

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。
2001. 6. 6.

[技術情報室]

遠心抽出器によるソルトフリー溶媒洗浄試験

シュウ酸ヒドラジンによるDBP除去基礎及び連続処理試験

1990年3月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

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ください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松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

©核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

遠心抽出器によるソルトフリー溶媒洗浄試験

シュウ酸ヒドラジンによるDBP除去基礎及び連続処理試験



実施責任者 武田 宏*, 河田東海夫**

報告者 根本 慎一**, 根本 利隆**,

川口 尊**, 清水 亮**,

小野瀬 努**

要旨

ソルトフリー溶媒洗浄技術開発の一環として、シュウ酸ヒドラジンを洗浄剤とし、TBP中に含まれるDBPの洗浄基礎試験並びに、遠心抽出器による連続試験を実施した。その結果、以下に示す事項が明らかとなった。

1. シュウ酸ヒドラジンとDBPは1:1で反応しており、Mailenらの報告と一致する反応式を同定することができた。
2. DBPの除去率を決定するうえで重要なDBP分配係数は、水相中のDBP濃度に依存し、最適な分配係数(0.05以下)を得るために水相中のDBP濃度を0.05~0.07mol/l以下とするようなフローシート条件が必要となる。
3. また、水相中に取込めるDBP濃度はシュウ酸ヒドラジン濃度によって異なり、ほぼその濃度の0.74倍程度が最高濃度である。
4. DBPに対して1.55モル倍のシュウ酸ヒドラジンの供給で、TBP中に含まれる1340ppmのDBPは4段で検出限界以下まで除去できることを確認した。
5. 遠心抽出器でもバッチ法とほぼ同じ特性で操作されることが判った。つまり、接触時間の短い遠心抽出器でも溶媒洗浄用として十分使用可能であることを判明できた。

* 再処理技術開発部 プラント設計開発室

** 再処理技術開発部 機器材料開発室

目 次

1. まえがき	1
2. 抽出剤の劣化	2
2.1 TBPの劣化物	2
2.2 希釀剤の劣化生成物	2
3. 処理方法	3
3.1 一次処理	3
3.2 二次処理	6
4. 基礎試験	8
4.1 洗浄剤の選定	8
4.2 シュウ酸ヒドラジンの調整	9
4.3 試験方法	9
4.4 結果及び考察	10
5. まとめ	21
6. 参考文献	22

1. まえがき

再処理溶媒抽出工程において、抽出剤は放射線及び化学試薬によって分解し劣化が起こる。これによって生じた劣化生成物は、UやPuの核物質と安定な化合物を形成し、逆抽出工程において核物質の損失を生じさせる。また、これらの劣化生成物は核分裂生成物とも結合し、核物質の除染係数を低下させたりする。¹⁾したがって、抽出工程には、このような問題を解消するため、溶媒洗浄工程が設けられており抽出溶媒の再利用が図られている。

溶媒洗浄剤としては炭酸ナトリウムが従来から用いられてきているが、再処理廃棄物を増加させる原因の1つとなっている。よって最近では、廃棄物の増加につながらない洗浄剤として、金属塩を含まない化合物の検討が行なわれている。

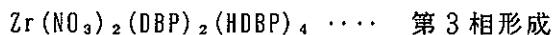
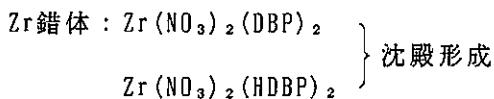
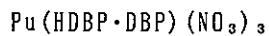
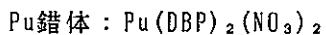
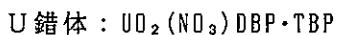
本報は、ソルトフリー溶媒洗浄工程開発の一環としてこれまで諸外国で同種の目的で検討してきた洗浄剤の調査結果と、ヒドラジン系洗浄剤による基礎試験の結果をまとめたものである。

2. 抽出剤の劣化

2.1 TBPの劣化物

主な化学種はDBP : $(C_4H_9O)_2PO_2H$, MBP : $C_4H_9OP(OH)_2$ 及びリン酸であり、これらはアルカリ洗浄可能である。¹⁾

量的に問題となるのはDBPで、その挙動の主なものはU(VI), Pu(IV), Zr等と安定な錯体を生成することによる。これらの錯体は抽出工程を経ても溶媒中に残る。生成した錯体の中でU, Pu錯体は、アルカリ洗浄工程で除染され廃棄物中に移動するが、Zrとの錯体は抽出工程でいわゆるクラッドと呼ばれる沈殿物を形成し抽出操作に支障をきたす。これら主なものを化学式で表すと以下のようになる。



2.2 希釀剤の劣化生成物

希釀剤の劣化生成物として各種の物質が考えられる。劣化生成物でFPと錯体を形成するものとして次のようなものがあげられている。

- 希釀剤成分がニトロ化したものでZrとのエノール型の結合物、塩、または有機相で付加反応を起こした錯化合物
- 脂肪族ニトロ化合物もしくはその二次反応により生じたヒドロキサム酸
- 錯体形成物質として考えられるような長鎖の高分子量リン酸エステルおよびカルボン酸

米国オーコリッジ国立研究所(ORNL)等では、アルカリ洗浄によって溶媒劣化生成物とPu, FPとの錯体を除去する一次処理と、アルカリ洗浄だけでは除去できない溶媒劣化生成物の処理方法として、固体吸着、蒸留法を用いる2次処理を推奨している。

3. 処理方法

3.1 一次処理

一次処理法としては従来、抽出溶媒の寿命延長策として炭酸ナトリウム水溶液を用いたアルカリ洗浄法が行われている。

最近、塩の発生量を低減する目的でソルトフリー化できるヒドラジン、ヒドロキシルアミン、炭酸アンモニウムの使用および、界面におけるクラッド生成を減少させるために錯形成能力を持つ酒石酸、クエン酸、シュウ酸を対イオンとして使用した例が報告されている。

これらの中で特に重要なと思われる、ヒドラジン法（炭酸ヒドラジン、シュウ酸ヒドラジン）炭酸ナトリウム／酒石酸法、ヒドロキシルアミン／酒石酸法、炭酸アンモニウム法について炭酸ナトリウム法と比較した。

3.1.1 炭酸ナトリウム洗浄法

²⁾ 表-1に既設の主要再処理工場における高レベル溶媒の洗浄法を示す。ハンフォード（米）のKMnO₄-Na₂CO₃洗浄法以外の再処理工場ではすべて炭酸ナトリウム洗浄法を用いている。洗浄装置としては、ユーロケミック（ベルギー）、ラーグ（仏）、サバンナリバー（米）、東海（日）ではミキサーセトラーかターボミキサーを、使用しておりバーンウェル（米）ではパルスカラムを、NFS（米）ではパルスカラムとミキサーセトラーを併用している。またハンフォードではKMnO₄用洗浄装置とパルスカラム、ターボミキサーを併用しており、ワインズケール（英）ではミキサーセトラーとHolleymott接触反応装置を、また、マルクール（仏）では逆抽出用のミキサーセトラーと充填塔を用いている。

各プロセスの炭酸ナトリウム濃度は0.1～0.5Mの間であり、エマルジョン生成原因の一つである長鎖有機酸塩を希硝酸洗浄により除去している。

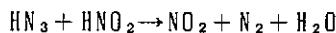
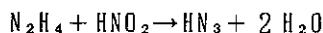
しかしながら炭酸ナトリウム洗浄法は多量の硝酸ナトリウム（ウラン1トン当たり100～150kg NaNO₃）を含む廃棄物を発生させるという欠点を有している。

3.1.2 ヒドラジン法

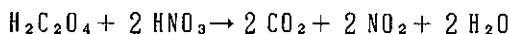
廃棄物減少を目的にKfKで炭酸ヒドラジンを用いたアルカリ洗浄法が開発され、そ

の後ORNLによりシュウ酸ヒドラジンを用いた洗浄法がミキサーセトラーで検討されている。炭酸ヒドラジン洗浄法及びシュウ酸ヒドラジン洗浄法の洗浄力は表4に示すよう⁶⁾に炭酸ナトリウム洗浄法に比較しGross⁷⁾除去率についてやや劣り94~95%, Grossの除去率についてはやや優れ98%である。この方法の利点は、Naを含まないことおよび、シュウ酸ヒドラジンが以下の化学式に示されるように分解可能であることから、廃棄物の減少をはかることができる点にある。また、電解法による分解法も報告されている。

(ヒドラジンの分解)



シュウ酸の分解



特に $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解速度は H_2O_2 の添加により上昇することが報告されている。⁸⁾ シュウ酸ヒドラジン洗浄法と炭酸ヒドラジン法を比較すると、炭酸ヒドラジンが24時間以内で分解し炭酸ガス発生を伴いながらヒドラジンが酸化され、その結果pHが変化するのに對し、シュウ酸ヒドラジンは室温で6ヶ月放置しても濃度変化がないと報告されており、洗浄液の安定性の観点からは後者が有利である。

また0.2Mシュウ酸ヒドラジン(pH6.8)の30%TBP-NPHへの分配係数は0.007であり、水洗により容易に有機相から除去することができる。

3.1.3 炭酸アンモニウム洗浄法⁵⁾

炭酸ナトリウムの代りにソルトフリー化できる炭酸アンモニウムを使用したもので、西独ユーリッヒ研究所のベンチスケール試験で研究が行われた。表-2は各種アルカリ溶液(炭酸アンモニウム溶液、アンモニア溶液、水酸化ナトリウム溶液、炭酸ナトリウム溶液)のHDBP、H₂MBPの洗浄効果を比較したものである。炭酸アンモニウム溶液法、炭酸ナトリウム溶液法とも、1段目までほぼ洗浄可能でありHDBP、H₂MBPの初期濃度を上げても同様の結果が得られることがわかる。しかしながら、生成した硝酸アンモニウム分解のプラント規模での安全性、および界面クラッドの発生等の問題が残る。

洗浄廃液は60℃加熱により $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ が NH_3 と CO_3 に分解し、表-3のように200℃加熱により90%分解することができる。また硝酸アンモニウムも同条件で H_2O , N_2O , N_2 に分解する。

3.1.4 炭酸ナトリウム／酒石酸洗浄法及びヒドロキシルアミン／酒石酸洗浄法⁶⁾

ORNLによりベンチスケール規模で3段のミキサーセトラーを用いて検討が行われた。炭酸ナトリウム／酒石酸洗浄法は酒石酸の効果による水相へのジルコニウムの溶解度の増加によって界面クラッド減少及び相分離不良の問題が低減すること、ヒドロキシルアミンを用いた場合ソルトフリー化が可能なことから廃棄物の問題が低減することができるという特徴を持つ。表-4に回収率、表-5にウラン、ジルコニウムのロ過による回収率を示す。

その結果、回収率では LiOH ／スクロース以外はほぼ良い結果が得られている。ウラン、ジルコニウムの物質収支を見ると、ウランに対してヒドロキシルアミン／クエン酸法ではフィード中に沈殿を生成するため物質収支の低い値が得られる。また、ジルコニウムに対してはヒドラジン、シュウ酸法ヒドロキシルアミン／酒石酸法が高い値を示しているが、ヒドラジン／シュウ酸法ではフィード溶液に沈殿を生成するため若干不利である。ロ過によるジルコニウムの回収率では炭酸ナトリウム酒石酸法が95.4%以上と高い値を示し、またヒドロキシルアミン／シュウ酸、酒池酸法ではジルコニウムの溶解性が高いためロ過回収はできない。

その結果洗浄効率の面では炭酸ナトリウム／酒石酸法が最も良く、廃棄物減少の面ではヒドラジン／シュウ酸、ヒドロキシルアミン／酒石酸法が良い。廃棄物減少を考慮した場合、1段目のミキサーセトラーに炭酸ナトリウム／酒石酸法、2段目以降にヒドロキシルアミン／酒石酸法を使用することが良いと報告されている。

表6-1, 6-2, 6-3に各種一次処理法の比較表を示す。この表より実績面、洗浄効果から炭酸ナトリウム洗浄法が有利である。しかしながら含硝酸ナトリウム廃棄物の大量発生（ウラン トン当たり100～150kg）の問題及び装置の保守、操作上問題となる相分離性界面クラッドの減少の面から、シュウ酸とヒドラジン法アンモニア法、炭酸ナトリウム／酒石酸法、ヒドロキシルアミン／酒石酸法の4方法が有望であり設備面からも検討を行う必要がある。特に上記4方法とも基本的には炭酸ナトリウム洗

浄法と設備を共用できる点から小規模の改造（分解装置は除く）により比較検討およびR & Dが可能となる。

検討項目としては各洗浄法の同一条件での比較、分離可能な物質、残留物の同定、分離速度および界面クラッドの量、廃棄物の生成量、などがあげられる。また上記方法の単独使用のみではなく炭酸ナトリウム／酒石酸法、ヒドロキシルアミン／酒石酸法との組み合せ等、各方法の特徴を生かした複合的な洗浄法も検討課題の一つとなると考えられる。

各種方法を比較すると洗浄効果の面では、炭酸ナトリウム法、炭酸ナトリウム／酒石酸法、シュウ酸ヒドラジン法が高いが、炭酸ナトリウム法では相分離性及び界面クラッドの問題、シュウ酸とヒドラジン法では毒性に注意する必要があり、また分解装置の問題もあるため、廃棄物の面を考慮しなければ、炭酸ナトリウム／酒石酸法が有利と思われる。

廃棄物減少を考慮するとソルトフリー化できるシュウ酸ヒドラジン法、炭酸アンモニウム法、ヒドロキシルアミン／酒石酸法が考えられるが、シュウ酸ヒドラジン法、炭酸アンモニウム法は安全性の面からヒドロキシルアミン／酒石酸法に比較し若干不利であると考えられる。

3.2 二次処理

二次処理の主な目的はアルカリ洗浄では分離できない希釀剤劣化物や希釀剤とTBPの相互反応物を溶媒から除去し、溶媒のリサイクルおよび廃棄溶媒量の減少を行う事にある。

分離方法としては大きくわけて、吸着法と蒸留法の二法に別けられそれぞれ研究が続けられている。

3.2.1 吸着法^{7) 8)}

吸着剤としては、ポーラス型アニオン交換樹脂、二酸化鉛シリカゲル、酸化チタニウム、 Al_2O_3 、活性炭、アルミナールアミンなどが代表的なものとしてあげられ、それぞれ特徴を持つが、この中でポーラス型アニオン交換樹脂が最もすぐれた精製力を持つと報告されている。しかしながら放射線分解の可能性や、他の方法を含め小規模

