

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4381602号
(P4381602)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl. F I
G 2 1 C 19/46 (2006.01) G 2 1 C 19/46 H

請求項の数 21 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2000-526928 (P2000-526928)	(73) 特許権者	590000514
(86) (22) 出願日	平成10年12月28日 (1998.12.28)		コミツサリア タ レネルジー アトミー
(65) 公表番号	特表2002-500370 (P2002-500370A)		ク
(43) 公表日	平成14年1月8日 (2002.1.8)		フランス・75015・パリ・パティマン
(86) 国際出願番号	PCT/FR1998/002893		・”ル・ポナン・デー”・リュ・ルブラン
(87) 国際公開番号	W01999/034369		・25
(87) 国際公開日	平成11年7月8日 (1999.7.8)	(73) 特許権者	500033494
審査請求日	平成17年10月24日 (2005.10.24)		コンパニー ジェネラル デ マチエール
(31) 優先権主張番号	97/16622		ヌクレイル
(32) 優先日	平成9年12月29日 (1997.12.29)		フランス国 エフ - 78140 ペリ
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100066692
			弁理士 浅村 皓

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 濃硝酸溶液中の1つまたはそれ以上の抗亜硝酸剤により還元型で安定化された1つまたはそれ以上のアクチニドの酸化方法と装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

濃硝酸溶液中に存在する、1つまたはそれ以上の抗亜硝酸剤により安定化された、1つまたはそれ以上のアクチニドの酸化方法であって、

エレクトロライザーの少なくとも1つのアノード区画においてアクチニド硝酸溶液を電気分解に供することによって、この溶液の少なくとも一部の抗亜硝酸剤を選択的に酸化して、第1の溶液を得る工程、

該エレクトロライザーの少なくとも1つのカソード区画において濃硝酸溶液を電気分解に供することによって、この溶液中で亜硝酸を生成させて、第2の溶液を得る工程、および

該第1と該第2の溶液をミキサーにより混合する工程

(ここで、各アノード区画は、セパレーターを用いて各対応するカソード区画から分離されている)とを含んでなる、上記方法。

【請求項2】

アクチニド硝酸溶液および硝酸溶液を連続的にそれぞれアノードおよびカソード区画に供給し、アノードおよびカソード区画からそれぞれ第1および第2の溶液を連続的に取り出し、これらを連続的に混合することにより、アクチニド硝酸溶液の電気分解、濃硝酸溶液の電気分解、および第1と第2の溶液の混合は連続的に行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

アノード区画における少なくとも一部の抗亜硝酸剤の選択的電気分解は、その区画の少なくとも1つの電極での析出の生成を起こすため、この電気分解は、それぞれ電位 E_1 で時間 t_1 の第1の電気分解工程、および電位 E_2 で時間 t_2 の第2の電気分解工程を含む（ここで、電位 E_1 は、抗亜硝酸剤を選択的に酸化するように選択され、そして電位 E_2 は、電極への析出を排除するように選択され、そして t_1 は、 t_2 より大きいかまたはこれに等しい）継続的周期により行われる、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

E_1 は、参照飽和カロメル電極に対して、0 ~ 2 V の範囲の区間で選択される値を有し、そして E_2 は 0 ~ - 2 V の範囲の区間で選択される値を有する、請求項3に記載の方法。

10

【請求項5】

t_1 は 20 ~ 1200 秒であり、そして t_2 は 5 ~ 180 秒である、請求項3または4に記載の方法。

【請求項6】

少なくとも一部の抗亜硝酸剤の選択的電気分解は、その区画の少なくとも1つの電極への析出の生成を誘導するため、それぞれが、電流密度 J_1 で時間 T_1 の第1の電気分解工程、および電流密度 J_2 で時間 T_2 の第2の電気分解工程を含む（ここで、電流密度 J_1 は、抗亜硝酸剤を選択的に酸化するように選択され、そして電流密度 J_2 は、 $-J_1$ に等しく、そして T_1 は、 T_2 より大きいかまたはこれに等しい）継続的周期により、電気分解が行われる、請求項1または2に記載の方法。

20

【請求項7】

T_1 は、20 ~ 1200 秒の範囲の区間で選択される値を有し、そして T_2 は、5 ~ 180 秒の範囲の区間で選択される値を有する、請求項6に記載の方法。

【請求項8】

電流密度 J_C1 は、時間 T_1 の間カソードに印加され、そして電流密度 J_C2 は、時間 T_2 の間カソードに印加される（ここで、 $J_C1 = -J_1$ であり、そして $J_C2 = -J_2$ である）、請求項6または7に記載の方法。

【請求項9】

J_1 は、1 ~ 1000 mA / cm² の範囲の区間で選択される値を有する、請求項6、7または8のいずれか1項に記載の方法。

30

【請求項10】

第2の溶液の1つの画分は、カソード区画において電気分解すべき濃硝酸溶液中に再注入される、上記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項11】

抗亜硝酸剤は、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、尿素、これらの化合物の誘導體またはこれらの化合物（誘導體であろうとなかろうと）の混合物を含む群から選択される、上記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項12】

アクチニドは、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムまたはこれらの元素の混合物を含む群から選択される、上記請求項のいずれか1項に記載の方法。

40

【請求項13】

アノードおよびカソード区画の電極は、白金、白金/イリジウム合金、または白金/ロジウム合金を含む群から選択される金属からなる、上記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

セパレーターは、焼結ガラス、多孔性セラミックス、焼結アルミナからなる群から選択される鉱物、又はナフィオン（NAFION 登録商標）或いはポリウレタンの有機物から構成されている、上記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項15】

アノード区画における抗亜硝酸剤の酸化およびカソード区画における硝酸の酸化は、気

50

体生成物を生成させるため、エレクトロライザーは、これらの気体生成物を該エレクトロライザーから排出するために換気される、上記請求項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

カソード区画から排出される気体は、カソード区画の硝酸溶液中に、または第1と第2の溶液の混合物中に再注入されて、亜硝酸の生成を触媒する、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

濃硝酸溶液中の1つまたはそれ以上の抗亜硝酸剤により還元型で安定化された少なくとも1つのアクチニドの酸化のための装置であって、

少なくとも1つのアノード区画と少なくとも1つのカソード区画を含んでなるエレクトロライザー（ここで各アノード区画は、セパレーターにより、各対応するカソード区画から分離されている）を含み、該装置はまた、エレクトロライザーの各アノード区画に、安定化されたアクチニド濃硝酸溶液を供給するための手段、エレクトロライザーの各カソード区画に濃硝酸溶液を連続的にまたは非連続的に供給するための手段、これらの区画のそれぞれから該溶液を取り出すための手段、および取り出した該溶液を混合するための少なくとも1つの混合手段、を含んでなる、上記装置。

10

【請求項18】

カソード区画から取り出した溶液の1つの画分をカソード区画に再注入するための手段をさらに含んでなる、請求項17に記載の装置。

【請求項19】

電気分解の間にエレクトロライザーのアノードおよびカソード区画において生成される気体を換気するための手段をさらに含んでなる、請求項18に記載の装置。

20

【請求項20】

換気された気体をカソード区画から回収し、かつこれをミキサーに運ぶための手段をさらに含んでなる、請求項19に記載の装置。

【請求項21】

セパレーターは、単に電流の輸送のみを可能にする、鉍物または有機物からなる、請求項17～20のいずれか1項に記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

（発明の技術分野）

本発明は、濃硝酸溶液中の、1つまたはそれ以上の抗亜硝酸剤により、低い酸化の程度で、すなわち還元型で安定化された、1つまたはそれ以上のアクチニド（アクチノイド）の酸化のための方法に関する。

