



JAEA-Review

2015-002

再処理プロセス・化学ハンドブック 第3版

Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing

3rd Edition

再処理プロセス・化学ハンドブック検討委員会

Committee of Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing

原子力科学研究部門

原子力基礎工学研究センター

Nuclear Science and Engineering Center

Sector of Nuclear Science Research

March 2015

Japan Atomic Energy Agency

日本原子力研究開発機構

JAEA-Review

本レポートは独立行政法人日本原子力研究開発機構が不定期に発行する成果報告書です。
本レポートの入手並びに著作権利用に関するお問い合わせは、下記あてにお問い合わせ下さい。
なお、本レポートの全文は日本原子力研究開発機構ホームページ (<http://www.jaea.go.jp>)
より発信されています。

独立行政法人日本原子力研究開発機構 研究連携成果展開部 研究成果管理課
〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2 番地4
電話 029-282-6387, Fax 029-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

This report is issued irregularly by Japan Atomic Energy Agency.
Inquiries about availability and/or copyright of this report should be addressed to
Institutional Repository Section,
Intellectual Resources Management and R&D Collaboration Department,
Japan Atomic Energy Agency.
2-4 Shirakata Shirane, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-1195 Japan
Tel +81-29-282-6387, Fax +81-29-282-5920, E-mail:ird-support@jaea.go.jp

© Japan Atomic Energy Agency, 2015

再処理プロセス・化学ハンドブック第3版

日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター
再処理プロセス・化学ハンドブック検討委員会

(2015年1月27日受理)

「再処理プロセス・化学ハンドブック」を新たに改訂し、第3版としてまとめた。作業に当たって国内の大学や企業の有識者からなる再処理プロセス・化学ハンドブック検討委員会を組織し、意見交換を行いながら文献の調査と執筆を進めた。本ハンドブックの目的は従来から変わることはない。ウラン燃料、MOX燃料の利用とそのリサイクルのため、今後の湿式再処理分野の課題に向けた取り組みの一つとしてプロセスと関連する化学の基礎情報をまとめたデータベースを整備したものである。

本報告書は、日本原子力研究開発機構が作成した第2版（JAEA-Review 2008-037）を改訂・再編集したものである。

原子力科学研究所：〒 319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根 2-4

Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing 3rd Edition

Committee of Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing

Nuclear Science and Engineering Center,
Sector of Nuclear Science Research,
Japan Atomic Energy Agency,
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received January 27, 2015)

The fundamental data on spent nuclear fuel reprocessing and related chemistry was collected and summarized as a new edition of "Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing". The purpose of this handbook is contribution to development of the fuel reprocessing and fuel cycle technology for uranium fuel and mixed oxide fuel utilization. Contents in this book was discussed and reviewed by specialists of science and technology on fuel reprocessing in Japan.

Keywords: Spent Fuel Reprocessing, PUREX, Uranium, Plutonium, Actinides, Fission Products, Fuel Dissolution, Off-gas Treatment, Solvent Extraction, High Level Liquid Waste, Radiolysis, Solvent Degradation, Self-reactive Compounds, Simulation Program

This report is the revised edition of "Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing Version 2 (JAEA-Review 2008-037)" .

「再処理プロセス・化学ハンドブック」検討委員会

委員長：本間 俊司 埼玉大学

委員（五十音順）：

浅沼 徳子	東海大学
阿部 仁	日本原子力研究開発機構
金木 宏明	日揮（株）
菊池 俊明	三菱マテリアル（株）
桐島 陽	東北大学
黒崎 健	大阪大学
駒 義和	日本原子力研究開発機構
坂下 武	（株）IHI
佐藤 武彦	日本原子力研究開発機構
澤田 佳代	名古屋大学
島田 隆	三菱重工業（株）
柴山 俊	三菱重工業（株）
鈴木 達也	長岡技術科学大学
近沢 孝弘	三菱マテリアル（株）
塚田 毅志	電力中央研究所
藤井 俊行	京都大学
松岡 真吾	日本原燃（株）
水口 浩司	（株）東芝
森 友隆	日立GEニュークリア・エナジー（株）
森田 泰治	日本原子力研究開発機構
矢澤 紀子	日立GEニュークリア・エナジー（株）

執筆協力：栗飯原はるか 日本原子力研究開発機構

事務局：日本原子力研究開発機構 原子力科学研究部門 原子力基礎工学研究センター
分離変換技術開発ユニット 分離変換サイクル開発グループ

津幡 靖宏, 朝倉 俊英*, 筒井 菜緒, 伴 康俊, 宝徳 忍, 松村 達郎

(* 水処理材料評価研究グループ)

「再処理プロセス・化学ハンドブック第2版」

執筆・編集：

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究部門 燃料・材料工学ユニット

湿式分離プロセス化学研究グループ（所属は当時のもの）

朝倉 俊英, 峯尾 英章, 津幡 靖宏, 宝徳 忍, 伴 康俊, 金 聖潤, 森田 泰治

「再処理プロセス・化学ハンドブック」編集委員会

編集委員長：鈴木 篤之 東京大学 (所属は当時のもの)

編集委員 (五十音順)：

朝倉 俊英	日本原子力研究所
安達 武雄	日本原子力研究所
阿部 仁	日本原子力研究所
岩上 透	住友原子力工業 (株)
上田 吉徳	原子力発電技術機構
臼田 重和	日本原子力研究所
内山 軍蔵	日本原子力研究所
榎田 洋一	名古屋大学
岡田 幸衛	三菱重工業 (株)
加藤 金治	日本原子力研究所
河田東海夫	核燃料サイクル開発機構
久保田益充	高度情報科学技術研究機構
小島 隆	日本原燃 (株)
小島 康秀	住友金属鉱山 (株)
小林 岩夫	原子力エンジニアリング (株)
小林 康利	日本原燃 (株)
桜井 勉	放射線利用振興協会
白橋 浩一	日本原子力研究所
杉川 進	日本原子力研究所
須藤 俊幸	核燃料サイクル開発機構
竹下 健二	東京工業大学
館盛 勝一	日本原子力研究所
田中忠三郎	住友金属鉱山 (株)
塚田 毅志	電力中央研究所
辻野 毅	核物質管理センター
朽山 修	東北大学
富安 博	信州大学
内藤 俣孝	(株) ナイス
長崎 晋也	東京大学
中原 嘉則	日本原子力研究所
野村 靖	日本原子力研究所
波多野 守	三菱重工業 (株)
藤岡 綱昭	核燃料サイクル開発機構
藤根 幸雄	日本原子力研究所
星 三千男	日本原子力研究所

本間 俊司	埼玉大学
前田 充	日本原子力研究所
松井 恒雄	名古屋大学
松村 達郎	日本原子力研究所
松村 哲夫	電力中央研究所
松本 史朗	埼玉大学
三井 武志	三菱重工業（株）
三頭 聰明	東北大学
峯尾 英章	日本原子力研究所
宮田定次郎	放射線利用振興協会
森山 裕丈	京都大学
山上 純夫	三菱マテリアル（株）
山本 忠史	大阪大学名誉教授
横山 速一	電力中央研究所
吉舗 信也	電力中央研究所

事務局 : 日本原子力研究所 安全性試験研究センター 燃料サイクル安全工学部
プロセス安全研究室

朝倉 俊英, 峯尾 英章, 宝徳 忍, 後藤 実, 内山 軍蔵

Committee of

"Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing"

- Chairman : Shunji Honma, Saitama University
- Editors : Noriko Asanuma, Tokai University
Hitoshi Abe, Japan Atomic Energy Agency (JAEA)
Hiroaki Kaneki, JGC Corp.
Toshiaki Kikuchi, Mitsubishi Materials Corp.
Akira Kirishima, Tohoku University
Ken Kurosaki, Osaka University
Yoshikazu Koma, JAEA
Takeshi Sakashita, IHI Corp.
Takehiko Sato, JAEA
Kayo Sawada, Nagoya University
Takashi Shimada, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.
Suguru Shibayama, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.
Tatsuya Suzuki, Nagaoka University of Technology
Takahiro Chikazawa, Mitsubishi Materials Corp.
Takeshi Tsukada, Central Research Institute of Electric Power Industry
Toshiyuki Fujii, Kyoto University
Shingo Matsuoka, Japan Nuclear Fuel Ltd.
Koji Mizuguchi, Toshiba Corp.
Tomotaka Mori, Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd.
Yasuji Morita, JAEA
Noriko Yazawa, Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd.
- Cooperation : Haruka Aihara, JAEA
- Secretary office : Research Group for Partitioning and Transmutation Cycle,
Partitioning and Transmutation Technology Unit,
Nuclear Science and Engineering Center, Sector of Nuclear Science Research,
Japan Atomic Energy Agency
Yasuhiro Tsubata, Toshihide Asakura, Nao Tsutsui, Yasutoshi Ban, Shinobu Hotoku,
Tatsuro Matsumura
-

Editors and Authors of

"Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing - Version 2"

Research Group for Aqueous Separation Process Chemistry, Division of Fuels and Material Engineering,
Nuclear Science and Engineering Directorate, Japan Atomic Energy Agency

Toshihide Asakura, Hideaki Mineo, Yasuhiro Tsubata, Shinobu Hotoku, Yasutoshi Ban, Seong-Yun Kim,
Yasuji Morita

Editing Committee of

"Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing"

Chairman : Atsuyuki Suzuki, The University of Tokyo

Editors : Toshihide Asakura, Japan Atomic Energy Research Institute (JAERI)

Takeo Adachi, JAERI

Hitoshi Abe, JAERI

Toru Iwakami, The Sumitomo Atomic Energy Industries, Inc. (SAEI)

Yoshinori Ueda, Nuclear Power Engineering Corp. (NUPEC)

Shigekazu Usuda, JAERI

Gunzo Uchiyama, JAERI

Yoichi Enokida, Nagoya University

Yukie Okada, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd. (MHI)

Kinji Kato, JAERI

Tomio Kawata, Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC)

Masumitsu Kubota, Research Organization for Information Science & Technology

Takashi Kojima, Japan Nuclear Fuel Ltd. (JNFL)

Yasuhide Kojima, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (SMM)

Iwao Kobayashi, Nuclear Engineering Co., Ltd.

Yasutoshi Kobayashi, JNFL

Tsutomu Sakurai, Radiation Application Development Association (RADA)

Koichi Shirahashi, JAERI

Susumu Sugikawa, JAERI

Toshiyuki Suto, JNC

Kenji Takeshita, Tokyo Institute of Technology

Shoichi Tachimori, JAERI

Chuzaburo Tanaka, SMM

Takeshi Tsukada, Central Research Institute of Electric Power Industry

Takeshi Tsujino, Nuclear Material Control Center

Osamu Tochiyama, Tohoku University

Hiroshi Tomiyasu, Shinshu University

Yoshitaka Naito, Nippon Advanced Information Science
Shinya Nagasaki, The University of Tokyo
Yoshinori Nakahara, JAERI
Yasushi Nomura, JAERI
Mamoru Hatano, MHI
Tsunaaki Fujioka, JNC
Sachio Fujine, JAERI
Michio Hoshi, JAERI
Shunji Honma, Saitama University
Mitsuru Maeda, JAERI
Tsuneo Matsui, Nagoya University
Tatsuro Matsumura, JAERI
Tetsuo Matsumura, CRIEPI
Shiro Matsumoto, Saitama University
Takeshi Mitsui, MHI
Toshiaki Mitsugashira, Tohoku University
Hideaki Mineo, JAERI
Tejiro Miyata, RADA
Hirotake Moriyama, Kyoto University
Sumio Yamagami, MMC
Tadashi Yamamoto, Osaka University
Hayaichi Yokoyama, CRIEPI
Nobuya Yoshiki, CRIEPI

Secretary office : Process Safety Laboratory, Department of Fuel Cycle Safety Research,
Nuclear Safety Research Center, Japan Atomic Energy Research Institute
Toshihide Asakura, Hideaki Mineo, Shinobu Hotoku, Minoru Goto, Gunzo Uchiyama

目 次

第3版の序言	
第2版の序言	
第1版の序言	
1	PUREX 法を用いた再処理プロセスの概要 1
2	基礎物性 5
2. 1	密度 5
2. 2	粘度 22
2. 3	表面張力及び界面張力 34
2. 4	蒸気圧及び沸点 41
2. 5	比熱 51
2. 6	熱伝導率 54
2. 7	抽出エンタルピー変化 57
2. 8	溶解度 58
2. 9	活量係数 60
2. 10	凝固点 63
2. 11	溶解熱 65
2. 12	引火点及び発火点 67
2. 13	酸化還元電位 73
2. 14	吸収スペクトル 77
2. 15	導電率 99
2. 16	使用済燃料 101
2. 17	製品の組成 131
3	前処理工程 137
3. 1	前処理工程の概要 137
3. 2	燃料剪断時のジルカロイの発火特性 140
3. 3	ボロキシデーション 142
3. 4	溶解速度 146
3. 5	不溶解残渣 167
3. 6	ハル 210
3. 7	NUCEF における使用済燃料を用いた溶解試験 221
4	オフガス 246
4. 1	再処理施設のオフガス系統 246

4. 2	放出挙動	252
4. 3	ヨウ素の特性	256
4. 4	準揮発性及び非揮発性元素の気相移行	269
4. 5	NO _x	293
4. 6	希ガスの回収	300
4. 7	NUCEF における使用済燃料を用いた溶解オフガス捕集試験	307
5	抽出特性	316
5. 1	PUREX 法による抽出工程の概要	316
5. 2	ウラン, プルトニウム, 硝酸, 亜硝酸の分配挙動	326
5. 3	プルトニウム等の酸化還元反応	340
5. 4	ネプツニウムの挙動	354
5. 5	テクネチウムの挙動	380
5. 6	ルテニウムの挙動	394
5. 7	ジルコニウム及びニオブの挙動	407
5. 8	アクチノイド及びランタノイド	412
5. 9	クラッド	419
5. 10	第3相	429
5. 11	NUCEF における使用済燃料を用いた抽出分離試験	435
5. 12	CPF における使用済 MOX 燃料を用いた抽出分離試験	509
6	プルトニウムの特異挙動	523
6. 1	プルトニウムのテイリング	523
6. 2	プルトニウムポリマー	525
7	高レベル放射性廃液	533
7. 1	高レベル放射性廃液の組成	533
7. 2	沈殿生成	547
7. 3	短寿命核種	551
8	放射線分解	554
8. 1	水の放射線分解	554
8. 2	硝酸水溶液の放射線分解	556
8. 3	放射線分解生成物とプルトニウムの酸化還元反応	561
9	溶媒劣化	564
9. 1	再処理プロセスへの影響	564
9. 2	ガンマ線照射時の劣化物生成	581

9. 3	ベータ線, 電子線照射時の劣化物生成	589
9. 4	アルファ線照射時の劣化物生成	592
9. 5	TBP 及び TBP 劣化生成物の水相への溶解と分配	597
10	自己反応性物質等	607
10. 1	有機溶媒, 劣化生成物と硝酸の発熱反応	608
10. 2	アジ化水素	628
11	プロセス解析手法	634
11. 1	燃料溶解及び溶解オフガス挙動	634
11. 2	銀シリカ吸着剤へのヨウ素吸着挙動	640
11. 3	抽出挙動	645
付録-1	硝酸 / TBP - ドデカン系溶媒抽出分配データ	670
付録-2	オフガスに含まれるヨウ素の吸着モデル	718

Contents

Preface for the 3rd Edition	
Preface for the 2nd Edition	
Preface for the 1st Edition	
1 Outline of Fuel Reprocessing by PUREX	1
2 Fundamental Properties	5
2.1 Density	5
2.2 Viscosity	22
2.3 Surface Tension and Interfacial Tension	34
2.4 Vapor Pressure and Boiling Point	41
2.5 Specific Heat	51
2.6 Thermal Conductivity	54
2.7 Enthalpy Change with Extractive Reactions	57
2.8 Solubility	58
2.9 Activity Coefficient	60
2.10 Freezing Point	63
2.11 Heat of Dissolution	65
2.12 Flash Point and Ignition Point	67
2.13 Reduction / Oxidation Potential	73
2.14 Photo-absorptive Spectrum	77
2.15 Electric Conductivity	99
2.16 Spent Fuel	101
2.17 Composition of Product	131
3 Pre-treatment Process	137
3.1 Outline of Pre-treatment Process	137
3.2 Ignition Property of Zircaloy in Fuel Sheering	140
3.3 Voloxidation	142
3.4 Fuel Dissolution Kinetics	146
3.5 Undissolved Residue	167
3.6 Hull	210
3.7 Spent Fuel Dissolution Experiment in NUCEF	221
4 Off-gas Treatment	246
4.1 Outline of Off-gas Treatment in Reprocessing	246

4.2	Discharging Behavior	252
4.3	Behavior of Iodine	256
4.4	Behavior of Semi-volatile and Non-volatile Elements	269
4.5	NO _x	293
4.6	Recovery of Rare Gas	300
4.7	Off-gas Treatment Experiment during Spent Fuel Dissolution in NUCEF	307
5	Solvent Extraction	316
5.1	Outline of Extraction Process by PUREX	316
5.2	Distribution of Uranium, Plutonium, Nitric Acid and Nitrous Acid	326
5.3	Reaction Kinetics of Plutonium etc.	340
5.4	Behavior of Neptunium	354
5.5	Behavior of Technetium	380
5.6	Behavior of Ruthenium	394
5.7	Behavior of Zirconium and Niobium	407
5.8	Actinides and Lanthanides	412
5.9	Crud	419
5.10	Third Phase	429
5.11	Spent Fuel Extraction Experiment in NUCEF	435
5.12	Spent Fuel Extraction Experiment in CPF	509
6	Characteristic Behavior of Plutonium	523
6.1	Tailing Phenomenon of Plutonium	523
6.2	Plutonium Polymer	525
7	High Radioactive Liquid Waste	533
7.1	Composition of High Radioactive Liquid Waste	533
7.2	Precipitate Formation	547
7.3	Generation of Short-lived Nuclides	551
8	Radiolytic Decomposition	554
8.1	Radiolytic Decomposition of Water	554
8.2	Radiolytic Decomposition of Aqueous Nitric Acid Solution	556
8.3	Reduction / Oxidation Reaction of Pu with Radiolytic Decomposition Products	561
9	Degradation of Solvent	564
9.1	Influence on Reprocessing	564
9.2	Degradation in Gamma-ray Radiation	581

9.3	Degradation in Beta-ray Radiation	589
9.4	Degradation in Alpha-ray Radiation	592
9.5	Solubility in Aqueous Solution and Distribution between Organic / Aqueous Phases of TBP and its Degradation Products	597
10	Self-reactive Compounds	607
10.1	Exothermic Reaction of Organic Solvent, Degradation Products and Nitric Acid	608
10.2	Hydrazoic Acid	628
11	Process Analysis Method	634
11.1	Fuel Dissolution and Dissolution Off-gas Behavior	634
11.2	Iodine Adsorption on Silver Impregnated Silica Adsorbents	640
11.3	Extraction Behavior	645
Appendix-1	Solvent Extraction Distribution Data in Nitric Acid / TBP-Dodecane System	670
Appendix-2	Adsorption Model of Iodine in Off-gas Stream	718

第3版の序言

2001年12月に刊行された「再処理プロセス・化学ハンドブック」(第1版, JAERI-Review 2001-038)は、2008年に第2版(JAEA-Review 2008-037)を刊行し、これまで再処理に携わる研究者および技術者に広く利用されてきた。第2版の刊行後、まもなく第3版にむけた改訂作業に着手した。改訂にあたって「再処理プロセス化学・ハンドブック検討委員会(事務局: 日本原子力研究開発機構(原子力機構)・原子力基礎工学研究センター)」を設置し、国内の大学、産業界および原子力機構の有識者によるレビューを行いながら作業を進めてきた。第3版の編集方針は以下の通りである。

- ① 有用なデータはできるだけ掲載する。結果値だけでなく試験方法も具体的に記載する。
- ② 第2版以降に出版された新しい文献情報を掲載する。
- ③ 原子力機構の東海再処理施設や核燃料試験施設において過去に実施された試験研究成果を掲載する。
- ④ ガラス固化等の高レベル廃液の取扱に関連して不溶解残渣や高レベル廃液に関する情報を充実させる。
- ⑤ 新しく研究開発に携わる者への配慮として、PUREX法再処理プロセスの概要説明を加える。

以上の方針の下、特にPUREX法再処理プロセスの概要、核データ、燃料溶解槽および溶媒抽出装置、不溶解残渣、揮発性元素、原子力機構における再処理試験、高レベル廃液、溶媒劣化、最近の解析コード開発、分配データ等について、新規加筆および大幅改訂を行った。近年電子ジャーナルの普及によって原著に容易にアクセスできるようになったので、併せて原著を確認頂きたい。

さて、第3版の改訂作業中に東日本大震災が発生し、それに伴う福島第一原子力発電所の過酷事故により、原子力全体に対する不信や不安が広がった。しかしながら、エネルギー資源に恵まれない我が国にとって、核燃料の有効利用を目指す再処理の重要性に変わりなく、本ハンドブックの目的も変わることはない。むしろ、福島第一原子力発電所の破損燃料の処理や老朽化した原子炉の解体作業においても、再処理で培った経験や技術を応用できる可能性が非常に高く、本ハンドブックの活用が期待できる。

非核保有国で唯一再処理技術を有する我が国は、原子力平和利用の観点から、これまでの技術の蓄積を将来に伝え、より安心して安全な再処理関連技術の開発を今後も続けていくことが重要である。そのためには、将来を担う学生、研究者および技術者にも参考となる基盤データ集が必要である。今回の改訂版がそのような読者の一助となれば幸いである。

第2版の序言

「再処理プロセス・化学ハンドブック」（第1版、JAERI-Review 2001-038）を公刊してから6年以上が経過した。この間、六ヶ所再処理工場が本格操業の段階を迎えるという変化があった。大きな前進であることは疑う余地がないが、六ヶ所再処理工場の運転で我が国の核燃料サイクルの問題が全て解決するわけではない。軽水炉燃料を処理することのできる次の再処理工場が必要であり、軽水炉燃料の高燃焼度化、軽水炉 MOX 燃料への対応、再処理の経済性向上、廃棄物発生量低減等の課題は依然として存在する。継続した取り組みとともに、湿式再処理の技術基盤の一層の強化が必要である。

「再処理プロセス・化学ハンドブック第2版」は、この目的のため、「再処理プロセス・化学ハンドブック」第1版に対し、新しいデータを加えると共に、内容を精査して、改訂版として作成したものである。第1版の「再処理プロセス・化学ハンドブック」は、専門家で構成される編集委員会により、平成5年度より平成12年度にわたって収集、検討されたプロセスおよび基礎化学データをまとめたものである。これに、湿式分離プロセス化学研究グループ及びその前身の旧日本原子力研究所安全性試験研究センター燃料サイクル安全工学部プロセス安全研究室で取得したデータや文献調査で得られた新たなデータを加え、誤植等記述の誤りを修正して、湿式分離プロセス化学研究グループで編集作業を行って第2版としたものである。

本ハンドブックが、再処理事業実務者、技術者、研究者に利用され、六ヶ所再処理工場の円滑で安全な操業並びに次世代再処理技術の検討に役立てられることを期待する。

第 1 版の序言

エネルギー資源に恵まれていない我が国は、エネルギーの長期的安定供給可能なエネルギー技術を開発することが重要である。資源の有効利用、環境負荷低減、さらに利用目的のない余剰なプルトニウムを持たないとの国際約束などを満足する方策として、現段階では、軽水炉を中核とする核燃料サイクルの確立を目指している。その一環として高燃焼度化や MOX 燃料の軽水炉利用（プルサーマル計画）が計画的かつ着実に進められることが期待されている。また、我が国は核燃料サイクルの自主性を確実なものにするなどの観点から、現在建設が進められている我が国初の商業再処理施設が着実に、かつ安全に操業されることが期待されている。

商業再処理施設で採用されている PUREX 法をベースとする湿式再処理技術は、50 年以上の操業実績を有しており、その広い応用性、廃棄物管理技術等の周辺技術の完成度などから、低燃焼度の軽水炉燃料の再処理技術として基本的には確立しているが、より高燃焼度の燃料や MOX 燃料等に対応する技術として拡大活用していくためにはなお改善の余地がある。軽水炉燃料の高燃焼度化や MOX 化に伴い、使用済み燃料に含まれるアクチノイド元素の量は増大し、再処理における燃料の溶解性や抽出分離性能等に影響を及ぼすことが知られている。また、軽水炉でのウランやプルトニウムの再利用を考える場合、除染係数を高く保ちつつ経済性改善や廃棄物発生量低減などを行う必要があり、より一層の再処理技術の研究開発が必要である。

この「再処理プロセス・化学ハンドブック」は、旧科学技術庁の委託事業「再処理プロセス解析コード開発等」の一環として、再処理プロセスに関する基礎データを収集しハンドブックとして整理したものである。本事業の目的は、燃料の高燃焼度化や MOX 化など燃料の高度化に対応する再処理プロセスや核燃料サイクルの評価、施策の策定などに資するため、プロセス解析コードと基礎データベースの開発整備を行うものである。本ハンドブックは、その事業の一環として、専門家で構成される検討委員会及びワーキンググループ委員会を編成し作成したものである。本ハンドブックは、再処理プロセスと関連づけて収集・整理・評価した基礎データ及び本事業において開発したプロセス解析コードを用いた再処理プロセス解析結果を取りまとめたものである。本ハンドブックの構成は、基礎物性（密度、粘度、表面張力／界面張力、蒸気圧、沸点、比熱、熱伝導率、抽出エンタルピー変化、溶解度、活量係数、凝固点、溶解熱、酸化還元電位、吸収スペクトル、電気伝導度、製品仕様）、前処理（ボロキシデーション）、溶解特性（溶解速度、不溶解性残渣、ハル）、オフガス（ヨウ素、希ガス）、抽出特性（分配係数、反応速度）、プルトニウム、高レベル廃液、放射線分解、溶媒劣化、自己反応性生成物、プロセス解析コードによる挙動推算などからなる。

最後に、本ハンドブックが現在建設中の大型再処理施設の円滑で安全な操業並びに再処理基盤技術の強化に役立てられることが期待される。

This is a blank page.

1 PUREX 法を用いた再処理プロセスの概要

原子炉で燃焼した使用済核燃料には、核分裂生成物 (FP : Fission Products) が生成しているほか、核燃料として再び使用できるプルトニウム (Pu) 及びウラン (U) が含まれる。再処理とは、これらの U 及び Pu を使用済燃料より分離回収することと定義できる。分離操作は化学工学的に行うが、再処理には一般の金属精錬にないいくつかの特徴 (要求事項) がある。

- ・ 遮蔽および閉じ込め性
- ・ 臨界管理
- ・ 核物質管理

放射性物質を取扱い、高放射線下での操作となるため、遠隔操作が必要であり、使用する薬剤等の放射線分解と、その分解生成物の影響を考慮する必要がある。また、放射性核種の環境への不要な放出を防止するため、管理された区域内に閉じ込めておくことが必要である。核分裂性物質による臨界を防止するため、核分裂性物質の取扱量制限、機器・貯槽の形状制限、中性子吸収材の使用といった措置が執られる。核物質管理として、核物質の収支の管理、第三者機関 (国際原子力機関 IAEA) による査察、核物質防護のための措置等が必要となる。

これまでに様々な再処理法が検討されたが、現在軽水炉使用済燃料の再処理法として工業化されているのは PUREX (ピューレックス) 法のみである。PUREX は "Plutonium, Uranium, Reduction, Extraction" に由来しており、元来 Pu を還元し逆抽出して U と分離する工程を指していたと考えられる。その後、次第に PUREX が指す工程の範囲が広がり今日に至っている。PUREX 法では、燃料を硝酸により溶解した後、**図 1-1** に構造式を示すリン酸トリブチル (TBP : Tributylphosphate) を抽出剤とした溶媒抽出法により U 及び Pu を分離回収する。溶媒抽出法は、大量処理に適した連続的な操作及び遠隔操作が容易な方法である。PUREX 法を用いた再処理プロセスの主な工程を **図 1-2** に示す。

この再処理プロセスでは、まず、使用済燃料を硝酸で溶解し、U、Pu、FP の硝酸溶液を得る。この溶解で揮発性の核分裂生成物 (ヨウ素 (I)、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe) 等) は気相へ移行し、オフガス処理工程で処理される。また、溶解しない成分は不溶解残渣となり、清澄工程で溶液から除去される。燃料被覆管等の燃料構成材料はハル・エンドピースとして排出され固体廃棄物となる。溶解工程の詳細は **3章** で、オフガス処理については **4章** で述べる。

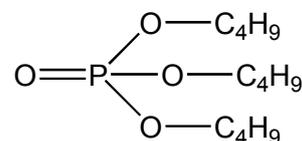


図 1-1 TBPの構造式

燃料溶解液より、TBP を抽出剤とする溶媒抽出法で U 及び Pu を分離する。PUREX 法では、通常 TBP を 30% の体積比でドデカン (C₁₂H₂₆) により希釈してこれを抽出溶媒として用いている。TBP は比重が 1 に近く、粘性が高いこと等により、希釈の必要がある。希釈剤として直鎖炭化水素を用いる場合、炭素数が少ないほど第三相を生成しにくく好ましい抽出特性が得られるが、引火点が低く安全性の問題がある。引火点は炭素数が多くなるほど高くなり、ドデカンでは 74 °C であり実用的となるためこれが用いられている。フランスで

は、枝分かれのある飽和炭化水素である HTP (Hydrogenated Tetra Propylene, 或いは TPH) が希釈剤として用いられている。

図 1-3 に、30%TBP-ドデカンによる抽出における各原子価状態のアクチノイドや核分裂生成物の分配比を示す²⁻⁴⁾。硝酸濃度が高い条件で、U(VI)や Pu(IV)の分配比が高く、これを利用して U や Pu を抽出する。Pu は III 価に還元されると、また、U は硝酸濃度が低い条件で、分配比が低くなるので、これを利用して逆抽出を行う。核分裂生成物では、Zr、Ru や Tc の分配比が比較的高く、配慮すべき除染の対象である。これらの核分裂生成物の挙動を含め、TBP 抽出特性及び PUREX 法による再処理プロセスの溶媒抽出工程の詳細は 5 章で述べる。以下に、抽出工程の概要を示す。

抽出分離工程の初めの共除染工程では、燃料溶解液より U 及び Pu を TBP 溶媒で抽出し、FP 及び他のアクチノイド (MA : Minor Actinides, Np, Am, Cm) 等を水相に残すことでこれらの元素から分離する。燃料溶解液中で U は VI 価 (UO_2^{2+}) であり、Pu は IV 価 (Pu^{4+}) に調整される。 UO_2^{2+} 及び Pu^{4+} の抽出反応式は以下のように表される。共存する硝酸も抽出され、これらは競争反応となる。



共除染工程での U、Pu の抽出率としては 99.5 %以上が期待できる。U 及び Pu を抽出した TBP 溶媒は、次に U/Pu 分配工程へ入る。ここで、Pu(IV)を Pu(III)に還元して、Pu を選択的に逆抽出し、U(VI)を溶媒中に残すことで、両者を分離する。Pu の還元剤として、U(IV) (U^{4+}) 及び硝酸ヒドロキシルアミン (HAN : Hydroxylamine Nitrate) が用いられる。それぞれの還元反応式は下記で表される。



共除染の後、U は希硝酸による逆抽出、濃縮を経て U 精製工程において抽出-逆抽出を繰り返すことで精製される。Pu は、Pu 精製工程において、再び Pu(IV)へ酸化された後に、やはり抽出-逆抽出を繰り返すことで精製される。Pu のいくつかの重要な性質を 6 章で述べる。以上のような抽出分離工程において、溶媒は、分解生成物や残留元素の除去のための溶媒再生工程で再生されて再利用される。一部は廃棄物となる。

共除染工程で燃料溶解液より U、Pu を分離した後の廃液が、ほとんどの FP 及び MA を含む高レベル廃液である。高レベル廃液については 7 章で述べる。高レベル廃液は、濃縮され、他の廃液と混合された後にガラス固化される。このガラス固化体がいわゆる高レベル放射性廃棄物であり、再処理で発生する最も放射能レベルの高い廃棄物である。

精製工程を経て得られる U 及び Pu は硝酸溶液であり、脱硝工程において酸化物に転換されて製品となる。我が国の再処理においては、核不拡散上の問題から Pu は単独で製品としないことになっており、脱硝の前に U と混合され、最終的には Pu と U との混合酸化物の製品としている。

一般に、回収した U や Pu の取り扱いを容易にし、また U と Pu の損失を極小にするために高い分離度が要求されるが、PUREX 法はこのために好適である。U 製品や Pu 製品における FP に対する除染係数 (DF : Decontamination Factor, 再処理前の FP 放射能と処理後の放射能の比) として 10^7 以上といった値がおおむね目標とされている。

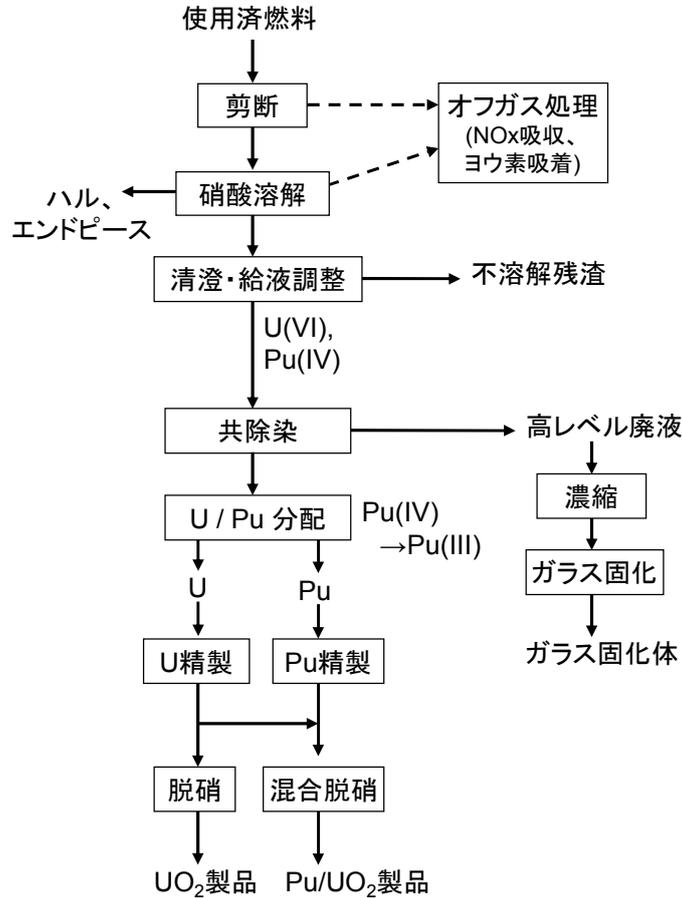


図 1-2 我が国のPUREX法による再処理プロセスの主な工程

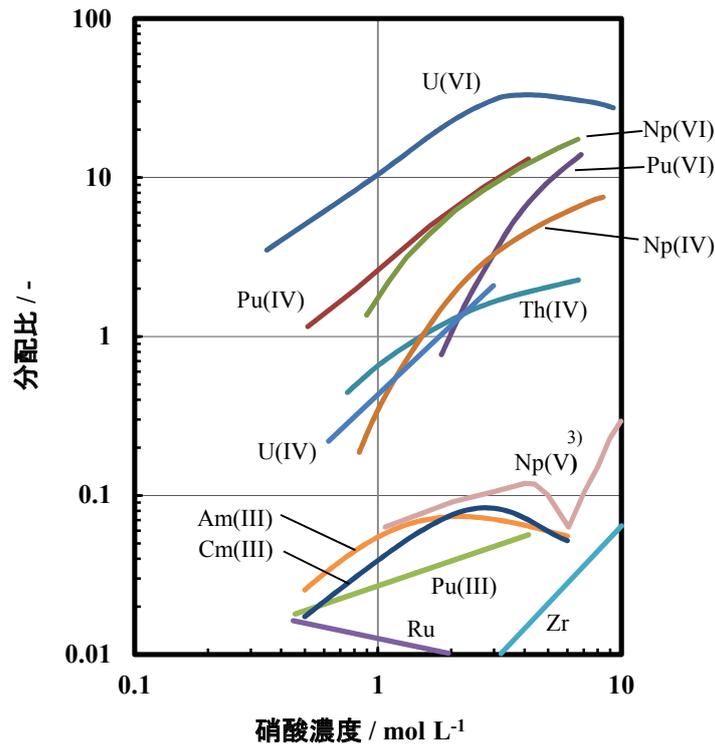


図 1-3 各元素の分配比の硝酸濃度依存性²⁻⁴⁾ (高島 他, 核燃料再処理, 1977, Flanary, J. R., et al., Process Chemistry, 1958, Svantesson, I., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1979, 硝酸 / 30 vol%TBP - ドデカン系, Am及びCmのみ50 vol%TBP - ケロシン系推算式⁴⁾に基づく)

(1章の参考文献)

- 1) Lanham, W. B., Runion, T. C., PUREX Process for Plutonium and Uranium Recovery, ORNL-479, 1949.
- 2) ISU原子力情報リサーチグループ 編 (高島洋一, 田宮茂文, 辻野毅, 八木栄二 他), 核燃料再処理, アイ・エス・ユー, 1977.
- 3) Flanary, J. R., Parker, G. W., The Development of Recovery Processes for Neptunium-237, Process Chemistry, Vol. 2, Progress in Nuclear Energy, Series III, Pergamon Press, 1958, pp. 501 - 517.
- 4) Svantesson, I., Hagstrom, I., Persson, G., et al., Distribution Ratios and Empirical Equations for the Extraction of Elements in Purex High Level Waste Solution, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1979, pp. 383 - 389.

2 基礎物性

本章では、再処理プロセスの設計、建設、運転において基礎となる関連物質の物性値について、特に溶液状物質を中心に文献データをまとめた。再処理プロセスに関連する溶液状物質として、水、硝酸水溶液、ウランやプルトニウムさらに核分裂生成物を含む水溶液、抽出剤リン酸トリブチル (TBP) 及び希釈剤であるドデカンの混合物 (有機溶媒) 等がある。これらの物質の物性値は再処理技術開発の初期段階において、特にアメリカ (Hanford Site や Oak Ridge National Laboratory 等) において精力的にデータ取得がなされ、今日においてもその成果が多用されている。

利用できる物性データ集として、我が国の化学便覧、化学工学便覧等の学協会によるもの、アメリカの再処理事業者による Purex Technical Manual (HW-31000, RHO-MA-116) や W. W. Schulz らによるリン酸トリブチル(TBP)及び希釈用有機溶媒に関する成書 Science and Technology of Tributyl Phosphate (Vol. I - IV) 等がある。

以下、本章では順に、密度、粘度、表面張力及び界面張力、蒸気圧及び沸点、比熱、熱伝導率、抽出エンタルピー、溶解度、活量係数、凝固点、溶解熱、引火点・発火点、酸化還元電位、吸収スペクトル、導電率の各項目について紹介する。加えて、使用済燃料に含まれる各元素あるいは放射性核種の基本的性質、燃料中の物質質量や放射能、再処理製品の組成について紹介する。

2. 1 密度

密度は、秤量ビンと精密天秤を用いて直接測定されることが多い。比重として間接的に測定される場合もある。必要に応じて、使用者が自ら測定する場合も多い。再処理プロセスを代表する純物質として、まず水および硝酸の密度について述べる。温度 0~100 °Cにおける水の密度値¹⁾を表 2. 1-1 に示す。

表 2. 1-1 (1) 水の密度¹⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993)

温度 / °C	密度 / g cm ⁻³	温度 / °C	密度 / g cm ⁻³	温度 / °C	密度 / g cm ⁻³
0	0.999 840				
1	0.999 899	11	0.999 606	21	0.997 994
2	0.999 940	12	0.999 498	22	0.997 772
3	0.999 964	13	0.999 378	23	0.997 540
4	0.999 972	14	0.999 245	24	0.997 299
5	0.999 964	15	0.999 101	25	0.997 047
6	0.999 940	16	0.998 944	26	0.996 786
7	0.999 902	17	0.998 776	27	0.996 516
8	0.999 849	18	0.998 597	28	0.996 236
9	0.999 781	19	0.998 407	29	0.995 948
10	0.999 700	20	0.998 206	30	0.995 650

表 2. 1-1 (2) 水の密度¹⁾

温度 / °C	密度 / g cm ⁻³	温度 / °C	密度 / g cm ⁻³	温度 / °C	密度 / g cm ⁻³
31	0.995 344	41	0.991 83	55	0.985 70
32	0.995 030	42	0.991 44	60	0.983 21
33	0.994 706	43	0.991 04	65	0.980 57
34	0.994 375	44	0.990 63	70	0.977 79
35	0.994 036	45	0.990 22	75	0.974 86
36	0.993 688	46	0.989 80	80	0.971 83
37	0.993 332	47	0.989 37	85	0.968 62
38	0.992 969	48	0.988 94	90	0.965 32
39	0.992 598	49	0.988 49	95	0.961 89
40	0.992 219	50	0.988 05	100	0.958 35

温度による密度の変化は、温度に関する多項式で近似することができる。

$$\rho_{\theta} = \rho_{\theta_0} + a_1(\theta - \theta_0) + a_2(\theta - \theta_0)^2 + a_3(\theta - \theta_0)^3 + \dots \quad (2. 1-1)$$

ρ_{θ} : 温度 θ における密度 / g cm⁻³

ρ_{θ_0} : 基準となる温度 (例えば 0 °C) θ_0 における密度 / g cm⁻³

$a_1, a_2, a_3 \dots$: 定数

水の場合、表 2. 1-1 の値について、4 °C を基準とした近似式を最小自乗法で求めると次式となる。また表 2. 1-1 の一部の値と近似式による値を図 2. 1-1 に示す。

$$\begin{aligned} \rho_{\theta,w} = & 0.999972 - 7.43748 \times 10^{-7}(\theta - 4) - 7.81849 \times 10^{-6}(\theta - 4)^2 + 6.95872 \times 10^{-8}(\theta - 4)^3 \\ & - 6.07271 \times 10^{-10}(\theta - 4)^4 + 3.25149 \times 10^{-12}(\theta - 4)^5 - 7.66251 \times 10^{-15}(\theta - 4)^6 \end{aligned} \quad (2. 1-2)$$

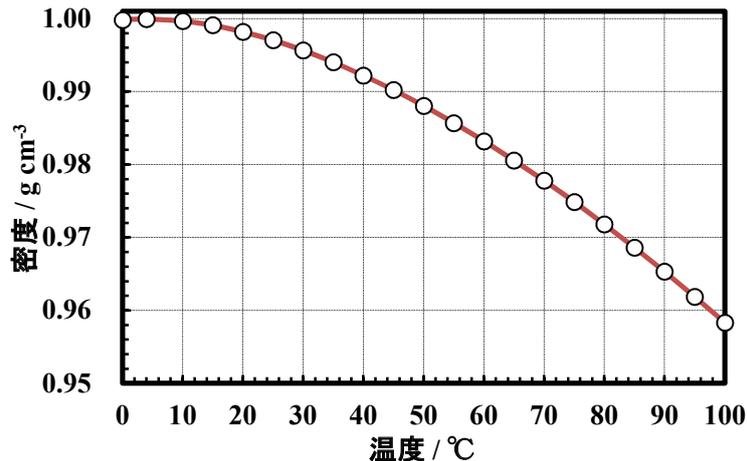


図 2. 1-1 水の密度¹⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993 の値に基づく)

100 %硝酸の密度については、0~30 °C の範囲で次式¹⁾ が報告されている。

$$\rho_{\theta, \text{HNO}_3} = 1.5300 - 1.4 \times 10^{-3} \theta, \quad \text{温度範囲：} 0 \sim 30 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2. 1-3)$$

2成分系、たとえば無機化合物の水溶液の密度はデータの近似式化が行われており、溶質濃度 C についての多項式が式 2. 1-4 の形式でまとめられている¹⁾。濃度単位として通常、温度によって変化しない重量百分率 / wt% の値が用いられるが、実用上の利便性から、モル濃度 / mol L⁻¹ あるいは質量濃度 / g L⁻¹ が単位として多く用いられる。

$$\rho = \alpha C^4 + \beta C^3 + \gamma C^2 + \delta C + \varepsilon \quad (2. 1-4)$$

3成分以上の多成分系での実測結果を近似的に表す式としては、溶質間の相互作用を無視できると仮定した成分濃度に関して線形の式、相互作用を考慮に入れた非線形の式のいずれもが用いられている。

有機化合物に関しては、再処理施設では工業用の純度のものが用いられる。その密度あるいは比重は製品スペックとしてある範囲の値で示されている。通常 TBP と希釈剤（炭化水素）の混合状態は理想混合とみなされ、混合による体積変化は無視できるものとして取り扱われる。すなわち、それらの混合物の密度は、次のように表すことができる。

$$\rho_{\text{mix}} = \phi_{\text{TBP}} \cdot \rho_{\text{TBP}} + \phi_{\text{dil}} \cdot \rho_{\text{dil}} \quad (2. 1-5)$$

ρ_{mix} : 混合物の密度 / g cm⁻³,

ϕ_{TBP} : TBP の体積分率 / -, ρ_{TBP} : TBP の密度 / g cm⁻³,

ϕ_{dil} : 希釈剤の体積分率 / -, ρ_{dil} : 希釈剤の密度 / g cm⁻³

2. 1. 1 水溶液系の密度

本節では、再処理プロセスにおいて重要な次の4種類の水溶液の密度について述べる。U, Pu 溶液の密度及び密度推算法は、再処理プロセスの工程管理の他、臨界安全設計における原子個数密度の評価、核物質管理（在庫量評価）のためにも重要であり、精度の高い値が求められる。

- ・硝酸水溶液（2成分系）
- ・硝酸ウラニル－硝酸水溶液（3成分系）
- ・硝酸プルトニウム－硝酸水溶液（3成分系）
- ・硝酸ウラニル－硝酸プルトニウム－硝酸水溶液（4成分系）

濃度単位として実用上便利な、g L⁻¹ または mol L⁻¹ を用いている場合が多いが、この濃度値は温度に依存して変化する。各文献では、体積基準濃度に関して温度条件が明示されていないことが多い。ここでは、明示がない場合には 25 °C における値とみなしている。

(1) 硝酸水溶液 (2成分系)

硝酸水溶液の密度の近似式として、Spencer の式²⁾がある (式 2. 1-6~7, 図 2. 1-2)。測定値と推算値の誤差は、温度 25℃での下記近似式①は、硝酸濃度 0~21.1 mol L⁻¹において 0.05% 以下、任意温度・濃度の近似式②は、0~22 mol L⁻¹, 0~100 °Cにおいて 1%未満と報告されている。この他、化学便覧¹⁾には硝酸重量割合と密度の関係について示されており、それに基づいて推算式③を得た。

(硝酸水溶液)

① Spencer の式²⁾, 温度 25 °Cの場合

$$\frac{1}{\rho_{25}} = 1.003124 - 3.364529 \times 10^{-2} c_{H,25} + 1.219254 \times 10^{-3} c_{H,25}^2 - 1.681279 \times 10^{-5} c_{H,25}^3$$

(2. 1-6)

② Spencer の式²⁾, 任意温度 θ / °Cの場合

$$\frac{1}{\rho_{\theta}} = \frac{1}{\rho_{25}} \left\{ 1 + \left(-1.647365 \times 10^{-3} + 1.897063 \times 10^{-3} \rho_{25} + 2.017796 \times 10^{-6} \theta \right) (\theta - 25) \right\}$$

(2. 1-7)

③ 化学便覧に基づく式¹⁾

$$\rho_{25} = 4.2090 \times 10^{-9} x_{H,25}^4 - 1.1980 \times 10^{-6} x_{H,25}^3 + 8.4043 \times 10^{-5} x_{H,25}^2 + 4.3355 \times 10^{-3} x_{H,25} + 1.0005$$

(2. 1-8)

ρ_{25} : 25 °Cにおける密度 / g cm⁻³

ρ_{θ} : 任意温度 θ / °Cにおける密度 / g cm⁻³

$c_{H,25}$: 25 °Cにおける硝酸の体積モル濃度 / mol L⁻¹

$x_{H,25}$: 25 °Cにおける硝酸の質量割合濃度 / wt %

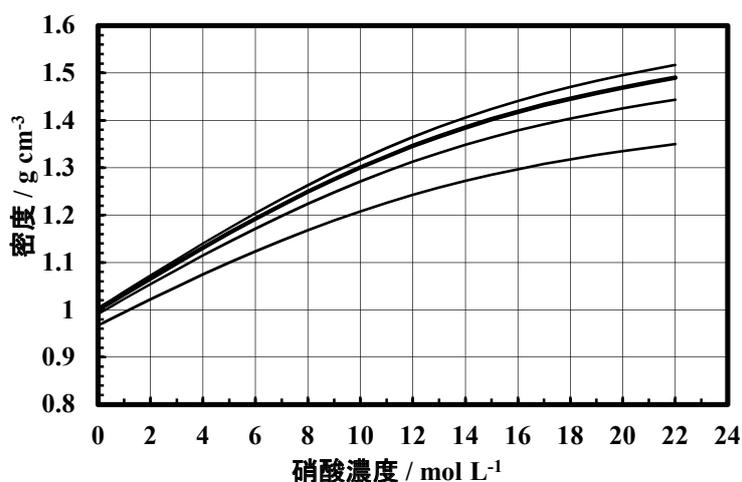


図 2. 1-2 硝酸水溶液の密度 (Spencer の式²⁾に基づく, 密度の高い方から 10, 25, 50, 100 °C)

(2) 硝酸ウラニル-硝酸水溶液 (3成分系)

硝酸ウラニル-硝酸水溶液の密度式としては、濃度に関して線形な① Spencer の式²⁾、② Purex Technical Manual (HW-31000)の式³⁾、③ Moeken の式⁴⁾、非線形な④ Purex Technical Manual 改訂版 (RHO-MA-116)の式⁵⁾が報告されている。Moeken 式は臨界安全ハンドブック^{6,7)}において原子個数密度の評価式として紹介されている。各推算式による値を図2. 1-3~4に示す。各式による計算値の差は小さい。適用範囲が明確でかつ広く、精度の高い Spencer 式を推奨する。

(硝酸ウラニル-硝酸水溶液)

① Spencer の式²⁾

$$\rho_{\theta} = 1.022811 + (2.935808 \times 10^{-2}) c_{H, 25} + (1.31218 \times 10^{-3}) \gamma_{U, 25} + \{(-4.680629 \times 10^{-4}) + (-3.475035 \times 10^{-5}) c_{H, 25}\} \theta \quad (2. 1 - 9)$$

温度：17~95 °C, 硝酸濃度：0~6 mol L⁻¹, U 濃度：0~600 gU L⁻¹, 誤差 0.66 %以内

② HW-31000 の式³⁾

$$\rho_{25} = 1.0012 + 0.3177 c_{U, 25} + 0.03096 c_{H, 25} \quad (2. 1 - 10a)$$

$$\rho_{\theta} = -0.0036 + 1.0125 \rho_{25} + (0.000145 - 0.0005 \rho_{25}) \theta \quad (\text{Burger の温度依存式})^8) \quad (2. 1 - 10b)$$

硝酸濃度 0~5 mol L⁻¹, 誤差 1 %以内

③ Moeken の式⁴⁾

$$\rho_{25} = 1.0171 + 0.3081 c_{U, 25} + 0.0289 c_{H, 25} \quad (2. 1 - 11)$$

④ RHO-MA-116 の式⁵⁾

$$\rho_{25} = 0.99704 + 0.3166 c_{U, 25} + 0.0327 c_{H, 25} - 0.00113 c_{U, 25} c_{H, 25} \quad (2. 1 - 12a)$$

$$\rho_{\theta} = -0.0036 + 1.0125 \rho_{25} + (0.000145 - 0.0005 \rho_{25}) \theta^8) \quad (2. 1 - 12b)$$

温度：0~40 °C, 硝酸濃度：0~2.6 mol L⁻¹

各推算式の記号の説明

ρ_{25}, ρ_{θ} : 25 °C または任意温度 θ / °C における溶液の密度 / g cm⁻³ or g mL⁻¹

$c_{U, 25}, \gamma_{U, 25}$: 25 °C における U のモル濃度 / mol L⁻¹, 質量濃度 / gU L⁻¹

$c_{H, 25}$: 25 °C における硝酸のモル濃度 / mol L⁻¹

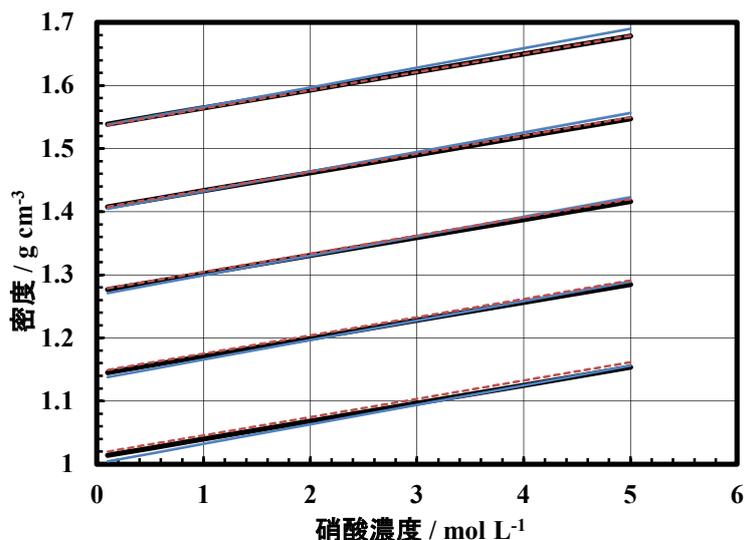


図2. 1-3 硝酸ウラニル-硝酸水溶液の密度 (25 °Cでの推算値, 太実線: Spencer 式²⁾, 細実線: Purex Technical Manual (HW-31000)³⁾, 破線: Moeken 式⁴⁾, 密度値の小さいほうから 0, 100, 200, 300, 400 gU L⁻¹)

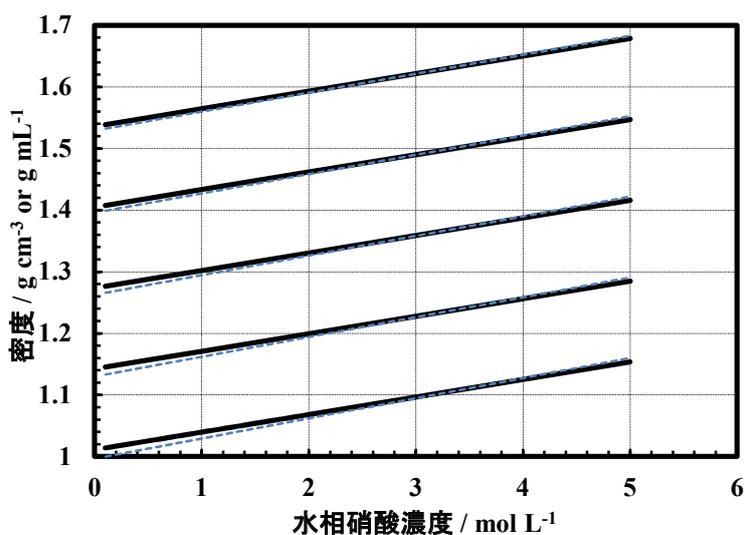


図2. 1-4 硝酸ウラニル-硝酸水溶液の密度 (各式による推算, 25 °C, 実線: Spencer 式²⁾, 破線: Purex Technical Manual (RHO-MA-116)⁵⁾, 密度値の小さいほうから 0, 100, 200, 300, 400 gU L⁻¹)

(3) 硝酸プルトニウム-硝酸水溶液 (3成分系)

硝酸プルトニウム-硝酸水溶液の密度式としては、濃度に関して線形な① Purex Technical Manual (HW-31000)の式³⁾, ② Reactor Handbook の式⁹⁾, 非線形な③ 桜井の式¹⁰⁾, ④ Maimoni の式¹¹⁾ をあげることができる。Maimoni の式は臨界安全ハンドブック^{6,7)} においても引用されている。これらの推算式から算出した硝酸プルトニウム水溶液の密度値を図2. 1-5に示す。

Purex Technical Manual (HW-31000) 式で計算した値は、他の3つの式による値より小さめである。他の3つの式による推算値は差が小さく、概ね桜井式 > Maimoni 式 > Reactor Handbook 式

である。適用範囲が広くかつ明確に定義されている桜井式を推奨する。図 2. 1-6~7 に、桜井式による密度推算値に関して、硝酸濃度、Pu 濃度及び温度への依存性を示す。

(硝酸プルトニウム-硝酸水溶液)

- ① Purex Technical Manual (HW-31000) の式³⁾

$$\rho_{25} = 1.0012 + 0.22 c_{\text{Pu}, 25} + 0.03096 c_{\text{H}, 25} \quad (2.1-13)$$

- ② Reactor Handbook, 2nd Ed. の式 (比重式)⁹⁾

$$Sp. gr._{25} = 1.0 + 0.00146 \gamma_{\text{Pu}, 25} + 0.031 c_{\text{H}, 25} \quad (2.1-14)$$