の試験しか行われていないことなどから現時点での選定は難しい。

3.2.2 蒸留法

水蒸気蒸留、フラッシュ蒸留、スチームフラッシュ蒸留、単蒸留など蒸留中の劣化防止を目的に低温で短時間で蒸留を行う各種方法が検討されている。

しかしながら現時点では廃溶媒の組成と溶媒性能との対応及び分離すべき成分を確定することの難しさからまだ確定した方法はみいだされていない。

4. 基礎試験

4.1 洗浄剤の選定

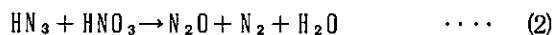
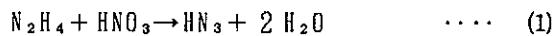
調査結果をもとに洗浄剤の候補を選定した。なお選定に当っては次の項目を留意した。

- (1) 炭酸ナトリウムと同等の洗浄効率を有する。
- (2) 金属塩を含まない化合物。
- (3) 容易にガス成分に分解できる。
- (4) 炭酸ナトリウム法と同等な洗浄装置が使え、単に洗浄液のみを交換するのみで採用可能な方法。
- (5) 安定性に優れていること。
- (6) 特殊な試薬でなく、安価であること。

以上の点を考慮し、シュウ酸ヒドラジン及び炭酸ヒドラジンを候補として選定した。

シュウ酸ヒドラジン $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ 及び炭酸ヒドラジン $[(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3]$ は、ヒドラジン $[(\text{N}_2\text{H}_5)\text{OH}]$ をベースとした化合物であるが、洗浄剤としての効果は炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と同等であり、これまでにもいくつかの研究所で同種の目的で試験研究されてきている。³⁾ ORNLのMailenらによると、炭酸ヒドラジンは非常に不安定で24時間以内に分解する。このため、試薬調整及び貯蔵に困難さを伴う。更に、運転上の問題としては炭酸ナトリウムと同様に(1)エマルジョンの形成(2)相分離性(3)発生ガス及び(4)界面クラッドの形成などが存在する。これに対してシュウ酸ヒドラジンは極めて安定であり、室温において6ヶ月経過後の濃度変化は認められず、また炭酸ヒドラジンの様な運転上の問題も軽減されるとしている。

一方、ヒドラジンは潜在的に危険性を有した物質であり取扱いには注意を要す。特に高濃度硝酸や高温硝酸との接触は避けるべきである。しかしながら溶媒洗浄工程などでは希釈されたヒドラジン化合物が用いられ上記の様な問題は解消される。反応系で最も注意すべきは、アジ化水素を発生させる系で、次式に示す亜硝酸との反応である。⁹⁾



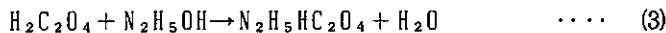
更に、生成したアジ化水素 (HN_3) は(2)式の様に亜硝酸と反応し、 N_2O と N_2 の無害なガ

スに分解する。よって、ヒドラジンを用いる場合、アジ化水素が工程内に蓄積することを防止するため、過剰な亜硝酸による(2)式の反応が考慮されている。

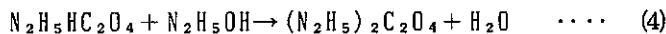
以上、候補として選定した2種のヒドラジン系洗浄剤のうち、効果、安定性、調整のし易さ、などの観点から基礎試験にはシュウ酸ヒドラジンを選定した。

4.2 シュウ酸ヒドラジンの調整³⁾

シュウ酸ヒドラジンは下式に基づき、シュウ酸とヒドラジンによって調整することができる。シュウ酸溶液にヒドラジンを添加し反応させると、



更にヒドラジンを加えることにより



を得る。したがって、この反応は2段反応となり、それぞれ異なった生成物を得る。(3)式の生成物、シュウ酸水素ヒドラジン($\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4$)は約pH 3で当量点をもち、(4)式のシュウ酸ヒドラジン($(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$)は約pH 6の当量点を有する。pH-滴定カーブを図-1に示す。

シュウ酸ヒドラジンは(4)式によって生成されるがヒドラジン／シュウ酸のモル比を≥2.0とすることによって目的とする濃度のシュウ酸ヒドラジンを得る。ただし大過剰になるとフリーのヒドラジンが多くなるため、調整にはpHを6程度に管理する必要がある。

4.3 試験方法

(1) シュウ酸ヒドラジン生成反応の確認

1.0Mのシュウ酸溶液を用意し、この溶液に2.0Mのヒドラジン溶液を滴下し、(4)式及び(5)式の確認をpHメータで行った。合せて、(4)式が沈殿形成を伴う反応であることを目視で確認した。次いで本法により調整したシュウ酸ヒドラジン溶液にDBPを滴下させ逆反応を起こし、(4)式の反応に伴う沈殿形成を確認した。

(2) DBP/TBP・ノルマルドデカン-シュウ酸ヒドラジン系におけるDBPの分配

TBP/n-ドデカン中のDBP濃度を $9.65 \times 10^{-3} \text{M} \sim 1.9 \times 10^{-1} \text{M}$ とし、シュウ酸ヒドラジンの濃度を $0.01 \text{M} \sim 0.5 \text{M}$ として両相を1:1で混合しDBPの分配を調べた。

(3) 遠心抽出器によるDBP除去基礎試験

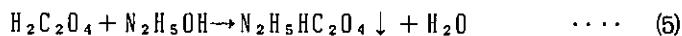
図-2及び図-3に遠心抽出器による溶媒洗浄フローシートを示す。

4.4 結果及び考察

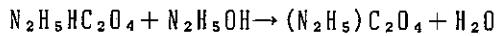
4.4.1 シュウ酸ヒドラジンの調整及びHDBPとの反応

1 mol/l のシュウ酸溶液 500 ml に対して、別途調整した 2 mol/l のヒドラジン溶液を滴下しpHの変化を調べた。滴定カーブを図-1に示すように、2段滴定カーブを有することが認められる。これは先に述べた(3)式及び(4)式の反応が存在するためであり 1 mol/l のシュウ酸ヒドラジンを得るには 2 ml/l のヒドラジンを必要とする。なお、反応途中、1段目の反応が生ずる点において系は白濁を呈し、更にヒドラジンの滴下を続けることにより、2段目の反応に達し、系は無色透明となることが判った。

つまり、上記白濁物質は、



により生じたシュウ酸ヒドラジンである。Mailenらは“沈殿”と表現しているが、沈殿物を生じない様な微粒子から成る白濁物であった。更にヒドラジンを滴下すると、



の反応が生じ、全てのシュウ酸水素ヒドラジンはヒドラジンと反応し、シュウ酸ヒドラジンとなり無色透明の液体になることが確認された。

図4は調整したシュウ酸ヒドラジンに対して、95%のDBPを滴下することによって得たpHカーブを示した。初期6.4のpHを呈したシュウ酸ヒドラジンはDBPとの反応により低下し、pH4.5に達すると系に白濁が観察された。このことは、同図に示している様に、シュウ酸ヒドラジンを滴下することによって得られる(5)式の反応において生ずる白濁現象と一致する。この白濁は約3のpHを中心に生じpH4.5で無色透明になることから次の様な逆反応が起きていると判断される。

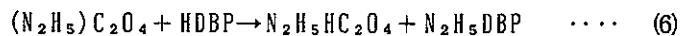


図-4から分る様にHDBPを更に添加しても系のpHは約4.5の一定値を保ち、かつ白濁状態を維持している。

つまり、HDBPとの反応は(6)式で停止し、先に示した(3)式までもどらないことを示している。

よって、シュウ酸ヒドラジンとHDBPとの反応からシュウ酸($H_2C_2O_4$)は生成しないと結論される。

4.4.2 30%TBP-シュウ酸ヒドラジン系におけるDBPの分配

表-7にDBP濃度及びシュウ酸ヒドラジン濃度をパラメータとしたDBP分配試験結果を示す。

図-5は上記結果をDBPの分配平衡として表わしたものである。なお、30%TBP中に含まれる1000ppmのDBPは約 $5 \times 10^{-3} M$ に相当する。

いずれの場合も、DBP濃度の増加に伴いシュウ酸ヒドラジンへのDBP分配が増大する。しかし、ある点を超えると、これまでとは逆にDBPの分配が現象することが観察された。この関係からシュウ酸ヒドラジンへのDBP溶解度を求めてみると表-8の結果を得る。

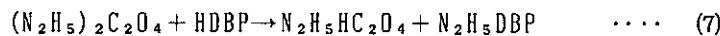
表-8 シュウ酸水溶液へのDBP溶解

$(N_2H_5)_2C_2O_4$ (M)	水相中のDBP濃度 (M)	初期 $(N_2H_5)_2C_2O_4$ 濃度 水相中DBP濃度 (MAX)
0 (H_2O)	1.9×10^{-2}	—
1×10^{-2}	2.5×10^{-2}	$(6 \times 10^{-3})^*$
5×10^{-2}	6.6×10^{-2}	(4.7×10^{-2})
1×10^{-1}	8.8×10^{-2}	(6.9×10^{-2})
		Av : 0.74

* () 内は、 H_2O に対する溶解分を差引いた値

この表より、シュウ酸ヒドラジンは、それ自身の濃度の0.74倍のDBPを見かけ上溶解できることが判る。つまり、1molのDBPを溶解するには1.35molのシュウ酸ヒドラジンが必要となる。

³⁾
一方、Meilenらは同一系において次の反応式を報告している。



式より平衡定数 (K) は、

$$K = \frac{[N_2H_5HC_2O_4][N_2H_5DBP]_{aq}}{[(N_2H_5)_2C_2O_4][HDBP]_{org}} \quad \dots \quad (8)$$

となる。更にDBPの分配係数 (Kd) は、

$$\frac{1}{Kd} = K [(N_2H_5)_2C_2O_4][N_2H_5HC_2O_4]^{-1} \quad \dots \quad (9)$$

として示すことができる。しかしながらDBPは表-8にも示すように水に対しても溶解性を有している。よって、実際の系では(7)式に示される反応式以外に水への溶解も考慮しなければならない。なお詳細については4.4.3項で述べる。

(9)式よりDBPの分配係数の逆数はシュウ酸ヒドラジン $[(N_2H_5)_2C_2O_4]$ の濃度に比例することが判る。図-8は測定したDBPの分配係数の逆数に対するシュウ酸ヒドラジンの濃度の関係を示したものである。

この関係から勾配を求めると以下を得る。

表-9 反応次数

初期DBP濃度	勾 配
$2.41 \times 10^{-2} M$	1.72
$4.83 \times 10^{-2} M$	1.48
$9.65 \times 10^{-2} M$	1.36
$1.93 \times 10^{-2} M$	0.98
Av : 1.38	

よって、本結果から反応次数は1.38と与えることができる。

$$\log \left(\frac{1}{K_d} \right) = 1.38 \log [(N_2H_5)_2C_2O_4] + C \quad \dots \quad (10)$$

HDBPとシュウ酸ヒドラジンとの反応は、先に示したシュウ酸ヒドラジンへのDBP溶解の関係と一致し、かつMailenらによって明らかにされている反応次数とはほぼ近い値であることが判る。

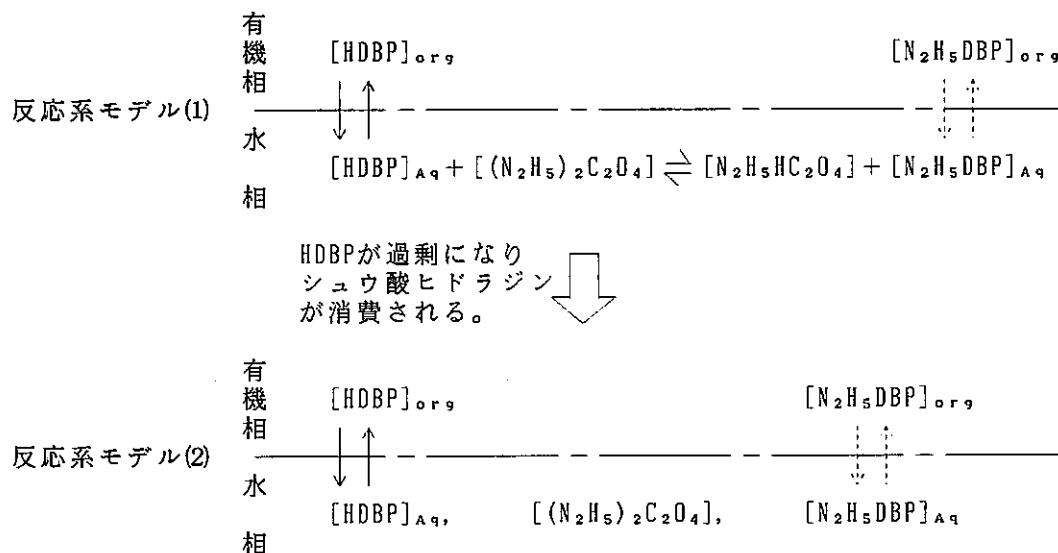
4.4.3 DBP濃度と洗浄効果

図-7に平衡時における水相中のDBP濃度とDBP分配係数の関係を示す。この関係は水相としてH₂O及び0.01M~0.5Mのシュウ酸ヒドラジンを用い求めたものである。これらの結果は、

- ① 水相中のシュウ酸ヒドラジンの濃度が高いなど水相中へ取込むDBP量が多い。
- ② H₂Oへの溶解度を考慮した水相中のDBP最大濃度は、ほぼ水相中のシュウ酸ヒドラジンに一致する（詳細については表-8を参照）。
- ③ その最大濃度を超える条件下ではいずれも水相中のDBP濃度が低くなり、分配係数が大きくなる。

ことを示している。これらの理由は以下によるものと判断される。

30%TBP中のDBPは(7)式に基づき、水相中のシュウ酸ヒドラジンと反応し、ヒドラジン化合物となり水相へ分配される。水相中のシュウ酸ヒドラジンに対して過剰のDBPが添加されると反応すべきシュウ酸ヒドラジンが不足し、新たな系となりHDBPの分配が起こるためと考えられる。モデルを以下に示す。



つまり、反応系モデル(1)に示す様に有機相中のDBPはまず水相に分配し、その後水相中のシュウ酸ヒドラジンと(7)式に基づき、反応する。その結果、可溶性の N_2H_5DBP が生成される。この N_2H_5DBP もわずかに有機相に分配されると考えられる。この系に、更にHDBPを添加すると、水相中のシュウ酸ヒドラジンが消費され、反応系モデル(2)に移るものと考えられる。更に図-5、及び図-7は高濃度のHDBPを含む系になると、水相に分配していた N_2H_5DBP が逆に有機相に抽出され始め、結果として水相中のDBP濃度の低下をもたらし、DBPの分配係数上昇につながることを指示する結果となっている。

