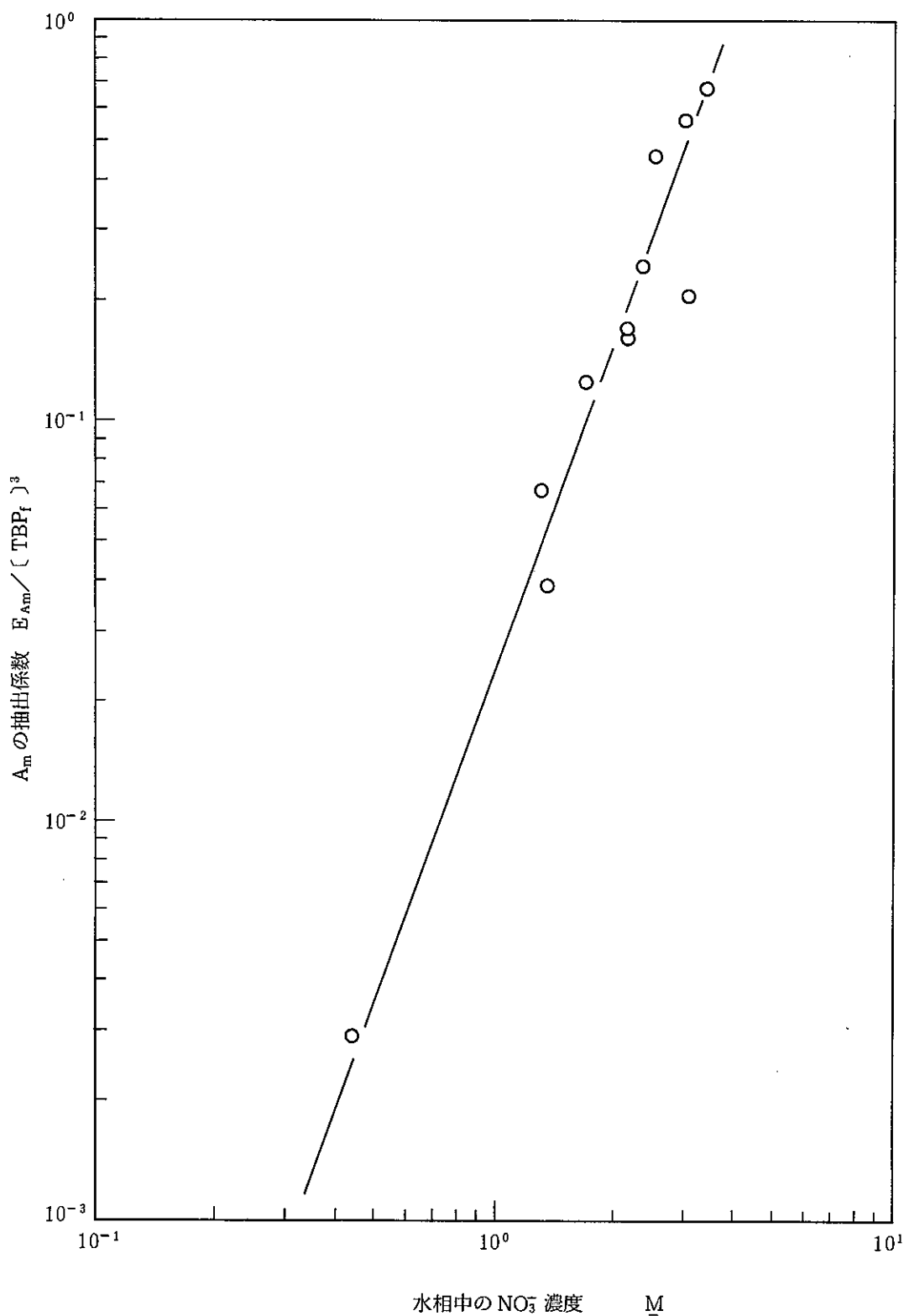


Fig. 11 TBP - HNO₃ - Aℓ(NO₃)₃系におけるAm(III)の分配

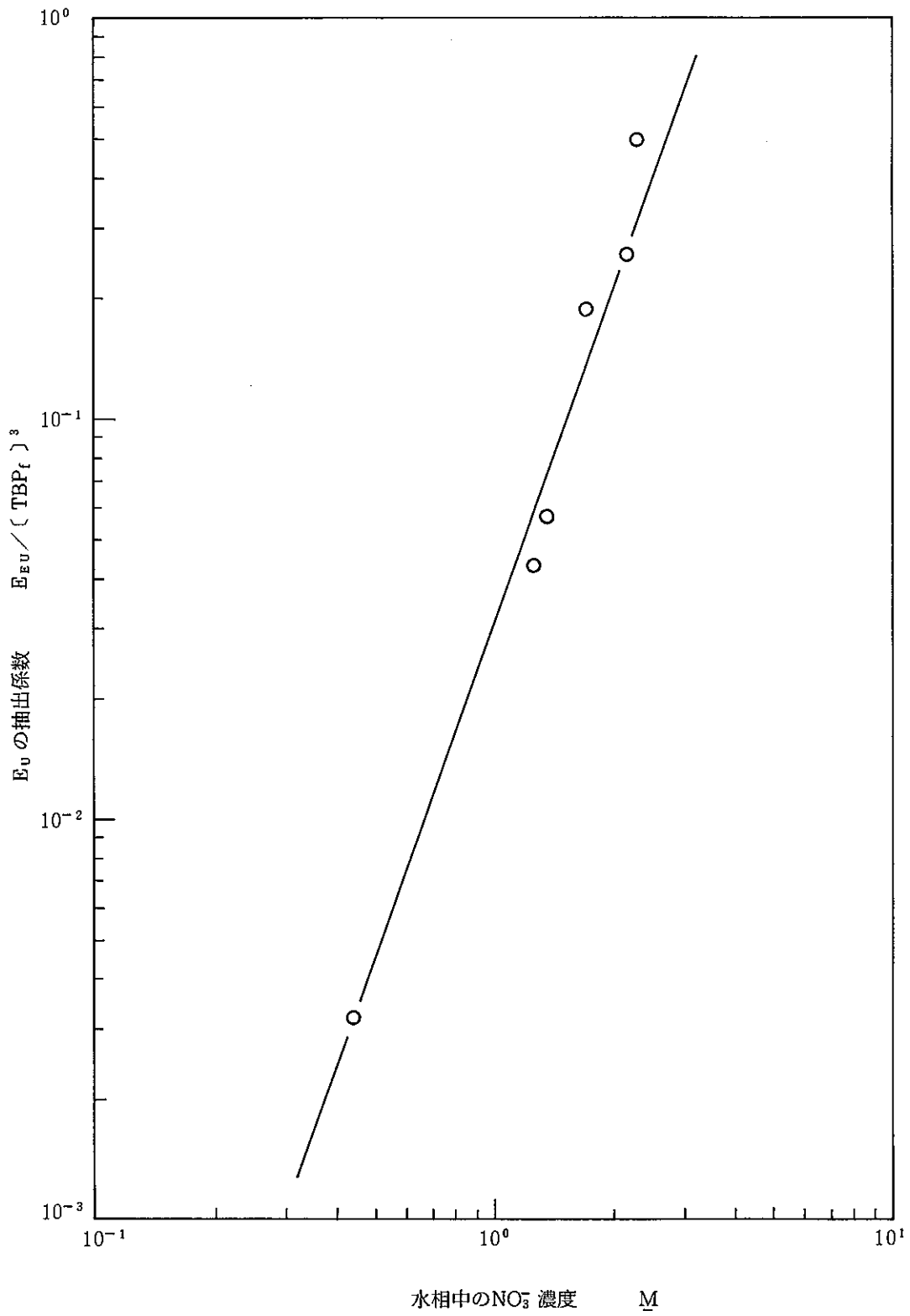


Fig. 12 TBP-HNO₃-Aℓ(NO₃)₃系におけるEu(III)の分配

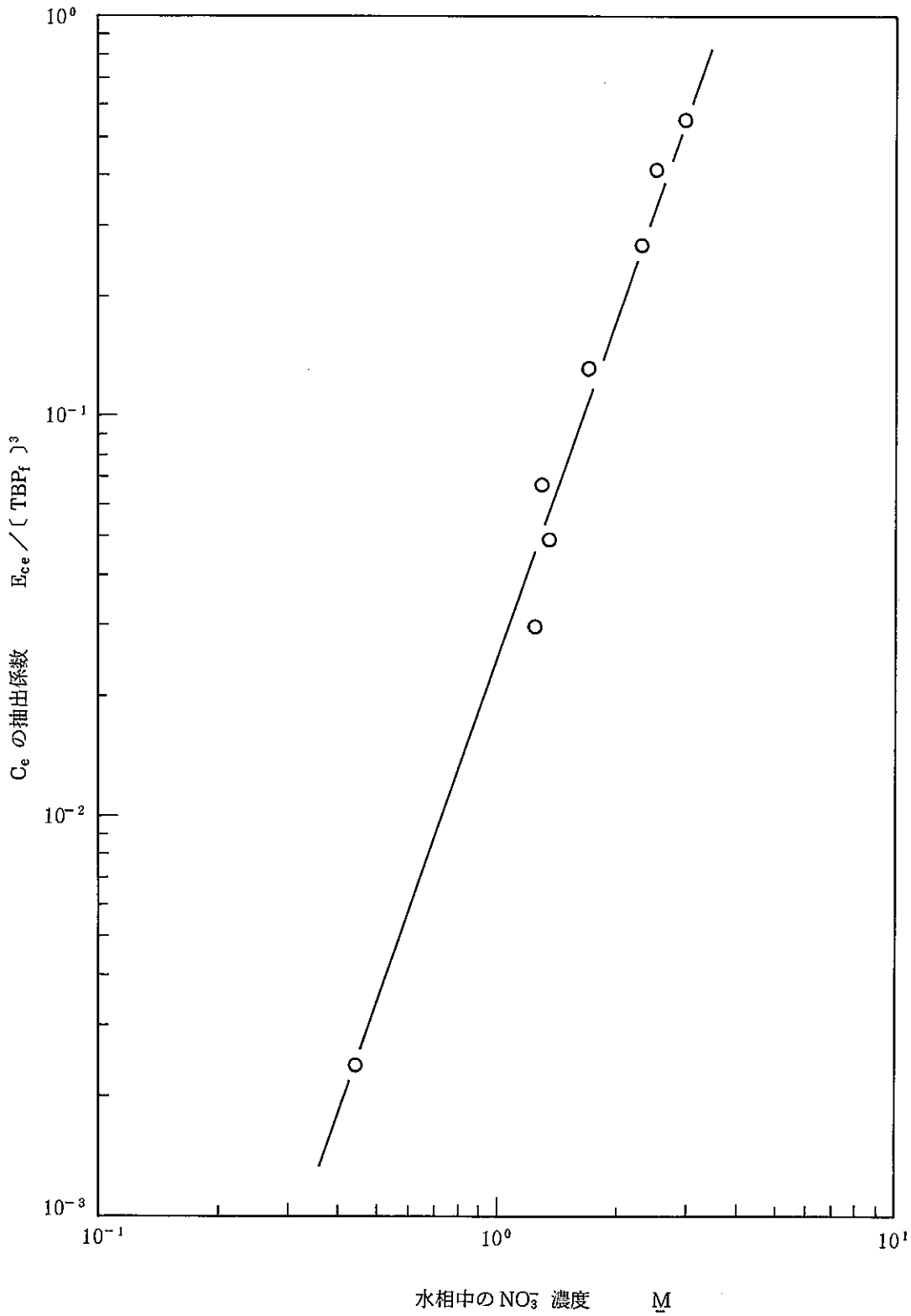


Fig. 13 TBP - HNO_3 - $A \ell (HNO_3)_3$ 系における $Ce(III)$ の分配

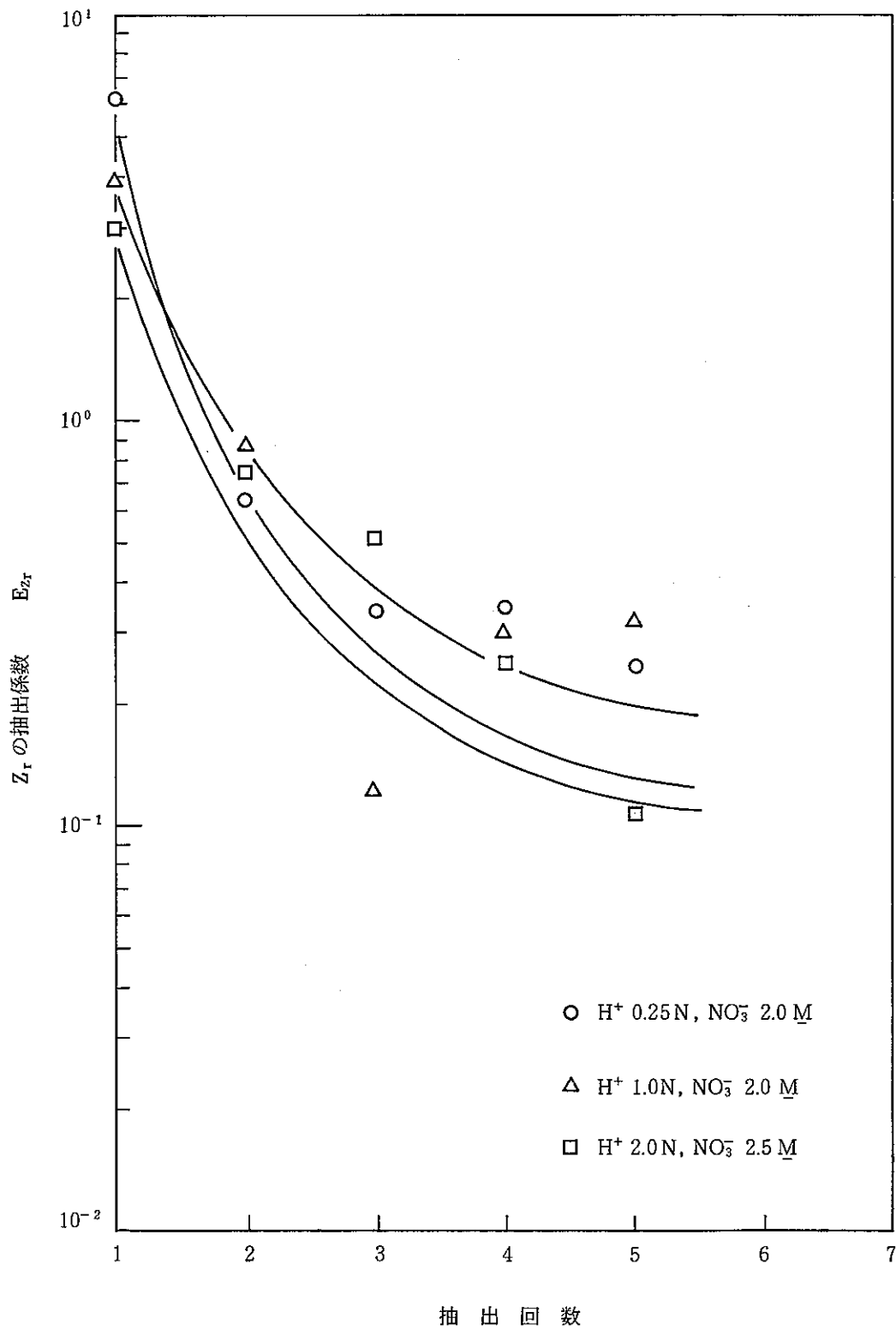


Fig. 14 Zr の各条件における抽出回数ごとの抽出係数変化

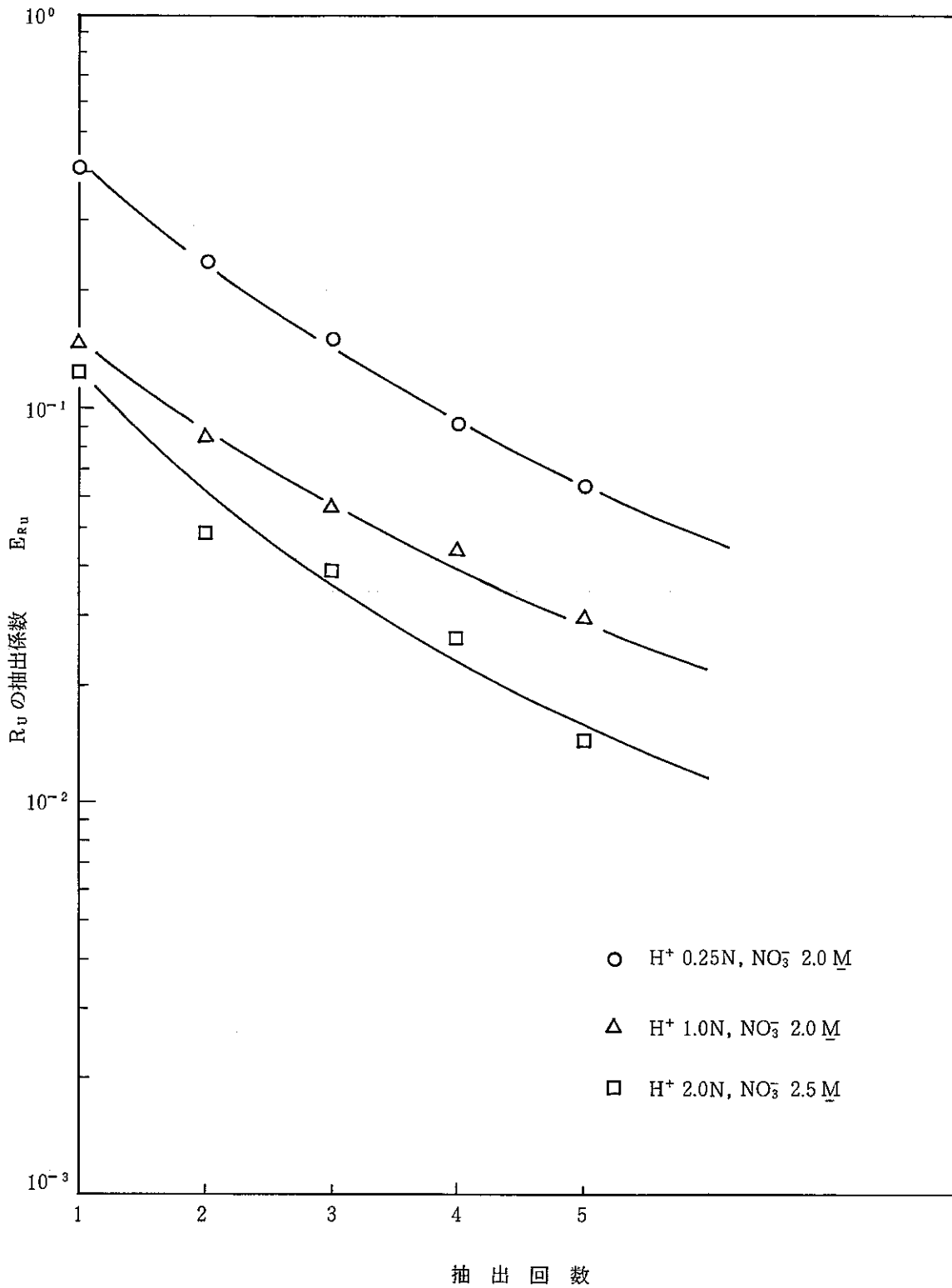


Fig. 15 R_u の各条件における抽出回数ごとの抽出係数変化