温度 25 °C (RHO-MA-116 では温度の記載がある), 誤差 ±5 %

- ③ 桜井の式¹⁰⁾

$$\begin{aligned} \rho_{\theta} = & 1.0012 + (1.6709 \times 10^{-3}) \gamma_{\text{Pu}, 25} + (3.5573 \times 10^{-2}) c_{\text{H}, 25} \\ & + (-4.394 \times 10^{-8}) (\gamma_{\text{Pu}, 25})^2 + (-4.005 \times 10^{-5}) \gamma_{\text{Pu}, 25} c_{\text{H}, 25} \\ & + (-3.5 \times 10^{-5}) (c_{\text{H}, 25})^3 + \{(-7.88 \times 10^{-5}) + (-1.38 \times 10^{-6}) \gamma_{\text{Pu}, 25} \\ & + (-1.104 \times 10^{-4}) c_{\text{H}, 25}\} \theta + \{(-3.62 \times 10^{-6}) + (4.1 \times 10^{-7}) c_{\text{H}, 25}\} \theta^2 \end{aligned} \quad (2.1-15)$$

温度 : 10~60 °C, 硝酸濃度 : 0~7 mol L⁻¹, Pu 濃度 : 0~480 gPu L⁻¹

- ④ Maimoni の式¹¹⁾

$$\begin{aligned} \rho_{\theta} = & 0.99708 + (1.65625 \times 10^{-3}) \gamma_{\text{Pu}, 25} + (3.2959 \times 10^{-2}) c_{\text{H}, 25} \\ & + (-4.8706 \times 10^{-5}) c_{\text{H}, 25} \gamma_{\text{Pu}, 25} + (-3.418 \times 10^{-8}) (\gamma_{\text{Pu}, 25})^2 \\ & + \{(-5.9915 \times 10^{-4}) + (-1.4217 \times 10^{-6}) \gamma_{\text{Pu}, 25}\} (\theta - 25) \end{aligned} \quad (2.1-16)$$

各推算式の記号の説明

ρ_{25}, ρ_{θ} : 25 °C または任意温度 θ / °C における溶液の密度 / g cm⁻³ or g mL⁻¹
 $c_{\text{Pu}, 25}, \gamma_{\text{Pu}, 25}$: 25 °C における Pu のモル濃度 / mol L⁻¹, 質量濃度 / gPu L⁻¹
 $c_{\text{H}, 25}$: 25 °C における硝酸のモル濃度 / mol L⁻¹

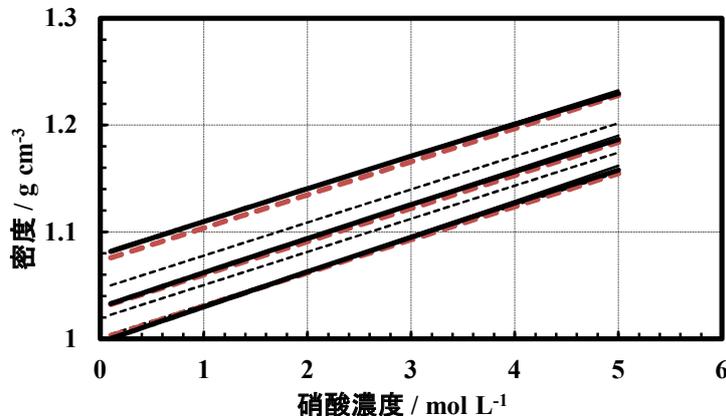


図 2. 1-5 硝酸プルトニウム-硝酸水溶液の密度 (各式による推算, 温度 : 25 °C, 太実線 : 桜井¹⁰⁾, 細実線 : Maimoni¹¹⁾, 細破線 : Purex Technical Manual (HW-31000)³⁾, 太破線 : Reactor Handbook⁹⁾, 密度値の小さいほうから 0, 20, 50 gPu L⁻¹)

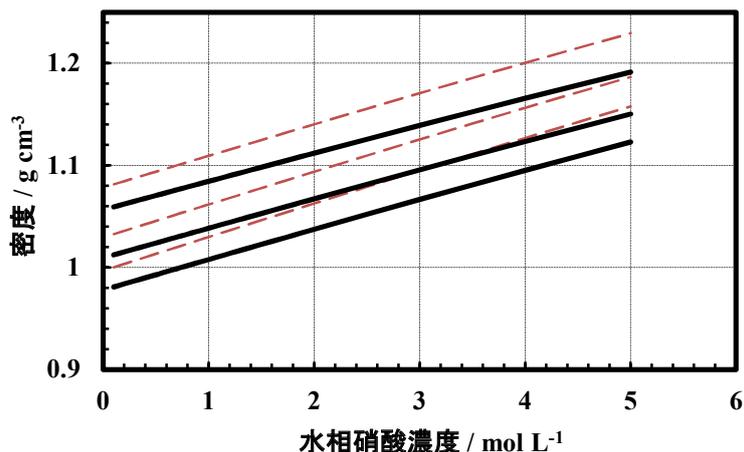


図2. 1-6 硝酸プルトニウム-硝酸水溶液の密度 (桜井の式¹⁰⁾ による推算, 鎖線: 25 °C, 実線: 70 °C, Pu 濃度: 密度値の小さい方から 0, 20, 50 gPu L⁻¹)

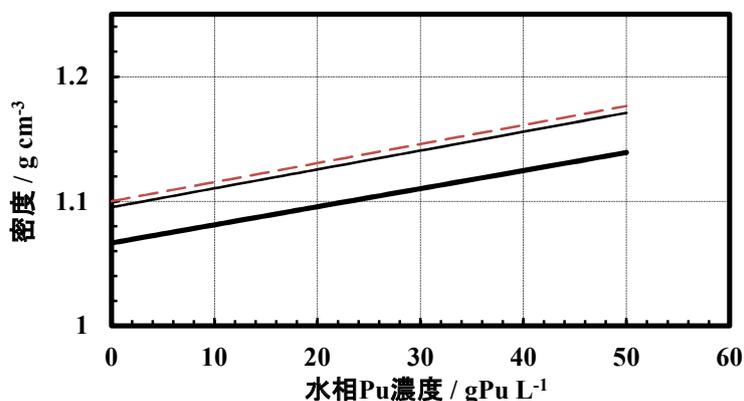


図2. 1-7 硝酸プルトニウム-硝酸水溶液の密度 (桜井の式¹⁰⁾ による推算, 細鎖線: 15 °C, 細実線 25 °C, 太実線 70 °C, 水相硝酸濃度: 3 mol L⁻¹)

(4) 硝酸ウラニル-硝酸プルトニウム-硝酸水溶液 (4成分系)

非常に複雑であり、密度を記述する推算式は3成分の濃度及び温度の4つのパラメータとなる。慣用的な推算方法として U 系推算式 2. 1-10a 及び Pu 系推算式 2. 1-13 (共に Purex Technical Manual (HW-31000)³⁾ の組合せが用いられてきたが、近年になってこのような多成分系の密度についても検討されるようになった^{6,7,12)}。推算値の例を図2. 1-8に示す。この図から、慣用式の値は他の2式を用いた計算値よりも小さめの値となることがわかる。また桜井らの式と館盛らの式の計算値は差異が小さい。館盛らの式¹³⁾ は、温度依存性の式が留保されており、ここでは桜井らの式を推奨する。図2. 1-9に桜井らの式による計算値の温度依存性を示す。

(硝酸ウラニル-硝酸プルトニウム-硝酸水溶液)

① Purex Technical Manual (HW-31000)に基づく慣用式 (組合せ式)

$$\rho_{25} = 1.0012 + 0.3177 c_{U, 25} + 0.22 c_{Pu, 25} + 0.03096 c_{H, 25}$$

$$\rho_{\theta} = -0.0036 + 1.0125 \rho_{25} + (0.000145 - 0.0005 \rho_{25}) \theta \quad (2.1-17)$$

温度 : 25 °C

② 桜井らの式¹²⁾

$$\begin{aligned} \rho_{\theta} = & 0.99833 \\ & + (1.4276 \times 10^{-3}) \gamma_{U, 25} + (1.6903 \times 10^{-3}) \gamma_{Pu, 25} + (3.9956 \times 10^{-2}) c_{H, 25} \\ & + (-1.087 \times 10^{-7}) (\gamma_{U, 25})^2 + (-8.696 \times 10^{-8}) (\gamma_{Pu, 25})^2 + (-8.513 \times 10^{-4}) (c_{H, 25})^2 \\ & + (-1.564 \times 10^{-5}) (\gamma_{U, 25} c_{H, 25}) + (-4.4889 \times 10^{-5}) (\gamma_{Pu, 25} c_{H, 25}) \\ & + \{ (-9.487 \times 10^{-7}) \gamma_{U, 25} + (-1.310 \times 10^{-6}) \gamma_{Pu, 25} + (-8.684 \times 10^{-5}) c_{H, 25} \} \theta \\ & + (-5.442 \times 10^{-6}) \theta^2 \end{aligned} \quad (2.1-18)$$

温度 : 25~60 °C, 硝酸濃度 : 0~5 mol L⁻¹, U 及び Pu の濃度和 : 0~350 g L⁻¹

③ 館盛らの式¹³⁾

$$\begin{aligned} \rho_{25} = & R_U \rho_{U(U+Pu)} + R_{Pu} \rho_{Pu(U+Pu)} - R_U \rho_{Pu} \{ (1.50 \times 10^{-3}) / c_N - 3.05 \times 10^{-4} \} \\ R_U = & \gamma_{U, 25} / (\gamma_{U, 25} + \gamma_{Pu, 25}), \quad R_{Pu} = \gamma_{Pu, 25} / (\gamma_{U, 25} + \gamma_{Pu, 25}), \\ c_N = & 4 c_{Pu, 25} + 2 c_{U, 25} + c_{H, 25} \end{aligned} \quad (2.1-19)$$

温度 : 25 °C, 誤差 0.4 %

各推算式の記号の説明

ρ_{25}, ρ_{θ}	: 25 °C または任意温度 θ / °C における溶液の密度 / g cm ⁻³
$c_{U, 25}, c_{Pu, 25}$: 25 °C における U, Pu のモル濃度 / mol L ⁻¹
$\gamma_{U, 25}, \gamma_{Pu, 25}$: 25 °C における U, Pu の質量濃度 / g L ⁻¹
$c_{H, 25}$: 25 °C における硝酸のモル濃度 / mol L ⁻¹
$\rho_{U(U+Pu)}$: 溶液中の U, Pu を全て U とみなして Moeken 式 2.1-11 及び Burger 式 2.1-12b を用いて得られた密度 / g cm ⁻³
$\rho_{Pu(U+Pu)}$: 溶液中の U, Pu を全て Pu とみなして Maimoni 式 2.1-16 を用いて得られた密度 / g cm ⁻³
c_N	: 全硝酸根のモル濃度 / mol L ⁻¹

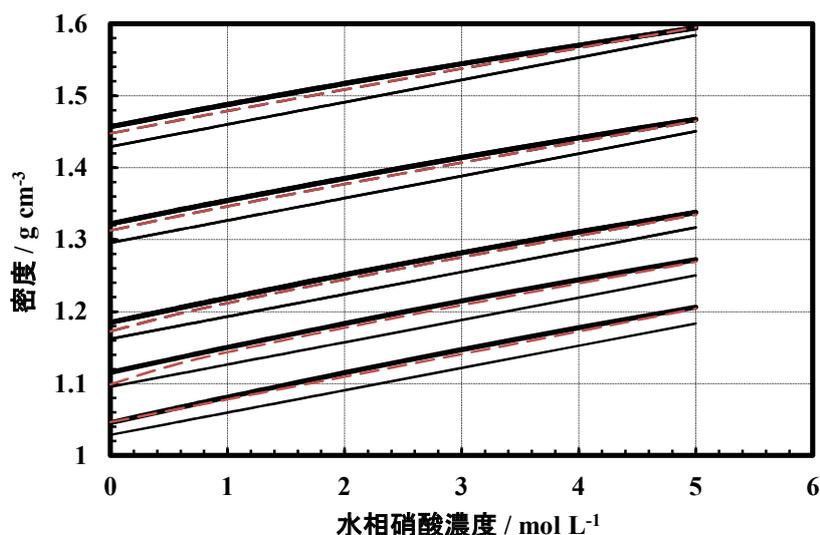


図2. 1-8 硝酸ウラニル-硝酸プルトニウム-硝酸水溶液の密度 (各式による推算, 25 °C, U 濃度 : 0~300 gU L⁻¹, Pu 濃度 : 30 gPu L⁻¹, 太実線 : 桜井らの式¹²⁾, 破線 : 館盛らの式¹³⁾, 細実線 : 慣用式, 密度値の小さいほうから 0, 50, 100, 200, 300 gU L⁻¹)

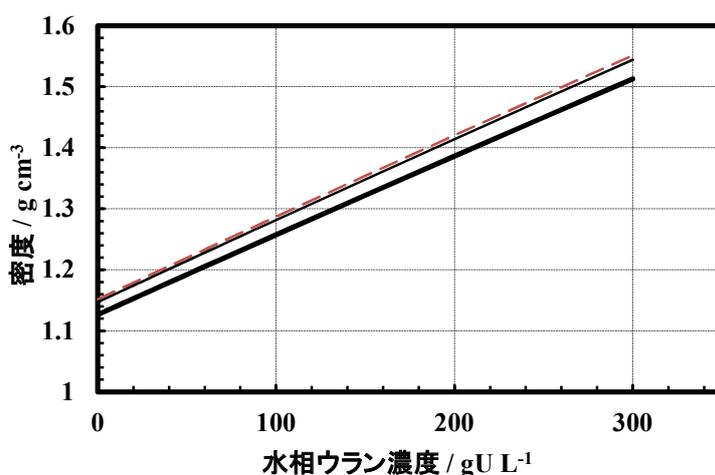


図2. 1-9 硝酸ウラニル-硝酸プルトニウム-硝酸水溶液の密度 (桜井らの式¹²⁾ による推算値, 硝酸濃度 : 3 mol L⁻¹, Pu 濃度 : 30 gPu L⁻¹, 破線 : 15 °C, 細実線 : 25 °C, 太実線 : 60 °C)

(5) その他の水溶液の密度

再処理プロセスに係る水溶液としては、代表的な硝酸塩である硝酸ナトリウム (NaNO₃)、溶媒洗浄などに用いられる炭酸ナトリウム (Na₂CO₃)、炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃)、水酸化ナトリウム (NaOH) 等の水溶液が挙げられる。水酸化ナトリウム水溶液の密度¹⁾を図2. 1-10に示す。密度を表す近似多項式は 20 及び 30 °C の場合、式2. 1-20~21となる。この近似式の報告値に対する相対偏差は、30 個の値に対して 20 °C の場合、平均 0.017%, 30 °C の場合平均 0.016%である。

$$\text{NaOH} \quad \rho_{20} = -4.8459 \times 10^{-7} w^3 + 1.6870 \times 10^{-5} w^2 + 1.0881 \times 10^{-2} w + 0.99889 \quad (2.1-20)$$

$$\text{NaOH} \quad \rho_{30} = -5.3845 \times 10^{-7} w^3 + 2.2568 \times 10^{-5} w^2 + 1.0637 \times 10^{-2} w + 0.99631 \quad (2.1-21)$$

ρ_{20}, ρ_{30} : 20 °C, 30 °Cにおける密度 / g cm⁻³, w : 水酸化ナトリウムの重量割合 / wt%

硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム水溶液の密度近似式¹⁾を以下に示す。 w / wt% は溶質の重量割合である。

$$\begin{aligned} \text{NaNO}_3 \quad \rho_{25} = & 0.997304 + (0.649391 \times 10^{-2}) w + (3.38959 \times 10^{-5}) w^2 \\ & + (-0.157387 \times 10^{-6}) w^3 + (0.504515 \times 10^{-8}) w^4 \end{aligned} \quad (2.1-22)$$

温度 : 25 °C, 濃度範囲 : 1~45 wt%

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad \rho_{25} = & 0.997061 + (1.025460 \times 10^{-2}) w + (-0.327237 \times 10^{-5}) w^2 \\ & + (1.53588 \times 10^{-6}) w^3 \end{aligned} \quad (2.1-23)$$

温度 : 25 °C, 濃度範囲 : 1~14 wt%

$$\text{NaHCO}_3 \quad \rho_{18} = 0.998598 + (0.727361 \times 10^{-2}) w + (1.84491 \times 10^{-5}) w^2 \quad (2.1-24)$$

温度 : 18 °C, 濃度範囲 : 1~6 wt%

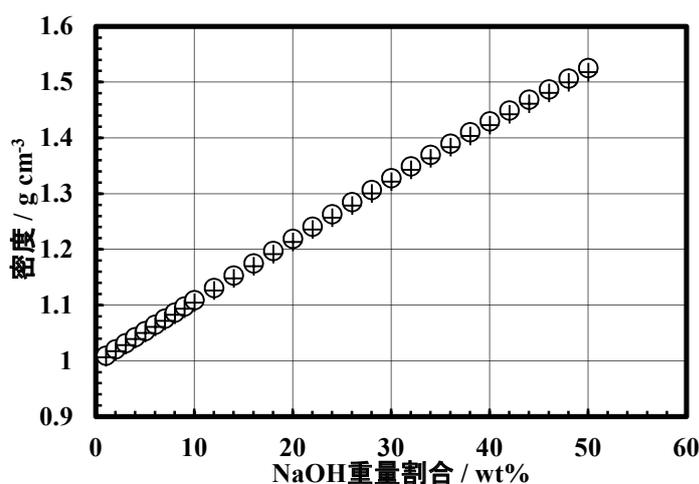


図 2. 1-10 水酸化ナトリウム水溶液の密度¹⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993 の値に基づく, ○ : 20 °C, + : 30 °C)

(6) 少量の TBP を含む硝酸水溶液

Bajoria ら¹⁴⁾は、硝酸水溶液に含まれる少量の TBP (5~270 mg L⁻¹) が水溶液系の密度等に与える影響を測定している。なお、TBP の水溶液への溶解度 (室温) は、水に対して 0.4~0.5 g L⁻¹, 硝酸水溶液 (3 mol L⁻¹) へは 0.3 g L⁻¹ であるため (9 章)、溶解度未満の TBP 量である。水溶液中の TBP 濃度の上昇に伴い、水、硝酸水溶液共に密度が大きくなる傾向にあるが、変動幅は小さく、実験条件の範囲内では約 2% 以下である。

(7) 高レベル放射性廃液

高レベル放射性廃液の密度に関しては情報が極めて少ないが、ベルギーEurochemic 再処理施設の高レベル放射性廃液の密度値と組成が示されている。詳細は7章で示す。

2. 1. 2 有機溶媒系の密度

TBP と希釈剤との混合は理想混合とみなして扱われており、混合による体積変化は無視できる程度である。混合物の密度を推算するための式2. 1-5を再掲する。

$$\rho_{mix} = \phi_{TBP} \cdot \rho_{TBP} + \phi_{dil} \cdot \rho_{dil} \quad (2. 1-5)$$

ρ_{mix} : 混合物の密度, ρ_{TBP} : TBP の密度,
 ϕ_{TBP} : TBP の体積分率, ρ_{dil} : 希釈剤の密度,
 ϕ_{dil} : 希釈剤の体積分率

(1) TBP の密度

リン酸トリブチル (TBP) の密度は、25 °C、乾燥状態では $0.9727 \pm 0.0004 \text{ g cm}^{-3}$ ¹⁵⁾ と報告されている。温度依存性に関しては、10~50 °C の範囲での温度係数が $-0.00085 \pm 0.00004 \text{ g cm}^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ¹⁵⁾、16.6~121.6 °C の範囲での体膨張係数 $9.33 \times 10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ¹⁵⁾ である。まとめると次式のように表すことができる。

乾燥 TBP

$$\rho_{\theta} = (0.9727 \pm 0.0004) \{ 1 + (9.33 \times 10^{-4}) (\theta - 25) \}^{-1} \quad (2. 1-25)$$

ρ_{θ} : 任意温度 $\theta / \text{ }^{\circ}\text{C}$ における溶液の密度 / g cm^{-3}
 θ : 温度 / $^{\circ}\text{C}$, 16.6~121.6 °C

水飽和状態の TBP は乾燥状態よりも密度が大きくなる。温度 0~60 °C の範囲で次式¹⁵⁾ が報告されている。

水飽和 TBP

$$\rho_{\theta} = 0.9982 \{ 1 + (-9.6 \times 10^{-4}) \theta + (2.8 \times 10^{-6}) \theta^2 \} \quad (2. 1-26)$$

ρ_{θ} : 任意温度 $\theta / \text{ }^{\circ}\text{C}$ における溶液の密度 / g cm^{-3}
 θ : 温度 / $^{\circ}\text{C}$, 0~60 °C

(2) 希釈剤および TBP - 希釈剤系の密度

再処理プロセスの代表的な希釈剤であるドデカンの 25 °C での密度報告値の例を表2. 1-2に示す。大型の再処理施設では、工業製品としての調達可能な各種希釈剤が用いられており、一般に直鎖状 (分岐有もしくは無)、環状、芳香族炭化水素等が様々な割合で混合した物である。それらの性質については、Burger ら¹⁶⁾、Leroy ら¹⁷⁾、Vandegrift ら¹⁸⁾ によるレビューがある (表2. 1-3)。

TBP-希釈剤混合物の密度は、Johnson ら¹⁹⁾ の報告がある。ドデカン含め 9 種類の希釈剤について測定値が報告されている。ドデカンを希釈剤とした時の密度値を図2. 1-11に示す。

TPH を希釈剤とした、30 vol%TBP - TPH 混合溶媒の密度は、20℃の場合 0.8265 g mL⁻¹ と報告されている¹⁵⁾。20～60℃での温度依存性については、膨張係数 0.0009315 °C⁻¹、温度係数 -0.00077 g mL⁻¹ °C⁻¹ である¹⁵⁾。まとめると、30 vol%TBP - TPH の任意温度 θ / °Cでの密度は、次式のようにあらわすことができる。

30 vol%TBP - TPH

$$\rho_{\theta} = 0.8265 - 0.00077(\theta - 20) \quad (2.1-27)$$

ρ_{θ} : 任意温度 θ / °C における溶液の密度 / g cm⁻³

θ : 温度 / °C

表 2. 1-2 ドデカンの密度に関する報告値

20 °C	0.7488 g cm ⁻³ ²⁰⁾ , 0.749 g cm ⁻³ ¹⁶⁾
25 °C	0.748 g cm ⁻³ ¹⁸⁾ , 0.7511 g cm ⁻³ ²¹⁾
80 °C	0.7051 g cm ⁻³ ²⁰⁾

表 2. 1-3 再処理用希釈剤として用いられる有機溶媒のスペック値

製品名	密度 / g mL ⁻¹	温度 / °C
Lavera (尿素付加生成物プロセスによって分離されたもの, フランス) ¹⁷⁾	0.747	20 °C
Dodecane Commercial, or TPH (プロピレン四量体の水素化物, //) ¹⁸⁾	0.762	記載なし
Odourless kerosene (イギリス) ¹⁷⁾	0.784	記載なし
Adakane 12 (アメリカ) ¹⁷⁾	0.747	記載なし
Amsco 125-90W (//) ¹⁶⁾	0.757	25 °C
Soltrol 170 a, Soltrol 170 b (//) ²²⁾	0.7728, 0.7764	25 °C
Ultrasene (//) ²²⁾	0.776	25 °C

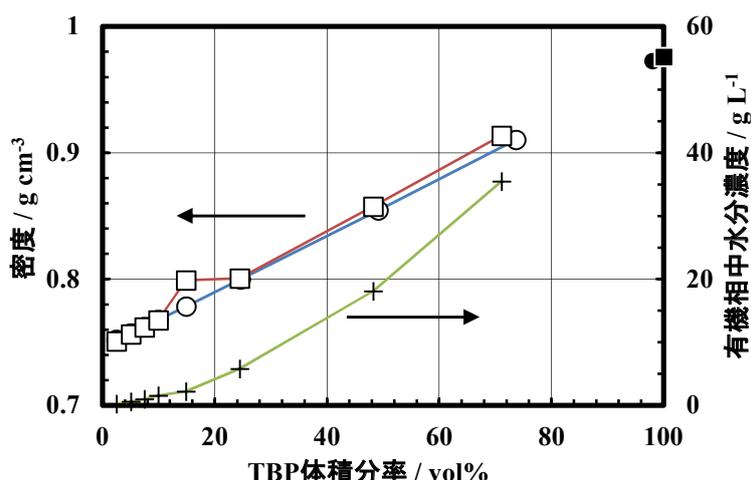


図2. 1-1.1 TBP-ドデカン混合物の密度¹⁹⁾ (Johnson, W. F., et al., HW-29086, 1953 の値に基づく, 25 °C, ○ : 乾燥 TBP-ドデカン, □ : 水飽和 TBP-ドデカン, 100 %乾燥 TBP の密度 0.9727 g cm⁻³, 100 %水飽和 TBP の密度推算値, 0.9760 g cm⁻³, + : 水飽和 TBP-ドデカン中の水分濃度)

(3) ウランを含む溶媒の密度

ウラン装荷溶媒の密度は、Purex Technical Manual (HW-31000, RHO-MA-116)^{3,5)} に温度 25 °Cでの密度推算式、10~70 °Cの任意温度の式及びその簡易式が示されている(式2. 1-27~29)。TBP の密度は 0.972 g cm³ としている。このモデルでは希釈剤は限定されていない。これらの式による計算値を図2. 1-1.2に示す。ここで 25 °Cの式(①)と簡易式(③)では、ドデカン(25 °C)の密度値を 0.75 として式2. 1-27bにより $\rho_{mix, 25}$ を得た。25 °C の式(①)と簡易式(③)はほぼ同じ値を与えるが、任意温度の式(②)はより小さな値となる傾向がある。

U 装荷溶媒

① Purex Technical Manual (HW-31000, RHO-MA-116) の式 (25°C)^{3,5)}

$$\rho_{25} = \rho_{mix, 25} + (0.394 - 0.086 \rho_{mix, 25}) c_{U, 25} + (0.063 - 0.046 \rho_{mix, 25}) c_{H, 25} \quad (2. 1-28a)$$

$$\rho_{mix, 25} = (0.972 \phi_{TBP, 25} + \phi_{dil, 25} \rho_{dil, 25}) \times 0.01 \quad (2. 1-28b)$$

温度 : 25 °C

② 同, 任意温度の式^{3,5)}

$$\rho_{\theta} = \rho_{dil, \theta} + (3.20 - 0.005 \theta - 0.008 \phi_{TBP, 25}) \times 10^{-2} c_{H, 25} + (3.16 - 0.005 \theta + 0.0045 \phi_{TBP, 25}) \times 10^{-1} c_{U, 25} + 2.1 \times 10^{-3} \phi_{TBP, 25} - 7.4 \times 10^{-4} \theta \quad (2. 1-29)$$

温度 : 10~70 °C

③ 同, ②を簡易とした式^{3,5)}

$$\rho_{\theta} = \rho_{mix, 25} + 0.318 c_{U, 25} + 0.028 c_{H, 25} + (-8 \times 10^{-4}) (\theta - 25) \quad (2. 1-30)$$

温度 : 10~70 °C

各推算式の記号の説明

ρ_{25}, ρ_{θ} : 25 °C又は任意温度 θ / °Cにおける密度 / g cm⁻³

- $\rho_{\text{mix}, 25}$: 25 °Cにおける TBP-希釈剤混合物の密度 / g cm⁻³
- $\rho_{\text{dil}, 25}, \rho_{\text{dil}, \theta}$: 25 °C又は任意温度 θ / °Cにおける希釈剤の密度 / g cm⁻³
- $\phi_{\text{TBP}, 25}, \phi_{\text{dil}, 25}$: 25 °Cでの TBP, 希釈剤の体積分率 / vol%
- $c_{\text{U}, 25}$: 25 °Cにおけるウランのモル濃度 / mol L⁻¹
- $c_{\text{H}, 25}$: 25 °Cにおける硝酸のモル濃度 / mol L⁻¹
- θ : 温度 / °C

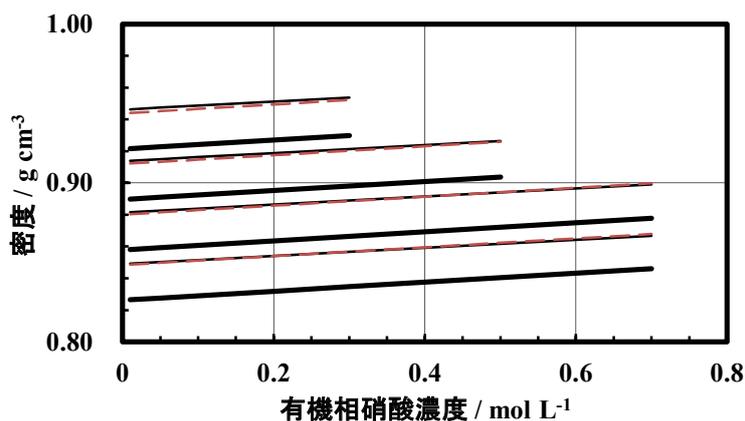


図2. 1-1.2 ウラン装荷溶媒密度 (Purex Technical Manual (HW-31000, RHO-MA-116)^{3,5)} の式に基づく, 25 °C, 有機相 U 濃度: 密度値の小さな方から 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 mol L⁻¹, 細実線: 25 °C の式, 太実線: 任意温度の式, 破線: 簡易式)

(4) ウラン及びプルトニウムを含む溶媒の密度

U 及び Pu 装荷溶媒の密度については 30 vol%TBP-ドデカン, 25 °C の場合について、館盛により推算式¹³⁾ が提案されている。適用範囲の記述はない。

U, Pu 装荷溶媒

$$\rho_{25^\circ\text{C}} = 0.835 + 0.318 c_{\text{U}, 25} + 0.340 c_{\text{Pu}, 25} + 0.028 c_{\text{H}, 25} + 0.0037 c_{\text{w}, 25}$$

$$c_{\text{w}, 25} = 0.492 - 0.942 c_{\text{U}, 25} - 0.986 c_{\text{Pu}, 25} - 0.306 c_{\text{H}, 25}$$

(2. 1-3 1)

$\rho_{25^\circ\text{C}}$: 25 °Cにおける密度 / g cm⁻³

$c_{\text{U}, 25}, c_{\text{Pu}, 25}, c_{\text{H}, 25}, c_{\text{w}, 25}$: 25 °Cの有機相中の U, Pu, 硝酸または水のモル濃度 / mol L⁻¹

式2. 1-3 1 から計算した 25 °C の密度を図2. 1-1 3 に示す。ここでは U 濃度は 0.1 mol L⁻¹, Pu 濃度は 0~0.2 mol L⁻¹ とした。

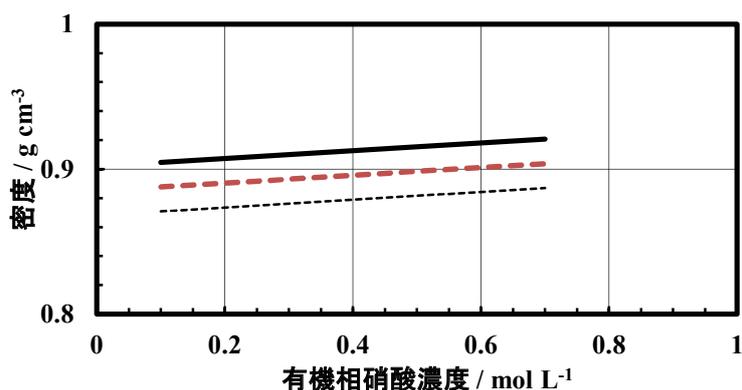


図 2. 1-13 U-Pu 装荷溶媒系の密度 (館盛らの式¹³⁾ に基づく, 25 °C, 溶媒中 U 濃度 0.1 mol L⁻¹, 溶媒中 Pu 濃度 : 細破線 0 mol L⁻¹, 太破線 0.05 mol L⁻¹, 太実線 0.1 mol L⁻¹)

(2. 1 節の参考文献)

- 1) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 II, 丸善, 1993, 5 密度・膨張率・圧縮率, pp. II-3 - II-29.
- 2) Spencer, B. B., Simultaneous Determination of Nitric Acid and Uranium Concentrations in Aqueous Solution from Measurements of Electrical Conductivity, Density, and Temperature, CONF-910901-1, 1991.
- 3) Hanford Atomic Products Operation, Purex Technical Manual, HW-31000, 1955, Chapter IV Process Chemistry (Solvent Extraction), pp. 401 - 499.
- 4) Moeken, H. H. Ph., The Density of Nitric Acid Solutions of Uranium and Uranium-Aluminium Alloys, Analytica Chimica Acta, 44, 1969, pp. 225 - 228.
- 5) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 6 Solvent Extraction Technology, pp. 6-1 - 6-208.
- 6) 科学技術庁原子力安全局核燃料規制課 編, 臨界安全ハンドブック, につかん書房, 1988.
- 7) 臨界安全性実験データ検討ワーキンググループ, 臨界安全ハンドブック第 2 版, JAERI 1340, 1999.
- 8) Burger, L. L., Comparison of Diluents for Tributyl Phosphate, HW-11276, 1950.
- 9) Harmon, K. M., Judson, B. F., Lyon, W. L., Pugh, R. A., Smith, R. C., Reactor Handbook 2nd Ed., Vol. II, Fuel Reprocessing (Stoller, S. M., Richard, R. B. (Ed.)), Interscience Publishers, 1961, Chapter 11 Plutonium Reconversions, pp. 441 - 463.
- 10) 桜井聡, プルトニウム (IV) - 硝酸水溶液系の密度式の改良, JAERI-M 91-117, 1991.
- 11) Maimoni, A., Density and Radiolytic Decomposition of Plutonium Nitrate Solutions, UCRL-52727, 1979.
- 12) 桜井聡, 館盛勝一, プルトニウム (IV) - ウラン (VI) - 硝酸水溶液系の密度式の改良, JAERI-M 88-127, 1988.
- 13) 館盛勝一, 阿見則男, 三好慶典, ウラン、プルトニウム溶液系の臨界計算・I (溶液密度と原子個数密度の考察), JAERI-M 83-047, 1983.

- 14) Bajoria, S. L., Rathod, V. K., Pandey, N. K., Mudali, U. K., Natarajan, R., Effect of Tri-n-butyl Phosphate on Physical Properties of Dodecane - Nitric Acid System, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 295, 2013, pp. 271 - 276.
- 15) Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 3 Physical Properties, pp. 25 - 67.
- 16) Burger, L. L., Comparison of Diluents for Tributyl Phosphate, HW-19065, 1950.
- 17) Leroy, P., Etude du Solvant Phosphate Tributylque 30%-Dodecane, CEA-R-3207, 1967.
- 18) Vandegrift, G. F., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 4 Diluents for TBP Extraction Systems, pp. 69 - 136.
- 19) Johnson, W. F., Dillon, R. L., Physical Properties of Tributylphosphate - Diluent Solutions, HW-29086, 1953.
- 20) Korosi, G., Kovats, E. sz, Density and Surface Tension of 83 Organic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 26, 1981, pp. 323 - 332.
- 21) 日本化学会 編, 化学便覧 基礎編 I, 丸善, 1966, 4 有機化合物の性質, pp. 145 - 360.
- 22) Stevenson, R. L., Smith, P. E., Reactor Handbook 2nd Ed., Vol. II, Fuel Reprocessing (Stoller, S. M., Richard, R. B. (Ed.)), Interscience Publishers, 1961, Chapter 4 Aqueous Separation, pp. 107 - 234.

2. 2 粘度

流体の一部が、他の部分に対して相対運動をすると、その境界面には、相対速度と逆方向の摩擦力 f を生じる。単位境界面積当たりの摩擦力を f/A 、两部分の間で速度が異なる割合、速度勾配を du/dy とすると次式が成り立つ。この定数 η が粘性係数、粘性率あるいは単に粘度である¹⁾。気体物質、気体物質の混合物、および多くの低分子物質の液体では、粘度は流体の運動に無関係の定数で、ニュートン流体と呼ばれる。これに対し、分散系および高分子流体では、粘度は運動の関数となり、非ニュートン流体と呼ばれる²⁾。

$$\frac{f}{A} = -\eta \frac{du}{dy} \quad (2. 2-1)$$

粘度の単位は SI 単位系では Pa s、CGS 単位系では $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1} = \text{P (poise)}$ であり、 $1 \text{ Pa s} = 10 \text{ P}$ 、 $1 \text{ mPa s} = 1 \text{ cP}$ である。本節では、文献掲載値を SI 単位に変換して紹介する。

粘度を実際に測定する場合、ニュートン流体では毛細管法、落球法、または振動粘度計法が、非ニュートン流体では回転粘度計がよく用いられる²⁾。

(1) 毛細管法

ポアズイユの式を用いる。代表的な測定装置はオストワルト粘度計である。単位時間内に円管内を流れる流体の量 V は次式となる。

$$V = \pi a^4 P / (8\eta L)$$

P : 管入口・出口間の差圧, a : 管の半径, L : 管の長さ

実測により液体の粘度を決定する場合、最も良く知られた流体である水との比較の形で測定することが推奨される。同一の粘度計を用い、水と対象溶液について、液面が 2 か所の印を通過するのに要する時間を測定する（一定容積の液が毛細管を通過する時間を測定）。測定結果から次式によって対象液の粘度を得る。

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho t}{\rho_{\text{H}_2\text{O}} t_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2. 2-2)$$

η : 測定対象液の粘度, $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$: 水の粘度, ρ : 測定対象液の密度, $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$: 水の密度,
 t : 測定対象液の場合に計測された時間, $t_{\text{H}_2\text{O}}$: 水の場合に計測された時間

(2) 落球法

ストークスの式 (2. 2-3) を用いる。この場合も、水との比較により粘度を決定することが推奨される。同一の落下球を用いて、同じ距離を落下するのに要する時間を水及び対象液について測定し、式 2. 2-4 を用いて粘度を得る。

$$\eta = \frac{2ga^2(d-\rho)t}{9L} \quad (2. 2-3)$$

η : 測定対象液の粘度, g : 重力の加速度, a : 落下球の半径, d : 落下球の密度,
 t : 距離 L を落下するのに要する時間, L : 落下距離, ρ : 液体の密度

$$\frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(d - \rho) t}{(d - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) t_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2. 2 - 4)$$

2. 2. 1 気体の粘度

(1) 気体純物質

気体の粘度は、常温常圧で $5 \sim 30 \mu\text{Pa s}$ の値をとる。圧力による変化は $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ の範囲では無視できる程度に小さい。これを越えると圧力により粘度は増加する。また温度が低い場合の方が、圧力による変化は大きい。空気及び飽和水蒸気の粘度²⁾を図2. 2-1に示す。

常圧における気体の粘度の温度依存性を表す式としては、Thodos らの経験式³⁾をあげることができる。

無極性気体

$$\eta^\circ \xi = 0.4640 T_r^{0.618} - 0.204 \exp(-0.449 T_r) + 0.194 \exp(-4.058 T_r) + 0.01 \quad (2. 2 - 5)$$

非会合性・極性気体 ($T_r < 2.5$)

$$\eta^\circ \xi = 0.1 (1.90 T_r - 0.29)^{4/5} Z_c^{-2/3} \quad (2. 2 - 6)$$

会合性・極性気体

$$\eta^\circ \xi = (0.0755 T_r - 0.0055) Z_c^{-5/4} \quad (2. 2 - 7)$$

η° : 温度 T / K における純気体の粘度 / $\mu\text{Pa s}$

ξ : 粘度パラメータ ($= T_c^{1/6} M_r^{-1/2} P_c^{-2/3}$),

T_c : 臨界温度 / K ,

T_r : 対臨界温度 ($= T / T_c$),

M_r : 分子量,

P_c : 臨界圧力 / atm ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$),

Z_c : 臨界圧縮因子 ($= P_c V_c / (RT_c)$),

V_c : 臨界モル体積 / $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$,

R : 気体定数

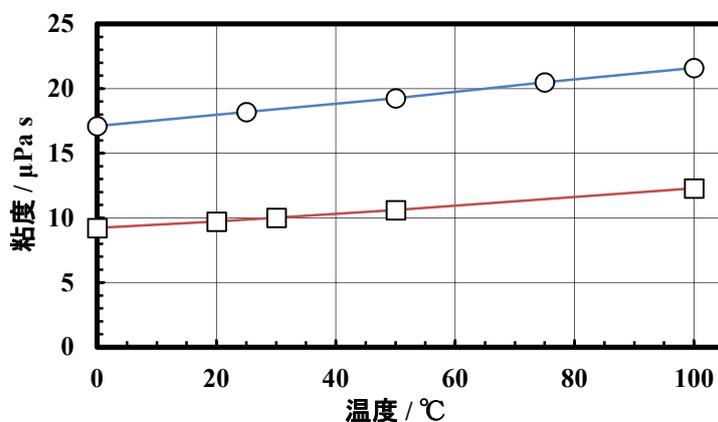


図2. 2-1 空気及び飽和水蒸気の粘度²⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版, 1993 の値に基づく, ○ : 空気, □ : 飽和水蒸気)

気体の粘度の温度依存性を推算するためのより簡便な実験式（指数式）¹⁾を、次式に示す。この式で用いる定数 η_0^* , n の例を表2. 2-1に示す。

$$\eta^* / \eta_0^* = (T / 273)^n \quad (2. 2-8)$$

η^* : 温度 T / K, 常圧における粘度 / $\mu\text{Pa s}$

η_0^* : 温度 0°C , 常圧における粘度 / $\mu\text{Pa s}$

n : 定数

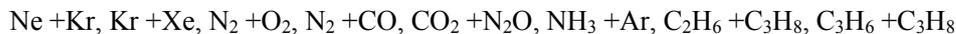
表2. 2-1 指数式で用いる定数¹⁾ (佐藤, 物性定数推算法 第6版, 1972)

気体	η_0^*	n	温度範囲
空気	17.09	0.768	0~100 °C
酸素	18.7	0.814	17~100 °C
水素	8.4	0.695	-18~321 °C
炭酸ガス	13.7	0.935	-20~140 °C
窒素	16.6	0.756	15~100 °C

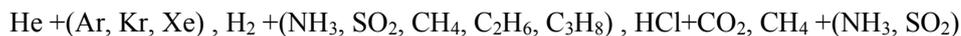
(2) 混合気体

混合気体の組成が粘度へ与える影響は、成分気体の性質と温度に依存し単純ではない。気体の種類、組合せによって下のように分類できる³⁾。

モル分率と粘度値が直線関係にある場合



ある分率において粘度値の極大がある場合



混合気体の粘度推算式としては、以下の Sutherland 及び Wilke の式⁴⁾をあげることができる。

$$\eta_{\text{mix}}^0 = \sum_{i=1}^n \left[\eta_i^0 / \left(1 + \frac{1}{y_i} \sum_{j=1, j \neq i}^n y_j \phi_{ij} \right) \right] \quad (2. 2-9)$$

$$\text{結合係数 } \phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\eta_i^0 / \eta_j^0)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4} \right]^2}{(4/\sqrt{2}) \left[1 + M_i M_j \right]^{1/2}} \quad (2. 2-10)$$

y_i : 気体成分 i のモル分率, η_i^0 : i の粘度, M_i : i の分子量

2. 2. 2 液体の粘度

液体の粘度は分子構造に敏感であり、一般性のある理論式、経験的推算法は知られていない。純物質の粘度は、以下のような形式で整理されている²⁾。

$$\eta = A \exp(B / T) \quad (2. 2-11)$$

$$\eta = A \exp\{B / (T - C)\} \quad (2. 2-12)$$

$$\eta = C / (1 + A \theta + B \theta^2) \quad (2.2-13)$$

A, B, C : 定数 / -, T : 温度 / K, θ : 温度 / °C

電解質を含む水溶液の粘度 η_{sol} は、水の粘度 η_{H_2O} 及び溶質のモル濃度 c を用いて次のような形式で整理されている。

$$\eta_{sol} / \eta_{H_2O} = 1 + A c^{0.5} + B c \quad (2.2-14)$$

A, B : 定数 / -

(1) 純水の粘度

任意温度における水の粘度の計算式²⁾を示す。この式による計算値を図2.2-2に示す。

$$\eta = 0.1257187 \times 10^{-1} \times \exp [(1 - 0.5806436 \times 10^{-2} T) / (0.1130911 \times 10^{-2} T - 0.5723952 \times 10^{-5} T^2)] \quad (2.2-15)$$

η : 粘度 / mPa s, T : 絶対温度 / K

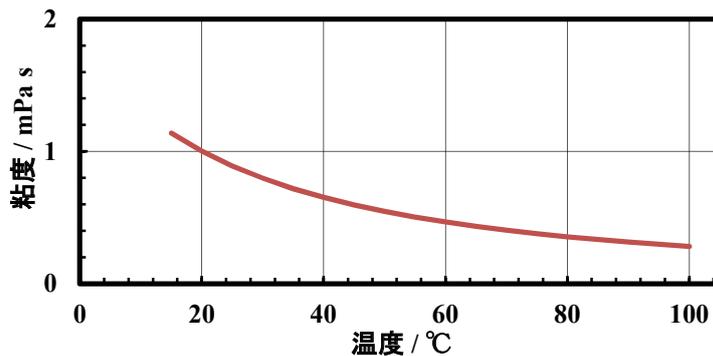


図2.2-2 純水の粘度²⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版, 1993の式に基づく)

(2) 硝酸水溶液の粘度

組成0~100 wt%の硝酸水溶液について、その粘度^{2,5)}を図2.2-3に示す。硝酸水溶液の粘度は、水と同様、温度上昇と共に低下する。組成依存性に関しては、硝酸割合60 wt%付近で粘度は極大となる。例えば20 °Cの場合、硝酸割合20 wt%では1.05 mPa s, 60 wt%では2.00 mPa s, 100%では0.89 mPa sである。

Zielinskiら⁶⁾は、硝酸水溶液 / 30 vol%TBP-ケロシン系で硝酸を分配平衡としたときの水相及び有機相の粘度を測定しており(温度不詳)、水相の硝酸濃度0.1, 1.0, 3.0 mol L⁻¹のときの粘度値をそれぞれ1.20, 1.07, 1.09 mPa sと報告している。有機相については後述する。

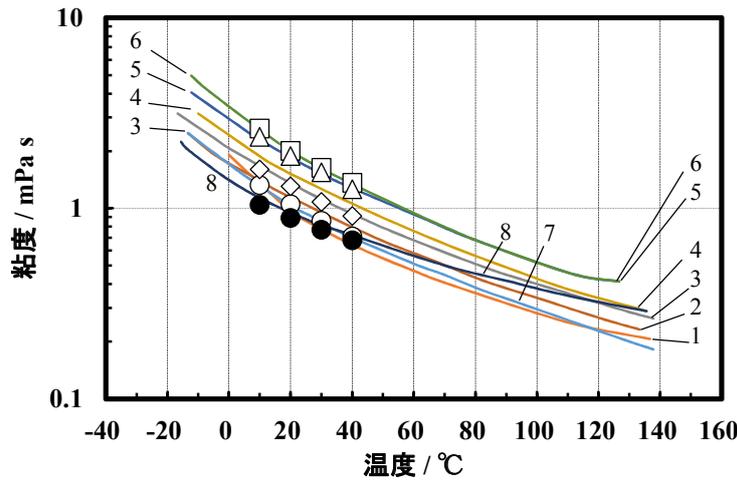


図2. 2-3 硝酸水溶液の粘度^{2,5)} (Bump, T. R., et al., Ind. Eng. Chem., 47, 1955, 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版, 1993, 曲線: Bump らに基づく, 硝酸濃度 1: 0 wt%, 2: 20 wt%, 3: 30 wt%, 4: 40 wt%, 5: 50 wt%, 6: 60 wt%, 7: 90 wt%, 8: 100 wt%, ○: 化学便覧の値に基づく, 硝酸濃度 20 wt%, ◇: 同 40 wt%, □: 同 60 wt%, △: 同 80 wt%, ●: 同 100 wt%)

(3) 硝酸ウラニル-硝酸水溶液の粘度

硝酸ウラニルを含む硝酸水溶液の粘度に関する実験式(温度 25 °C)を式2. 2-16に示す。適用範囲は、Burgerの実験値⁷⁾によれば、概ねウラン濃度 2 mol L⁻¹以下、硝酸 0.6 mol L⁻¹以下と考えられる。この範囲では、硝酸濃度の変化はほとんど影響しない。計算値を図2. 2-4~5に示す。この式はアメリカのPurex Technical Manual (HW-31000, RHO-MA-116)^{8,9)}において引用されているが、数式の転記ミスがあるため注意が必要である。ここでは単位を mPa sへ換算した式を示す。

$$\log_{10} \eta = -0.0473 + 0.2426 c_U + 0.01003 c_U^2 + (0.0089 - 0.0023 c_U) c_H \quad (2. 2-16)$$

η : 粘度 / mPa s, c_U : 硝酸ウラニル濃度 / mol L⁻¹, c_H : 硝酸濃度 / mol L⁻¹

Grantら¹⁰⁾は、硝酸ウラニル水溶液の粘度の温度依存性(0~60°C)を測定し、式2. 2-14の形式で整理している。ここで水の粘度 η_{H_2O} はGrantらによる測定値である。またウラン濃度は約 0.8 mol L⁻¹以下である。プロットを図2. 2-6に示す。25 °Cの粘度値はBurgerの式2. 2-16におおむね一致する。

$$\eta_c / \eta_{H_2O} = 1 + A c^{0.5} + B c \quad (2. 2-14)$$

η_c, η_{H_2O} : 硝酸ウラニル濃度 c での粘度, 水の粘度 / mPa s

c : 硝酸ウラニル濃度 / mol L⁻¹

0 °C : $A = -0.141, B = 0.7515, \eta_{H_2O} = 1.793$ mPa s

25 °C : $A = -0.180, B = 0.8266, \eta_{H_2O} = 0.893$ mPa s

50 °C : $A = -0.180, B = 0.7938, \eta_{H_2O} = 0.550$ mPa s

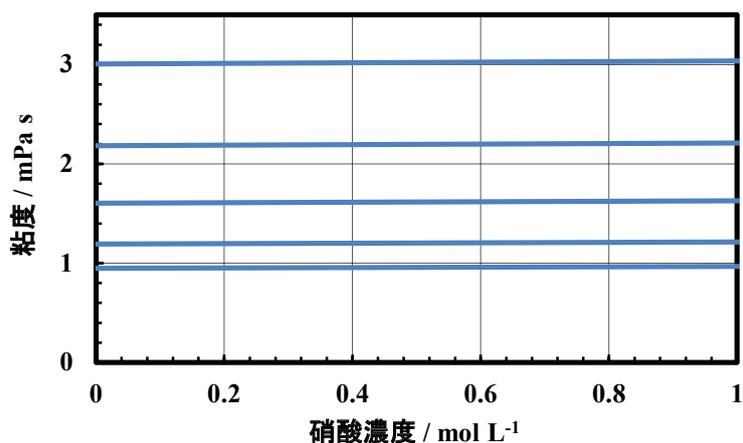


図 2. 2 - 4 硝酸ウラニル-硝酸水溶液系の粘度 (硝酸濃度依存性)⁷⁾ (Burger, L. L., HW-11276, 1949 の式に基づく, 粘度の小さい方から U 濃度 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2 mol L⁻¹)

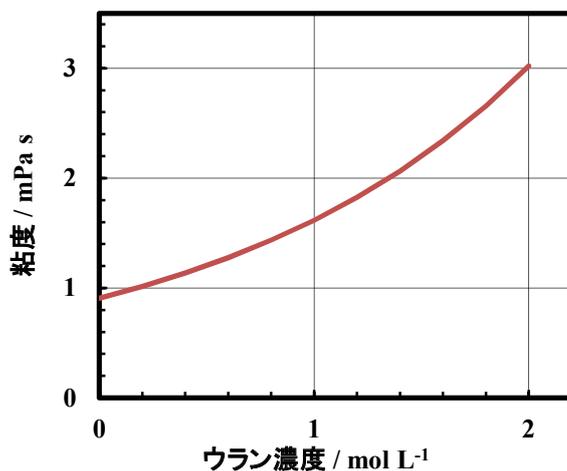


図 2. 2 - 5 硝酸ウラニル-硝酸水溶液系の粘度 (ウラン濃度依存性)⁷⁾ (Burger, L. L., HW-11276, 1949 の式に基づく, 硝酸 0.5 mol L⁻¹)

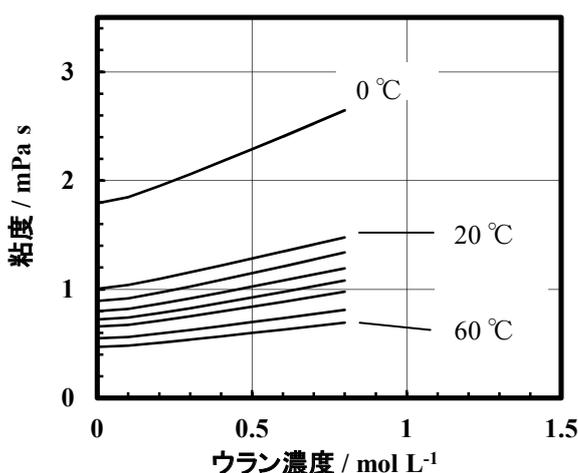


図2. 2-6 硝酸ウラニル-水系の粘度¹⁰⁾ (Grant, W. E., et al., J. Phys. Colloid Chem., 52, 1948, の式に基づく, 水に硝酸ウラニルを溶解, 硝酸無し, 粘度の高い方から 0, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 60 °C)

(4) 少量のTBPを含む硝酸水溶液

Bajoriaら¹¹⁾は、硝酸水溶液に含まれる少量のTBP (5~270 mg L⁻¹) が水溶液系の粘度等に与える影響を測定している。なお、TBPの水溶液への溶解度 (室温) は、水に対して0.4~0.5 g L⁻¹、硝酸水溶液 (3 mol L⁻¹) へは0.3 g L⁻¹であるため (9章)、溶解度未満のTBP量である。TBP濃度の上昇に伴い、水、硝酸水溶液共に粘度が大きくなる傾向にあるが、変動幅は小さく、実験条件の範囲内では約4%以下である。

(5) TBPの粘度

Burger¹²⁾は、乾燥TBP (dry TBP) の粘度値 (25°C) として3.32 mPa sを報告している。Tuckら¹³⁾の報告値 (25°C) は3.209 mPa sである。水で飽和させたTBP (water-saturated TBP) の粘度はやや高めとなり、Burger¹²⁾は3.99 mPa s, Hardyら¹⁴⁾は3.56 mPa s, Tuck¹³⁾は3.83 mPa sを報告している (いずれも25°C)。概して、乾燥TBPの粘度の既報値は約3.2~3.4 mPa s, 水飽和TBPの粘度は約3.5~4 mPa sである¹⁵⁾。

Tuck¹³⁾は、TBPの水飽和度を变化させた粘度測定を行っており、粘度は水飽和度にはほぼ比例することを報告している。また、硝酸を抽出した水飽和TBPの粘度に関しても測定を行っており、TBP相の硝酸濃度1.5 mol L⁻¹付近で粘度が最大値5.8 mPa s (25 °C) を取ることを示した。

温度依存性に関しては、任意温度におけるTBPの粘度を表す実験式¹⁵⁾を式2. 2-17に、その計算値を図2. 2-7に示す。

$$\log_{10}\eta = (1000/T) - 2.829 \quad (2. 2-17)$$

η : 粘度 / mPa s, T : 絶対温度 / K

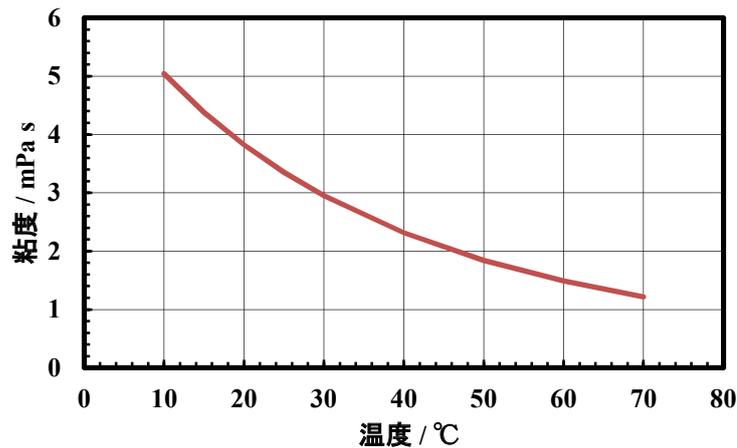


図 2. 2-7 TBP の粘度の温度依存性¹⁵⁾ (Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. I, 1984 の式に基づく)

(6) 希釈剤の粘度

Burger¹²⁾ はアメリカの再処理施設での使用が検討された各種希釈剤製品の粘度を測定し報告しており、25 °Cの粘度は0.9~1.9 mPa sにわたっている。Leroy は、"dodecane commercial" の粘度を1.29~1.45 mPa s (20 °C) と報告している¹⁶⁾。希釈剤及び TBP-希釈剤混合物に関する技術レビューとしては Vandegrift¹⁷⁾ によるものがある。

ドデカンの粘度に関して、化学便覧²⁾ の値を温度の4次式で近似表現すると次式となる。図 2. 2-8 に示す。

ドデカンの粘度

$$\eta = 2.0357 \times 10^{-8} \theta^4 - 6.0653 \times 10^{-6} \theta^3 + 7.4072 \times 10^{-4} \theta^2 - 5.1140 \times 10^{-2} \theta + 2.2379$$

(2. 2-18)

η : 粘度 / mPa s, θ : 温度 / °C

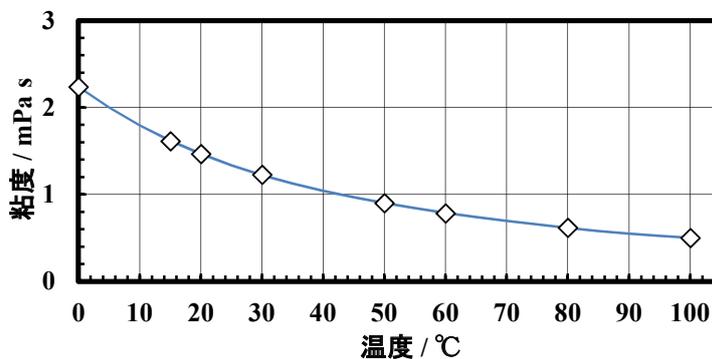


図 2. 2-8 ドデカンの粘度²⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993 の値に基づく)