よって、シュウ酸ヒドラジンによる洗浄は反応系モデル(1)を保てる条件で操作する必要がある。

図-8は平衡時の有機相中のDBP濃度に対するDBP分配係数を表わしたものである。上記通り、DBP濃度の増加に伴い分配係数が大きくなる。この分配係数は 100 ppm ($5 \times 10^{-4} \text{ mol/l} / l$) 以下の濃度において $1 \times 10^{-2} \sim 3 \times 10^{-2}$ の範囲である。

4.4.4 溶媒洗浄フローシート条件の検討

フローシート条件を検討するに当っての前提条件を以下に示す。

- ・対象とする溶媒中のDBP濃度

$1000 \sim 2000 \text{ mg/l}$

- ・洗浄工程から発生する洗浄廃液の量を可能な限り少なくする。

- ・洗浄後のTBP中のDBP濃度を分析限界値である 50 ppm 以下とする。

この条件を満す洗浄工程操作条件(A/O比、洗浄剤濃度、流量、段数)を求めた。

なお、上記前提条件の中で示しているDBP濃度は昨年度実施したTBPの γ 照射試験結果¹⁰⁾から決定した。 10^7 R 照射において 2300 mg/l のDBPが30%TBP中に生成する。

図-9はDBPの分配係数を0.1及び0.05、A/O比を0.1として求めた必要段数を表したものである。

表-10 DBP洗浄必要段数

供給液中のDBP濃度	K _{d_{DBP}}	A/O比	洗浄後のDBP沈度	必要段数
$5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (1000 ppm)	0.1	0.1	$2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (50 ppm)	14
"	0.1	0.1	$1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (200 ppm)	4
"	0.05	0.1	$2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (50 ppm)	4
$1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (2000 ppm)	0.05	0.1	$2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (50 ppm)	6

上記結果のように、DBPの分配係数を0.1とした場合、1000 ppmのDBPを50 ppmまで除去するには14段の洗浄段を必要とし、かつ4段の場合、200 ppmまでしか除去できないことが判る。このケースでは洗浄剤の組成の変化がなく全ての段において、0.1の分配係数が確保できる条件であるが、実際の系では反応によって洗浄剤の濃度が低下するため分配係数は図-6に示されるように上昇する。よってより多くの段数を必要とすることになる。

一方、分配係数を0.05としたケースでは、1000 ppmのDBPが4段で50 ppmに低下する。かつ2000 ppmとした場合でも6段の洗浄段で同程度まで低下させることが可能。しかし、これらのケースでは洗浄液中には $4 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (供給液DBP濃度: 1000 ppmの場合) ~ $1 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ (供給液DBP濃度: 2000 ppmの場合) のDBPが含まれることになり、図-7の様に分配係数が上昇し除去率を低下させる。

よって、分配係数0.05以下を確保し、かつ水相中のDBP濃度として $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 以下に保つ条件が必要。このためには図-7の結果よりシュウ酸ヒドラジンの濃度を 0.1 mol/l 以上とするか、流量比を上げ水相中のDBP濃度を低下させる必要がある。

表-11 DBP洗浄フローシート条件

供給液中のDBP濃度	A/O	洗浄後のDBP沈度	水相中出口中の		必要段数
			DBP濃度	DBP濃度	
(1) $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (1000 ppm)	0.1	$2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (50 ppm)	0.0475 mol/l	0.0475 mol/l	4
(2) $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (2000 ppm)	0.1	$2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (50 ppm)	0.0975 mol/l	0.0975 mol/l	6
(3) $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (2000 ppm)	0.2	$< 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ($< 50 \text{ ppm}$)	0.05 mol/l	0.05 mol/l	≤ 3
(4) $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (2000 ppm)	0.1	$< 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ ($< 50 \text{ ppm}$)	0.0975 mol/l	0.0975 mol/l	6

(1), (2), (3) : 洗浄液中のシュウ酸ヒドラジン濃度 = 0.1 mol/l (4) : " = 0.2 mol/l

上表は供給液中のDBP濃度を $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ (1000 ppm), $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (2000 ppm) とし, $2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (50 ppm) または, それ以下まで除去するに必要な条件 (洗浄剤濃度, 流量比 (A/O)) 及び必要とされる段数をまとめたものである。

TBP中のDBP濃度が最大 2000 ppm ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$) まで達すると仮定すると, 0.1 mol/l のシュウ酸ヒドラジンで A/O 比 0.1 の条件下では 50 ppm 以下の除去は困難であり, A/O を 0.2 にするか, 又は濃度を 0.2 mol/l にする必要がある。つまり, 表-11にまとめた様に, DBPの分配係を 0.05 以下に保つためには常に 0.1 mol/l のシュウ酸ヒドラジンを残す必要があり, 結果として, 洗浄剤を DBP (被洗浄剤) に対して 2 倍モル程度の条件とすれば良いことになる。なお, 水相から回収される DBP 濃度は 0.1 mol/l のシュウ酸ヒドラジンの場合, $0.05 \sim 0.07 \text{ mol/l}$ 程度の濃度となるような流量比を選ぶことも重要である。同表には参考のため東海再処理工場での溶媒洗浄工程の条件も示した。同工場の場合, 炭酸ナトリウムと水酸化ナトリウムが洗浄剤として用いられており, 単位時間当り 18.9 mol (第1サイクルの場合) のナトリウムが供給されている。この量は TBP 中の DBP 濃度を 2000 ppm とすると 4.14 倍モル相当する。また炭酸ナトリウムのみで, 上記比を求めると 1.3 倍モル相当になる。よって, 基礎試験結果をもとに検討した本条件ではこのモル比が 2 倍相当であり, 妥当な結果と判

断される。

図-10は東海再処理工場の第1サイクル及び第2サイクルの溶媒洗浄工程を含むフローシートである。

4.4.5 遠心抽出器による溶媒洗浄試験

これまでの基礎試験結果をもとに遠心抽出器による溶媒洗浄試験を実施した。

図2、図3に試験フローシートを示す。表12には実施した洗浄試験の条件と各段のDBP分析結果をまとめた。

1340 ppmのDBPを含む30%TBPを30 l/hで供給した。これは0.2 mol/l/hのDBP供給量に相当する。更に4段目からは0.1 mol/lのシュウ酸ヒドラジン溶液を供給した。この条件をモル比で示すと以下の様になる。

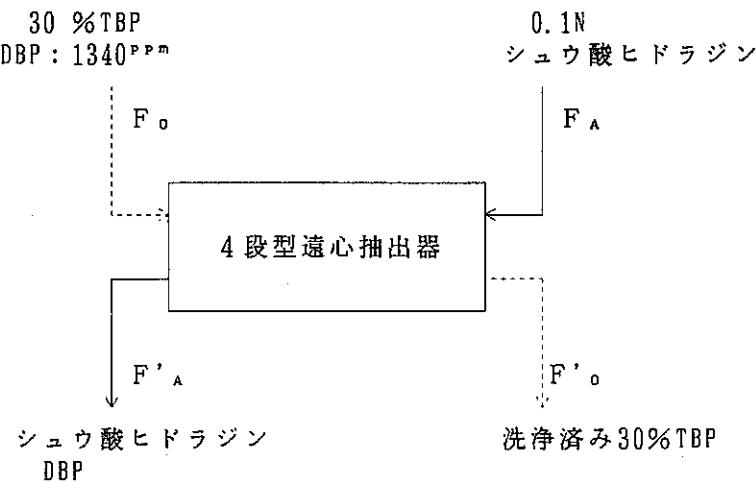
表13 DBPに対する洗浄剤モル比

Run No.	DBP供給速度	シュウ酸ヒドラジン供給速度	モル比	流量比
	A : (mol/l/h)	B : (mol/l/h)	(B/A)	A/0
1	0.2	0.59	2.95	0.2
2	0.2	0.41	2.05	0.14
3	0.2	0.31	1.55	0.1
4	0.06	0.62	10.3	0.5

図11～14に各ランのDBP濃度プロファイルを示す。Run 4の場合(図-14)、10倍モルの洗浄剤を供給しており、1段で洗浄が完了し、有機相中のDBP濃度は検出限界以下に低下している。

図-11は洗浄剤モル比を約3倍とした結果である。この場合、2段で40 ppmまでに低下し、3段目からは検出限界以下となる。更にモル比を低下させると、3段目の有機相からも検出されるようになり、図-12では、2倍モルで20 ppm、図-13では1.55倍モルで30 ppmのDBPが検出されている。なお、これらの図に示している水相中のDBP

濃度は次の考えに基づき物質収支より算出した推定結果である。



- 前提条件 (1) Run 1 ~ Run 4において洗浄済み30%TBP中のDBPは検出限界値以下となっている。(ゼロと仮定)
- (2) 供給TBP中に含まれるDBPは全量洗浄逆抽出され水相側から回収される。(100%水相側へ逆抽出されると仮定)
- (3) 流量の変化は無視 ($F_o = F'_o$, $F_A = F'_A$)

とすれば、 F'_A 中のDBP濃度 (C'_A) は次の様に、

$$F_o \cdot C_o + F_A \cdot C_A = F'_o \cdot C'_o + F'_A \cdot C'_A$$

F_o : DBP含有TBPの流量 (ℓ/h)

F_A : シュウ酸ヒドラジンの流量 (ℓ/h)

C_o : 供給TBP中のDBP濃度 (ppm)

C_A : 供給シュウ酸ヒドラジン中のDBP濃度 (ppm)

F'_o , F'_A : 抽出器出口の流量

C'_o , C'_A : 出口成分中のDBP濃度

なお、これらのうち分析、測定しているものは、各流量 (F_A , F_o , F'_A , F'_o) 及びDBP濃度 (F_o , F'_o) であり、水相中のDBP濃度は分析法の観点から実施していない。

よって、水相出口中のDBP濃度 (C'_A) は

$$C'_A = \frac{(F_o \cdot C_o + F_A \cdot C_A) - F'_o \cdot C'_o}{F'_A}$$

なお、 $F'_A = F_A$, $F'_o = F_o$,
 $C'_o = 0$, $C_A = 0$ であるから

$$= \frac{F_o}{F_A} \cdot C_o$$

として推定できる。

これによって、出口段（1段目）の水相中のDBP濃度を知ることができる。算出した1段目のDBP分配係数を以下に示す。

表14 遠心抽出器1段目のDBP分配

Run No.	有機相中のDBP濃度	水相中のDBP濃度	DBP分配係数
1	230 ppm ($1.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l/l}$)	6780 ppm ($3.4 \times 10^{-2} \text{ mol/l/l}$)	0.034
2	360 ppm ($1.8 \times 10^{-3} \text{ mol/l/l}$)	9770 ppm ($4.88 \times 10^{-2} \text{ mol/l/l}$)	0.037
3	480 ppm ($2.38 \times 10^{-3} \text{ mol/l/l}$)	11780 ppm ($5.9 \times 10^{-2} \text{ mol/l/l}$)	0.041
4	<50 ppm ($<2.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l/l}$)	2000 ppm ($1 \times 10^{-2} \text{ mol/l/l}$)	—

なお、図-15にはバッチ法で得たDBPの分配平衡と遠心抽出器運転で得たデータを示した。この図より 0.1 mol/l/l のシュウ酸ヒドラジン及び30%TBP系におけるDBPの分配はバッチ法と遠心抽出器による場合とでほぼ近いことが認められる。このことは段効率がほぼ“1”に近い値であり、接触時間が短い遠心抽出器（今回の条件下では約30秒/段）でも十分な効率で洗浄操作が行なわれることを示している。

一方、上表にはDBPの分配係数も示したが、いずれの場合も0.04近辺もしくはそれ以下である。

なお図-15から判る様に水相／有機相流量比を下げるときそれぞれの相中のDBP濃度がバッチデータと同じ様に上昇する。更に流量比を低下させ約1/15に達すると、DBPの分配係数は0.1に上昇することがバッチ試験結果より判る。この様な高い分配係数になると、前項でも述べたように必要段数の増加につながり、現在考えられているような4段の洗浄剤では十分な溶媒洗浄ができないくなる。したがって抽出器内でのDBP分配係数は前項で述べた様に0.05もしくはそれ以下に保つことが重要である。今回実施した確認試験ではいずれの場合もこの条件を満足できるフローシート条件とした。Run-3の場合、流量比(A/O)が0.1で、かつ洗浄剤/DBPの供給モル比を1.55まで低下させた条件で試験した結果、3段目の有機相中には30ppmのDBPが検出されており、余裕段として1段を残しているのみである。よってフローシート条件の決定には今回の試験(Run-3)条件より安全側となるよう考慮する必要がある。

5. まとめ

今回実施したソルトフリー溶媒洗浄の基礎試験及び遠心抽出器による連続試験の結果、次の項目を明らかにすることができた。

- (1) ソルトフリー洗浄剤であるシュウ酸ヒドラジンはシュウ酸溶媒中にヒドラジン溶液を滴下することにより容易に得ることができる。この時の反応はpHで監視でき、中間生成物としてpH 3程度において白色のシュウ酸水素ヒドラジンの生成を伴う。更に滴下を続けるとpH 6程度で目的とするシュウ酸ヒドラジンを得る。したがって、シュウ酸に対してヒドラジンは2倍モル必要である。
- (2) シュウ酸ヒドラジンとTBP分解物であるDBPは1:1で反応することを裏付ける基礎データを得た。これはORNLのMailenらの報告と一致する結果であった。
- (3) DBPの分配係数は水相中のDBP濃度に依存し、最適な分配係数(0.05以下)を得るには水相中のDBP濃度を0.05~0.07mol/l以下とする様なフローシート条件とする必要がある。
- (4) 水相中に取込めるDBP濃度はシュウ酸ヒドラジン濃度によって異なるが、ほぼその濃度の0.74倍程度が最高濃度である。
- (5) 被洗浄物質であるDBPの総量(mol/h)に対して1.55~2倍程度の洗浄剤(シュウ酸ヒドラジン)量を加えることにより、現在考慮されている4段抽出器でも、検出限界値以下までDBPを除去することができる。
- (6) 遠心抽出器でもバッチ法とほぼ同じ特性で運転されていることが判った。つまり接触時間が短いにもかかわらず、バッチ法とほぼ同じ分配関係を維持しながら操作できることが確認できた。このことは、遠心抽出器が溶媒洗浄器としても使用可能であることを示す結果である。