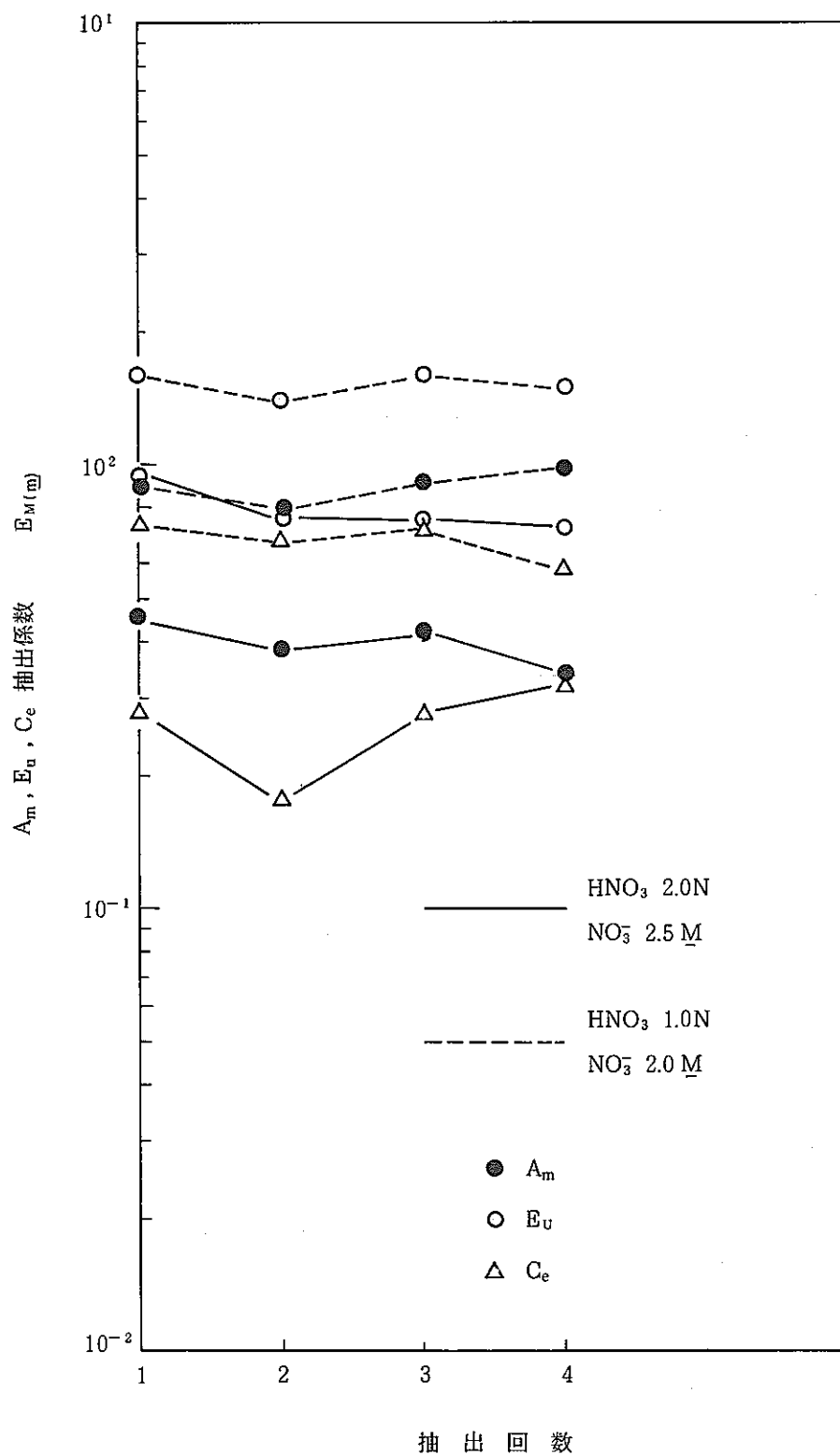


Fig. 16 各元素の抽出回数ごとの抽出係数変化

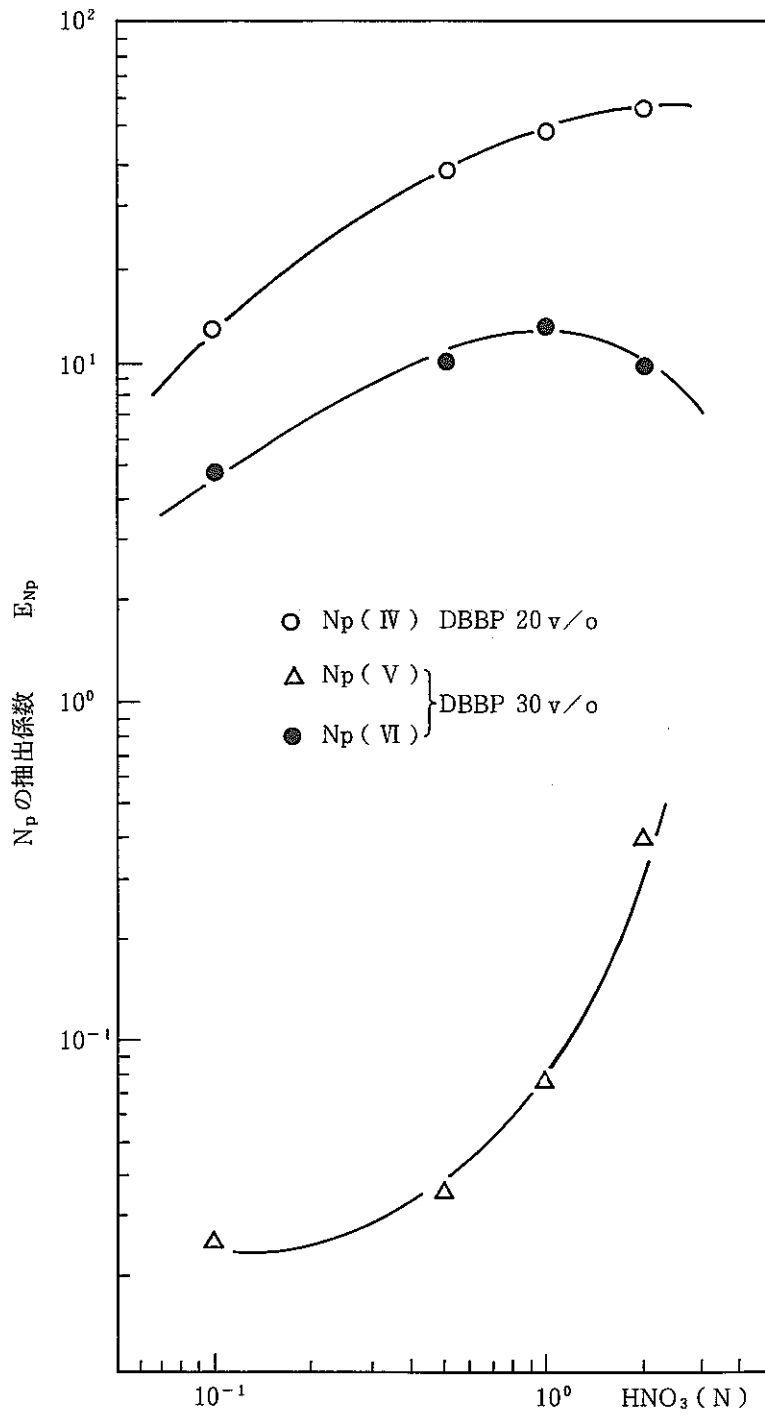


Fig. 17 DBBP による $Np(IV, V, VI)$ の抽出特性

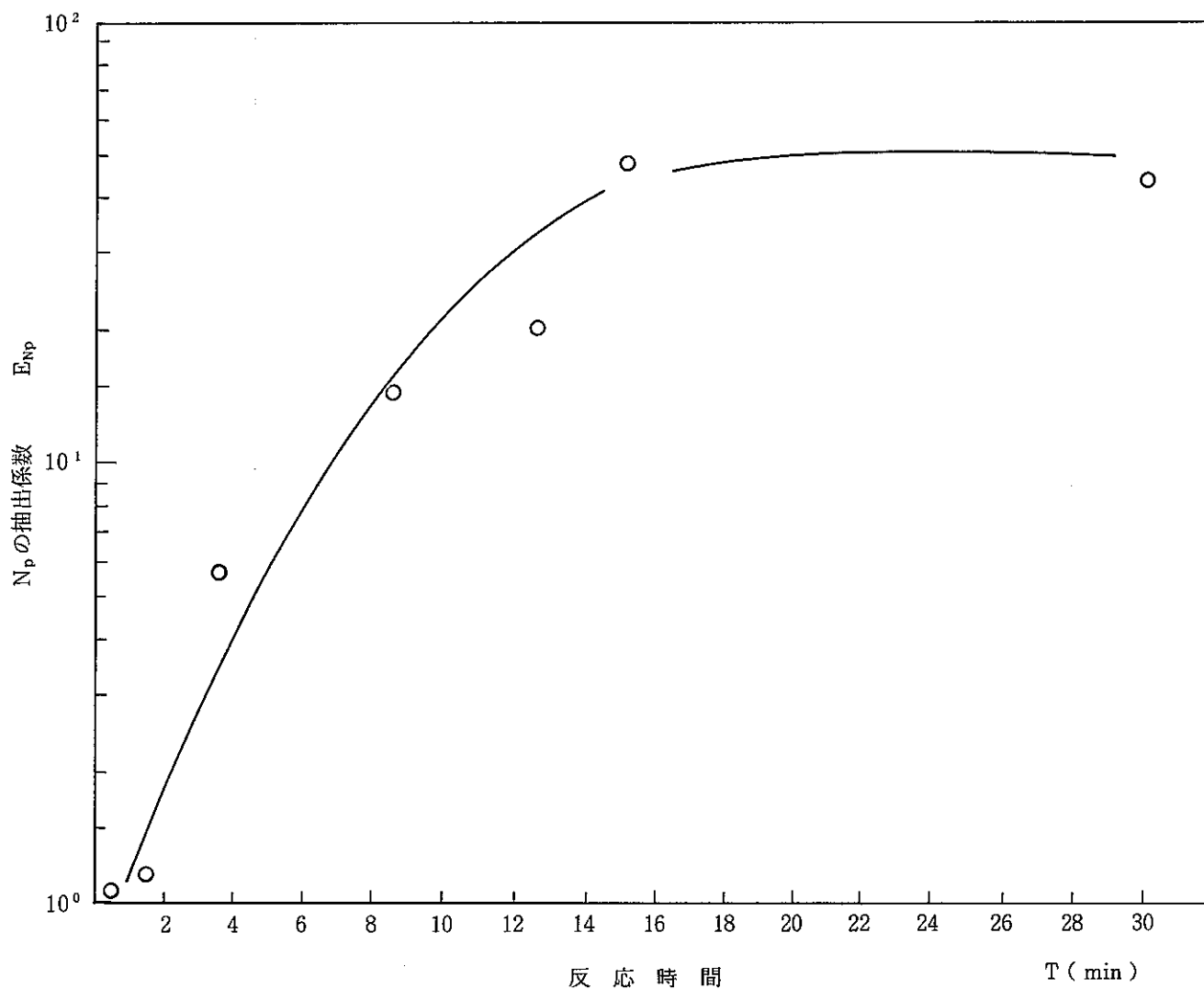


Fig. 18 N_p の抽出係数から間接的に求めたヒドロキシルアミンによる N_p の還元時間

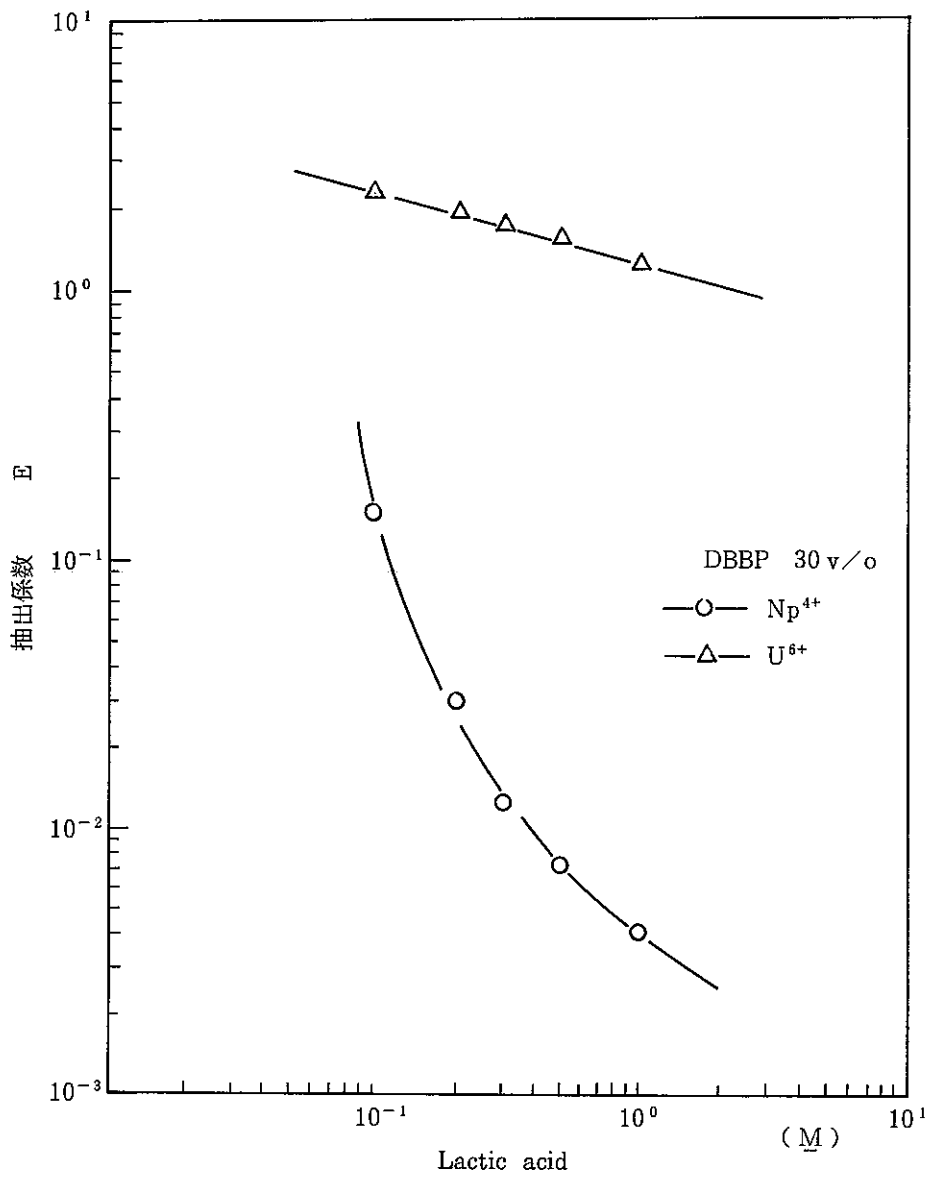


Fig. 19 Lactic acid 溶液中における Np (IV) および U (VI) の抽出係数

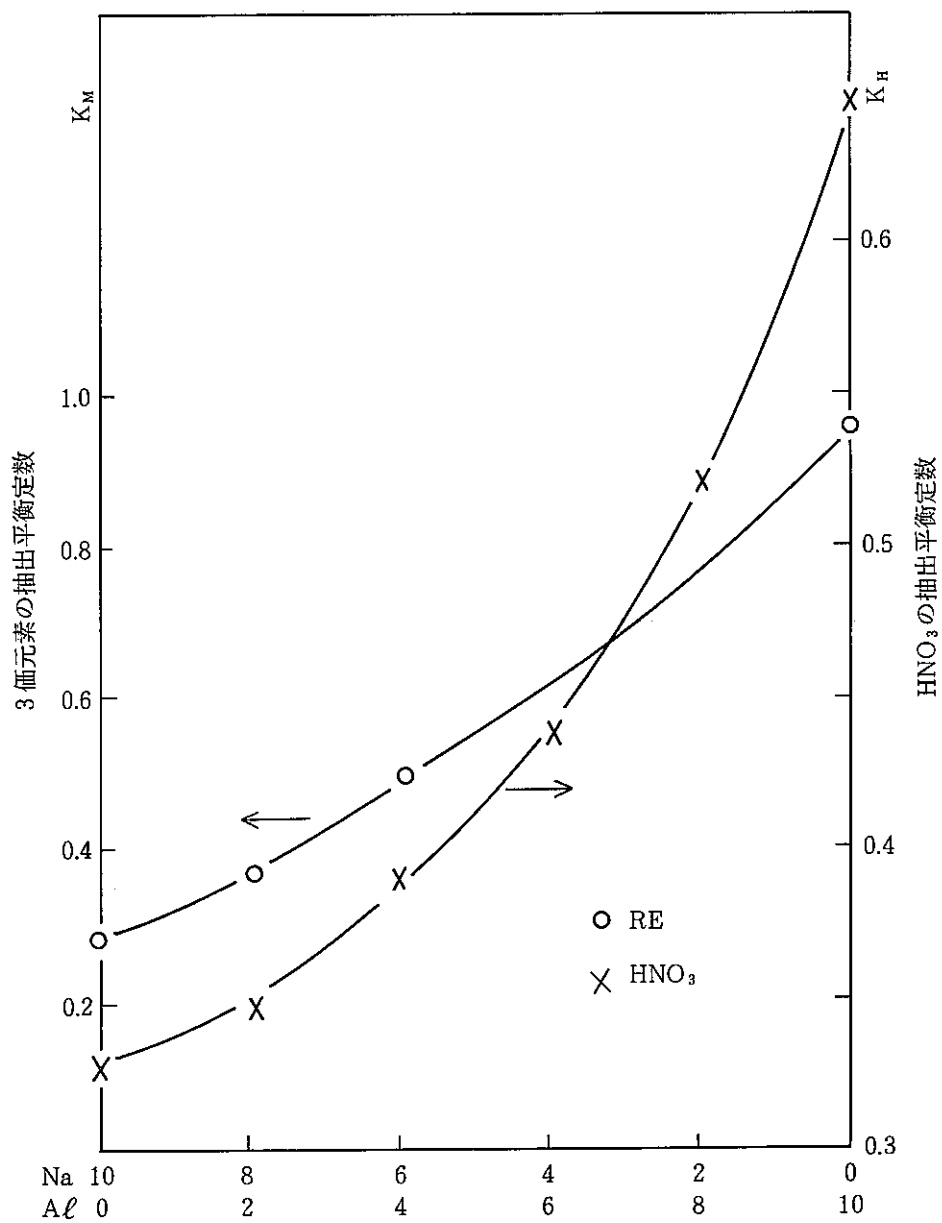
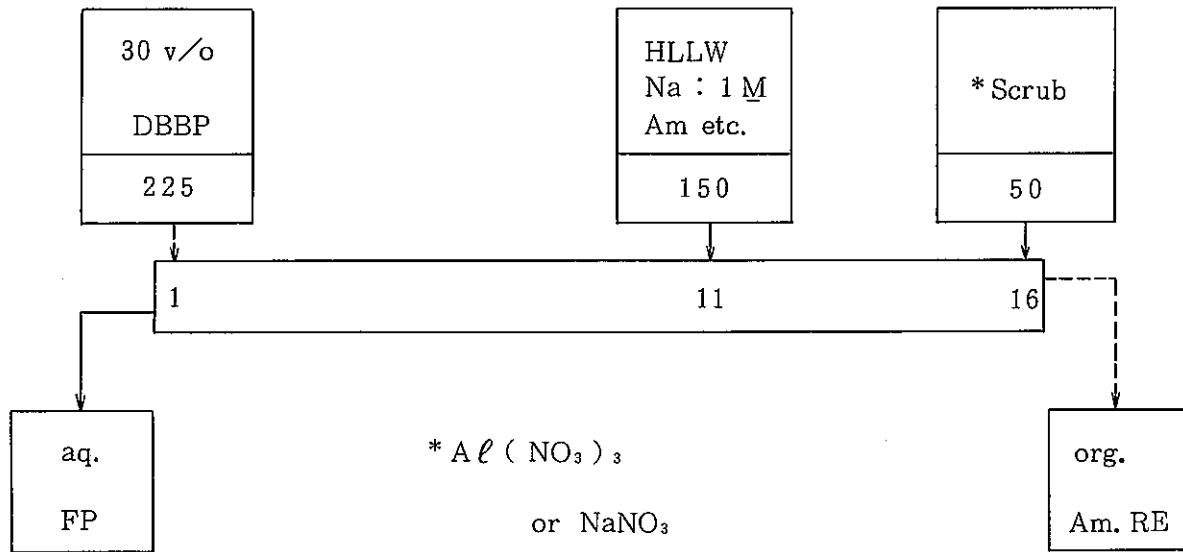