(7) TBP-希釈剤混合物の粘度

Burger は、様々な種類の希釈剤を用いた物性測定を行い、任意組成の水飽和 TBP - 希釈剤混合

物の粘度 (25 °C) の推算式¹²⁾を得ている(式 2. 2-19)。この式では希釈剤の種類について指定はなく、また TBP 割合 5~50 vol%までの測定に基づいている。TBP 割合を 100 vol%へ外挿した場合、既報測定値よりも高めの値を与えるので注意が必要である。

ドデカン希釈剤とした場合の推算値^{15,18)}を図 2. 2-9 に示す。ここでは 25 °C のドデカンの粘度を 1.336 mPa s とした。粘度の温度依存性に関しては、Purex Technical Manual (HW-31000) では、TBP-希釈剤の粘度は温度上昇と共に低下すること、一例として 30vol%TBP - Shell Spray Base (ドデカンより粘度が高め) 溶液の粘度が、20, 35, 50, 60 °C の場合にそれぞれ 3.2, 2.35, 1.95, 1.8 mPa s であると紹介されている。

$$\log_{10}(\eta_{\text{mix}}) = \phi_{\text{TBP}} (1.345 + 0.36 \phi_{\text{TBP}}) + \phi_{\text{Dil}} \{1 + \log_{10}(\eta_{\text{Dil}})\} - 1 \quad (2. 2-19)$$

η_{mix} : 水飽和 TBP・希釈剤混合物の粘度 / mPa s,

η_{Dil} : 希釈剤の粘度 / mPa s,

$\phi_{\text{TBP}}, \phi_{\text{Dil}}$: 各々 TBP または希釈剤の体積分率 / -, ϕ_{TBP} : 0.05~0.5

単位を SI 単位系へ変換した。

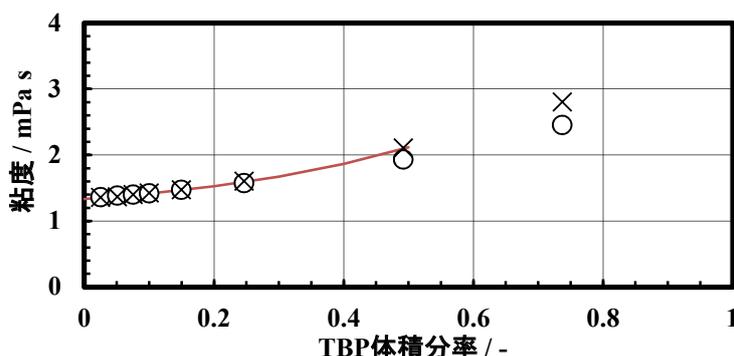


図 2. 2-9 TBP-ドデカン混合物の粘度^{15,18)} (Burger, L. L., HW-19065, 1950, Johnson, W. F., et al., HW-29086, 1953, 曲線: Burger の式に基づく水飽和 TBP - ドデカンの粘度, ○: Johnson らによる乾燥 TBP - ドデカンの粘度, ×: Johnson らによる水飽和 TBP - ドデカンの粘度)

(8) 硝酸又はウランを含む TBP-希釈剤混合溶液の粘度

Zielinski ら⁶⁾は、硝酸水溶液 / 30 vol%TBP-ケロシン系で硝酸を分配平衡としたときの水相及び有機相の粘度を測定しており(温度不詳, 金属等は含まない)、水相の硝酸濃度 0.1, 1.0, 3.0 mol L⁻¹のときの有機相の粘度値をそれぞれ 3.95, 2.68, 2.51 mPa s と報告している。硝酸濃度が高い場合に有機相の粘度が低下する傾向にある。また Purex Technical Manual^{8,9)}では、有機相中の硝酸が粘度に与える影響は無視できるとしている。

Burger¹²⁾はウラン硝酸水溶液からウランを TBP-希釈剤混合溶液(有機相)へ抽出した時の有機相の粘度(25 °C)を測定しており、有機相ウラン濃度に比例して粘度が上昇することを報告している。一例として 15 vol%TBP - AMSCO 125-90W (ドデカンと同程度の粘度の希釈剤)の場合、有機相 U 濃度 0, 0.085, 0.2 mol L⁻¹の場合、有機相粘度はそれぞれ約 1.55, 1.73, 1.98 mPa s (グラフからの読取値)である。

(9) その他の水溶液の粘度

再処理プロセスに係るその他の水溶液として、水酸化ナトリウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液の粘度^{2,19)}を図2. 2-10~12に示す。

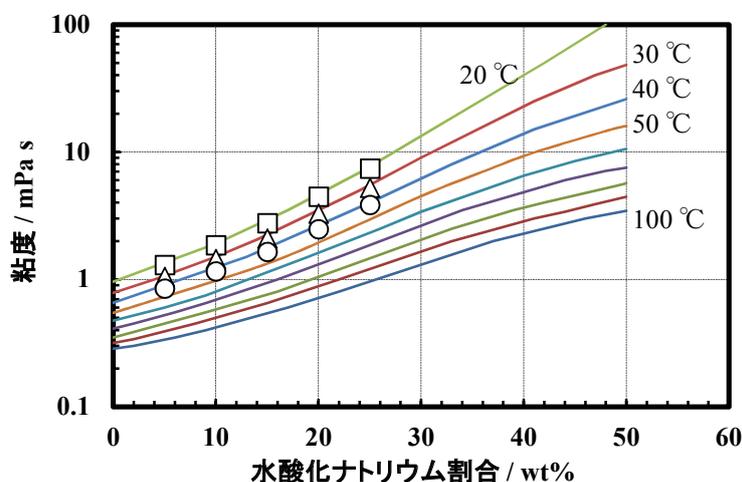


図2. 2-10 水酸化ナトリウム水溶液の粘度^{2,19)} (Fleming, R. F., HW-57386, 1958, 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版, 1993, 曲線: Fleming, 粘度の高いほうから 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 °C, □: 化学便覧の値に基づく, 20 °C, △: 同 30 °C, ○: 同 40 °C)

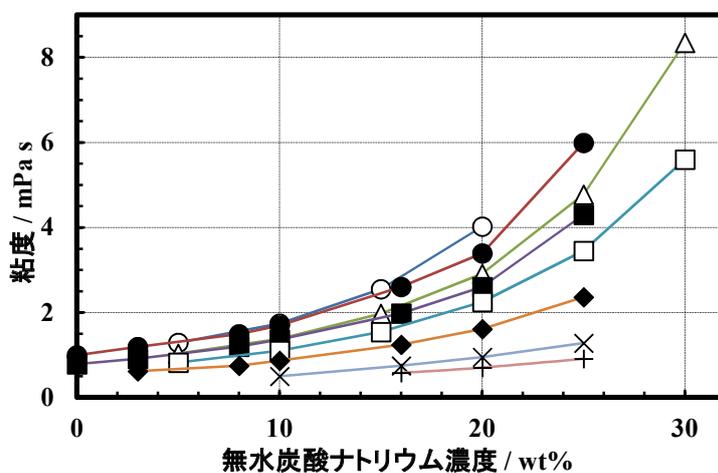


図2. 2-11 炭酸ナトリウム水溶液の粘度^{2,19)} (日本化学会 編 化学便覧 改訂4版, 1993, Fleming, R. F., HW-57386, 1958, ○: 化学便覧の値に基づく, 20 °C, △: 同 30 °C, □: 同 40 °C, ●: Fleming の値に基づく, 21.1 °C, ■: 同, 37.7 °C, ◆: 同, 60 °C, ×: 同, 82.2 °C, +: 同, 98.8 °C)

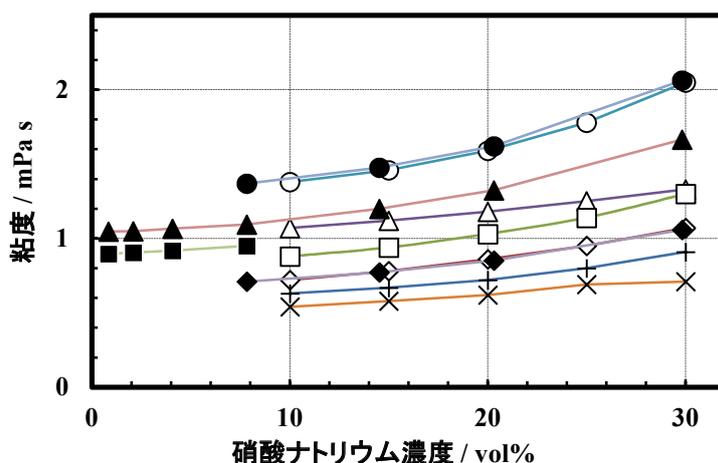


図2. 2-12 硝酸ナトリウム水溶液の粘度^{2, 19)} (日本化学会 編 化学便覧 改訂4版, 1993, Fleming, R. F., HW-57386, 1958, ○: 化学便覧の値に基づく, 10 °C, △: 同 20 °C, □: 同 30 °C, ◇: 同 40 °C, +: 同 50 °C, ×: 60 °C, ●: Fleming の値に基づく, 10 °C, ▲: 同, 17.8 °C, ■: 25 °C, ◆: 同, 40 °C)

(2. 2節の参考文献)

- 1) 佐藤一雄, 物性定数推算法 第6版, 丸善, 1972.
- 2) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993, 6 輸送現象, pp. II-33 - II-70.
- 3) 化学工学協会 編, 化学工学便覧 改訂五版, 丸善, 1988, 1 熱力学および物性, pp. 3 - 106.
- 4) Wilke, C. R., A Viscosity Equation for Gas Mixtures, J. Chem. Phys., 18, 1950, pp. 517 - 519.
- 5) Bump, T. R., Sibbitt, W. L., Aqueous Solutions of Nitric Acid and of Sulfuric Acid, Ind. Eng. Chem., 47, 1955, pp. 1665 - 1670.
- 6) Zielinski, A., Kulawik, J., Investigation of Foam Properties in Some Extraction Systems with TBP in Kerosene and in Carbon Tetrachloride, J. Radioanal. Chem., 58, 1980, pp.143 - 151.
- 7) Burger, L. L., et al., Properties of the System : Uranyl Nitrate - Aluminum Nitrate - Nitric Acid (or Sodium Hydroxide) - Sodium Nitrate - Water - Hexone, Part II Density, Apparent Molar Volume and Viscosity, HW-11276, 1949.
- 8) Hanford Atomic Products Operation, Purex Technical Manual, HW-31000, 1955, Chapter IV Process Chemistry (Solvent Extraction), pp. 401 - 499.
- 9) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 6 Solvent Extraction Technology, pp. 6-1 - 6-208.
- 10) Grant, W. E., Darch, W. J., Bowden, S. T., Jones, W. J., The Surface Tension and Viscosity of Solutions of Uranyl Salts, J. Phys. Colloid Chem., 52, 1948, pp. 1227 - 1236.
- 11) Bajoria, S. L., Rathod, V. K., Pandey, N. K., Mudali, U. K., Natarajan, R., Effect of Tri-n-butyl Phosphate on Physical Properties of Dodecane - Nitric Acid System, J. Radioanal. Nucl. Chem., 295, 2013, pp. 271 - 276.
- 12) Burger, L. L., Comparison of Diluents for Tributyl Phosphate, HW-19065, 1950.

- 13) Tuck, D. G., Solvent Extraction Studies, Part 4. - Viscosity Measurements on the System Nitric Acid + Tri-n-butyl Phosphate, *Trans. Faraday Society*, 57, 1961, pp. 1297 - 1304.
- 14) Hardy, C. J., Fairhurst, D., McKay, H. A. C., Willson, A. M., Extraction of Water by Tri-n-butyl Phosphate, *Trans. Faraday Society*, 60, 1964, pp. 1626 - 1636.
- 15) Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 3 Physical Properties, pp. 25 - 67.
- 16) Leroy, P., Etude du Solvant Phosphate Tributylrique 30%-Dodecane, CEA-R-3207, 1967.
- 17) Vandegrift, G. F., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 4 Diluents for TBP Extraction Systems, pp. 69 - 136.
- 18) Johnson, W. F., Dillon, R. L., Physical Properties of Tributylphosphate - Diluent Solutions, HW-29086, 1953.
- 19) Fleming, R. F., A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department, HW-57386, 1958.

2. 3 表面張力及び界面張力

液体の表面（液／気界面）では、その接線方向に分子間の引力に基づく応力が働く。これが表面張力（surface tension, 単位： $\text{N m}^{-1} = 10^3 \text{ dyn cm}^{-1}$ ）で、気相は通常の場合、液体の蒸気（飽和または不飽和）を含む空気である。但し空気で酸化されやすい物質については窒素、水素、ヘリウム、アルゴンなどに対する表面張力が用いられる。一般に液／液、固／気、固／液、固／固など二相の境界面でも同様の応力が働き、これを界面張力（interfacial tension）という。実測されるのは、液／気界面または液／液界面における液体の界面張力の場合が多い。

一般に純液体の表面張力は、温度上昇とともにほぼ直線的に低下し臨界温度ではゼロとなる。Van der Waals は、実測データを式 2. 3-1 の形式でまとめている。定数 A は物質に依存する。定数 B は、非会合性液体の場合には物質によらずほぼ 1.25 であり、会合性液体の場合には標準沸点付近で 0.85 であるが温度によって変化する¹⁾。またアルコール類では $B = 1.00$ 、炭化水素類とエーテル類では 1.16、その他の有機化合物では 1.24 である²⁾。

$$\sigma = A(1 - T/T_c)^B \quad (2. 3-1)$$

σ : 表面張力 / mN m^{-1} , A, B : 定数, T : 絶対温度 / K, T_c : 臨界温度 / K

純物質のうち有機化合物の場合には、分子パラコール（表面張力及び屈折率を表現するために考えられたパラメータ）： P 、分子屈折（Na-D 線に対するもの） R_D 、その温度での屈折率 n_D を用いて、表面張力 σ を下式により推算できる²⁾。

$$\sigma = (P/R_D)^4 \{(n_D^2 - 1)/(n_D^2 + 2)\}^4 \quad (2. 3-2)$$

混合物の表面張力を推定するには、成分 1, 2, … のモル分率を各々 x_1, x_2, \dots とすると、混合物についてのパラコール P_{mix} 、分子屈折 $R_{D, \text{mix}}$ および屈折率 $n_{D, \text{mix}}$ を下式で計算し、式 2. 3-2 に代入して表面張力を推算できる²⁾。

$$P_{\text{mix}} = x_1 P_1 + x_2 P_2 + \dots \quad (2. 3-3)$$

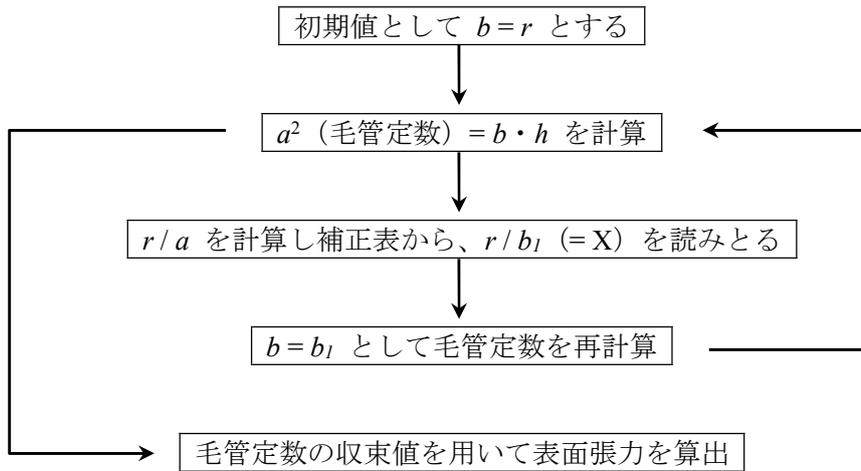
$$R_{D, \text{mix}} = x_1 R_{D, 1} + x_2 R_{D, 2} + \dots \quad (2. 3-4)$$

$$n_{D, \text{mix}} = x_1 n_{D, 1} + x_2 n_{D, 2} + \dots \quad (2. 3-5)$$

表面張力、界面張力の値は、液体に溶解あるいは界面に吸着した微量の物質により大きく変化する可能性がある。従って表面張力、界面張力の値は実測することが推奨される。表面張力の測定法としては i) 毛管上昇法, ii) 最大泡圧法, iii) 懸滴法, iv) 滴重法または滴容法, v) 輪環法, vi) Wilhelmy 法, vii) 静滴法をあげることができる³⁾。ここでは毛管上昇法について簡単に述べておく。

実測データ、計算式及び補正表³⁾を用いて表面張力を算出する。ここで r : 毛管半径, h : 液柱高さ, b : メニスカスの主曲率半径である。

① 毛管定数の決定



② 表面張力の計算

表面張力 $\sigma = a^2 g_n \Delta\rho / 2$

g_n : 自由落下の標準加速度 = 9.80665 m s⁻²

$\Delta\rho$: 液体と気体間の密度の差

(1) 水の表面張力

温度 0~100 °Cにおける水の表面張力²⁾を図2. 3-1に示す。また、その推算式は次式³⁾の形でまとめられており、併せて示す。この式の定数 a, b, c は測定方法毎に異なっている。

$$\sigma = a - b\theta - c \times 10^{-4} \theta^2 \tag{2. 3-6}$$

σ : 表面張力 / mN m⁻¹, θ : 温度 / °C

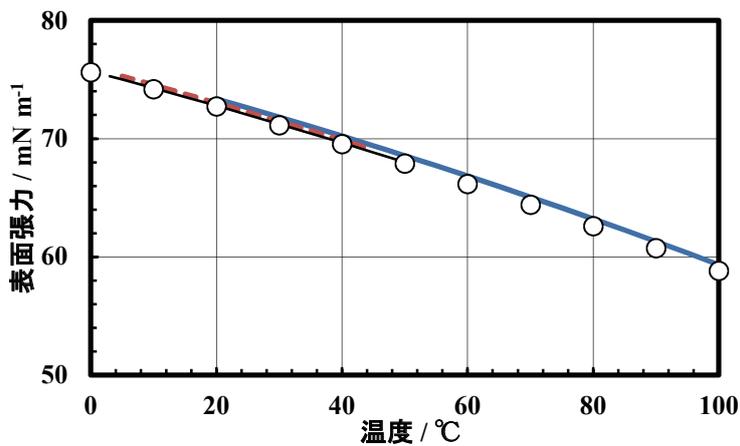


図2. 3-1 水の表面張力^{2, 3)} (化学工学協会, 化学工学便覧 改訂五版, 1988, 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993, ○ : 化学工学便覧の値に基づく, 太実線 : 化学便覧の式に基づく, Wilhelmy 法 (自己蒸気), 破線 : 同, 毛管上昇法 (窒素), 細実線 : 同, 輪環法 (空気))

(2) 硝酸水溶液及び硝酸ウラニル水溶液の表面張力

硝酸水溶液 (20 °C) の表面張力⁴⁾を図2. 3-2に示す。このプロットより硝酸重量割合についての1次の近似式を求めると次式が得られる。推算値の実験値に対する相対偏差は5つのデータに対して0.02~0.11%、平均0.06%である。

$$\sigma_{\text{HNO}_3} = 72.67 - 0.113 w_{\text{HNO}_3} \quad (2. 3-7)$$

σ_{HNO_3} : 硝酸水溶液の表面張力 / $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, w_{HNO_3} : 硝酸の重量割合 / wt%

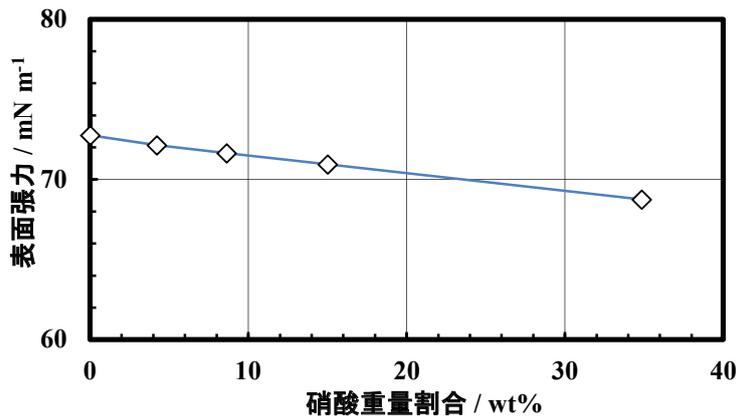


図2. 3-2 硝酸水溶液の表面張力⁴⁾(日本機械学会, 流体の熱物性値集, 1983 の値に基づく(ただし硝酸割合 0 wt%のプロットは、化学工学便覧の値), 直線: 近似式2. 3-7, 20 °C)

硝酸ウラニル水溶液については、ウラン濃度が高い場合にその表面張力は高くなり、25 °Cでウラン濃度 0.4107, 0.6210, 0.8260 mol L^{-1} の場合、それぞれ 72.7, 73.0, 73.9 mN m^{-1} である⁵⁾。25 °Cにおける水の表面張力の値 (72.02 mN m^{-1}) と併せて図2. 3-3に示す。

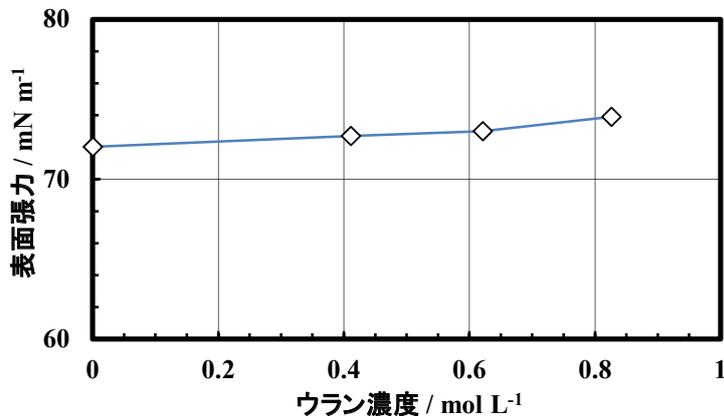


図2. 3-3 硝酸ウラニル水溶液の表面張力⁵⁾(日本化学会 編, 化学便覧, 1966 の値に基づく, 25 °C)

(3) 溶媒及び希釈剤系の表面張力及び界面張力

希釈されていない TBP の表面張力は、25 °C の場合、約 24~28 mN m⁻¹, 50 °C で 25.95, 75 °C で 24.94 が報告されている⁶⁾。また Burger⁶⁾ は TBP の表面張力の推算式として Gudasheva らの式 2. 3-8 を紹介している。化学便覧³⁾ では式 2. 3-9 としている。これらを図 2. 3-4 にまとめて示す。

$$\log_{10} \sigma = (77.26 / T) + 1.175 \quad (25 \sim 70^\circ\text{C}) \quad (2. 3-8)$$

$$\sigma = 26.79 - 0.0823 \theta \quad (15 \sim 120^\circ\text{C}) \quad (2. 3-9)$$

σ : 表面張力 / mN m⁻¹, T : 絶対温度 / K, θ : 温度 / °C

また、空気あるいは水溶液との界面張力については次のような値が知られている。

水飽和した TBP / 空気	42.1 mN m ⁻¹ (20 °C)	⁷⁾
TBP 飽和した水 / 空気	35.6 mN m ⁻¹ (20 °C)	⁷⁾
TBP / 水	7.35 mN m ⁻¹ (25 °C)	⁸⁾
TBP / 5 mol L ⁻¹ 硝酸	8.69 mN m ⁻¹ (25 °C)	⁸⁾

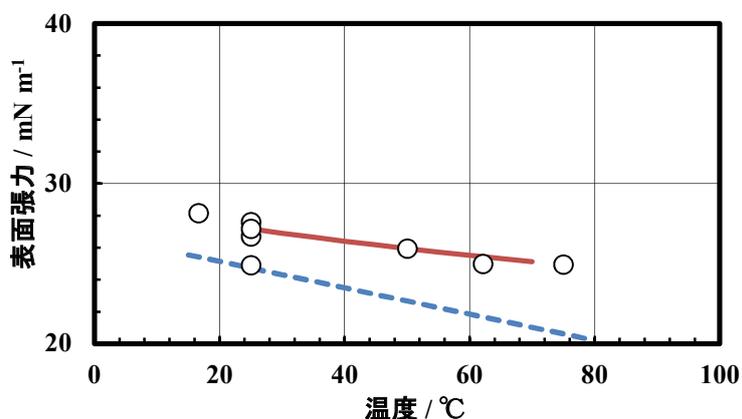


図 2. 3-4 TBP の表面張力^{3,6)} (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993, Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. I, 1984, ○: Burger の値に基づく, 実線: Gudasheva らの式に基づく, 点線: 化学便覧の式に基づく)

ドデカンの表面張力の測定値として、20 °C で 25.4 mN m⁻¹⁵⁾, 25 °C で 24.9 mN m⁻¹⁹⁾ が報告されている。またドデカンの表面張力の推算式として次式がある。

$$\sigma = 27.12 - 0.0884 \theta \quad (10 \sim 120^\circ\text{C}) \quad (2. 3-10)$$

σ : 表面張力 / mN m⁻¹, θ : 温度 / °C

一方、前出の推算式 2. 3-2 によって表面張力値を算出する場合、文献²⁾ に示されたパラコ

ール及び分子屈折の構造因数を用いることができる。ドデカン (C₁₂H₂₆) の分子パラコール $P = 510.8$, 分子屈折は $R_D = 57.616$ となり、さらに 20 °C における屈折率 $n_D = 1.4216$ ⁹⁾ を用いることで表面張力値 25.68 mN m⁻¹ と妥当な値が得られる。以上をまとめて図 2. 3-5 に示す。

$$\sigma = (510.8 / 57.616)^4 \{(1.4216^2 - 1) / (1.4216^2 + 2)\}^4 = 25.68 \text{ mN m}^{-1}$$

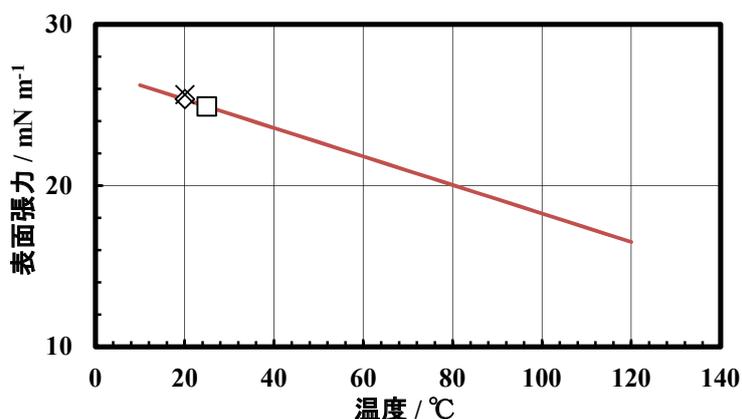


図 2. 3-5 ドデカンの表面張力^{3,5,9)} (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 II, 1993, 日本化学会 編, 化学便覧 基礎編 II, 1966, Vandegrift, G. F., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. I, 1984, ◇: 化学便覧(1966)の値に基づく, □: Vandegrift の値に基づく, ×: 式 2. 3-2 による推算値, 直線: 化学便覧(1993)の式に基づく)

Bushey ら⁸⁾ による TBP - 希釈剤混合物の水溶液に対する界面張力を図 2. 3-6 に示す。ここでの希釈剤は Amsco 125-90W である。TBP 割合 30 vol% の場合、純水, 硝酸水溶液 (5 mol L⁻¹), 硝酸ウラニル水溶液 (ウラン濃度 0.8 mol L⁻¹) に対する有機相の界面張力はそれぞれ 10.64, 12.07, 17.13 mN m⁻¹ である。

Stieglitz ら¹⁰⁾ による界面張力測定値を図 2. 3-7 に、推算式を以下に示す。

TBP - *n*-alkane / 硝酸水溶液 (3 mol L⁻¹)

$$\sigma = 12.4 - 2.67 \ln c \quad (2.3-11)$$

TBP - Amsco / 硝酸水溶液 (5 mol L⁻¹)

$$\sigma = 12.03 - 3.09 \ln c \quad (2.3-12)$$

TBP - Amsco / 水

$$\sigma = 11.04 - 3.52 \ln c \quad (2.3-13)$$

TBP - Amsco / 硝酸ウラニル溶液 (ウラン濃度 0.8 mol L⁻¹)

$$\sigma = 17.32 - 3.16 \ln c \quad (2.3-14)$$

σ : 界面張力 / mN m⁻¹, c : 有機相 TBP 濃度 / mol L⁻¹

再処理施設の溶媒抽出工程で使用される有機溶媒はリサイクル使用される。溶媒洗浄工程で除去されにくい劣化生成物等が蓄積することで表面張力、界面張力が変化することが報告されている¹⁰⁾。これについては9章で触れる。

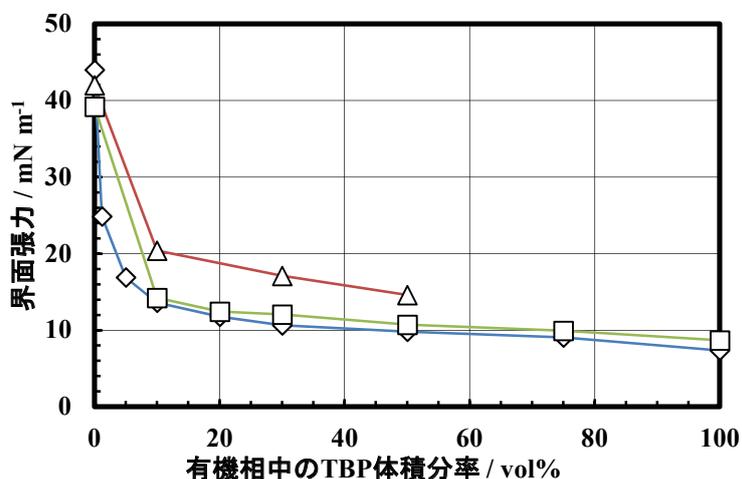


図2. 3-6 TBP - Amsco 125-90W 混合物の水溶液に対する界面張力⁸⁾ (Bushey, A. H., HW-27727, 1953, 希釈剤: Amsco 125-90W, ◇: 純水に対する界面張力, □: 硝酸水溶液 (5 mol L⁻¹) に対する界面張力, △: 硝酸ウラニル水溶液 (ウラン濃度 0.8 mol L⁻¹) に対する界面張力)

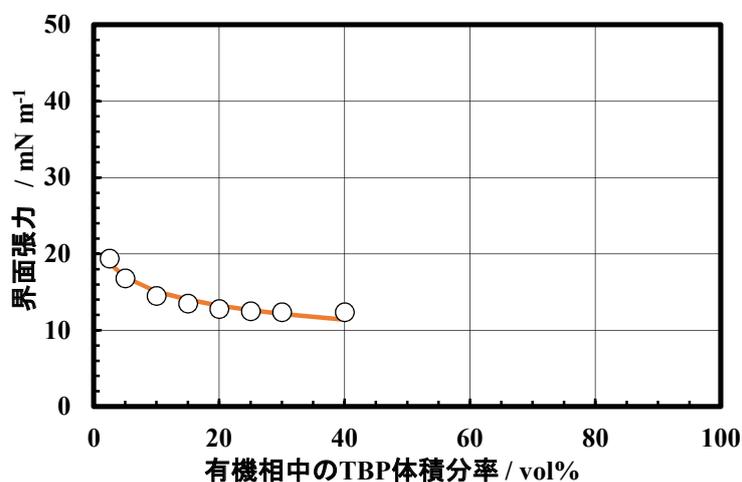


図2. 3-7 TBP - n-alkane 混合物の硝酸水溶液に対する界面張力¹⁰⁾ (Stieglitz, L., et al., KfK-2873, 1979, 有機相: TBP - n-alkane, 水相: 硝酸水溶液 3 mol L⁻¹, ○: 測定値, 曲線: Stieglitz らによる推算式)

(2. 3節の参考文献)

- 1) 佐藤一雄, 物性定数推算法 第6版, 丸善, 1972.
- 2) 化学工学協会 編, 化学工学便覧 改訂五版, 丸善, 1988, 1 熱力学および物性, pp. 3 - 106.
- 3) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993, 7 界面現象, pp. II-73 - II-100.
- 4) 日本機械学会, 技術資料 流体の熱物性値集, 日本機械学会, 1983, 第3部 その他の工業上重要な物質の性質, pp. 403 - 490.
- 5) 日本化学会 編, 化学便覧 基礎編II, 丸善, 1966, 5 物質の力学的性質, pp. 431 - 554.
- 6) Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 3 Physical Properties, pp. 25 - 67.
- 7) Leroy, P., Etude du Solvant Phosphate Tributylque 30% - Dodecane, CEA-R-3207, 1967.
- 8) Bushey, A. H., Quarterly Progress Report, Chemistry Unit, Jan., Feb., Mar., 1953, HW-27727, 1953.
- 9) Vandegrift, G. F., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 4 Diluents for TBP Extraction Systems, pp. 69 - 136.
- 10) Stieglitz, L., Becker, R., Bautz, H., Der Einfluß chemischer und radiolytischer Veränderungen auf die Grenzflächenspannung des Purex-Systems, KfK-2873, 1979, Stieglitz, L., Becker, R., Bautz, H., Influence of Chemical and Radiolytic Changes on the Interfacial Tension of the Purex System, DP-TR-27 (Trans. of KfK-2873), 1979.

2. 4 蒸気圧及び沸点

蒸気圧 (vapor pressure) はある温度における、液相または固相と平衡にある蒸気相の圧力、平衡蒸気圧のことで、飽和蒸気圧をさす場合が多い。沸点は、液体状物質の蒸気圧が外気圧、通常は常圧あるいは $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ (1 atm) と等しくなる温度で、ある純物質について固有の値である。

(1) 純物質の蒸気圧及び沸点

平衡蒸気圧と温度の関係を理論的に求めるには、Clapeyron - Clausius の式をあげることができる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_V - V_L)} \quad (2. 4 - 1)$$

ここで P は絶対温度 T/K における平衡蒸気圧、 L は分子蒸発潜熱、 V_V, V_L は各々平衡状態にある蒸気又は液体の分子容である。 V_V が V_L に比べて十分大きく、蒸気が理想気体すなわち $PV_V = RT$ であり L は T に依存しないとの仮定のもとに式 2. 4 - 1 を変形すると次式となる。

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(RT/P)} = \frac{LP}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{L}{RT^2} dT$$

これを積分すると次式が得られる。

$$\ln P = A - \frac{B}{T} \quad (2. 4 - 2)$$

A, B は温度に依存しない定数である。ただし現実の系では、前記の仮定は必ずしも成立するわけではない。そこで測定値は、多くの場合ほぼ同じ形の Antoine の式で近似され、整理される。次式の A, B, C は定数であるが、温度範囲によって変わることがある。

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{(\theta + C)} \quad (2. 4 - 3)$$

θ : 温度 / °C

化学便覧に掲載されている各温度での水の蒸気圧値¹⁾及び Antoine 式¹⁾をプロットしたものを図 2. 4 - 1 に示す。水の Antoine 式は詳細であり煩雑になるためここでは省略する。水の沸点は 100.00 °C (1 atm)²⁾である。

硝酸 (100%) については、水と同様に Antoine 式として式 2. 4 - 4¹⁾ が得られている。水の蒸気圧と共に図 2. 4 - 1 に示す。また硝酸の各温度における蒸気圧は、Perry's Chemical Engineer's Handbook³⁾では、例えば $0, 20, 25, 50 \text{ °C}$ の場合それぞれ $1.5, 5.6, 7.6, 28.7 \text{ kPa}$ である。両者は高温域でやや差が現れている。純硝酸の沸点は 83 °C ²⁾である。

$$\log_{10} P = 7.5119 - 1406 / (\theta + 221.0) \quad (-5.1 \sim 83 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (2.4-4)$$

P : 蒸気圧 / mmHg, 1 mmHg = 133.322 Pa, θ : 温度 / $^\circ\text{C}$

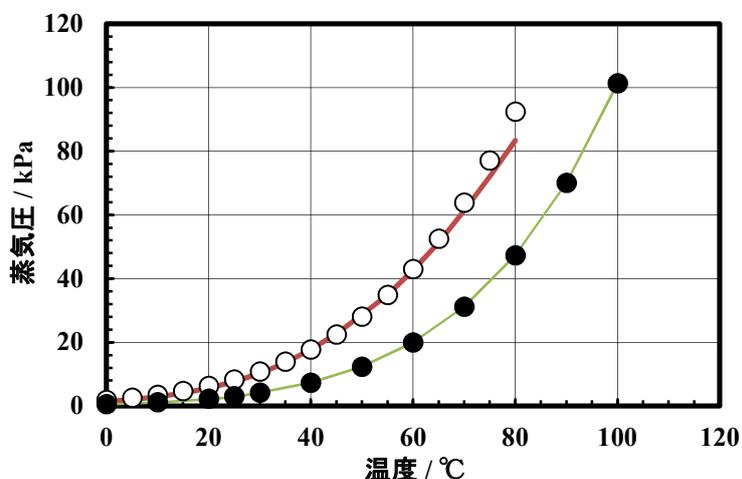


図 2. 4-1 水及び硝酸の蒸気圧^{1,3)} (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993, Liley, P. E., et al., Perry's Chem. Eng. Handbook 7th Ed., 1997, ●及び細実線: 水の蒸気圧 (化学便覧に基づく), ○: 硝酸蒸気圧 (Perry's HB に基づく), 太実線: 硝酸蒸気圧 (化学便覧に基づく))

TBPの蒸気圧を近似する式はいくつか提案されている。推奨される式⁴⁾を示す。また図 2. 4-2 にプロットを示す。この式をさらに高温域へ外挿できるとすれば、TBPの沸点は 284 $^\circ\text{C}$ である⁴⁾。なお化学便覧では沸点を289 $^\circ\text{C}$ としている²⁾。

$$\ln(P_{\text{TBP}} / \text{mmHg}) = 20.53 - \frac{7735}{T} \quad (\text{温度: } 60 \sim 230 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (2.4-5)$$

P_{TBP} : TBPの蒸気圧 / mmHg, T : 絶対温度 / K

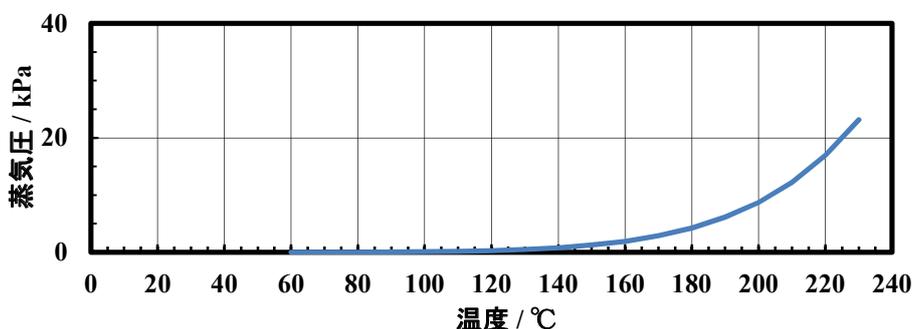


図 2. 4-2 TBPの蒸気圧⁴⁾ (Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. I, 1984の式に基づく)

ドデカンについては、圧力を正確に10~760 mmHgとした時の精密な温度測定 (91.6~216.28 $^\circ\text{C}$) から、Antoine式として次式¹⁾が得られている。

$$\log_{10} P_{\text{dodecane}} = 6.98059 - 1625.928 / (\theta + 180.311) \quad (91.6 \sim 216.28 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (2.4-6)$$

P_{dodecane} : ドデカンの蒸気圧 / mmHg, θ : 温度 / $^\circ\text{C}$

より低い温度での蒸気圧 (91.6 $^\circ\text{C}$ 以下) については、Purex Technical Manual⁵⁾ の式 (ケロシンの場合の式) を用いて概算できる。

$$\log_{10} P_{\text{diluent}} = 7.08 - 2100 / T \quad (2.4-7)$$

P_{diluent} : 希釈剤の蒸気圧 / mmHg, T : 絶対温度 / K

図 2. 4-3 には、化学便覧の報告値及び Antoine 式による値、および Purex Technical Manual の式による推定値をあわせて示す。この図から、Hanford 概算式による推定値は、91.6~132.22 $^\circ\text{C}$ での実測値より大きくなることわかる。温度が室温付近の場合についても、おそらく、Hanford 概算式を用いた推定値は、実際の値より、やや大きいと考えられる。ドデカンの沸点 (1 atm) は 216.278 $^\circ\text{C}$ ²⁾ となる。なお Vandegrift⁶⁾ は、再処理施設で用いられる様々な希釈剤 (工業製品) の沸点範囲 (boiling range) をまとめており、概ね 160~260 $^\circ\text{C}$ である。

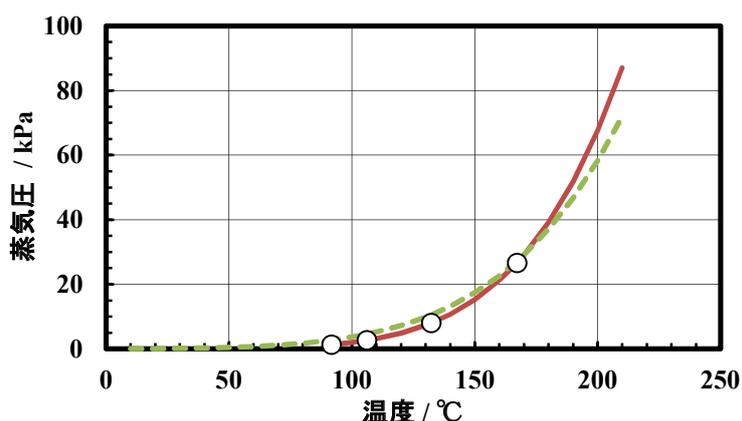


図 2. 4-3 ドデカンの蒸気圧^{1,5)} (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993, Hanford Atomic Products Operation, HW-31000, 1955, ○及び実線 : 化学便覧に基づく, 点線 : Purex Technical Manual の蒸気圧概算式に基づく)

(2) 混合物の蒸気圧

① 気体物質の溶解

純粋気体、液体物質の 2 成分系を考えて、気体が液体に溶解する場合を考える。一般に、気体物質の分圧が低い場合にはその溶解度は分圧に比例し、次のように記述できる。

$$c = KP$$

c : 溶解度, P : 気体の分圧, K : 定数 (2.4-8)

この関係を Henry の法則といい、比例定数 K は Henry 定数とよばれる。その値は、気体と液体の種類や温度により変化する。また次のような表現形式の式も用いられ、この定数 H も Henry 定数と呼ばれる。ヨウ素などの液相中濃度と気相分圧の間の平衡関係を表す場合に用いられる。

$$P = Hx \quad (2.4-9)$$

P : 気体の分圧, H : 定数, x : 液相中濃度 (たとえばモル分率)

② 揮発性液体の混合物系

まず、硝酸水溶液を考える。成分 a, b からなる 2 成分混合系について、それが理想溶液すなわち、成分 a-a 間, a-b 間, b-b 間の相互作用が全て等しい場合には、成分 a, b の分圧を P_a, P_b , 溶液中のモル分率をそれぞれ x_a, x_b とすると、理想溶液についての Raoult の法則が成り立つ。

$$\begin{aligned} P_a &= P_a^\circ x_a & P_a^\circ &: \text{その温度における成分 a の蒸気圧} \\ P_b &= P_b^\circ x_b & P_b^\circ &: \text{その温度における成分 b の蒸気圧} \end{aligned} \quad (2.4-10)$$

ここで硝酸水溶液 (硝酸-水 2 成分系) について、Raoult 則を考えてみる。温度 25 °C における硝酸と水の分圧値^{1,3)} および Raoult 則を仮定した計算値を図 2.4-4 に併せて示す。横軸を硝酸のモル分率とした。硝酸-水系では、各々の分圧の値は、Raoult 則を仮定して算出した値よりも小さくなる。硝酸水溶液は純粋な水または硝酸に比べて沸点は上昇するといえることができる。これは、硝酸-水系の溶液としての性質が理想溶液からはかなり離れており、硝酸と水の間の相互作用が強いためである。

硝酸-水系については、温度 20~40 °C での硝酸および水の分圧の実験式⁷⁾ が Joshi によりまとめられている。

$$P_{\text{HNO}_3} = a_1 \exp(b_1 w_{\text{HNO}_3}) \quad (2.4-11)$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = a_2 \exp(b_2 w_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2.4-12)$$

P_{HNO_3} : 硝酸の分圧 / mmHg, $P_{\text{H}_2\text{O}}$: 水の分圧 / mmHg,

w_{HNO_3} : 硝酸の重量割合 / wt%

20 °C のとき	$a_1 = 6.3898 \times 10^{-4}$, $b_1 = 0.1205$,	$a_2 = 27.3358$, $b_2 = -0.02506$
25 °C のとき	$a_1 = 1.174 \times 10^{-3}$, $b_1 = 0.1161$,	$a_2 = 38.0417$, $b_2 = -0.02590$
30 °C のとき	$a_1 = 1.62 \times 10^{-3}$, $b_1 = 0.1163$,	$a_2 = 50.9588$, $b_2 = -0.02594$
35 °C のとき	$a_1 = 2.6387 \times 10^{-3}$, $b_1 = 0.1135$,	$a_2 = 66.7112$, $b_2 = -0.02583$
40 °C のとき		$a_2 = 86.2944$, $b_2 = -0.02538$

図 2.4-4 には、Joshi の実験式による値も併せて示した。この図から、硝酸、水の分圧についての Joshi の実験式は、硝酸のモル分率が 約 0.07~0.53 (20~80 wt%) の範囲での値³⁾ をよく再現していることがわかる。

なお、Perry's HB では 0~125 °C の硝酸及び水の分圧がまとめられている。図 2.4-5~6 にグラフ化して示す。

気相については、それを理想気体として扱うならば、気相の成分のモル分率 y_a, y_b は次式のようなものである。

$$y_a = P_a / P, \quad y_b = P_b / P, \quad P = P_a + P_b, \quad P : \text{全圧} \quad (2.4-13)$$

このモル分率は、蒸留操作において、気相が全て凝縮すると仮定するならば、凝縮液のモル分率ともなる。

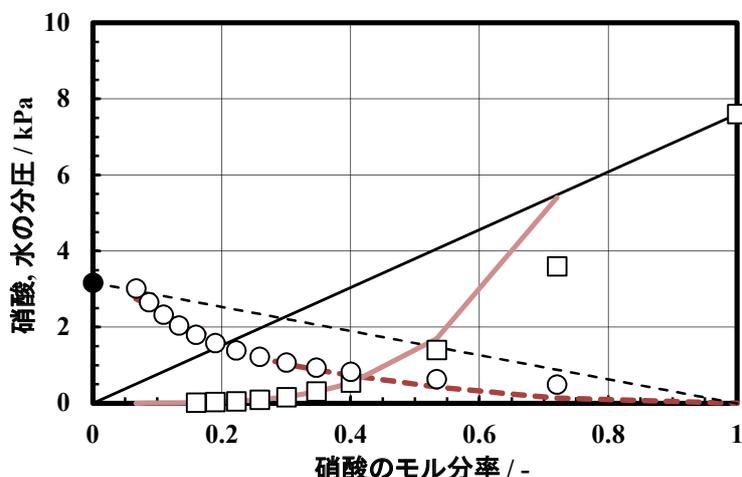


図2. 4-4 硝酸-水系における硝酸及び水の分圧 (Raoult 則と文献との比較)^{1,3,7)} (日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版, 1993, Liley, P. E., et al., Perry's Chem. Eng. Handbook, 1997, Joshi, J. B., et al., Chem. Eng. Commun., 33, 1985, ○ : 水の分圧 (Perry's HB の値に基づく), □ : 硝酸の分圧 (同), 太破線 : 水の分圧推算値 (Joshi らの式に基づく), 太実線 : 硝酸の分圧推算値 (同), ● : 水の分圧 (化学便覧に基づく), 細破線 : Raoult 則を仮定したときの水の分圧, 細実線 : 同 硝酸の分圧, 25 °C)

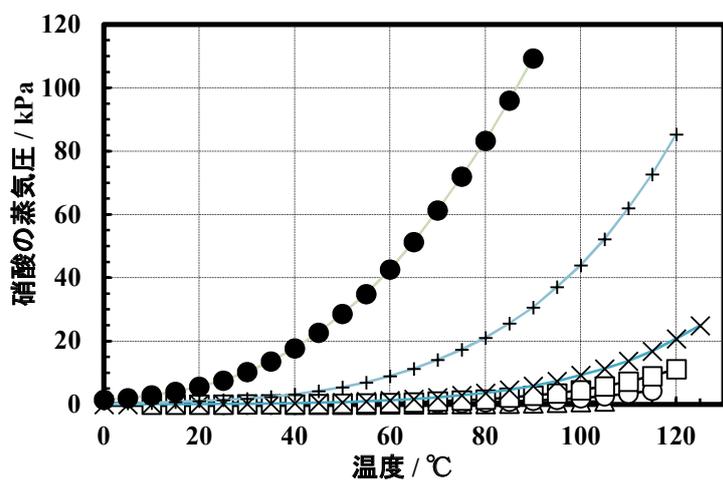


図2. 4-5 硝酸-水系における硝酸の分圧³⁾ (Liley, P. E., et al., Perry's Chem. Eng. Handbook 7th Ed., 1997 に基づく, △ : 硝酸割合 30 wt%, ○ : 40 wt%, □ : 50 wt%, × : 60 wt%, + : 80 wt%, ● : 100 wt%, 硝酸割合 30 wt%未満の硝酸蒸気圧のプロットは省略)

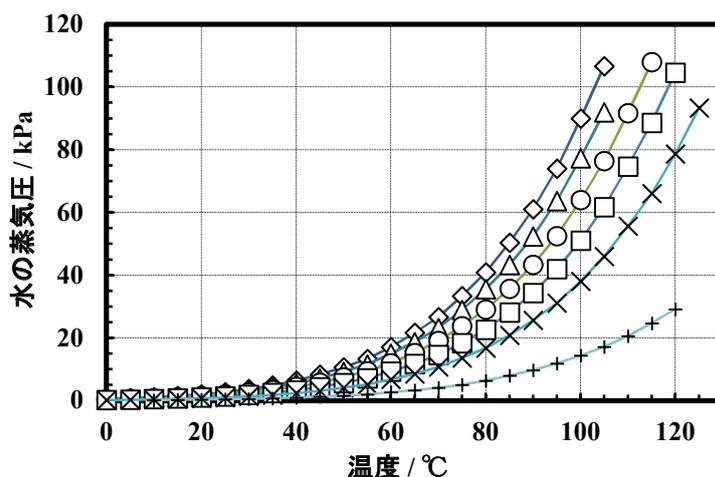


図2. 4-6 硝酸-水系における水の分圧³⁾ (Liley, P. E., et al., Perry's Chem. Eng. Handbook 7th Ed., 1997に基づく, ◇: 硝酸割合 20 wt%, △: 30 wt%, ○: 40 wt%, □: 50 wt%, ×: 60 wt%, +: 80 wt%)

③ 揮発性液体と不揮発性物質との混合物系

Yakimov ら⁸⁾は、硝酸ウラニル-硝酸-水系の硝酸及び水の分圧推算値を算出している。硝酸濃度 20.28~55.50 wt% (約 3.5~12 mol L⁻¹)、25 °Cの硝酸水溶液へ UO₂(NO₃)₂ · 6 H₂O を溶解した溶液の硝酸と水の分圧推算値を図2. 4-7に示す。Yakimov らの結果によれば、ウラン溶解前の硝酸濃度が 40.25% (約 7.9 mol L⁻¹) の場合、硝酸ウラニルの溶解量に依存せず硝酸と水の分圧はそれぞれ 0.015 kPa, 1.7 kPa でほぼ一定である。溶解前硝酸濃度が低めの 20.28 wt% の場合では硝酸ウラニル溶解量の増加とともに硝酸分圧は上昇し、高めの 55.50~83.80 wt% の場合逆に下降する。水の分圧も同様に、ウラン溶解前の水重量割合がより小さい場合には、硝酸ウラニル溶解量の増加とともに水分圧は上昇、水重量割合が大きな場合では逆に下降する。

硝酸ウラニル-硝酸-水系の三元図として、これら 3 成分混合物の沸点⁵⁾を図2. 4-8に示す。例えばこの図の底辺は、硝酸ウラニルの質量割合 0 wt%、すなわちウランを含まない硝酸水溶液に相当する。底辺の左端は純水に該当し、その沸点 (1 atm) は 100 °C である。この点から硝酸分率が増加するにつれて沸点は上昇し、共沸組成の約 68.5 wt% で 121.9 °C と最も高くなる。さらに硝酸の分率が増加すると沸点は低下し、底辺右端の純硝酸では沸点 (1 atm) は 83 °C である。

再処理施設の各工程のうち蒸気圧が主に関係するものとしてウラン、プルトニウム製品硝酸水溶液の濃縮脱硝、廃液の濃縮等が考えられる。図2. 4-8には硝酸ウラニル-硝酸-水溶液を常圧で蒸発濃縮したときの、蒸発液の組成変化を表す線 (4 本) も併せて示されている。これらの線と沸点を表す線との交点が、蒸発時の沸点である。溶液を 100 °C 超で加熱すると、水が先行して蒸発するため硝酸とウランの割合が相対的に高まり、時間経過と共に溶液状態がグラフ上方へ移動していく。最終的に温度が約 188 °C に到達すると硝酸が全て蒸発し 92 wt% の硝酸ウラニルと 8 wt% の水と水が残る。この温度のまま保持すれば、硝酸ウラニルの脱硝反応が始まる。

加えて Oak Ridge National Laboratory における硝酸ウラニル-硝酸水溶液の蒸発運転データ (蒸発器内の U 濃度を一定に維持しながら硝酸濃度を低下させる)⁹⁾、及び硝酸プルトニウム-硝酸

水溶液のデータ¹⁰⁾を図2. 4-9~10に示す。

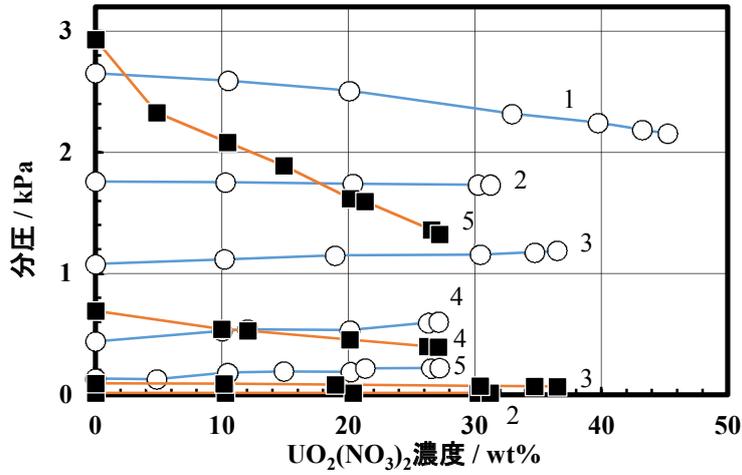


図2. 4-7 硝酸ウラニル-硝酸-水系における硝酸の分圧推算値⁸⁾ (Yakimov, M. A., et al., Soviet Radiochem., 6, 1964 の値に基づく, 25 °C, ○ : 水の分圧, ■ : 硝酸の分圧, 硝酸ウラニル溶解前の硝酸濃度 1 : 20.28 (水のみプロット), 2 : 40.25, 3 : 55.50, 4 : 71.52, 5 : 83.80 wt%)

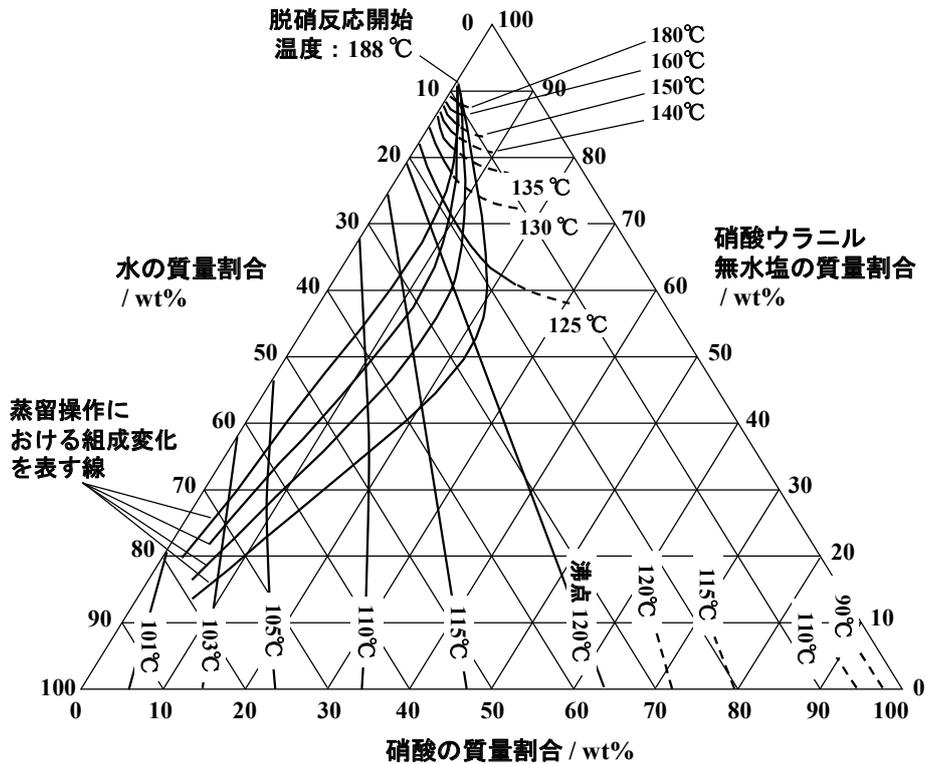


図2. 4-8 硝酸ウラニル-硝酸-水 3成分系の沸点⁵⁾ (Hanford Atomic Products Operation, HW-31000, 1955)

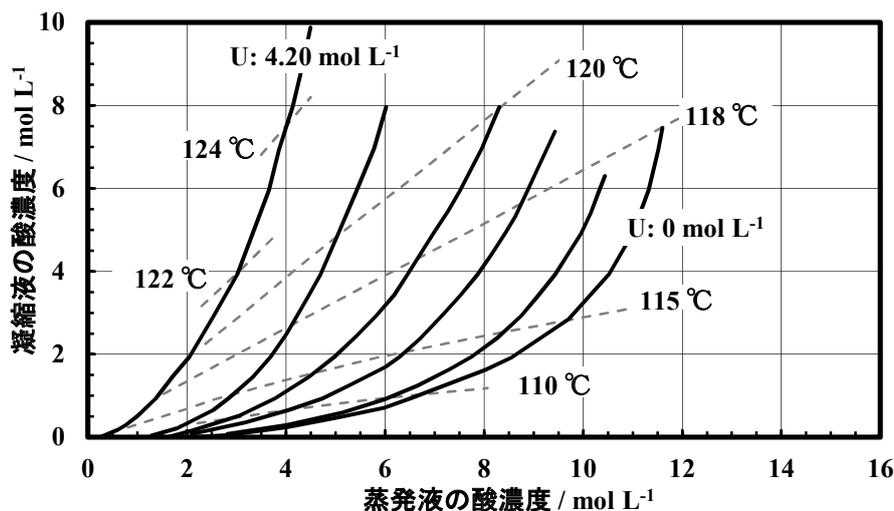


図2. 4-9 硝酸ウラニル-硝酸水溶液の蒸発操作⁹⁾ (Culler, F. L., et al., ORNL-2993, 1960, 実線：連続蒸発運転時の蒸発液及び凝縮液の酸濃度の変化, 破線：蒸発器内温度, 凝縮液酸濃度が高い方から蒸発器内 U 濃度 4.20, 2.90, 2.25, 1.35, 0.56, 0 mol L⁻¹, 蒸発器内圧力の記載はないが常圧付近と推定される)

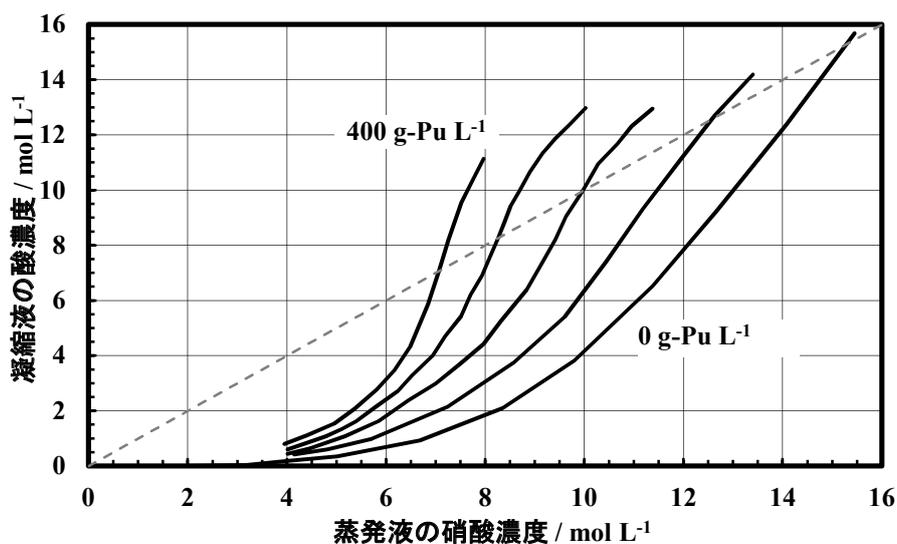


図2. 4-10 硝酸プルトニウム-硝酸水溶液の常圧蒸発・濃縮¹⁰⁾ (Harmon, K. M., et al., Reactor Handbook, 2nd Ed., 1961, 凝縮液酸濃度が高い方から蒸発器内 Pu 濃度 400, 300, 200, 100, 0 gPu L⁻¹)

再処理に関する他の水溶液として、25 °Cにおける水酸化ナトリウムおよび硝酸ナトリウム水溶液の水の蒸気圧¹⁾を図2. 4-11に、水酸化ナトリウム水溶液の沸点¹¹⁾を図2. 4-12に示す。溶質濃度の増加にともなって水の蒸気圧が低下し、沸点が上昇することが分かる。

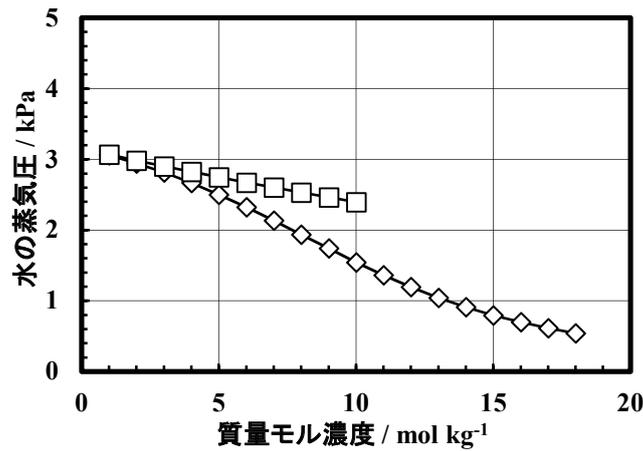


図2. 4-1.1 水酸化ナトリウム水溶液及び硝酸ナトリウム水溶液の水の蒸気圧¹⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版, 1993 の値に基づく, ◇: 水酸化ナトリウム水溶液, □: 硝酸ナトリウム水溶液)

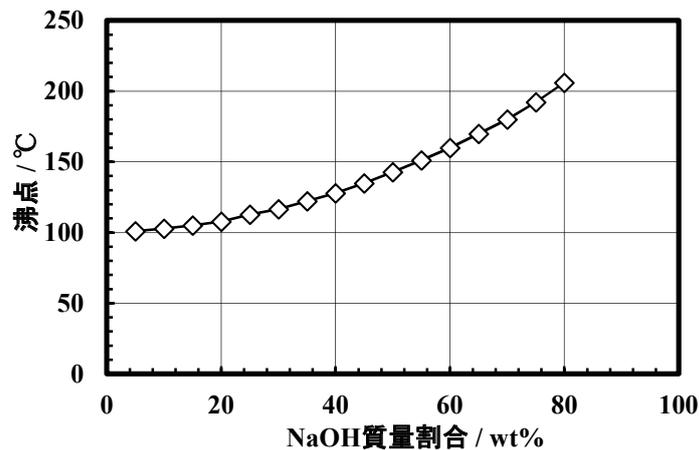


図2. 4-1.2 水酸化ナトリウム水溶液の沸点¹⁾ (Fleming, R. F., HW-57386, 1958 の値に基づく)

(2. 4節の参考文献)

- 1) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993, 8 相平衡, pp. II-103 - II-194.
- 2) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編I, 丸善, 1993, 3 化合物の性質, pp. I-55 - I-537.
- 3) Liley, P. E., Thomson, G. H., Friend, D. G., Daubert, T. H., Buck, E., Perry's Chemical Engineer's Handbook 7th Ed. (Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. (Ed.)), McGraw-Hill, 1997, Section 2, Physical and Chemical Data, pp. 2-1 - 2-374.
- 4) Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 3 Physical Properties, pp. 25 - 67.
- 5) Hanford Atomic Products Operation, Purex Technical Manual, HW-31000, 1955, Chapter IV Process Chemistry (Solvent Extraction), pp. 401 - 499.