6. 参考文献

- 1) R. Becker, F. Baumgartner, and Steiglitz ; KFK-2304 July (1979)
- 2) "TBP Extraction Systems TBP Degradation", A. Naylor UKAEA
- 3) "An Alternative Solvent Clean-up Method Using a Hydrazine Oxalate Wash Regent", O.K. Tallent and James C. Mailen, Nuclear Technology Vol. 59 1982
- 4) "Destruction of Oxalate by Reaction with Hydrogen Peroxide", J.C. Mailen, O.K. Tallent, and P.C. Arwood, ORNL/TM-7474 (1981)
- 5) "Efficacy of Ammonium Carbonate and Ammonia Solutions in Tributylphosphate Solvent Clean-up", Berthold-G, Brodda and ErichMerz, Atomkernenergie, Kerntechnik 43 (2) 114~116 (1983)
- 6) "Assessment of Purex Solvent Clean-up methods using a mixer-settler system", J.C. Mailen and O.K. Tallent ORNL/TM-9118 DE003514 1984
- 7) "A Newly Developed Solvent Wash Process in Nuclear Fuel Reprocessing Decreasing the Waste Volume", H. Goldacker, H. Schieder, F. Steingrunn and Steighitz Kerntechnik 18, 426 (1976)
- 8) "Macroreticular anion exchange resin clean-up of TBP solvents", Wallace, W. Schatz, For presentation (in part) of 18th Annual Meeting of the American Nuclear Society (1972)
- 9) J.C. Mailen, O.K. Tallent
Solvent Dgradation and Cleanup : A Survey and Recent ORNL Studies.
International Topical Meeting on Fuel Reprocessing and Waste Management.
August 26-29 1984
- 10) 河原ら
ソルトフリー溶媒洗浄システム試験研究 PNC ZJ6124 89-004 (1)

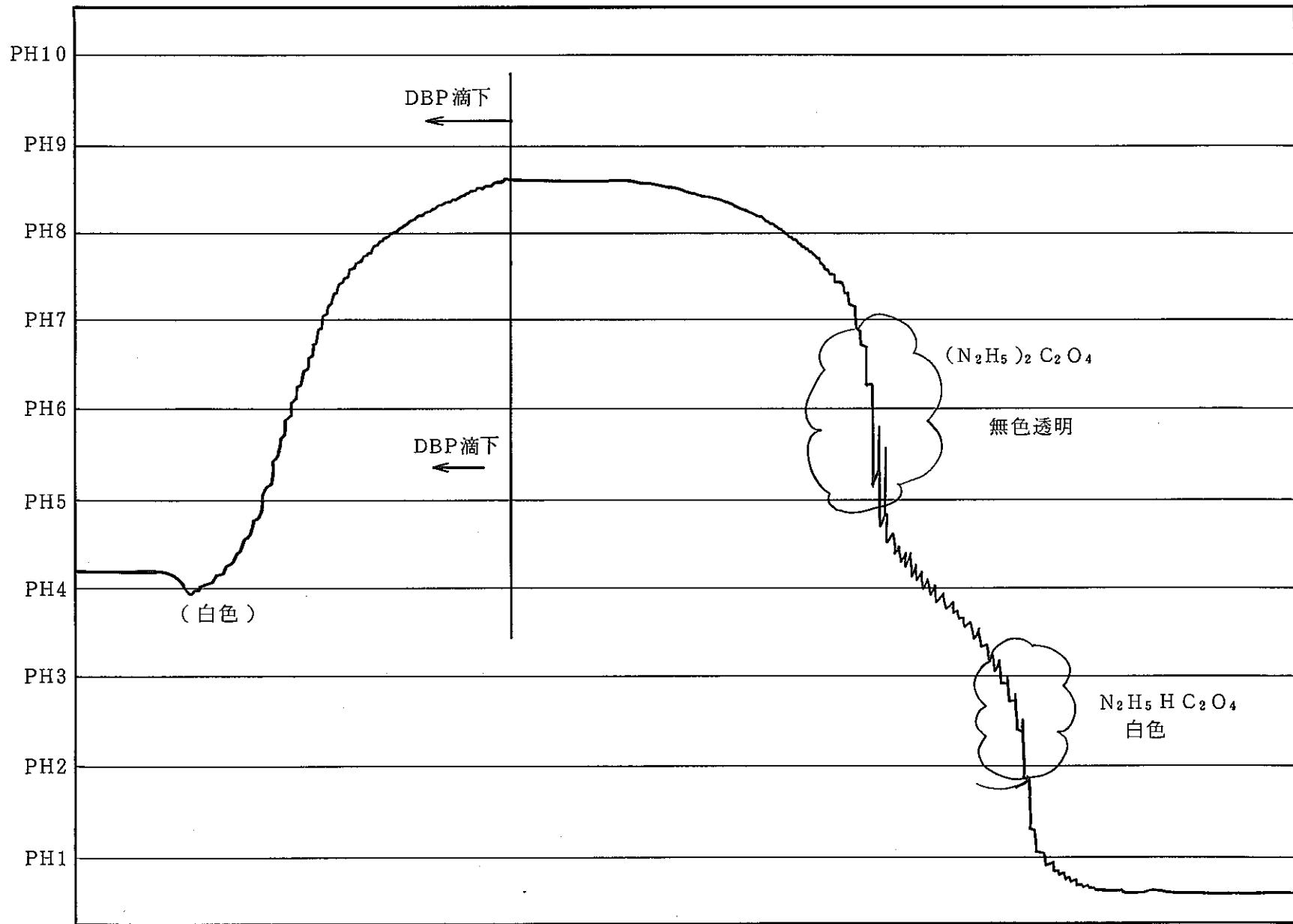
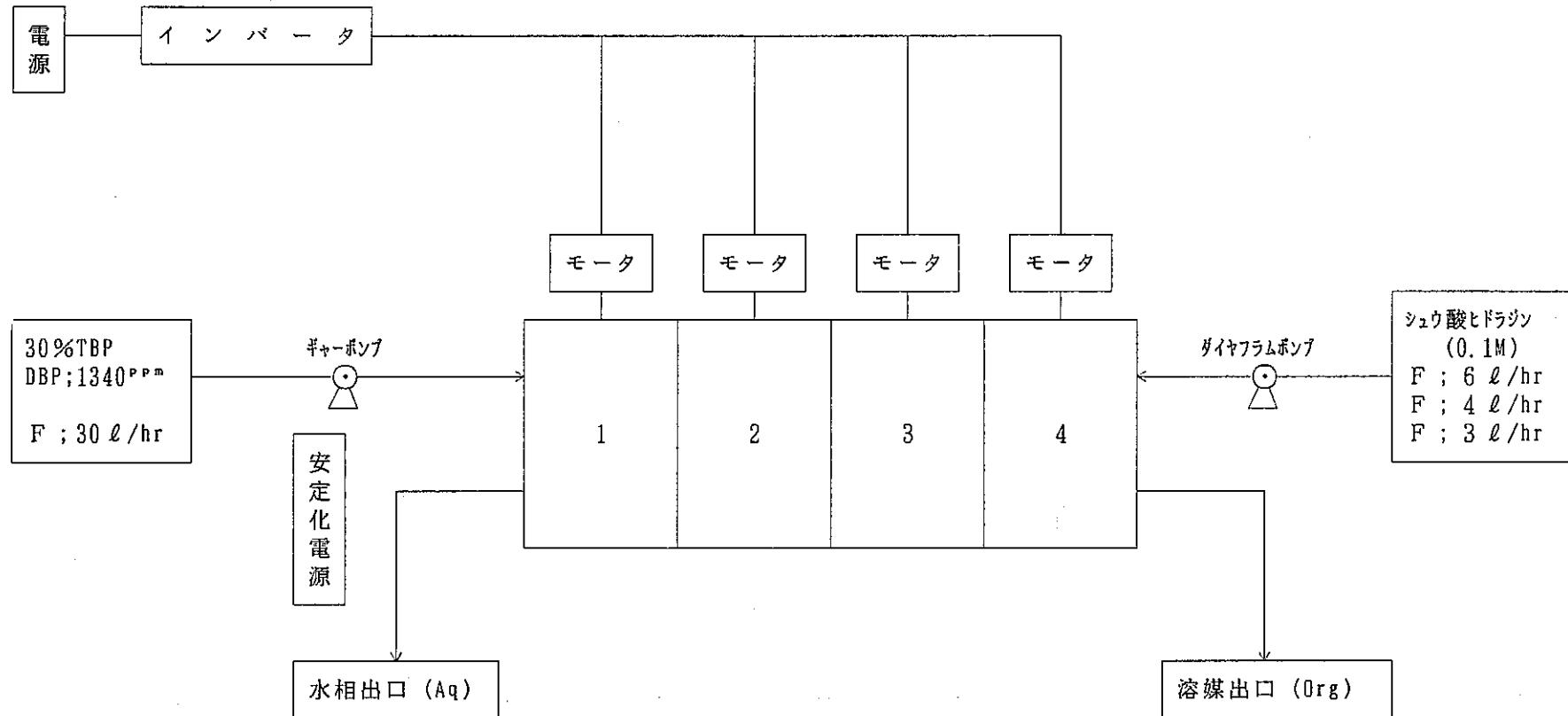


図-1 シュウ酸とヒドラジンの反応及びシュウ酸ヒドラジンとDBPの反応



遠心抽出器 4段

図-2 廃溶媒洗浄フローシート (Run 1 ~ 3)

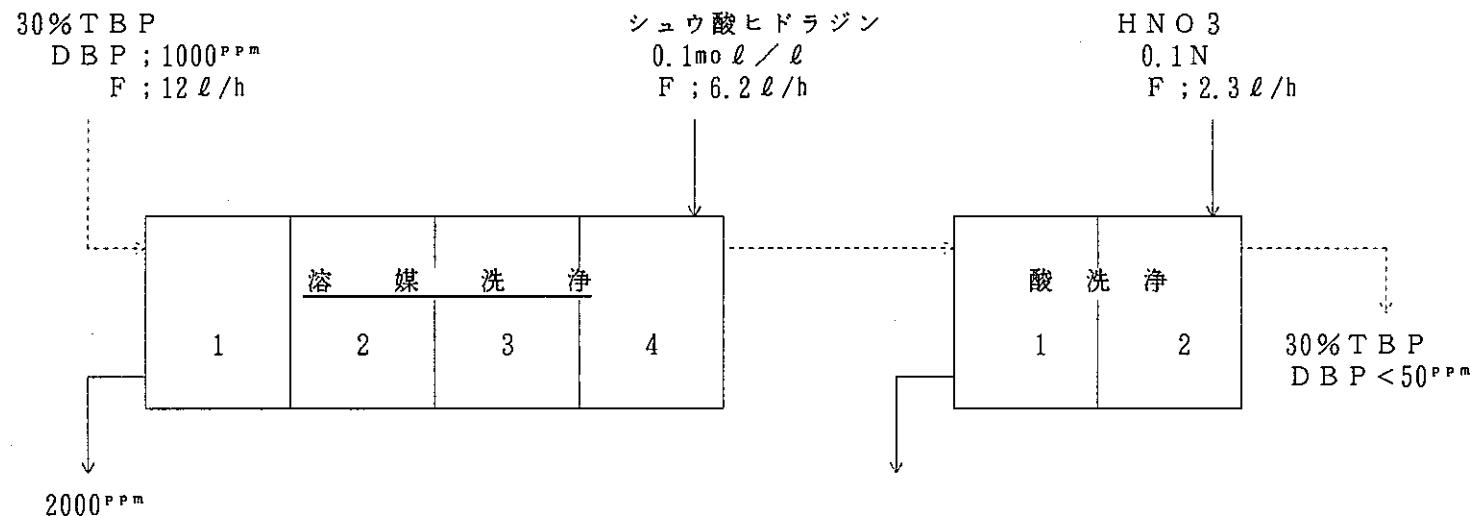


図-3 溶媒洗浄フローシート (Run 4)