30

【0002】

本発明はまた、この方法の応用のための装置に関する。

【0003】

PUREX方法のような一部の放射線照射核燃料の再処理抽出方法では、放射線照射核燃料は濃硝酸に溶解され、これらの放射線照射核燃料の溶解溶液を生成する。これらの溶液は、プルトニウム、ネプツニウムおよびウランのようなアクチニドを含む。

40

【0004】

これらのアクチニドは、再処理方法のある工程の間、これらを精製するために抗亜硝酸剤によりその還元型で安定化される。

【0005】

実際、濃硝酸溶液は、アクチニドを迅速に酸化する亜硝酸を含む。抗亜硝酸剤の目的は、濃硝酸媒体中に発生しやすい微量の亜硝酸と迅速に反応すること、または少なくともその濃度を制限することである。これらの抗亜硝酸剤は一般に、ヒドラジン、ヒドロキシルアミンまたは尿素誘導体のような、窒素化構造を有する。

【0006】

PUREX方法ではアクチニドは、アクチニドをその酸化の程度に応じて選択的に固定す

50

る（特に、酸化の程度が高いアクチニドを選択的に固定する）性質を有するリン酸トリブチル（TBP）のような抽出溶媒を使用して、濃硝酸溶液から抽出される。

【0007】

これらのアクチニド溶液の酸性度の調整によって、これらのアクチニドのTBPによる抽出または脱抽出を最適化することができる。

【0008】

従って、初めに濃硝酸溶液中の抗亜硝酸剤により安定化されたアクチニドを、TBPを使用して抽出するためには、抗亜硝酸剤を取り出し、アクチニドを酸化し、そしてこれらの溶液の酸性度を調整することが必要である。

【0009】

（関連技術の現状）

放射線照射燃料処理において行われるアクチニドの精製は特に、アクチニドに対する親和性（それらの酸化の程度に応じて変化する）を有する抽出溶媒の適切な使用により実施することができる。リン酸トリブチル（TBP）は、そのような溶媒の代表である。

【0010】

ある酸化の程度から別の酸化の程度にアクチニドを変化させることは、鉱物または有機物を使用する酸化還元反応によって行うことができる。

【0011】

従来は、濃硝酸溶液中の安定化アクチニドの酸化は、硝酸に吸着して亜硝酸の生成を起こす酸化窒素（NOX）を使用して行われている。この亜硝酸が、この溶液中のアクチニドと抗亜硝酸剤の酸化を可能にする。

【0012】

NOXは特に、濃硝酸と亜硝酸ナトリウムとの間の反応によって得られる。放射線照射燃料再処理方法からの放射性または非放射性流出液の量（特に硝酸塩の量）を制限するために、使用される硝酸を再循環し、こうしてこの方法の操作のための硝酸の流入を制限することが可能である。

【0013】

NOX生成のために亜硝酸ナトリウムを添加すると、硝酸中の塩類負荷が増大して、硝酸の再循環が困難になる。

【0014】

（発明の開示）

本発明の真の目的は、濃硝酸溶液中に存在する、1つまたはそれ以上の抗亜硝酸剤により安定化された1つまたはそれ以上のアクチニドの酸化方法、およびこの硝酸溶液のpHの調整方法を提供することである。

【0015】

本発明の方法は、エレクトロライザーの少なくとも1つのアノード区画においてアクチニド硝酸溶液を電気分解に供することによって、この溶液の少なくとも一部の抗亜硝酸剤を選択的に酸化して、第1の溶液を得て、該エレクトロライザーの少なくとも1つのカソード区画において濃硝酸溶液を電気分解に供することによって、この溶液中で亜硝酸を生成させて、第2の溶液を得て、および該第1と該第2の溶液を混合する（ここで、各アノード区画は、セパレーターを用いて各対応するカソード区画から分離されている）からなる。

【0016】

セパレーターは、焼結ガラス、多孔質セラミックス、焼結アルミナなどのような鉱物、またはナフィオン（NAFION 登録商標）、ポリスルホンなどのような有機物からなる。好ましくはこれは、電流の輸送だけを可能にするもの、すなわちアノードおよびカソード区画における反応種と接触しないものがよい。

【0017】

抗亜硝酸剤は、ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、尿素、これらの化合物の誘導体またはこれらの化合物（誘導体であろうとなかろうと）の混合物よりなる群から選択することが

10

20

30

40

50

できる。

【0018】

アクチニドは、ウラン、ネプツニウム、プルトニウムまたはこれらの元素の混合物よりなる群から選択することができる。

【0019】

本発明の方法では、酸化された抗亜硝酸剤の割合は、抗亜硝酸剤の20～80mol%、好ましくは40～60mol%でよい。

【0020】

本発明の方法では、アクチニド硝酸溶液および硝酸溶液を連続的にそれぞれアノードおよびカソード区画に供給し、アノードおよびカソード区画からそれぞれ第1および第2の溶液を連続的に取り出し、これらを連続的に混合することにより、アクチニド硝酸溶液の電気分解、濃硝酸溶液の電気分解、および第1と第2の溶液の混合は連続的に行うことができる。

10

【0021】

エレクトロライザーを通る硝酸媒体中で安定化されたアクチニド溶液の流量の例は、1～500リットル/時、好ましくは50～400リットル/時、そしてさらに好ましくは約100リットル/時～約300リットル/時である。

【0022】

エレクトロライザーを通る濃硝酸溶液の流量の例は、1～500リットル/時、好ましくは50～300リットル/時、そしてさらに好ましくは約15リットル/時～約200リットル/時である。

20

【0023】

アノードおよびカソード区画からとられるそれぞれ第1と第2の溶液の混合は、該区画における該溶液を取り出すための手段に接続された、従来の「完全攪拌」型ミキサーにおいて行うことができる。

【0024】

本発明の方法では、アノード区画における抗亜硝酸剤の電気分解は、アノード区画の1つ(いくつか)の電極への析出の生成を起こしうる。

【0025】

従って第1の実施態様では、この電気分解は、それぞれ電位E1で時間t1の第1の電気分解工程、および電位E2で時間t2の第2の電気分解工程を含む(ここで、電位E1は、抗亜硝酸剤を選択的に酸化するように選択され、そして電位E2は、電極への析出を排除するように選択され、そしてt1は、t2より大きいかまたはこれに等しい)継続的周期により行うことができる。

30

【0026】

従って電位E2は、アノード区画の電極(アノード)上に生成する析出の型により選択される。

【0027】

この第1の実施態様すなわち定電圧様式では、例えば抗亜硝酸剤が上述のもとであるとき、E1は飽和カロメル参照電極に対して、0～2V(SCE)の範囲の区間で選択される値を有し、そしてE2は、0～-2V/SCEの範囲の区間で選択される値を有する。

40

【0028】

この第1の実施態様では、t1は、20～1200秒、そしてt2は、5～180秒の範囲の区間で選択される値を有する。

【0029】

少なくとも一部の抗亜硝酸剤の選択的電気分解が、アノード区画の1つ(いくつか)の電極(アノード)への析出の生成を誘導するとき、この電気分解も、第2の実施態様によりまた行うことができる。この第2の実施態様では、アノードでの電気分解は、それぞれ電流密度J1で時間T1の第1の電気分解工程、および電流密度J2で時間T2の第2の電気分解工程を含む(ここで、電流密度J1は、抗亜硝酸剤を選択的に酸化するように選択