- 6) Vandegrift, G. F., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 4 Diluents for TBP Extraction Systems, pp. 69 - 136.
- 7) Joshi, J. B., Mahajani, V. V., Juvekar, V. A., Invited Review Absorption of NO_x Gases, Chem. Eng. Commun., 33, 1985, pp. 1 - 92.
- 8) Yakimov, M. A., Mishin, V. Ya., Nosova, N. F., Filippov, V. K., Investigation of Heterogeneous Equilibria in the Ternary System UO₂(NO₃)₂ - HNO₃-H₂O, IV. Solution - Vapor Equilibrium of the System Uranyl Nitrate - Nitric Acid -Water at 25 and 50°C, Soviet Radiochem. (Translated from Radiokhimiya), 6, 1964, pp. 532 - 538 (pp. 552 - 558 in Russian Original).
- 9) Culler, F. L., Ferguson, D. L., Blanco, R. E., Brown, K. B., et al., Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period Ending August 31, 1960, ORNL-2993, 1960.
- 10) Harmon, K. M., Judson, B. F., Lyon, W. L., Pugh, R. A., Smith, R. C., Reactor Handbook 2nd Ed., Vol. II, Fuel Reprocessing (Stoller, S. M., Richard, R. B. (Ed.)), Interscience Publishers, 1961, Chapter 11 Plutonium Reconversions, pp. 441 - 463.
- 11) Fleming, R. F., A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department, HW-57386, 1958.

2.5 比熱

物質はエネルギーすなわち熱を受け取るとその温度が変化する。一定量の物質の温度が1単位上昇することを考えた場合それに必要な熱量が熱容量である。単位質量当たりの熱容量の値が比熱容量あるいは単に比熱で、温度により変化する物質固有の値である。また単位物質質量当たりの値は、モル熱容量あるいはモル比熱と呼ばれる。比熱には、体積が変化しない条件での定積比熱 C_v と、圧力が変化しない条件で定圧比熱 C_p の2つの値があり、常に $C_p \geq C_v$ である。ただし定積比熱を考慮するのは、ほぼ気体の場合に限られ、本節で取り扱う比熱は全て定圧比熱である。

ここでは再処理プロセスに関連する水、硝酸水溶液等の液体に関して述べる。硝酸ウラニル水溶液に関しては25℃における比熱が報告されているが、硝酸を含む溶液については報告がみられない。また硝酸プルトニウム水溶液についても報告はみられない。

化学便覧の純水の定圧比熱値 (1 atm) ¹⁾、Perry's Chem. Eng. Handbook の硝酸水溶液の定圧比熱値 (20℃のみ) ²⁾、Bump らがまとめた硝酸の比熱値 ³⁾ を図2.5-1に併せて示す。

硝酸ウラニル水溶液の比熱 (25℃) ⁴⁾ を図2.5-2に示す。ウラン濃度は0.07~2.6 mol L⁻¹ である。

有機溶媒に関しては、硝酸ウラニルを含む TBP - 希釈剤混合物の定圧比熱値として、25℃の場合に0.41~0.48 cal g⁻¹ °C (TBP 体積割合 0, 30, 100 vol%, 1.7~2.0 J g⁻¹ K⁻¹)、61℃の場合0.37及び0.39 cal g⁻¹ °C (同 30 vol%, 1.5 及び 1.6 J g⁻¹ K⁻¹) が示されている ⁵⁾。またドデカンについては化学便覧において376.0 J K⁻¹ mol⁻¹ (25℃, 1 atm, 2.208 J g⁻¹ K⁻¹) とされている。

炭酸ナトリウム水溶液については、炭酸ナトリウム重量割合が5, 10, 15, 20 wt%のときそれぞれ4.0, 3.8, 3.7, 3.6 J g⁻¹ K⁻¹ (SI単位へ換算) である ⁶⁾。

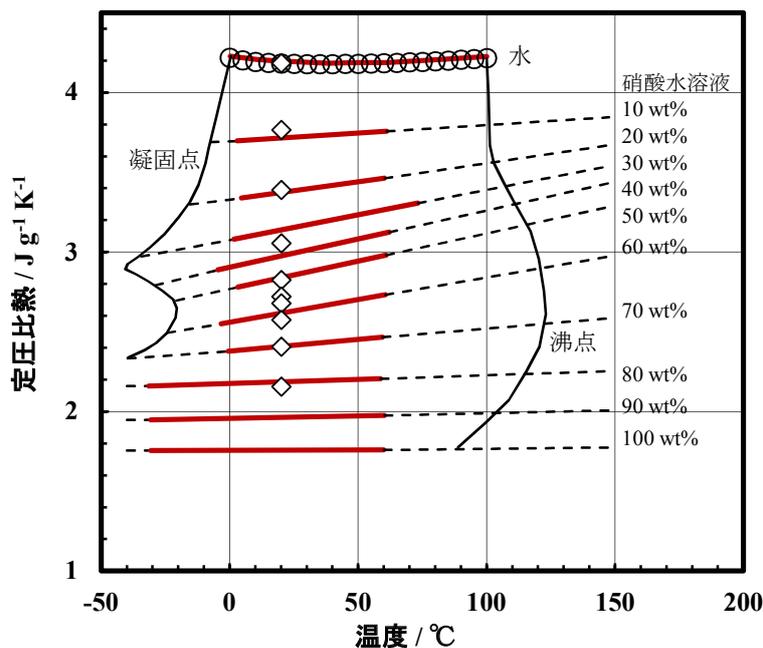


図2. 5-1 水及び硝酸水溶液の比熱¹⁻³⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版, 1993, Liley, P. E., et al., Perry's Chem. Eng. Handbook 7th Ed., 1997, Bump, T. R., et al., Ind. Eng. Chem., 47, 1955, 太実線及び破線: Bump ら (太実線は実験値, 破線は外挿値を示す, 硝酸割合 0~100 wt%), ○: 水の比熱 (化学便覧に基づく), ◇: 硝酸の比熱 (Perry's HB に基づく, 硝酸割合 0~90 wt%), 単位を SI に変換)

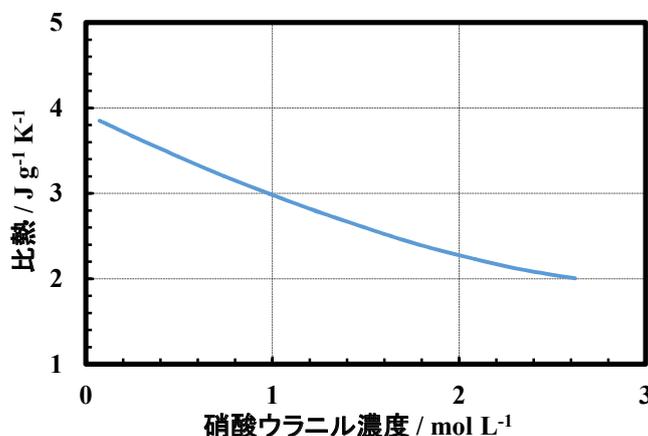


図2. 5-2 硝酸ウラニル水溶液の比熱⁴⁾ (Hanford Atomic Products Operation, HW-31000, 1955, 25 °C, 硝酸ウラニル濃度 0.07~2.6 mol L⁻¹, 単位を SI に変換)

(2. 5節の参考文献)

- 1) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編 II, 丸善, 1993, 9 熱的性質, pp. II-197 - II-308.
- 2) Liley, P. E., Thomson, G. H., Friend, D. G., Daubert, T. H., Buck, E., Perry's Chemical Engineer's Handbook 7th Ed. (Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. (Ed.)), McGraw-Hill, 1997, Section 2, Physical and Chemical Data, pp. 2-1 - 2-374.

- 3) Bump, T. R., Sibbitt, W. L., Aqueous Solutions of Nitric Acid and of Sulfuric Acid, Ind. Eng. Chem., 47, 1955, pp. 1665 - 1670.
- 4) Hanford Atomic Products Operation, Purex Technical Manual, HW-31000, 1955, Chapter IV Process Chemistry (Solvent Extraction), pp. 401 - 499.
- 5) Dreeben, A., Determination of the Specific Heats of Some Purex Solvents and Diluents, KAPL-834, 1952.
- 6) Fleming, R. F., A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department, HW-57386, 1958.

2. 6 熱伝導率

熱伝導率 (thermal conductivity, heat conductivity) は、物質系固有の物性値である。物質系のある方向 y に温度勾配があるとき、等温面の単位面積を単位時間に垂直に通過する熱流束 q_y は、次式のように表すことができ (Fourier の法則)、この式における定数 k が熱伝導率である。熱伝導率は、温度、圧力により変化する。

$$q_y = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = -k \frac{\partial T}{\partial y} \quad (2. 6 - 1)$$

Q : 熱量 / J, A : 伝熱面積 / m², t : 時間 / s, T : 絶対温度 / K,
 y : 伝熱距離 / m, k : 定数 / J s⁻¹ m⁻¹ K⁻¹ = W m⁻¹ K⁻¹

以下、純物質液体である水、アルコール等の有機化合物、及び硝酸等の電解質水溶液の熱伝導率について述べる。TBP, 硝酸ウラニル水溶液, 硝酸プルトニウム水溶液については報告がみられない。

(1) 純物質液体

水の熱伝導率は温度の上昇にともない大きくなる。これは、水素結合をもつ水や多価アルコール類 (グリセリンなど) に特徴的な現象である。飽和蒸気圧下の水の熱伝導率について、報告されている値^{1,2)} をまとめて、**図 2. 6 - 1** に示す。化学便覧の値から 2 次の近似多項式を求めると次式が得られる。この式による計算値の、実験値に対する相対偏差は、10 個のデータに対して 0.04 ~ 0.07 %, 平均 0.06 % である。

$$k = -9.82 \times 10^{-6} \theta^2 + 2.17 \times 10^{-3} \theta + 0.559 \quad (2. 6 - 2)$$

k : 熱伝導率 / W m⁻¹ K⁻¹, θ : 温度 / °C

さらに高い温度 (加圧条件) では、約 130 °C で水の熱伝導率は極大となり、それを越えると減少する^{1,3)}。

水、多価アルコールなどを除く分子性物質液体の熱伝導率は、温度の上昇にともなってほぼ直線的に減少する。常温常圧では、おおむね 0.05 ~ 0.2 W m⁻¹ K⁻¹ の範囲の値をとる³⁾ が、極性の強い液体 NH₃ の熱伝導率の値はかなり大きい。また、TBP の熱伝導率は知られていない。

(2) 水溶液

硝酸水溶液の熱伝導率について報告されている値^{1,2,4,5)} をまとめて**図 2. 6 - 2** に示す。硝酸濃度 0 wt% である水の熱伝導率についての報告値は相互によく一致しているが、硝酸濃度が高まるにつれ、熱伝導値に差が広がり、定性的な傾向も一致しなくなる。

硝酸以外の電解質水溶液について、20 °C における熱伝導率の値⁴⁾ を**図 2. 6 - 3** に示す。ここに挙げた電解質では、概して溶質の濃度が高い場合に熱伝導率が小さくなる。逆に、熱伝導率が大きくなる電解質の代表なものは NaOH である。

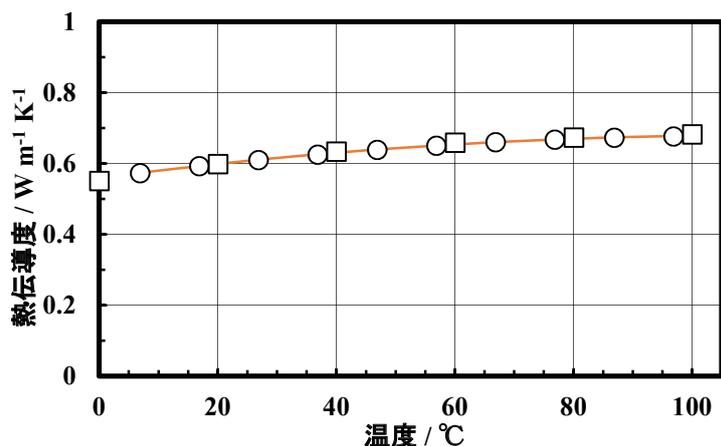


図 2. 6-1 水の飽和蒸気圧下での熱伝導率^{1,2)} (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993, 日本機械学会 流体の熱物性値集, 1983, ○及び実線: 化学便覧の値に基づく, □: 流体の熱物性値集に基づく)

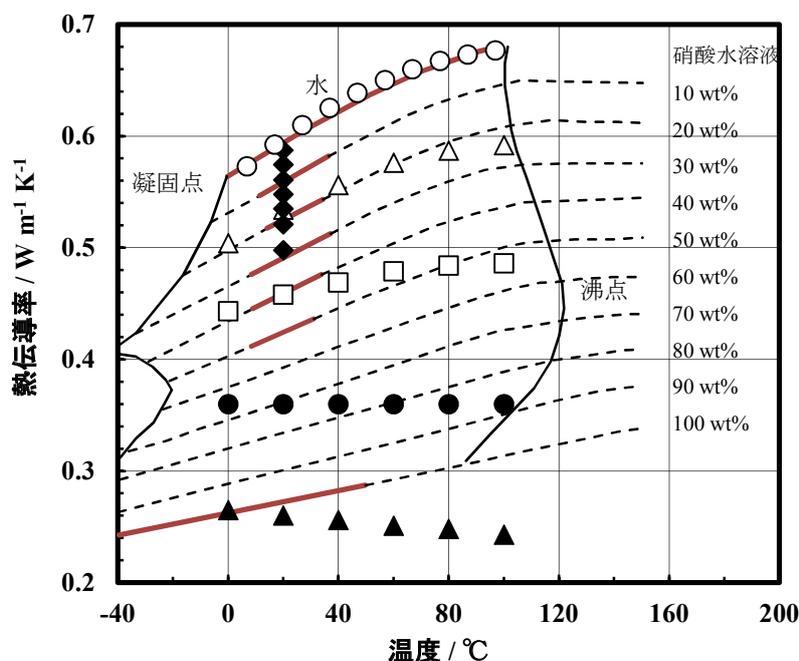


図 2. 6-2 硝酸水溶液の熱伝導率^{1, 2, 4, 5)} (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993, 日本機械学会, 流体の熱物性値集, 1983, Riedel, L., Chem. Ing. Tech., 23, 1951, Bump, T. R., et al., Ind. Eng. Chem., 47, 1955, 太実線及び破線: Bump ら (実線は実験値、破線は外挿値を示す, 硝酸割合 0~100 wt%), ○: 水の熱伝導度 (化学便覧に基づく), △: 硝酸水溶液の熱伝導度 (流体の熱物性値集に基づく), 硝酸割合 25 wt%, □: 同, 50 wt%, ●: 同, 75 wt%, ▲: 同, 96 wt%, ◆: 硝酸水溶液の熱伝導率 (Riedel の値に基づく, 20 °C のみの測定値), 熱伝導率が高い方から硝酸割合 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 wt%, 単位を SI に変換)

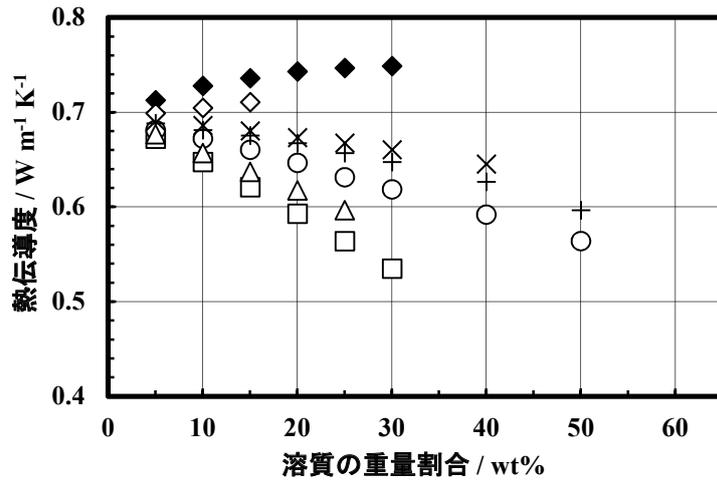


図 2.6-3 種々の水溶液の熱伝導率⁴⁾(Riedel, L., Chem. Ing. Tech., 23, 1951 の値に基づく, 20 °C の測定値, ◆ : NaOH, ◇ : Na₂CO₃, ×NaNO₃, + : AgNO₃, ○ : H₃PO₄, △ : NH₄Cl, □ : HCl, 単位を SI に変換)

(2. 6 節の参考文献)

- 1) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 II, 丸善, 1993, 6 輸送現象, pp. II-33 - II-70.
- 2) 日本機械学会, 技術資料 流体の熱物性値集, 日本機械学会, 1983, 第 3 部 その他の工業上重要な物質の性質, pp. 403 - 490.
- 3) 化学工学協会 編, 化学工学便覧 改訂五版, 丸善, 1988, 1 熱力学および物性, pp. 3 - 106.
- 4) Riedel, L., Die Wärmeleitfähigkeit von wässrigen Lösungen starker Elektrolyte, Chem. Ing. Tech., 23, 1951, pp. 59 - 64.
- 5) Bump, T. R., Sibbitt, W. L., Aqueous Solutions of Nitric Acid and of Sulfuric Acid, Ind. Eng. Chem., 47, 1955, pp. 1665 - 1670.

2. 7 抽出エンタルピー変化

硝酸及び硝酸ウラニルの有機相への抽出反応、逆抽出反応に伴うエンタルピー変化 ΔH を表 2. 7-1 ~ 2 に示す。表では発熱を伴う場合を負値とした。硝酸ウラニルの抽出は発熱反応、逆抽出は吸熱反応であり、硝酸の抽出は吸熱反応、逆抽出は発熱反応である¹⁾。

表 2. 7-1 抽出に伴うエンタルピー変化¹⁾ (Hanford Atomic Products Operation, HW-31000, 1955, 25~75 °Cの平均値)

抽出操作前の水相 硝酸濃度 / mol L ⁻¹	抽出に伴うエンタルピー変化 / kJ mol ⁻¹	
	硝酸ウラニル	硝酸
2.0	-10	+7.5
3.0	-18	+5.0
4.0	-28	+2.9

抽出操作前の水相ウラン濃度：0.416 mol L⁻¹, 有機相組成：30 vol% TBP-炭化水素希釈剤, 単位を SI へ変換

表 2. 7-2 逆抽出に伴うエンタルピー変化¹⁾ (Hanford Atomic Products Operation, HW-31000, 1955, 0~60 °Cの平均値)

逆抽出操作前の有機相組成 / mol L ⁻¹		逆抽出に伴うエンタルピー変化 / kJ mol ⁻¹
硝酸ウラニル	硝酸	
0.314	0.08	+25
0.210	0.05	+22
0.021	0.005	+25

抽出操作前の水相：純水, 有機相：30 vol% TBP-炭化水素希釈剤 (ウランと硝酸を含む), 単位を SI へ変換

(2. 7 節の参考文献)

- 1) Hanford Atomic Products Operation, Purex Technical Manual, HW-31000, 1955, Chapter IV Process Chemistry (Solvent Extraction), pp. 401 - 499.

2. 8 溶解度

本節では、再処理プロセスに関係する代表的な無機塩の溶解度について述べる。TBP 及び TBP 劣化生成物の水や硝酸水溶液等への溶解度については **9 章**、燃料溶解での不溶解残渣については **3 章**、溶媒抽出での第 3 相生成については **5 章**、プルトニウムポリマーについては **6 章**、不溶解残渣や沈殿生成については **7 章** で扱う。

主な無機塩の水への溶解度をまとめて **図 2. 8-1** に示す。これらのうち硝酸ウラニル ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$)、硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) は、ある温度において飽和水溶液からの析出相が変化し、そのため曲線が不連続となる。

水酸化ナトリウム (NaOH) の水に対する飽和・析出は複雑であり特異な曲線となる^{1,2)}。これは、 NaOH の場合には、水和塩として無水塩～7 水塩が存在し、さらに含水塩の融点が低いためである。**図 2. 8-1** では 20 °C 以上についてのみ示す。

硝酸ウラニル ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) の硝酸水溶液への溶解度³⁾ を **図 2. 8-2** に示す。硝酸ウラニルの溶解度は、温度上昇に伴い単純に増加する。また硝酸濃度が約 7～8 mol L⁻¹ の場合に最小となる。

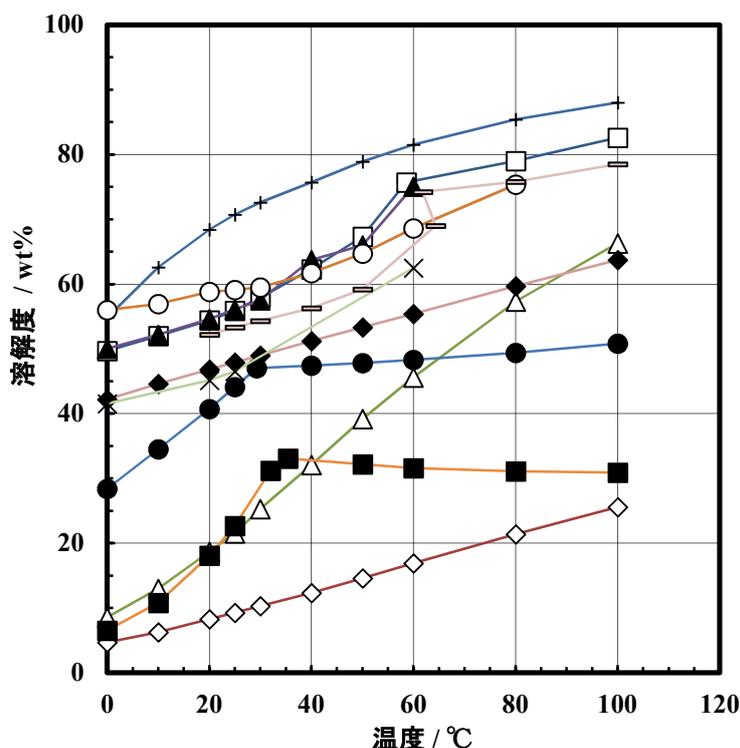


図 2. 8-1 代表的な無機塩の水への溶解度¹⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993 の値に基づく, 飽和溶液 100 g 中の無水塩の質量 / wt%, □ : $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, ◆ : NaNO_3 , × : $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, ● : $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, + : AgNO_3 , △ : CsNO_3 , ◇ : BaNO_3 , ▲ : $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, ○ : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, ■ : Na_2CO_3 , - : NaOH)

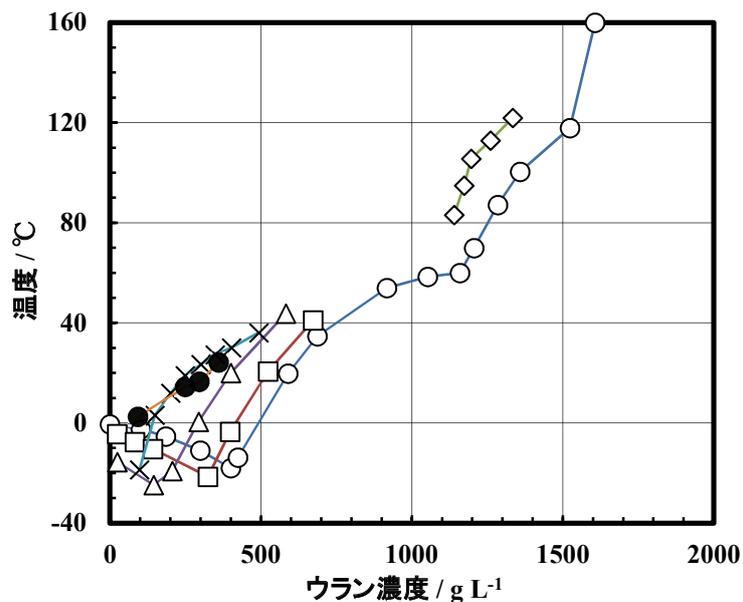


図 2. 8 - 2 硝酸ウラニルの硝酸水溶液への溶解度³⁾ (Hanford Atomic Products Operation, HW-31000, 1955, ○ : 水, □硝酸 1 mol L⁻¹, ◇ : 2 mol L⁻¹, △ : 3 mol L⁻¹, × : 6 mol L⁻¹, ● : 10 mol L⁻¹)

(2. 8 節の参考文献)

- 1) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 II, 丸善, 1993, 8 相平衡, pp. II-103 - II-194.
- 2) 日本化学会 編, 化学便覧 基礎編 II, 丸善, 1966, 6 相平衡, pp. 555 - 714.
- 3) Hanford Atomic Products Operation, Purex Technical Manual, HW-31000, 1955, Chapter IV Process Chemistry (Solvent Extraction), pp. 401 - 499.

2. 9 活量係数

Davis ら¹⁾は、温度 25 °Cにおける硝酸水溶液中の硝酸の化学量論的平均活量係数(stoichiometric mean activity coefficient) y_{st} , 平均イオン活量係数 (mean ionic activity coefficient) y_{\pm} , 非解離硝酸の活量係数 y_u , 硝酸の解離度 α 及び水の相対活量 a_{H_2O} を示している(表 2. 9-1)。Davis らのデータは良く引用されている。

このうち硝酸濃度 0.05~9.0 mol L⁻¹の平均イオン活量係数 y_{\pm} を図 2. 9-1に示す。この濃度範囲の値について最小自乗法により 6 次の近似多項式を求めると次式が得られる。この式による計算値の、実験値に対する相対偏差は、22 個のデータに対して 0.01~2.7%、平均 0.7%である。

より理論的には、平均イオン活量係数はイオン強度の平方根の関数として記述される²⁾。

$$y_{\pm} = 2.445 \times 10^{-6} c^6 - 7.372 \times 10^{-4} c^5 + 9.026 \times 10^{-3} c^4 - 5.275 \times 10^{-2} c^3 + 0.2069 c^2 - 0.2232 c + 0.8191 \quad (2. 9-1)$$

y_{\pm} : 平均イオン活量係数 / -, c : 25 °Cにおける硝酸濃度 / mol L⁻¹

再処理に関係する様々な電解質について、水溶液中の平均イオン活量係数³⁾(25 °C, 質量モル濃度 0.1~3.5 mol kg⁻¹)を図 2. 9-2に示す。

表 2. 9-1 (1) 硝酸水溶液中の硝酸の活量係数及び解離度¹⁾(Davis, Jr., W., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1964, 25 °C)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	化学量論的平均活量係数 / -	平均イオン活量係数 / -	非解離硝酸の活量係数 / -	硝酸の解離度 / -	水の相対活量 / -
0.000	1.000	1.000	1.000	1.00000	1.000000
0.001	0.966	0.996	1.001	0.99994	0.999993
0.002	0.953	0.953	1.001	0.99988	0.999958
0.005	0.929	0.929	1.002	0.99972	0.999891
0.01	0.905	0.906	1.003	0.99947	0.999755
0.02	0.876	0.877	1.006	0.9990	0.99951
0.05	0.829	0.831	1.015	0.9978	0.99887
0.1	0.793	0.796	1.031	0.9960	0.99755
0.2	0.758	0.763	1.063	0.9930	0.9951
0.5	0.730	0.741	1.165	0.9852	0.9884
0.7	0.731	0.746	1.24	0.980	0.9793
1.0	0.746	0.766	1.36	0.973	0.9697
1.5	0.793	0.825	1.58	0.961	0.9526
2.0	0.859	0.906	1.84	0.948	0.9298
2.5	0.943	1.011	2.14	0.933	0.9048
3.0	1.05	1.149	2.49	0.914	0.8770
3.5	1.17	1.31	2.89	0.892	0.848
4.0	1.315	1.52	3.35	0.866	0.816
4.5	1.465	1.75	3.88	0.839	0.785
5.0	1.625	2.01	4.49	0.809	0.752
5.5	1.79	2.30	5.19	0.780	0.721
6.0	1.97	2.63	5.99	0.748	0.688

表 2. 9-1 (2) 硝酸水溶液中の硝酸の活量係数及び解離度¹⁾

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	化学量論的平均活量係数 / -	平均イオン活量係数 / -	非解離硝酸の活量係数 / -	硝酸の解離度 / -	水の相対活量 / -
6.5	2.16	3.02	6.91	0.716	0.656
7.0	2.36	3.46	7.96	0.682	0.624
7.5	2.565	3.94	9.16	0.651	0.587
8.0	2.78	4.49	10.54	0.620	0.563
8.5	3.005	5.10	12.1	0.589	0.532
9.0	3.24	5.79	13.9	0.559	0.502
9.5	3.49	6.59	16.0	0.530	0.473
10.0	3.75	7.48	18.3	0.501	0.444
11.0	4.30	9.75	23.6	0.441	0.395
12.0	4.95	13.0	30.8	0.381	0.339
13.0	5.69	17.0	40.0	0.321	0.286
14.0	6.57	25.3	53.0	0.260	0.235
15.0	7.62	38.0	71.0	0.200	0.186
16.0	8.86	59.0	96.0	0.151	0.142
17.0	10.3	90.0	132.0	0.115	0.103
18.0	12.0	141.0	184.0	0.085	0.071
19.0	13.9	240.0	253.0	0.058	0.045
20.0	15.7	420.0	332.0	0.037	0.028
21.0	17.6	840.0	431.0	0.021	0.015
22.0	19.4	1800.0	542.0	0.011	0.008
23.0	20.7	-	-	-	-
23.2	20.9	-	-	-	-
23.4	21.1	-	-	-	-
23.6	21.1	-	-	-	-
23.867	21.0	-	-	-	-

- : データ無し

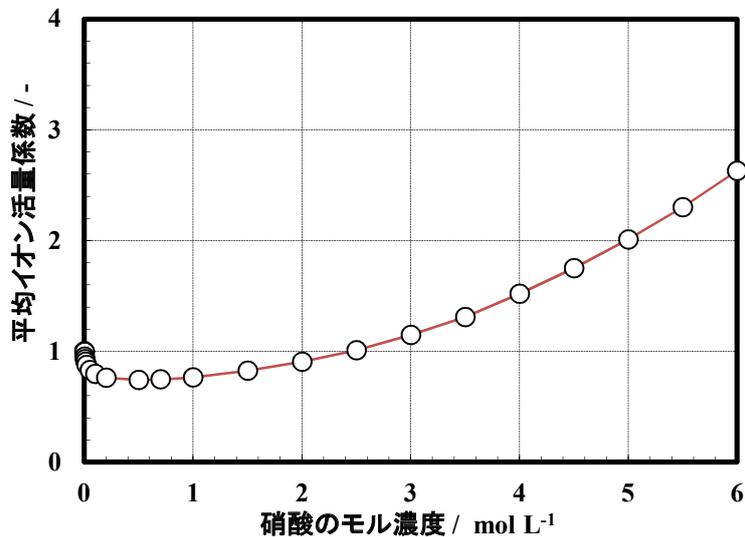


図 2. 9-1 硝酸水溶液中の硝酸の平均イオン活量係数¹⁾ (Davis, Jr., W., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1964 に基づく, 25 °C)

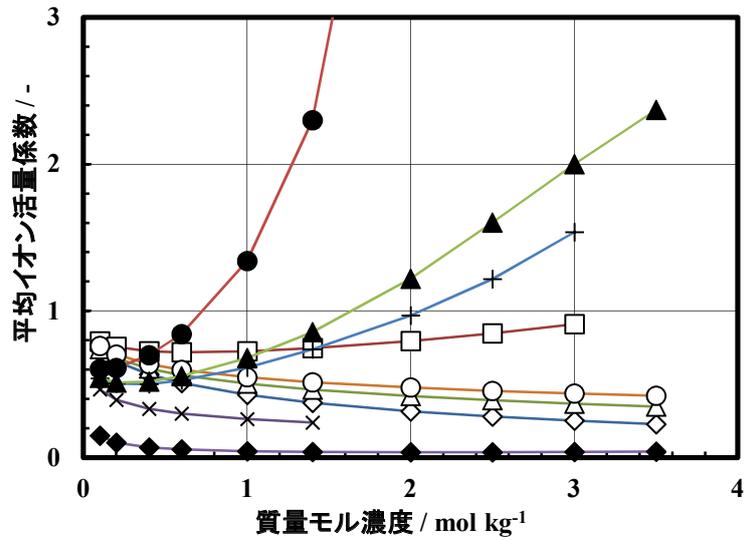


図 2. 9 - 2 様々な電解質の水溶液中での平均イオン活量係数³⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版, 1993 に基づく, 25 °C, □ : HNO₃, ◇ : AgNO₃, △ : NH₄NO₃, ○ : NaNO₃, + : UO₂Cl₂, ▲ : UO₂(NO₃)₂, ● : UO₂(ClO₄)₂, × : Na₂CO₃, ◆ : UO₂SO₄)

(2. 9 節の参考文献)

- 1) Davis, Jr., W., De Bruin, H. J., New Activity Coefficients of 0 - 100 per cent Aqueous Nitric Acid, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1964, pp. 1069 - 1083.
- 2) Sandler, S. I. (Ed.), Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations, Marcel Dekker, 1994, p. 628.
- 3) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 II, 丸善, 1993, 12 電気化学, pp. II-445 - II-486.

2. 10 凝固点

(1) 純物質の凝固点

再処理プロセスに関係する物質のうち、常温で液体である物質の凝固点（融点）をまとめて、以下に示す。

水：0.00 °C, 硝酸：-42 °C, TBP：-80 °C, ドデカン：-9.587 °C,
ヒドラジン (N₂H₄-H₂O)：-40 °C

常温で固体の物質のうち、硝酸塩の融点（凝固点）を示す。融点が 100 °C 未満と比較的低いものは全て含水塩である。融点が 100 °C 以上と比較的高いものは、全て無水塩である。

UO ₂ (NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	60.2 °C				
La(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	40 °C,	Eu(NO ₃) ₃ · 6 H ₂ O	85 °C,	Gd(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	92 °C,
Fe(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	60.5 °C,	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	47.2 °C,		
NaNO ₃	306.8 °C,	KNO ₃	339 °C,	CsNO ₃	414 °C,
Ba(NO ₃) ₂	592 °C,	Sr(NO ₃) ₂	570 °C,	AgNO ₃	212 °C,
NH ₄ NO ₃	169.6 °C				

再処理プロセスに関係する他の物質の融点について以下に示す。特に RuO₄ は酸化物としては特異的に融点が高い。

KOH：360.4±0.7 °C, NaOH：318.4 °C, RuO₄：25.4 °C, Tc₂O₇：119.5 °C, NH₂OH：33 °C

(2) 混合物（溶液）の凝固点

一般に溶液の凝固点は、溶媒の凝固点よりも低くなる。沸点の場合と同様、希薄溶液において溶質と溶媒の間の相互作用が無視できる程度に小さい場合には、凝固点が降下する程度 $\Delta\theta_f$ は溶質濃度及び溶媒固有の定数であるモル凝固点降下 K_f のみで決まり、次式で与えられる。水についての K_f 値は 1.853 K である。

$$\Delta\theta_f = K_f \frac{n}{m} \quad (2.10-1)$$

m ：溶媒の質量 / kg, n ：溶質の物質量 / mol

水溶液の凝固点について、Fleming²⁾ による硝酸水溶液（10～70 wt%）、炭酸ナトリウム水溶液（5～30 wt%）、水酸化ナトリウム水溶液（5～70 wt%）についての値を図 2. 10-1 に示す。

硝酸ウラニル-硝酸水溶液の凝固点について、Harmon³⁾ による実験値を図 2. 10-2 に示す。

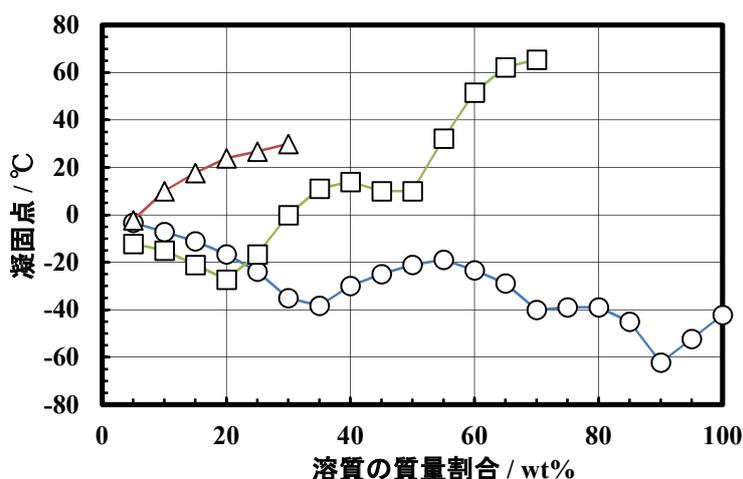


図 2. 10-1 各種水溶液の凝固点²⁾ (Fleming, R. F., HW-57386, 1958 に基づく, ○ : HNO₃, △ : Na₂CO₃, □ : NaOH)

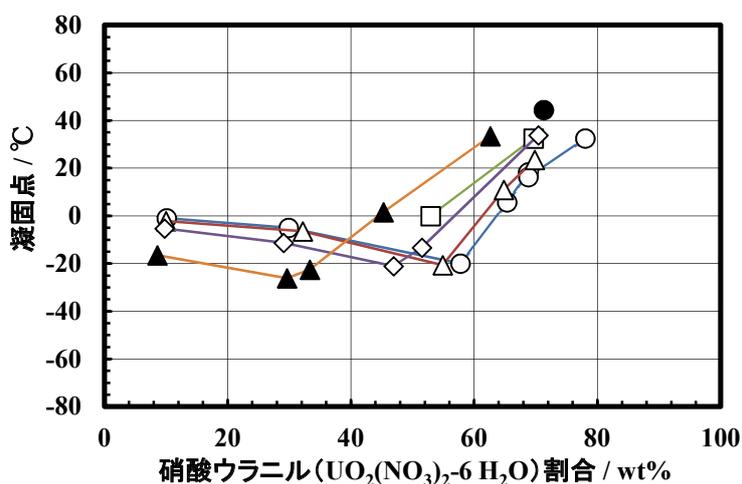


図 2. 10-2 硝酸ウラニル-硝酸水溶液の凝固点³⁾ (Harmon, M. K., HW-8309, 1947 に基づく, ○ : 硝酸濃度 0 wt%, △ : 0.24~0.29 wt%, □ : 0.77~0.8 wt%, ◇ : 0.92~1.05 wt%, ● : 2.23 wt%, ▲ : 2.74~3.04 wt%)

(2. 10 節の参考文献)

- 1) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 I, 丸善, 1993, 3 化合物の性質, pp. I-55 - I-537.
- 2) Fleming, R. F., A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department, HW-57386, 1958.
- 3) Harmon, M. K., Freezing Point Data for UNH - H₂O - HNO₃ Systems, HW-8309, 1947.

2. 1 1 溶解熱

溶解熱 (heat of dissolution) は混合熱の一種で、定温定圧下で溶質が溶媒に溶けるときに発生または吸収する熱量である。硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムそれぞれの 1 g あたりの溶解熱を図 2. 1 1 - 1 ~ 3 に示す。

様々な組成の溶液について報告されている 25 °C における生成熱 (エンタルピー) の値りから溶解熱を算出した。発熱する場合を正の値とした。生成熱には、モル比 0 の場合の値り、すなわち各化合物の生成熱を用いた。

$$(\text{溶液の生成熱}) = (\text{溶質の生成熱}) + (\text{溶解熱})$$

溶解熱の値は、溶質のモル比が小さい場合に大きく変化し、モル比が大きくなるに従って一定値に近づく。硝酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの値は、25 °C, 無限希釈の場合における標準溶解エンタルピーの値²⁾ とほぼ一致する。

標準溶解エンタルピー (25 °C, 無限希釈)

$$\text{NaNO}_3 \quad 20.50 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \text{NaOH} \quad -44.52 \text{ kJ mol}^{-1}$$

相当溶解熱

$$\text{NaNO}_3 \quad -241.2 \text{ J g}^{-1}, \quad \text{NaOH} \quad 1113 \text{ J g}^{-1}$$

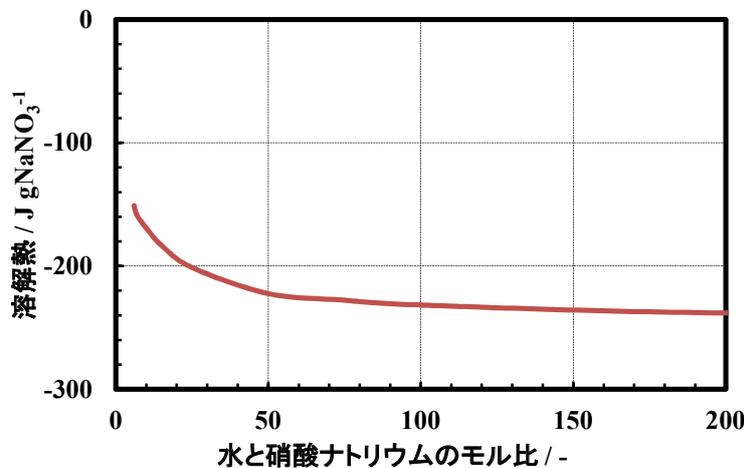


図 2. 1 1 - 1 硝酸ナトリウムの水に対する溶解熱 (25 °C)

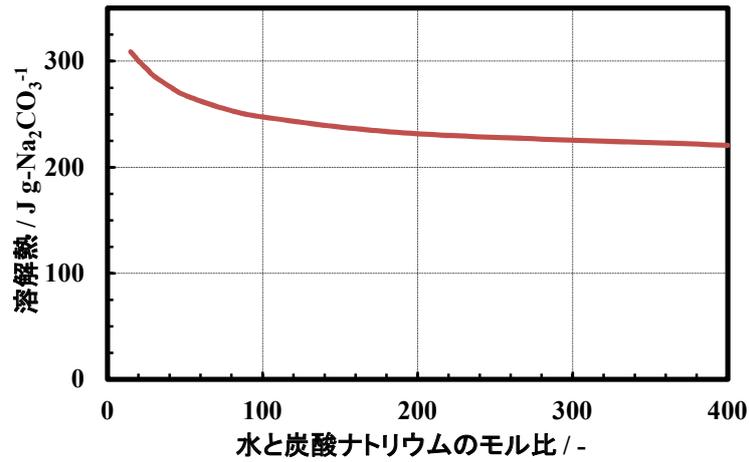


図2. 11-2 炭酸ナトリウムの水に対する溶解熱 (25℃)

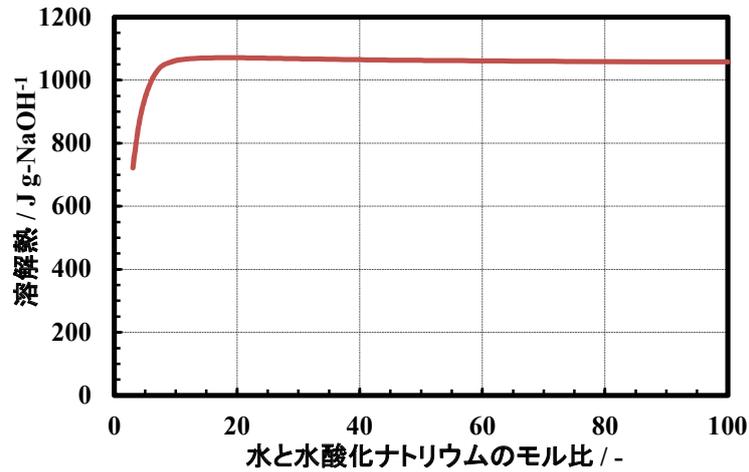


図2. 11-3 水酸化ナトリウムの水に対する溶解熱 (25℃)

(2. 11節の参考文献)

- 1) Fleming, R. F., A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department, HW-57386, 1958.
- 2) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993, 9 熱的性質, pp. II-197 - II-340.