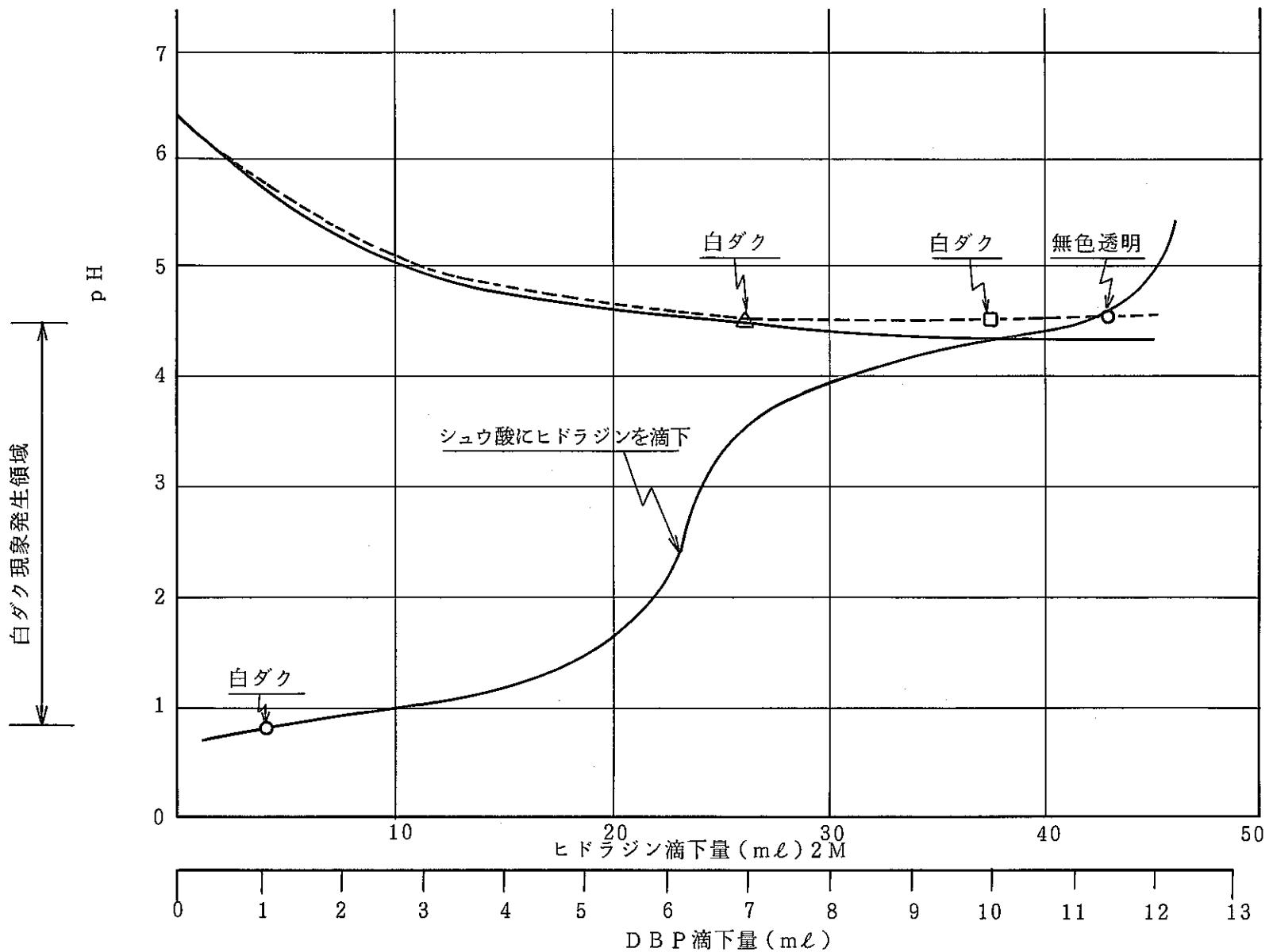


図-4 シュウ酸へのヒドラジン滴下曲線及びシュウ酸ヒドラジンへのDBP滴下曲線

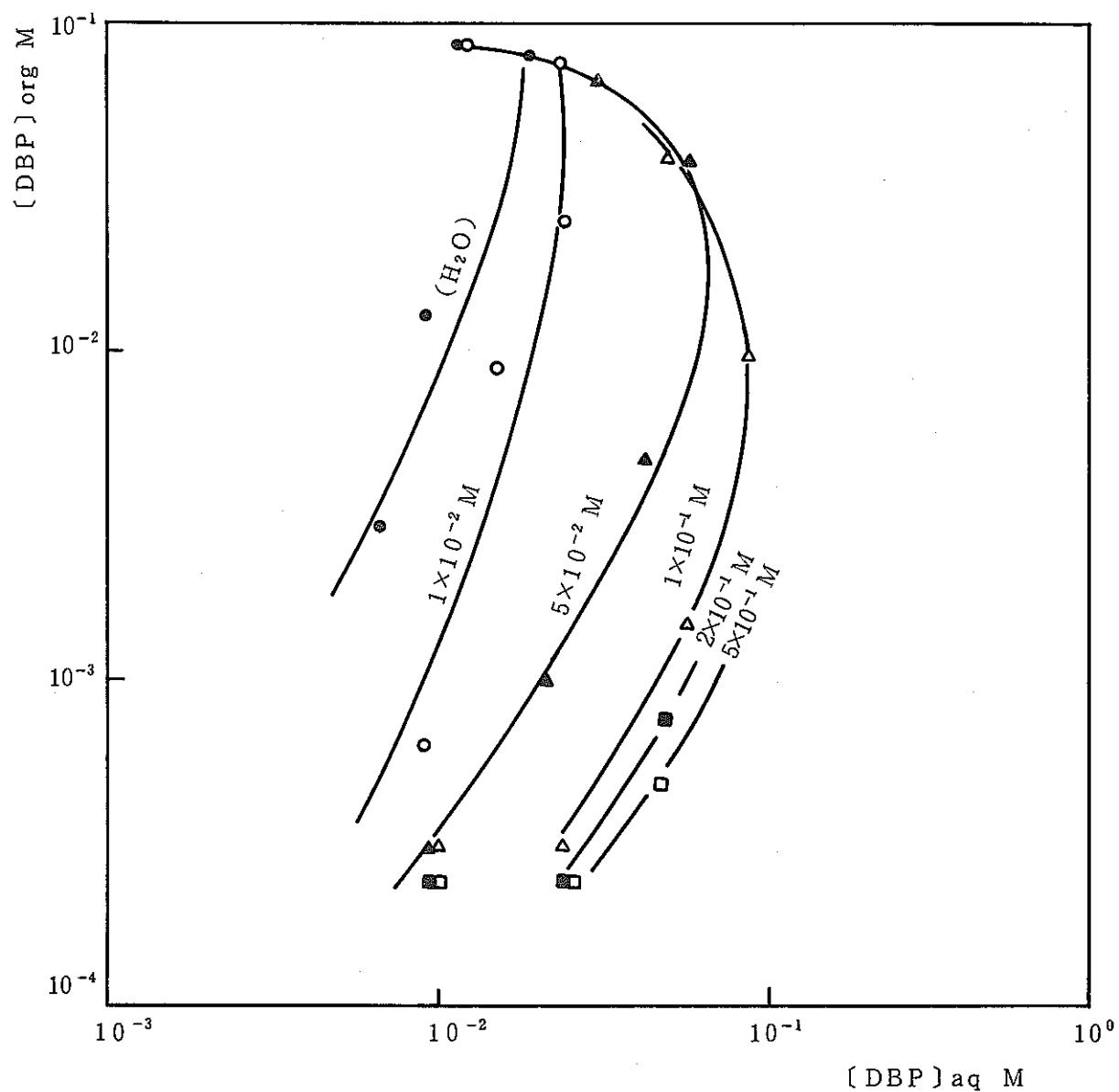
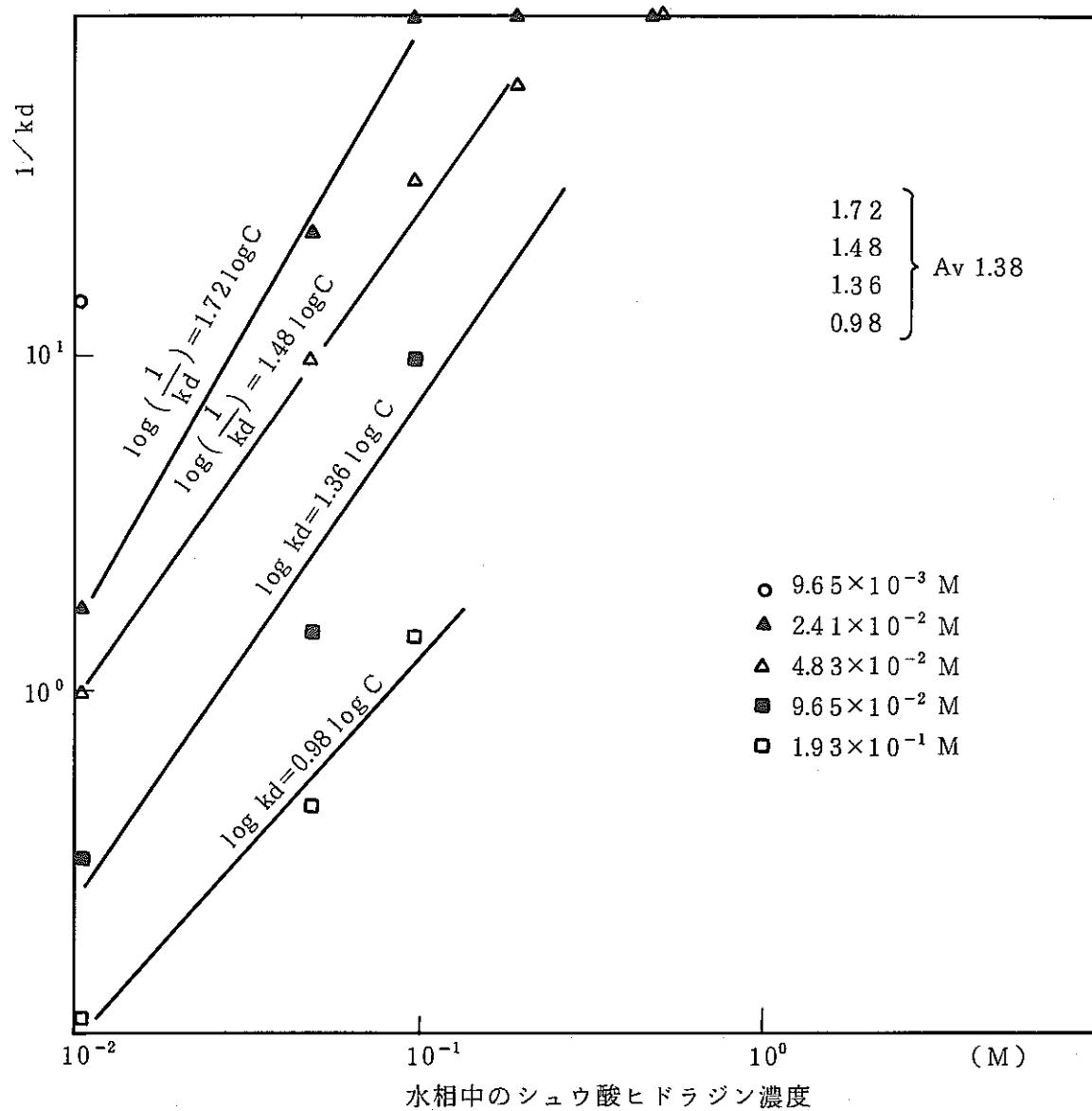


図-5 シュウ酸ヒドラジン-30%TBP系におけるDBPの分配

図-6 水相中のシュウ酸ヒドラジン濃度に対するDBPの $1/K_d$ の関係

$$\frac{1}{K_d} = K [(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4] [\text{N}_2\text{H}_5\text{HC}_2\text{O}_4]^{-1}$$

$$\log \left(\frac{1}{K_d} \right) = n \log [(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4] + C$$