Fig. 20 $Al(NO_3)_3/NaNO_3-DBBP$ 系におけるM(III)(RE)の平衡定数



$$K_M = \frac{[M(NO_3)_3] \cdot 3 DBBP}{[M] [NO_3^-]^3 [DBBP_f]^3} \dots\dots\dots 1$$

$$K_M = \frac{K'_M \cdot 3 Al + K''_M \cdot Na}{3 Al + Na} \dots\dots\dots 2$$

$$K_H = \frac{[HNO_3] \cdot DBBP}{[H^+] [NO_3^-] [DBBP_f]} \dots\dots\dots 3$$

$$K_H = \alpha - 0.025 [NO_3^-] - 0.007 [NO_3^-]^2 + 0.01 [NO_3^-]^3 \dots\dots\dots 4$$

$$\alpha = \frac{\alpha_1 \cdot 3 Al + \alpha_2 \cdot Na}{3 Al + Na} \dots\dots\dots 5$$

$$\alpha_1 = 0.518$$

$$\alpha_2 = 0.368$$

Fig. 21 MIXSETによる計算条件

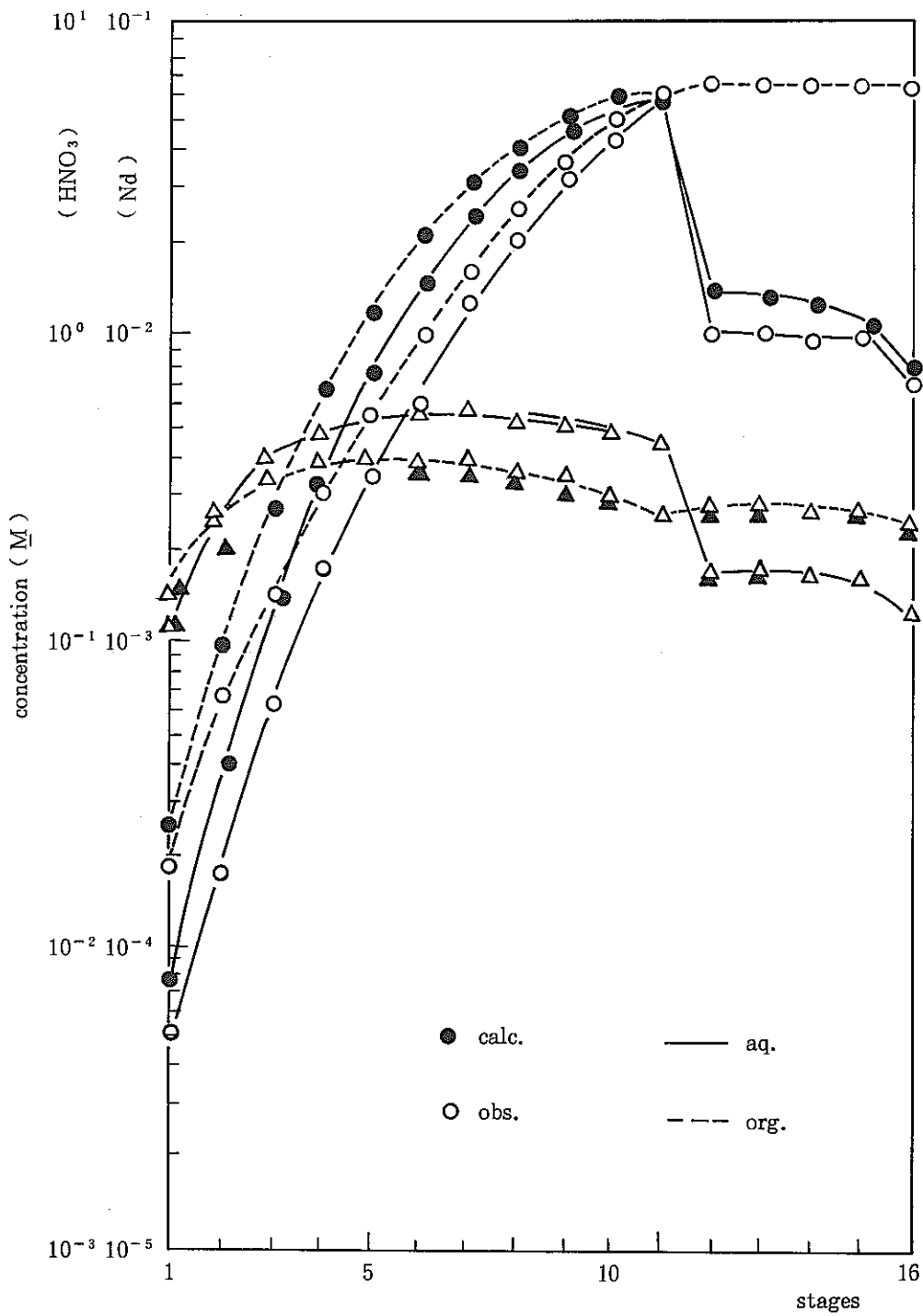


Fig. 22 Nd 及び HNO₃ の濃度プロフィール

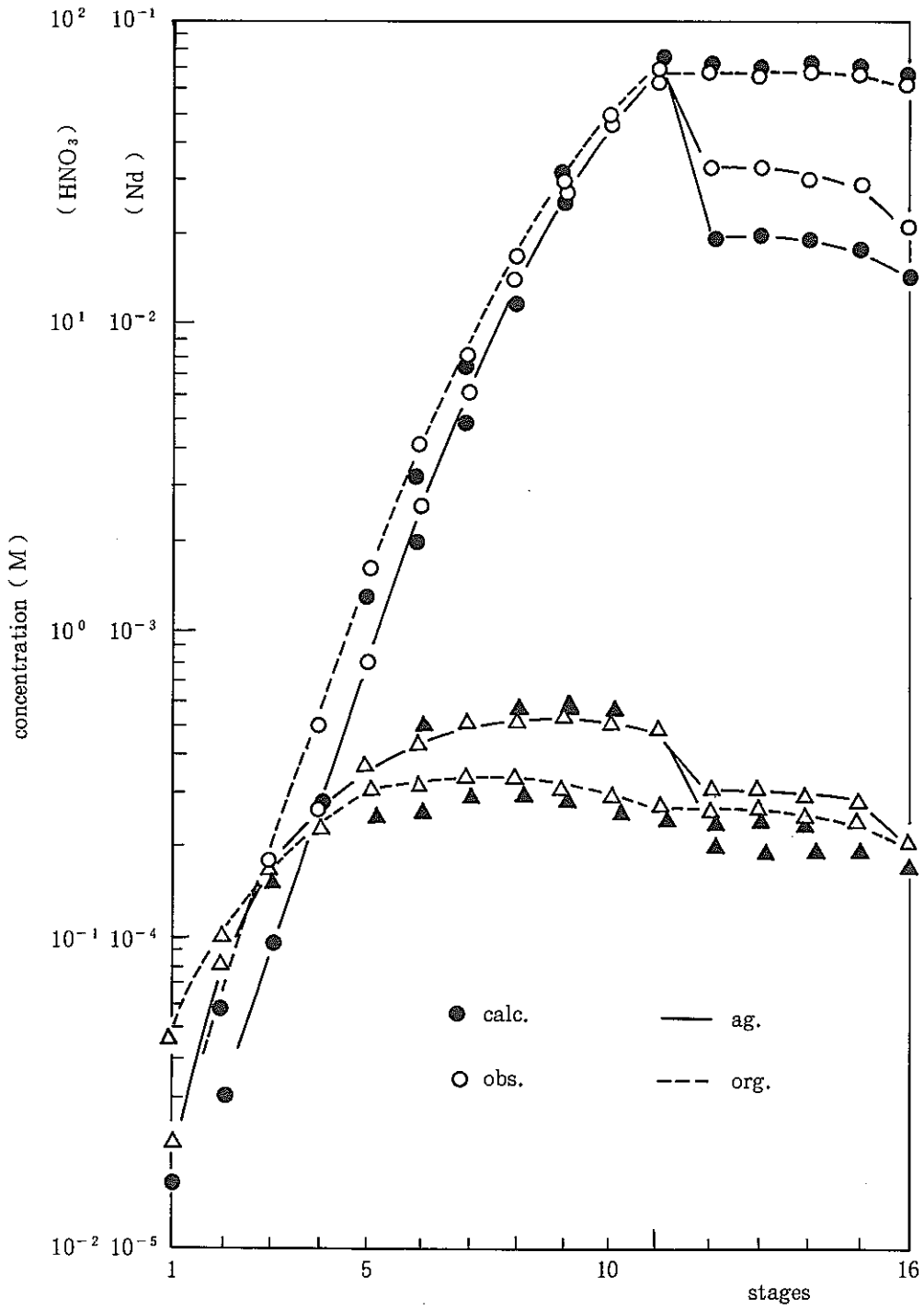


Fig. 23 Nd 及び HNO_3 の濃度プロフィール

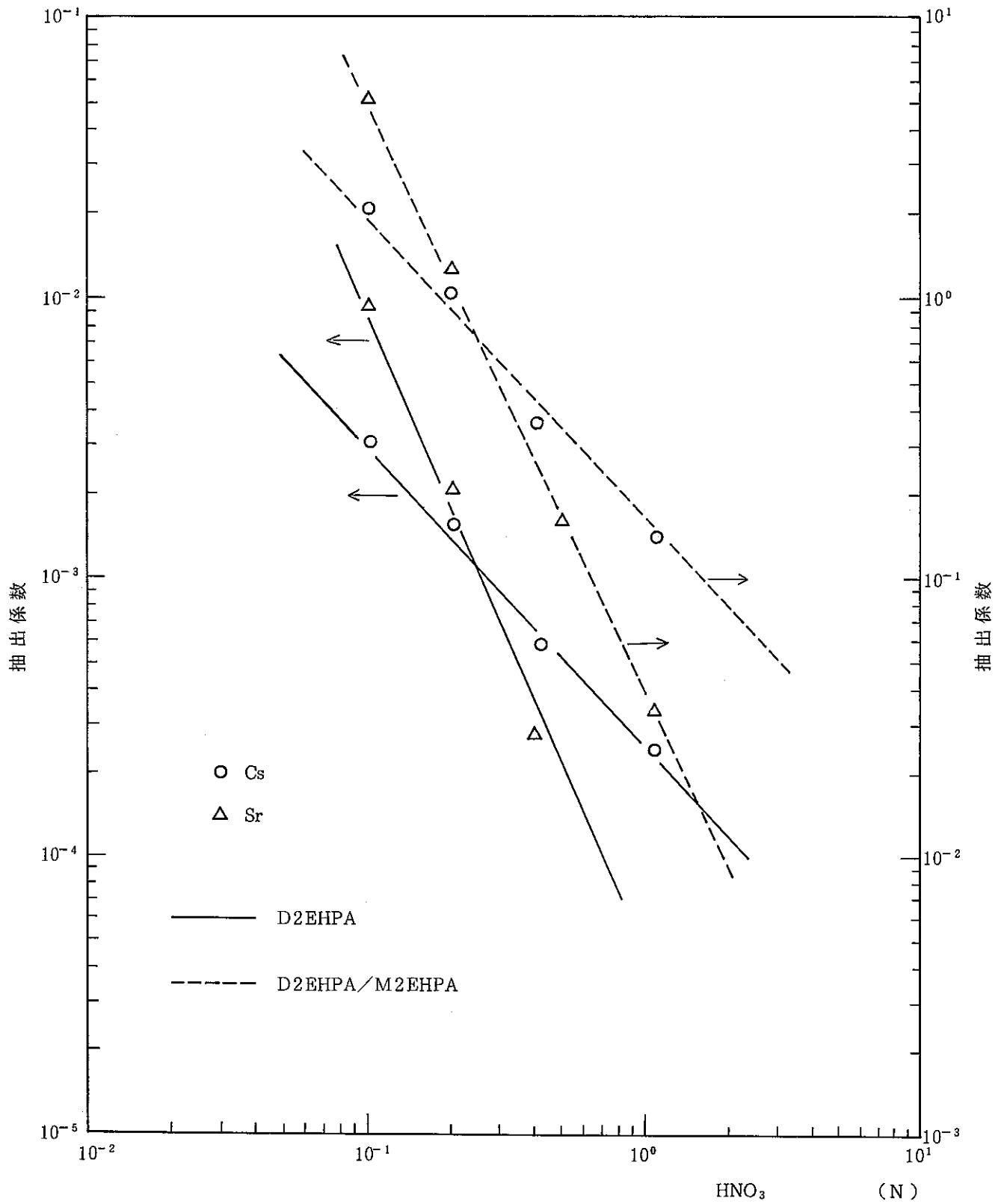


Fig. 24 水相中の硝酸濃度に対する Cs, Sr の抽出係数

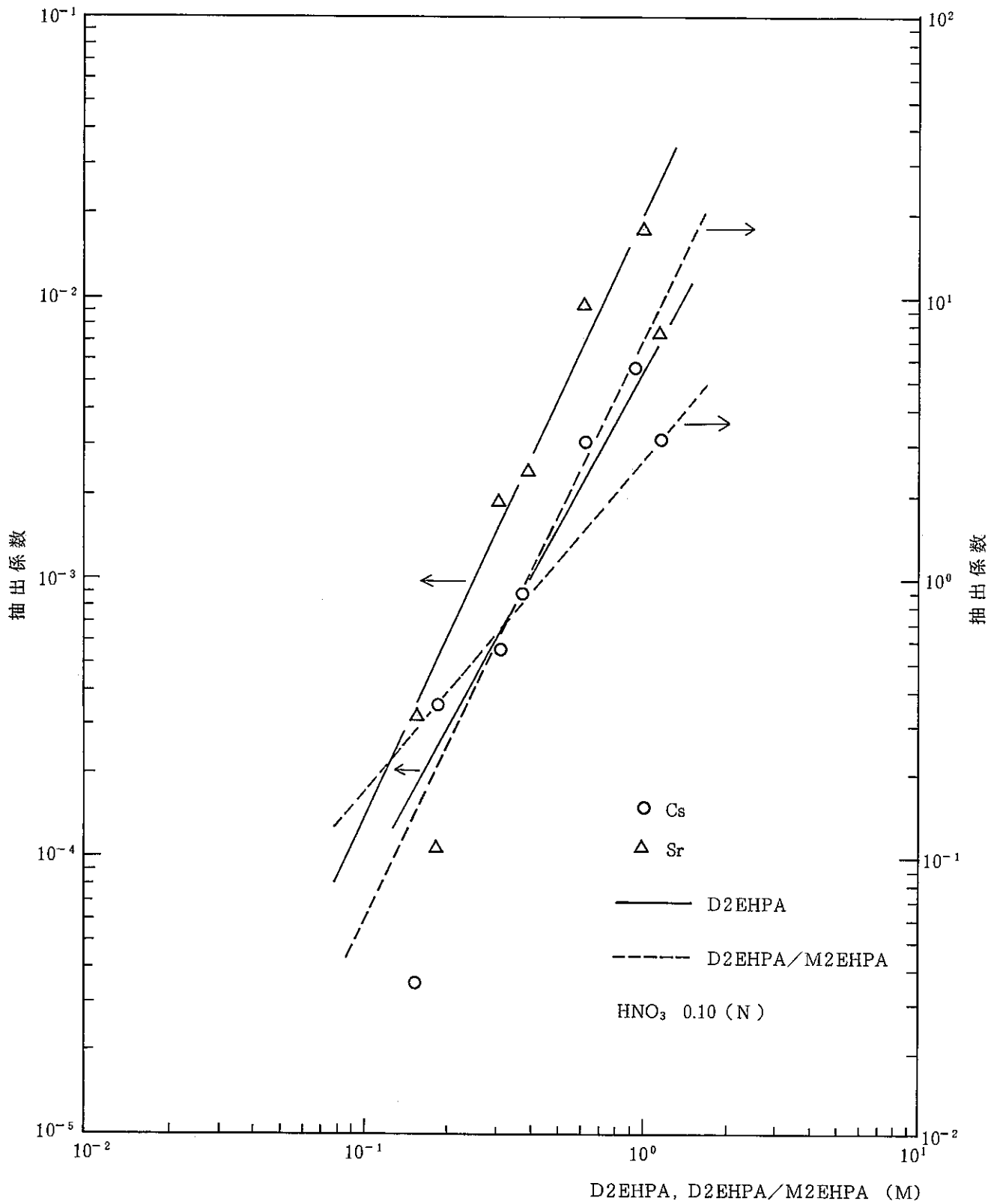


Fig. 25 溶媒濃度に対するCs, Srの抽出係数

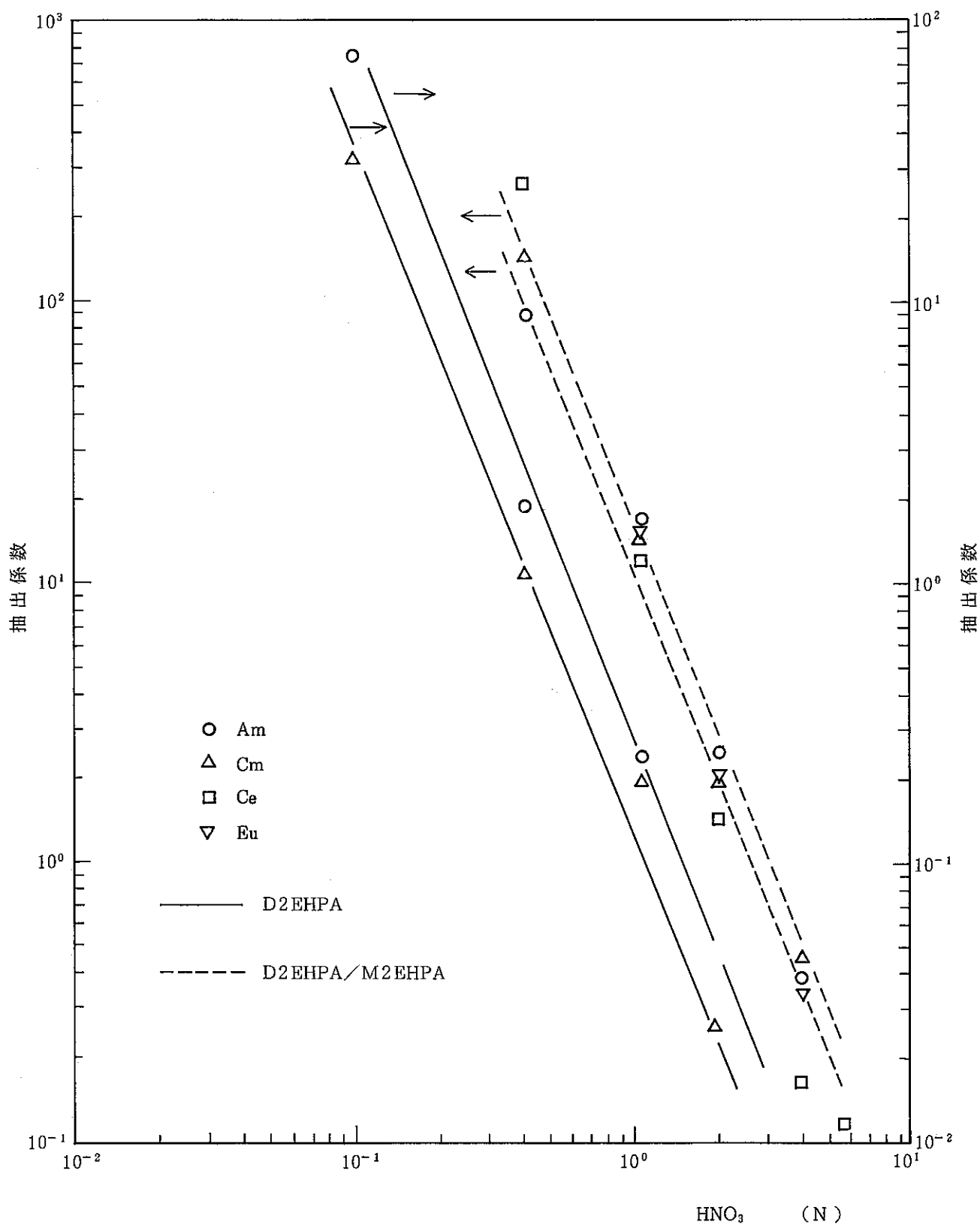


Fig. 26 硝酸溶液中におけるM(III)元素の抽出係数 (HNO₃ 依存性)

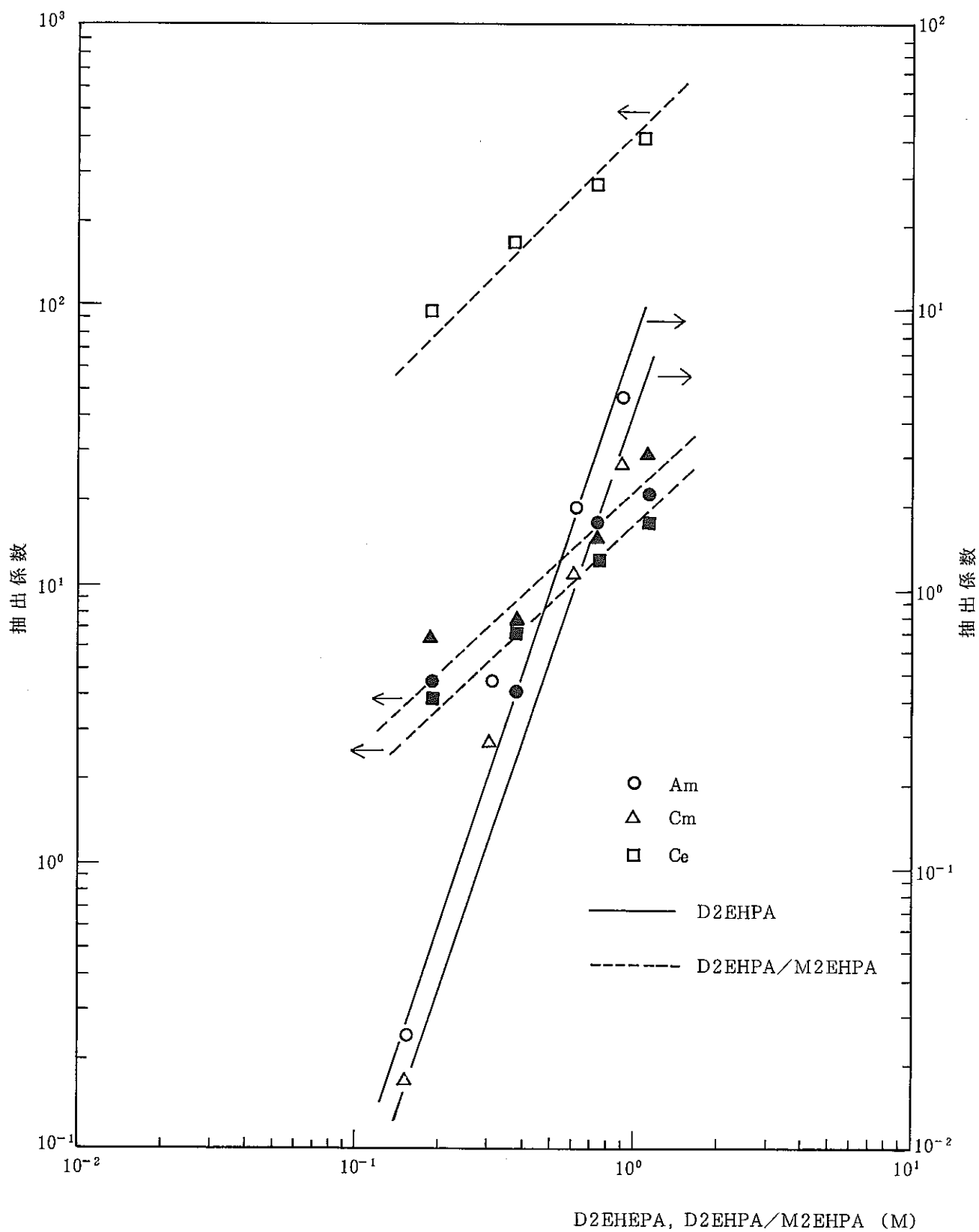


Fig. 27 硝酸溶液中におけるM(III)元素の抽出係数(溶媒濃度依存性)