2. 1 2 引火点及び発火点

抽出分離工程では、ウラン、プルトニウムの溶媒抽出操作のため主にリン酸トリブチル (TBP)、ドデカン等の混合溶媒が用いられる。溶媒火災の防止対策として化学的制限値が設定される。類似の化合物を含め、引火点、発火点 (発火温度) を表 2. 1 2 - 1 に示す。ここでは Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry や国際労働機関による国際化学物質安全性カード等の値をまとめた。引火点、発火点は測定手法に依存して多少変化する。

ドデカン等、比較的構造が単純な炭化水素類については、これまで沸点 (蒸気圧) と引火点の相関関係が検討されており、沸点と引火点はほぼ比例関係にあることが知られている¹⁾。

Bodurtha²⁾ は、炭化水素の密閉系の引火点と沸点の関係について次式を紹介している。

$$T_F = 0.683 T_b - 71.7 \quad (2. 1 2 - 1)$$

T_F : 引火点 / °C, T_b : 沸点 / °C (以下同様)

Affens^{3,4)} は、*n*-アルカンについて次式を紹介している。文献では密閉系/開放系の別は示されていない。

$$T_F = 0.6946 T_b - 73.7 \quad (n\text{-アルカン, 空气中}) \quad (2. 1 2 - 2)$$

$$(T_F + 277.3)^2 = 10410 n \quad (2. 1 2 - 3)$$

n : *n*-アルカンの炭素数

秋田⁵⁾ は、次式を紹介している。式 2. 1 2 - 4 は式 2. 1 2 - 2 と同じものと思われる。

$$T_F = 0.694 T_b - 73.7 \quad (2. 1 2 - 4)$$

$$\text{あるいは } T_F = 0.682 T_b - 77.7 \quad (2. 1 2 - 5)$$

Vandegrift⁶⁾ によるレビューでは、次式を紹介している。密閉系/開放系の別は示されていない。

$$T_F = 0.736 T_b - 72 \quad (\text{高揮発性の不純物を含まない場合}) \quad (2. 1 2 - 6)$$

Vandegrift によれば、TBP と希釈剤の混合物の引火点は、希釈剤単成分の引火点より高めとなる。Burger⁷⁾ は、混合物中の希釈剤割合と引火点の関係式 (近似式) を次のように示している。この推算式に基づくと TBP とドデカンの混合物 (30 vol%TBP, $N=0.74$) の引火点は、約 80 °C となる。

$$\Delta T_F = -(T_0^2 / 2300) \log_{10} N \quad (2. 1 2 - 7)$$

ΔT_F : 引火点の変化 / K

T_0 : 希釈剤のみの引火点 / K

N : 希釈剤のモル分率 / -

Ritceyら⁸⁾ は、TBP と希釈剤 (Shell 140 Flash Naptha) の混合物に硝酸が抽出されて含まれている条件では、引火点がより高くなることを示している。希釈剤のみの引火点は 67 °C (タグ開放系) であるが、TBP との混合物 (50 vol%TBP, 硝酸無し) の場合約 75 °C、さらに硝酸を抽出した状態では 79~80 °C となる。

表2. 12-1 (1) 主な物質の引火点及び発火点

物質名又は製品名		引火点	発火点 (発火温度)
リン酸トリエチル	9)	116 °C (COC)	—
リン酸トリブチル	9)	165 °C (COC)	—
〃	10)	146 °C (OC)	>482 °C
〃	11)	145.6 °C (COC)	—
〃	12)	146 °C (CC)	—
〃	13)	146 °C (TCC)	—
〃	14, 15) *	146 °C (COC)	—
〃	16)	147.0±1.0 °C (PMCC)	—
水素	17)	—	500~571 °C
〃	18)	—	400 °C
メタン	19)	—	595 °C
〃	18)	—	540 °C
〃	2) **	—	537 °C
エタン	19)	—	515 °C
〃	18)	-135 °C (CC)	515 °C
〃	2) **	—	515 °C
<i>n</i> -ブタン	19)	—	365 °C
〃	20)	-60 °C	365 °C
〃	18)	-60 °C (CC)	405 °C
〃	2) **	—	405 °C
〃	3)	-74 °C	—
<i>n</i> -ヘキサン	19)	< -20 °C	240 °C
〃	21)	-22 °C (CC)	225 °C
〃	6) *	-22 °C (CC)	—
〃	2) **	—	223 °C
〃	3)	-23 °C	—
<i>n</i> -オクタン	19)	12 °C	71.3 °C ***
〃	22)	13 °C (CC)	220 °C
〃	6) *	13 °C (CC)	—
〃	2) **	—	220 °C
〃	3)	14 °C	—
<i>n</i> -デカン	19)	46 °C	205 °C
〃	23)	46 °C (CC)	210 °C
〃	6) *	46 °C (CC)	—
〃	2) **	—	208 °C
〃	3)	46 °C	—
<i>n</i> -ドデカン	19)	74 °C	200 °C
〃	12) *	74 °C (TCC)	—
〃	24)	87 °C	—
〃	6) *	74 °C (CC)	—
〃	2) **	—	204 °C
〃	3)	74 °C	—
〃	16)	82.3±3.2 °C (PMCC)	—
<i>n</i> -ヘキサデカン	19)	> 100 °C	205 °C
〃	2) **	—	205 °C

* 華氏表記を修正, ** 1 atm, 空气中, *** 記載ミスの可能性ある, CC : 密閉式 (closed cup), TCC : タグ密閉式, PMCC : Pensky-Martens 密閉式, OC : 開放式 (open cup), COC : クリーブランド開放式,

表 2. 1 2 - 1 (2) 主な物質の引火点及び発火点

物質名又は製品名		引火点	発火点 (発火温度)
ケロシン	25)	37~65 °C	220 °C
灯油	26)	40~60 °C	—
軽油	26)	70~90 °C	—
Amsco 125-90W	6)	56 °C (TCC)	—
アンモニア	27)	—	651 °C
〃	18)	—	651 °C
アセトン	28)	-18 °C (CC)	465 °C
〃	18)	-18 °C (CC), -9 °C (OC)	465 °C
メタノール	29)	12 °C (CC)	464 °C
エタノール	30)	13 °C (CC)	363 °C
1-ブタノール	31)	29 °C (CC)	345 °C
1-オクタノール	32)	81 °C (CC)	253 °C
トルエン	33)	4 °C (CC)	480 °C
〃	18)	4 °C (CC), 7 °C (OC)	536 °C
メチルイソブチルケトン	34)	14 °C (CC)	460 °C
〃	13)*	16 °C (TCC)	—
〃	6)*	17 °C (OC)	—
ジオキサオクタン	35)	—	365 °C
ジアミド (C8)			
トリオクチルアミン	36)	196 °C (COC)	365~367 °C

Ritceyら⁸⁾は、溶媒抽出用の希釈剤となりうる化学製品（複数の化合物の混合物）を調査し、諸物性値を表にまとめている。ここでは *n*-アルカン、アルコール、芳香族化合物の単成分での沸点、引火点を併せて図 2. 1 2 - 1 に示す。

近年では Ikeda¹⁶⁾ が、TBP - ドデカン混合物の引火点を報告している。単成分系については、ドデカンの引火点は 82.3±3.2 °C、TBPの引火点は 147.0±1.0 °Cである (Pensky-Martens密閉式、ドデカンは18回、TBPは3回測定)。既往文献で示されるドデカンの引火点 (74 °C) との差について、ドデカン中の不純物量及び測定方法の違いによるものとしている。混合系では例えば 30 vol%TBP の場合、引火点は88.6±3.4 °Cである。Ikedaは実験結果から次式を得ている。また図 2. 1 2 - 2 にプロットを示す。

$$T_F = 82.471 + 0.058806x + 0.01118x^2 - 0.00026749x^3 + 2.1332 \times 10^{-6}x^4 \quad (2.12-8)$$

x : 混合物中の TBP 濃度 / vol%TBP

また Ikeda¹⁶⁾ は、TBP - ドデカン混合物 (30 vol%TBP) と硝酸水溶液 (3 mol L⁻¹) を接触させ分配平衡とした後の有機相の引火点を測定し 88.3±2.6 °Cと報告している。

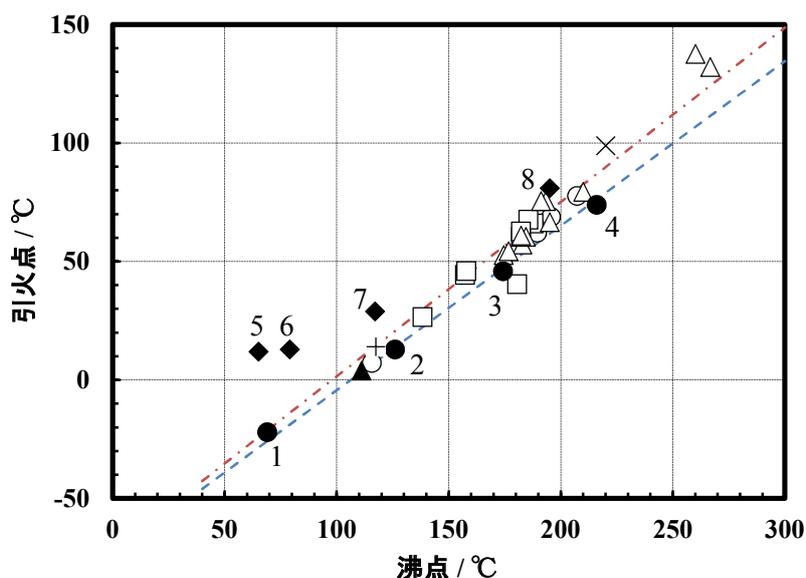


図1. 12-1 各種化学製品の沸点と引火点の関係⁸⁾ (Ritcey, G. M., et al., Proc. ISEC 74, 1974 他に基づく, ○: Paraffin が主成分の製品, □: 芳香族が主成分の製品, △: Paraffin と Naphthen が主成分の製品, ×: 成分不詳, ●: *n*-アルカン (1: ヘキサン, 2: オクタン, 3: デカン, 4: ドデカン), ◆: アルコール (5: メタノール, 6: エタノール, 7: 1-ブタノール, 8: 1-オクタノール), ▲: トルエン, +: メチルイソブチルケトン, 破線: Affens らの相関式, 一点鎖線: Vandegrift による相関式)

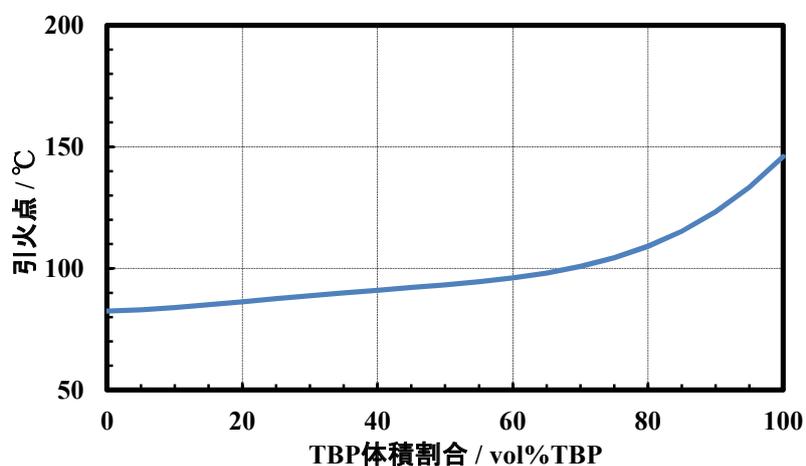


図2. 12-2 TBP-ドデカン混合物の引火点 (Pensky-Martens 密閉式測定)¹⁶⁾ (Ikeda, H., J. Nucl. Sci. Technol., 41, 2004 に基づく)

(2. 12 節の参考文献)

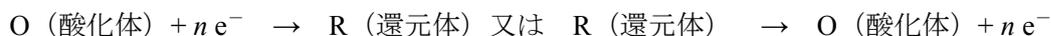
- 1) 安藤茂, 平岡正勝, 酒井伸一, 特別管理廃棄物としての燃焼性廃油および揮発性有機化合物の適正処理について, 廃棄物学会誌, 6, 1995, pp.34 - 45.
- 2) Bodurtha, F. T., 緒方純俊 訳, 爆発防止技術の実際—産業爆発事故の分析と対策—, 海文

- 堂, 1984.
- 3) Affens, W. A., Flammability Properties of Hydrocarbon Fuels - Interrelations of Flammability Properties of n-Alkanes in Air, *J. Chem. Eng. Data*, 11, 1966, pp. 197 - 202.
 - 4) 上原陽一, 火災・爆発危険性の測定法, 日刊工業新聞社, 1977, 1 基本特性の測定, 1.2 引火点, pp. 8 - 12.
 - 5) 秋田一雄, 火災, 安全工学講座 1 (安全工学協会 編), 海文堂, 1983, 第 2 章 火災の発生, pp. 11 - 57.
 - 6) Vandegrift, G. F., *Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis* (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), 1984, Chapter 4 Diluents for TBP Extraction Systems, pp. 69 - 136.
 - 7) Burger, L. L., *Comparison of Diluents for Tributyl Phosphate*, HW-19065, 1950.
 - 8) Ritcey, G. M., Lucas, B. H., Diluents and Modifiers - Their Effect on Mass Transfer and Separation, *Proc. of Int. Solv. Ext. Conf., ISEC 74, Lyon, 1974*, pp. 2437 - 2481.
 - 9) Svara, J., Weferling, N., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised Edition, Volume A 19 : Parkinsonism Treatment to Photoelectricity* (Ed. Elvers, B., Hawkins, S., Schulz, G.), VCH Verlagsgesellschaft, 1991, Phosphorus Compounds, Organic, 10. Esters of Phosphoric Acid, pp. 562 - 564.
 - 10) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード リン酸トリブチル, ICSC No. 0584, 2005.10 更新.
 - 11) 木羽敏泰, 総説 TBP (Tributyl Phosphate), *分析化学*, 6, 1957, pp. 597 - 603.
 - 12) Hanford Atomic Products Operation, *Purex Technical Manual*, HW-31000, 1955, Chapter IV Process Chemistry (Solvent Extraction), pp. 401 - 499.
 - 13) Stevenson, R. L., Smith, P. E., *Reactor Handbook 2nd Ed., Vol. II, Fuel Reprocessing* (Stoller, S. M., Richard, R. B. (Ed.)), Interscience Publishers, 1961, Chapter 4 Aqueous Separation, pp. 107 - 234.
 - 14) Siddall, III, T. H., *Chemical Processing of Reactor Fuels* (Flagg, J. F., Ed.), Academic Press, 1961, Chapter V, Solvent Extraction Processes Based on Tri-n-butyl Phosphate, pp. 199 - 248.
 - 15) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., *Nuclear Chemical Engineering, Second Edition*, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 4 Solvent Extraction of Metals, 5 Solvent Requirements, pp. 172 - 173, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), *核燃料・材料の化学工学*, 日刊工業新聞社, 1984, 第 4 章 金属の溶媒抽出, 5 溶媒に対する要件, pp. 21 - 22.
 - 16) Ikeda, H., *Safety Design of Purex Liquids System, The Flash and Fire Points*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 41, 2004, pp. 534 - 536.
 - 17) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード 水素, ICSC No. 0001, 2002.3 更新.
 - 18) Englund, S. M., et al., *Perry's Chemical Engineer's Handbook 7th Ed.* (Perry, R. H., Green, D. W., Maloney, J. O. (Ed.)), McGraw-Hill, 1997, Section 26, Process Safety, pp. 26-1 - 26-92.
 - 19) Griesbaum, K., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Fifth, Completely Revised*

- Edition, Volume A 13 : High-Performance Fibers to Imidazole and Derivatives (Ed. Elvers, B., Hawkins, S., Ravenscroft, M., Schulz, G.), VCH Verlagsgesellschaft, 1989, Hydrocarbons, 1. Saturated Hydrocarbons, pp. 228 - 238.
- 20) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード ブタン, ICSC No. 0232, 2003.11 更新.
 - 21) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード n-ヘキサン, ICSC No. 0279, 2000.4 更新.
 - 22) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード オクタン, ICSC No. 0933, 1997.10 更新.
 - 23) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード デカン, ICSC No. 0428, 1998.3 更新.
 - 24) 和光純薬工業株式会社, ドデカン, Siyaku.Com, <http://www.siyaku.com/>.
 - 25) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード ケロシン, ICSC No. 0663, 1998.11 更新.
 - 26) 化学工学会 編, 化学工学便覧, 改訂六版, 丸善, 1999, 18 気固反応・燃焼, pp. 947 - 985.
 - 27) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード アンモニア (無水物), ICSC No. 0414, 1998.3 更新.
 - 28) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード アセトン, ICSC No. 0087, 2009.3 更新.
 - 29) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード メタノール, ICSC No. 0057, 2000.4 更新.
 - 30) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード エタノール (無水), ICSC No. 0044, 2000.10 更新.
 - 31) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード 1-ブタノール, ICSC No. 0111, 2005.4 更新.
 - 32) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード 1-オクタノール, ICSC No. 0130, 2002.10 更新.
 - 33) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード トルエン, ICSC No. 0078, 2002.10 更新.
 - 34) 国立医薬品食品衛生研究所, 国際化学物質安全性カード メチルイソブチルケトン, ICSC No. 0511, 1997.10 更新.
 - 35) 佐々木祐二, 津幡靖宏, 北辻章浩, 須郷由美 他, 「疎水性、親水性新規ジアミド化合物による MA 相互分離技術開発」 3 年間成果のまとめ (受託研究), JAEA-Research 2014-008, 2014.
 - 36) 和光純薬工業株式会社, トリオクチルアミン, Siyaku.Com.

2. 1 3 酸化還元電位

酸化還元電位 (oxidation-reduction potential) は、次式で表わされる酸化還元反応が起きているときに、これらの物質と反応しない電極が示す電位で、系の酸化力又は還元力の指標となる。

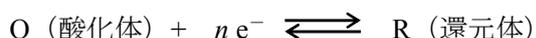


ある系の酸化還元電位 E_e は次式で表される。

$$E_e = E^\circ + (RT/nF) \ln (a_O/a_R) \quad (2. 1 3 - 1)$$

E° : 標準電極 (または酸化還元) 電位, R : 気体定数,
 T : 絶対温度 / K, n : 電子の数 / -,
 F : Faraday定数, a_O, a_R : 酸化体O, 還元体Rの活量

一般的に E_e が大きな正の値である系ほど酸化力が強いと言える。標準電極電位 E° は 1 atm, 25°Cで次の化学平衡が成立しているとき、



この反応の自由ギブスエネルギー変化を ΔG , 平衡定数を K とすると次式で与えられる。

$$E^\circ = -\Delta G/nF = (RT/nF) \ln K \quad (2. 1 3 - 2)$$

酸化還元電位の測定では、測定対象の溶液に酸化体、還元体いずれとも化学反応をしない電極 (多くの場合 Pt 電極が用いられる) を浸漬させる。この電極と電位の基準となる電極とで電池を形成させ、この電池の起電力を測定することで酸化還元電位が決定される。電位の基準としては通常、標準水素電極 (NHE) を考えるが、NHEは取扱いが難しく、飽和カロメル電極 (SCE)、銀 / 塩化銀電極 (SSE) がよく用いられる。SCEやAg / AgCl電極は、特定温度におけるNHEに対する電位がよく知られており容易にNHE基準の電位に換算できる。

起電力の値は、測定時に電池に流れる電流が0となる場合が正しいが、市販されている内部抵抗の大きい (すなわち微小電流で動作する) 電圧計や、ポテンショスタットを用いて十分な精度で測定できる。

アクチノイド元素の酸化還元反応の標準電極電位を表2. 1 3 - 1に、その他再処理に関連する酸化還元反応の標準酸化還元電位を表2. 1 3 - 2に示す。

表2. 13-1 (1) アクチノイド元素の酸化還元反応の標準電極電位

元素	酸化還元反応式	標準電極電位 / V vs SHE
U	$U^{3+} + 3 e^{-} = U$	-1.646 ± 0.006 5)
		-1.789 1)
		-1.80 2)
	$U^{4+} + e^{-} = U^{3+}$	-0.553 ± 0.004 5)
		-0.607 1)
		-0.60 2)
	$UO_2^{2+} + e^{-} = UO_2^{+}$	$+0.05$ 1)
$+0.08$ 2)		
$+0.0878 \pm 0.0013$ 5)		
$UO_2^{2+} + 4 H^{+} + 2 e^{-} = U^{4+} + 2 H_2O$	$+0.2673 \pm 0.0012$ 5)	
	$+0.329$ 3)	
	$+0.330$ 1)	
$UO_2^{+} + 4 H^{+} + e^{-} = U^{4+} + 2 H_2O$	$+0.62$ 1)	
	$Pu^{3+} + 3 e^{-} = Pu$	-2.000 ± 0.009 8)
		$Pu^{4+} + 4 e^{-} = Pu$
$+0.92$ 4)		
$Pu^{4+} + e^{-} = Pu^{3+}$	$+0.97$ 1)	
	$+1.01$ 2)	
	$+1.047 \pm 0.003$ 8)	
$PuO_2^{+} + 4 H^{+} + 2 e^{-} = Pu^{3+} + 2 H_2O$	$+1.040 \pm 0.005$ 8)	
	$+1.10$ 4)	
	$PuO_2^{+} + 4 H^{+} + e^{-} = Pu^{4+} + 2 H_2O$	$+1.031 \pm 0.010$ 8)
$+1.04$ 2)		
$+1.15$ 1)		
$PuO_2^{2+} + e^{-} = PuO_2^{+}$	$+1.29$ 4)	
	$+0.91$ 4)	
	$+0.93$ 1)	
$PuO_2^{2+} + 4 H^{+} + 2 e^{-} = Pu^{4+} + 2 H_2O$	$+0.936 \pm 0.005$ 8)	
	$+0.95$ 2)	
	$+0.983 \pm 0.004$ 8)	
$PuO_2^{2+} + 4 H^{+} + 3 e^{-} = Pu^{3+} + 2 H_2O$	$+1.04$ 1)	
	$+1.10$ 4)	
	$+1.005 \pm 0.003$ 8)	
$Np^{3+} + 3 e^{-} = Np$	$+1.04$ 4)	
	-1.772 ± 0.020 8)	
	-1.856 1)	
$Np^{4+} + 4 e^{-} = Np$	-1.83 2)	
	-1.274 ± 0.014 8)	
	$+0.147$ 1)	
$Np^{4+} + e^{-} = Np^{3+}$	$+0.19$ 2)	
	$+0.219 \pm 0.010$ 8)	
	$+0.604 \pm 0.007$ 8)	
$NpO_2^{+} + 4 H^{+} + e^{-} = Np^{4+} + 2 H_2O$	$+0.75$ 1)	
	$+0.882 \pm 0.004$ 8)	
	$+1.15$ 1)	
$NpO_2^{2+} + 4 H^{+} + 2 e^{-} = Np^{4+} + 2 H_2O$	$+1.159 \pm 0.004$ 8)	
	$+1.16$ 2)	
	$+1.16$ 2)	

表2. 13-1 (2) アクチノイド元素の酸化還元反応の標準電極電位

元素	酸化還元反応式	標準電極電位 / V vs SHE
Am	$\text{Am}^{3+} + 3 \text{e}^- = \text{Am}$	-2.068 ± 0.016 ⁶⁾ -2.07 ²⁾
	$\text{Am}^{4+} + 4 \text{e}^- = \text{Am}$	-0.897 ± 0.023 ⁶⁾
	$\text{AmO}_2^+ + 4 \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{Am}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+0.84 \pm 0.11$ ⁶⁾ $+1.261$ ¹⁾
	$\text{AmO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Am}^{4+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+1.217 \pm 0.054$ ⁶⁾ $+1.59$ ²⁾
	$\text{AmO}_2^{2+} + \text{e}^- = \text{AmO}_2^+$	$+1.60 \pm 0.09$ ⁶⁾ $+1.639$ ¹⁾
	$\text{AmO}_2^{2+} + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{Am}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+1.685$ ⁶⁾ $+1.694$ ¹⁾
	$\text{AmO}_2^+ + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Am}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+1.727 \pm 0.041$ ⁶⁾ $+1.72$ ²⁾
	$\text{Am}^{4+} + \text{e}^- = \text{Am}^{3+}$	$+2.18$ ¹⁾ $+2.62 \pm 0.11$ ⁶⁾

表2. 13-2 (1) その他再処理に関連する酸化還元反応の標準電極電位

元素	酸化還元反応式	標準電極電位 / V vs NHE
H	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$: 標準水素電極	± 0.0000
N	$\text{N}_2 + 5 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \text{N}_2\text{H}_5^+$	-0.23 ¹⁾
	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{NH}_3\text{OH}^+$	$+0.387$ ¹⁾
	$\text{HN}_3(\text{aq}) + 11 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = 3 \text{NH}_4^+$	$+0.695$ ¹⁾
	$2\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+0.803$ ¹⁻²⁾
	$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$+0.94$ ¹⁻²⁾
	$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+0.957$ ²⁾ $+0.96$ ¹⁾
	$\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + \text{e}^- = \text{NO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}$	$+0.996$ ²⁾ $+1.00$ ¹⁾
	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{NO}_{(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+1.03$ ¹⁾ $+1.039$ ²⁾
	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{HNO}_2$	$+1.07$ ¹⁻²⁾
	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{g})} + 8 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{N}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}_2\text{O}$	$+1.357$ ²⁾
O	$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2\text{O}_2$	$+0.695$ ²⁾
	$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	$+1.229$ ¹⁻²⁾
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	$+1.763$ ²⁾
Ru	$\text{RuCl}_5^{2-} + 3 \text{e}^- = \text{Ru} + 5 \text{Cl}^-$	$+0.601$ ¹⁾
	$\text{RuO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \text{Ru} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+0.68$ ²⁾
	$\text{RuO}_4 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \text{RuO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+1.387$ ²⁾

表2. 13-2 (2) その他再処理に関連する酸化還元反応の標準電極電位

元素	酸化還元反応式	標準電極電位 / V vs NHE
Tc	$\text{TcO}_4^- + \text{e}^- = \text{TcO}_4^{2-}$	-0.64 ± 0.03 ⁷⁾
	$\text{TcO}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = \text{Tc} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+0.272$ ²⁾
	$\text{Tc}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Tc}$	$+0.4$ ¹⁾
		$+0.400$ ²⁾
	$\text{TcO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{Tc}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$+0.6$ ¹⁾
		$+0.7$ ¹⁾
	$\text{TcO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- = \text{TcO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$+0.738$ ²⁾
		$+0.746 \pm 0.012$ ⁷⁾

(2. 13節の参考文献)

- 1) 玉虫怜太, 電気化学, 東京化学同人, 1967.
- 2) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂5版 基礎編 II, 丸善, 2004, 13 電気化学, pp. II-555 - II-604.
- 3) Guorong, M., Liufang, Z., Chengfa, Z., Investigation of the Redox Potential $\text{UO}_2^{2+} / \text{U}^{4+}$ and the Complex Formation between U^{4+} and NO_3^- in Nitric Acid, Radiochim. Acta, 38, 1985, pp. 145 - 147.
- 4) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 6 Solvent Extraction Technology, pp. 6-1 - 6-208.
- 5) OECD/NEA, Chemical Thermodynamics of Uranium (Chemical Thermodynamics Vol. 1), North-Holland, 1992, V.2 Simple Uranium Aqua Ions, pp. 86 - 97.
- 6) OECD/NEA, Chemical Thermodynamics Vol. 2 Chemical Thermodynamics of Americium, (Chemical Thermodynamics Vol. 2), North-Holland, 1995, V.2 Simple Americium Aqua Ions, pp. 73 - 79.
- 7) OECD/NEA, Chemical Thermodynamics of Technetium (Chemical Thermodynamics Vol. 3), North-Holland, 1999, V.2 Simple Aqueous Technetium Ions of Each Oxidation State, pp. 74 - 96.
- 8) OECD/NEA, Chemical Thermodynamics of Neptunium and Plutonium (Chemical Thermodynamics Vol. 4), Elsevier, 2001, Chapter 7 Neptunium Aqua Ions, pp. 91 - 103, Chapter 16 Plutonium Aqua Ions, pp. 301 - 316.

2. 1 4 吸収スペクトル

本節では、赤外線～可視光～紫外線の波長領域の光（電磁波）吸収スペクトルについて紹介する。この波長領域における電磁波吸収は、分子振動準位の遷移（赤外線）、原子軌道または分子軌道における電子準位の遷移（近赤外線～可視光～紫外線）に対応する。ここではそれぞれ、振動スペクトル、電子スペクトルと呼ぶ。

水、硝酸、アクチノイドや核分裂生成物の吸収スペクトルに関する文献情報は、日本化学会¹⁾, Gangwer²⁾, Carnall ら³⁾ によってまとめられている。

ここでは主に硝酸溶液系でのウラン(IV), (VI), ネプツニウム(IV), (V), (VI), プルトニウム(III), (IV), (VI)の各イオンの電子スペクトルデータを実測、評価した結果をまとめた。この他、照射済燃料を硝酸へ溶解した溶解液等のスペクトルについては3章及び5章の使用済燃料試験に関する節で紹介する。本節では体積モル濃度の単位 mol L⁻¹をMとも表記する。

2. 1 4. 1 硝酸水溶液の吸収スペクトル

硝酸の吸収は、主に硝酸イオン (NO₃⁻) に起因する。Meyerstein ら⁴⁾ による硝酸 (20°C) の電子スペクトルを図2. 1 4 - 1に示す。NO₃⁻は可視光領域の光はほとんど吸収せず、201 nm, 300 nm 付近に吸収ピークがある。ピークにおけるモル吸光係数 ϵ はそれぞれ 9900 及び 7.2⁴⁾ である。硝酸を 100 vol%TBP で抽出したときの有機相の吸収ピークは短波長側（高エネルギー側）の 279 nm 付近にシフトする²⁾。

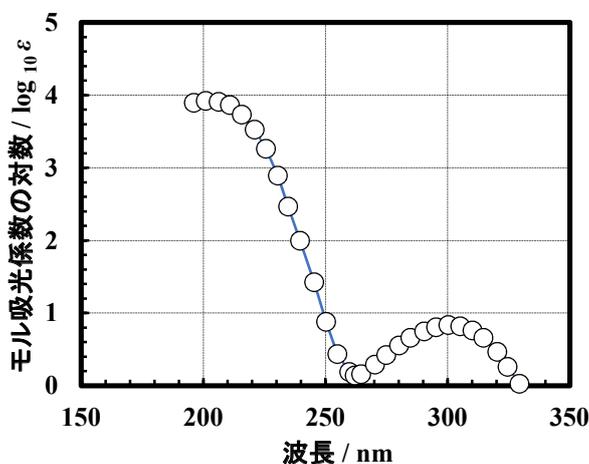


図2. 1 4 - 1 硝酸水溶液の吸収スペクトル⁴⁾ (Meyerstein, D., Treinin, A., Trans. Faraday. Soc., 57, 1961, 20 °C)

2. 1 4. 2 ウラン, ネプツニウム, プルトニウムの吸収スペクトル

(1) 溶液の調整

① ウラン溶液

UO₂(NO₃)₂ · 6 H₂O粉末を硝酸溶液 (1 mol L⁻¹) で溶解し、蒸発乾固して硝酸を除き、残留物を各種硝酸溶液に溶解してU(VI)溶液を得た。さらに還元保持剤（ヒドラジン）を添加して、電解電位

を -0.2 V (vs. SSE)として電解還元することでU(IV)を調整した。

② ネプツニウム溶液

NpO_2 粉末を硝酸溶液 (3 mol L^{-1}) で赤外線ランプを用いて加熱溶解した。Np(IV)は、還元保持剤 (ヒドラジン) を添加して電解電位 -0.20 V (vs. SSE)で電解還元することで調整した。Np(V)は $+0.40\text{ V}$ (vs. SSE)でV価に調整した。Np(VI)は $+0.96\text{ V}$ (vs. SSE)以上の電位で調整した。

③ プルトニウム溶液

PuO_2 粉末を硝酸溶液中 (4 mol L^{-1}) で過酸化水素 (H_2O_2) を加えて加熱溶解した。Pu(III)は、還元保持剤 (ヒドラジン) を添加して、電解電位 -0.20 V で電解還元することで調整した。Pu(IV)は、 $+0.8\text{ V}$ (vs. SSE)以上の電位をかけて調整した。Pu(VI)は溶液を加熱還流することによって調整した。

(2) スペクトル測定

① ウラン溶液の吸収スペクトル

硝酸ウラニル水溶液 (硝酸濃度 3 mol L^{-1}) の吸収スペクトル (室温, 約 25°C) を図2. 14-2に示す。U(VI)濃度と吸光度との関係及びモル吸光係数 $\epsilon/\text{mol}^{-1}\text{ L cm}^{-1}$ を図2. 14-3にまとめて示す。硝酸濃度 $1\sim 6\text{ mol L}^{-1}$ の範囲では吸光度は硝酸濃度に依存する (図2. 14-4)。各硝酸濃度の吸収ピーク波長とモル吸光係数を文献値⁵⁾と共に表2. 14-1に示す。モル吸光係数は硝酸濃度の増加と共に上昇する。

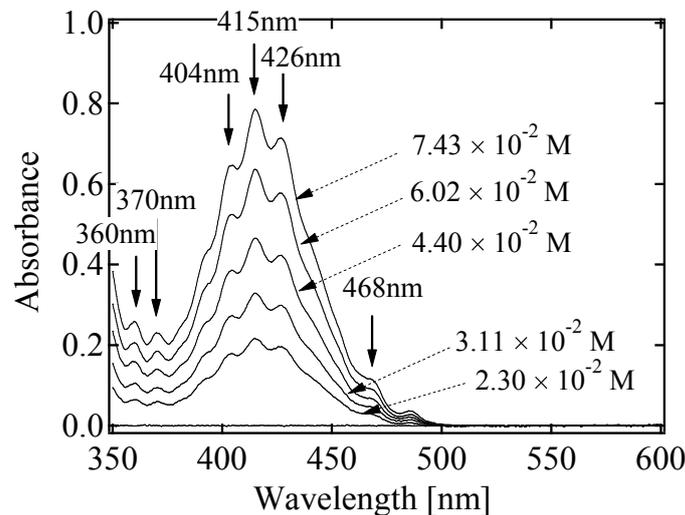


図2. 14-2 U(VI)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (ウラン濃度依存性) (硝酸濃度 3 mol L^{-1} , 室温)

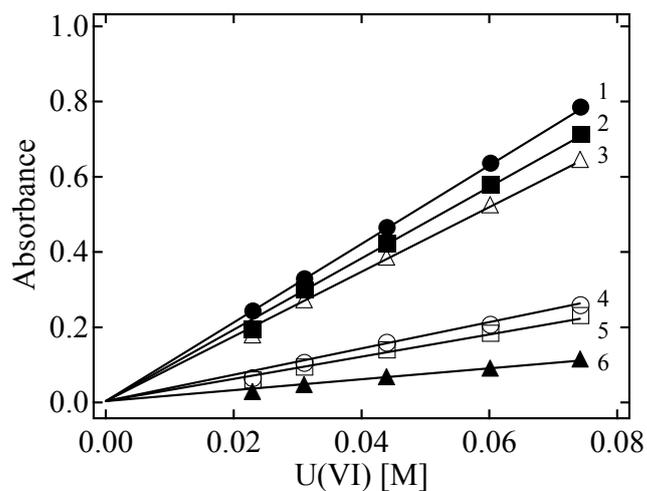


図2. 14-3 U(VI)の吸光度 (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温, 1: 波長 415 nm, $\epsilon = 10.6$, 2: 426 nm, 9.6, 3: 404 nm, 8.7, 4: 360 nm, 3.4, 5: 370 nm, 3.1, 6: 468 nm, 1.5, $\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$)

表2. 14-1 U(VI)の吸収ピーク波長及びモル吸光係数 (室温)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	波長 / nm	モル吸光係数 / mol ⁻¹ L cm ⁻¹
6	418	13.2
3	414	10.6
1	412	8.3
1 ⁵⁾	414.1	8.3

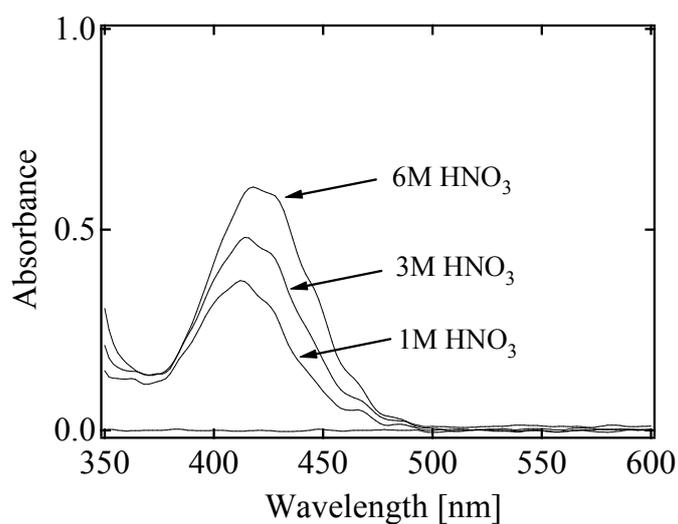


図2. 14-4 U(VI)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (硝酸濃度依存性) (硝酸及びウラン濃度: 1 mol L⁻¹及び0.0450 mol L⁻¹, 3 mol L⁻¹及び0.0455 mol L⁻¹, 6 mol L⁻¹及び0.0460 mol L⁻¹, 室温)

ウラン溶液を電解還元した時の吸収スペクトルの変化を**図2. 14-5~6**に示す。硝酸濃度 3 mol L^{-1} 、電解電位 -0.2 V である。電解還元前U(VI)の吸収ピークとして $350\sim 450 \text{ nm}$ 付近のピークが確認された。電解還元を開始すると $430, 478, 546, 646, 1072 \text{ nm}$ 付近にU(IV)に帰属する吸収ピークが出現し、電解還元時間の増加に伴いそれらは順次増大した。U(IV)の吸収ピーク波長及びモル吸光係数を**表2. 14-2**に示す。またU(IV)の吸収ピーク波長 ($430, 546, 646 \text{ nm}$) は、硝酸 $1\sim 6 \text{ mol L}^{-1}$ の範囲では硝酸濃度に依存しないことが確認された。

表2. 14-2 U(IV)の吸収ピーク波長及びモル吸光係数 (室温)

硝酸濃度 / mol L^{-1}	波長 / nm		
	430	546	646
6	7.5	9.1	27.7
3	8.8	10.4	32.9
1	10.3	11.5	36.5

単位 : $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$

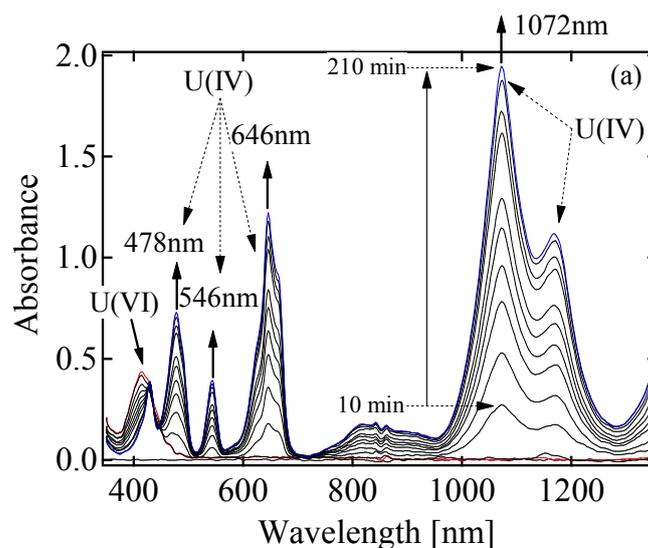


図2. 14-5 U(VI)-硝酸水溶液を電解還元した時の吸収スペクトルの変化 (還元の進行に伴う変化) (硝酸濃度 3 mol L^{-1} 、室温、電解電位 -0.2 V)

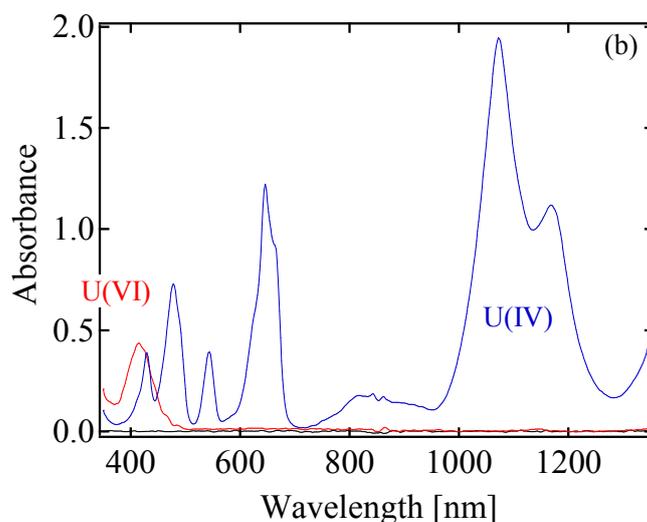


図2. 14-6 U(VI)-硝酸水溶液を電解還元した時の吸収スペクトルの変化 (U(VI)とU(IV)の比較) (硝酸濃度 3 mol L^{-1} , 室温) 電解電位 -0.2 V)

② ネプツニウム溶液の吸収スペクトル

a. Npの酸化状態の硝酸濃度依存性

硝酸水溶液中におけるNpの平衡状態での原子価状態を調べるため、硝酸濃度を $1 \sim 8 \text{ mol L}^{-1}$ として十分な長期間と考えられる10日間保持した後、吸収スペクトルを測定した。図2. 14-7に示す。Np(IV)の700, 979 nm、Np(V)の617, 980 nm、Np(VI)の1224 nmの特定ピークの硝酸濃度依存性が観察された。既往文献⁶⁻⁷⁾を参考として、ピーク波長とモル吸光係数 ϵ から各酸化状態にあるNpの濃度を評価した。ここではNp(IV)について $\epsilon = 42.5$ (700 nm), 29.5 (979 nm)、Np(V)について $\epsilon = 23$ (617 nm), 370 (980 nm)、Np(VI)について $\epsilon = 57.5$ (1224 nm)とした。 ϵ の単位は $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ である。各硝酸濃度条件でのNp(IV)、Np(V)、Np(VI)の存在割合を表2. 14-3に示す。

表2. 14-3 硝酸水溶液中のNp(IV), Np(V), Np(VI)の存在割合 (10日間経過後, 室温)

HNO ₃ 濃度 / mol L^{-1}	Np(IV) / %	Np(V) / %	Np(VI) / %
1	0	56.6	43.4
2	0	56.7	43.3
3	0	56.2	43.8
4	0	49.2	50.8
5	5.6	35.6	58.8
6	14.1	12.0	73.9
7	17.5	8.9	73.6
8	41.1	0	58.9

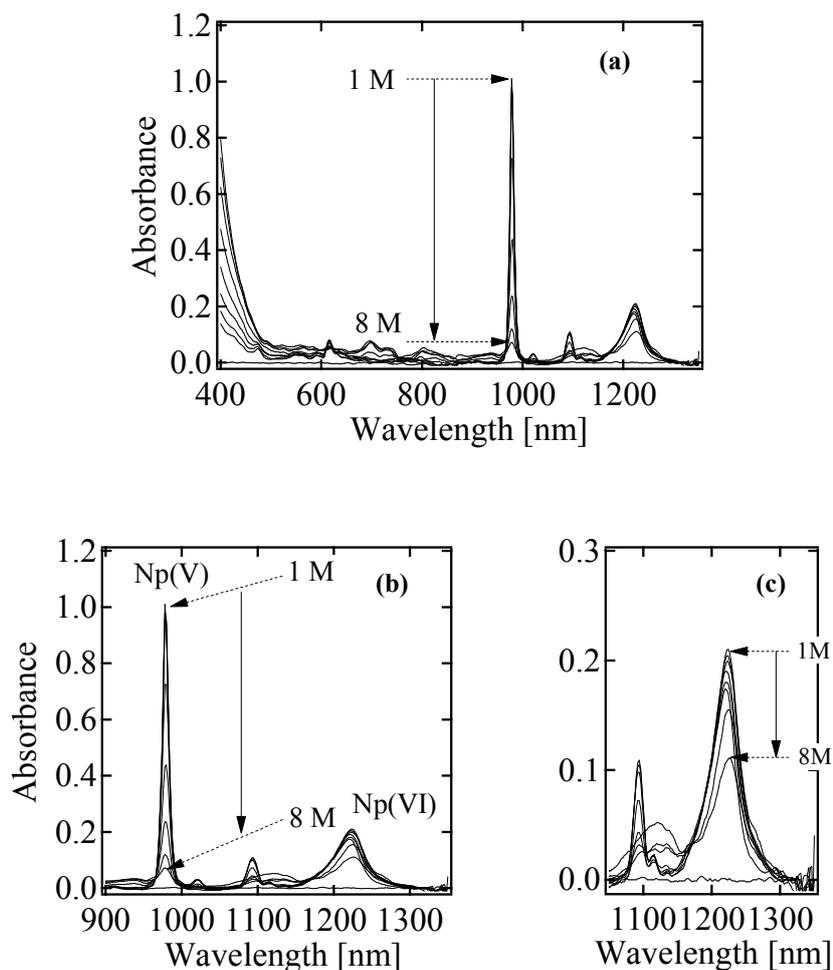


図2. 14-7 Np-硝酸水溶液の吸収スペクトル（硝酸濃度依存性）（硝酸濃度 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mol L⁻¹, 室温, (b)及び(c)は(a)の一部を拡大したもの）

図2. 14-7によると硝酸濃度 6~8 mol L⁻¹の範囲では硝酸濃度上昇に伴って1094 nmのピークが減少すると共に、1120 nm付近にNp(VI)錯形成を示唆する新たなやや広い吸収ピークが現れる。なおNp(V)がNpO₂⁺を、Np(VI)がNpO₂²⁺を形成することは、Np(V), Np(VI)化合物のスペクトルや結晶構造の研究から示されている。Np(V), Np(VI)のスペクトルに共に見られる振動の微細構造はNpO₂⁺, NpO₂²⁺中の金属-酸素結合中の対照的な振動が原因と考えられている。よりシンプルな吸収スペクトルへと向かう傾向は、より高い酸化状態では 5f 電子数が減少することに起因していると考えられる。

b. Np(VI)の吸収スペクトルとモル吸光係数の硝酸濃度依存性

Np(VI)のモル吸光係数の硝酸濃度依存性を調べるため、硝酸濃度 1~8 mol L⁻¹ のNp溶液中にBrO₃⁻を添加して十分な長期間と考えられる7日間保持した後、吸収スペクトルを測定した。また、+ 0.96 V 以上の電位をかけた電解法によってもNp(VI)を調製した。Np(VI)の吸収スペクトル及び1224 nmにおけるモル吸光係数を図2. 14-8及び表2. 14-4に示す。なおWehreyら⁸⁾は、

硝酸濃度 1 mol L^{-1} では $\epsilon = 46 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$, Gauthierら⁹⁾は、 3 mol L^{-1} では $\epsilon = 53 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ と報告している。

表2. 14-4 Np(VI)の波長1224 nmにおけるモル吸光係数 (室温)

硝酸濃度 / mol L^{-1}	モル吸光係数 / $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$
1	54.2
2	55.2
3	57.5
4	52.8
5	47.8
6	37.6
7	28.7
8	24.6

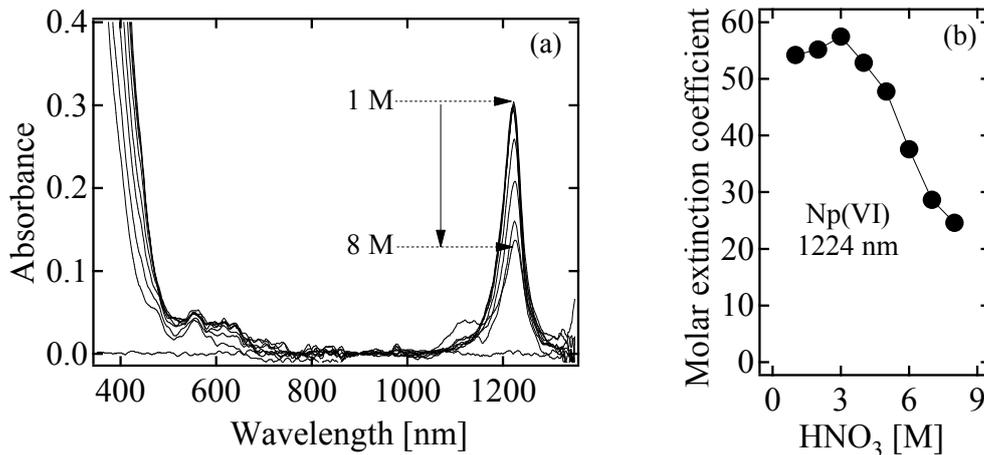


図2. 14-8 Np(VI)-硝酸水溶液の吸収スペクトルとモル吸光係数 (硝酸濃度 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mol L^{-1} , 室温)

c. Np(VI)のモル吸光係数の温度依存性

Banら¹⁰⁾は、燃料溶解槽等の昇温された条件におけるNpの原子価変化の研究の一環としてNp(VI)のモル吸光係数の温度依存性について知見を得ている。Np(VI)水溶液の硝酸濃度 3 mol L^{-1} とし、溶液温度 $24 \sim 99 \text{ }^\circ\text{C}$ での吸光度測定 ($1225 \pm 2 \text{ nm}$) から次式を得ている。

$$\epsilon_T = -0.14 T + 85.5$$

ϵ_T : 温度 T におけるモル吸光係数 / $\text{mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$

T : 絶対温度 / K

③ プルトニウム溶液の吸収スペクトル

a. Puの酸化状態の硝酸濃度依存性

硝酸水溶液中におけるPuの平衡状態での原子価状態を調べるため、硝酸濃度を1~8, 10, 13 mol L⁻¹として十分な長期間と考えられる15日間保持した後、吸収スペクトルを測定した。図2. 14-9に示す。硝酸濃度に依存してPu(VI)の830, 815 nm, Pu(IV)の474 nmの特定ピークの変化が観察された。硝酸濃度の増加に伴って波長830 nmの吸収が減少し、硝酸濃度 6~13 mol L⁻¹の範囲では硝酸濃度の上昇に伴って 815 nm付近にPu(VI)錯形成を示唆する新たな吸収ピークが現れた。さらに30日間保持した時の吸収スペクトルを測定したが、変化は見られなかった。

PuO₂を硝酸溶解して得たPu溶解液ではVI価とIV価が存在しており、15日間安定であった。Pu(III)は見られなかった。

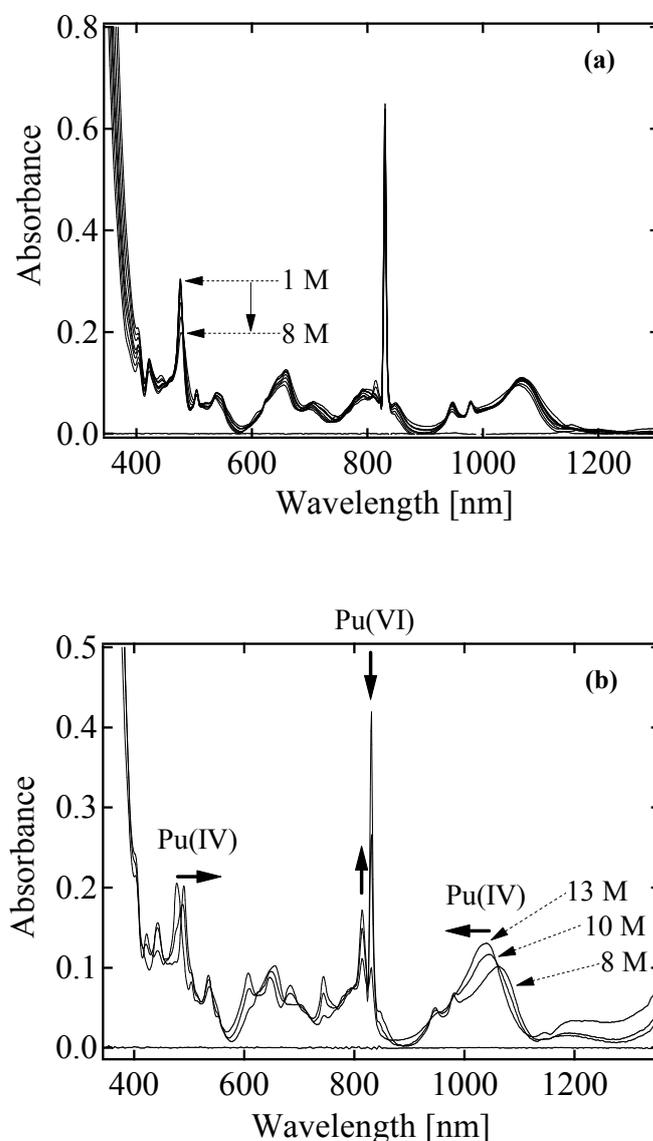


図2. 14-9 Pu-硝酸水溶液の吸収スペクトル（硝酸濃度依存性）（室温，硝酸濃度 (a) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mol L⁻¹, (b) 8, 10, 13 mol L⁻¹）

b. Pu(III)の吸収スペクトルとモル吸光係数の硝酸濃度依存性

Pu(III)を得るため、Pu還元剤のヒドラジン (0.1 mol L^{-1}) を添加し電解操作を行った。電解前後のスペクトルの変化 ($350 \sim 1350 \text{ nm}$) を図2. 14-10に示す。ヒドラジン添加前はPu(IV)が多く、Pu(VI)も同伴した。ヒドラジン添加後、Pu(VI)の最大吸収波長である 830 nm のピークは消失し、Pu(IV)へ還元されたことがわかる。電解操作後はPu(IV)の最大吸収波長 474 nm 付近には吸収ピークが存在せず、 $564, 600, 664, 900, 1014, 1104 \text{ nm}$ の特徴的な吸収ピークが現れたことから、Pu(III)に還元されたことが確認できた。

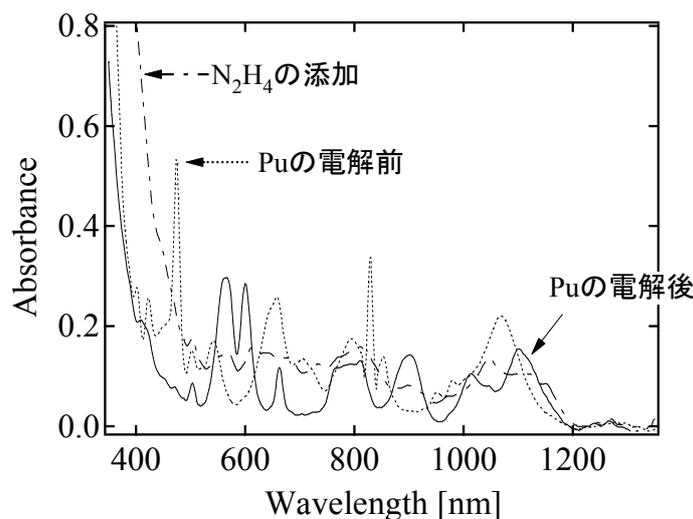


図2. 14-10 Pu-硝酸水溶液にヒドラジンを添加しさらに電解した時の吸収スペクトルの変化 (硝酸濃度 3 mol L^{-1} , 室温)

各硝酸濃度条件でのPu(III)-硝酸水溶液の吸収スペクトルを図2. 14-11に示す (硝酸濃度 $1 \sim 8 \text{ mol L}^{-1}$)。この吸収スペクトルから求めたPu(III)のモル吸光係数を、文献値²⁾と共に表2. 14-5に示す。さらに硝酸濃度毎の電解前後のスペクトル変化を図2. 14-12に示す。

硝酸濃度が $1 \sim 4 \text{ mol L}^{-1}$ の条件では、電解還元後のスペクトルは殆ど変化せず、ヒドラジンの共存によりPu(III)からPu(IV)への酸化反応が抑制されている。これに対し硝酸濃度が $5 \sim 8 \text{ mol L}^{-1}$ では、 474 nm のピークが顕著に現れており、Pu(III)からPu(IV)への酸化が進行していることを確認した。ヒドラジンが高濃度の硝酸により分解されているものと推定される。

表2. 14-5 Pu(III)-硝酸水溶液の吸収極大波長及びモル吸光係数 (室温)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	波長 / nm					
	1104	1014	900	664	600	564
1	21.7	14.5	20.6	13.6	41.3	41.1
2	21.6	14.3	20.2	14.2	41.3	41.1
3	21.1	14.2	19.9	14.2	41.7	41.7
4	20.5	13.6	19.5	13.9	42.1	42.0
5	19.9	13.5	19.2	13.7	42.5	42.0
6	18.7	12.7	18.7	13.0	42.5	42.0
7	18.0	12.6	18.5	14.2	41.9	41.1
8	17.4	12.1	18.5	13.3	42.4	41.5
1 ²⁾	20	14	19	19	36	38

単位: mol⁻¹ L cm⁻¹

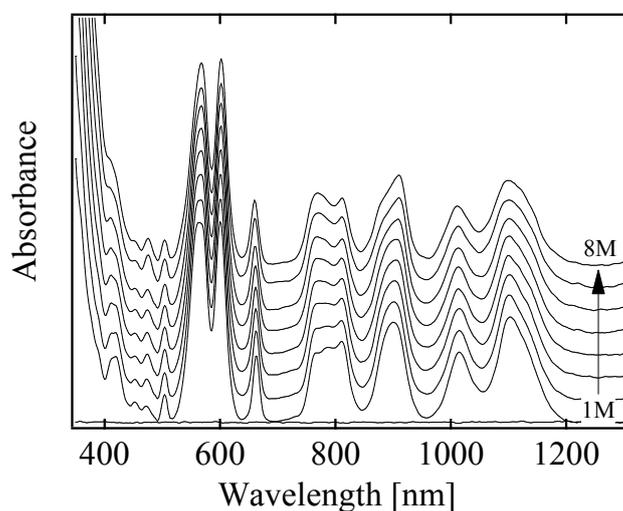


図2. 14-11 Pu(III)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (硝酸濃度 1~8 mol L⁻¹, 室温)

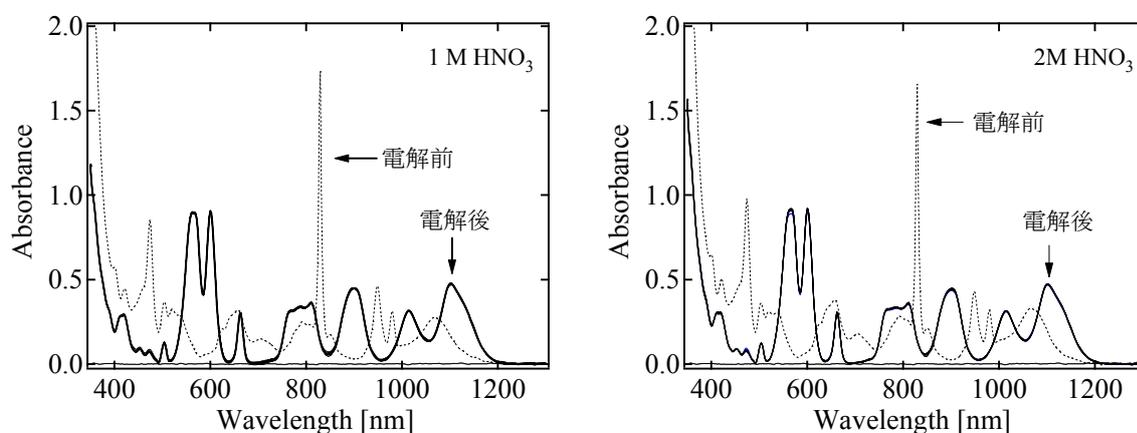


図2. 14-12 (1) Pu(III)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (電解前後の比較) (硝酸濃度 1~2 mol L⁻¹, 室温)

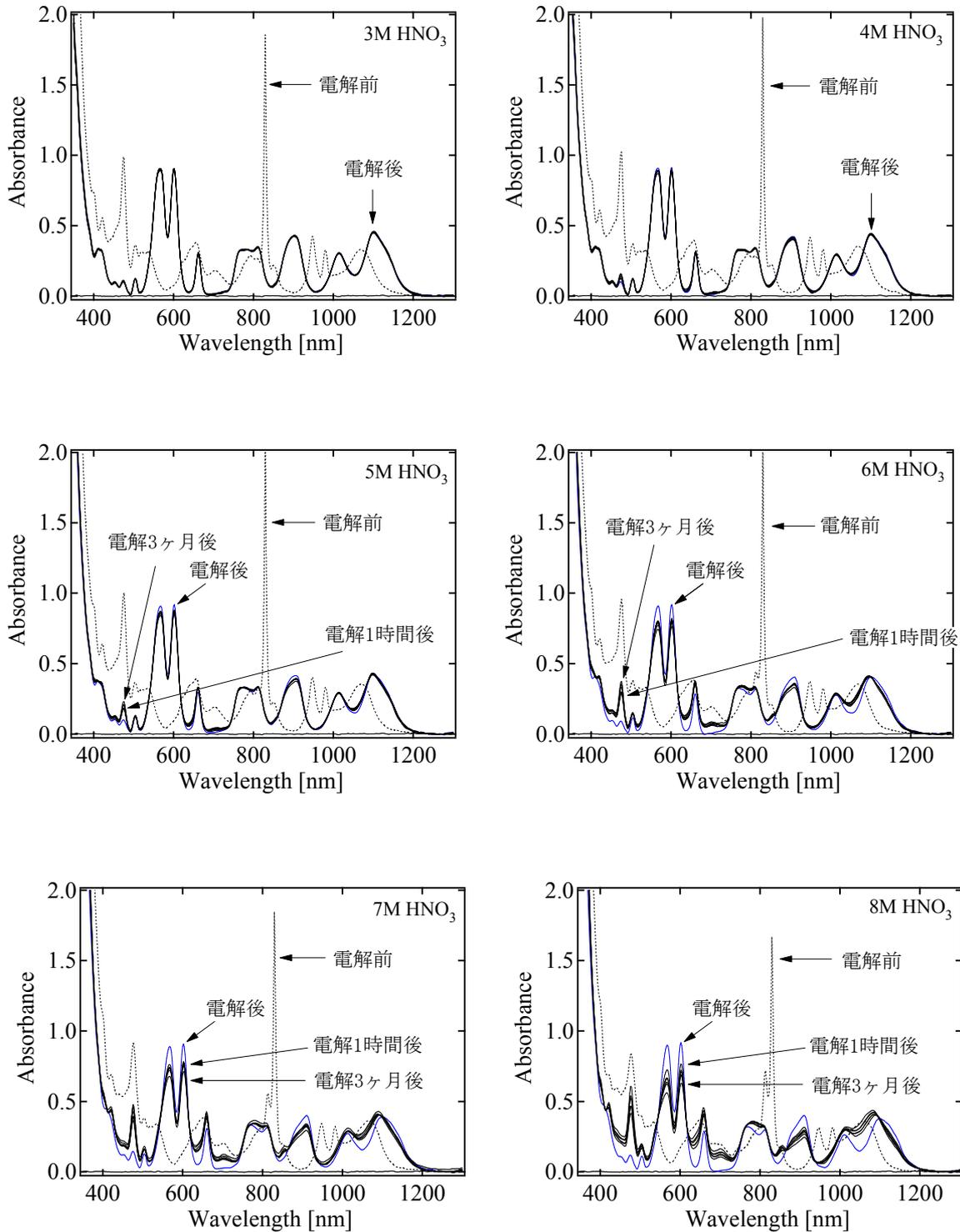


図2. 14-12 (2) Pu(III)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (電解前後の比較) (硝酸濃度 3 ~ 8 mol L⁻¹, 室温)

c. Pu(IV)の吸収スペクトルとモル吸光係数の硝酸濃度及びPu濃度依存性

Pu-硝酸溶液を+0.8 Vで電解し、Pu(IV)に調整した。電解前後の吸収スペクトルを図2. 14-13に示す。電解前はPu(IV)とPu(VI)が共存していたが電解することによりPu(IV)へ還元されたことがわかる。図2. 14-14に、硝酸水溶液 (3 mol L⁻¹) 中のPu(IV)の吸収スペクトルを示す。Pu(IV)の濃度と各波長における吸光度の関係を図2. 14-15に示す。