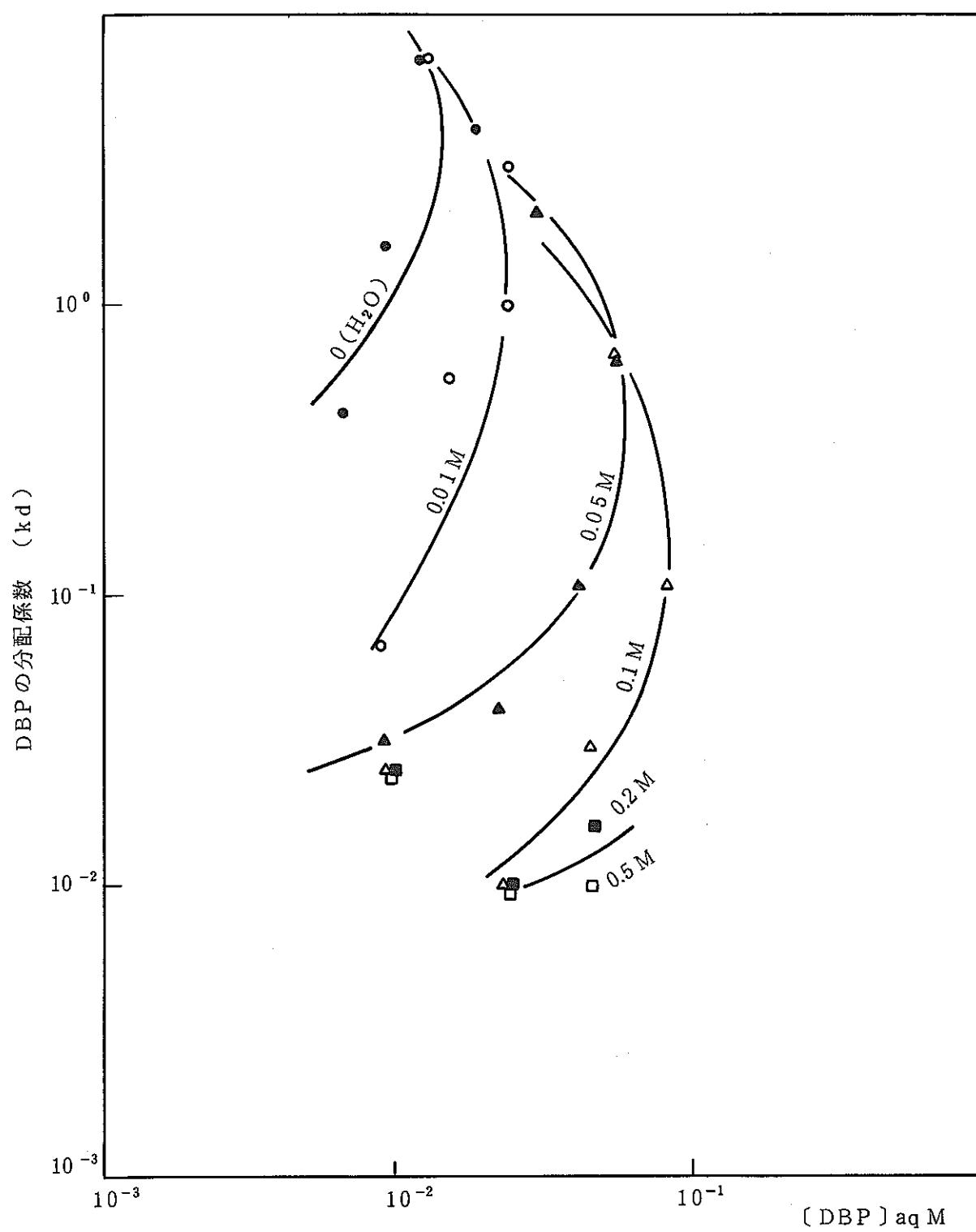


図-7 水相中のDBP濃度とDBP分配係数の関係

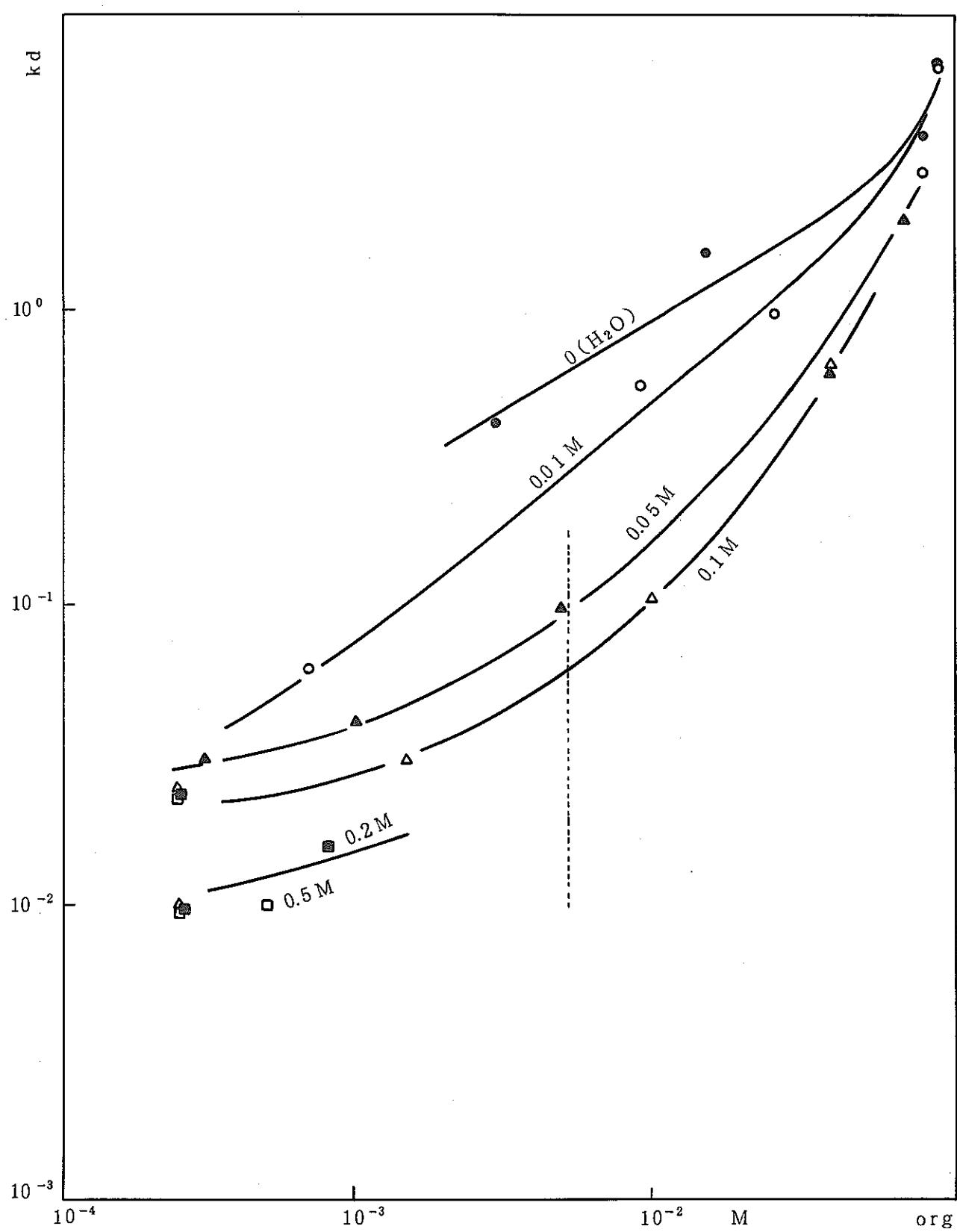


図-8 平衡時における有機相中DBP濃度に対するDBPの分配係数

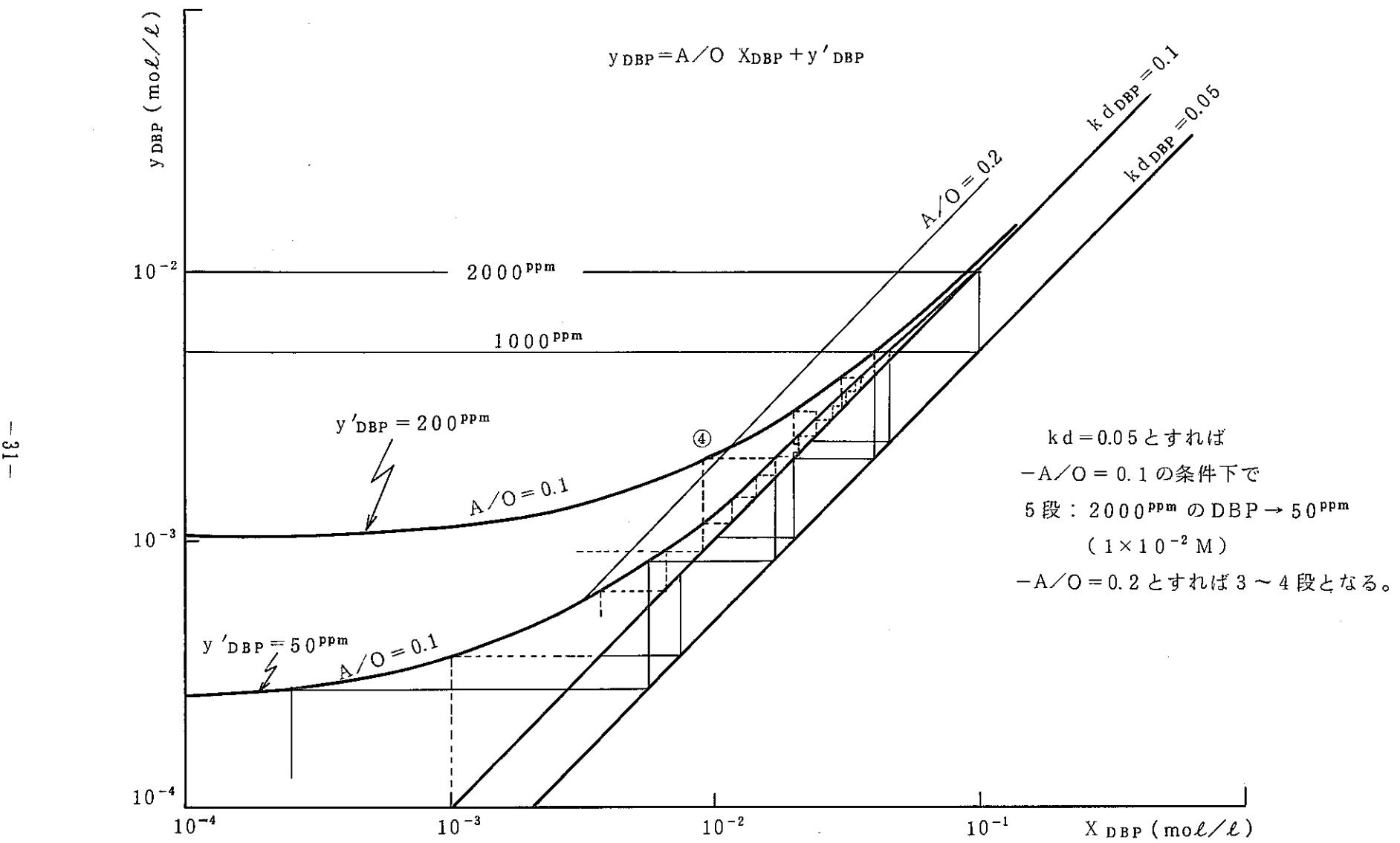
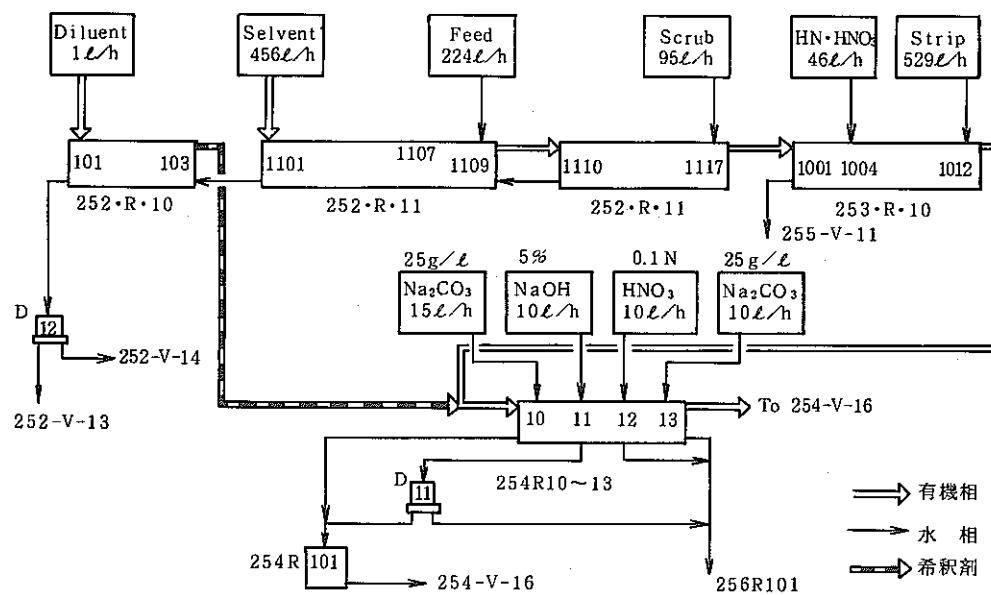
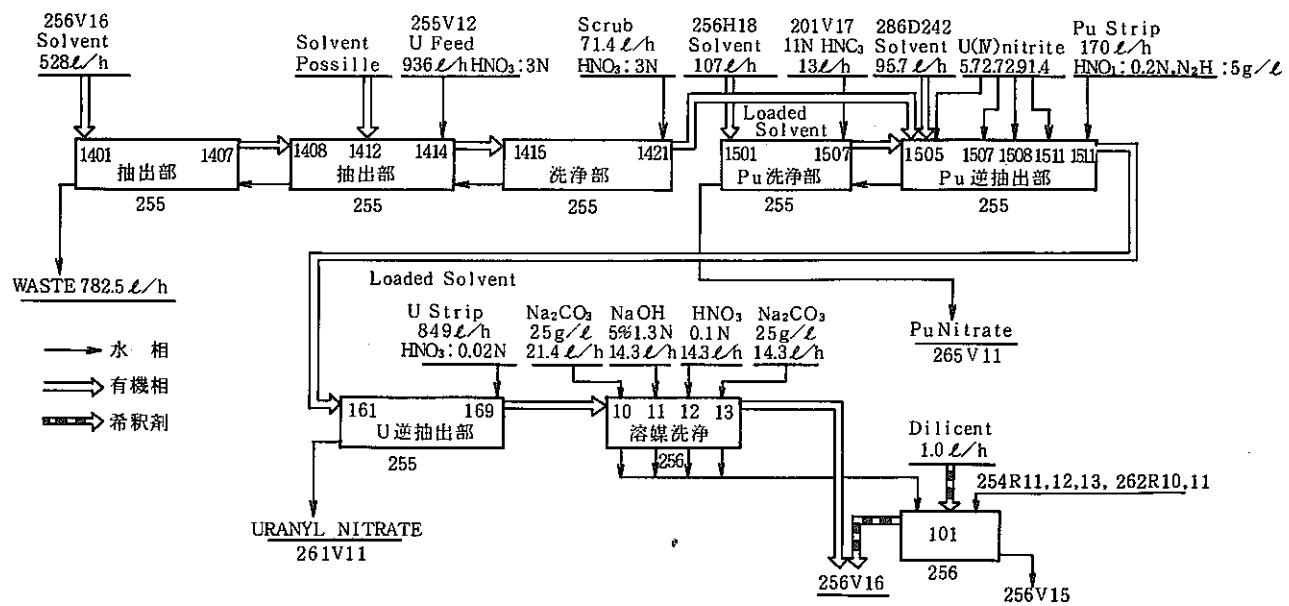


図-9 溶媒洗浄工程のフローシート条件検討



分離第1サイクル工程概略図 (1 t U/day)



分離第2サイクル工程概略図 (1 t U/day)