50

され、そして電流密度 J_2 は、 $-J_1$ に等しく、そして T_1 は、 T_2 より大きいかまたはこれに等しい) 継続的周期により行われる。

【0030】

この場合の電流密度は、電極表面積 1 cm^2 を通過する電流の強さである。

【0031】

アノード区画を通過するアノード電流密度は、酸化すべき抗亜硝酸剤に応じて選択される。

【0032】

この実施態様、すなわち一定強度 (intensivostatic) 様式では、 J_1 は、 $1 \sim 1000 \text{ mA/cm}^2$ の範囲の区間で選択される値であり、そして T_1 は、 $20 \sim 1200$ 秒の範囲の区間で選択される値であらう。

10

【0033】

この第2の実施態様では、電流密度 J_{C1} が、時間 T_1 の間カソードに印加され、そして電流密度 J_{C2} が、時間 T_2 の間カソードに印加される (ここで、 $J_{C1} = -J_1$ であり、そして $J_{C2} = -J_2$ である)。

【0034】

J_1 と J_{C1} の値は、アノードとカソードの間の表面積比を調節することにより、ほぼ 100% の硝酸の収率が得られるように、選択することができる。

【0035】

本発明の方法では、アノードおよびカソード区画の電極は、白金、白金/イリジウム合金または白金/ロジウム合金を含む群から選択される金属からなっていてよい。

20

【0036】

本発明の方法では、第2の溶液の1つの画分、すなわち亜硝酸を生成するように少なくとも1つのカソード区画における電気分解に供した濃硝酸溶液は、カソード区画において電気分解すべき濃硝酸溶液中に再注入してもよい。

【0037】

第2の溶液のこの画分は、約 $1 \sim 10$ 容量%であってよい。

【0038】

こうして、再注入された亜硝酸は、亜硝酸への硝酸の電気化学的還元を触媒し、これによって亜硝酸の収量が顕著に増大する。

30

【0039】

本発明の方法では、アノード区画における抗亜硝酸剤の酸化および/または硝酸の還元が気体の生成を起こすため、エレクトロライザーは、これらの気体生成物を該エレクトロライザーから排出するために換気してもよい。

【0040】

具体的な実施態様では、カソード区画から排出される気体は、亜硝酸の生成を触媒するように、カソード区画の硝酸溶液中にまたは第1と第2の溶液の混合物中に再注入される。実際、この区画の濃硝酸の還元は、酸化窒素の生成を引き起こし、これによって亜硝酸の生成を触媒する。この具体的な実施態様によって、亜硝酸調製物の収率を増大させることが可能である。

40

【0041】

本発明の方法は、先行技術に対して、特に生成される硝酸流出物の量の低減、および濃硝酸媒体中で、低レベルの酸化でアクチニドを安定化するために従来使用されている抗亜硝酸剤の選択的酸化の点で、多くの利点を提示する。

【0042】

水と気体化合物へ抗亜硝酸剤を十分に選択的に酸化することが可能であり、その後アクチニドの酸化が続く将来の管理に問題を起こさないため、本方法は非常に有効である。

【0043】

アノードで得られる酸化とカソードで行われる還元と同時に使用すると、酸化性物質が生成されるため、この有効性は増大する。

50

【0044】

この方法の操作は、追加の試薬の添加を必要としない。実際、濃硝酸（カソード区画に供給される）は、実施される酸化方法にかかわらずアクチニド溶液を酸性化するために使用される硝酸に対応する。

【0045】

この方法は、化学的に不活性な気体生成物への多くの抗亜硝酸剤およびアクチニドの選択的な酸化に置き換えることが可能であるため、非常に興味深い。

【0046】

最初にカソード区画に同じ区画からの硝酸を部分的に供給し、そして2番目に水素への硝酸の還元を誘導する電位とは異なる電位領域を印加することにより、亜硝酸への硝酸の還元触媒作用は、設置の安全性を高め、かつ亜硝酸の多量の生成を可能にする。

10

【0047】

エレクトロライザーに蓄積されるエネルギー電位が実質的には存在しないため、本発明の方法は高い安全性を提供し、そしてカソードで生成する亜硝酸により化学的に酸化される抗亜硝酸剤の量が顕著に減少するならば、ミキサーに蓄積されるエネルギー電位は著しく減少する。実際、約50%の抗亜硝酸剤は、電気分解の間に電気化学的に酸化され、そして50%は、アノードおよびカソード区画から溶液の混合後に化学的に酸化される。

【0048】

さらに本発明の方法は、高圧および/または高温の使用を必要とせず、これは多くの点で大きな利点[例えば安全性、従来の設備が使用できる可能性、およびエレクトロライザーに使用される材料の腐食性の顕著な低さ(これは、2次的な固体廃棄物の生成を実質的に引き起こさない)]である。

20

【0049】

ミキサーとエレクトロライザーは設計が簡素であり、本質的に液体の形で物質流動を用い、そして本方法は容易に操作および遠隔操作で監視することができる。

【0050】

本発明はまた、本発明の方法の実施態様のための装置に関する。

【0051】

濃硝酸溶液中で少なくとも1つの抗亜硝酸剤により還元型で安定化された少なくとも1つのアクチニドの酸化のための装置は、少なくとも1つのアノード区画と少なくとも1つのカソード区画(ここで、各アノード区画は、セパレーターにより各対応するカソード区画から分離されている)とからなるエレクトロライザーを含む。

30

【0052】

アノードおよびカソード区画は、例えば、白金、白金/ロジウム合金または白金/イリジウム合金電極を装備してもよい。

【0053】

セパレーターは、低多孔度の鉱物または有機物からなる。

【0054】

セパレーターを構成する物質が鉱物であるなら、これは、焼結ガラス、焼結アルミナ、多孔性セラミックスなどから選択することができる。

40

【0055】

セパレーターを構成する物質が有機物であるなら、これは、ナフイオン(NAFION 登録商標)、ポリウレタンなどから選択することができる。

【0056】

本発明では本装置はまた、エレクトロライザーの各アノード区画に濃硝酸溶液を供給するための手段、エレクトロライザーの各カソード区画に濃硝酸溶液を連続的にまたは非連続的に供給するための手段、これらの区画のそれぞれから該溶液を取り出すための手段、および取り出した該溶液を混合するための少なくとも1つの混合手段を含む。

【0057】

本発明の装置はまた、電気分解により亜硝酸が生成されるカソード区画から取り出した溶

50

液の1つの画分をカソード区画に再注入するための手段を含んでもよい。これらの手段は、例えば、取り出した溶液の1～10容量%を再注入するために使用することができる。

【0058】

本発明において本装置はまた、エレクトロライザーから、抗亜硝酸剤と硝酸の電気分解により生成した気体を排出するために、該エレクトロライザーにおいて生成されるこれらの気体を換気するための手段を含んでもよい。アノード区画でアノードで生成した気体、すなわち抗亜硝酸剤の酸化に由来する気体は、ダクトを介して排出して、気体精製システムに導くことができる。カソードで生成した気体すなわち酸化窒素はダクトを介して排出して、カソード区画の濃硝酸に再注入するか、またはミキサーに注入して、アノードおよびカソード区画から取り出した溶液の混合物中で硝酸の生成を触媒する。後者のケースでは、本発明の装置はまた、カソード区画から換気した気体を回収してこれらをミキサーに運搬するための手段を含んでよい。

10

【0059】

アノードおよびカソード区画に供給するための、およびこれらの区画から溶液を取り出すための手段は、ダクトと、濃酸溶液を注入および/または取り出すための従来手段とからなる。