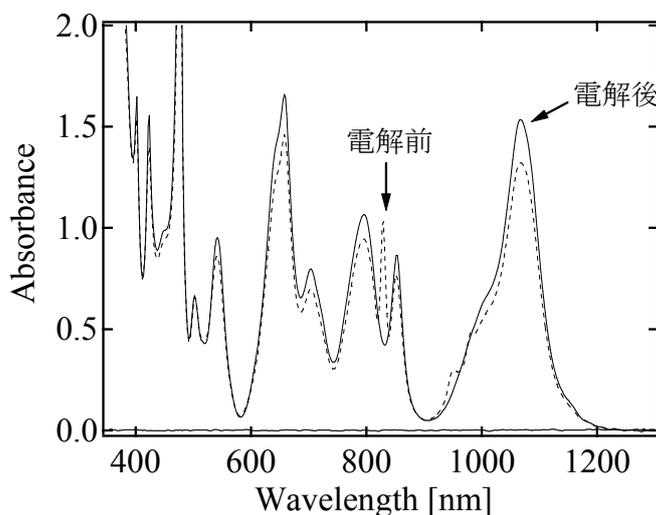


図2. 14-13 Pu-硝酸水溶液の吸収スペクトル (電解前後の比較) (室温)

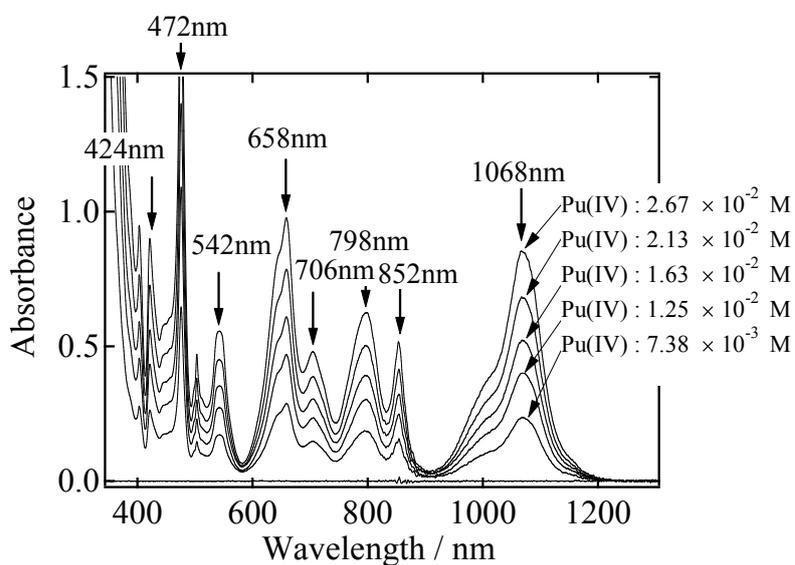


図2. 14-14 Pu(IV)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (Pu濃度依存性) (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温)

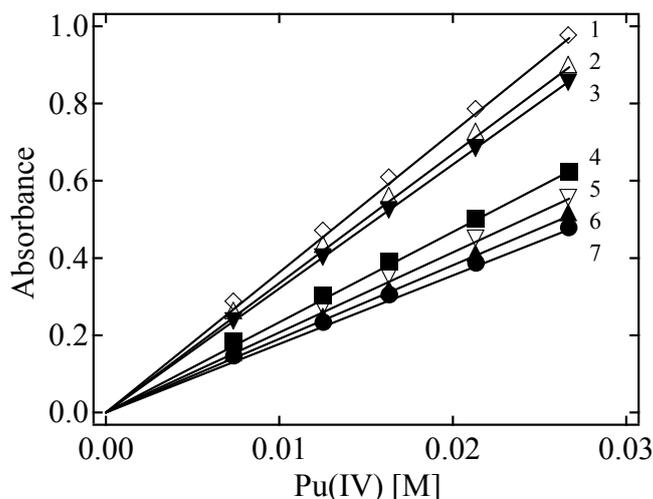


図2. 14-15 Pu(IV)の吸光度 (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温, 1 : 波長 658 nm, $\epsilon =$, 35.7, 2 : 424 nm, 33.0, 3 : 1068 nm, 32.0, 4 : 798 nm, 22.7, 5 : 542 nm, 20.0, 6 : 852 nm, 18.8, 7 : 706 nm, 17.2, $\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)

Pu(IV)の吸収スペクトル (硝酸濃度 1~8 mol L⁻¹) を図2. 14-16に示す。このスペクトルから求めたPu(IV)の各ピークのモル吸光係数を表2. 14-6に示す。Schmieder¹⁰⁾は硝酸濃度 2.2 mol L⁻¹では $\epsilon = 80.3 \text{ mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$ (472 nm)であると報告している。表にはGangwerによる値を併せて示す。

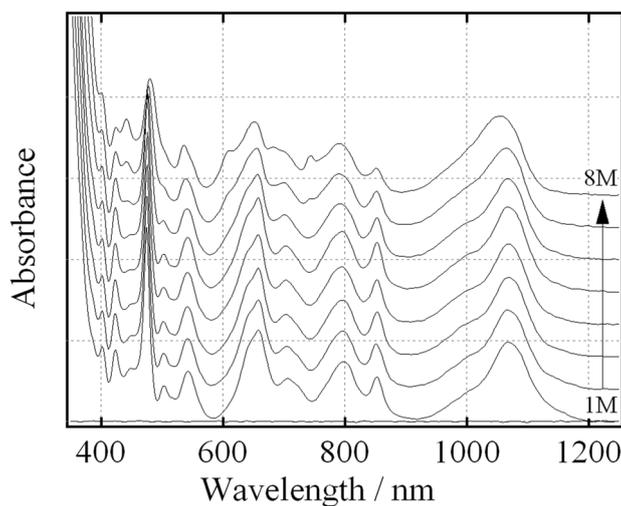


図2. 14-16 Pu(IV)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (硝酸濃度 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mol L⁻¹, 室温)

表 2. 14-6 Pu(IV)の吸収ピーク波長及びモル吸光係数 (室温)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	波長 / nm							
	1068	852	798	706	658	542	472	424
1	30.3	17.1	23.1	16.5	35.2	19.6	73.9	28.0
2	31.2	17.9	23.0	16.9	35.5	20.0	77.6	29.8
3	32.0	18.8	22.7	17.2	35.7	20.0	83.4	33.0
4	33.2	18.6	23.4	17.9	36.5	21.0	80.3	33.1
5	33.0	18.1	22.4	17.8	35.6	20.2	74.8	33.0
6	35.1	17.2	23.5	18.9	36.6	21.2	71.1	34.6
7	31.2	12.7	21.2	17.4	31.4	19.0	55.7	30.0
8	34.2	11.6	21.7	16.8	31.7	20.9	50.3	32.8
1 ^{2, 12)}	28	16	22	16	31	19	69	24

単位：mol⁻¹ L cm⁻¹

d. Pu(VI)の吸収スペクトルとモル吸光係数の硝酸濃度依存性

Pu-硝酸水溶液を乾固直前まで加熱し、これに過塩素酸 (70%) を加えて加熱乾固する過塩素酸白煙処理を3回繰返した後、残留物を硝酸へ溶解して PuO₂²⁺ 溶液を得た。硝酸溶液 (3 mol L⁻¹) におけるPu(VI)の吸収スペクトルを図 2. 14-17 に示す。Pu(VI)の吸収スペクトルは波長 830 nm にピークがあり、それよりも低波長側にはほとんど吸収がない。また硝酸濃度1~8 mol L⁻¹でのPu(VI)の吸収スペクトルを図 2. 14-18 に示す。830 nmにおけるピークトップの位置は硝酸濃度によってほとんど移動しないが、硝酸濃度が 5 mol L⁻¹以上になると815 nmに新しい吸収ピークが現れ 8 mol L⁻¹では明瞭なピークになっている。測定した硝酸濃度範囲では波長830 nmのピークの方が大きかった。830 nm以外にも948, 980 nmに特徴的な吸収ピークがある。この吸収スペクトルから求めたPu(VI)のモル吸光係数を表 2. 14-7 に示す。

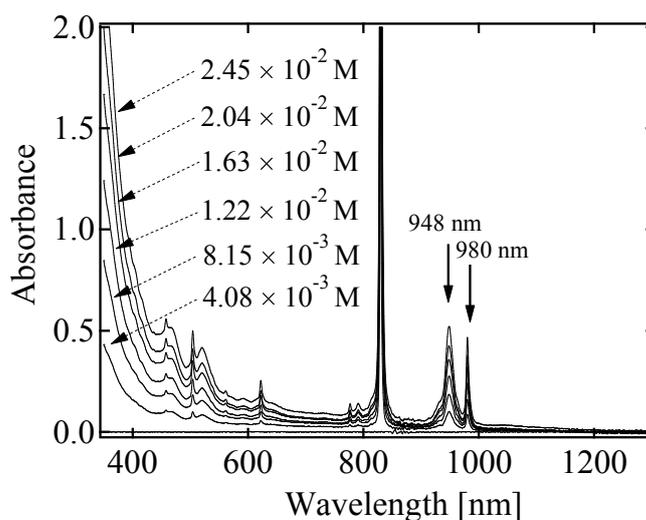


図 2. 14-17 Pu(VI)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (Pu濃度依存性) (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温)

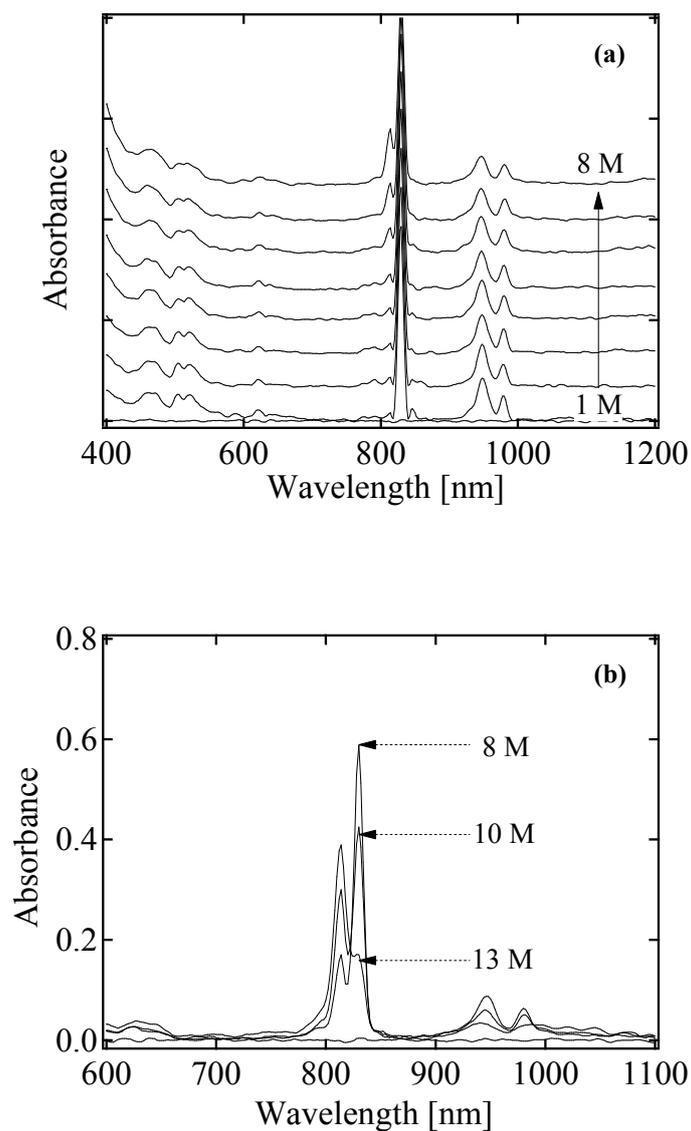


図2. 14-18 Pu(VI)-硝酸水溶液の吸収スペクトル（硝酸濃度依存性）（室温，硝酸濃度 (a) 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mol L⁻¹, (b) 8, 10, 13 mol L⁻¹)

表2. 14-7 Pu(VI)の波長830nmにおけるモル吸光係数（室温）

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	モル吸光係数 / mol ⁻¹ L cm ⁻¹
1	470.3
2	448.7
3	420.9
4	354.2
5	321.3
6	256.9
7	182.4
8	121.3

e. Pu(VI)のモル吸光係数の温度依存性

Banら¹³⁾は、Pu(VI)のモル吸光係数の温度依存性の知見を得ている。Pu(VI)水溶液の硝酸濃度を 3 mol L^{-1} として溶液温度 $25 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ での吸光度測定 ($831, 946, 978 \text{ nm}$) を行ったところ、明確な温度依存性がみられなかったことを報告している。

f. Pu(IV)とPu(VI)の混合溶液の吸収スペクトル

硝酸水溶液 (3 mol L^{-1}) 中のPu(IV), Pu(VI)混合溶液の吸収スペクトルを**図2. 14-19~20**に示す。Pu(IV)-Pu(VI)の混合溶液において、Pu(IV)濃度は 1068 nm の吸光度及びPu(IV)のモル吸光係数で求められ、またPu(IV)とPu(VI)との間の相互作用等はなく、Pu(VI)の濃度は $948, 980 \text{ nm}$ の特徴的な吸収ピークから次式で計算できることがわかった。

$$[\text{Pu(VI)}] = (A_{X(\text{Pu(IV)+Pu(VI)})} - A'_{X(\text{Pu(IV)})}) / \epsilon_{X(\text{Pu(VI)})}$$

$$A'_{X(\text{Pu(IV)})} = \epsilon_{X(\text{Pu(IV)})} A_{1068 \text{ nm}(\text{Pu(IV)})} / \epsilon_{1068 \text{ nm}(\text{Pu(IV)})}$$

A_X : 波長Xにおける吸光度, X : 948 又は 980 nm , A' : 計算値

硝酸濃度 3 mol L^{-1} での $\epsilon_{948 \text{ nm}(\text{Pu(IV)})}$ 及び $\epsilon_{980 \text{ nm}(\text{Pu(IV)})}$ は、各々 4.03 及び $9.76 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ であった(**図2. 14-21~22**)。またPu(VI)のモル吸光係数 $\epsilon_{948 \text{ nm}(\text{Pu(VI)})}$ 及び $\epsilon_{980 \text{ nm}(\text{Pu(VI)})}$ は、硝酸水溶液 (3 mol L^{-1}) の場合、各々 23.3 及び $20.3 \text{ mol}^{-1} \text{ L cm}^{-1}$ であった。

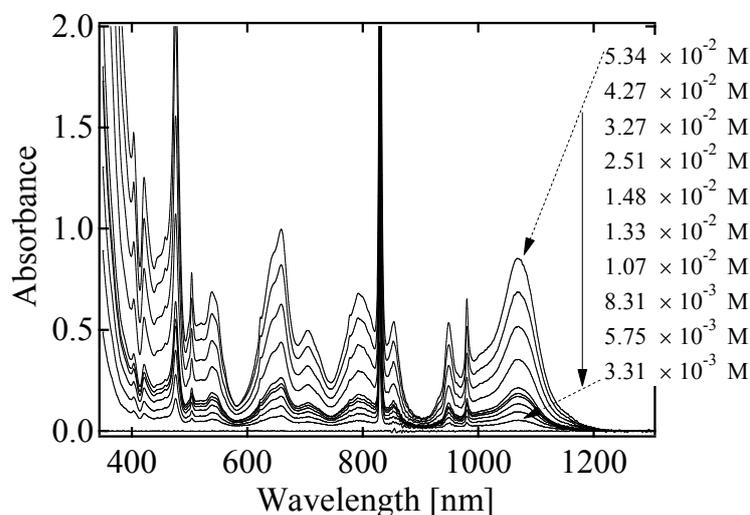


図2. 14-19 Pu(IV) - Pu(VI) - 硝酸水溶液の吸収スペクトル (Pu濃度依存性) (硝酸濃度 3 mol L^{-1} , 室温)

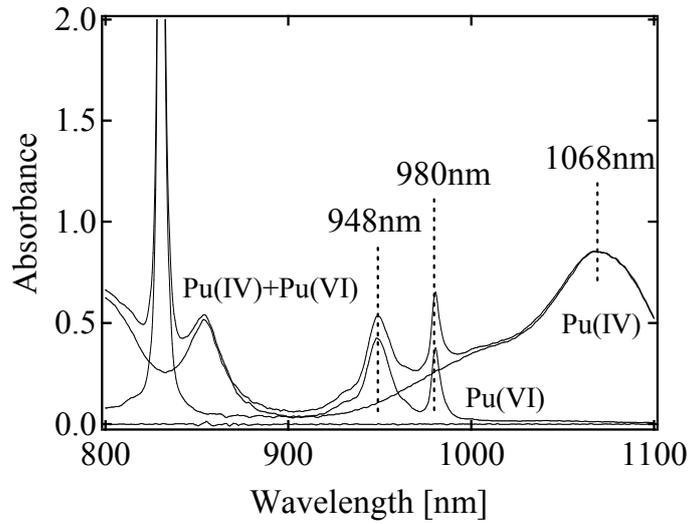


図2. 14-20 Pu(IV)-Pu(VI)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (Pu(IV)とPu(VI)の比較) (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温)

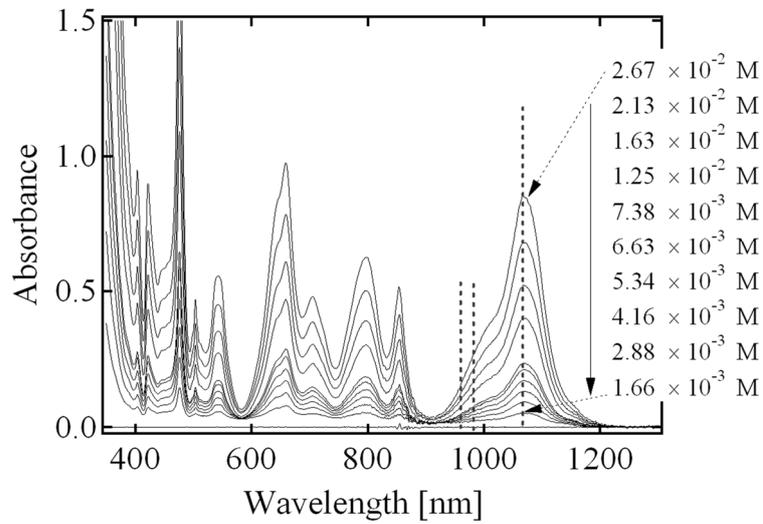


図2. 14-21 Pu(IV) - 硝酸水溶液の吸光度 (Pu濃度依存性) (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温)

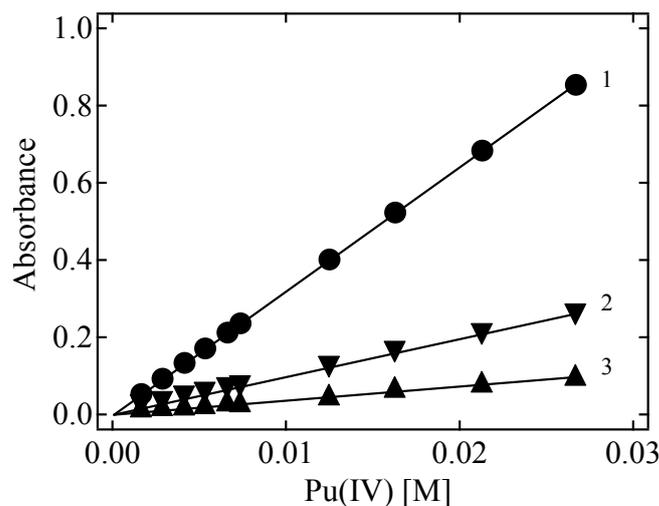


図2. 14-22 Pu(IV) - 硝酸水溶液の吸光度 (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温, 1 : 波長 1068 nm, $\epsilon = 32$, 2 : 980 nm, 9.76, 3 : 948 nm, 4.03, $\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$)

⑤ プルトニウムとウランの混合溶液の吸収スペクトル

a. Pu(IV)とU(VI)の混合溶液の吸収スペクトル

硝酸水溶液 (3 mol L⁻¹) 中のPu(IV), U(VI)混合溶液の吸収スペクトルを図2. 14-23~24に示す。混合溶液のスペクトルは、Pu(IV), U(VI)各々単成分での吸収スペクトルの和によく一致し、Pu(IV)とU(VI)との間の相互作用は観察されなかった。この結果からPu(IV), U(VI)混合溶液では、Pu(IV)濃度はU(VI)が妨げとならずに1068 nmの吸光度及びPu(IV)のモル吸光係数で求められることが分かった。U(VI)濃度は404, 415, 422 nmの吸光度から以下の式で計算できる。

各波長におけるPu(IV)とU(VI)のモル吸光係数測定結果を表2. 14-8に示す。

$$[\text{U(VI)}] = (A_{X(\text{Pu(IV)+U(VI)})} - A'_{X(\text{Pu(IV)})}) / \epsilon_{X(\text{U(VI)})}$$

$$A'_{X(\text{Pu(IV)})} = \epsilon_{X(\text{Pu(IV)})} A_{1068 \text{ nm}(\text{Pu(IV)})} / \epsilon_{1068 \text{ nm}(\text{Pu(IV)})}$$

A_X : 波長Xにおける吸光度, X : 405, 415 又は 422 nm, A' : 計算値

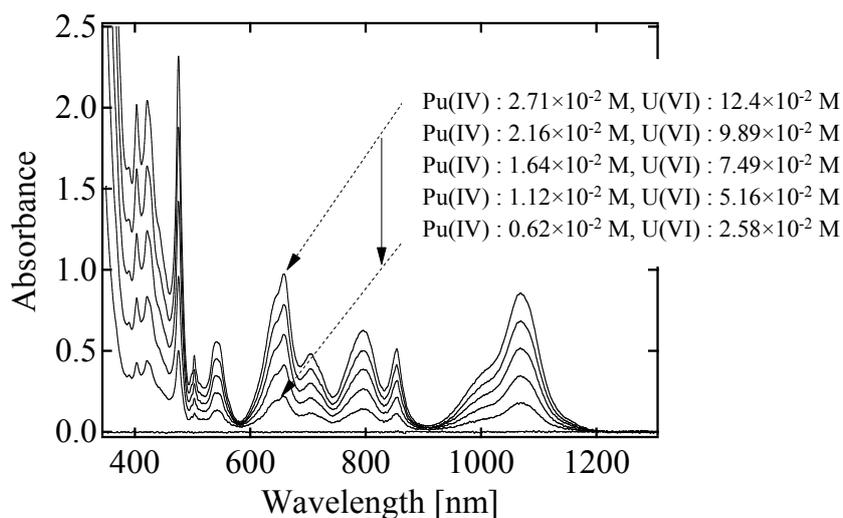


図2. 14-23 Pu(IV)-U(VI)-硝酸水溶液の吸収スペクトル (U, Pu濃度依存性) (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温)

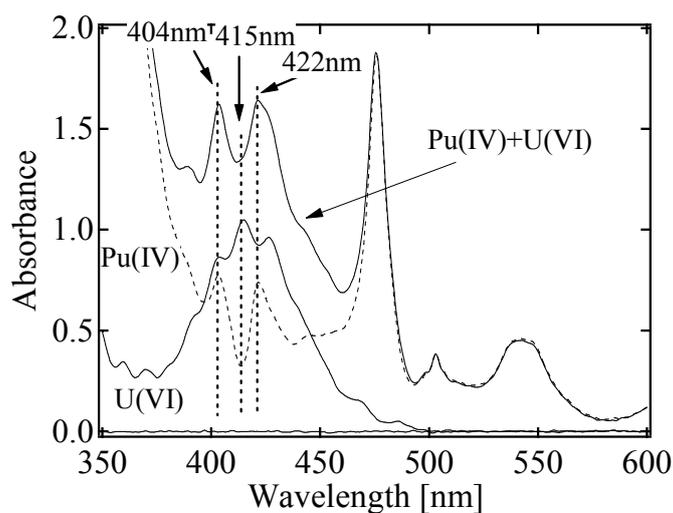


図2. 14-24 Pu(IV) - U(VI) - 硝酸水溶液の吸収スペクトル (Pu(IV)とU(VI)の比較) (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温)

表2. 14-8 Pu(IV)及びU(VI)の吸収波長及びモル吸光係数 (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	波長 / nm		
	404	415	422
Pu(IV)	36.1	15.5	34.3
U(VI)	8.7	10.6	9.3

単位 : mol⁻¹ L cm⁻¹

b. Pu(VI)とU(VI)の混合溶液の吸収スペクトル

硝酸水溶液 (3 mol L^{-1}) 中のPu(VI), U(VI)混合溶液の吸収スペクトルを図2. 14-25~26に示す。Pu(VI) - U(VI)系においても前記Pu(IV) - U(VI)系と同様に、両化学種間の相互作用は観察されなかった。Pu(VI) - U(VI)混合溶液において、Pu(VI)濃度は830, 948, 980 nmの吸光度及びPu(VI)のモル吸光係数で求められ、一方U(VI)の濃度は404, 415, 426 nmのピークから次式で計算できる。波長404, 415, 426 nmにおけるPu(VI)とU(VI)のモル吸光係数測定結果を表2. 14-9に示す。

$$[\text{U(VI)}] = (A_{X(\text{Pu(IV)+U(VI)})} - A'_{X(\text{Pu(IV)})}) / \varepsilon_{X(\text{U(VI)})}$$

$$A'_{X(\text{Pu(IV)})} = \varepsilon_{X(\text{Pu(IV)})} A_{Y(\text{Pu(IV)})} / \varepsilon_{Y(\text{Pu(IV)})}$$

A_X : 波長Xにおける吸光度, X : 404, 415, 426 nmのいずれか,

Y : 830, 948, 980 nmのいずれか, A' : 計算値

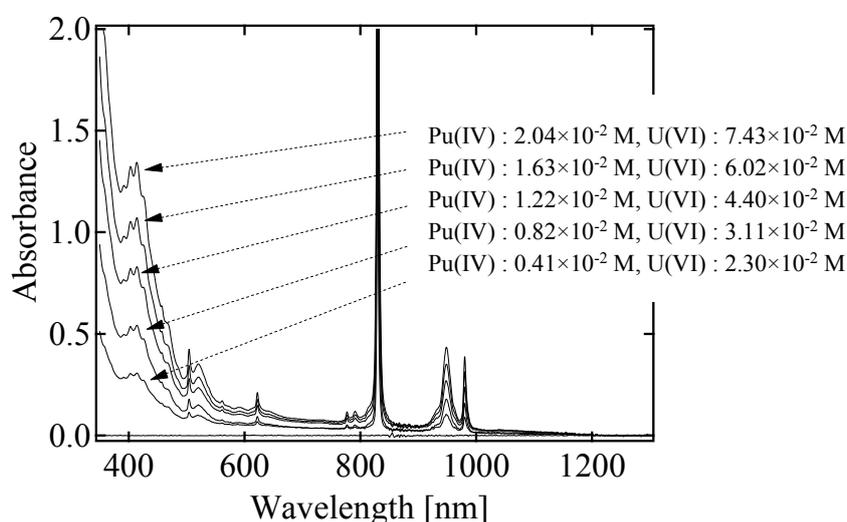


図2. 14-25 Pu(VI) - U(VI) - 硝酸水溶液の吸収スペクトル (U, Pu濃度依存性) (硝酸濃度 3 mol L^{-1} , 室温)

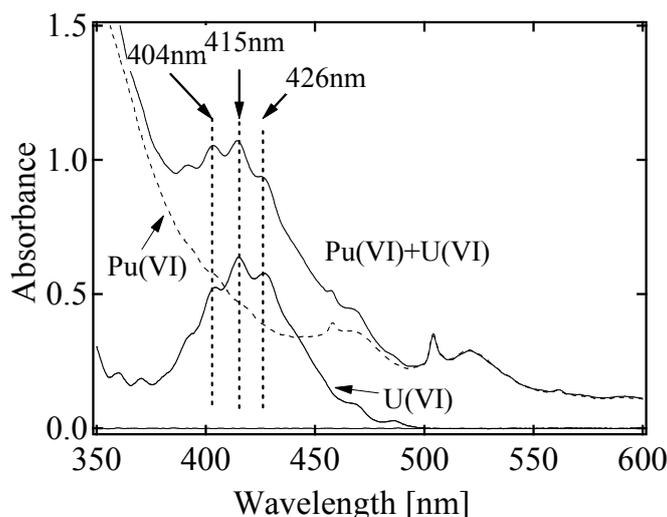


図2. 14-26 Pu(VI) - U(VI) - 硝酸水溶液の吸収スペクトル (Pu(VI)とU(VI)の比較) (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温)

表2. 14-9 Pu(VI)及びU(VI)の吸収波長及びモル吸光係数 (硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 室温)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	波長 / nm		
	404	415	426
Pu(VI)	34.0	27.9	23.0
U(VI)	8.7	10.6	9.6

単位 : mol⁻¹ L cm⁻¹

2. 14. 3 リン酸トリブチルのスペクトル

抽出溶媒として用いられるリン酸トリブチル (TBP) は、通常無色で、可視光域には吸収極大を持たない。また紫外域においても 210 nm までは吸収はない。赤外域では、様々な分子振動準位の遷移に起因する吸収を持つ。Burger¹⁴⁾ は乾燥 TBP 及び水飽和 TBP の振動スペクトルを比較して示している。水飽和 TBP に特有な 3500 cm⁻¹ (2857 nm) 付近のブロードピークは、遊離水分子に典型的な吸収である。

この他、Davis ら¹⁵⁾ は、TBP 及び TBP の劣化から生成する HDBP, H₂MBP の振動スペクトルを示している。Tallent ら¹⁶⁾ は、硝酸との作用で化学的に劣化した有機溶媒 (30 vol% TBP - normal paraffin hydrocarbon) の電子スペクトルを示している。

(2. 14 節の参考文献)

- 1) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993, 14 分光学的性质, pp. II-535 - II-648.
- 2) Gangwer, T., Photochemistry Relevant to Nuclear Waste Separation, A Feasibility Study, BNL-50715, 1977.
- 3) Carnall, W. T., Crosswhite, H. M., The Chemistry of the Actinide Elements 2nd Ed. (Katz, J. J.,

- Seaborg, G. T., Morss, L. R., Ed.), Vol. 2, Chapman and Hall, 1986, Chapter 16 Optical Spectra and Electronic Structure of Actinide Ions in Compounds and in Solution, pp. 1235 - 1277.
- 4) Meyerstein, D., Treinin, A., Absorption Spectra of NO_3^- in Solution, *Trans. Faraday. Soc.*, 57, 1961, pp. 2104 - 2112.
 - 5) Sinkov, S. I., Rapko, B. M., Lumetta, G. J., Hay, B. P., Hutchison, J. E., Parks, B. W., Bicyclic and Acyclic Diamides : Comparison of their Aqueous Phase Binding Constants with Nd(III), Am(III), Pu(IV), Np(V), Pu(VI) and U(VI), *Inorg. Chem.*, 43, 2004, pp. 8404 - 8413.
 - 6) Friedman, H. A., Toth, L. M., Absorption Spectra of Np(III), (IV), (V) and (VI) in Nitric Acid Solution, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 1980, pp. 1347 - 1349.
 - 7) Ryan, J. L., Species Involved in the Anion - Exchange Absorption of Quadrivalent Actinide Nitrates, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, pp. 1375 - 1385.
 - 8) Wehrey, F., Oxydo-Reduction du Neptunium dans les Melanges Phosphate Tributylque - Dodecane, CEA-R-5478, 1989.
 - 9) Gauthier, R., Ilmstadter, V., Lieser, K. H., Simultaneous Quantitative Determination of the Various Oxidation States of Neptunium at Low Concentrations by Spectrophotometry, *Radiochim. Acta*, 33, 1983, pp. 35 - 39.
 - 10) Ban, Y., Hakamatsuka, Y., Tsutsui, N., Urabe, S., Hagiya, H., Matsumura, T., Spectroscopic Study of Np(V) Oxidation to Np(VI) in 3 mol/dm³ Nitric Acid at Elevated Temperatures, *Radiochim. Acta*, 102, 2014, pp. 775 - 780.
 - 11) Schmieder, H., Kuhn, E., Automatische Kontrolle und Steuerung von Aufarbeitungs-prozessen fur Kernbrennstoffe durch Spektralphotometrie und Leitfähigkeitsmessung, *Chemie Ing. Techn.*, 44, 1972, pp. 104 - 111.
 - 12) Costanzo, D. A., Biggers, R. E., Bell, J. T., Plutonium Polymerization - I, A Spectrophotometric Study of the Polymerization of Plutonium(IV), *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 1973, pp. 609 - 622.
 - 13) Ban, Y., Morita, Y., Spectroscopic Study of Pu(IV) Oxidation to Pu(VI) in 3 mol/dm³ Nitric Acid at 373 K, *Radiochim. Acta*, 100, 2012, pp. 879 - 883.
 - 14) Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 3 Physical Properties, pp. 25 - 67.
 - 15) Davis, W., Jr., Navratil, J. D., Lasztity, A., Horvath, Z., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC Press, 1984, Chapter 8 Analytical Methods, pp. 267 - 327.
 - 16) Tallent, O. K., Mailen, J. C., Dodson, K. E., PUREX Diluent Chemical Degradation, *Nucl. Technol.*, 71, 1985, pp. 417 - 425.

2. 15 導電率

導電率 (electric conductivity, あるいは単に conductivity) は、ある凝縮系 (液体あるいは固体) の電流の流れ易さを表す物性値で単位は S m^{-1} あるいは S cm^{-1} である。導電率は温度に依存する。二端子法による導電率測定では、固体試料を直方体 (底面積 A/cm , 長さ L/cm) に成形し、両底面に電極をつける。電流 I/A および電圧 E/V の測定値から次式により得られる。

$$\kappa = \frac{I}{V} \cdot \frac{L}{A} \quad (2.15-1)$$

κ : 導電率 / S cm^{-1}

溶液の測定でも同様に、固定した一対の電極をもつセルに溶液を入れて電流を流し、電極間の抵抗 R を測定する。この値から $\kappa = K/R$ により導電率を得る。 K は、容器定数とよばれるセルの形や温度で決まる値で、 κ の値が既知の標準溶液を入れて抵抗 R を測定して計算する。

Spencer¹⁾ は、溶液中のウランの在庫量測定を目的として、硝酸水溶液系及び硝酸ウラニル水溶液系の導電率を表す式を得ている。式 2.15-2~4 に示す。また、導電率の実測値と推算値を併せて図 2.15-1~2 に示す。

溶液の導電率、密度、温度を同時に測定し、硝酸ウラニル水溶液の密度推算式及びこの導電率推算式を用いて逆算することにより、溶液のウラン濃度と硝酸濃度を迅速に推定することができる。Spencer の式ではウラン質量濃度は 4.7% 以下、硝酸モル濃度は 6.6% 以下の誤差で得ることができる。

$$\kappa = f(c_{\text{HNO}_3}, \theta) \{1 - g(c_{\text{HNO}_3}, \gamma_{\text{U}}, \theta)\} \quad (2.15-2)$$

κ : 導電率 / mS cm^{-1} ,

c_{HNO_3} : 硝酸濃度 / mol L^{-1} , γ_{U} : ウラン質量濃度 / gU L^{-1} , θ : 温度 / $^{\circ}\text{C}$

$$\begin{aligned} f(c_{\text{HNO}_3}, \theta) = & (255.7921 + 5.446796\theta - 8.496950 \times 10^{-3}\theta^2) c_{\text{HNO}_3} \\ & - (36.42003 + 1.043629\theta) c_{\text{HNO}_3}^2 + (1.437531 + 0.1310446\theta) c_{\text{HNO}_3}^3 \\ & - 6.48670\gamma_{\text{U}}\theta c_{\text{HNO}_3}^4 \end{aligned} \quad (2.15-3)$$

$$\begin{aligned} g(c_{\text{HNO}_3}, \gamma_{\text{U}}, \theta) = & (1.258519 \times 10^{-3} + 2.976994 \times 10^{-4} c_{\text{HNO}_3} - 6.529605 \times 10^{-6} \theta - 1.575492 \times 10^{-5} c_{\text{HNO}_3}^2) \gamma_{\text{U}} \\ & + (1.065403 \times 10^{-8} \theta - 4.487609 \times 10^{-7} c_{\text{HNO}_3}) \gamma_{\text{U}}^2 \end{aligned} \quad (2.15-4)$$

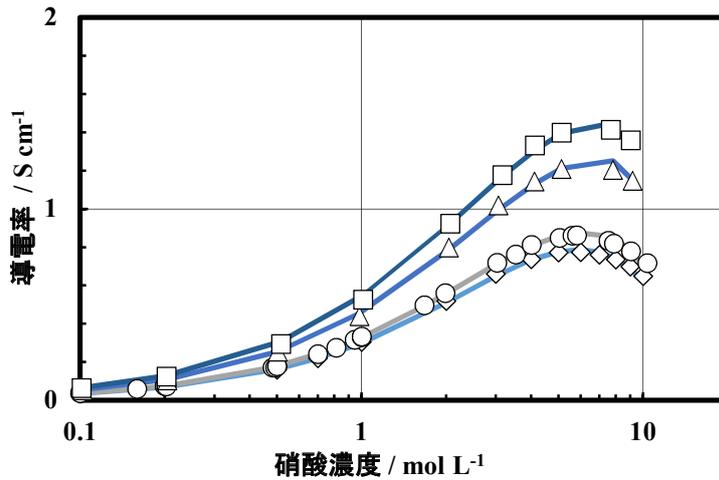


図2. 15-1 硝酸水溶液系での導電率の測定値と推算値¹⁾ (Spencer, B. B., CONF-910901-1, 1991に基づく, ◇ : 18 °C, ○ : 25 °C, △ : 60 °C, □ : 85 °C, 実線は各温度に対応する推算値)

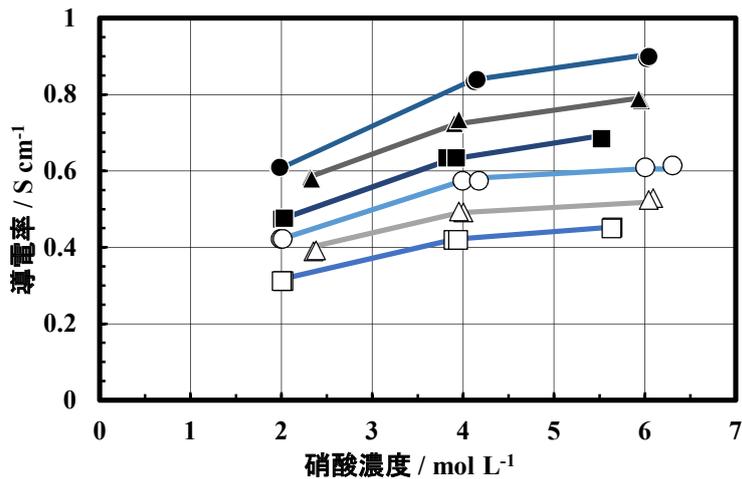


図2. 15-2 硝酸ウラニル-硝酸水溶液系での導電率の測定値と推算値¹⁾ (Spencer, B. B., CONF-910901-1, 1991に基づく, ○ : 25 °C, 160 - 161 gU L⁻¹, △ : 25 °C, 231 - 234 gU L⁻¹, □ : 25 °C, 300 - 304 gU L⁻¹, ● : 60 °C, 156 - 159 gU L⁻¹, ▲ : 60 °C, 226 - 228 gU L⁻¹, ■ : 60 °C, 294 - 297 gU L⁻¹, 実線は各温度, ウラン濃度に対応する推算値)

(2. 15節の参考文献)

- 1) Spencer, B. B., Simultaneous Determination of Nitric Acid and Uranium Concentrations in Aqueous Solution from Measurements of Electrical Conductivity, Density, and Temperature, CONF-910901-1, 1991.

2. 1 6 使用済燃料

使用済燃料に含まれる核分裂生成物や超ウラン元素の組成及び含有量を把握しておくことは、再処理プロセス及び放射性廃棄物に関する施設設計、安全性評価、運転管理を検討していく上できわめて重要である。

表 2. 1 6 - 1 ~ 2 に使用済燃料に含まれる主な放射性核分裂生成物、放射化生成物及びアクチノイド核種をそれぞれ示す¹⁻⁴⁾。放射性核分裂生成物は、PWR使用済燃料(45 GWdt⁻¹)について、燃焼終了後10日、5年、1000年における放射能又は発熱量の比率が全核分裂生成物合計の0.1%以上であるような核種を選択した。これに再処理施設⁵⁻⁷⁾の安全審査において考慮される比較的短半減期の放射性核分裂生成物を加えた。また構造材等の放射化によって生成する核種を併記した。半減期等、データは文献により異なる場合があるので、その点少し注意が必要である。

原子炉での燃焼及び冷却時の核種生成・崩壊計算を目的としてアメリカでORIGENコードが開発整備されている⁸⁻¹⁰⁾。このコードは、軽水炉や高速炉をはじめとする各種原子炉の核特性に応じたライブラリを備えており、また公開され入手可能であることから、最も広く利用されている燃焼計算コードである。原子力機構では、最新の核データJENDLに基づいたORIGEN-2用ライブラリの整備、評価が順次進められ、公開されている¹¹⁻²⁰⁾。

本節ではORIGEN-2を用いて幾つかの炉心条件を想定した燃焼計算を行い、得られた使用済燃料の組成を表とグラフにまとめた。計算に当たっては、新たに原子力機構で整備されたORIGEN-2及びJENDL-4核データに基づくライブラリORLIBJ40²⁰⁾を用いた(第2版では、ORIGEN-2.2-UPJ²¹⁾及びJENDL-3.3に基づくライブラリORLIBJ33¹⁸⁾を用いた)。計算条件の設定では文献^{5, 22-23)}を参考とした。**表 2. 1 6 - 3 ~ 4**に装荷燃料の初期組成及び燃焼度の想定を示す。初期組成はウラン、プルトニウム、マイナーアクチノイドについて指定したものである。この他、目的に応じて酸化物燃料中の酸素や窒素等不純物を考慮することも可能であるが、本節での計算では省略した。

表 2. 1 6 - 5 ~ 1 4に、使用済燃料に含まれるアクチノイド及び核分裂生成物の重量、物質質量、放射能及び発熱量に関する計算結果を示した。また**図 2. 1 6 - 1 ~ 1 4**に計算結果をグラフ化して示した。なお、マイナーアクチノイドを含有した高速炉燃料(FR-MA)については、MOX炉心部と軸方向ブランケット部を約69:31の割合で混合した使用済燃料組成を示した。

表 2. 16-1 (1) 主な放射性核分裂生成物及び放射化生成物等

核種	半減期 ⁴⁾	崩壊形式 ³⁾	主なβ線の最大エネルギー / keVと放出割合 / % ¹⁾	主なγ線のエネルギー / keVと放出割合 / % ¹⁾
H-3	12.32 y	β ⁻	18.6 (100)	
C-14	5.70×10 ³ y	β ⁻	156 (100)	
Ar-39	269 y	β ⁻	565 (100)	
Ar-41	109.61 min	β ⁻	1198 (99.16), 2491 (0.780)	1294 (99.16)
Mn-54	312.05 d	EC		835 (99.98)
Fe-55	2.744 y	EC		
Co-60	1925.28 d	β ⁻	318 (99.9)	1173 (99.9), 1332 (99.98)
Ni-63	101.2 y	β ⁻	66.9 (100.0)	
Se-79 ^a	3.27×10 ⁵ y	β ⁻	151 (100)	
Kr-85	10.756 y	β ⁻	687 (99.6)	514 (0.434)
Sr-89	50.53 d	β ⁻	1495 (99.99)	909 (0.00956)
Sr-90	28.79 y	β ⁻	546 (100)	
Y-90	64.00 h	β ⁻	2280 (99.99)	
Y-91	58.51 d	β ⁻	340 (0.26), 1545 (99.74)	1205 (0.26)
Zr-93	1.53×10 ⁶ y	β ⁻	60.6 (97.5), 91.4 (2.5)	
Nb-93m	16.13 y	IT (100)		
Zr-95	64.032 d	β ⁻	367 (54.5), 399 (44.3), 888 (1.08)	236 (0.270), 724 (44.3), 757 (54.4)
Nb-95	34.991 d	β ⁻	160 (99.97)	766 (99.8)
Mo-99	65.94 h	β ⁻	436 (16.4), 848 (1.16), 1214 (82.2)	40.6 (1.06), 181 (6.14), 366 (1.20), 740 (12.3), 778 (4.30)
Tc-99m	6.015 h	β ⁻ (0.0037) IT (99.9963)	346 (0.0026)	89.6 (0.0010) 141 (89)
Tc-99	2.111×10 ⁵ y	β ⁻	294 (99.998)	
Ru-103	39.26 d	β ⁻	113 (6.50), 227 (92.0), 763 (0.87)	497 (91.0), 610 (5.76)
Rh-103m	56.114 min	IT (100)		
Ru-106	371.8 d	β ⁻	39.4 (100)	
Rh-106	30.07 s	β ⁻	2407 (10.0), 3029 (8.1), 3541 (78.6)	512 (20.4), 622 (9.93), 1050 (1.56)
Pd-107	6.5×10 ⁶ y	β ⁻	34 (100)	
Ag-110m	249.76 d	β ⁻ (98.64)	83.0 (67.0), 530 (30.2)	447 (3.62), 620 (2.67), 658 (94.3), 678 (10.6), 687 (6.44), 707 (16.3), 744 (4.77), 764 (22.6), 818 (7.34), 885 (72.7), 937 (34.2), 1384 (24.9), 1476 (4.17), 1505 (13.6)
		IT (1.36)		
Ag-111	7.45 d	β ⁻	695 (7.1), 791 (1.00), 1037 (92)	245 (1.33), 342 (6.7)
Cd-113m	14.1 y	β ⁻ (99.86) IT (0.14)	586 (99.98)	264 (0.0267)
Sb-125	2.75856 y	β ⁻	95.3 (13.4), 125 (5.75), 131 (17.9), 241 (1.61), 303 (40.3), 446 (7.18), 622 (13.6)	35.5 (4.37), 176 (6.84), 380 (1.52), 428 (29.6), 463 (10.5), 601 (17.7), 607 (4.98), 636 (11.2), 671 (1.79)
Te-125m	57.40 d	IT (100)		35.5 (7.30), 109 (0.280)
Sn-126	1.98×10 ⁵ y	β ⁻	250 (100)	64.3 (9.6), 86.9 (8.9), 87.6 (37)
Sb-126m	19.15 min	β ⁻ (86) IT (14)	1295 (3.4), 1915 (83)	415 (86), 666 (86), 695 (82)
Sb-126	12.35 d	β ⁻	223 (2.09), 479 (29), 502 (5.9), 602 (8.4), 684 (4.2), 907 (4.9), 1176 (16), 1455 (3.0), 1897 (20)	415 (83.3), 667 (99.6), 695 (99.6), 697 (29), 721 (53.8)
Sb-127	3.85 d	β ⁻	504 (5.4), 795 (4.5), 798 (18.0), 895 (35.8), 949 (4.6), 1108 (23.4), 1493 (2.0)	252 (8.5), 412 (3.8), 445 (4.3), 473 (25.8), 543 (2.9), 604 (4.5), 686 (36.8), 699 (3.64), 784 (15.1)

()は壊変割合 / % 又は放出割合 / %を表す。IT：核異性体転移, EC：軌道電子捕獲, SF：自発核分裂
a：Se-79は文献によって半減期が大きく異なっている。

表 2. 16-1 (2) 主な放射性核分裂生成物及び放射化生成物等

核種	半減期 ⁴⁾	崩壊形式 ³⁾	主なβ線の最大エネルギー / keVと放出割合 / % ¹⁾	主なγ線のエネルギー / keVと放出割合 / % ¹⁾
Te-127m	109 d	β ⁻ (2.4) IT(97.6)	729 (2.4)	57.6 (0.50)
Te-127	9.35 h	β ⁻	280 (1.19), 698 (98.8)	418 (0.99)
Te-129m	33.6 d	β ⁻ (37) IT(63)	907 (8), 1603 (86)	696 (3.1)
I-129	1.57×10 ⁷ y	β ⁻	154 (100)	39.6 (7.51)
I-131	8.0252 d	β ⁻	248 (2.08), 334 (7.23), 606 (89.6)	80.2 (2.62), 284 (6.12), 364 (81.5), 637 (7.16), 723 (1.77)
Te-132	3.204 d	β ⁻	240 (100)	49.7 (15.0), 116 (1.96), 228 (88)
I-132	2.295 h	β ⁻	742 (13.0), 911 (3.40), 968 (8.2), 992 (2.73), 997 (3.20), 1186 (19.0), 1471 (9.1), 1618 (12.3), 2141 (19.0)	506 (4.94), 523 (16.0), 630 (13.3), 668 (98.7), 670 (4.6), 671 (3.5), 727.2 (3.2), 773 (75.6), 812 (5.5), 955 (17.6), 1136 (3.01), 1399 (7.01)
Xe-131m	11.86 d	IT(100)		164 (1.95)
Xe-133	5.243 d	β ⁻	346 (99)	81.0 (38.0)
Xe-133m	2.19 d	IT(100)		233 (10.0)
Cs-134	2.0652 y	β ⁻	88.8 (27.3), 415 (2.50), 658 (70.2)	563 (8.34), 569 (15.4), 605 (97.6), 796 (85.5), 802 (8.69), 1365 (3.02)
Cs-135	2.3×10 ⁶ y	β ⁻	269 (100)	
Cs-136	13.16 d	β ⁻	174 (2.04), 341(70.3), 408 (10.5), 494 (4.7), 682 (13)	66.9 (4.79), 86.4 (5.18), 164 (3.39), 177 (10.0), 274 (11.1), 341 (42.2), 819 (99.7), 1048 (80), 1235 (20.0)
Cs-137	30.08 y	β ⁻	514 (94.7), 1176 (5.30)	
Ba-137m	2.552 min	IT(100)		662 (89.9)
Ba-140	12.7527 d	β ⁻	469 (23.8), 582 (9.30), 887 (4.4), 1006 (38), 1020 (24)	163 (6.22), 305 (4.29), 424 (3.15), 438 (1.93), 537 (24.4)
La-140	1.67855 d	β ⁻	1241 (11.1), 1246 (5.62), 1298 (5.52), 1350 (43.9), 1414 (4.97), 1679 (20.2), 2166 (5.9)	329 (20.3), 432 (2.90), 487 (45.5), 752 (4.33), 816 (23.3), 868 (5.50), 925 (6.90), 1596 (95.4), 2521 (3.46)
Ce-141	32.508 d	β ⁻	435 (69.7), 581 (30.3)	145 (48.3)
Pr-143	13.57 d	β ⁻	934 (100)	
Ce-144	284.91 d	β ⁻	185 (19.6), 239 (3.90), 319 (76.5)	80.1 (1.36), 134 (11.1)
Pr-144m	7.2 min	β ⁻ (0.07) IT(99.93)	111 (0.0330), 1546 (0.013)	1631 (0.033)
Pr-144	17.28 min	β ⁻	812 (1.05), 2301 (1.04), 2997 (97.9)	697 (1.34), 1489 (0.278), 2186 (0.694)
Nd-147	10.98 d	β ⁻	210 (2.43), 365 (15.4), 805 (80.2)	91.1 (28.1), 319 (2.13), 440 (1.28), 531 (13.4)
Pm-147	2.6234 y	β ⁻	225 (99.99)	121 (0.00285)
Pm-148	5.368 d	β ⁻	1003 (33.3), 1918 (9.4), 2468 (55.5)	550 (22.0), 915 (11.5), 1465 (22.2)
Pm-148m	41.29 d	β ⁻ (95.0) IT(5.0)	412 (54.6), 510 (17.6), 700 (22.1)	288 (12.6), 312 (3.92), 414 (18.7), 433 (5.35), 501 (6.75), 550 (94.9), 600 (12.5), 611 (5.48), 630 (89.0), 726 (32.8), 915 (17.2), 1014 (20.3)
Pm-149	53.08 h	β ⁻	785 (3.40), 1048 (24), 1071 (95.9)	286 (3.10)
Sm-151	90 y	β ⁻	55.1 (0.91), 76.6 (99.1)	21.5 (0.0318)

表 2. 16-1 (3) 主な放射性核分裂生成物及び放射化生成物等

核種	半減期 ⁴⁾	崩壊形式 ³⁾	主なβ線の最大エネルギー / keVと放出割合 / % ¹⁾	主なγ線のエネルギー / keVと放出割合 / % ¹⁾
Eu-154	8.593 y	β^-	249 (28.6), 352 (1.58), 571 (36.3), 841 (16.8), 973 (3.5), 1846 (10.0)	123 (40.4), 248 (6.89), 592 (4.95), 723 (20.1), 757 (4.52), 873 (12.1), 996 (10.5), 1005 (18.0), 1274 (34.8), 1596 (1.80)
Eu-155	4.753 y	β^-	135 (1.9), 147 (47), 166 (25), 193 (9.0), 253 (16.7)	45.3 (1.31), 60.0 (1.22), 86.5 (30.7), 105 (21.1)
Eu-156	15.19 d	β^-	181 (4.2), 264 (10.3), 424 (5.7), 485 (29), 1209 (5.3), 1283 (4.1), 2451 (32)	89.0 (8.4), 646 (6.3), 723 (5.4), 812 (9.7), 1065 (4.9), 1079 (4.6), 1153.7 (6.8), 1154.1 (4.7), 1231 (8.0), 1242 (6.6)

表 2. 16-2 主なアクチノイド核種

核種	半減期 ⁴⁾	崩壊形式 ³⁾	主なβ線の最大エネルギー / keVと放出割合 / % ¹⁾	主なγ線のエネルギー / keVと放出割合 / % ¹⁾
U-232	68.9 y	α	5263 (31.6), 5320 (68.2)	57.8 (0.200)
U-233	1.592×10 ⁵ y	α	4729 (1.61), 4784 (13.2), 4824 (84.3)	42.4 (0.072)
U-234	2.455×10 ⁵ y	α	4722 (28.4), 4775 (71.4)	53.2 (0.123)
U-235	7.038×10 ⁸ y	α	4215 (5.7), 4326 (4.4), 4366 (17.0), 4398 (55), 4556 (4.2), 4596 (5.0)	109 (1.54), 144 (11.0), 163 (5.08), 186 (57.2)
U-236	2.342×10 ⁷ y	α	4445 (26), 4494 (74)	49.5 (0.078)
U-237	6.75 d	β ⁻	237 (51), 251 (42)	26.3 (2.43), 59.5 (34.5), 165 (1.86), 208 (21.2)
U-238	4.468×10 ⁹ y	α	4151 (21), 4198 (79)	49.6 (0.064)
Np-237	2.144×10 ⁶ y	α	4640 (6.43), 4767 (9.3), 4771 (23.2), 4788 (47.6)	29.4 (14.1), 86.5 (12.4)
Np-238	2.117 d	β ⁻	222 (11.5), 264 (44.8), 329 (1.26), 1248 (41.0)	924.0 (2.62), 984 (25.2), 1026 (8.72), 1029 (18.3)
Np-239	2.356 d	β ⁻	252 (50), 330 (42.0), 392 (7.0), 436 (45)	106 (26.3), 210 (3.42), 228 (11.1), 278 (14.4), 334 (2.06)
Pu-236	2.858 y	α	5721 (30.8), 5768 (69.1)	47.6 (0.0650)
Pu-238	87.7 y	α	5456 (29.0), 5499 (70.9)	43.5 (0.0392)
Pu-239	2.411×10 ⁴ y	α	5106 (11.9), 5144 (17.1), 5157 (70.8)	51.6 (0.0272)
Pu-240	6561 y	α	5124 (27.1), 5168 (72.8),	45.2 (0.0447)
Pu-241	14.29 y	β ⁻ (99.998)	20.8 (100)	
		α (0.00245)	4896 (0.00204)	
Pu-242	3.735×10 ⁵ y	α	4858 (23.5), 4902 (76.5)	44.9 (0.0373)
Am-241	432.6 y	α	5388 (1.66), 5443 (13.1), 5486 (84.8)	26.3 (2.27), 59.5 (35.9)
Am-242m	141 y	α (0.459)	5143 (0.0257), 5207 (0.409)	49.4 (0.134)
		IT (99.541)		48.6
Am-242	16.02 h	β ⁻ (82.7)	623 (45), 665 (37)	
		EC (17.3)		
Am-243	7.37×10 ³ y	α	5181 (1.36), 5233 (11.2), 5275 (87.1)	43.5 (5.90), 74.7 (67.2)
Cm-242	162.94 d	α	6069 (25.9), 6113 (74.1)	44.08 (0.0335)
Cm-243	29.1 y	α (99.71)	5686 (1.6), 5742 (11.5), 5785 (73.0), 5992 (5.68), 6058 (4.7), 6066 (1.50)	210 (3.29), 228 (10.6), 278 (14.0)
		EC (0.29)		
Cm-244	18.11 y	α	5763 (23.1), 5805 (76.9)	42.8 (0.026)
Cm-245	8.50×10 ³ y	α	5304 (5.0), 5361 (93.2)	133 (2.83), 175 (9.88)
Cm-246	4.76×10 ³ y	α (99.9737)	5344 (17.8), 5387 (82.2)	
		SF (0.0263)		
Cm-247	1.56×10 ⁷ y	α	4820 (4.7), 4870 (71.0), 4943 (1.60), 4985 (2.00), 5212 (5.7), 5267 (13.8)	278 (3.4), 288 (2.0), 402 (72)
Cm-248	3.48×10 ⁵ y	α (91.61)	5035 (16.5), 5078 (75.0)	
		SF (8.39)		