図-10 東海再処理工場フローシート

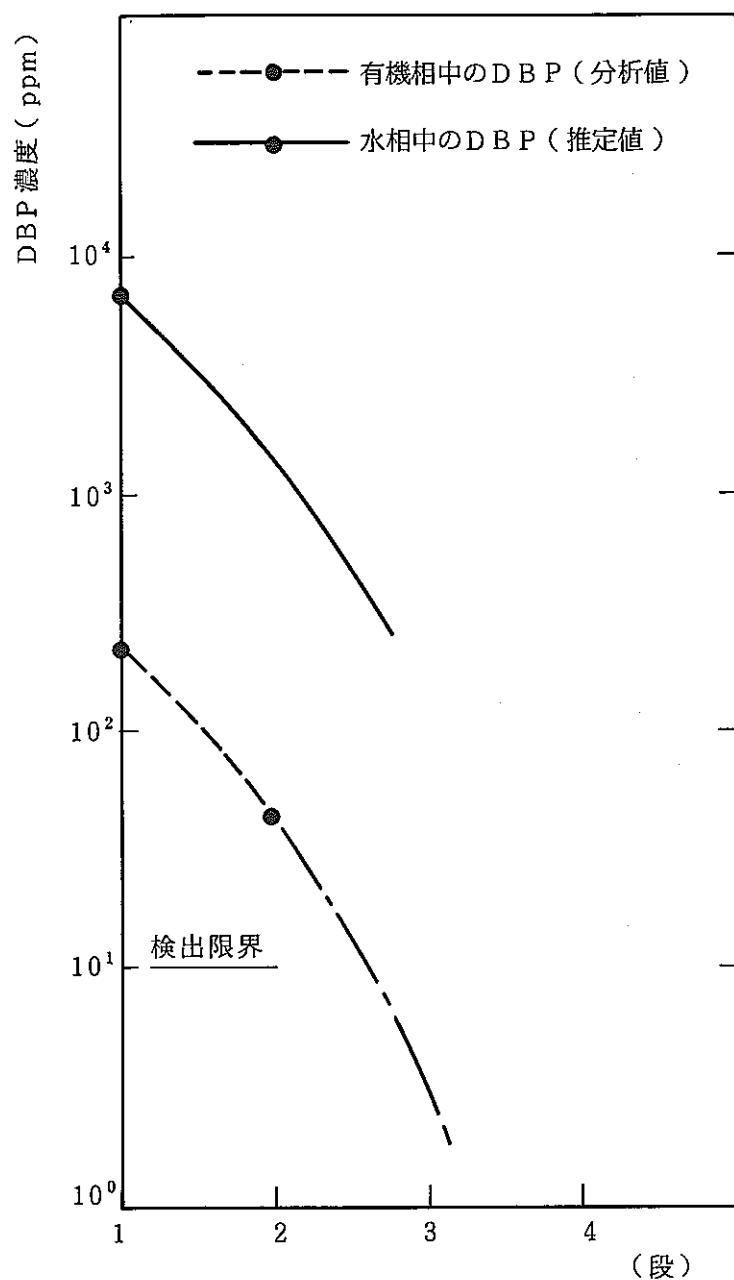


図-11 遠心抽出器による溶媒洗浄試験 (Run 1)
DBP濃度プロファイル

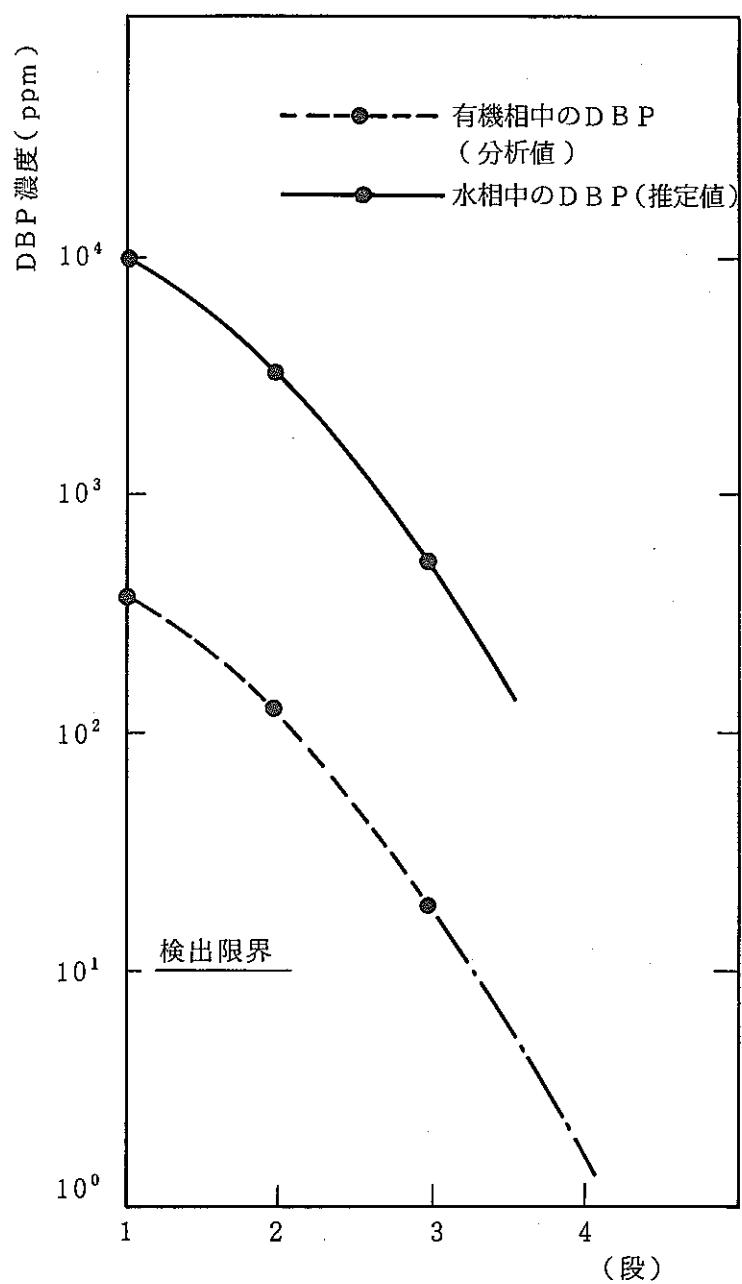


図-12 遠心抽出器による溶媒洗浄試験 (Run 2)
DBP濃度プロファイル

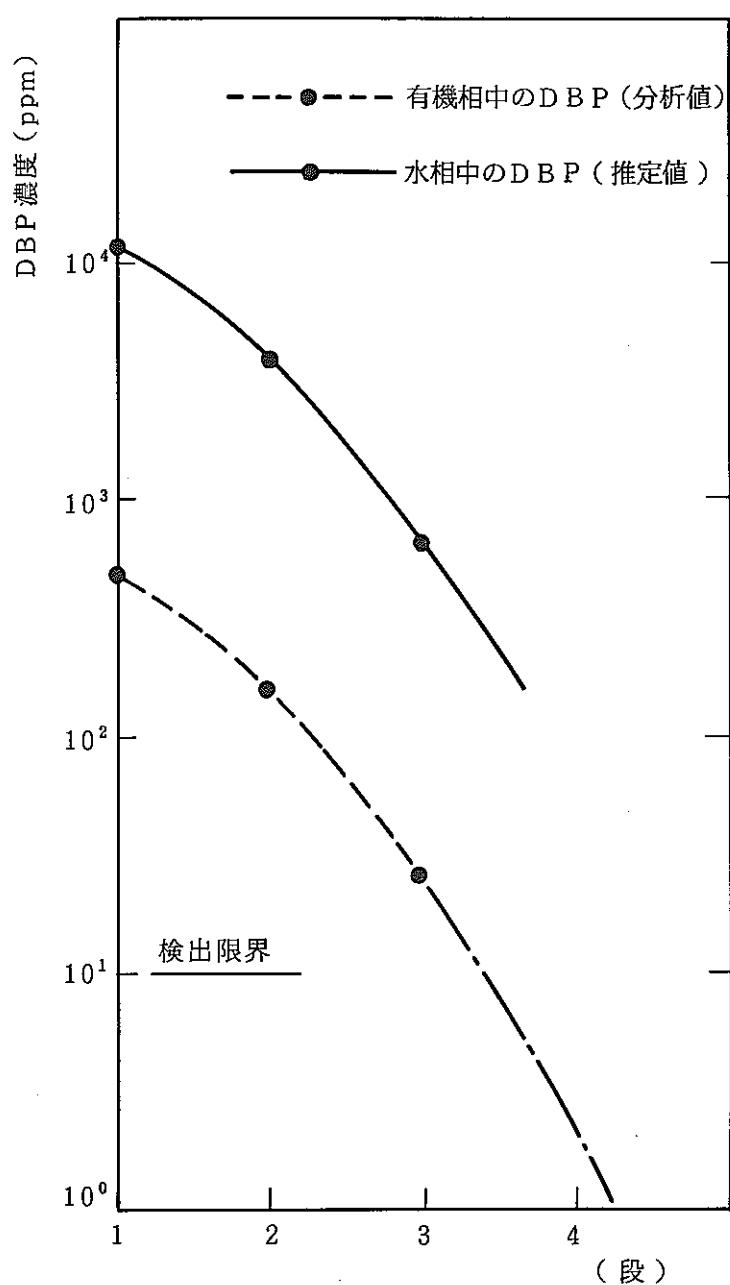


図-13 遠心抽出器による溶媒洗浄試験 (Run 3)
DBP濃度プロファイル

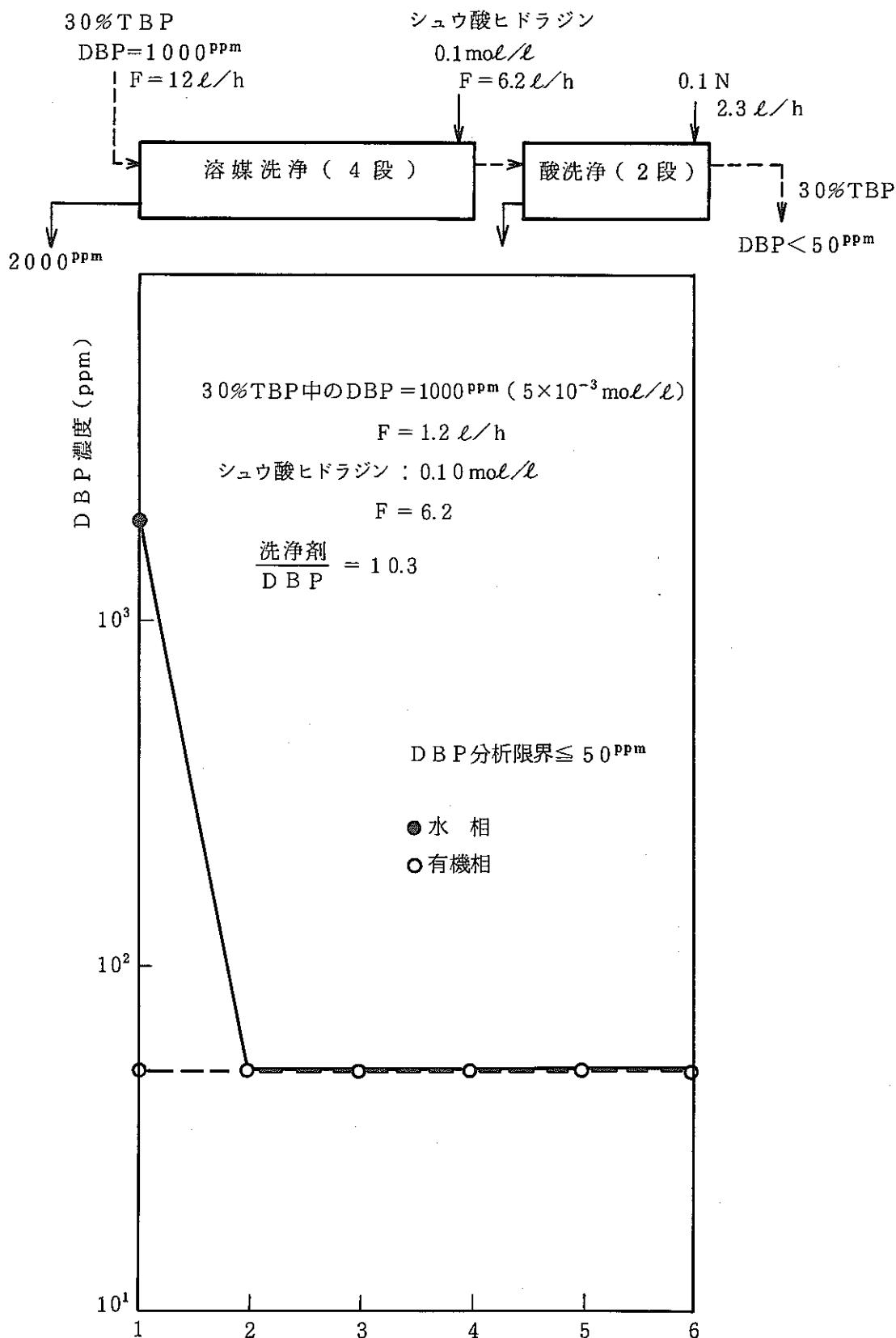


図-14 遠心抽出器による溶媒洗浄試験 (Run 4)
DBP濃度プロフィル

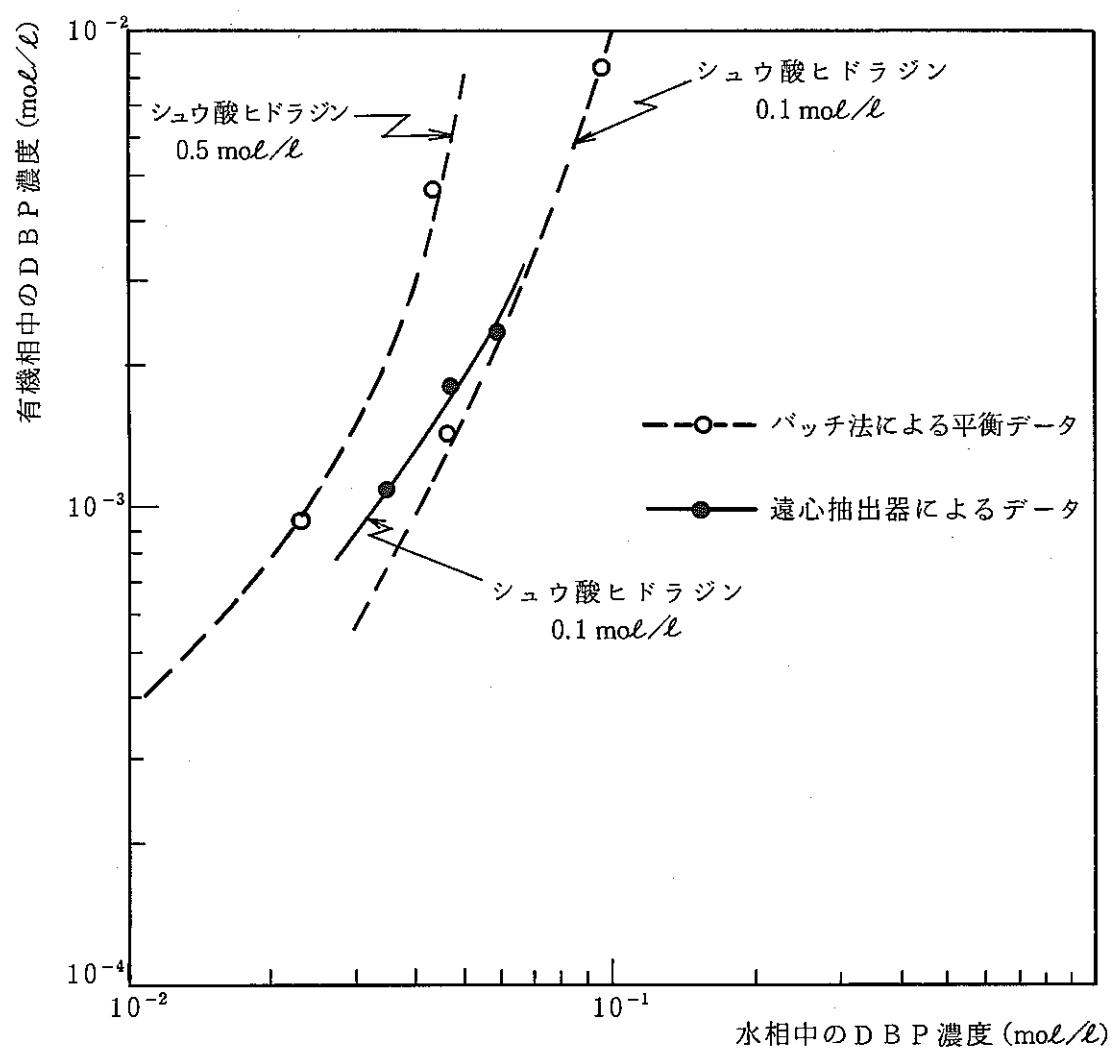


図-15 バッチ抽出法と遠心抽出器による分配データの比較

表-1 Highly Active Solvent Washing Techniques used in Purex-type Processes²⁾

Plant	Highly Active Solvent Wash Procedure				
	1	2	3	4	5
Eurochemic Belgium	Filtration	0.25M Na ₂ CO ₃ in mixer-settlers	Filtration		
Marcoule France	0.5M Na ₂ CO ₃ in last mixer or backwash contactor	Filtration through 10–20 μ sintered stainless steel	0.5M Na ₂ CO ₃ in packed column (60 °C)	1M HNO ₃ in packed column (25 °C)	Filtration through 8 μ sintered stainless steel
La Hague France	Na ₂ CO ₃ (70 °C)	NaOH	Na ₂ CO ₃	Filtration	1M HNO ₃ in mixer- settler
Windscale U.K.	0.01M HNO ₃ in 4 stage mixer-settler (25 °C)	0.1M Na ₂ CO ₃ in Holley-Mott contactor (60 °C)	0.1M NaOH in 4- stage mixer-settler (60 °C)	0.01M HNO ₃ in 2- stage mixer-settler (25 °C)	
Hanford U.S.	0.23M Na ₂ CO ₃ +0.05M KMnO in a special contractor (50 °C)	0.32M HNO ₃ in a pulsed column (50 °C)	0.24M Na ₂ CO ₃ in a turbo-mix contractor (40 °C)		
Savannah River U.S.	0.24M Na ₂ CO ₃ in a turbo mix contractor (55 °C)	Dilute acid in a turbo mix contractor (25 °C)	0.38M NaOH in a turbo mix- contractor (55 °C)	Filtration through a bed of fibreglass	
N.P.S. U.S.	0.2M Na ₂ CO ₃ in a column	0.2M Na ₂ CO ₃ in a 2- stage mixer-settler	0.01M HNO ₃ in a column		