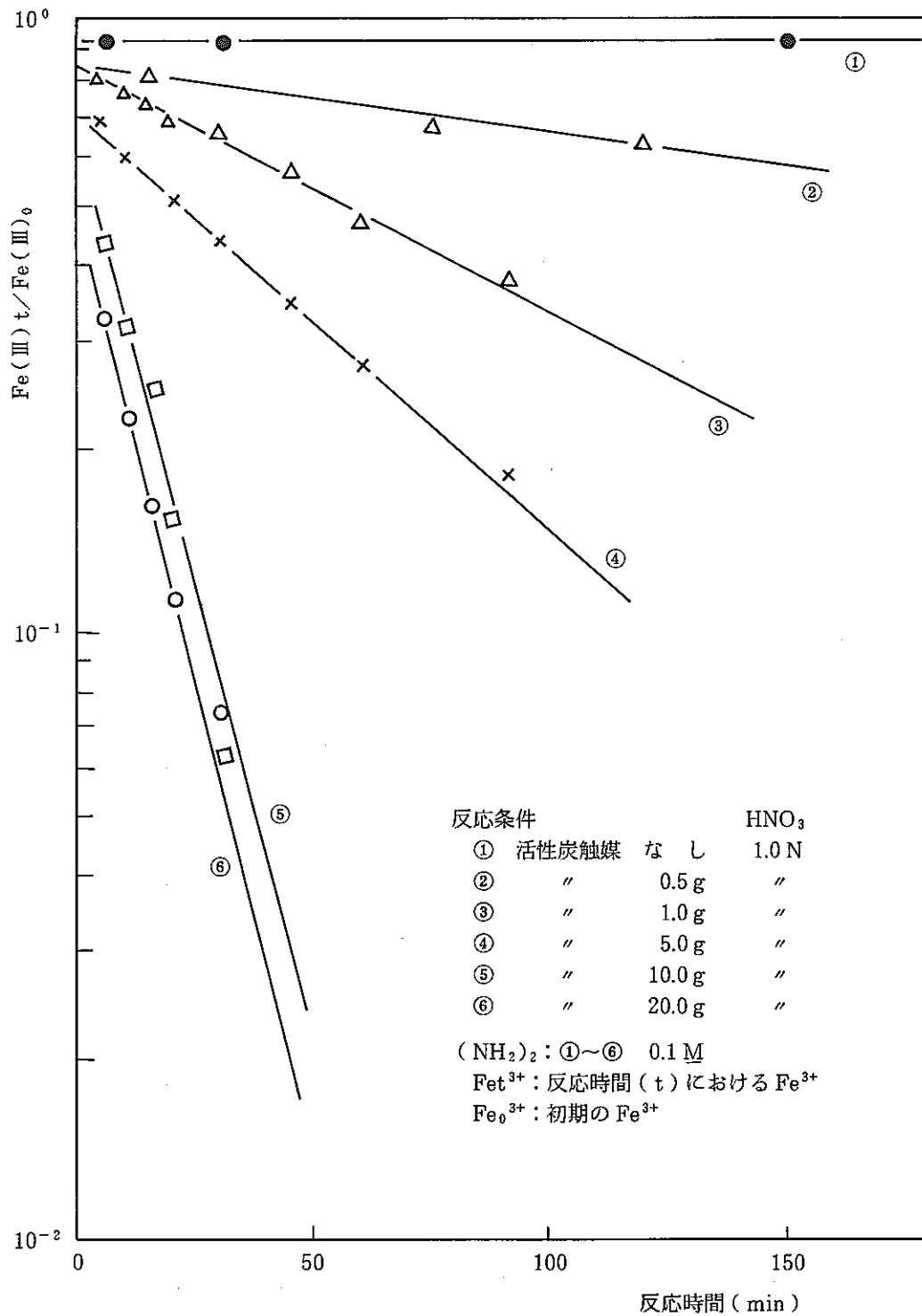


Fig. 29 ヒドラジンによる Fe(III) の還元 (活性炭触媒効果)

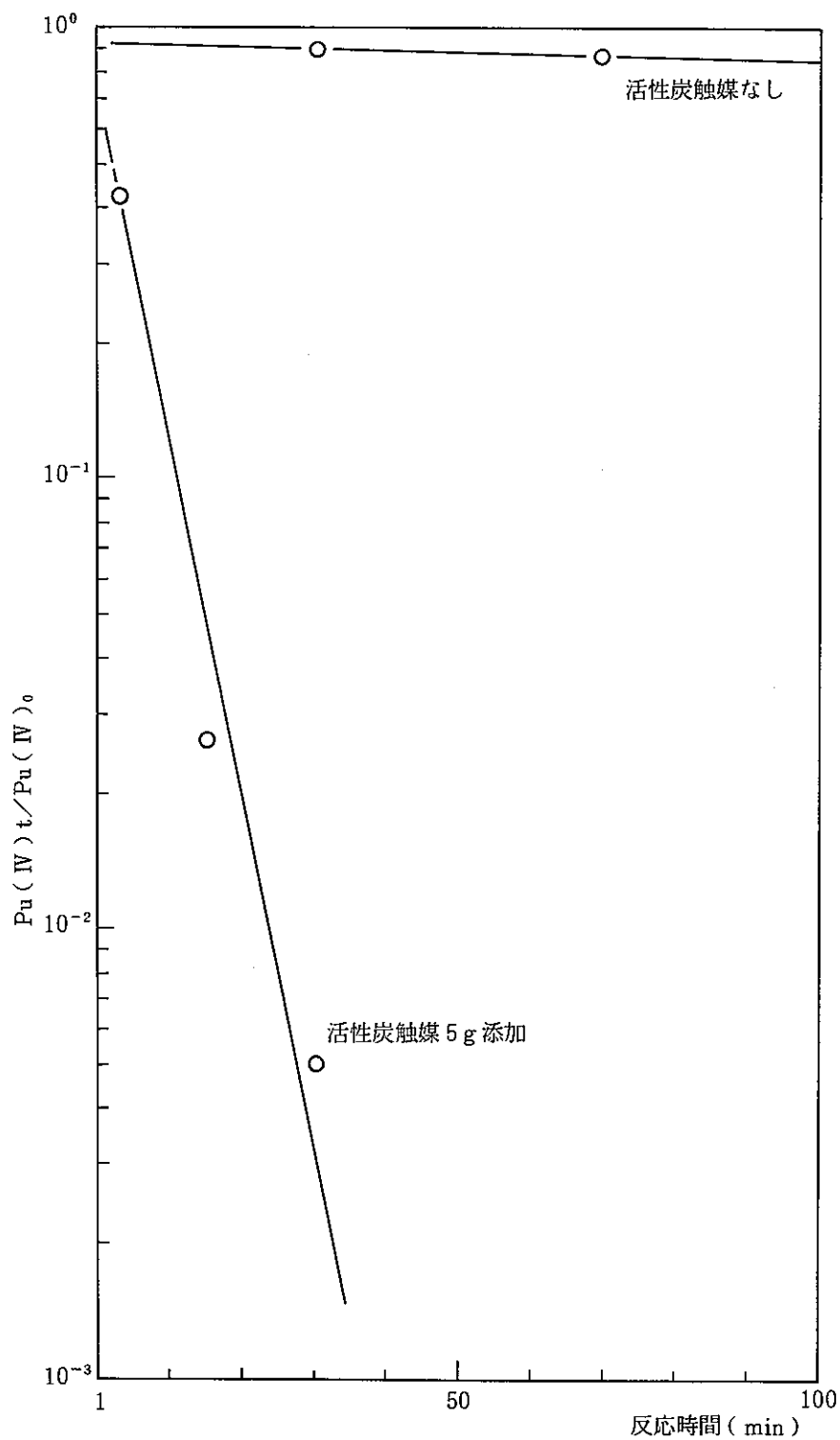
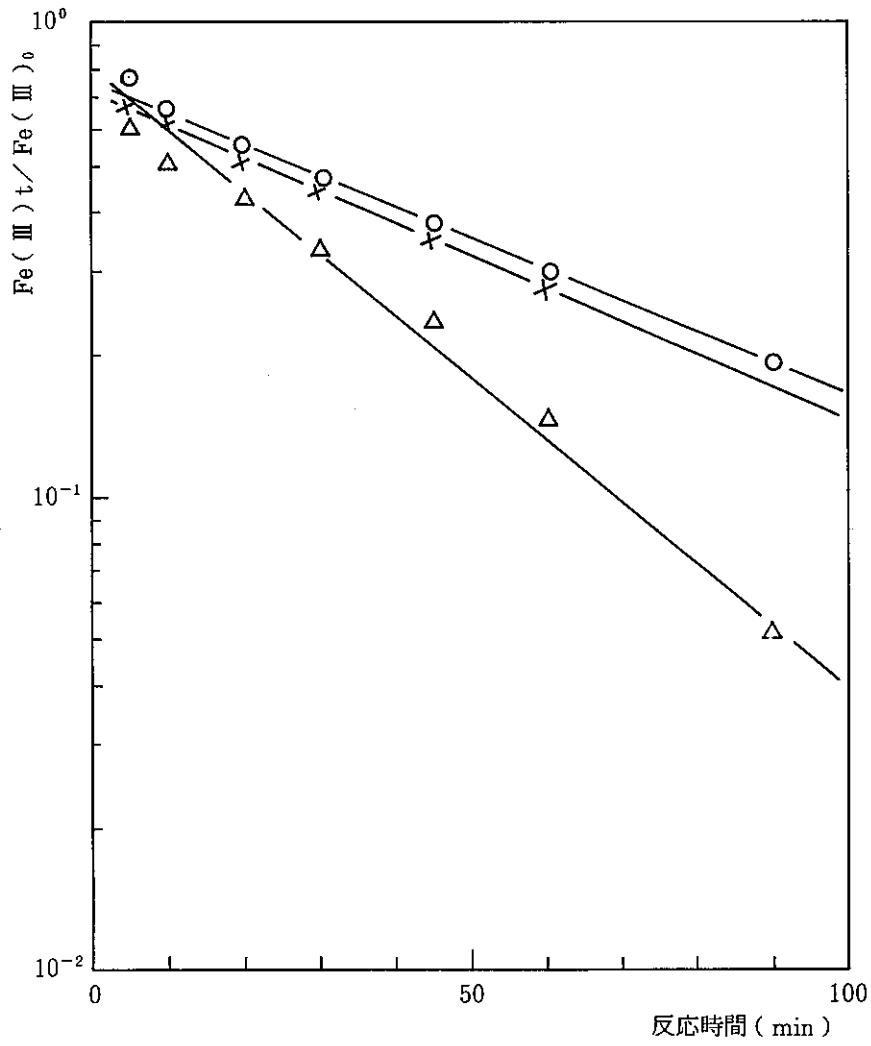


Fig. 28 ヒドラジンによる Pu (IV) の還元



	HNO ₃ (N)	(NH ₂) ₂ (M)	活性炭 (g) / 溶液量 (ml)
○	2.0	0.1	5 (g) / 50 ml
×	1.0	0.1	5 (g) / 50 ml
△	0.5	0.1	5 (g) / 50 ml