表 2. 16-3 ORIGEN計算における燃焼度及び燃料の想定

記号	原子炉, 燃料	燃焼度	初期燃料組成	ORIGEN ライブラリ
PWR-45G	PWR, UO ₂ 燃料	45 GWd tHM ⁻¹	4.5 wt%EU ^a	PWR47J40
PWR-60G	PWR, UO ₂ 燃料	60 GWd tHM ⁻¹	4.5 wt%EU ^a	PWR47J40
PWR-MOX	PWR, MOX燃料	45 GWd tHM ⁻¹	Pu/(NU+Pu) : 6.0 wt% ^b	PWRM0205J40
FR-MA ^{22, 23)}	高速炉 (炉心), MA添加MOX燃料	147.1 GWd tHM ⁻¹	Pu/(DU+Pu) : 19.8 wt%, MA/HM : 0.92 wt% ^d	1500MXICJ40
	高速炉 (軸方向 ブランケット), 劣化ウラン燃料	21 GWd tHM ⁻¹	DU	1500MXAXJ40

a : EU, 濃縮ウラン b : NU, 天然ウラン c : DU, 劣化ウラン
d : MA, ²³⁷Np, ²⁴¹Am, ²⁴³Am, ²⁴⁴Cm

表 2. 16-4 ORIGEN計算における初期燃料組成の設定

	PWR-45G	PWR-60G	PWR-MOX	FR-MA	
				MOX炉心	軸方向 ブランケット
U-235	45,000	45,000	6,573	2,384	3,000
U-238	955,000	955,000	932,427	792,493	997,000
Np-237				1,025	
Pu-238			1,159	2,256	(1.2)
Pu-239			35,075	110,971	(56.6)
Pu-240			14,213	65,844	(33.6)
Pu-241			6,100	8,816	(4.5)
Pu-242			3,294	8,003	(4.1)
Am-241			1,159	4,099	
Am-243				2,055	
Cm-244				2,055	
total / g	1×10 ⁶				

() 内はPu同位体重量割合 / wt%

表2. 16-5 使用済燃料の重量組成 (5年冷却, 使用済燃料 1 tHMあたり)

	PWR-45G	PWR-60G	PWR-MOX	FR-MA
H	6.16E-02	8.28E-02	5.94E-02	1.19E-01
Se	7.26E+01	9.30E+01	5.40E+01	1.44E+02
Br	2.66E+01	3.41E+01	2.17E+01	4.43E+01
Kr	4.85E+02	6.06E+02	2.81E+02	6.99E+02
Rb	4.83E+02	6.01E+02	2.63E+02	6.45E+02
Sr	1.12E+03	1.37E+03	5.78E+02	1.31E+03
Y	6.21E+02	7.67E+02	3.18E+02	7.60E+02
Zr	4.91E+03	6.27E+03	3.43E+03	8.38E+03
Nb	4.99E-03	7.00E-03	4.89E-03	1.41E-02
Mo	4.59E+03	6.04E+03	4.19E+03	9.89E+03
Tc	1.07E+03	1.34E+03	1.05E+03	2.41E+03
Ru	3.01E+03	4.24E+03	3.72E+03	9.57E+03
Rh	6.14E+02	7.34E+02	9.95E+02	2.85E+03
Pd	1.83E+03	2.93E+03	3.56E+03	8.03E+03
Ag	9.66E+01	1.43E+02	2.41E+02	5.05E+02
Cd	1.14E+02	2.10E+02	2.81E+02	5.12E+02
In	1.85E+00	2.02E+00	3.36E+00	3.61E+01
Sn	6.61E+01	9.52E+01	9.67E+01	3.85E+02
Sb	1.36E+01	1.87E+01	1.94E+01	7.89E+01
Te	6.41E+02	8.71E+02	7.14E+02	1.97E+03
I	2.54E+02	3.50E+02	3.57E+02	9.51E+02
Xe	7.19E+03	9.68E+03	7.06E+03	1.45E+04
Cs	3.55E+03	4.57E+03	3.92E+03	1.17E+04
Ba	2.27E+03	3.16E+03	2.15E+03	5.41E+03
La	1.65E+03	2.17E+03	1.54E+03	3.63E+03
Ce	3.22E+03	4.24E+03	2.88E+03	6.64E+03
Pr	1.52E+03	1.98E+03	1.39E+03	3.28E+03
Nd	5.51E+03	7.23E+03	4.79E+03	1.13E+04
Pm	6.29E+01	6.19E+01	6.34E+01	1.31E+02
Sm	1.07E+03	1.41E+03	1.17E+03	3.38E+03
Eu	1.88E+02	2.56E+02	2.63E+02	3.48E+02
Gd	1.61E+02	3.26E+02	2.24E+02	4.51E+02
Tb	3.12E+00	5.29E+00	7.67E+00	2.33E+01
Dy	1.46E+00	2.67E+00	3.75E+00	2.40E+01
Total FP / g	4.64E+04	6.18E+04	4.57E+04	1.10E+05
U	9.41E+05	9.24E+05	9.10E+05	7.39E+05
Np	6.32E+02	8.45E+02	2.05E+02	6.15E+02
Pu	1.12E+04	1.28E+04	3.97E+04	1.43E+05
Am	5.64E+02	8.18E+02	3.57E+03	5.65E+03
Cm	5.31E+01	1.77E+02	7.28E+02	1.43E+03
Total An / g	9.54E+05	9.38E+05	9.54E+05	8.90E+05
Total FP + An / g	1.00E+06	1.00E+06	1.00E+06	1.00E+06

FR-MAは炉心部及び軸方向ブランケット部を約69:31の割合で混合したもの。

表中の E±XXの書式は指数を示している。以降の表においても同様。

表2. 16-6 アクチノイドの重量組成 (5年冷却, 使用済燃料 1 tHMあたり)

	PWR-45G	PWR-60G	PWR-MOX	FR-MA
U-232	1.36E-03	2.46E-03	5.15E-04	9.88E-03
U-233	2.56E-03	2.75E-03	1.18E-03	7.70E-03
U-234	1.54E+01	2.79E+01	9.53E+01	1.82E+02
U-235	1.11E+04	6.04E+03	2.98E+03	9.09E+02
U-236	5.73E+03	6.21E+03	7.21E+02	4.01E+02
U-237	4.22E-05	4.97E-05	1.86E-04	1.63E-04
U-238	9.24E+05	9.11E+05	9.06E+05	7.37E+05
Np-236	1.04E-03	1.52E-03	5.46E-04	1.29E-02
Np-237	6.32E+02	8.45E+02	2.05E+02	6.15E+02
Np-238	2.16E-07	2.86E-07	3.66E-06	3.40E-05
Np-239	1.23E-04	2.72E-04	1.09E-03	1.27E-03
Pu-236	4.55E-04	7.80E-04	1.68E-04	1.70E-03
Pu-237	8.75E-17	1.77E-16	5.29E-16	1.18E-15
Pu-238	2.84E+02	5.38E+02	1.75E+03	2.04E+03
Pu-239	6.42E+03	6.41E+03	1.42E+04	8.44E+04
Pu-240	2.51E+03	3.09E+03	1.26E+04	4.59E+04
Pu-241	1.35E+03	1.59E+03	5.96E+03	5.23E+03
Pu-242	6.70E+02	1.19E+03	5.15E+03	5.46E+03
Pu-243	1.51E-13	1.41E-12	3.75E-12	6.47E-11
Pu-244	5.12E-02	1.61E-01	5.70E-01	4.57E-01
Am-241	4.21E+02	5.00E+02	2.28E+03	4.00E+03
Am-242m	1.07E+00	1.41E+00	1.81E+01	1.68E+02
Am-242	1.38E-05	1.82E-05	2.34E-04	2.17E-03
Am-243	1.42E+02	3.16E+02	1.27E+03	1.48E+03
Cm-242	1.15E-02	1.79E-02	1.41E-01	4.92E-01
Cm-243	5.53E-01	1.22E+00	1.11E+01	1.99E+01
Cm-244	4.80E+01	1.57E+02	6.30E+02	1.14E+03
Cm-245	4.10E+00	1.71E+01	7.97E+01	2.33E+02
Cm-246	3.35E-01	2.19E+00	6.22E+00	3.21E+01
Cm-247	4.23E-03	3.94E-02	1.05E-01	1.81E+00
Cm-248	2.78E-04	3.93E-03	7.37E-03	9.95E-02
Total An / g	9.54E+05	9.38E+05	9.54E+05	8.90E+05

FR-MAは炉心部及び軸方向ブランケット部を約69:31の割合で混合したもの。

表2. 16-7 使用済燃料の物質組成 (5年冷却, 使用済燃料 1 tHMあたり)

	PWR-45G	PWR-60G	PWR-MOX	FR-MA
H	2.58E-02	3.53E-02	2.48E-02	5.18E-02
Se	8.96E-01	1.15E+00	6.67E-01	1.79E+00
Br	3.29E-01	4.21E-01	2.68E-01	5.47E-01
Kr	5.71E+00	7.13E+00	3.32E+00	8.24E+00
Rb	5.59E+00	6.96E+00	3.05E+00	7.46E+00
Sr	1.25E+01	1.54E+01	6.48E+00	1.47E+01
Y	6.98E+00	8.62E+00	3.58E+00	8.54E+00
Zr	5.26E+01	6.72E+01	3.67E+01	8.97E+01
Nb	5.34E-05	7.50E-05	5.22E-05	1.50E-04
Mo	4.70E+01	6.19E+01	4.28E+01	1.01E+02
Tc	1.08E+01	1.36E+01	1.06E+01	2.43E+01
Ru	2.95E+01	4.15E+01	3.63E+01	9.36E+01
Rh	5.96E+00	7.13E+00	9.66E+00	2.77E+01
Pd	1.73E+01	2.77E+01	3.36E+01	7.56E+01
Ag	8.86E-01	1.31E+00	2.21E+00	4.64E+00
Cd	1.02E+00	1.89E+00	2.53E+00	4.58E+00
In	1.61E-02	1.76E-02	2.93E-02	3.14E-01
Sn	5.41E-01	7.79E-01	7.91E-01	3.15E+00
Sb	1.11E-01	1.52E-01	1.58E-01	6.44E-01
Te	4.95E+00	6.73E+00	5.52E+00	1.52E+01
I	1.97E+00	2.73E+00	2.78E+00	7.40E+00
Xe	5.36E+01	7.21E+01	5.27E+01	1.08E+02
Cs	2.63E+01	3.38E+01	2.91E+01	8.66E+01
Ba	1.65E+01	2.30E+01	1.57E+01	3.93E+01
La	1.19E+01	1.56E+01	1.11E+01	2.61E+01
Ce	2.28E+01	3.01E+01	2.05E+01	4.71E+01
Pr	1.07E+01	1.40E+01	9.84E+00	2.33E+01
Nd	3.80E+01	4.99E+01	3.30E+01	7.80E+01
Pm	4.28E-01	4.21E-01	4.31E-01	8.93E-01
Sm	7.20E+00	9.42E+00	7.86E+00	2.26E+01
Eu	1.23E+00	1.67E+00	1.72E+00	2.27E+00
Gd	1.03E+00	2.09E+00	1.43E+00	2.89E+00
Tb	1.96E-02	3.33E-02	4.82E-02	1.46E-01
Dy	9.02E-03	1.65E-02	2.33E-02	1.49E-01
Total FP / mol	3.95E+02	5.25E+02	3.85E+02	9.28E+02
U	3.96E+03	3.88E+03	3.82E+03	3.10E+03
Np	2.67E+00	3.57E+00	8.64E-01	2.60E+00
Pu	4.69E+01	5.35E+01	1.66E+02	5.98E+02
Am	2.34E+00	3.38E+00	1.48E+01	2.34E+01
Cm	2.17E-01	7.26E-01	2.98E+00	5.85E+00
Total An / mol	4.01E+03	3.94E+03	4.01E+03	3.75E+03
Total FP +An / mol	4.40E+03	4.47E+03	4.40E+03	4.67E+03

FR-MAは炉心部及び軸方向ブランケット部を約69:31の割合で混合したもの。

表2. 16-8 使用済燃料の放射能組成 (5年冷却, 使用済燃料 1 tHMあたり)

	PWR-45G	PWR-60G	PWR-MOX	FR-MA
H	1.84E+13	2.44E+13	1.77E+13	3.43E+13
Se	2.63E+09	3.27E+09	2.27E+09	8.03E+09
Br	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Kr	3.69E+14	4.41E+14	2.08E+14	4.37E+14
Rb	1.07E+06	1.33E+06	5.73E+05	1.40E+06
Sr	3.33E+15	4.05E+15	1.71E+15	3.69E+15
Y	3.33E+15	4.05E+15	1.71E+15	3.69E+15
Zr	9.01E+10	1.14E+11	6.33E+10	1.54E+11
Nb	2.18E+10	2.96E+10	1.53E+10	4.93E+10
Mo	1.67E+03	4.85E+03	1.55E+03	6.97E+04
Tc	6.75E+11	8.51E+11	6.67E+11	1.52E+12
Ru	8.13E+14	1.06E+15	1.48E+15	1.36E+15
Rh	8.13E+14	1.06E+15	1.48E+15	1.36E+15
Pd	5.31E+09	8.31E+09	1.25E+10	2.49E+10
Ag	1.23E+12	2.28E+12	3.03E+12	3.43E+12
Cd	1.01E+12	1.60E+12	2.11E+12	7.82E+12
In	5.59E+00	1.73E+01	1.39E+01	2.12E+02
Sn	1.29E+12	1.83E+12	1.92E+12	8.77E+12
Sb	1.09E+14	1.40E+14	1.53E+14	3.72E+14
Te	4.06E+13	5.19E+13	5.67E+13	1.38E+14
I	1.28E+09	1.77E+09	1.77E+09	4.74E+09
Xe	2.57E-06	5.90E-06	4.19E-06	3.71E-05
Cs	6.48E+15	9.08E+15	6.31E+15	1.25E+16
Ba	4.46E+15	5.88E+15	4.50E+15	1.01E+16
La	3.55E+05	5.54E+05	7.61E+05	1.80E+06
Ce	5.96E+14	5.87E+14	5.04E+14	4.32E+14
Pr	6.05E+14	5.96E+14	5.12E+14	4.38E+14
Nd	7.15E+01	9.99E+01	5.23E+01	1.08E+02
Pm	2.16E+15	2.12E+15	2.17E+15	4.50E+15
Sm	1.48E+13	1.66E+13	2.82E+13	2.88E+14
Eu	3.36E+14	4.92E+14	5.27E+14	1.44E+15
Gd	1.08E+10	1.57E+10	1.66E+10	4.02E+10
Tb	2.93E+07	6.54E+07	9.21E+07	1.10E+09
Dy	3.54E+04	9.63E+04	1.24E+05	1.82E+06
Total FP / Bq	2.35E+16	2.97E+16	2.14E+16	4.08E+16
U	1.58E+11	1.85E+11	5.98E+11	5.54E+11
Np	1.07E+12	2.36E+12	9.42E+12	1.13E+13
Pu	5.41E+15	6.51E+15	2.42E+16	2.20E+16
Am	5.53E+13	6.69E+13	3.13E+14	6.49E+14
Cm	1.46E+14	4.73E+14	1.93E+15	3.52E+15
Total An / Bq	5.61E+15	7.05E+15	2.64E+16	2.62E+16
Total FP + An / Bq	2.91E+16	3.67E+16	4.78E+16	6.69E+16

FR-MAは炉心部及び軸方向ブランケット部を約69:31の割合で混合したもの。

表 2. 16-9 アクチノイドの放射能組成 (5年冷却, 使用済燃料 1 tHM あたり)

	PWR-45G	PWR-60G	PWR-MOX	FR-MA
U-232	1.12E+09	2.04E+09	4.26E+08	8.18E+09
U-233	9.13E+05	9.80E+05	4.21E+05	2.75E+06
U-234	3.56E+09	6.42E+09	2.20E+10	4.19E+10
U-235	8.92E+08	4.83E+08	2.38E+08	7.28E+07
U-236	1.37E+10	1.49E+10	1.73E+09	9.59E+08
U-237	1.27E+11	1.50E+11	5.62E+11	4.93E+11
U-238	1.15E+10	1.13E+10	1.13E+10	9.18E+09
Np-236	3.82E+05	5.57E+05	2.00E+05	4.73E+06
Np-237	1.65E+10	2.20E+10	5.33E+09	1.60E+10
Np-238	2.07E+09	2.74E+09	3.52E+10	3.26E+11
Np-239	1.05E+12	2.34E+12	9.38E+12	1.09E+13
Pu-236	8.93E+09	1.53E+10	3.30E+09	3.33E+10
Pu-237	3.91E-02	7.91E-02	2.37E-01	5.26E-01
Pu-238	1.80E+14	3.41E+14	1.11E+15	1.30E+15
Pu-239	1.47E+13	1.47E+13	3.27E+13	1.94E+14
Pu-240	2.11E+13	2.60E+13	1.06E+14	3.86E+14
Pu-241	5.20E+15	6.12E+15	2.29E+16	2.01E+16
Pu-242	9.82E+10	1.74E+11	7.55E+11	8.00E+11
Pu-243	1.45E+04	1.35E+05	3.61E+05	6.23E+06
Pu-244	3.42E+04	1.08E+05	3.81E+05	3.05E+05
Am-241	5.34E+13	6.35E+13	2.90E+14	5.08E+14
Am-242m	4.15E+11	5.48E+11	7.03E+12	6.52E+13
Am-242	4.13E+11	5.46E+11	7.00E+12	6.49E+13
Am-243	1.05E+12	2.34E+12	9.38E+12	1.09E+13
Cm-242	1.41E+12	2.20E+12	1.72E+13	6.03E+13
Cm-243	1.04E+12	2.29E+12	2.08E+13	3.73E+13
Cm-244	1.44E+14	4.69E+14	1.89E+15	3.42E+15
Cm-245	2.61E+10	1.08E+11	5.07E+11	1.48E+12
Cm-246	3.78E+09	2.48E+10	7.03E+10	3.63E+11
Cm-247	1.45E+04	1.35E+05	3.61E+05	6.23E+06
Cm-248	4.26E+04	6.03E+05	1.13E+06	1.53E+07
Total An / g	5.61E+15	7.05E+15	2.64E+16	2.62E+16

FR-MAは炉心部及び軸方向ブランケット部を約69:31の割合で混合したものの。

表 2. 16-10 各元素の放射能の変化 (PWR-45G, 使用済燃料 1 tHMあたり)

	冷却 2 年	4 年	5 年	10 年	20 年	50 年
H	2.17E+13	1.94E+13	1.84E+13	1.39E+13	7.89E+12	1.46E+12
Se	2.63E+09	2.63E+09	2.63E+09	2.63E+09	2.63E+09	2.62E+09
Br	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Kr	4.47E+14	3.93E+14	3.69E+14	2.67E+14	1.40E+14	2.03E+13
Rb	1.77E+06	1.07E+06	1.07E+06	1.07E+06	1.07E+06	1.07E+06
Sr	3.58E+15	3.41E+15	3.33E+15	2.95E+15	2.32E+15	1.13E+15
Y	3.59E+15	3.41E+15	3.33E+15	2.95E+15	2.32E+15	1.13E+15
Zr	2.26E+13	9.83E+10	9.01E+10	9.00E+10	9.00E+10	9.00E+10
Nb	4.99E+13	3.70E+10	2.18E+10	3.38E+10	5.19E+10	7.62E+10
Mo	1.67E+03	1.67E+03	1.67E+03	1.67E+03	1.67E+03	1.66E+03
Tc	6.75E+11	6.75E+11	6.75E+11	6.75E+11	6.75E+11	6.75E+11
Ru	6.27E+15	1.61E+15	8.13E+14	2.70E+13	2.98E+10	4.01E+01
Rh	6.27E+15	1.61E+15	8.13E+14	2.70E+13	2.98E+10	9.39E+01
Pd	5.31E+09	5.31E+09	5.31E+09	5.31E+09	5.31E+09	5.31E+09
Ag	2.58E+13	3.40E+12	1.23E+12	7.78E+09	9.89E+05	5.34E+05
Cd	1.18E+12	1.06E+12	1.01E+12	7.92E+11	4.84E+11	1.11E+11
In	4.39E+06	1.97E+02	5.59E+00	4.71E-01	4.71E-01	4.71E-01
Sn	2.73E+12	1.35E+12	1.29E+12	1.19E+12	1.05E+12	7.24E+11
Sb	2.32E+14	1.41E+14	1.09E+14	3.11E+13	2.54E+12	1.60E+10
Te	9.12E+13	5.22E+13	4.06E+13	1.15E+13	9.36E+11	4.98E+08
I	1.28E+09	1.28E+09	1.28E+09	1.28E+09	1.28E+09	1.28E+09
Xe	2.97E+03	2.70E-03	2.57E-06	2.03E-21	0.00E+00	0.00E+00
Cs	9.89E+15	7.29E+15	6.48E+15	4.52E+15	3.34E+15	1.67E+15
Ba	4.77E+15	4.56E+15	4.46E+15	3.97E+15	3.15E+15	1.58E+15
La	3.55E+05	3.55E+05	3.55E+05	3.55E+05	3.55E+05	3.55E+05
Ce	8.57E+15	1.45E+15	5.96E+14	7.01E+12	9.71E+08	1.36E+06
Pr	8.70E+15	1.47E+15	6.05E+14	7.12E+12	9.84E+08	2.60E-03
Nd	6.88E+01	7.12E+01	7.15E+01	7.17E+01	7.17E+01	7.17E+01
Pm	4.77E+15	2.81E+15	2.16E+15	5.76E+14	4.10E+13	1.52E+10
Sm	1.51E+13	1.49E+13	1.48E+13	1.42E+13	1.32E+13	1.04E+13
Eu	4.54E+14	3.71E+14	3.36E+14	2.07E+14	8.30E+13	6.59E+12
Gd	2.54E+11	3.09E+10	1.08E+10	5.58E+07	1.49E+03	3.07E-02
Tb	3.35E+10	5.89E+07	2.93E+07	2.78E+07	2.67E+07	2.37E+07
Dy	6.81E+06	2.04E+05	3.54E+04	5.52E+00	1.34E-07	0.00E+00
Total FP / Bq	5.78E+16	2.86E+16	2.35E+16	1.56E+16	1.14E+16	5.54E+15
U	1.76E+11	1.64E+11	1.58E+11	1.33E+11	9.97E+10	6.43E+10
Np	1.07E+12	1.07E+12	1.07E+12	1.07E+12	1.07E+12	1.07E+12
Pu	6.23E+15	5.67E+15	5.41E+15	4.29E+15	2.71E+15	7.48E+14
Am	2.86E+13	4.68E+13	5.53E+13	9.16E+13	1.41E+14	1.97E+14
Cm	2.76E+14	1.56E+14	1.46E+14	1.20E+14	8.21E+13	2.64E+13
Total An / Bq	6.53E+15	5.88E+15	5.61E+15	4.50E+15	2.93E+15	9.72E+14
Total FP + An / Bq	6.43E+16	3.45E+16	2.91E+16	2.01E+16	1.44E+16	6.51E+15

表2. 16-11 核分裂生成物核種の放射能の変化 (PWR-45G, 使用済燃料 1 tHMあたり)

	冷却2年	4年	5年	10年	20年	50年
H-3	2.17E+13	1.94E+13	1.84E+13	1.39E+13	7.89E+12	1.46E+12
Se-79	2.63E+09	2.63E+09	2.63E+09	2.63E+09	2.63E+09	2.62E+09
Kr-85	4.47E+14	3.93E+14	3.69E+14	2.67E+14	1.40E+14	2.03E+13
Sr-89	1.44E+12	6.41E+07	4.27E+05	5.64E-06	0.00E+00	0.00E+00
Sr-90	3.58E+15	3.41E+15	3.33E+15	2.95E+15	2.32E+15	1.13E+15
Y-90	3.58E+15	3.41E+15	3.33E+15	2.95E+15	2.32E+15	1.13E+15
Y-91	7.53E+12	1.31E+09	1.73E+07	6.97E-03	1.12E-21	0.00E+00
Zr-93	9.00E+10	9.00E+10	9.00E+10	9.00E+10	9.00E+10	9.00E+10
Nb-93m	1.26E+10	1.86E+10	2.14E+10	3.38E+10	5.18E+10	7.62E+10
Zr-95	2.25E+13	8.29E+09	1.59E+08	4.13E-01	2.78E-18	0.00E+00
Nb-95	4.97E+13	1.83E+10	3.62E+08	9.11E-01	5.53E-20	0.00E+00
Tc-99	6.75E+11	6.75E+11	6.75E+11	6.75E+11	6.75E+11	6.75E+11
Ru-103	1.58E+11	3.95E+05	6.27E+02	6.23E-12	0.00E+00	0.00E+00
Rh-103m	1.57E+11	3.94E+05	6.26E+02	6.22E-12	0.00E+00	0.00E+00
Ru-106	6.27E+15	1.61E+15	8.13E+14	2.70E+13	2.98E+10	4.01E+01
Rh-106	6.27E+15	1.61E+15	8.13E+14	2.70E+13	2.98E+10	4.01E+01
Pd-107	5.31E+09	5.31E+09	5.31E+09	5.31E+09	5.31E+09	5.31E+09
Ag-110m	2.54E+13	3.35E+12	1.22E+12	7.65E+09	3.03E+05	1.88E-08
Cd-113m	1.17E+12	1.06E+12	1.01E+12	7.92E+11	4.84E+11	1.11E+11
Sb-125	2.32E+14	1.41E+14	1.09E+14	3.11E+13	2.52E+12	1.34E+09
Te-125m	8.62E+13	5.22E+13	4.06E+13	1.15E+13	9.36E+11	4.98E+08
Sn-126	1.29E+10	1.29E+10	1.29E+10	1.29E+10	1.29E+10	1.29E+10
Sb-126	1.81E+09	1.81E+09	1.81E+09	1.81E+09	1.81E+09	1.80E+09
Te-127	2.48E+12	2.39E+10	2.34E+09	2.12E+04	1.73E-06	0.00E+00
Te-127m	2.54E+12	2.44E+10	2.39E+09	2.16E+04	1.77E-06	0.00E+00
Te-129m	2.31E+08	6.59E+01	3.52E-02	1.53E-18	0.00E+00	0.00E+00
I-129	1.28E+09	1.28E+09	1.28E+09	1.28E+09	1.28E+09	1.28E+09
Cs-134	4.85E+15	2.48E+15	1.77E+15	3.31E+14	1.15E+13	4.89E+08
Cs-135	2.37E+10	2.37E+10	2.37E+10	2.37E+10	2.37E+10	2.37E+10
Cs-137	5.04E+15	4.82E+15	4.71E+15	4.19E+15	3.33E+15	1.67E+15
Ba-137m	4.77E+15	4.56E+15	4.46E+15	3.97E+15	3.15E+15	1.58E+15
Ce-141	1.06E+10	1.82E+03	7.55E-01	9.26E-18	0.00E+00	0.00E+00
Ce-144	8.57E+15	1.45E+15	5.96E+14	7.01E+12	9.69E+08	2.56E-03
Pr-144	8.57E+15	1.45E+15	5.96E+14	7.01E+12	9.69E+08	2.56E-03
Pr-144m	1.29E+14	2.19E+13	9.00E+12	1.06E+11	1.46E+07	3.87E-05
Pm-147	4.77E+15	2.81E+15	2.16E+15	5.76E+14	4.10E+13	1.48E+10
Sm-151	1.51E+13	1.49E+13	1.48E+13	1.42E+13	1.32E+13	1.04E+13
Eu-154	3.10E+14	2.64E+14	2.43E+14	1.63E+14	7.26E+13	6.45E+12
Eu-155	1.44E+14	1.08E+14	9.29E+13	4.48E+13	1.04E+13	1.31E+11
Total FP / Bq	5.78E+16	2.86E+16	2.35E+16	1.56E+16	1.14E+16	5.54E+15

表 2. 16-12 使用済燃料のアルファ放射能組成 (5年冷却, 使用済燃料 1 tHMあたり)

	PWR-45G	PWR-60G	PWR-MOX	FR-MA
Bi	2.77E+08	5.13E+08	1.06E+08	2.46E+09
Po	1.26E+09	2.34E+09	4.84E+08	1.12E+10
At	3.77E+03	1.18E+04	1.48E+03	9.83E+04
Rn	7.70E+08	1.43E+09	2.95E+08	6.84E+09
Fr	3.77E+03	1.18E+04	1.48E+03	9.83E+04
Ra	7.70E+08	1.43E+09	2.95E+08	6.84E+09
Ac	4.02E+03	1.19E+04	1.64E+03	9.89E+04
Th	7.68E+08	1.42E+09	2.95E+08	6.82E+09
Pa	1.57E+05	1.04E+05	8.00E+04	2.12E+05
U	3.08E+10	3.52E+10	3.56E+10	6.03E+10
Np	1.65E+10	2.20E+10	5.33E+09	1.60E+10
Pu	2.16E+14	3.82E+14	1.25E+15	1.88E+15
Am	5.45E+13	6.58E+13	2.99E+14	5.19E+14
Cm	1.46E+14	4.73E+14	1.93E+15	3.52E+15
Bk	5.56E+01	9.36E+02	2.04E+03	2.21E+04
Cf	6.49E+06	1.53E+08	1.84E+08	1.03E+09
Es	3.93E+01	2.01E+03	7.87E+02	1.96E+00
Total / Bq	4.17E+14	9.21E+14	3.47E+15	5.91E+15

FR-MAは炉心部及び軸方向ブランケット部を約69:31の割合で混合したものの。

表2. 16-13 使用済燃料の発熱量組成 (5年冷却, 使用済燃料 1 tHMあたり)

	PWR-45G	PWR-60G	PWR-MOX	FR-MA
H	1.67E-02	2.22E-02	1.61E-02	3.12E-02
Se	2.35E-05	2.92E-05	2.03E-05	7.18E-05
Br	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Kr	1.49E+01	1.79E+01	8.41E+00	1.77E+01
Rb	1.40E-08	1.74E-08	7.51E-09	1.84E-08
Sr	1.04E+02	1.27E+02	5.37E+01	1.16E+02
Y	4.98E+02	6.07E+02	2.56E+02	5.53E+02
Zr	2.98E-04	3.72E-04	2.13E-04	4.90E-04
Nb	1.49E-04	1.84E-04	1.14E-04	2.73E-04
Mo	1.11E-11	3.23E-11	1.03E-11	4.63E-10
Tc	9.15E-03	1.15E-02	9.04E-03	2.07E-02
Ru	1.31E+00	1.71E+00	2.38E+00	2.19E+00
Rh	2.10E+02	2.75E+02	3.84E+02	3.53E+02
Pd	7.91E-06	1.24E-05	1.86E-05	3.71E-05
Ag	5.46E-01	1.01E+00	1.34E+00	1.52E+00
Cd	3.01E-02	4.75E-02	6.25E-02	2.32E-01
In	3.48E-13	1.10E-12	8.72E-13	1.30E-11
Sn	1.56E-02	2.20E-02	2.32E-02	1.04E-01
Sb	9.38E+00	1.20E+01	1.31E+01	3.19E+01
Te	9.20E-01	1.18E+00	1.29E+00	3.13E+00
I	8.98E-06	1.24E-05	1.24E-05	3.32E-05
Xe	1.26E-19	2.89E-19	2.05E-19	1.82E-18
Cs	6.30E+02	9.79E+02	5.72E+02	8.32E+02
Ba	4.28E+02	5.64E+02	4.32E+02	9.66E+02
La	1.73E-09	2.70E-09	3.71E-09	8.79E-09
Ce	1.06E+01	1.04E+01	8.97E+00	7.67E+00
Pr	1.18E+02	1.16E+02	1.00E+02	8.56E+01
Nd	2.18E-11	3.04E-11	1.59E-11	3.30E-11
Pm	2.15E+01	2.11E+01	2.16E+01	4.48E+01
Sm	4.65E-02	5.23E-02	8.86E-02	9.07E-01
Eu	6.12E+01	8.98E+01	9.88E+01	1.47E+02
Gd	1.58E-04	2.31E-04	2.44E-04	5.90E-04
Tb	4.21E-06	9.46E-06	1.33E-05	1.57E-04
Dy	2.30E-09	6.25E-09	8.04E-09	1.18E-07
Total FP / W	2.11E+03	2.82E+03	1.95E+03	3.16E+03
U	2.88E-02	3.35E-02	5.54E-02	7.20E-02
Np	8.26E-02	1.71E-01	6.22E-01	7.69E-01
Pu	1.96E+02	3.45E+02	1.13E+03	1.66E+03
Am	4.89E+01	5.91E+01	2.69E+02	4.68E+02
Cm	1.38E+02	4.48E+02	1.82E+03	3.33E+03
Total An / W	3.83E+02	8.52E+02	3.22E+03	5.46E+03
Total FP + An / W	2.49E+03	3.68E+03	5.18E+03	8.62E+03

FR-MAは炉心部及び軸方向ブランケット部を約69:31の割合で混合したものの。

表2. 16-14 アクチノイドの発熱量組成 (5年冷却, 使用済燃料 1 tHMあたり)

	PWR-45G	PWR-60G	PWR-MOX	FR-MA
U-232	9.74E-04	1.77E-03	3.70E-04	7.10E-03
U-233	7.17E-07	7.70E-07	3.31E-07	2.16E-06
U-234	2.77E-03	5.00E-03	1.71E-02	3.26E-02
U-235	6.31E-04	3.42E-04	1.69E-04	5.15E-05
U-236	1.00E-02	1.09E-02	1.26E-03	7.02E-04
U-237	6.52E-03	7.68E-03	2.87E-02	2.52E-02
U-238	7.88E-03	7.77E-03	7.73E-03	6.29E-03
Np-236	2.08E-08	3.03E-08	1.09E-08	2.58E-07
Np-237	1.36E-02	1.82E-02	4.41E-03	1.32E-02
Np-238	2.68E-04	3.55E-04	4.55E-03	4.22E-02
Np-239	6.87E-02	1.53E-01	6.13E-01	7.14E-01
Pu-236	8.40E-03	1.44E-02	3.10E-03	3.14E-02
Pu-237	3.89E-16	7.88E-16	2.36E-15	5.24E-15
Pu-238	1.61E+02	3.05E+02	9.92E+02	1.16E+03
Pu-239	1.23E+01	1.23E+01	2.72E+01	1.61E+02
Pu-240	1.77E+01	2.19E+01	8.94E+01	3.25E+02
Pu-241	4.35E+00	5.13E+00	1.92E+01	1.68E+01
Pu-242	7.83E-02	1.39E-01	6.02E-01	6.38E-01
Pu-243	4.53E-10	4.22E-09	1.13E-08	1.94E-07
Pu-244	2.68E-08	8.45E-08	2.99E-07	2.39E-07
Am-241	4.79E+01	5.70E+01	2.60E+02	4.56E+02
Am-242m	4.43E-03	5.85E-03	7.51E-02	6.96E-01
Am-242	1.27E-02	1.67E-02	2.15E-01	1.99E+00
Am-243	9.14E-01	2.03E+00	8.15E+00	9.49E+00
Cm-242	1.40E+00	2.19E+00	1.72E+01	6.01E+01
Cm-243	1.03E+00	2.27E+00	2.06E+01	3.70E+01
Cm-244	1.36E+02	4.43E+02	1.78E+03	3.23E+03
Cm-245	2.34E-02	9.73E-02	4.54E-01	1.33E+00
Cm-246	3.35E-03	2.19E-02	6.22E-02	3.21E-01
Cm-247	1.25E-08	1.17E-07	3.12E-07	5.38E-06
Cm-248	1.43E-07	2.03E-06	3.80E-06	5.13E-05
Total An / W	3.83E+02	8.52E+02	3.22E+03	5.46E+03

FR-MAは炉心部及び軸方向ブランケット部を約69:31の割合で混合したもの。

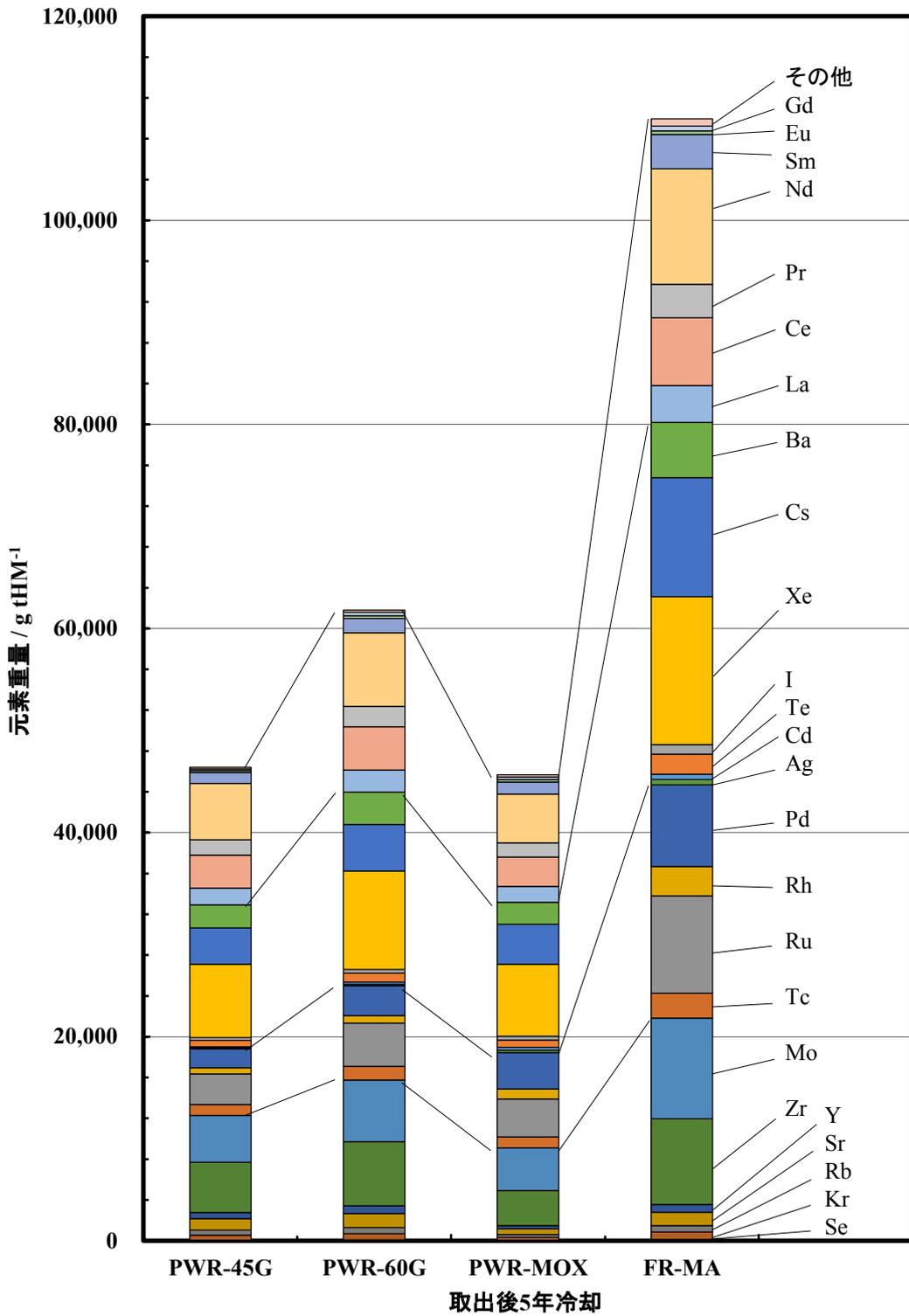


図2. 16-1 核分裂生成物の重量組成 (使用済燃料 1 tHMあたり)

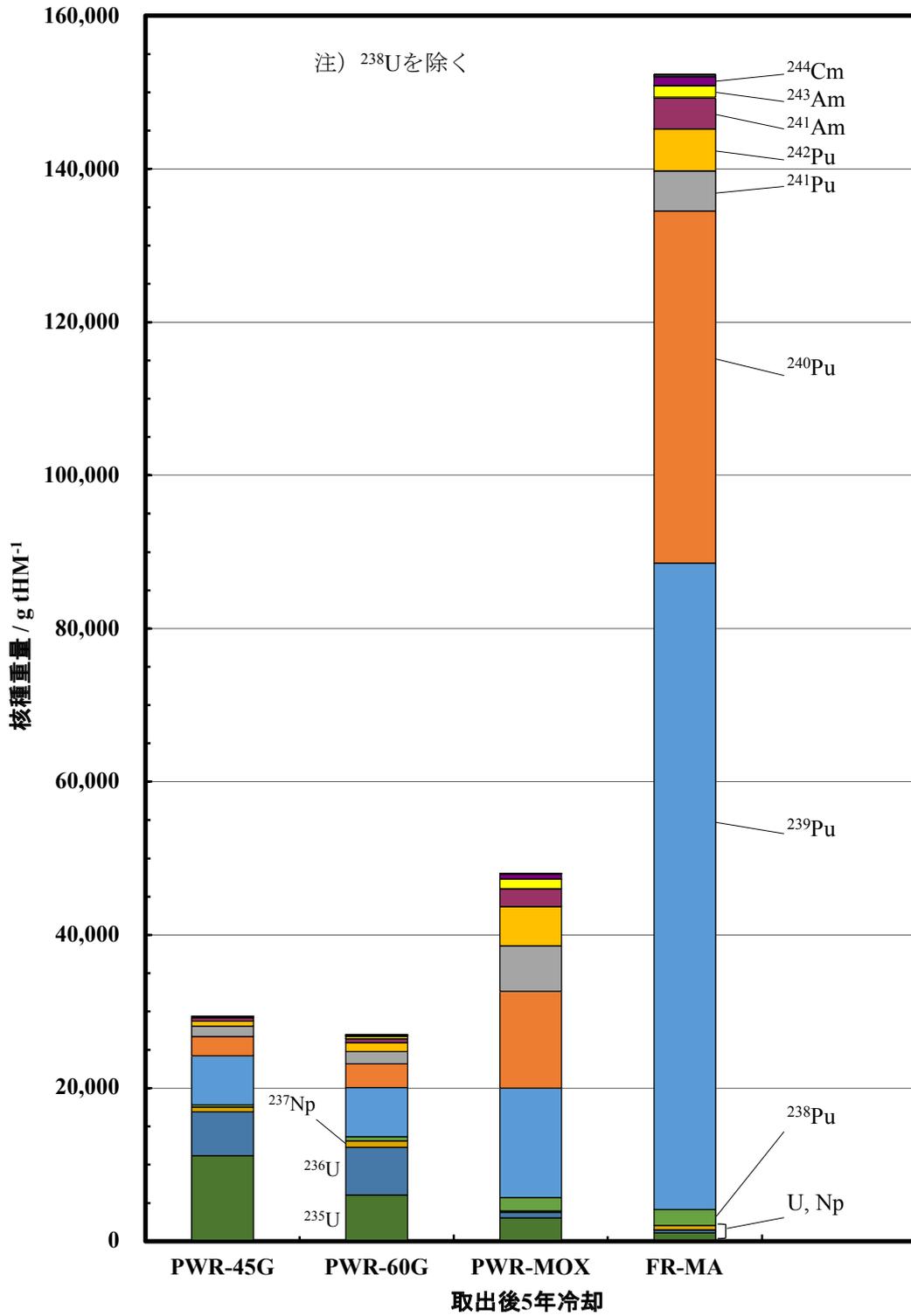


図2. 16-2 アクチノイド核種の重量組成 (使用済燃料 1 tHMあたり)

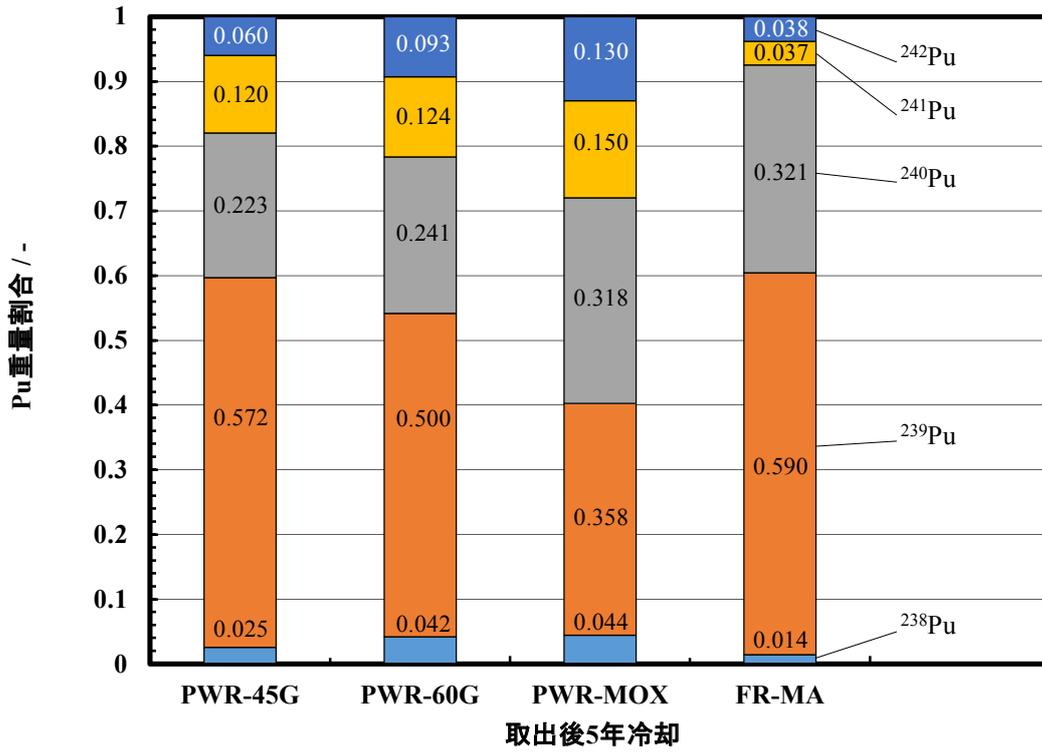


図2. 16-3 プルトニウムの重量組成

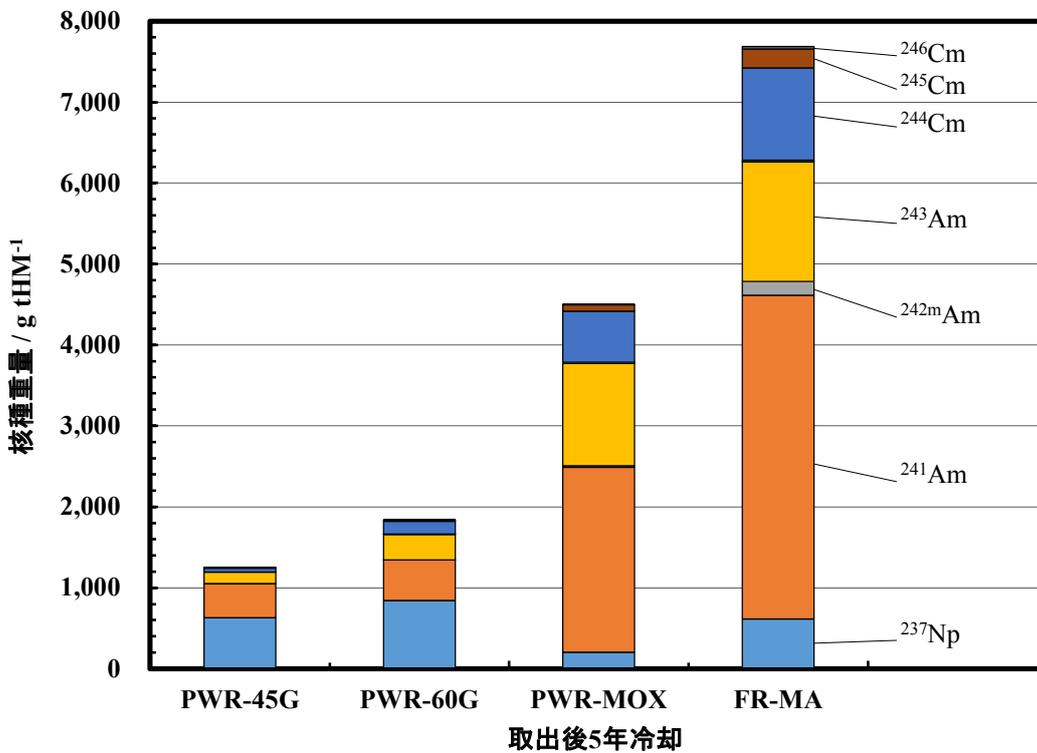


図2. 16-4 マイナーアクチノイドの重量組成 (使用済燃料 1 tHMあたり)

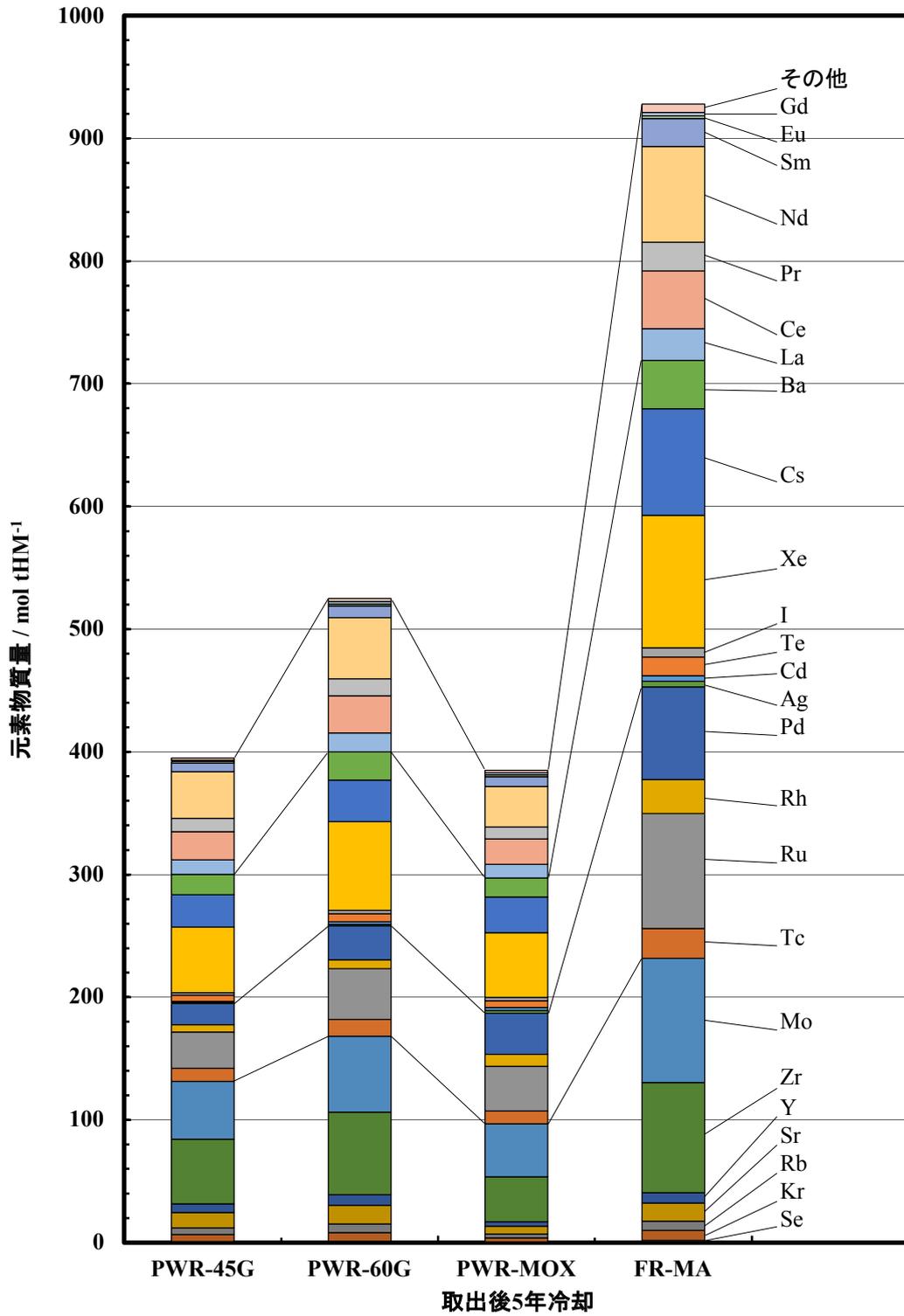


図2. 16-5 核分裂生成物の物質組成 (使用済燃料 1 tHMあたり)

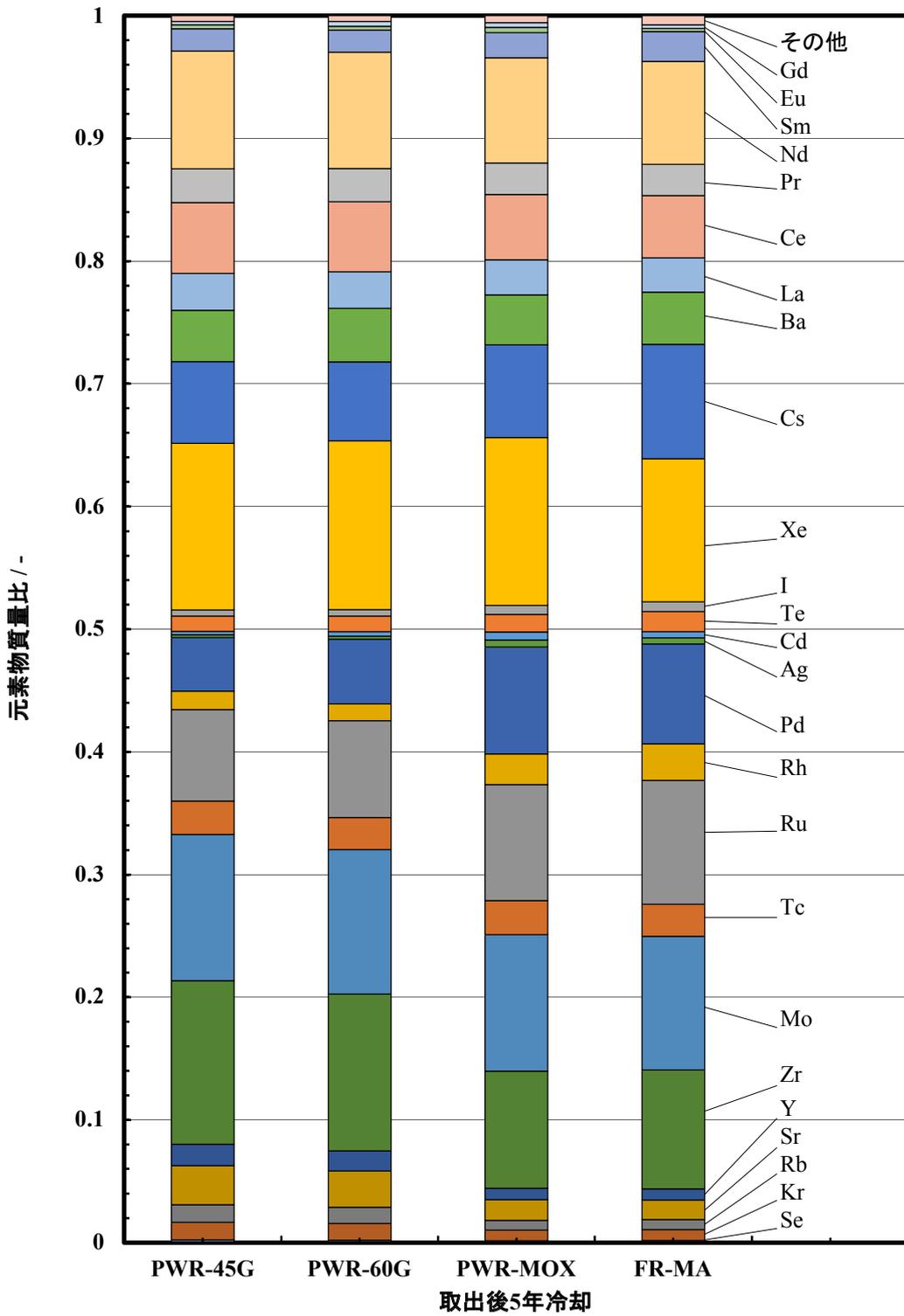


図2. 16-6 核分裂生成物の物質質量比 (使用済燃料 1 tHMあたり)