【0060】

ミキサーは、反応の終了のための十分な接触時間を与える「完全攪拌」型化学反応容器であってよい。

【0061】

本発明の他の特徴および利点は、以下の説明、および添付した図面に関連する実施態様（これらは、当然1つの例示として示すものであり、限定するものではない）において最も良好に例示される。

20

【0062】

（発明の詳細な説明）

安定化されたアクチニド硝酸溶液の抗亜硝酸剤の一部は、アノード区画で電気化学的に酸化され、そして硝酸はカソード区画で亜硝酸に還元される（濃硝酸を使用し、かつ微量の亜硝酸をカソード区画に導入することによりこの反応を触媒することで）。微量の亜硝酸は、カソード区画にこの区画で生成した亜硝酸溶液を再導入するか、かつ/またはカソード区画から排出される気体を再注入することにより、導入される。

30

【0063】

アノードおよびカソード溶液の混合によって、第1に抗亜硝酸剤のおよび亜硝酸によるアクチニドの化学酸化を行うことができ、第2に生成した酸化アクチニド溶液の酸性度を調整することができる。

【0064】

本発明の方法では、抗亜硝酸剤は、アノードで電気化学的に酸化され、異なる電位を印加するかまたは電解セルを通過する電流の向きを調節することで、本方法の間、定期的に電極を再生することにより、電極上の析出または電極の触媒劣化が防止される。電極触媒劣化現象は、ヒドラジンの具体的なケースにおいて観察されている。

【0065】

本発明の第1の実施態様すなわち定電圧様式では、アノードの電位は定期的に調節され、それぞれ電位E1で時間t1の第1の電気分解工程および電位E2で時間t2の第2の電気分解工程を含む継続的周期が遂行される。

40

【0066】

本発明のこの実施態様では、電位E1は、本方法の次の工程の手順に対して何らリスクのない生成物へと、抗亜硝酸剤を選択的に酸化するように選択される。電気分解の間、恐らく酸化物の層の生成のために電極の触媒劣化が進行し、この電極を最大効率に戻すために、一般には時間t1より短い時間t2の間これを電位E2に供することによって電極は再生される。

【0067】

50

電位 E 2 は、アノードでの析出の原因である生成物に応じて選択される。

【 0 0 6 8 】

本発明の方法の第 2 の実施態様すなわち一定強度 (intensiostatic) 様式では、セル内のアノード電流の向きは定期的に逆転されて、それぞれ電流密度 J 1 で時間 T 1 の第 1 の期間、および電流密度 J 2 = - J 1 で時間 T 2 の逆電流の第 2 の期間を含む、継続的周期が遂行される。本方法のこの第 2 の実施態様は、使用される発電機の技術により制限されないため、特に有利である。

【 0 0 6 9 】

この実施態様では、アノード電流密度 J 1 を印加することにより (電流密度 J C 1 はカソードに印加してもよい)、亜硝酸への硝酸の電気化学的還元が可能になる。電流密度 J C 1 は、一般に J 1 と反対の符号であり、この値は、アノードとカソードの間の表面積比を調節することにより、亜硝酸生成のほぼ 1 0 0 % の収率を得るように選択される。同様に、反対符号のカソード電流密度が、時間 T 2 の間印加される。

10

【 0 0 7 0 】

セルを通過するアノード電流密度はまた、酸化すべき抗亜硝酸剤に応じて選択される。

【 0 0 7 1 】

本発明の両方の実施態様では、貴金属、例えば、白金またはイリジウム若しくはロジウム合金から作られた作用電極、およびセパレーターにより 2 つの区画に分かれたエレクトロライザーを使用することが可能である。

【 0 0 7 2 】

本発明の方法では、電気分解様式とは独立に、カソード区画からの溶液の流動の 1 つの画分は、同じカソード区画に再循環させて、亜硝酸への硝酸の電気化学的反応を触媒してもよい。

20

【 0 0 7 3 】

アノードおよびカソード区画の容量は、酸化すべきアクチニド溶液および溶液の酸性化のために使用される濃硝酸の流量に応じて選択される。

【 0 0 7 4 】

この方法では、アノードおよびカソード区画からのそれぞれ第 1 と第 2 の溶液の混合は、最初に抗亜硝酸剤とアクチニドの酸化を続け、次に溶液の pH を調整する。

【 0 0 7 5 】

ヒドラジン、ヒドロキシルアミン、尿素などから誘導される化合物のような、抗亜硝酸剤の酸化の間に気体性物質 (N₂、N₂O など) の生成があれば、エレクトロライザーを換気することが重要かも知れない。実際、この換気によって、存在するかも知れない水素と酸素により誘導される爆発のリスクを防止することができる。

30

【 0 0 7 6 】

本発明の実施態様にかかわらず、特に酸化窒素からなるカソード区画からの気体は、亜硝酸の最大収率を得るために使用することができ、これによって、上述の第 1 と第 2 の溶液の混合後、抗亜硝酸剤 (例えば、ヒドラジン) の化学酸化を続けることができる。気体がカソード区画を経由して出た後、気体はミキサーに運搬されて、そこで亜硝酸により亜硝酸とアクチニドが酸化される。

40

【 0 0 7 7 】

本発明の方法を適用するためには、大気圧と周囲温度で操作するのが好ましいが、またそれよりも高いか低い温度または圧力を使用することも可能である。

【 0 0 7 8 】

本発明の方法では、ミキサー中での亜硝酸による電気分解的および化学的に抗亜硝酸剤の酸化を保証するために、連続反応容器として操作することができるエレクトロライザーとミキサーを使用することが好ましい。

【 0 0 7 9 】

本発明の方法では、U (IV)、Np (IV) および Pu (III) のようなアクチニド、およびヒドラジン、ヒドロキシルアミン、尿素、これらの物質の誘導体またはこれらの物質の