Fig.30 ヒドラジンによる Fe (III) の還元

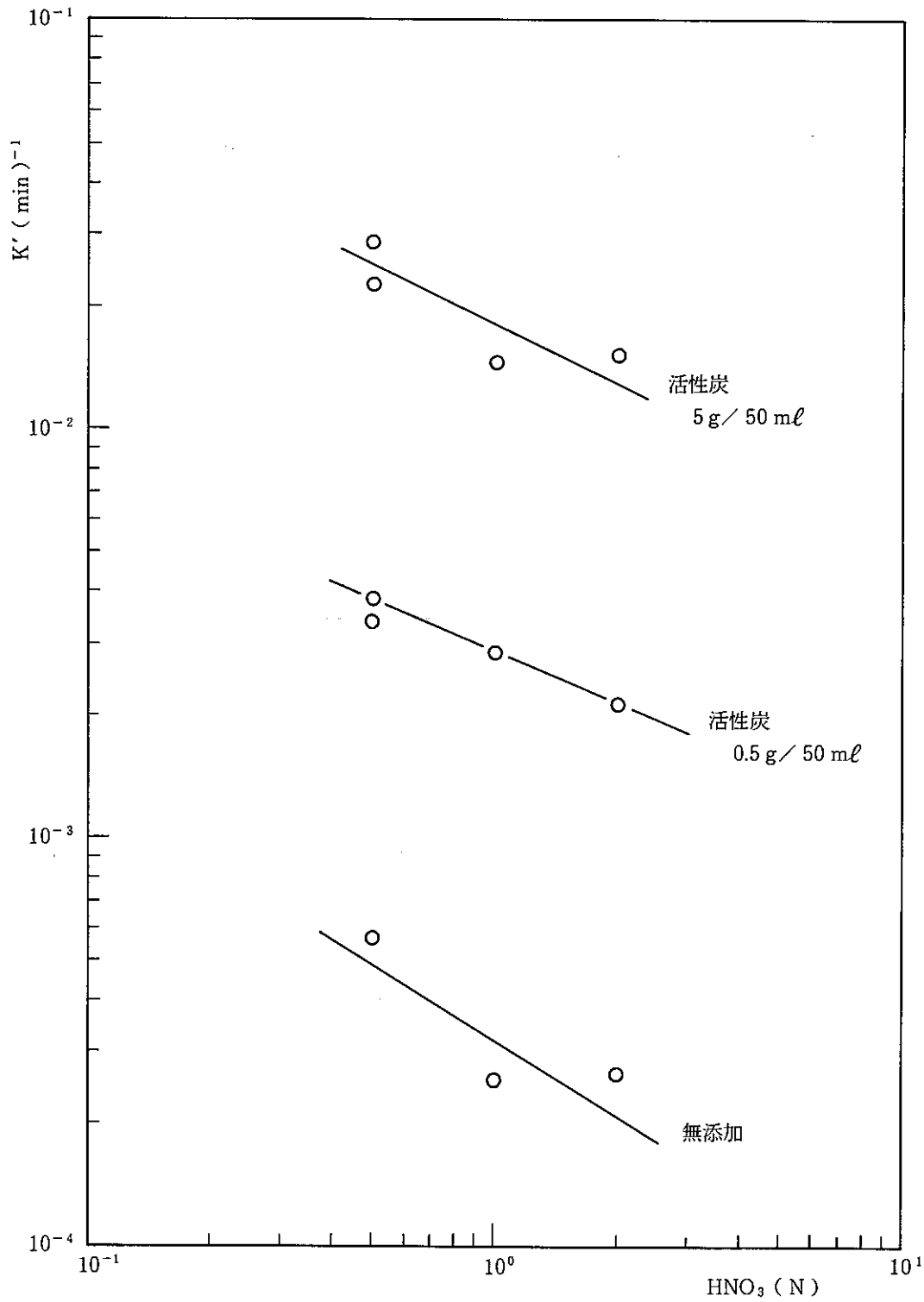


Fig. 31 ヒドラジンによる Fe(III) の還元

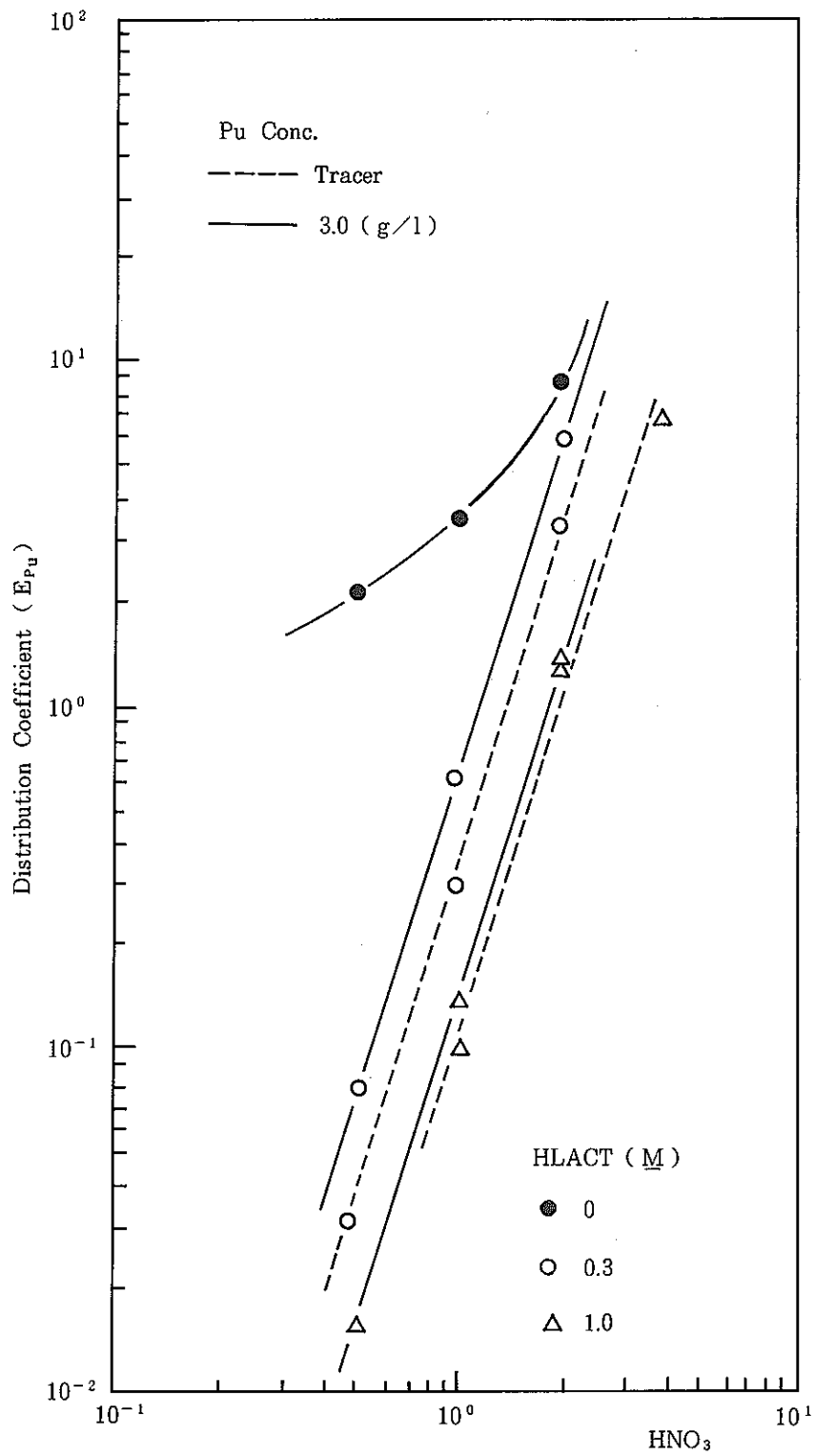


Fig. 32 硝酸および硝酸-乳酸混合溶液中におけるPuのTBPに対する抽出性

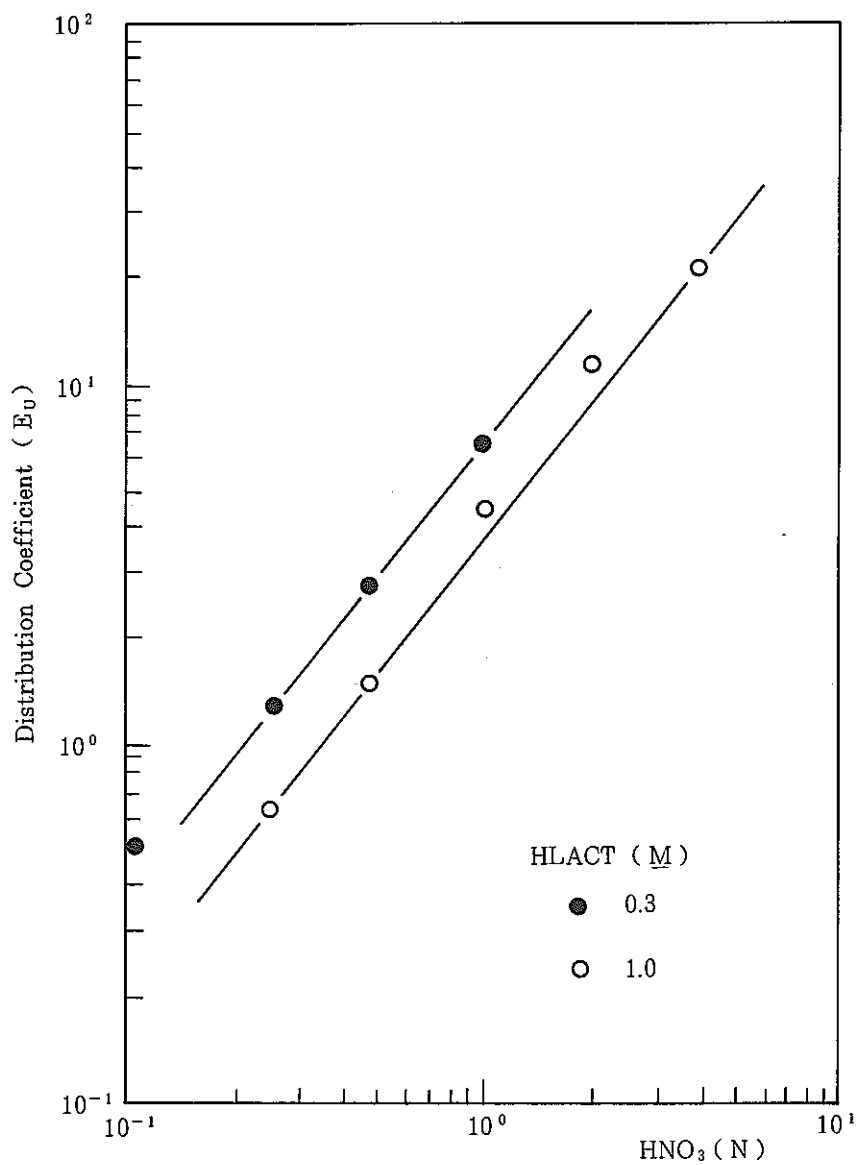


Fig. 33 硝酸-乳酸混合溶液中におけるUのTBPに対する抽出性

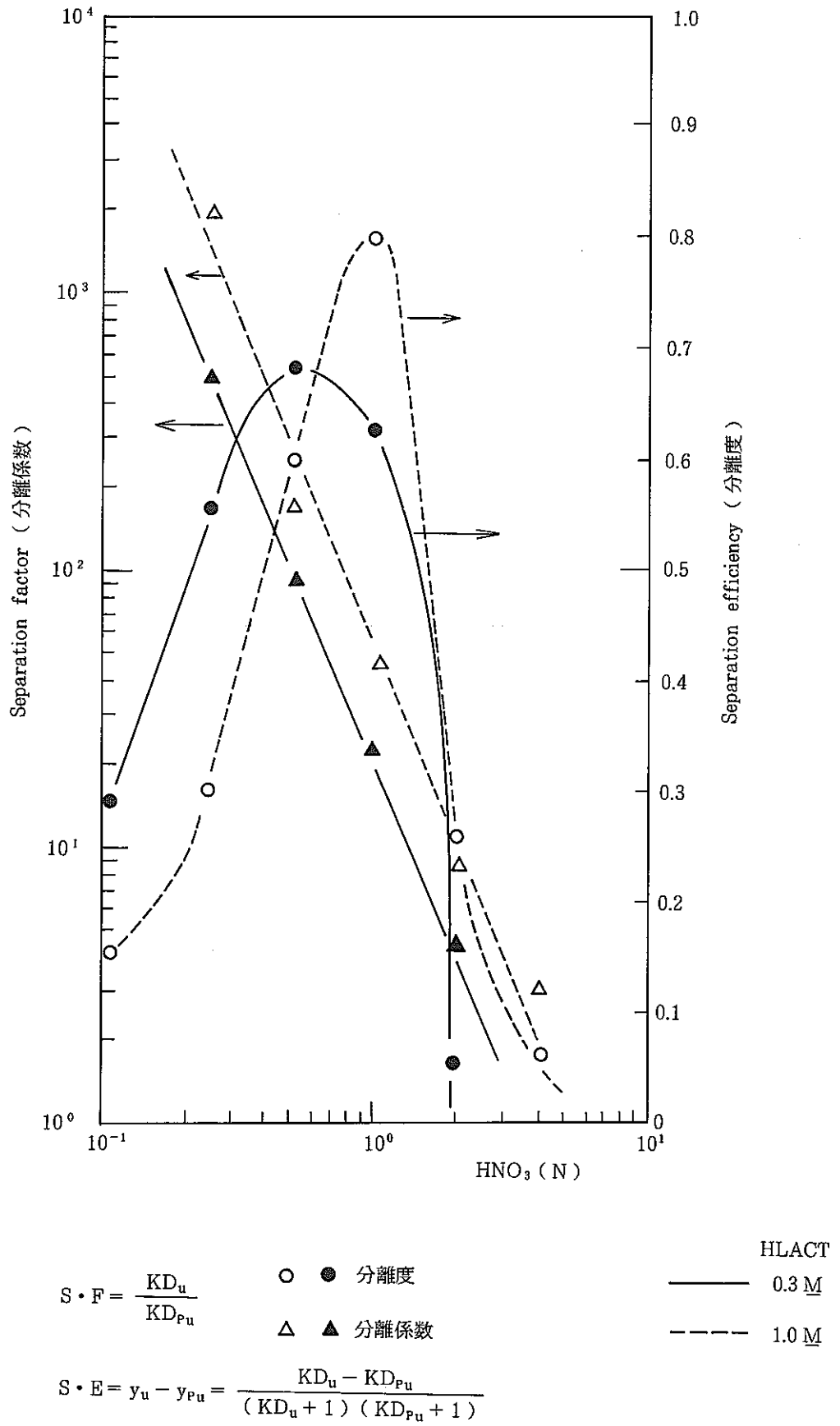


Fig. 34 TBP/HNO₃・LACT系におけるPu, Uの最適分離条件

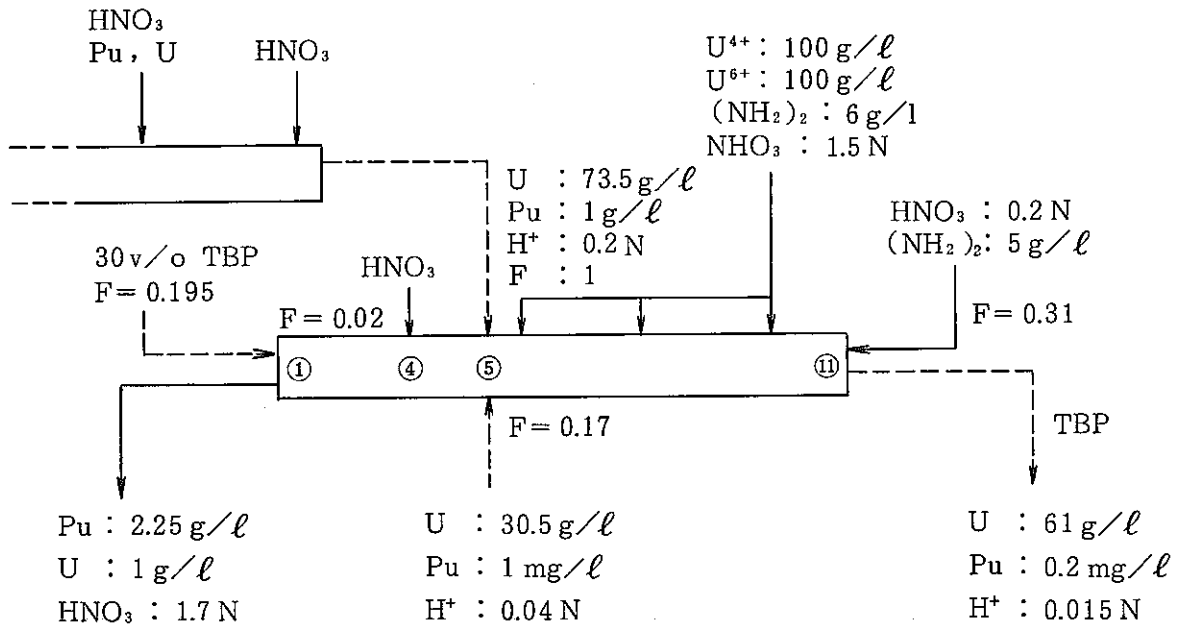


Fig. 35 PurexプロセスのPu, U分離工程

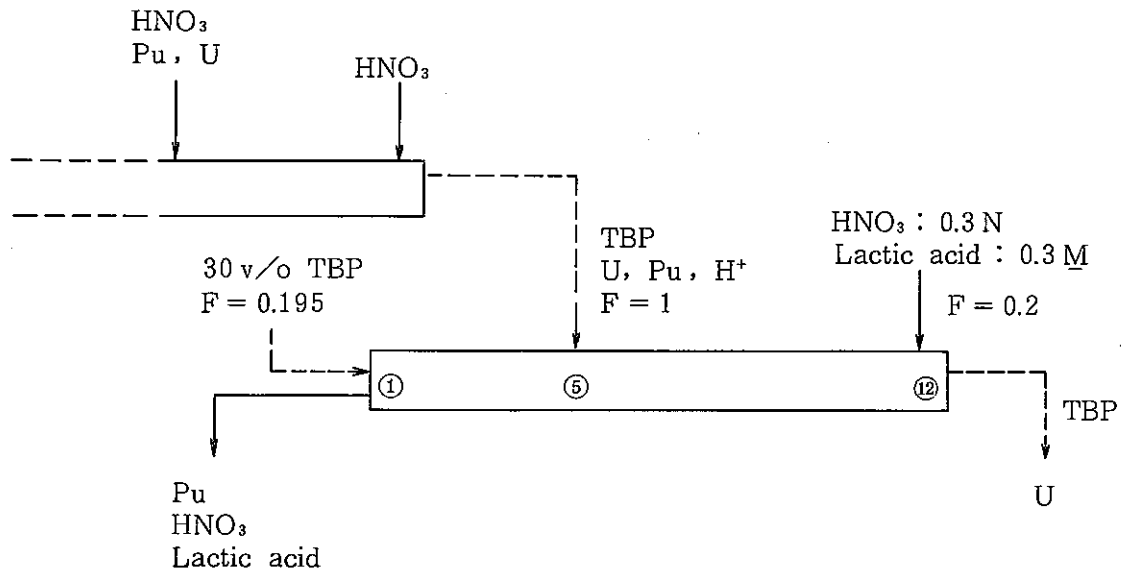


Fig. 36 乳酸錯化法によるPu, Uの分離フローシート

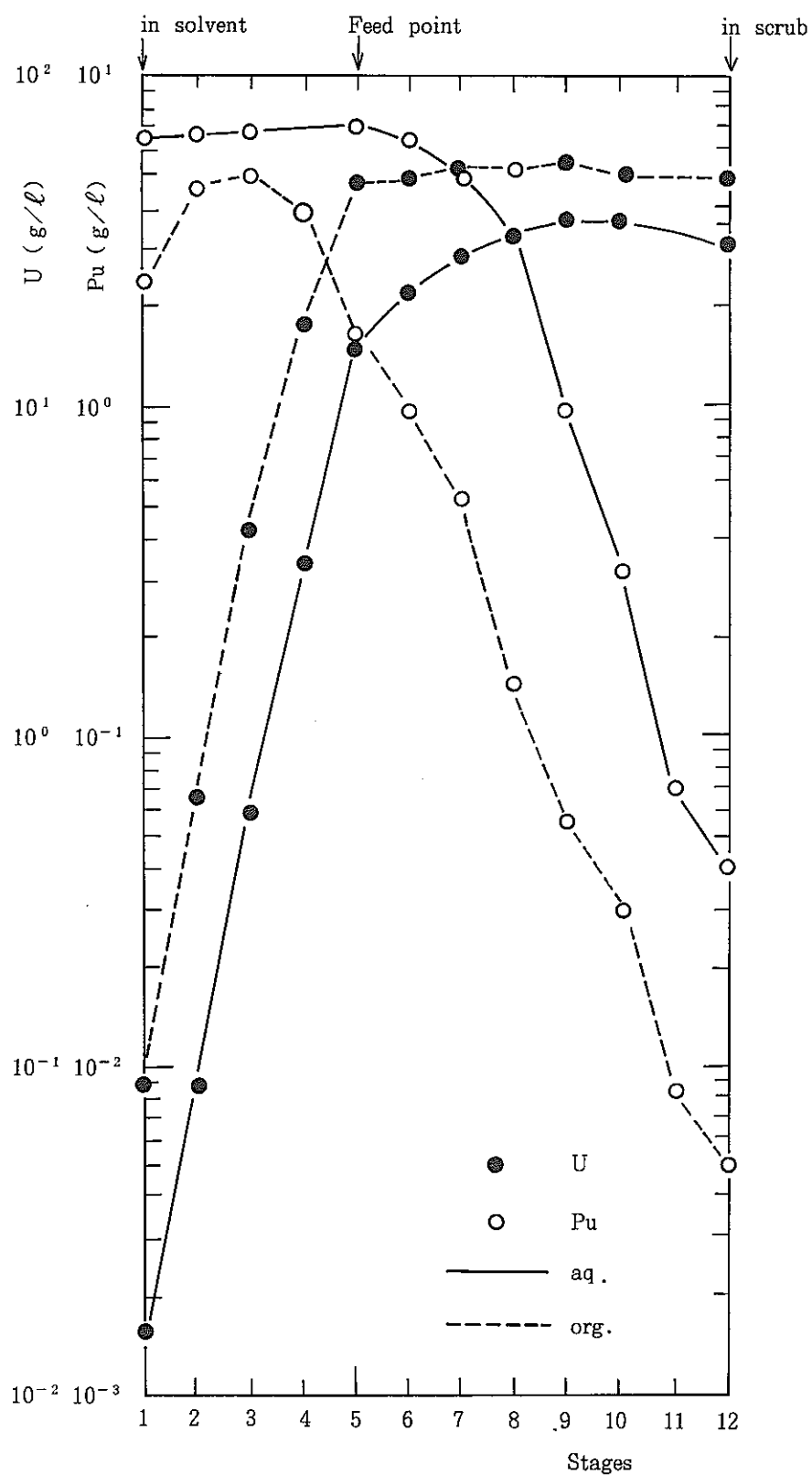


Fig. 37 乳酸錯化法によるPu, U分離工程の濃度プロフィール

T a b l e .

Table 6 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Aℓ(NO₃)₃系におけるHNO₃の抽出係数

No.	[HNO ₃] _{aq} (N)	[NO ₃] _{aq} (M)	[HNO ₃] _o (N)	[DBBP] _o (M)	E _H	E _H / [DBBP] _o
1	0.193	0.846	0.105	1.07	0.544	0.518
2	0.169	1.28	0.131	1.04	0.775	0.752
3	0.123	2.15	0.185	0.985	1.50	1.52
4	0.367	0.839	0.184	0.986	0.501	0.507
5	0.338	1.23	0.208	0.962	0.615	0.634
6	0.302	1.53	0.243	0.927	0.805	0.855
7	0.266	2.08	0.282	0.888	1.06	1.16
8	0.242	2.49	0.319	0.851	1.32	1.50
9	0.220	2.85	0.350	0.820	1.59	1.86

Table 7 TBP - HNO₃ - Aℓ(NO₃)₃系におけるHNO₃の抽出係数

No.	[HNO ₃] _{aq} (N)	[NO ₃] _{aq} (M)	[HNO ₃] _o (N)	[TBP] _o (M)	E _H	E _H / [TBP] _o
1	0.230	0.446	0.0372	1.06	0.162	0.153
2	0.270	1.34	0.0871	1.01	0.421	0.417
3	0.169	2.22	0.132	0.968	0.781	0.807
4	0.334	2.96	0.287	0.813	0.859	1.06
5	1.53	3.31	0.592	0.508	0.387	0.762
6	0.194	0.429	0.0719	2.13	0.371	0.174
7	0.139	1.34	0.145	2.06	1.04	0.506
8	0.106	2.27	0.189	2.01	1.78	0.887
9	0.0845	3.66	0.227	1.97	2.69	1.36
10	0.277	1.24	0.250	1.95	0.903	0.463
11	0.207	2.12	0.333	1.87	1.61	0.860
12	0.571	1.54	0.462	1.74	0.809	0.465
13	0.452	2.39	0.586	1.61	1.30	0.805

Table 8 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Al(NO₃)₃ 系における各元素の抽出係数

No.	[NO ₃] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _M			E _M / [DBBP] _o ³		
			Am	Eu	Ce	Am	Eu	Ce
1	0.846	1.07	0.892	0.991	0.984	0.728	0.809	0.803
2	1.28	1.04	2.21	2.83	2.58	1.96	2.52	2.29
3	2.15	0.985	14.6	17.7	-	15.3	18.5	-
4	0.839	0.986	0.743	0.823	0.819	0.775	0.856	0.854
5	1.23	0.962	1.40	1.75	1.44	1.57	1.97	1.62
6	1.53	0.927	3.01	3.51	3.05	3.78	4.41	3.83
7	2.08	0.888	5.42	7.20	5.12	7.74	10.3	7.31
8	2.49	0.851	10.1	12.0	7.33	16.4	19.5	11.9
9	2.85	0.820	12.8	22.2	8.32	23.2	40.3	15.1

Table 10 TBP (30 v/o) - HNO₃ - Al(NO₃)₃ 系における各元素の抽出係数

No.	[NO ₃] _{aq} (M)	[TBP] _o (M)	E _M			E _M / [TBP] _o ³		
			Am	Eu	Ce	Am	Eu	Ce
1	0.446	1.06	-	-	2.14×10 ⁻³	-	-	1.78×10 ⁻³
2	1.29	0.955	5.95×10 ⁻²	-	5.81×10 ⁻²	6.83×10 ⁻²	-	6.67×10 ⁻²
3	1.69	0.828	7.09×10 ⁻²	0.106	7.44×10 ⁻²	0.125	0.187	0.131
4	2.49	0.737	0.184	-	0.167	0.460	-	0.417
5	2.11	0.671	5.15×10 ⁻²	-	-	0.170	-	-
6	3.31	0.508	9.13×10 ⁻²	0.206	-	0.696	1.57	-
7	0.429	2.13	2.81×10 ⁻²	3.08×10 ⁻²	-	2.91×10 ⁻³	3.19×10 ⁻³	-
8	1.34	2.06	0.341	0.495	0.423	3.93×10 ⁻²	5.70×10 ⁻²	4.87×10 ⁻²
9	2.27	2.01	1.98	4.06	2.19	0.243	0.499	0.269
10	1.24	1.95	-	0.321	0.222	-	4.32×10 ⁻²	2.99×10 ⁻²
11	2.12	1.87	1.02	1.68	-	0.156	0.258	-
12	2.98	1.80	3.28	6.08	3.19	0.567	1.05	0.552
13	3.03	1.23	0.386	-	-	0.208	-	-

Table 13 DBBP (30 v/o) -HNO₃-Aℓ(NO₃)₃系における Zr, Ru の抽出係数

No.	[HNO ₃] _{aq} (N)	[NO ₃] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{Zr}	E _{Ru}
1	0.218	0.428	1.11	1.06	0.251
2	0.193	0.846	1.07	2.85	0.311
3	0.169	1.28	1.04	3.62	0.427
4	0.150	1.47	1.02	6.53	0.639
5	0.123	2.15	0.985	8.51	0.852
6	0.106	2.58	0.977	7.64	0.822
7	0.0798	3.45	0.928	12.9	1.43
8	0.367	0.839	0.986	2.18	0.267
9	0.338	1.23	0.962	3.19	0.316
10	0.302	1.53	0.927	4.28	0.358
11	0.266	2.08	0.888	5.57	0.435
12	0.242	2.49	0.851	7.63	0.511
13	0.220	2.85	0.820	6.77	0.480
14	0.749	1.17	0.862	1.49	0.156
15	0.689	1.56	0.807	2.31	0.173
16	0.645	1.99	0.752	3.76	0.240
17	0.653	2.42	0.706	4.60	0.193
18	0.556	3.29	0.613	5.29	0.158
19	1.54	1.97	0.620	2.35	0.0941
20	1.50	2.38	0.560	3.51	0.0628
21	1.43	3.21	0.453	4.78	0.0766

Table 14 TBP-HNO₃-Aℓ(NO₃)₃系におけるZr, Ruの抽出係数

No.	[HNO ₃] _{aq} (N)	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[TBP] _o (M)	E _{Zr}	E _{Ru}
1	0.230	0.446	1.06	9.34 × 10 ⁻³	6.38 × 10 ⁻²
2	0.207	1.34	1.01	0.109	0.128
3	0.169	2.22	0.968	0.663	0.199
4	0.118	3.41	0.913	2.65	0.284
5	0.399	1.29	0.955	5.56 × 10 ⁻²	7.20 × 10 ⁻²
6	0.376	2.19	0.882	0.358	0.123
7	0.334	2.96	0.813	1.41	0.144
8	0.807	1.69	0.828	8.54 × 10 ⁻²	7.33 × 10 ⁻²
9	0.719	2.49	0.737	0.346	6.83 × 10 ⁻²
10	1.65	2.11	0.671	7.15 × 10 ⁻²	1.93 × 10 ⁻²
11	1.53	3.31	0.508	0.464	2.50 × 10 ⁻²
12	0.194	0.429	2.13	6.93 × 10 ⁻²	0.142
13	0.139	1.34	2.06	0.386	0.352
14	0.106	2.27	2.01	1.81	0.532
15	0.0845	3.66	1.97	4.95	1.19
16	0.277	1.24	1.95	0.326	0.239
17	0.207	2.12	1.87	1.73	0.357
18	0.156	2.98	1.80	4.97	0.457
19	0.571	1.54	1.74	0.359	0.157
20	0.452	2.39	1.61	1.34	0.212
21	1.33	1.81	1.46	0.248	7.86 × 10 ⁻²
22	1.10	3.03	1.22	1.60	9.13 × 10 ⁻²

Table 15 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Al(NO₃)₃系における各元素の抽出回数ごとの抽出係数