表-2 HDBP and H MBP content of the organic phases after⁵⁾
treatment with various alkaline wash solutions.
(ミキサセトラー-3段)

Sample	Starting Concentration		Extractant	Concentration (ppm) after							
	HDBP (ppm)	H ₂ MBP (ppm)		1st Extraction	HD	H ₂	2nd Extraction	HD	H ₂	3rd Extraction	HD
P1	920	430	(NH ₄) ₂ CO ₃	<10	<20	-	-	-	-	-	-
			Na ₂ CO ₃	<10	<20	-	-	-	-	-	-
			NH ₄ OH	520	72	<10	<20	-	-	-	-
			NaOH	590	101	<10	<20	-	-	-	-
P2	4500	3430	(NH ₄) ₂ CO ₃	<10	<20	-	-	-	-	-	-
			Na ₂ CO ₃	<10	<20	-	-	-	-	-	-
			NH ₄ OH	2950	638	48	<20	<10	<20	-	-
			NaOH	3885	961	<10	<20	-	-	-	-

表-3 Evaporation residues of the aqueous phases⁶⁾

Extractant	Residue at	
	200°C (%)	400°C (%)
(NH ₄) ₂ CO ₃	10	8
NaCO ₃	135	115

表-4 Overall removals^{a)}

Scrub solution	Percent removed		
	Uranium	Zirconium	DBP
Sodium carbonate/tartrate	99.99	>99.8	99.5
Hydrazine/oxalic acid ^a		93.5	99.6
Hydroxylamine/tartric acid	96.8	92.7	94.5
Hydroxylamine/citric acid ^a	99.9	98.9	99.3
LiOH/sucrose	98.6	81.8	98.2

^aPrecipitate in feed.表-5 Fraction of filterable zirconium in product^{a)}

System	Zirconium removed by filtering	
	(%)	(μ g/m ℓ)
Sodium carbonate/tartrate	>95.4	0.37
Hydrazine/oxalic acid		
Hydroxylamine/tartaric acid	4.9	0.04
Hydroxylamine/citric acid ^a	80.9	0.076
LiOH/sucrose	10.5	0.4

^aSecond scrubber used sodium carbonate/tartrate.

表 6-1 溶媒の1次処理法に関する比較検討

プロセス	内 容	特 徴	問 題 点 そ の 他
炭酸ソーダ洗浄	0.1~0.5M Na ₂ CO ₃ 洗浄による洗浄	i) コストが低い ii) DBP, MBPの除去が可能 iii) 水溶液が化学的に安定	i) 多量の硝酸ソーダを含む廃棄物が発生 (ウラン1ton当たり100~150kg) ii) 相分離が遅くエマルジョンや界面クラッドを生成することがある。
炭酸ヒドラジン洗浄	N ₂ H ₄ ・H ₂ O/(N ₂ H ₅) ₂ CO ₃ 水溶液による洗浄	i) 洗浄効果は炭酸ソーダ洗浄と同等 ii) 洗浄廃液中のヒドラジンは電気分解によりN ₂ , N ₂ O, CO ₂ へガス化し廃液をSalt-free化 iii) 基本的な機器構成は炭酸ソーダ洗浄と同じであるが洗浄廃液中のヒドラジン酸化分解装置が必要	i) 炭酸ヒドラジンの安定性が悪いため液調整及び貯留が難しい。 (25℃では1日で分解する) ii) エマルジョン, 界面クラッド生成及び相分離性に難がある。 iii) 毒性がある(特に発癌性がある)ことまた揮発性であることなどから取扱いに注意を要する。 iv) アジ化水素(爆発性)蓄積の可能性がある。
シュウ酸ヒドラジン洗浄	N ₂ H ₄ ・H ₂ O/(N ₂ H ₅) ₂ (COOH) ₂ 水溶液による洗浄	i) 洗浄効果は、炭酸ソーダと同等 ii) 炭酸ヒドラジンに比べて安定(25~40℃で3Week以上安定) iii) 炭酸ヒドラジンに比べて析出物生成, ガス発生, 界面クラッド生成, 相分離不良の問題が低減または解消 iv) 洗浄廃液は各種の酸化方法で分解しSalt-free化	炭酸ヒドラジン法(iii)(iv)と同じ
炭酸アンモニウム洗浄	Na ₂ CO ₃ の代りに(NH ₄) ₂ CO ₃ を使用	i) 洗浄効果は炭酸ソーダと同等 ii) 洗浄廃液を加熱すると約60℃で(NH ₄) ₂ CO ₃ はNH ₃ とCO ₂ に分解し, 廃棄物量は炭酸ソーダ洗浄と約1/10 iii) 機器構成は炭酸ソーダ洗浄と同じ	i) 脱ガス処理前に液を中和するとNH ₄ NO ₃ が生成し分解が若干面倒 ii) 廃ガスの処理方法の検討の必要性もあり

表 6-2 溶媒の1次処理法に関する比較検討

プロセス	内 容	特 徴	問 題 点 そ の 他
炭酸ナトリウム ／酒石酸	0.25NaCO ₃ 0.02M 酒石酸ナトリウム 水溶液による洗浄	洗浄効果は、炭酸ソーダと同様、酒石酸の錯形成能力のため、炭酸ソーダに比べて析出物生成、界面クラッドの生成および相分離不良の問題が低減または解消する	i) 炭酸ソーダ法と同様硝酸ソーダを含む廃棄物が発生 ii) 0.001M程度のNaCO ₃ ／酒石酸のエントレがおこる
ヒドロキシルアミン／酒石酸	0.14M フリーヒドロキシルアミン 0.17M ヒドロキシルアミン酒石酸塩 pH 6	洗浄効果はNaCO ₃ ／酒石酸に比べて若干落ちる。酒石酸はヒドロキシルアミンの安定剤としても働く。Zrの溶解性はNaCO ₃ ／酒石酸より高いため、界面クラッド生成、相分離不良の問題が低減または解消する。 ヒドロキシルアミンの使用によりSalt-free化でき廃棄物の減少が可能	コストが若干高め
ヒドロキシルアミン／クエン酸	0.05M ヒドロキシルアミンクエン酸塩pH6.1 水溶液を用いる洗浄法	洗浄効果はヒドロキシルアミン／酒石酸とほぼ同様。しかし没渾の生成がおこる。	i) ウランの洗浄率が若干悪い。Zrの回収率はヒドロキシルアミン／酒石酸法と同様
水酸化リチウム ／スクロース	0.5M LiOH 200g スクロース/l 水溶液を用いる洗浄法	塩基性溶液で陰イオンの溶解性が高いため、界面クラッドが生成しない	他の方法に比較し全体的に洗浄効果は十分ではない

表 6-3 溶媒の1次処理に関するまとめ

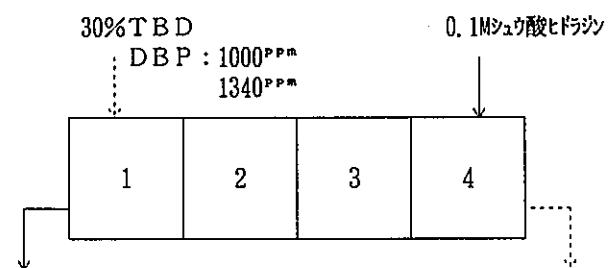
プロセス	効 果	実 績	廃 著 物	安 全 性	そ の 他	総合順位
炭酸ナトリウム洗浄法	3 DBP, MBP除去可能相分離、界面クラッドの発生することがある	1 実規模で使用。ほぼすべての再処理工場で使用されている	7 ウラン1トンあたり硝酸ナトリウム100~150kg発生	1 水溶液が化学的安定	運転コスト低	1
炭酸ヒドラジン洗浄法	4 炭酸ナトリウムとほぼ同様か若干おとる	2 実液ベンチスケールミキサーセトラー(3段)	1 Salt free化	6 振発性、毒性あり水溶液化学的に不安定アジ化水素(爆発性)蓄積の可能性あり		3
シュウ酸ヒドラジン洗浄法	1 炭酸ナトリウム法とほぼ同様、相分離性、界面クラッドの問題低減	2 実液ベンチスケールミキサーセトラー(3段)	1 Salt free化	6 炭酸ヒドラジン法より水溶液は安定。他は同じ		2
炭酸アンモニウム洗浄法	4 炭酸ナトリウム法と同様	4 コールドベンチスケールミキサーセトラー(3段)	5 炭酸ナトリウム法の10分1	6 硝酸アンモニウム生成するため分解時に問題あり		3
炭酸ナトリウム/酒石酸洗浄法	1 炭酸ナトリウム法と同様。界面クラッド相分離性が低減	4 ベンチスケールミキサーセトラー(3段)	7 炭酸ナトリウム法と同様	2 水溶液化学的に安定		3
ヒドロキシルアミン/酒石酸洗浄法	4 炭酸ナトリウム法より若干落ちる。界面クラッド、相分離性の問題低減	4 ベンチスケールミキサーセトラー(3段)	1 Salt free化	4		2
ヒドロキシルアミン/クエン酸洗浄法	7 炭酸ナトリウム法より若干落ちる。U, Zrの沈澱が発生する。	4 ベンチスケールミキサーセトラー(3段)	1 Salt free化	4		4
水酸化リチウム/スクロール洗浄法	8 他方法に比較し洗净力はおとる。Zr錯体の溶解性高い	4 ベンチスケールミキサーセトラー(3段)	6	3		5

表-7 30%TBP-シュウ酸ヒドラジン系におけるDBPの分配

A/O=1
10分間振とう

シル酸ヒドラジン 濃度	DBP濃度 (M)			DBP濃度 (M)			DBP濃度 (M)			DBP濃度 (M)			DBP濃度 (M)		
	初濃度: 9.65×10^{-3} M			初濃度: 2.41×10^{-2} M			初濃度: 4.83×10^{-2} M			初濃度: 9.65×10^{-2} M			初濃度: 1.93×10^{-1} M		
	($\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (M)	Org	Ag	Kd	Org	Ag	Kd	Org	Ag	Kd	Org	Ag	Kd	Org	Ag
0 (H ₂ O)	2.90×10^{-3}	6.75×10^{-3}	4.3×10^{-1}	1.48×10^{-2}	9.27×10^{-3}	1.6	—	—	—	7.7 $\times 10^{-2}$	1.93×10^{-2}	4.0	8.44×10^{-2}	1.21×10^{-2}	7.0
1×10^{-2}	6.14×10^{-4}	9.04×10^{-3}	6.8×10^{-2}	8.65×10^{-3}	1.54×10^{-2}	5.6×10^{-1}	2.42×10^{-2}	2.42×10^{-2}	1.0	7.24×10^{-2}	2.41×10^{-2}	3.0	8.44×10^{-2}	1.21×10^{-2}	7.0
5×10^{-2}	3×10^{-4}	9.35×10^{-3}	3.2×10^{-2}	9.7×10^{-4}	2.31×10^{-2}	4.2×10^{-2}	4.79×10^{-3}	4.35×10^{-2}	1.1×10^{-1}	3.76×10^{-2}	5.88×10^{-2}	6.4×10^{-1}	6.54×10^{-2}	3.11×10^{-2}	2.1
1×10^{-1}	$<2.4 \times 10^{-4}$	9.65×10^{-3}	$<2.5 \times 10^{-2}$	$<2.4 \times 10^{-4}$	2.39×10^{-2}	$<1 \times 10^{-2}$	1.45×10^{-3}	4.68×10^{-2}	3.1×10^{-2}	9.56×10^{-3}	8.69×10^{-1}	1.1×10^{-1}	3.87×10^{-2}	5.78×10^{-2}	6.7×10^{-1}
2×10^{-1}	$<2.4 \times 10^{-4}$	9.65×10^{-3}	$<2.5 \times 10^{-2}$	$<2.4 \times 10^{-4}$	2.39×10^{-2}	$<1 \times 10^{-2}$	7.6×10^{-4}	4.75×10^{-2}	1.6×10^{-2}	—	—	—	—	—	—
5×10^{-1}	$<2.4 \times 10^{-4}$	9.65×10^{-3}	$<2.5 \times 10^{-2}$	$<2.4 \times 10^{-4}$	2.39×10^{-2}	$<1 \times 10^{-2}$	4.8×10^{-4}	4.78×10^{-2}	1.0×10^{-2}	—	—	—	—	—	—

表-12 遠心抽出器による溶媒洗浄試験結果



Run No.	30% TBP 供給流量 (ℓ/hr)	0.1M シュウ酸 ヒドロジン 供給流量 (ℓ/hr)	流量比 A/O	分析値 [DBP濃度: ppm (mo ℓ / ℓ)]										シュウ酸ヒドロジン PH		
				供給液 (mo ℓ / ℓ)	1 段		2 段		3 段		4 段		供給前	出口		
					有機相	水相	有機相	水相	有機相	水相	有機相	水相				
1	30	5.9	0.2	1340 (0.0067)	230 (1.1×10 ⁻³)	*6780 (0.034)	40 (2.2×10 ⁻⁴)	*1310 (6.6×10 ⁻³)	<10 (<5.5×10 ⁻⁵)	—	<10 (<5.5×10 ⁻⁵)	—	—	6.4	3.7	—
2	30	4.1	0.14	1340 (0.0067)	360 (1.8×10 ⁻³)	*9770 (4.88×10 ⁻²)	120 (6.4×10 ⁻⁴)	*3300 (1.65×10 ⁻²)	20 (1×10 ⁻⁴)	*500 (2.5×10 ⁻³)	<10 (<5.5×10 ⁻⁵)	—	—	6.4	3.7	—
3	30	3.1	0.10	1340 (0.0067)	480 (2.38×10 ⁻³)	*11780 (0.059)	160 (7.7×10 ⁻⁴)	*3830 (0.019)	30 (1.5×10 ⁻⁴)	*660 (3.3×10 ⁻³)	<10 (<5.5×10 ⁻⁵)	—	—	6.4	3.7	—
4	12	6.2	0.5	1000 (5×10 ⁻³)	<50 (<2.5×10 ⁻⁴)	*2000 (1×10 ⁻²)	<50 (<2.5×10 ⁻⁴)	*<50 (<2.5×10 ⁻⁴)	<50 (<2.5×10 ⁻⁴)	*<50 (<2.5×10 ⁻⁴)	—	—	—	—	—	—

*水相中のDBP濃度は推定値