50

混合物および/またはこれらの誘導体のような抗亜硝酸剤を酸化することが可能である。

【0080】

本発明の方法において種々の溶液の酸化に対応する式は、以下のものである：

【0081】

エレクトロライザーにおける電気化学的方法

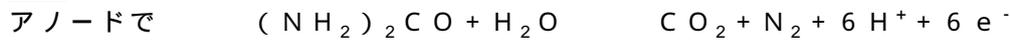
ヒドラジン



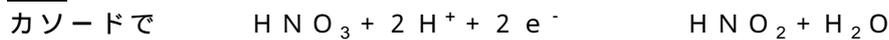
ヒドロキシルアミン



尿素



硝酸



【0082】

ミキサーにおける化学反応

ヒドラジン



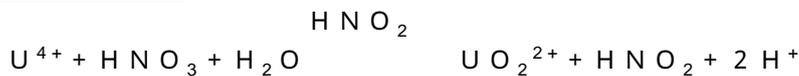
ヒドロキシルアミン



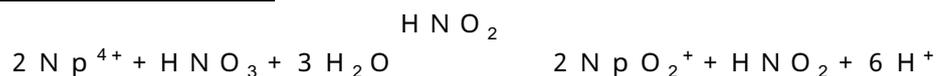
尿素



酸化数 + 4 のウラン



酸化数 + 4 のネプツニウム



酸化数 + 3 のプルトニウム



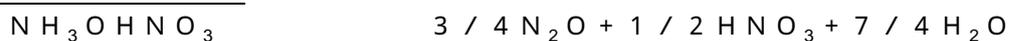
【0083】

エレクトロライザーとミキサー中の酸化平衡

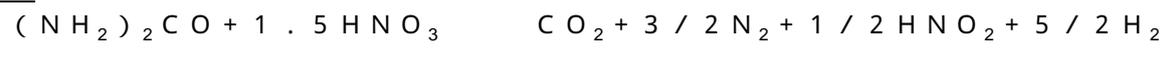
ヒドラジン



ヒドロキシルアミン



尿素



酸化数 + 4 のウラン



酸化数 + 4 のネプツニウム



酸化数 + 3 のプルトニウム



【0084】

例1：本発明の適用のために使用することができる装置

図1は、カソード区画3と2つのアノード区画5を含むエレクトロライザー1の透視概略図である。

【0085】

10

20

30

40

50

このエレクトロライザー 1 は、カソード区画 3 に電極 9 と各アノード区画 1 1 に電極 1 1 が垂直に配置されているベース 7 を含む。アノード区画 1 1 は、鉍物（焼結ガラス、焼結アルミナ、多孔質セラミックスなど）または有機物（ナフィオン（NAFION 登録商標）、ポリスルホンなど）型の壁であるセパレーター 1 3 によりカソード区画 9 から分離されている。この装置はまた、例えば、水に飽和したアルゴンのバブリングによって、電気分解された溶液を混合できるように（図示されていない）バッフル（示してない）を含んでもよい。この装置には、カソード区画内の濃硝酸溶液およびアノード区画内の濃硝酸媒体中の安定化アクチニドのために、エレクトロライザー内にそれぞれ注入ダクト 1 5 と 1 7 が用意されている。

【 0 0 8 6 】

カソード区画からの電気分解された濃硝酸溶液およびアノード区画からの濃硝酸媒体中の電気分解された安定化アクチニド溶液を取り出すために、それぞれダクト 1 9 と 2 1 もまた用意されている。

【 0 0 8 7 】

従って、濃硝酸と硝酸媒体溶液中の安定化アクチニドは、それぞれ矢印 2 3、2 7 および 2 5、2 9 により示される向きに、一方の端からもう一方までエレクトロライザー 1 を通り抜ける。

【 0 0 8 8 】

ダクト 1 9 と 2 1 を介して取り出された溶液は、図 1 には示されていないミキサーに運搬され混合される。

【 0 0 8 9 】

記載のエレクトロライザー 1 はまた、エレクトロライザーのベース 7 に配置される電源手段 3 1、3 3 を含み、こうして電極 9 を図示されていない電流発生器（示してない）の極の一方に、そして電極 1 1 を図示されていない電流発生器の極の他方に接続する。

【 0 0 9 0 】

上端部で、エレクトロライザーには蓋（図 1 に示していない）が備え付けられ、アノードおよびカソード区画の下にいくつかの密閉域が形成されている。これらの領域は、電気分解で生成した気体を回収することを目的としており、ダクト 3 5、3 7 を介して導入されるフラッシングガスを循環させることにより換気される。フラッシングガスは、例えば窒素、アルゴンまたは空気であってよい。

【 0 0 9 1 】

気体の循環の方向は、アノード区画の矢印 3 9、4 9 およびカソード区画の 4 0、5 3 により示される。これは、好ましくはエレクトロライザー内の溶液の循環の向きと同一である。フラッシングガスは、エレクトロライザーから下流に配置するミキサーに向かうダクト 4 1 を介してカソード区画から排出される。

【 0 0 9 2 】

この排出された気体は、カソード区画内の濃硝酸の電気分解による還元により得られる酸化窒素を含む。これは、図 1 には示されていないミキサーに向かい、硝酸媒体中の電気分解された安定化アクチニド溶液と電気分解された濃硝酸溶液の混合物中の追加の亜硝酸の生成の触媒作用に参加する。

【 0 0 9 3 】

図 2 は、数個のアノード 5 とカソード 3 区画（これらの区画のそれぞれは、それぞれ電極 1 1 と 9 を含む）を有するエレクトロライザーを含む装置の平面図を示す概略図である。

【 0 0 9 4 】

この概略図で、蓋 4 3 は、エレクトロライザーの区画の上端部を閉じる。矢印 2 3、2 5、2 9、3 9、4 0、4 5、4 9、4 7、5 1 および 5 3 は、液体および気体流体の循環の向きを示す。矢印 2 5 は、アノード区画への濃硝酸媒体中の抗亜硝酸剤により安定化されたアクチニド溶液の供給の向きを示し、そして矢印 2 3 は、アノード区画への濃硝酸の供給の向きを示す。矢印 3 9 は、アノード区画内のフラッシングガスの循環の向きを示し、そして矢印 4 0 は、カソード区画内のそれを示す。エレクトロライザーのアノードおよ

10

20

30

40

50

びカソード区画の出口で、矢印 49 により示されるアノード区画 5 からの気体は回収されて、ダクト 51 を介して気体精製処理へと向けられ、そしてカソード区画 3 からの気体は、ダクト 53 を介してミキサー 55 に向けられる。

【0095】

カソード区画 3 からの溶液は、最初に大部分の画分がミキサー 55 に向けられ、そして次にわずかな画分がカソード区画の供給口（そこから出てきた）に向けられる。

【0096】

ミキサー 55 に、ダクト 53 を介してカソード区画 3 から気体が、アノード区画 5 から溶液が、そしてカソード区画 3 から溶液の大部分が供給される。

【0097】

ミキサー 55 の出口で、ダクト 57 は、溶液の混合後に気体を排出するために使用され、そしてダクト 59 は、酸化され pH 調整されたアクチニド溶液を、本発明の装置から回収および排出するために使用される。

【0098】

例

例 2：ヒドラジン（NH）の電気化学的酸化

この例で我々は、1.8 M の硝酸および 0.098 M のヒドラジンを有する 21.6 mmol の NH を含有する 220 ml 容量の水溶液から出発する。この溶液を、セパレーターを備え付けたエレクトロライザーのアノード区画、すなわち電気化学的セルにおける電気分解に供し（ここで、カソード区画は、1.8 M の濃度で 220 ml の硝酸を含有する）、アノード区画には、60 cm² の総表面積の白金柱からなる作用電極と参照飽和カロメル電極（SCE）を含み、カソード区画には、60 cm² の総表面積の白金柱の電極を含む。

【0099】

電気分解は、大気圧および 20 の温度で、水に飽和したアルゴンのバブリングにより電気分解の間、溶液を機械的に攪拌しながら、図 1 に記述のようなエレクトロライザーで引き起こされる。

【0100】

定電圧様式では、アノードの電位は 0.65 V / SCE に設定され、これは 1.8 M 硝酸溶液中のヒドラジンの酸化方法に固有の電位に相当する。

【0101】

最初の 1 時間の間、電解セル内を循環する電流は、極めて急速に落ち込むが約 30 分後には相殺され、これはヒドラジンを十分に酸化しない、アノード区画電極の触媒劣化を証明している。実際、電気分解の 1 時間後、溶液中に残留する NH の量の分光測定によって、酸化 NH の量が非常に低いことが証明された。

【0102】

同様な化学条件下で、アノードに印加される電位を変化させて定電圧様式の電気分解を行い、こうして 2 つの異なる電位（時間 t1 の間 E1 および時間 t2 の間 E2）で二者択一的に稼働させ、そして電気分解の間中これらのサイクルを反復した。

【0103】

選択された条件は、以下の通りである：

$E1 = 0.65 \text{ V} / \text{SCE}$ 、 $t1 = 1200 \text{ s}$ 。

$E2 = 0.2 \text{ V} / \text{SCE}$ 、 $t2 = 20 \text{ s}$ 。

【0104】

以下の表 1 は、130 分間の窒素と水への選択的酸化方法に従って酸化されたヒドラジンの量の理論値と実験値を含む。

【0105】

【表 1】

10

20

30

40

表 1

理論値 ${}^{\text{N}}\text{NH}$ (10^{-2}mol)	実験値 ${}^{\text{N}}\text{NH}$ (10^{-2}mol)
0	0
0.13	0.14
0.26	0.25
0.33	0.33
0.51	0.48
0.79	0.78
1.06	1.01
1.30	1.23