抽出条件		抽出回数	E _{Am}	E _{EU}	E _{Ce}	E _{Zr}	E _{Ru}
H ⁺ (N)	NO ₃ (M)						
0.25	2.0	1	3.76	5.22	3.77	6.21	0.404
		2	3.77	8.19	3.88	0.624	0.235
		3	-	-	-	0.332	0.152
		4	-	-	-	0.344	9.24 × 10 ⁻²
		5	-	-	-	0.250	6.49 × 10 ⁻²
1.0	2.0	1	0.917	1.64	0.757	3.89	0.149
		2	0.827	1.40	0.684	0.868	8.58 × 10 ⁻²
		3	0.910	1.67	0.726	0.120	5.85 × 10 ⁻²
		4	1.00	1.52	0.593	0.307	4.44 × 10 ⁻²
		5	-	-	0.671	0.322	2.94 × 10 ⁻²
2.0	2.5	1	0.469	0.876	0.289	2.98	0.125
		2	0.391	0.793	0.175	0.724	4.93 × 10 ⁻²
		3	0.431	0.754	0.274	0.518	3.95 × 10 ⁻²
		4	0.349	0.724	0.332	2.43 × 10 ⁻²	2.67 × 10 ⁻²
		5	0.480	0.711	0.290	0.104	1.42 × 10 ⁻²

Table 18 DBBP (30v/o) - HNO₃ SystemにおけるNp (IV), (V), (VI)の分配

org ; 30v/o DBBP in n-dodecane

aq ; HNO₃ 0.1 ~ 2.0N

$[\text{HNO}_3]_{\text{aq}}$ (N)	$E_{\text{Np}}(M)^*$	$E_{\text{Np}}(V)$	$E_{\text{Np}}(VI)$
0.1	12.9	0.0258	4.72
0.5	34.3	0.0359	9.48
1.0	45.6	0.0737	12.3
2.0	52.8	0.389	9.34

*20v/o DBBP in n-dodecane

Table 19 ヒドロキシルアミンによるNpの還元

aq ; HAN 0.1M in S. HLLW

org ; 30v/o DBBP in n-dodecane

反応時間 (min)	E_{Np}
0.5	1.07
1.5	1.19
3.5	5.74
8.5	14.4
12.5	20.7
15.0	47.4
30.0	43.3

Table 20 DBBP-HNO₃ System における U(V), Pu(V) の分配

DBBP-HNO₃, DBBP-HNO₃-NaNO₃ System

[HNO ₃] _{aq} (N)	[NO ₃ ⁻] (M)	[HNO ₃] _o (N)	[DBBP] _o (M)	E/[DBBP] ²	E/[NO ₃ ⁻] ²	K
DBBP-HNO ₃ -NaNO ₃ -U(V) System						
0.115	4.0	0.148	0.632	-	5.26 × 10 ³	1.31 × 10 ³
0.480	4.0	0.320	0.460	-	1.34 × 10 ²	3.87 × 10 ³
0.920	4.0	0.388	0.392	-	84.4	6.06 × 10 ³
1.0	1.5	0.290	0.490	8.04 × 10 ³	-	3.73 × 10 ³
1.0	2.0	0.325	0.455	1.74 × 10 ⁴	-	4.35 × 10 ³
1.0	3.0	0.369	0.411	3.81 × 10 ⁴	-	4.23 × 10 ³
DBBP-HNO ₃ -U(V) System						
0.10	0.10	0.0045	0.776	59.8	1.27 × 10 ³	5.98 × 10 ³
0.50	0.50	0.0928	0.687	480.7	3.28 × 10 ²	1.92 × 10 ³
1.0	1.0	0.239	0.541	3.21 × 10 ³	228.8	3.21 × 10 ³
DBBP-HNO ₃ -Pu System						
0.50	0.50	0.139	1.03	7.12	-	1.14
1.0	1.0	0.359	0.811	35.1	-	35.1
2.0	2.0	0.594	0.576	118	-	7.38

Table 21 乳酸による Np(V), U(V) の逆抽出と分離係数

aq : Lactic acid 0.1 ~ 1.0 M
org : 30v/o DBBP in n-dodecane

Lactic acid (M)	E _{Np} (V)	E _U (V)	E _U (V) / E _{Np} (V)
0.1	0.150	2.31	15.4
0.2	0.0295	1.94	66.2
0.3	0.0123	1.71	139.0
0.5	0.00716	1.57	219.3
1.0	0.00413	1.22	295.4

Table 22 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - NaNO₃ system における HNO₃ の抽出係数

No.	[HNO ₃] _{aq} (N)	[NO ₃ ⁻] _{aq} (<u>M</u>)	[HNO ₃] _o (N)	[DBBP] _o (<u>M</u>)	E _H	E _H / [NO ₃ ⁻] _{aq}	E _H / [DBBP] _o
1	0.0676	0.468	0.0313	0.728 (0.736)	0.463	0.989	0.636 (0.629)
2	0.185	0.435	0.0659	0.693 (0.704)	0.356	0.819	0.514 (0.506)
3	0.275	1.78	0.222	0.537 (0.515)	0.807	0.454	1.50 (1.57)
4	0.657	1.66	0.342	0.417 (0.369)	0.521	0.314	1.25 (1.41)
5	0.909	3.41	0.549	0.210 (0.190)	0.604	0.177	2.88 (3.18)
6	1.37	3.37	0.599	0.160 (0.139)	0.437	0.130	2.73 (3.15)

Table 23 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - LiNO₃ system における HNO₃ の抽出係数

No.	[HNO ₃] _{aq} (N)	[NO ₃ ⁻] _{aq} (<u>M</u>)	[HNO ₃] _o (N)	[DBBP] _o (<u>M</u>)	E _H	E _H / [NO ₃ ⁻] _{aq}	E _H / [DBBP] _o
1	0.0693	0.469	0.0338	0.725 (0.718)	0.488	1.04	0.673 (0.679)
2	0.183	0.433	0.0676	0.691 (0.667)	0.369	0.853	0.535 (0.554)
3	0.244	1.74	0.252	0.507 (0.435)	1.03	0.594	2.04 (2.37)
4	0.632	1.63	0.375	0.384 (0.271)	0.593	0.364	1.55 (2.19)
5	0.676	3.18	0.619	0.140 (0.159)	0.916	0.288	6.54 (5.76)
6	1.28	3.28	0.713	0.0460 (0.0909)	0.557	0.170	12.1 (6.13)

Table 24 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Ca(NO₃)₂ system における HNO₃ の抽出係数

No.	[HNO ₃] _{aq} (N)	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[HNO ₃] _o (N)	[DBBP] _o (M)	E _H	E _H / [NO ₃ ⁻] _{aq}	E _H / [DBBP] _o
1	0.0693	0.469	0.0279	0.731 (0.735)	0.403	0.858	0.551 (0.548)
2	0.188	0.438	0.0643	0.695 (0.702)	0.342	0.781	0.492 (0.487)
3	0.284	1.78	0.216	0.543 (0.505)	0.761	0.427	1.40 (1.51)
4	0.659	1.66	0.340	0.419 (0.364)	0.516	0.311	1.23 (1.42)
5	0.924	3.42	0.533	0.226 (0.183)	0.576	0.169	2.55 (3.15)
6	1.35	3.35	0.655	0.104 (0.138)	0.485	0.145	4.67 (3.52)

Table 25 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Fe(NO₃)₃ system における HNO₃ の抽出係数

No.	[HNO ₃] _{aq} (N)	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[HNO ₃] _o (N)	[DBBP] _o (M)	E _H	E _H / [NO ₃ ⁻] _{aq}	E _H / [DBBP] _o
1	0.0708	0.462	0.0330	0.726 (0.713)	0.466	1.01	0.642 (0.654)
2	0.180	0.385	0.0668	0.692 (0.669)	0.371	0.964	0.536 (0.555)
3	0.235	1.71	0.255	0.504 (0.426)	1.09	0.635	2.15 (2.55)
4	0.619	1.63	0.371	0.388 (0.256)	0.599	0.368	1.54 (2.34)
5	0.828	3.29	0.655	0.104 (0.120)	0.719	0.240	7.61 (6.59)
6	1.26	3.31	0.720	0.0390 (0.0831)	0.571	0.173	14.7 (6.88)

Table 26 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - NaNO₃ systemにおけるAm(III)の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{Am}	E _{Am} /[NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{Am} /[DBBP] _o ³
1	0.468	0.728 (0.736)	0.421	4.11	1.09 (1.05)
2	0.435	0.693 (0.704)	0.310	3.77	0.931 (0.888)
3	1.78	0.537 (0.515)	2.20	0.390	14.2 (16.1)
4	1.66	0.417 (0.369)	1.17	0.256	16.1 (23.2)
5	3.41	0.210 (0.190)	1.31	0.0330	141.5 (191.3)
6	3.37	0.160 (0.139)	0.844	0.0221	206.1 (314.9)

Table 27 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - LiNO₃ systemにおけるAm(III)の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{Am}	E _{Am} /[NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{Am} /[DBBP] _o ³
1	0.469	0.725 (0.718)	0.593	5.75	1.56 (1.60)
2	0.433	0.691 (0.667)	0.386	4.75	1.17 (1.30)
3	1.74	0.507 (0.435)	5.10	0.968	39.1 (61.7)
4	1.63	0.384 (0.271)	1.40	0.323	24.7 (70.5)
5	3.18	0.140 (0.159)	2.80	0.0871	1020.4 (691.5)
6	3.28	0.0460 (0.0909)	1.26	0.0357	12944.9 (1676.0)

Table 28 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Ca(NO₃)₂ system における Am (III) の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{Am}	E _{Am} /[NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{Am} /[DBBP] _o ³
1	0.469	0.731 (0.735)	0.395	3.83	1.01 (0.994)
2	0.438	0.695 (0.702)	0.279	3.32	0.832 (0.808)
3	1.78	0.543 (0.505)	1.53	0.271	9.56 (11.8)
4	1.66	0.419 (0.364)	0.981	0.214	13.3 (20.3)
5	3.42	0.226 (0.183)	1.41	0.0352	122.2 (228.4)
6	3.35	0.104 (0.138)	1.08	0.0287	960.1 (408.9)

Table 29 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Fe(NO₃)₃ system における Am (III) の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{Am}	E _{Am} /[NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{Am} /[DBBP] _o ³
1	0.462	0.726 (0.713)	0.475	4.82	1.24 (1.31)
2	0.385	0.692 (0.669)	0.310	5.43	0.935 (1.03)
3	1.71	0.504 (0.426)	2.86	0.572	22.3 (37.1)
4	1.63	0.388 (0.256)	1.32	0.305	22.6 (78.8)
5	3.29	0.104 (0.120)	2.07	0.0581	1840.2 (1190.5)
6	3.31	0.0390 (0.0831)	1.01	0.0279	17026.6 (1759.5)

Table 30 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - NaNO₃ system における Eu (III) の抽出係数

No.	$[\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}$ (M)	$[\text{DBBP}]_o$ (M)	E_{Eu}	$E_{\text{Eu}} / [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}^3$	$E_{\text{Eu}} / [\text{DBBP}]_o^3$
1	0.468	0.728 (0.736)	0.450	4.39	1.17 (1.13)
2	0.435	0.693 (0.704)	0.344	4.18	1.03 (0.985)
3	1.78	0.537 (0.515)	2.83	0.502	18.3 (20.7)
4	1.66	0.417 (0.369)	1.53	0.334	21.1 (30.3)
5	3.41	0.210 (0.190)	2.37	0.060	255.9 (346.2)
6	3.37	0.160 (0.139)	1.51	0.0395	368.7 (563.5)

Table 31 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - LiNO₃ system における Eu (III) の抽出係数

No.	$[\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}$ (M)	$[\text{DBBP}]_o$ (M)	E_{Eu}	$E_{\text{Eu}} / [\text{NO}_3^-]_{\text{aq}}^3$	$E_{\text{Eu}} / [\text{DBBP}]_o^3$
1	0.469	0.725 (0.718)	0.606	5.87	1.59 (1.63)
2	0.433	0.691 (0.667)	0.414	5.10	1.25 (1.39)
3	1.74	0.507 (0.435)	4.78	0.907	36.7 (57.8)
4	1.63	0.384 (0.271)	2.01	0.464	35.5 (101.2)
5	3.18	0.140 (0.159)	4.93	0.153	1796.6 (1217.5)
6	3.28	0.0460 (0.0909)	2.66	0.0754	27328.0 (3538.2)

Table 32 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Ca(NO₃)₂ systemにおけるEu(III)の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{Eu}	E _{Eu} / [NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{Eu} / [DBBP] _o ³
1	0.469	0.731 (0.735)	0.414	4.01	1.05 (1.04)
2	0.438	0.695 (0.702)	0.293	3.49	0.874 (0.848)
3	1.78	0.543 (0.505)	1.95	0.346	12.2 (15.1)
4	1.66	0.419 (0.364)	1.40	0.306	19.0 (29.0)
5	3.42	0.226 (0.183)	2.22	0.0555	192.3 (359.7)
6	3.35	0.104 (0.138)	1.79	0.0476	1591.3 (677.7)

Table 33 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Fe(NO₃)₃ systemにおけるEu(III)の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{Eu}	E _{Eu} / [NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{Eu} / [DBBP] _o ³
1	0.462	0.726 (0.713)	0.501	5.08	1.31 (1.37)
2	0.385	0.692 (0.669)	0.333	5.84	1.00 (1.11)
3	1.71	0.504 (0.426)	3.71	0.742	29.0 (48.1)
4	1.63	0.388 (0.256)	1.72	0.397	29.4 (102.7)
5	3.29	0.104 (0.120)	3.63	0.102	3227.1 (2087.8)
6	3.31	0.0390 (0.0831)	1.98	0.0546	33378.8 (3449.3)

Table 34 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - NaNO₃ system におけるCe (III) の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{ce}	E _{ce} / [NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{ce} / [DBBP] _o ³
1	0.468	0.728 (0.736)	0.505	4.93	1.31 (1.26)
2	0.435	0.693 (0.704)	0.365	4.43	1.09 (1.05)
3	1.78	0.537 (0.515)	2.14	0.379	13.8 (15.7)
4	1.66	0.417 (0.369)	1.05	0.229	14.5 (20.8)
5	3.41	0.210 (0.189)	1.01	0.0255	109.1 (147.5)
6	3.37	0.160 (0.139)	0.553	0.0144	135.0 (206.4)

Table 35 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - LiNO₃ system におけるCe (III) の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{ce}	E _{ce} / [NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{ce} / [DBBP] _o ³
1	0.469	0.725 (0.718)	0.655	6.35	1.72 (1.77)
2	0.433	0.691 (0.667)	0.439	5.41	1.33 (1.48)
3	1.73	0.507 (0.435)	3.52	0.668	27.0 (42.6)
4	1.63	0.384 (0.271)	1.27	0.293	22.4 (63.9)
5	3.18	0.140 (0.159)	1.83	0.0569	666.9 (451.9)
6	3.28	0.0460 (0.0909)	0.773	0.0219	7941.5 (1028.2)

Table 36 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Ca(NO₃)₂ system における Ce(III) の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{ce}	E _{ce} / [NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{ce} / [DBBP] _o ³
1	0.469	0.731 (0.735)	0.411	3.98	1.05 (1.03)
2	0.438	0.695 (0.702)	0.351	4.18	1.04 (1.02)
3	1.78	0.543 (0.505)	1.66	0.294	10.4 (12.8)
4	1.66	0.419 (0.364)	0.955	0.209	13.0 (19.8)
5	3.42	0.226 (0.183)	0.938	0.0234	81.3 (151.9)
6	3.35	0.104 (0.138)	0.754	0.0201	670.3 (285.5)

Table 37 DBBP (30 v/o) - HNO₃ - Fe(NO₃)₂ system における Ce(III) の抽出係数

No.	[NO ₃ ⁻] _{aq} (M)	[DBBP] _o (M)	E _{ce}	E _{ce} / [NO ₃ ⁻] _{aq} ³	E _{ce} / [DBBP] _o ³
1	0.462	0.726 (0.713)	0.584	5.92	1.53 (1.61)
2	0.385	0.692 (0.668)	0.379	6.64	1.14 (1.26)
3	1.71	0.504 (0.426)	0.255	0.60	23.4 (38.9)
4	1.63	0.388 (0.256)	1.22	0.282	20.9 (72.9)
5	3.29	0.104 (0.120)	1.56	0.0438	1386.8 (897.2)
6	3.31	0.0390 (0.0831)	0.709	0.0196	11952.3 (1235.1)

Table 38 D2EHPAおよびD/M2EHPA-HNO₃ Systemにおける
Cs, Srの抽出係数

extractants	org (M)	[HNO ₃] _{aq} (M)	E _{Cs}	E _{Sr}
D2EHPA	0.620	0.10	3.05×10^{-3}	9.25×10^{-3}
	0.620	0.20	1.51×10^{-3}	2.19×10^{-3}
	0.620	0.402	5.71×10^{-4}	2.73×10^{-4}
	0.620	1.07	2.49×10^{-4}	1.01×10^{-5}
	0.155	0.10	3.41×10^{-5}	3.18×10^{-4}
	0.310	0.10	5.54×10^{-4}	1.88×10^{-3}
	0.620	0.10	3.05×10^{-3}	9.25×10^{-3}
	0.930	0.10	5.55×10^{-3}	1.79×10^{-2}
D/M2EHPA	0.753	0.10	2.02	5.17
	0.753	0.20	1.01	1.24
	0.753	0.402	0.353	0.169
	0.753	1.07	0.139	0.033
	0.188	0.10	0.341	0.105
	0.376	0.10	0.882	2.43
	1.13	0.10	3.03	7.56

Table 40 D2EHPA および D/M2EHPA-HNO₃ System におけるM(Ⅲ)の抽出係数

extractants	org (M)	[HNO ₃] _{aq} (M)	E _{Am}	E _{Cm}	E _{Ce}	E _{Eu}
D2EHPA	0.620	0.10	74.3	32.9	—	—
	0.620	1.07	0.235	0.185	—	—
	0.620	2.01	0.0476	0.0264	—	—
	0.155	0.402	0.0247	0.0169	—	—
	0.310	0.402	0.439	0.264	—	—
	0.620	0.402	1.86	1.08	—	—
	0.930	0.402	4.65	2.67	—	—
D/M2EHPA	0.753	0.402	88.1	140.1	261.4	—
	0.753	1.07	16.9	14.8	12.0	15.0
	0.753	2.01	2.42	1.96	1.41	2.01
	0.753	4.01	0.377	0.452	0.164	0.335
	0.188	1.07	4.44	6.57	3.81	—
	0.376	1.07	4.09	7.69	6.91	—
	1.13	1.07	20.7	29.8	16.4	—
	0.188	0.402	—	—	92.9	—
	0.376	0.402	—	—	163.1	—
	1.13	0.402	—	—	384.9	—
	0.188	2.01	—	—	0.483	—
	0.376	2.01	—	—	0.848	—
	1.13	2.01	—	—	2.02	—
	0.188	4.01	—	—	0.0486	—
	0.376	4.01	—	—	0.0969	—
	1.13	4.01	—	—	0.253	—
	0.188	5.95	—	—	0.017	—
	0.376	5.95	—	—	0.0327	—
0.753	5.95	—	—	0.112	—	
1.13	5.95	—	—	0.155	0.185	

10. 付 録

再処理工程における乳酸の挙動に関する研究

要 旨

本報告書は、再処理工程内に乳酸が混入した場合を想定して実施した安全性に関する試験結果をまとめたものである。乳酸-硝酸混合溶液はプルトニウムとウランの分離剤として有効であることはすでに1978年に動燃技術資料として報告されている。今回、本法についてより具体的評価を加えるため、使用された乳酸の化学的反応性、特に高レベル廃液と共存するケースでかつ、蒸発缶での濃縮操作を想定した条件下での試験結果についてとりまとめた。その結果、

- 1) 硝酸溶液中における乳酸は約100℃で反応しおだやかに分解する。なお、金属塩を含む硝酸溶液中では90%以上分解する。
- 2) 上記条件下で乳酸は、硝酸を分解する反応を呈する。
- 3) $Zn(NO_3)_2$ をシュウ酸塩として沈殿させる系において乳酸はその反応を妨害しない。
- 4) 103～105℃の条件下で、約300時間実施したSUS304腐食試験ではほとんど腐食が認められなかった。

項 目

[1]	乳酸の分解，除去試験	99
	イ 硝酸と乳酸の反応	99
	ロ 金属の硝酸溶液と乳酸の反応	99
	ハ 発生ガス量の測定	100
	ニ 溶液中の酸度の変化	103
[2]	硝酸－金属－乳酸混合溶液の蒸発濃縮過程における乳酸の影響	105
	イ 溶液中の乳酸の挙動	105
	ロ 金属塩の析出時間と量	105
	ハ 濃縮工程での異状反応，爆発性，あるいは引火性について	105
	ニ ガス成分の分析	106
	ホ 釜残液の粘性	106
[3]	析出物（乾固物）の評価試験	106
	イ 析出物の化学性について	106
	ロ 析出物を加熱処理し，酸化物に変換するときに発生するガス成分の定性分析及び そのガスの安全性について	106
[4]	乳酸の脱硝効果	107
[5]	硝酸溶液からシュウ酸によって金属を沈澱分離させる工程に与える乳酸の影響 キレート安定度定数	108
[6]	混合溶液のステンレスに与える腐食	109
[7]	模擬高レベル廃液の組成表	111
[8]	分 析	111
	赤外チャート図	113