10

【0106】

図3は、経時的に酸化されるヒドラジンの理論量の関数として、実際に酸化されたヒドラジン N_{NH} の量の変化を表すグラフである。

【0107】

この図では、ヒドラジンの酸化が、4電子法により行われること、すなわち、第1にヒドラジンの酸化がほぼ100%の収率で有効であること、そして第2に電極の脱分極を可能にする一連の電位サイクルにアノードを供することにより、これが選択的であることがわかる。

20

【0108】

1電子および/または2電子法に従ってヒドラジンの酸化の間に生成されやすい量の少ない型、すなわち測定された窒化水素酸とアンモニウムイオンは、この電気化学的酸化反応の選択性を確認している。

【0109】

従って、この例は、ヒドラジンを選択的かつ定量的に酸化するために、電気分解の間適切に電極の脱分極を実施することの重要性を証明している。

【0110】

例3：NHの酸化/電位の効果

この例では、我々は、例2と同じ組成の水溶液から出発して、その電気分解を例2と同様に実施するが、1つのケースでは、電気分解の間アノードを0.9V/SCEの固定電位に供することによって、そして別のケースでは、2つの異なる電位：時間 t_1 の間 E_1 および時間 t_2 の間 E_2 で二者択一的に稼働するようにアノードに印加される電位を変化させ、そして電気分解の間これらのサイクルを反復することによって実施する。この例において選択される条件は、 $E_1 = 0.65\text{V/SCE}$ 、 $t_1 = 1200\text{s}$ および $E_2 = 0.2\text{V/SCE}$ 、 $t_2 = 20\text{s}$ である。

30

【0111】

さらに前のケースのように、アノード区画では、ヒドラジンの消失と窒化水素酸とアンモニウムイオンの生成可能性の両方が監視される。

40

【0112】

以下の表2は、反応の反応速度次数が、電気分解条件に依存することを示す：0の次数は、電位の間隔を用いて観察される反応速度に対するものであり、そして1の次数は、0.9V/SCEの固定電位で観察される反応速度に対するものである。

【0113】

酸化速度値は、指標としてこの表に示す。

【0114】

ヒドラジンの電気化学的酸化反応の選択性のために、前のケースと同様に、電位の間隔により起こる酸化は、選択的であり、一方0.9V/SCEの固定電位での酸化は、アンモニウムイオンの生成を引き起こし、4電子法および1電子法の両方を利用するようである

50

。【0115】

【表2】

表2

e (V/SCE)	0.65(t1)と-0.2(t2)	0.9
反応速度の次数	0	1
速度	$1.4 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$	$9.3 \cdot 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$
$\text{NH}_4^+/\text{NHcons}(\%)$	1.6	23.5
$\text{HN}_3/\text{NHcons}(\%)$	< 7	< 5
n (電子の数)	3.95	3.3

10

【0116】

NHcons (%) は、時間の関数としての、消費されたか、または酸化されたNHの量に対応する。

【0117】

この例は、アンモニウムイオンと窒化水素酸の生成のないヒドラジンの選択的酸化は、最低電位ゾーンに配置された電気化学的システムを使用するときだけ可能であり、そして最も正の電位ゾーンにおける酸化は、1電子法および4電子法による酸化をもたらすことを証明している。

20

【0118】

例4：NHの酸化 / 初期NH濃度の影響

この例では、1.8M硝酸溶液中のそれぞれ0.16Mおよび0.075Mの濃度のヒドラジン溶液の電気分解を、例2に示したエレクトロライザー中で行う。

【0119】

電位E1およびE2は、それぞれ120秒および20秒の時間t1およびt2について、それぞれ0.65V/SCEおよび-0.2V/SCEである。

【0120】

得られた結果を表3に示す。これらは、ヒドラジンの電気化学的酸化反応の選択性と反応速度が、初期ヒドラジン濃度とは無関係であることを示している。採用された操作条件下で、電気分解の最後のヒドラジン酸化速度は、0.075Mの初期ヒドラジン濃度で53分後43.3%であり、そして0.16Mの初期ヒドラジン濃度では51分後27.1%であった。

30

【0121】

さらに、電気分解によるすなわち43.3%の酸化速度までの0次の反応速度は、第1にこの酸化反応速度はヒドラジン濃度に依存しないこと、および第2に窒化水素酸とアンモニウムイオンの生成可能性の監視は、この選択性もヒドラジン濃度に依存しないことが証明していることを確認している。

【0122】

【表3】

40

表3

初期 [NH] (M)	0.075	0.16
反応速度の次数	0	0
電気分解時間 (分)	51	53
速度 (mol.min ⁻¹)	1.4×10^{-4}	1.8×10^{-4}
$\text{NH}_4^+/\text{NHcons}(\%)$	1.6	1.0
$\text{HN}_3/\text{NHcons}(\%)$	< 7	< 7
n (電子の数)	3.95	3.95

50

【 0 1 2 3 】

NHcons (%) は、時間の関数として消費されたかまたは酸化されたNHの量に対応する。

【 0 1 2 4 】

この例は、ヒドラジンの酸化反応の反応速度および選択性が、経時的にこの化合物の初期または残留濃度に依存しないことを証明している。

【 0 1 2 5 】

例 5 : NH の酸化 / 酸性度の影響

この例は、例 2 に示したエレクトロライザー中の、および例 3 に示した電気分解条件下の、1.8 M および 3.6 M HNO_3 の濃度の硝酸媒体中の約 0.2 M の濃度のヒドラジン溶液の電気分解に関する。

【 0 1 2 6 】

得られた結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 7 】

ヒドラジンの酸化反応の反応速度および選択性に変化がないことは、1.8 M と 3.6 M の間の硝酸酸性度についてヒドラジンの電気化学的酸化は、溶液の酸性度に依存しないことを示している。

【 0 1 2 8 】

さらに、採用された電気分解条件下で、そしてヒドラジンの 50% を電気化学的に酸化する必要があるとするなら、100 分程度の時間で、電気分解によって、酸化すべきヒドラジンの全て、すなわち 1.8 M および 3.6 M の酸性度濃度の硝酸媒体について、それぞれ 40.9% および 55.6% を酸化することができることが証明される。

【 0 1 2 9 】

【表 4】

表 4 : NH の酸化 / 酸性度の影響

[HNO_3] (M)	1.8	3.6
反応速度の次数	0	0
電気分解時間 (分)	100	104
速度 ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$)	1.8×10^{-4}	2.0×10^{-4}
NHcons (%)	40.9	55.6
$\text{NH}_4^+ / \text{NHcons}$ (%)	2.0	0.4
$\text{HN}_3 / \text{NHcons}$ (%)	< 7	< 7
n (電子の数)	4	4.1

【 0 1 3 0 】

NHcons (%) は、時間の関数としての、消費されたかまたは酸化されたNHの量に対応する。

【 0 1 3 1 】

この例は、1.8 M と 3.6 M の間の硝酸酸性度について、電気化学的酸化は酸性度に依存しないことを証明している。

【 0 1 3 2 】

さらにこの例は、ヒドラジンを定量的に酸化する可能性、すなわち 50% のオーダーの電気化学的酸化収率を得る可能性を証明しており、溶液中の酸化すべき残り 50% のヒドラジンは、アノードおよびカソード流動体を混合後、カソードで生成する亜硝酸により化学的に酸化されるであろう。

【 0 1 3 3 】

例 6 : NH の酸化 / 電極材料の影響

この例は、1.8 M 硝酸媒体中で、当初約 0.2 M 濃度のヒドラジンの存在下で、それぞ

れ 2 ~ 5 分程度の時間 t_1 および 20 秒の t_2 の間、アノードに電位 $E_1 = 0.65 \text{ V / SCE}$ および $E_2 = -0.2 \text{ V / SCE}$ のサイクルを印加して、異なる電極材料で得られた結果を含む。

【0134】

この例を説明する結果を表 5 に示す。

【0135】

10% イリジウム - 白金または 5 および 10% ロジウム - 白金から作られた電極材料は、白金で観察されるのと有意差がない反応速度と選択性の電気分解を引き起こすようである。

【0136】

さらに、反応速度と選択性を改変することなく、初期量の約 50% のヒドラジン酸を酸化することが可能であることが証明されたが、これは、酸化すべきヒドラジンの最大量に相当する。

【0137】

【表 5】

表 5 : NH₃ の酸化 / 電極材料の影響

電極材料	10% PtIr	10% PtIr	10% PtRh	10% PtRh	5% PtRh	5% PtRh	5% PtRh
t ₁ (分)	5	4	3	4	2	2	3
速度 (10 ⁻⁴ mol.min ⁻¹)	1.8	2.1	1.5	2.4	2.7	3.1	1.3
消費 NH ₃ (%)	63.4	57.75	57.95	18.9	44.2	52.8	49.6
NH ₄ ⁺ /NH ₃ cons (%)	< 0.4	< 0.4	2	1.2	0.5	0.7	0.8
n(電子の数)	4	4	4	4	4.1	4	4

【0138】

NH₃cons (%) は、時間の関数として消費されたかまたは酸化された NH₃ の量に対応する。

【0139】

これらの結果は、白金または白金 / イリジウム若しくは白金 / ロジウム合金の電極の使用が、アノードでのヒドラジン酸化方法を改変しないことを証明している。従って、この酸化反応の選択性と反応速度は、電極材料が白金または白金との貴金属合金からなるならば電極材料に依存せず、このことは、酸化反応を改変することなく、耐腐食性材料を使用できることを意味する。

【0140】

例 7 : 亜硝酸への硝酸の電気化学的還元

この例では、我々は、2 M、4 M および 6 M 濃度の硝酸の 200 ml の容量の水溶液から出発する。これらの溶液を、セパレーターを備え付けた電気化学的セルのカソード区画における電気分解に連続的に供し(ここで、アノード区画は、カソード区画と同じ濃度の 200 ml の硝酸を含む)、カソード区画には、60 cm² の総表面積の白金柱からなる作用電極と参照飽和カロメル電極 (SCE) を含み、アノード区画には、60 cm² の総表面積の白金柱の電極を含む。電気分解は、大気圧および 20 °C の温度で、溶液を機械的に攪拌しながら行われ、また水に飽和したアルゴンのバブリングに供される。電気分解は、硝酸濃度に応じて -0.2 V / SCE と -0.4 V / SCE の間でカソードに電位を印加することにより、定電圧様式で行われるが、この電位は、この酸性度での硝酸の還元固有の電位に相当する。

【0141】

硝酸濃度に応じて、HNO₂ に特徴的な着色化合物の生成後、分光測定法により測定され

10

20

30

40

50

る亜硝酸濃度は、数10マイクロモル/リットルの限界濃度まで経時的に増大することが分かる。亜硝酸生成反応は、濃度増大相において測定される。

【0142】

これらの結果は、亜硝酸濃度増大相の間に計算された電気化学的亜硝酸生成の収率と共に、2電子還元方法を考慮して、表6に示す。

【表6】

表6：亜硝酸への硝酸の電気化学的還元

[HNO ₃] (M)	2	4	6
E (V/SCE)	-0.3	-0.2	0.25
速度 (10 ⁻⁴ mol.min ⁻¹)	0.0001±0.0002	0.0005±0.0002	0.0014±0.0002
電気化学的収率(%)	0.01	0.03	0.04

10

【0143】

この例は、硝酸が電気活性である電位ゾーン、すなわち-0.1V/SCE未満のゾーンにおける硝酸の還元による亜硝酸生成が、6M未満の硝酸濃度では事実上は存在しないことを証明している。

【0144】

例8：亜硝酸への硝酸の電気化学的還元/触媒作用

この例では電解セルは、6Mの硝酸濃度の例7で示したものと同一である。電気分解は、それぞれ-0.25V/SCE、0V/SCEおよび0.5V/SCEの固定電位を印加することにより定電圧様式で行われるが、これらの電位はそれぞれ、6Mを超える酸性度についての硝酸還元電位および亜硝酸への硝酸の接触還元の2つの固有の電位に相当する。

20

【0145】

表7は、例8の条件下で得られた主要な結果を含む。

【0146】

【表7】

表7：亜硝酸への硝酸の電気化学的還元/触媒作用

E (V/SCE)	-0.25	0	0.5
電流密度 (mA/cm ²)	-390	-19.5	-13.3
速度 (10 ⁻⁴ mol.min ⁻¹)	0.0014±0.0002	2.3	3.3
電気化学的収率(%)	0.04	47	48

30

【0147】

HNO₂に特徴的な着色化合物の生成後に、分光測定法により測定される生成した亜硝酸の濃度の経時的監視によって、以下の表8に示す値が得られた。

【0148】

【表8】

40

表 8 : E = 0 V / SCE および E = 0.5 V / SCE での亜硝酸濃度の監視

	[HNO ₃]=6M E=0V/SCE	[HNO ₃]=6M E=0.5V/SCE
時間 (分)	[HNO ₂] (10 ⁻² M)	[HNO ₂] (10 ⁻² M)
0	0	0
60	7.5	
80		10
123	14.8	
155		19.6
160	19.15	
210	22.05	
260		22.3
316		23.5

10

【 0 1 4 9 】

図 4 は、表 7 の値のグラフによる表示である。これは、亜硝酸濃度が、限界濃度の 0.22 M オーダーまで経時的に増大することを証明しており、このとき還元反応の触媒作用が有効である電位ゾーンにおいて電気分解が行われる。さらに、この電気分解の間に生成される赤色の蒸気の目視観察は、亜硝酸の生成と共に亜硝酸蒸気 (NOX) が生成されることを示している。

20

【 0 1 5 0 】

特に電解セル中の循環する高値の電流密度により示される反応速度、および濃度増大相の間に測定される電気化学的亜硝酸生成の収率は、硝酸の接触還元が亜硝酸および恐らく NOX の顕著かつ迅速な生成をもたらすことを証明している。

【 0 1 5 1 】

この例は、0 V / SCE より大きな電位を印加することによる、少なくとも 6 M を超える濃度の硝酸の接触還元による亜硝酸の生成によって、亜硝酸および恐らく亜硝酸蒸気の顕著な量の迅速な生成が可能になることを証明している。

【 0 1 5 2 】

例 9 : 亜硝酸への硝酸の電気化学的還元 / 酸濃度の影響

この例では、電解セルは例 7 で示したものと同一であり、硝酸濃度 8 M および 10 M であり、カソードに定電圧様式で -0.1 V / SCE のオーダーの固定電位 (これは亜硝酸への硝酸の還元の触媒作用が可能である電位) を印加する。