1 乳酸の分解，除去試験

金属を含む硝酸溶液中における乳酸の分解除去状況を試験する。また，分解した後生ずる分解生成物についても安全性を評価する。

イ 硝酸と乳酸の反応

まず，硝酸と乳酸の反応性について検討した。

実験装置：100 mlの4口フラスコに温度計，コンデンサーを装備した。

試験液調整：各条件下の濃度に調整し，50 mlを使用した。

Table - 1

Exp.No.	硝酸 Mol/l	乳酸 Mol/l	温度 ℃	時間 Hrs	乳酸減少率 %	酢酸生成率 %	備 考
8	5	0	103~104	4	—	—	硝酸のみの Reflux は安定
13	1	1	101	4	trace	trace	NO ₂ の発生は殆んどみられない。
14	3	1	104	4	2~3	Ca 2	2時間後よりわずかにNO ₂ の発生がみられる。
15	5	1	107	4	Ca 15	Ca 5~6	NO ₂ ガスの発生顕著である。

硝酸と乳酸は，硝酸濃度に影響されるが反応することが分かった。反応生成物は，主に酢酸シュウ酸であった。GC分析分析の項参照のこと。

ロ 金属の硝酸溶液と乳酸の反応

実験装置及び試験液調整は，イと同様である。

金属塩は，硝酸亜鉛及び模擬高レベル廃液（Table - 7）参照を使用した。

Table - 2

Exp.No	硝酸 Mol/l	金属塩 Mol/l	乳酸 Mol/l	温度 ℃	時間 Hrs	乳酸減少率 %	酢酸生成率 %	備 考
18	0	硝酸亜鉛 1	0	102~104	4	-	-	硝酸亜鉛安定
3-2	3	"	0	104	"	-	-	硝酸, 硝酸亜鉛安定
2-3	3	"	1	106	"	Ca 90	※1	NO ₂ ガス発生, 顕著
11-3	0	"	1	106~108	"	Ca 30	※1	NO ₂ ガス発生アリ, シュウ酸, 亜鉛の白沈がみられる(赤外確認)。赤外チャート参照 No.2
17	2	※2 模擬廃液 1.3466	0	102~103	"	-	-	白沈が発生する。NO ₂ の発生ナシ。
16	2	"	1.2	101~103	"	Ca 82.4	5	NO ₂ の発生, 白沈少量みられる。
19	2	"	0.6	102~103	"	89	8.6	NO ₂ 発生顕著, 白沈少量みられる。
27	2	"	1.2	102~104	18	Ca95~98	Ca 5	NO ₂ の発生顕著, 白沈多量にみられる。白沈重量2.15g(IRによりシュウ酸塩である)赤外チャート No.3参照。

※1 測定せず

※2 模擬高レベル廃液中の金属塩

考 察

イ, ロの実験で, 乳酸が硝酸及び硝酸塩と反応することが判かった。

分解生成物は, 主に二酸化窒素, 酢酸, シュウ酸, 青酸である。このReflux下での爆発及び爆発的な激しい反応は観察されなかった。反応はいずれの場合でもおだやかであった。

ハ 発生ガス量の測定

フラスコ内反応液重量を測定することにより, 生成するガスの発生量を測定した。

実験装置は, イと同様である。但し, 反応液は100 ml使用した。

Table - 3 , (Fig - 1 参照)

Exp.No	硝 酸 Mol/l	金属塩 Mol/l	乳 酸 Mol/l	温 度 ℃	反応液 初 期 重 量 g	ガス発生量 (w%) ※2								備 考
						反 応 時 間 (Hr)								
						0	1	2	3	5	10	15	20	
28	3	0	1	104	110.8	0		0.09		0.27	0.67	0.9	1.17	白色沈殿 4.3 g 得 られた。
24	5	0	1	104	116.6	0		0.43	0.85	2.14	4.03	5.06	5.14	
27	2	※1 1.3466	1	102~104	116.36	0	1.30	3.46	5.2	7.8	11.3	12.2	12.3	

※1 模擬高レベル廃液中の金属塩

※2 反応液初期重量に対する反応液減量割合

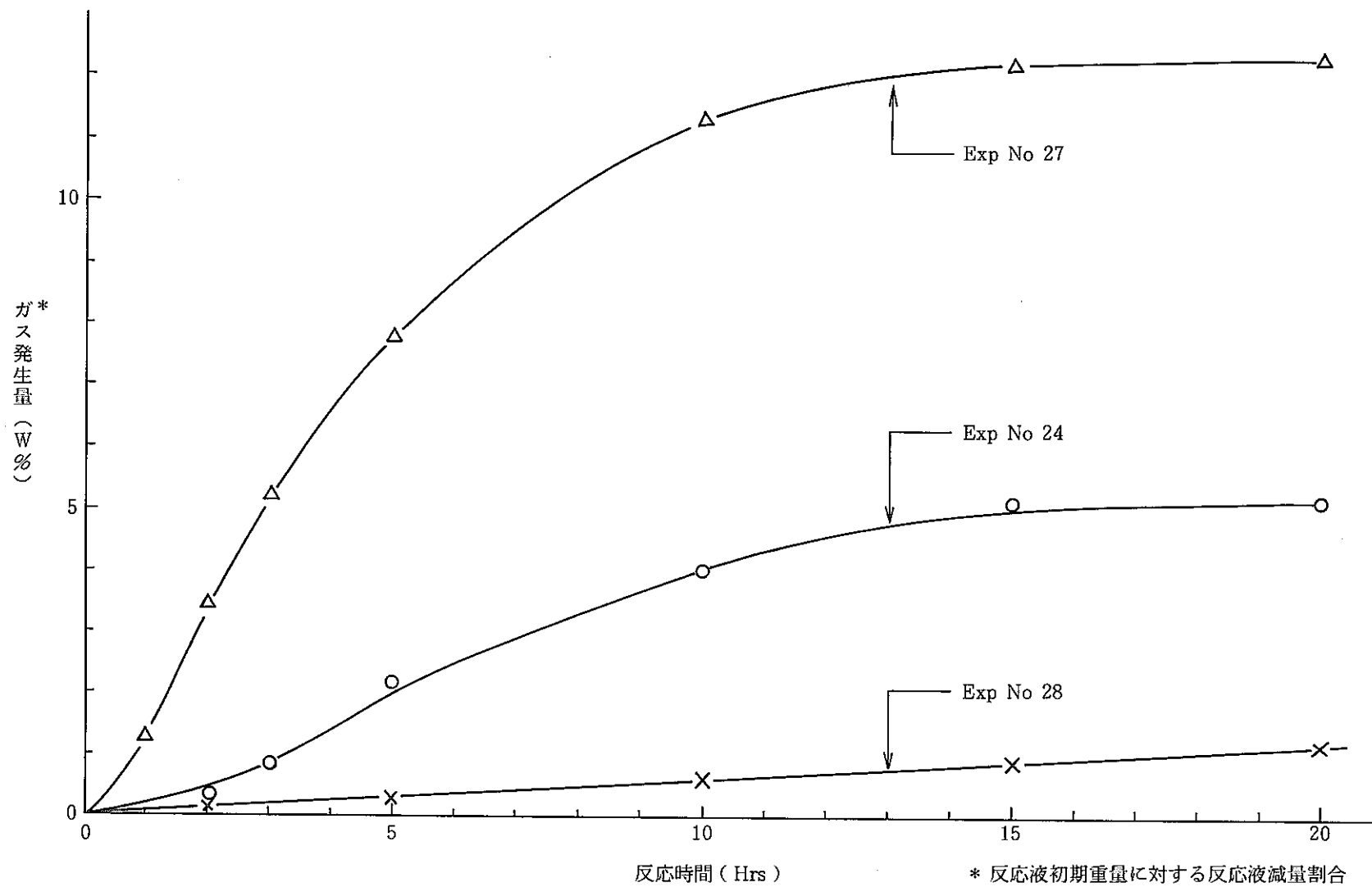


Fig. - 1 反応時間とガス発生量の関係

ニ 溶液中の酸度の変化

Reflux 状態で、乳酸と反応が起きていれば、溶液中の酸度（便宜上、反応液 1 kg に要する 1/10 N NaOH の消費 ml 数を酸度とする）が時間と共に減少すると考えられるので以下の検討を行なった。

実験方法：実験装置はイと同様に 100 ml の 4 口フラスコに温度計及びコンデンサーを装備し、加熱はマントルヒーターを使用した。

Reflux 開始後定時間ごとに反応液をサンプリングし、NaOH で滴定することにより反応溶液中の酸度を求めた。仕入量は、100 ml である。

Table - 4, (Fig - 2 参照)

Exp.No.	硝酸 Mol/l	金属塩 Mol/l	乳酸 Mol/l	温度 ℃	酸 度 (ml)						備 考
					反 応 時 間 (Hr)						
					0(Hr)	2	4	7	11	27	
30	5	0	1	104	54.743 ml	52.951	51.315	49.96	47.75	43.677	27時間後も NO ₂ が発生 している。
31	2	※1 1.3466	1	102~105	27.03	19.709	17.55	13.26	8.319	3.44	

※ 模擬高レベル廃液中の金属塩

考 察

両者共酸度は減少しており、明らかに脱硝作用が起きている。Exp.No. 31 では、31 の硝酸の金属塩の混入した場合の方が、酸度の減少割合がその勾配より著しいことが判かる。

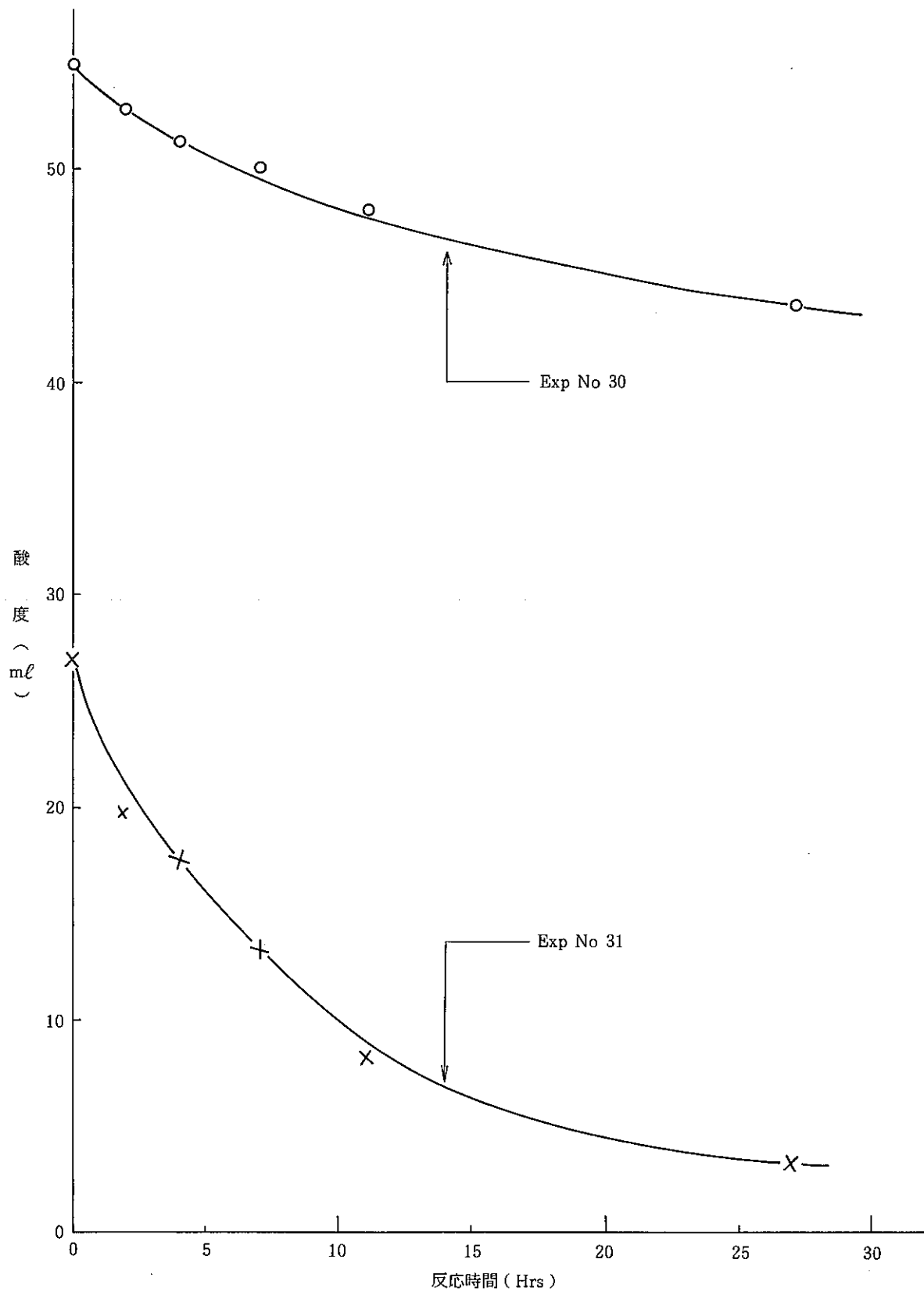


Fig-2 反応時間と酸度の関係

② 硝酸-金属-乳酸混合溶液の蒸発濃縮過程における乳酸の影響

混合溶液状態から金属塩が析出するまで、即ち蒸発乾固するまでの範囲とする。

イ 溶液中の乳酸の挙動

表-4に示す様に混入された乳酸は、ピルビン酸、酢酸、シュウ酸等に変化する。

実験装置は、100mlの4口フラスコに温度計及びト字管を取付けト字管のうしろにコンデンサーを装置した。加熱は、マントルヒーターを使用した。溜出液及び釜残について分析を行った。

仕込反応液量は、50 mlとした。

Table - 5

Exp.No.	硝酸 Mol/l	硝酸塩 Mol/l	乳酸 Mol/l	温度 ℃	時間 Hrs	溜出物		釜 残			備 考
						ピルビン酸 %	酢 酸 %	乳 酸 %	シュウ酸 %	釜 重 g	
5	1	0	1	103~130	3	-	trace	Ca100	0	10	
6	3	0	1	104~130	3	trace	4.59	Ca90	※1	11	
7	5	0	1	107~125	3.5	trace	7.0	8.5	Ca70	10	
8	2	※1 1.3466	1.2	102~120	3	trace	trace	Ca9.0	※1	12	約0.3gの析出物がみられる。
11	2	※2 1.3466	0.6	102~115	3	trace	11.3	2.6	※3	13	約0.3gの析出物がみられる。

※1 測定出来ず

※2 模擬高レベル廃液中の金属塩

※3 釜残に水30mlを加えると白色沈澱物が乾燥後重量で2g得られた。(シュウ酸塩)

参考：乳酸が未反応で釜に残存していると釜温が上昇する。

ロ 金属塩の析出時間と量

Exp. 8及び11を観察した。両者共加熱をはじめとすぐ白色析出物が認められる。

そのまま濃縮を続けてゆくと、常に不透明であり析出物が認められる。析出物は、フラスコ壁に付着はしていない。

Exp. 8で初期重量58.2gを12gまで濃縮すると約0.3gの析出物が得られた。又、Exp. 11では58.1gを釜残が13gになるように濃縮すると0.3gの析出物が得られた。

ハ 濃縮工程での異常反応、爆発性、あるいは引火性についてExp.No. 8及び11について述べる。

異常反応性……おだやかな、又、緩慢な反応であり、異常反応は観察されなかった。

爆 発 性……爆発的の反応及び爆発は観察されなかった。

引火性……それぞれの釜残液にマッチの炎をつけても引火しなかった。

ニ ガス成分の分析

濃縮工程でのその経時的変化はあるが、代表的ガス成分は次の通りである。

- (1) NO₂ …………… NO₂ 特有の色より判断した。
- (2) ピルビン酸 …… ガスクロで分析 (trace)
- (3) 酢酸 …………… ガスクロで分析
- (4) 乳酸 …………… “
- (5) HCN …………… 酢酸ベンジン検知紙により陽性である。
- (6) H₂O

他のガス成分については未確認である。

ホ 釜残液の粘性

Exp. 8 及び 11 について述べると高温部 110 ~ 120 °C では、余り粘性はないが、室温に戻すと流動パライン的な流動性を示す。

③ 析出物 (乾固物) の評価試験

蒸発濃縮工程で得られた析出物の化学性について、分析、解析する。

イ 析出物の化学性について

乳酸が混入しない時は、原料の硝酸塩がそのまま析出物として得られるが、乳酸が混入する場合は、種々の条件で含量割合は異ってくるが、主にシュウ酸塩が得られる。(参①-27, ②-7)

IR 等の分析では、乳酸塩は殆んど得られていない。

又、酸化物に関しては不明である。

ロ 析出物を加熱処理し、酸化物に変換するときに発生するガス成分の定性分析及びそのガスの安全性について

主に②-8 の条件組成について検討した。

参考の為 180 °C 以下で、乾固した IR チャートを示す。シュウ酸塩と似ている部分が多いことがわかる。(P24, 赤外チャート No. 4 参照) この乾固物は、手で押すと潰れるぐらいの硬さをもち茶褐色を呈している。

この結晶を 4 口フラスコに入れマントルヒーターで 300 °C まで加熱すると、サラサラした析出物が得られる。マルツボ中でバーナーで加熱すると、黄褐色の混合物でサラサラした析出物が得られる。

これらの加熱で発生するガス成分は未確認ではあるが、その物質より判断して、主に CO₂ と H₂O であろうと思われる。

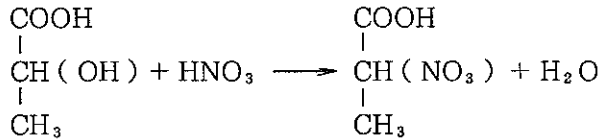
4 乳酸の脱硝効果

1の Reflux 条件下で、又、2の蒸発濃縮工程などで、乳酸が硝酸又は硝酸塩に対して、脱硝的作用を有するか否かを検討するのが目的である。

今まで述べてきた通り、乳酸は硝酸及びその塩と明らかに反応し脱硝効果を有する。

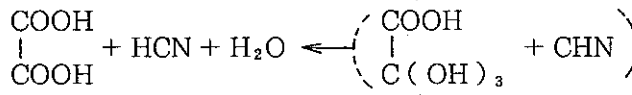
以下に示す反応式（硝酸で代表する）により説明する。

(1) 反応式 I, 1), 2)



乳 酸

α-ニトラトプロピオン酸（不安定物質）



シュウ酸

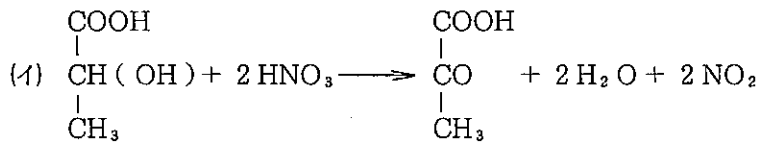
未確認

CHN は、酢酸ベンジン検知紙により陽性であり、CHN の存在を確認した。

シュウ酸及びシュウ酸塩が生成されており、又、HCN の確認もされているので、上記反応が行われていることは確であろう。

硝酸塩と乳酸の反応は、α-ニトラトプロピオン酸と金属の水酸化物が生成されるが、α-ニトラトプロピオン酸は不安定でありシュウ酸となる。先の金属の水酸化物は、シュウ酸と反応してシュウ酸塩となると考えられる。

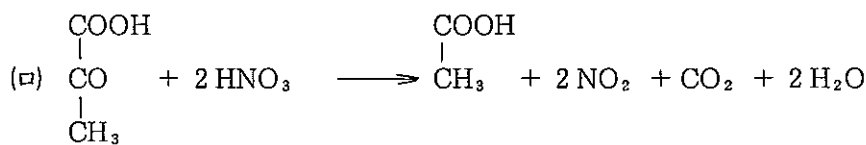
(2) 反応式 II



乳 酸

ピルビン酸

二酸化窒素



ピルビン酸

酢 酸

乳酸は、過マンガン酸カリウムやクロム酸で酸化され、ピルビン酸及び酢酸を生成することは知られている。

今回の一連の実験，Exp. [1] - 15, 2-3, 16, 19, 27 で，NO₂及び酢酸が生成されている事実より，上記反応機構が成立すると思われる。

ピルビン酸の生成が少ないのは，ピルビン酸は不安定で酢酸に移行しやすいためと思われる。

参考のため，ピルビン酸と硝酸の水溶液をつくり Reflux した所，NO₂の発生が顕著に認められた。

考 察

乳酸の硝酸分解機構は，(1)，(2)の両機構で代表され，条件により(1)と(2)の割合が異なってくると思われる。

[5] 硝酸溶液からシュウ酸によって金属を沈澱分離させる工程に与える乳酸の影響

1～2 Nの硝酸溶液中に存在する金属を，シュウ酸塩とし，溶液から回収する工程で，乳酸が存在することによってシュウ酸塩の形成あるいは回収率に与える影響をみた。

以下，実験条件及び結果を報告する。

1. 使用した金属塩 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

2. 温 度 20～25℃

3. 実験順序

1) 試験液の調整

調整液 I …… 2 N 硝酸溶液にシュウ酸 2.5 g (0.0198 モル) を加え，50 cc にした。

調整液 II …… 2 N 硝酸溶液にシュウ酸 2.5 g，乳酸 4.5 g (0.05 モル) を加え，50 cc にした。

2) $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ との混合

硝酸亜鉛は，水に溶けやすいので，固体のまま両調整液に 5 g (0.0168 モル) ずつ加えた。この時攪拌を良く行ない，完全溶解に注意した。

3) 口過及び乾燥

両調整液とも，硝酸亜鉛投入後 4～5 分で白色沈澱が生じてきた。2 時間後に減圧口過し，温風 70℃ で 30 分乾燥した。

調整液 I による場合の得られた沈澱乾燥後重量 …… 2.15 g

調整液 II による場合の得られた沈澱乾燥後重量 …… 2.17 g

4. 考 察

硝酸亜鉛の場合については，乳酸はシュウ酸のキレート化を妨害しないと言える。

参考のため，シュウ酸及び乳酸をキレート化剤とした時のキレート安定度定数を記載する。

	金属イオン	キレート安定度定数 $\log K^a$
シュウ酸	Mg^{2+}	3.43
	St^{2+}	2.54
	Ba^{2+}	2.31
	Zn^{2+}	4.89, 7.04 (k_1, k_2)
	Ca^{2+}	3.00
乳 酸	Mg^{2+}	0.93
	St^{2+}	0.70
	Ba^{2+}	0.55
	Zn^{2+}	1.86
	Ca^{2+}	1.07

〔6〕 混合溶液のステンレスに与える腐食

混合溶液を沸点で Reflux させ、SUS 27 (SUS 304) に与える腐食性を、乳酸を含む場合と含まない場合について比較検討した。

測定方法は、通常ステンレス等について一般的に行なわれる方法を採用した。

以下、試験方法及び結果を述べる。

1. テストピース SUS 27 面積 15.415 cm^2
比重 7.93

2. 試験液 I ……硝酸 5 モル, 硝酸亜鉛 1 モル溶液
試験液 II ……硝酸 5 モル, 硝酸亜鉛 1 モル, 乳酸 1 モル溶液

3. 試験条件 温度 $103 \sim 105 \text{ }^\circ\text{C}$ (Reflux)
時間 連続 312 Hrs

4. 試験方法……ステンレス SUS-27 のテストピースを 4 枚用意し、アセトン溶剤で良く洗浄後水洗し、乾燥後正確に重量を測定する。

試験液 I 及び II の中にテストピースを 2 枚ずつ投入し、3.の条件下に試験を行う。

312 時間後、テストピースを試験液より取り出し、水洗後乾燥し、その重量を正確に測定する。

5. 試験結果

Table - 6

テストピースNo.	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
試験液	I	I	II	II
初期重量	24.4216 g	23.8049	21.6782	23.2700
テスト終了後重量	24.4008 g	23.7725	21.6568	23.2369
テストピース重量減	0.0208	0.0324	0.0214	0.0331
浸蝕度	0.0477	0.07444	0.04915	0.0760
格付け	優	良	優	良

6. 結論

試験液 I 及び II, 即ち乳酸の入らない場合と入っている場合とでは試験結果により殆んど同様な浸蝕度であり, 格付け評価でも差が認められない。

参 考

浸蝕度の計算方法及び格付けを述べる。

$$\text{浸蝕度} = \frac{(\text{重量減 g} / \text{表面積 cm}^2) (\text{365 日}) (\text{24 Hrs}) (\text{10})}{(\text{試験時間 Hrs}) (\text{比重})}$$

*1
*2

格付け	浸蝕度 mm/Y	*1 mm 換算係数
優	< 0.05	*2 (7.93)
良	0.05 ~ 0.1	
可	0.1 ~ 0.5	
否	> 0.5	

Table - 7 模擬高レベル廃液の組成表

元 素	調整時の化学形 (MW)	濃度 (mol/l)
H	HNO ₃ (63)	2.0
Na	NaNO ₃ (84.99)	0.97
Rb	RbNO ₃ (147.49)	0.0066
Cs	CsNO ₃ (194.92)	0.034
St	Sb (NO ₃) ₂ (211.63)	0.016
Ba	Ba (NO ₃) ₂ (261.35)	0.0220
Ce	Ce (NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O (438.34)	0.1266
Zr	ZrO (NO ₃) ₂ · 2 H ₂ O (267.26)	0.067
Mo	Na ₂ MoO ₄ · 2 H ₂ O (241.95)	0.060
Ni	Ni (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O (290.80)	0.029
Cr	Cr (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O (400.14)	0.0074
Co	Co (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O (291.03)	0.0060

調整方法

- (1) 各試薬を秤量した後、Ba (NO₃)₃ , 及び ZrO (NO₃)₂ · 2 H₂O はイオン交換水に、その他のは 2 N 硝酸に溶解する。
- (2) 試薬が完全に溶解した後、Zr と Mo 溶液以外の各溶液を攪拌しながら混合する。
- (3) 所定量の模擬廃液を調整するに必要な硝酸と Zr 溶液を(2)の溶液に加えた後、Mo 溶液量を所定量より差し引いた分量のイオン交換水を追加する。
- (4) 攪拌しながら Mo 溶液を加える。攪拌は 1 時間行なう。

分 析

(1) 乳酸の定量

ガスクロマトグラフ 機種日立-163 水素炎ディテクター使用 カラムPEG-6000
0.5 m (ガラスカラム) 温度 170 °C ディテクター温度 200 °C

(2) 酢酸の定量

乳酸と同様。但し、カラム温度 120 °C

(3) シュウ酸及びシュウ酸塩の同定

赤外吸収スペクトルに依った。チャート参照のこと。

(4) HCN

酢酸ベンジン検知紙に依り定性を行なった。

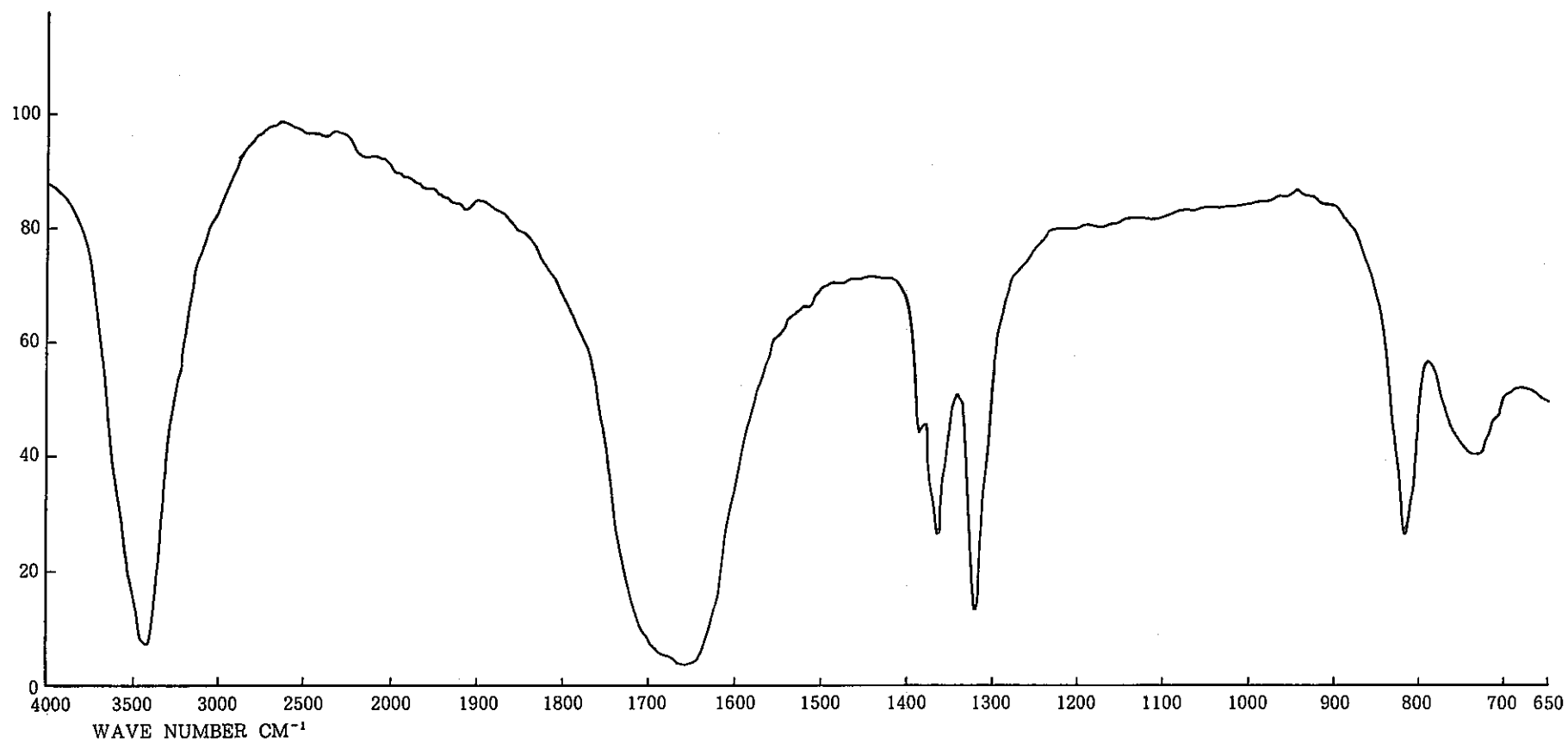
(5) NO₂

赤褐色のNO₂特有の色で定性的判断をした。

参 考

NO, N₂O, NO₂の定量は、水素炎ディテクターで測定不可能なため行なわなかった。

- 113 -



SPECTRUM No. 1

SAMPLE

ショウ酸亜鉛

THICKNESS

REMARKS

PRISM NaCl

RESOLUTION $4 \text{ cm}^{-1} / 10 \mu$

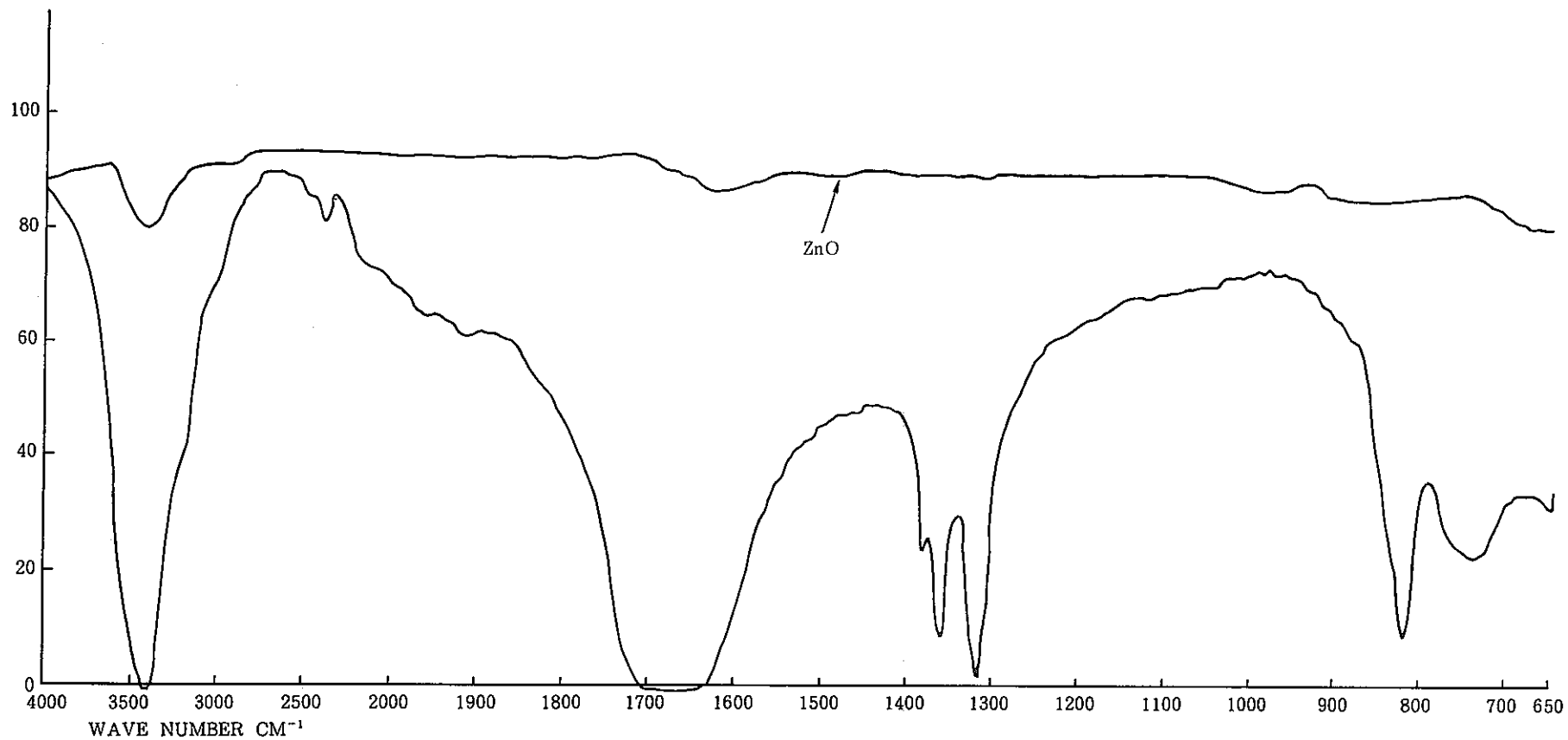
GAIN 4

SPEED 1

DATE S53.3.14

OPERATOR M, Sunahara

- 114 -



SPECTRUM No. 2

REMARKS

PRISM NaCl

SAMPLE

RESOLUTION $4\text{ cm}^{-1}/10\mu$

Exp 11 - 3 反应生成物, 白沈

GAIN 4

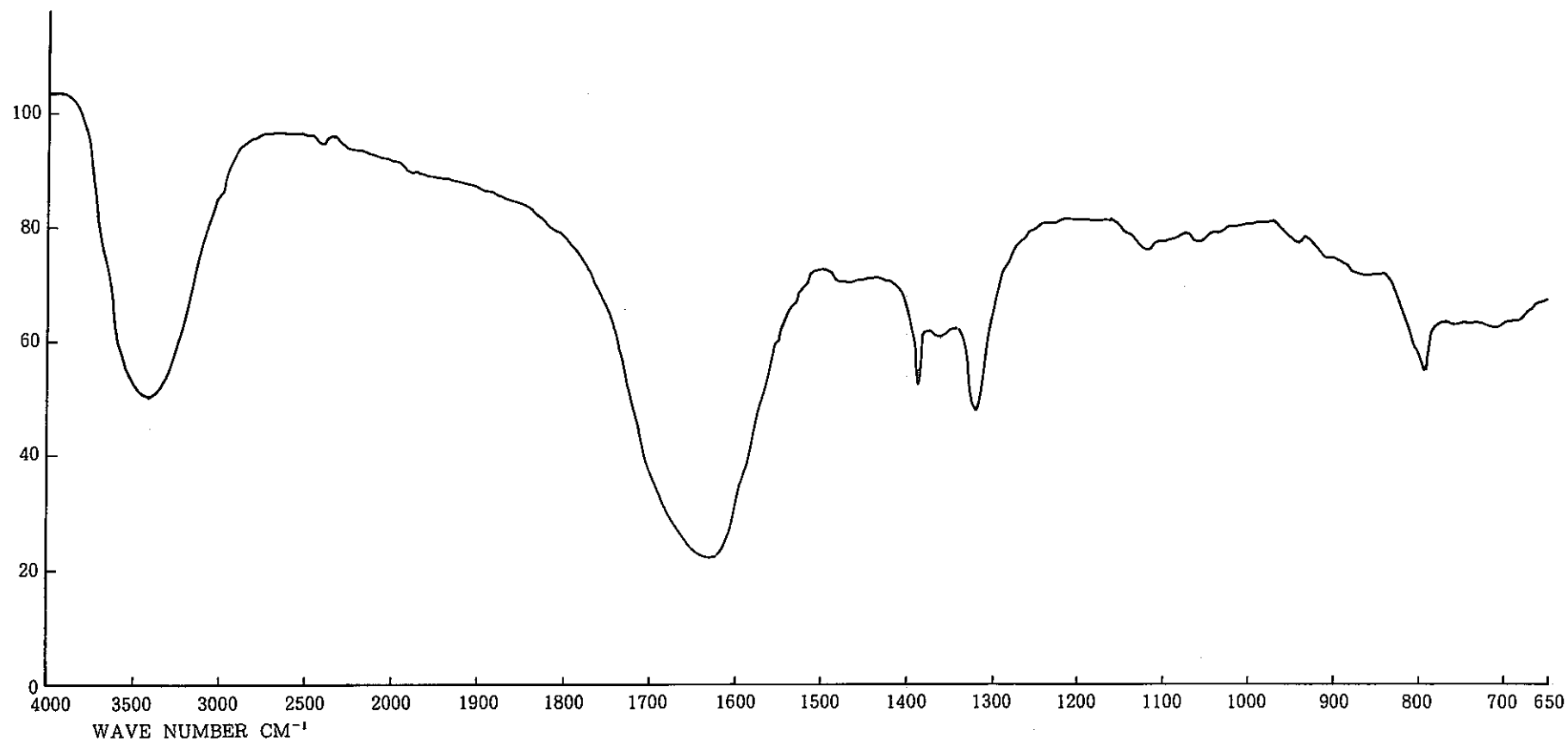
THICKNESS

SPEED 1

DATE S 53.2.28

OPERATOR M, Sunahara

- 115 -



SPECTRUM No. 3

SAMPLE

Exp No. 27 白色沈澱物

70 °C 温風乾燥

THICKNESS

REMARKS

シュウ酸塩と良く
似ている。

PRISM NaCl

RESOLUTION 4 cm⁻¹ / 10 μ

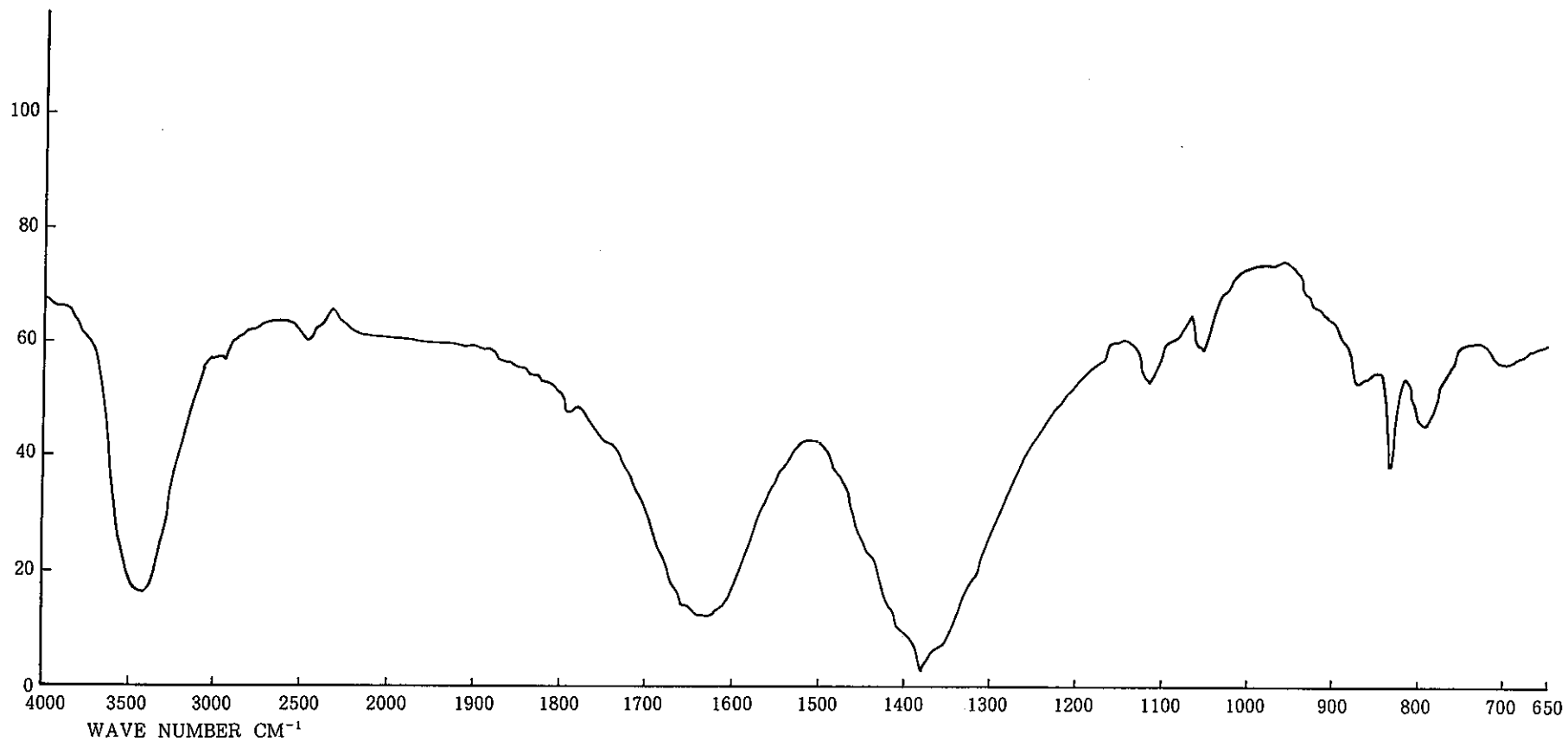
GAIN 4

SPEED 1

DATE S53.3.31

OPERATOR M, Sunahara

-116-



SPECTRUM No. 4

REMARKS

PRISM NaCl

SAMPLE

RESOLUTION 4 cm⁻¹ / 10 μ

図-8 組成の 180 °C 以下での

GAIN 4

乾固物

SPEED 1

THICKNESS

DATE S53.4.3

OPERATOR M, Sunahara