30

【 0 1 5 3 】

表 9 は、例 9 の条件下で得られた主要な結果を含む。

【 0 1 5 4 】

例 8 と同様に、電気分解の経時的な亜硝酸濃度の増大、およびこの電気分解の間に生成される赤色の蒸気の目視観察は、亜硝酸の生成と共に、亜硝酸蒸気 (NOX) が生成されることを示している。高反応速度および電気化学的亜硝酸生成の収率は、亜硝酸および恐らく NOX の生成をもたらす硝酸の接触還元が、硝酸濃度に伴い増大することを証明している。しかし、電気化学的収率および反応速度に及ぼす電位の影響をこの例から明白に確立することはできないようである。

40

【 0 1 5 5 】

【表 9】

表 9

[HNO ₃] (M)	8	8	10
E (V/SCE)	-0.10	-0.14	-0.08
電流密度 (mA/cm ²)	-11.7	-13.3	-12.3
速度 (10 ⁻⁴ mol.min ⁻¹)	3.3	4.4	5.6
電気化学的収率 (%)	70	61	85

【 0 1 5 6 】

この例は、硝酸の還元による亜硝酸および恐らく亜硝酸蒸気の生成が、硝酸濃度と共に増大することを証明している。

【 0 1 5 7 】

例 10：亜硝酸への硝酸の電気化学的還元 / 電位の影響

この例では、電解セルは例 7 で示したものと同一であり、硝酸濃度 10 M であり、カソードに定電圧様式で -0.08 V / SCE、0.5 V / SCE および 0.9 V / SCE のオーダーの固定電位（これは亜硝酸への硝酸の還元の触媒作用が可能である電位）を印加する。

【 0 1 5 8 】

表 10 は、例 10 の条件下で得られた主要な結果を含む。この表に示す -0.08 V / SCE の電位のデータは、例 9 と 10 に示したものと同一結果の分析を示しているが、NO_x の生成の目視観察は、0.9 V / SCE での電気分解では顕著に高い。この定性的観察は、反応速度と電気化学的亜硝酸生成の収率は、-0.08 V / SCE と 0.5 V / SCE で観察されるものよりも低い、NO_x の生成は、0.9 V / SCE 電気分解では高いことを意味する。

【 0 1 5 9 】

【表 10】

表 10

E (V/SCE)	-0.08	0.5	0.9
電流密度 (mA/cm ²)	-12.3	-30	-0.8
速度 (10 ⁻⁴ mol.min ⁻¹)	5.6	4.6	0.09
電気化学的収率 (%)	85	72	36

【 0 1 6 0 】

この例は、硝酸の接触還元による亜硝酸および恐らく亜硝酸蒸気の生成が、約 -0.1 V / SCE と 0.9 V / SCE の間で印加される電位範囲にわたって可能であることを証明している。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図 1 は、本発明の方法の実施態様のためのエレクトロライザーの透視概略図である。

【図 2】 図 2 は、本発明の方法の実施態様のための、数個のアノードおよびカソード区画を有するエレクトロライザーを含む、本発明の装置の概略図である。

【図 3】 図 3 は、経時的に酸化されるヒドラジンの理論量の関数として、経時的に酸化されるヒドラジンの量の変化を表すグラフである。

【図 4】 図 4 は、定電圧様式で 6 M 硝酸の還元により得られる亜硝酸濃度の変化を表すグラフである。

10

20

30

40

【 図 1 】

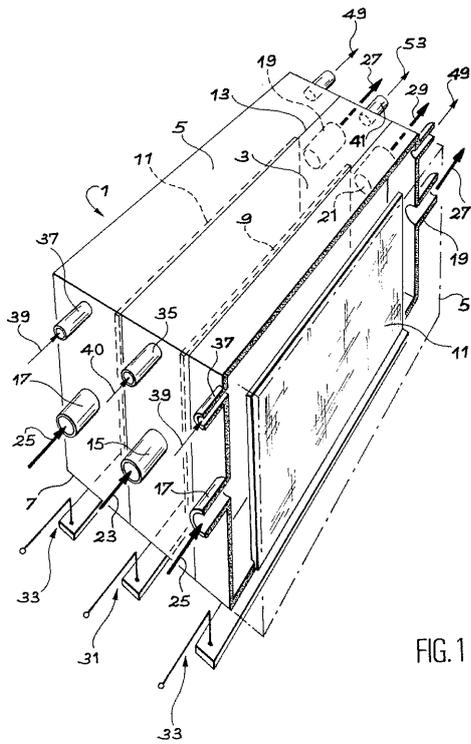


FIG. 1

【 図 2 】

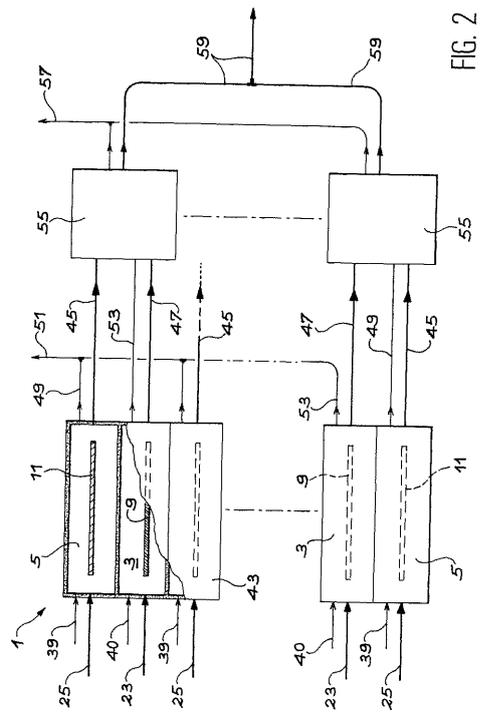
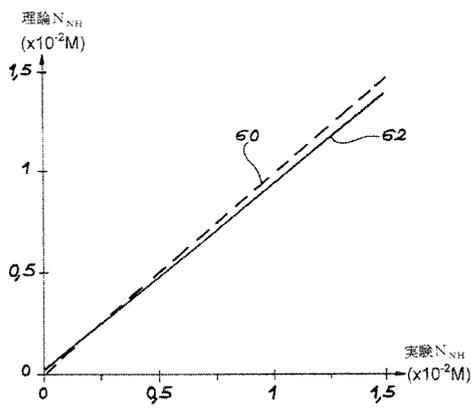
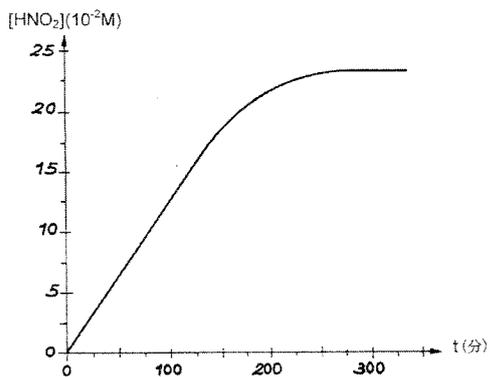


FIG. 2

【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100072040
弁理士 浅村 肇
- (74)代理人 100090701
弁理士 小堀 貞文
- (74)代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘
- (72)発明者 モワジイ、フィリップ
フランス国 ニム、リュ デ オリビエール、 7
- (72)発明者 カム、ベアトリス
フランス国 ロードユン、リュ ド プローニュ、 1 1
- (72)発明者 ブラン、ピエール
フランス国 レザングル、アムパッセ デ キャフェット、 3 0

審査官 村川 雄一

- (56)参考文献 特開昭62-143827(JP,A)
特開平05-238740(JP,A)
特開平11-064579(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G21C 19/42 - 19/50
G21F 9/06