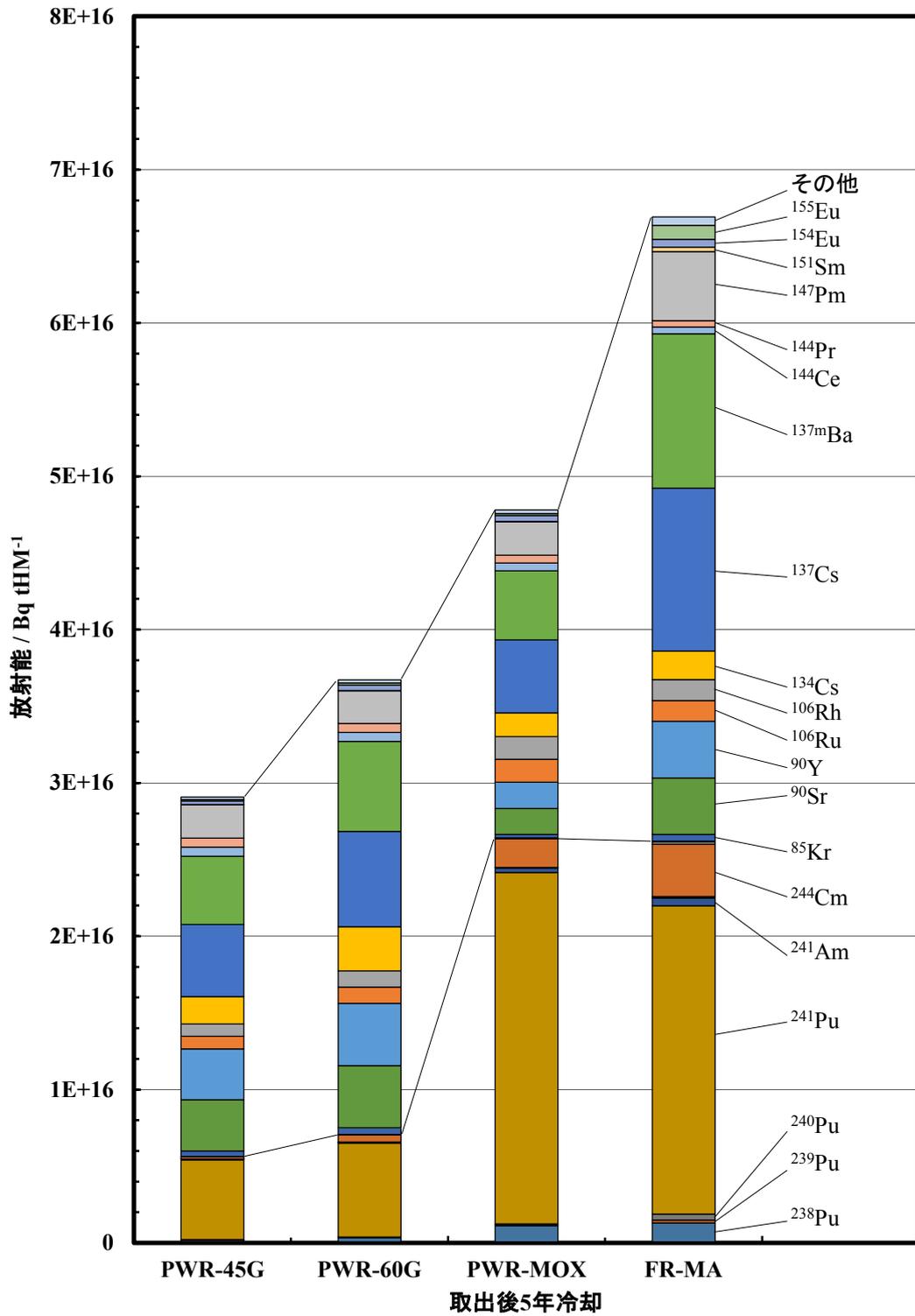


図2. 16-7 アクチノイド及び核分裂生成物の放射能組成 (使用済燃料 1 tHMあたり)

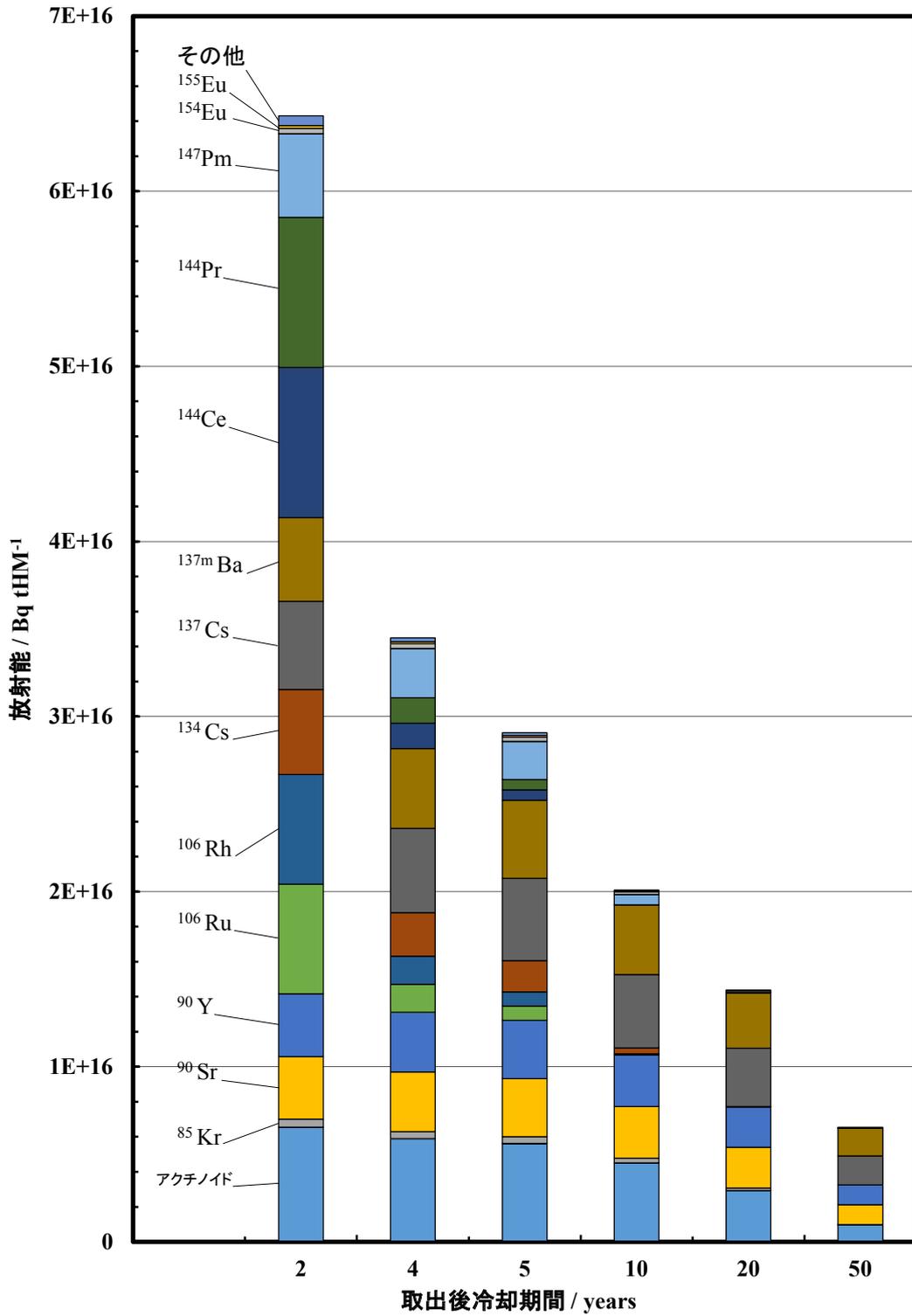


図2. 16-8 アクチノイド及び核分裂生成物の放射能組成とその減衰 (PWR-45Gの場合, 使用済燃料 1 tHMあたり)

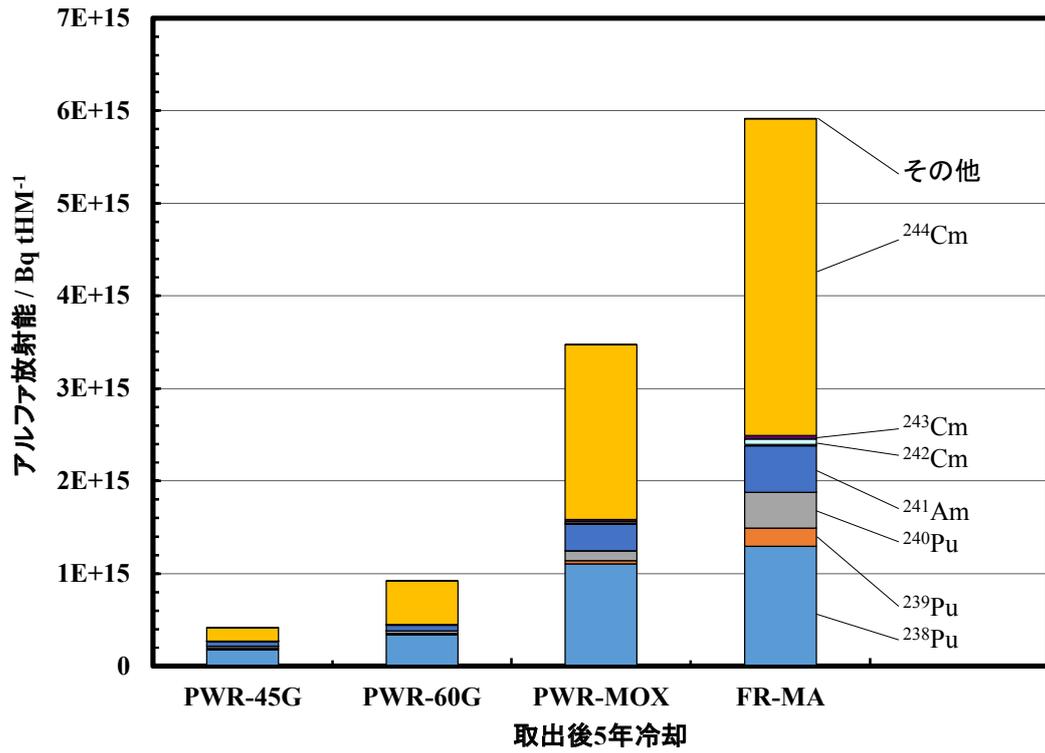


図2. 16-9 使用済燃料のアルファ放射能組成 (使用済燃料 1 tHMあたり)

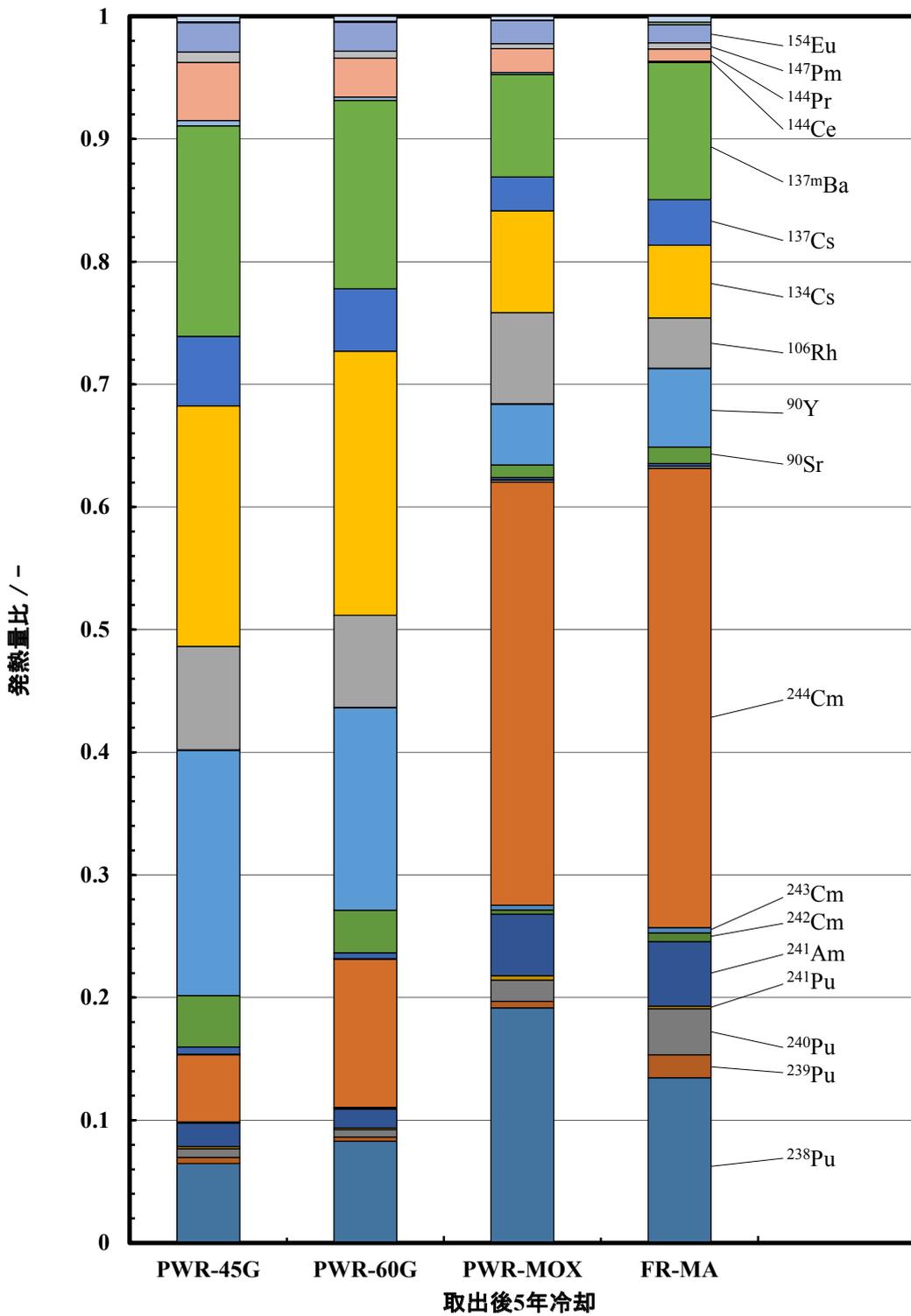


図2. 16-10 使用済燃料の発熱量組成

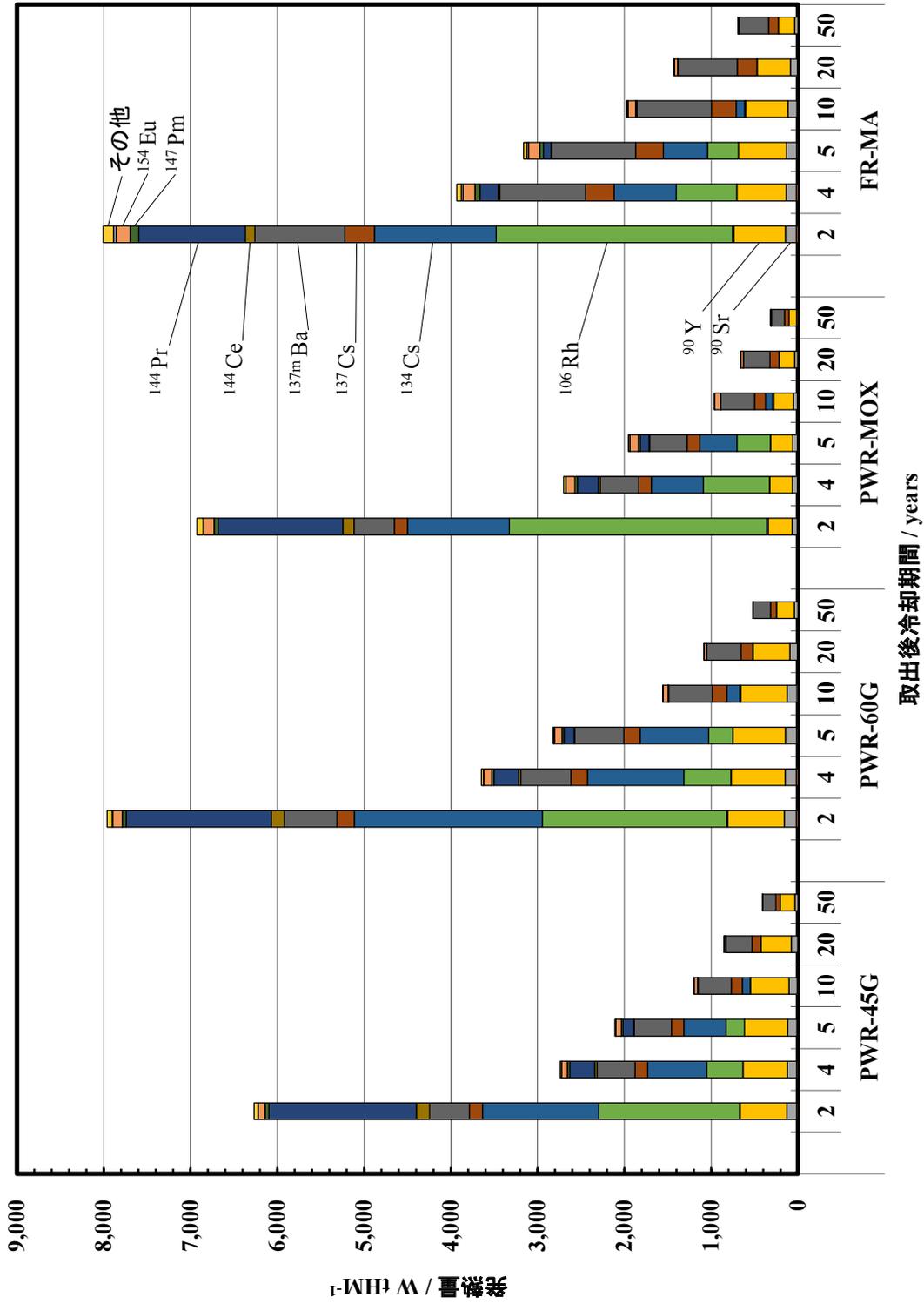


図2. 16-1-1 核分裂生成物の発熱量組成とその減衰 (使用済燃料 1 tHMあたり)

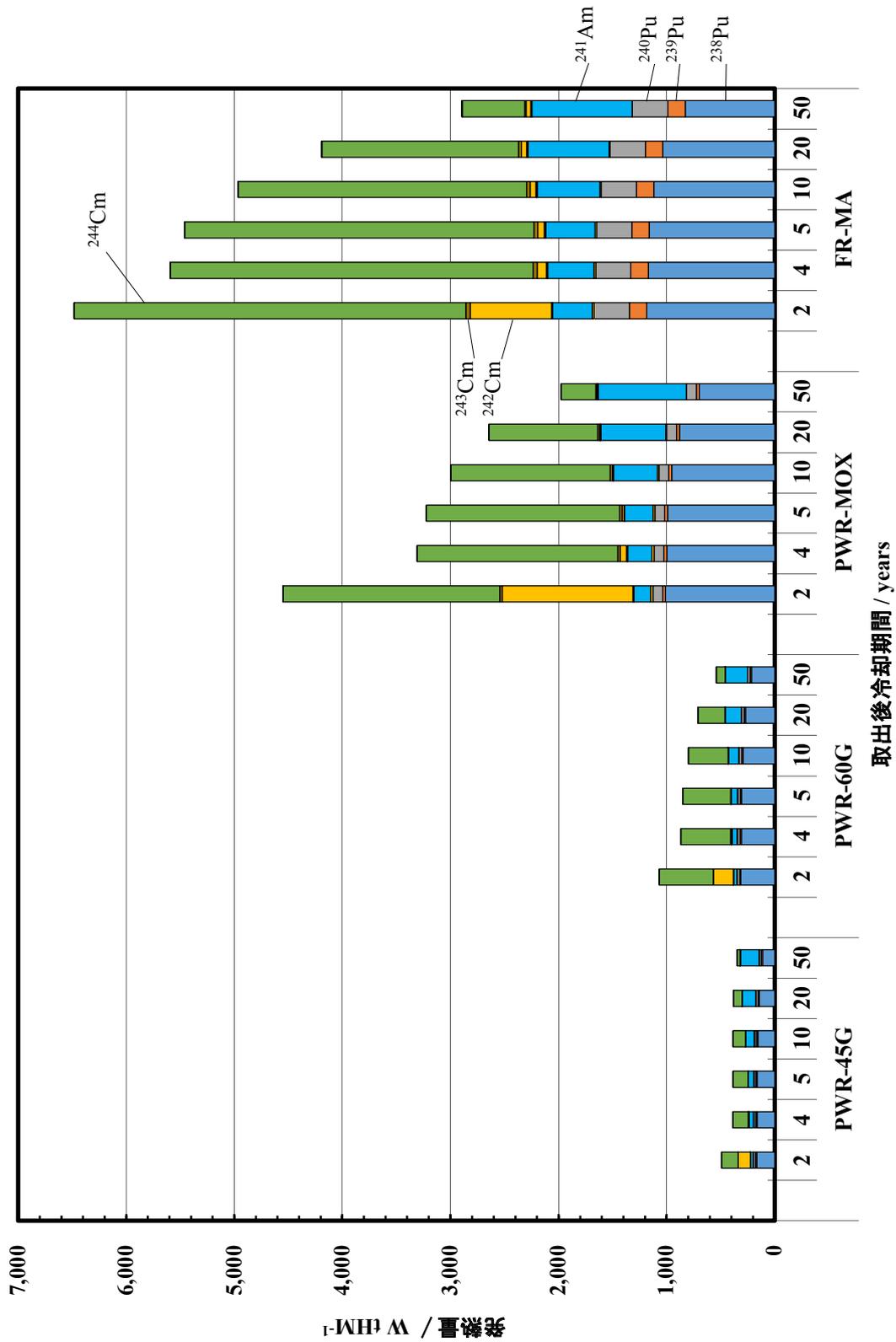


図2. 16-12 アクチノイドの発熱量組成とその減衰 (使用済燃料 1 tHMあたり)

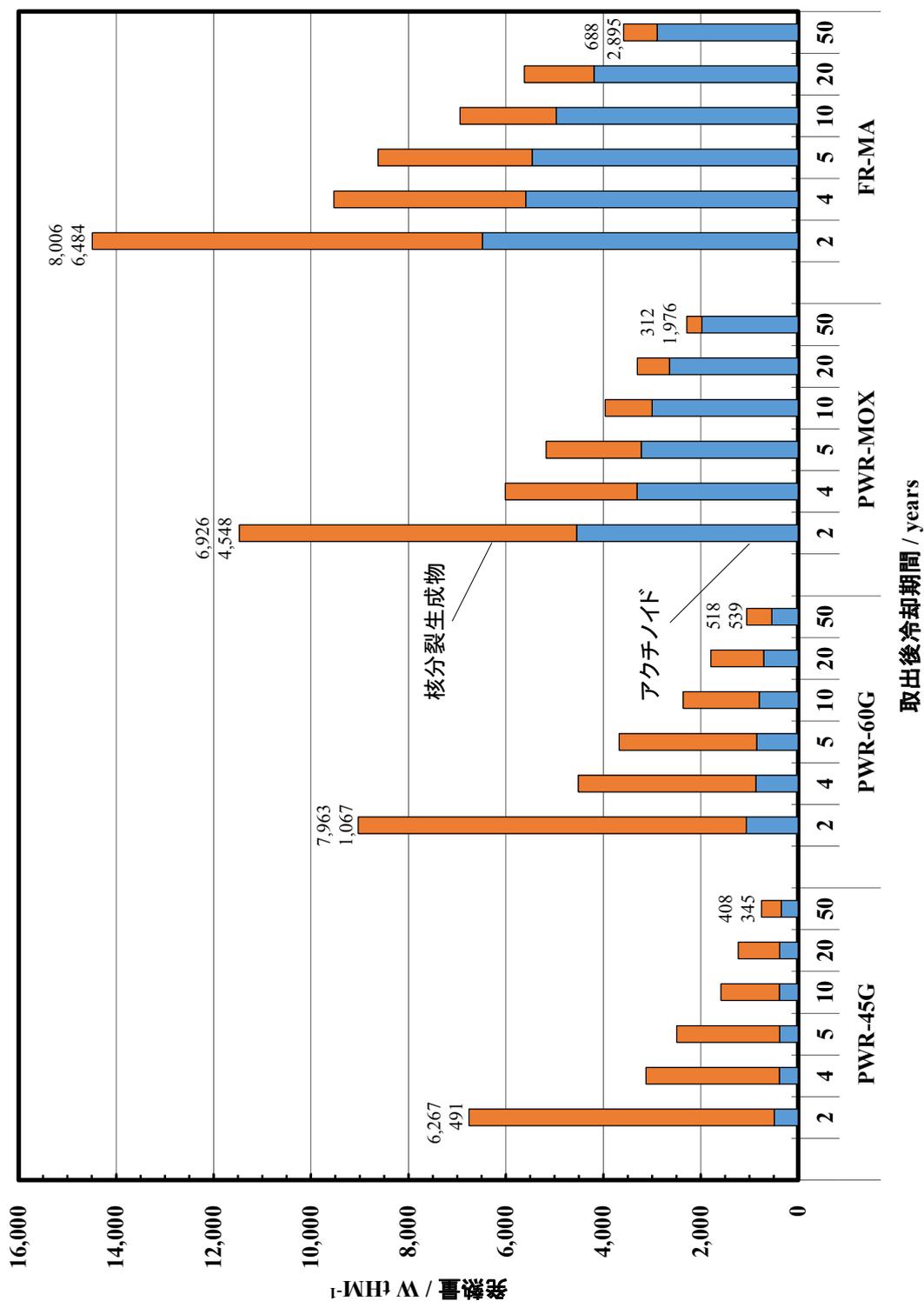


図2. 16-13 アクチノイド及び核分裂生成物の発熱量とその減衰（使用済燃料 1 tHMあたり）

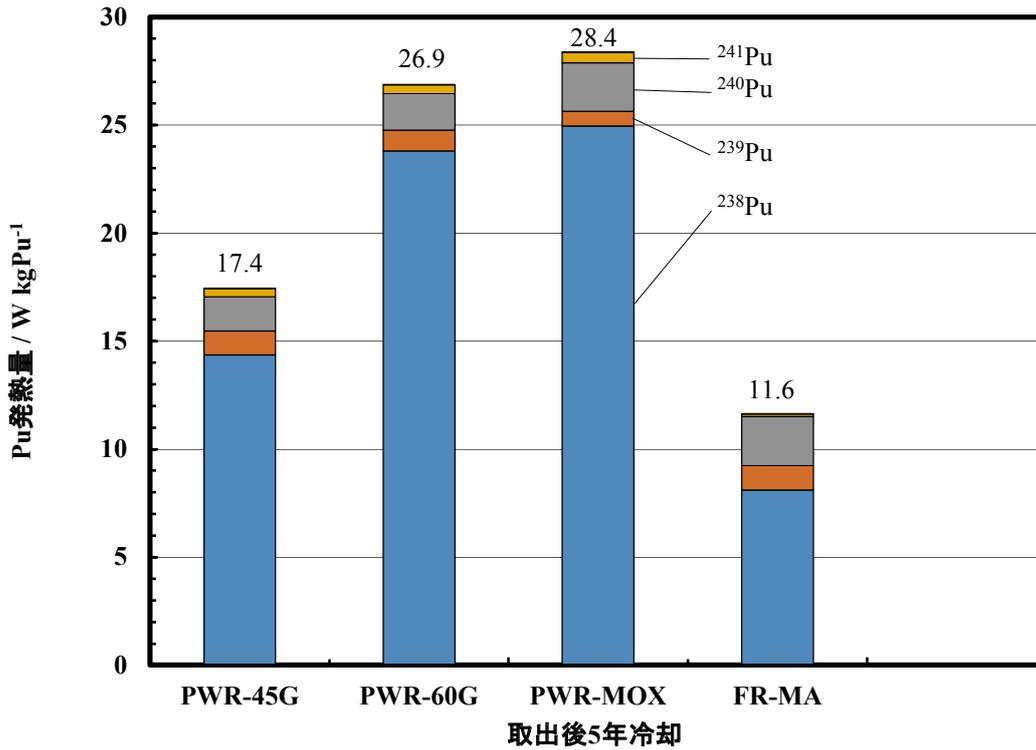


図2. 16-14 プルトニウムの発熱量組成 (Pu 1 kgあたり)

(2. 16節の参考文献)

- 1) 日本原子力研究開発機構 核データ評価研究グループ, 核データの表, 2012, http://www.ndc.jaea.go.jp/NuC/index_J.html.
- 2) Katakura, J., JENDL FP Decay Data File 2011 and Fission Yields Data File 2011, JAEA-Data/Code 2011-025, 2011.
- 3) Firestone, R. B., Table of Isotopes CD-ROM, Eighth Edition: 1999 Update, S.Y. Frank Chu (CD-ROM Ed.), Baglin, C. M. (Ed.), Lawrence Berkeley National Laboratory, Univ. of California, <http://www.wiley-vch.de/books/info/0-471-35633-6/toi99/toi99cd.pdf>.
- 4) Namekawa, M., Fukahori, T. (Eds.), Tables of Nuclear Data (JENDL/TND-2012), JAEA-Data/Code 2012-014, 2012.
- 5) 日本原燃 (株), 再処理事業所 再処理事業指定申請書, 1989.
- 6) 日本原燃 (株) 他, 再処理施設における放射性核種の挙動, JNFS-R-91-001 改1, 1996.
- 7) 日本原燃 (株), 三菱重工業 (株), 核分裂により生成する短半減期の放射性物質の評価について, JNFS-R-91-003 改1, J/M-1003 改1, 1996.
- 8) Croff, A. G., ORIGEN2: A Versatile Computer Code for Calculating the Nuclide Compositions and Characteristics of Nuclear Materials, Nucl. Technol., 62, 1983, pp. 335 - 352.
- 9) Croff, A. G., A User's Manual for the ORIGEN2 Computer Code, ORNL-TM-7175, 1980.
- 10) Croff, A. G., ORIGEN2 - A Revised and Updated Version of the Oak Ridge Isotope Generation and Depletion Code, ORNL-5621, 1980.
- 11) 須山賢也, 片倉純一, 大川内靖 他, JENDL-3.2に基づくORIGEN2用ライブラリ :

- ORLIBJ32, JAERI-Data/Code 99-003, 2000.
- 12) 須山賢也, 尾上昌晃, 松本英樹 他, JENDL-3.2に基づく軽水炉MOX燃料用ORIGEN2ライブラリ, JAERI-Data/Code 2000-036, 2000.
 - 13) 中原嘉則, 須山賢也, 須崎武則, 軽水炉使用済燃料の燃焼度クレジットに関する技術開発, JAERI-Tech 2000-071, 2000.
 - 14) 須山賢也, 村崎穰, 望月弘樹 他, ORIGEN2によるPWR燃料燃焼計算結果に適用する核種組成補正因子の導出, JAERI-Tech 2001-074, 2001.
 - 15) Katakura, J., Yanagisawa, H., Photon and Decay Data Libraries for ORIGEN2 Code Based on JENDL FP Decay Data File 2000, JAERI-Data/Code 2002-021, 2002.
 - 16) 野村靖, 望月弘樹, ORIGEN2.1によるBWR燃料燃焼計算結果に適用する核種組成補正因子の導出, JAERI-Tech 2002-068, 2002.
 - 17) Shibata, K., Kawano, T., Nakagawa, T., et al., Japanese Evaluated Nuclear Data Library Version 3 Revision-3: JENDL-3.3, J. Nucl. Sci. Technol., 39, 2002, pp. 1125 - 1136.
 - 18) 片倉純一, 片岡理治, 須山賢也 他, JENDL-3.3に基づくORIGEN2用断面積ライブラリセット : ORLIBJ33, JAERI-Data/Code 2004-015, 2004.
 - 19) 奥村啓介, 大木繁夫, 山本宗也 他, JENDLによる核種生成量予測精度の検討, JAERI-Research 2004-025, 2005.
 - 20) 奥村啓介, 杉野和輝, 小嶋健介, 神智之, 岡本力, 片倉純一, JENDL-4.0に基づくORIGEN2用断面積ライブラリセット : ORLIBJ40, JAEA-Data/Code 2012-032, 2013.
 - 21) 高度情報科学技術研究機構 (RIST) 原子力コードセンター, <http://www.rist.or.jp/>.
 - 22) 次世代原子力システム研究開発部門 他, 高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究 フェーズ II 技術検討書 (1) 原子炉プラントシステム, JAEA-Research 2006-042, 2006.
 - 23) 次世代原子力システム研究開発部門, 高速増殖炉サイクルの実用化戦略調査研究 フェーズ II 技術検討書 (2) 燃料サイクルシステム, JAEA-Research 2006-043, 2006.

2. 17 製品の組成

アメリカHanford再処理プラントでの製品組成の例が次のように示されている¹⁾。ここで "*"を付したものは、仕様値である。

(ウラン溶液の組成)¹⁾

ウラン濃縮工程出口の濃縮ウラン溶液の組成。ppb, ppmはUに対する値。

U	: 2.0 ~ 2.2 mol L ⁻¹	
U-235	: ≤ 1.0 wt%	
硝酸	: ≤ 0.2 mol L ⁻¹	
有機物	: 検出限界未満 *	
Pu	: 10 ppb	
Th	: 750 ppm	
Zr-Nb-95	: ≤ 0.82 MBq kgU ⁻¹	(10 μCi lb-U ⁻¹) *
Ru-103 及び Ru-Rh-106	: ≤ 1.6 MBq kgU ⁻¹	(20 μCi lb-U ⁻¹) *
その他 (Tc-99除く)	: ≤ 1.6 MBq kgU ⁻¹	(20 μCi lb-U ⁻¹) *
Fe	: ≤ 40 ppm *	
Cr	: ≤ 16 ppm *	
Ni	: ≤ 12 ppm *	
Na	: ≤ 20 ppm *	

(ネプツニウム溶液の組成)¹⁾

Np	: 約40 gNp L ⁻¹ , NpはV価で安定	
硝酸	: > 0.3 mol L ⁻¹	
Pu	: ≤ 1.0 wt% of Np *	
U	: ≤ 1.0 wt% of Np *	
Th	: ≤ 3.0 wt% of Np *	
Th-234	: < 9.25 × 10 ⁵ Bq gNp ⁻¹	(25 μ Ci gNp ⁻¹) *
Zr-Nb-95とRu合計	: < 9.25 × 10 ⁵ Bq gNp ⁻¹	(25 μ Ci gNp ⁻¹) *

(プルトニウム溶液の組成) ¹⁾

シュウ酸沈殿工程に送られる Pu 溶液の組成。ppm は Pu に対する値。主な元素のみ紹介する。

	仕様 / ppm	実績 / ppm
Pu	: 100 ~ 450 g L ⁻¹ *	約 350 gPu L ⁻¹
硝酸	: 2.0 ~ 12.0 mol L ⁻¹ *	約 7 mol L ⁻¹
有機物	: 検出限界未満*	—
U	: ≤2,000 ppm *	0.3 ~ 4,200 ppm
Np	: ≤1,000 ppm *	—
Li, Mg, Na, Ca, K の合計	: 12,000 ppm *	—
Al	: 2,000 (平均 1,500) ppm *	2 ~ 3,000 ppm
P	: 400 ppm *	20 ~ 900 ppm
Cr	: 2,000 ppm *	8 ~ 250 ppm
Mn	: 200 ppm *	< 1 ~ 10 ppm
Fe	: 5,000 ppm *	10 ~ 1,085 ppm
Ni	: 1,000 ppm *	< 1 ~ 165 ppm

また Benedict ら ²⁾ は、アメリカの Barnwell 再処理プラントの製品仕様を次のように紹介している。

(ウラン溶液の組成) ²⁾

- β γ 放射能 : Ru-Rh の放射能が全体の 75% 以上の場合、天然ウランの放射能 ^{a)} の 2 倍未満すなわち全 β γ 放射能 : < 5.04×10¹⁰ Bq gU⁻¹ (1.36 μCi gU⁻¹) *
- : Ru-Rh の放射能が全体の 75% 未満の場合、天然ウランの放射能 ^{a)} の 1 倍未満すなわち全 β γ 放射能 : < 2.52×10¹⁰ Bq gU⁻¹ (0.68 μCi gU⁻¹) *
- TRU-α 放射能 : < 25 Bq gU⁻¹ (1500 dpm gU⁻¹, Pu 10 ppb に相当) *

^{a)} 壊変系列の娘核種を含めない放射能値

(プルトニウム溶液の組成) ²⁾

U	: < 100 ppm	
全 γ	: < 1.48×10 ⁶ Bq gPu ⁻¹	(40 μCi gPu ⁻¹)
Zr-Nb	: < 1.85×10 ¹¹ Bq gPu ⁻¹	(5 μCi gPu ⁻¹)

アメリカでは 1970 年代以降、各種性状の核燃料物質に関して規格が整備されてきた。ウラン、プルトニウムの粉末、溶液等に関する ASTM (The American Society for Testing and Materials) による規格を表 2. 17-1 にまとめて示す。

表 2. 17-1 (1) ASTM規格による各種の製品仕様^a

規格	ASTM C753-04 (2009) ³⁾	ASTM C757-06 (2006) ⁴⁾	ASTM C788-03 (2009) ⁵⁾	ASTM C788-03 (2009) ⁵⁾
対象	UO ₂ 粉末 (U-235 濃縮度は任意)	PuO ₂ 粉末 ^b	硝酸ウラニル溶液, 結晶 (濃縮のためフ ッ化物に転換される もの, U-235 ≤ 5 wt%)	硝酸ウラニル溶液, 結晶 (成形加工のた め酸化物に転換され るもの, U-235 ≤ 5 wt%)
元素, 核種	濃度上限値 / μg gU ⁻¹	濃度上限値 / μg gPu ⁻¹	濃度上限値 / μg gU ⁻¹	濃度上限値 / μg gU ⁻¹
H ₂ O	粉末重量に対し 0.40 wt%	— ^c	—	—
Li	—	—	— ⁺	—
B	—	3	1	—
C	100 ⁺	200	—	—
N	200 ⁺	200	—	—
F	100 ⁺	200	25	—
Cl	100 ⁺	300	100	Cl+F : 350 ⁺
Na	—	—	— ⁺	—
Al	250 ⁺	—	— ⁺	150 ⁺
Si	300 ⁺	—	100	200 ⁺
P	250 ⁺	—	50	200 ⁺
S	—	—	400	—
K	—	—	— ⁺	—
Ca+Mg	200 ⁺	—	— ⁺	150 ⁺
Ti	250 ⁺	—	1	200 ⁺
V	250 ⁺	—	1.4	200 ⁺
Cr	200 ⁺	200	10	150 ⁺
Mn	250 ⁺	—	— ⁺	200 ⁺
Fe	250 ⁺	300	— ⁺	200 ⁺
Co	100 ⁺	—	—	80 ⁺
Ni	200 ⁺	100	— ⁺	150 ⁺
Cu	250 ⁺	—	— ⁺	200 ⁺
Zn	250 ⁺	—	— ⁺	200 ⁺
As	—	—	3	—
Br	—	—	5	—

- a : これらの他に六フッ化ウラン、濃縮六フッ化ウラン、各種の核燃料粉末、焼結ペレットの製品の規格がある。ここに挙げた項目以外にも要求仕様があり、分析方法についても定められている。未照射ウランに対してTc-99, U-232, U-236濃度の仕様が設定されたのは、同一装置で回収ウランと未照射ウランを処理することで、未照射ウランがこれら核種によって汚染する可能性を考慮したためである。詳細はASTM規格を確認いただきたい。
- b : PuO₂粉末で、シュウ酸沈殿法及び500 °C以上のカ焼により製造したものを対象とする。分析サンプル採取日にPu含有割合 86.0 wt%以上、かつ950 °C, 4 時間加熱後に同 87.5 wt%以上のPu。
- c : '—' は値が与えられていないことを示す。

表 2. 17-1 (2) ASTM規格による各種の製品仕様

規格	ASTM C753-04 (2009) ³⁾	ASTM C757-06 (2006) ⁴⁾	ASTM C788-03 (2009) ⁵⁾	ASTM C788-03 (2009) ⁵⁾
対象	UO ₂ 粉末 (U-235 濃縮度は任意)	PuO ₂ 粉末 ^b	硝酸ウラニル溶液、 結晶 (濃縮のためフ ッ化物に転換される もの, U-235 ≤ 5 wt%)	硝酸ウラニル溶液、 結晶 (成形加工のた め酸化物に転換され るもの、 U-235 ≤ 5 wt%)
元素、 核種	濃度上限値 / μg gU ⁻¹	濃度上限値 / μg gPu ⁻¹	濃度上限値 / μg gU ⁻¹	濃度上限値 / μg gU ⁻¹
Sr	—	—	—+	—
Zr	—	—	—+	—
Nb	—	—	1	—
Mo	250 ⁺	—	1.4	200 ⁺
Ru	—	—	1	—
Ag	—	—	—+	—
Cd	—	3	—+	—
Sn	250 ⁺	—	—+	200 ⁺
Sb	—	—	1	—
Ba	—	—	—+	—
Gd	—	3	—	—
Ta	250 ⁺	—	1	200 ⁺
W	250 ⁺	—	1.4	200 ⁺
Pb	250 ⁺	—	—+	200 ⁺
Bi	—	—	—+	—
Th	10 ⁺	200	—+	10 ⁺
不純物 総量	1500 (+ の合計)	Am以外の非揮発 性酸化物 6000	500 (+ の合計) ^f	1500 (+ の合計)
全EBC ^d	4.0	20.0 ^e	—	4.0

d: Total equivalent boron content, ボロン当量。不純物の総中性子吸収量の指標で、含有量と熱中性子吸収断面積の関数。燃料中に B, Cd, Dy, Eu, Sm, Gd が含まれるとき大となる。ASTM C1233⁸⁾ に定義を規定。

e: 軽水炉燃料用のPuO₂粉末に適用される。高速炉用Puは適用外。

f: そのフッ化物が、後続の濃縮工程において揮発性に乏しいと判断される元素について総量が定められている。

表 2. 17-1 (3) ASTM規格による各種の製品仕様

規格	ASTM C753-04 (2009) ³⁾	ASTM C757-06 (2006) ⁴⁾	ASTM C788-03 (2009) ⁵⁾	ASTM C788-03 (2009) ⁵⁾
対象	UO ₂ 粉末 (U-235濃縮度は任意)	PuO ₂ 粉末 ^b	硝酸ウラニル溶液, 結晶 (濃縮のためフッ化物に転換されるもの, U-235 ≤ 5 wt%)	硝酸ウラニル溶液, 結晶 (成形加工のため酸化物に転換されるもの, U-235 ≤ 5 wt%)
元素, 核種	濃度上限値 / μg gU ⁻¹	濃度上限値 / μg gPu ⁻¹	濃度上限値 / μg gU ⁻¹	濃度上限値 / μg gU ⁻¹
FP-γ放射能	—	< 10 ⁵ MeV-Bq gPu ⁻¹	回収Uの場合 ^g ≤ 3×10 ⁵ MeV-Bq kgU ⁻¹	同左
Tc-99	(ASTM C996適用) ⁶⁾ 濃縮度nat. ~5%の場合 ・未照射U : 0.01 ・回収U : 5	—	(ASTM C787適用) ⁷⁾ ・未照射U : 0.001 ・回収U ^{g)} : 0.500	同左
U-232	(ASTM C996適用) ⁶⁾ 濃縮度nat. ~5%の場合 ・未照射U : 0.0001 ・回収U : 0.050	—	(ASTM C787適用) ⁷⁾ ・未照射U : 0.00001 ・回収U ^{g)} : 0.005	同左
U-234	(ASTM C996適用) ⁶⁾ 濃縮度nat. ~5%の場合 ・未照射U : 11.0×10 ³ μg g ²³⁵ U ⁻¹ ・回収U : 2000 μg gU ⁻¹	—	(ASTM C787適用) ⁷⁾ ・未照射U : 62 ・回収U ^{g)} : 480.0	同左
U-236	(ASTM C996適用) ⁶⁾ 濃縮度nat. ~5%の場合 ・未照射U : 250 ・回収U : —	—	(ASTM C787適用) ⁷⁾ ・未照射U : 20 ・回収U ^{g)} : 8400.0	同左
α放射能	—	—	・回収Uの場合 ^g TRU-α : 250 Bq gU ⁻¹ Np-α : 125 Bq gU ⁻¹	(ASTM C996適用) ⁶⁾ ・回収Uの場合 ^g Np, Pu-α : < 3300 Bq kgU ⁻¹
有機物	—	—	0.5 vol %以下 (溶液の場合)	同左
物理性状	粒径, バルク密度, 焼結性	粒径, 比表面積	—	—

g : 回収Uは、軽水炉燃料再処理 (燃焼度 50 GWd tU⁻¹まで, 冷却10年) から回収したUを想定。Leyser⁹⁾はTc, Pu, Npの制限値の理由として、それらフッ化物がUF₆と類似した揮発特性があること、特にPu, Npのフッ化物が濃縮器内で付着、滞留し運転に影響することを理由に挙げている。

この他、5章においてイギリス THORP 再処理施設、フランス La Hague 再処理施設での溶媒抽出工程の分離性能について設計値、仕様値を紹介した。併せて確認頂きたい。

(2. 17節の参考文献)

- 1) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., (Ed.), Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, 1.0 Introduction, pp. 1-1 - 1-16, 7.0 Uranium and Plutonium Solutions Concentration Technology, pp. 7-1 - 7-21.

- 2) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 10 Fuel Reprocessing, 4.14 Barnwell Nuclear Fuel Plant, pp. 491 - 501, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 日刊工業新聞社, 1983, 第10章 燃料再処理, 4.14 Barnwell再処理工場, pp. 59 - 71.
- 3) ASTM International, Standard Specification for Nuclear-grade Sinterable Uranium Dioxide Powder, ASTM C753-04, Approved in 2009 (Originally Approved in 1973).
- 4) ASTM International, Standard Specification for Nuclear-grade Plutonium Dioxide Powder - Sinterable, ASTM C757-06, Approved in 2006 (Originally Approved in 1974).
- 5) ASTM International, Standard Specification for Nuclear-grade Uranyl Nitrate Solution or Crystals, ASTM C788-03, Approved in 2009 (Originally Approved in 1976).
- 6) ASTM International, Standard Specification for Uranium Hexafluoride Enriched to Less Than 5% ²³⁵U, ASTM C996-04, Approved in 2004 (Originally Approved in 1983).
- 7) ASTM International, Standard Specification for Uranium Hexafluoride for Enrichment, ASTM C787-06, Approved in 2006 (Originally Approved in 1976).
- 8) ASTM International, Standard Practice for Determining Equivalent Boron Contents of Nuclear Materials, ASTM C1233-09, Approved in 2009 (Originally Approved in 1993).
- 9) Leyser, E., Problems due to Impurities in Uranium Recovered from the Reprocessing of Used LWR Fuel, from the Point of View of Recycling, Advances in Uranium Refining and Conversion, Proc. of a Technical Committee Meeting on Advances in Uranium Refining and Conversion, Vienna, 1986, IAEA-TECDOC-420, 1987, pp. 255 - 266.

3 前処理工程

3. 1 前処理工程の概要

再処理プロセスにおいて、使用済燃料の剪断解体から溶解さらに溶液の計量調整までを前処理工程という。この工程では高放射線下の機械的操作が多く、機器の信頼性の他、遠隔保守技術が重要である。また現在の商用再処理施設では、使用済燃料の剪断－溶解（浸出）（チョップ・アンド・リーチ）法が採用されており、前処理工程において使用済燃料中の揮発性核種のほとんどが気相へ放出されるため、それらを環境へ移行させないオフガス処理技術も重要である。前処理工程の概要を図3. 1-1に示す。

溶解工程で発生する主な気体物質には、硝酸による燃料の溶解反応で生じるNO_xガス、及び使用済燃料内に含まれるFPガスがある。NO_xガスはオフガス処理系に導かれ、洗浄吸収された後、溶解用の硝酸として再利用される。FPガスは、希ガス類、ヨウ素等がある。希ガス類（主にキセノン、クリプトン）は溶解開始とともにオフガスへ移行し溶解槽よりオフガス処理系に導かれる。ヨウ素は溶解時に全量が直ちにオフガス処理系に移行するわけではなく、溶解液中にいくらか溶存している。溶液から気相へのヨウ素追出し操作を行うことでオフガスへの移行を促進させ、オフガス処理系に設置されるアルカリ洗浄塔やヨウ素吸着フィルタで捕集される。オフガス処理については、4章で述べる。

溶解工程で発生する固体物質として燃料被覆材や支持構造物等でハル等として回収されるものの他、使用済燃料に含まれていた物質で通常の硝酸による溶解操作では溶けない残渣（不溶解残渣、不溶性残渣）や、溶解条件、溶液条件に依存して溶液中に生成する沈殿がある。ハル等は溶解液と分離され洗浄される。不溶解残渣や沈殿は、清澄工程においてフィルタ、遠心清澄機等を用いて溶解液と分離される。不溶解残渣については3. 5節で、ハルについては3. 6節で詳述する。

東海再処理施設や各国の多くの溶解工程では、回分式溶解槽（図3. 1-2）^{1,2)}を採用している。燃料集合体を剪断して剪断片を溶解槽へ装荷し、必要量の硝酸を投入して昇温することで燃料を溶解する。またフランスのLa Hague再処理工場（UP-3）では、特徴的な形状の連続式溶解槽を採用しており^{3,4)}、六ヶ所再処理工場^{5,6)}においても同様の溶解槽（図3. 1-3）を用いている。連続溶解槽は容器本体とその内部の車輪状のホイールで構成され、ホイールが回転する。ホイールはいくつかのバケットから成り、バケット内に装荷された燃料剪断片は一定時間、高温の硝酸に浸され燃料が溶解する。剪断片の溶解槽への投入、硝酸の注入、溶解、溶解液の払出、被覆管の払出が連続的に行われる。

各国で商用再処理施設が運転されているが、溶解特性に関する公開されたプラントデータは少ない。燃料溶解に関する研究は、主に未照射UO₂燃料及び未照射MOX燃料を用いて溶解反応、溶解理論、溶解速度式等に関して行われてきた。本章では、3. 2節で軽水炉使用済燃料の前処理工程で発生するジルカロイ被覆管剪断片の発火特性について、3. 3節で揮発性核種の放出低減化技術として開発が行われたボロキシデーション法について、3. 4節で燃料の溶解速度について記述する。

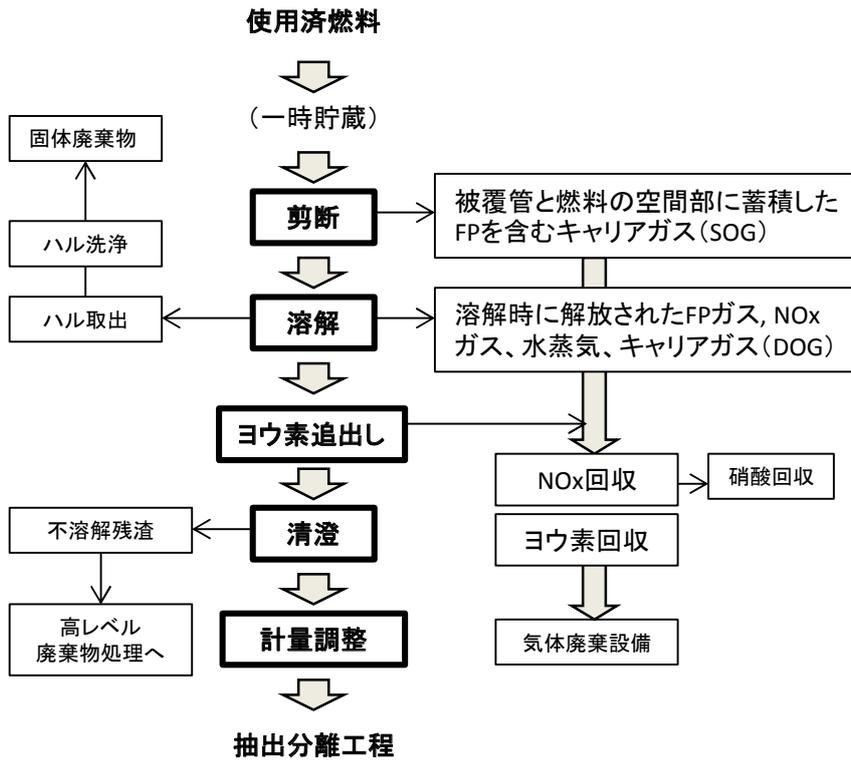


図3. 1-1 前処理工程の概要

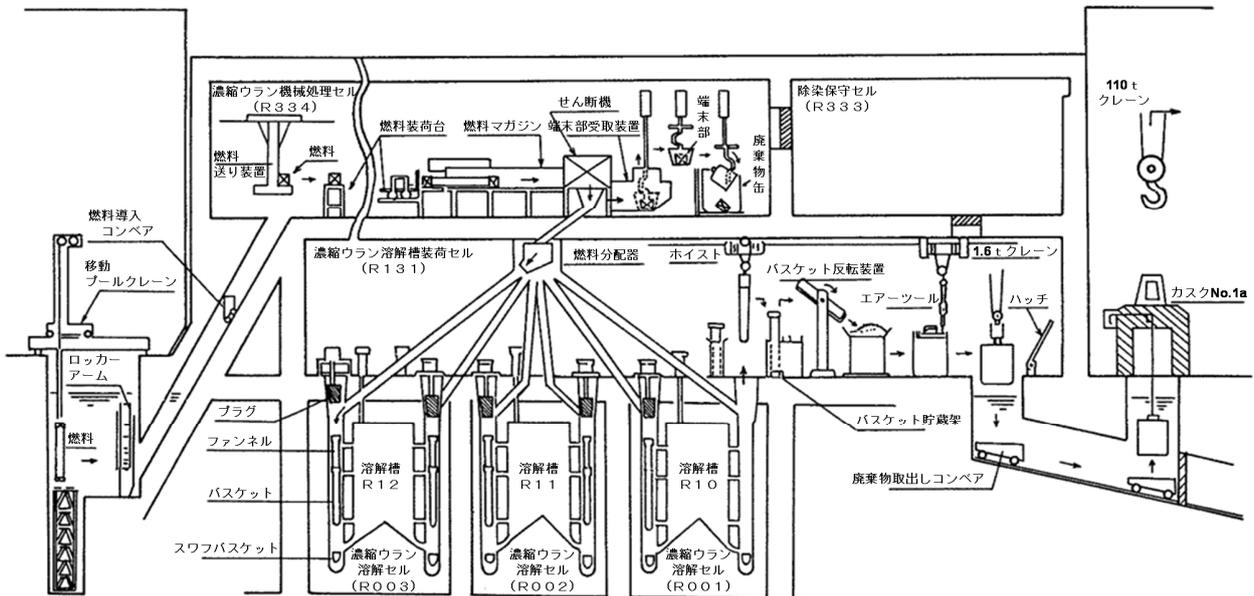


図3. 1-2 東海再処理施設の剪断・溶解工程の概要¹⁾ (動燃技報, 55, 1985, 一部修正)

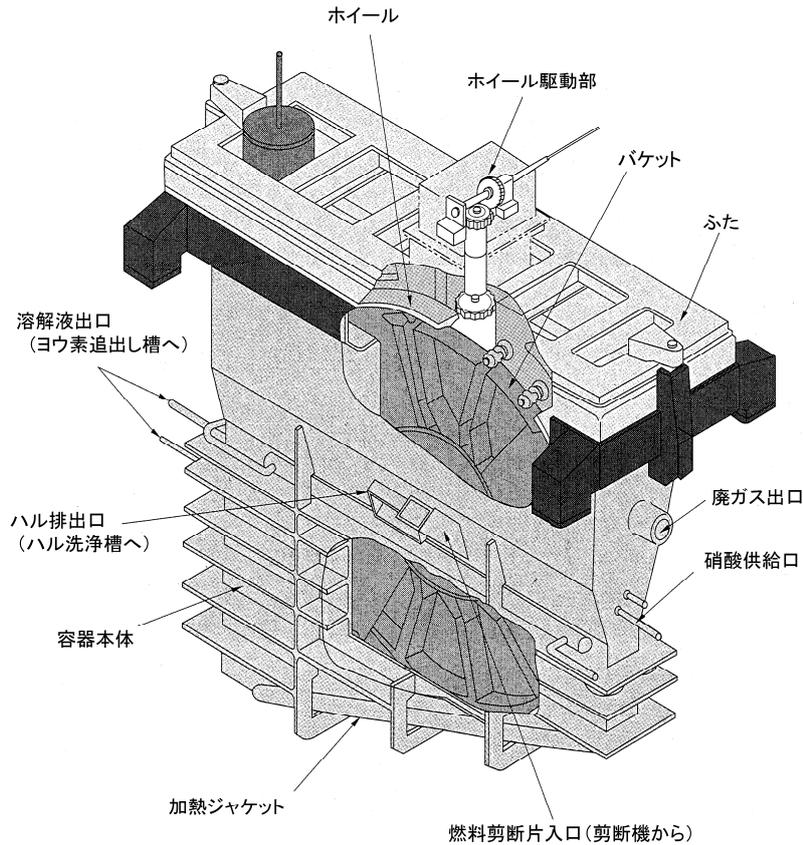


図3.1-3 六ヶ所再処理工場の連続溶解槽⁵⁾ (日本原燃(株), 六ヶ所再処理工場の概要, 2013)

(3.1節の参考文献)

- 1) 東海事業所再処理工場処理部前処理課, 再処理工程の運転 2. せん断処理, 動燃技報, 55, 1985, pp. 13 - 16.
- 2) 権田浩三, 根本剛, 岩上透, PuO₂・UO₂ 混合酸化物燃料の溶解性の調査, PNC TN842 82-01, 1982.
- 3) Bernard, C., Moulin, J. P., Ledermann, P., Pradel, P., Viala, M., Advanced PUREX Process for the New French Reprocessing Plants, Proc. Int. Conf. and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems - Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options (GLOBAL'93), Seattle, 1993, pp. 57 - 62.
- 4) Poncelet, F. J., Hugelmann, D., Saudray, D., Mukohara, S., Cho, A., Head-end Process Technology for the New Reprocessing Plants in France and Japan, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91), Sendai, 1991, pp. 95 - 99.
- 5) 日本原燃(株), 六ヶ所再処理工場の概要, 2013 (パンフレット).
- 6) 日本原燃(株), 再処理事業所 再処理事業指定申請書 添付書類六, 1989.

3. 2 燃料剪断時のジルカロイの発火特性

軽水炉燃料の被覆管材料として広く用いられているジルカロイ (zircaloy) は、その重量の 98 % 以上がジルコニウムであり、スズ、鉄、クロム等を含む合金である。水素との反応性に富み、また酸素との反応において、とりわけ微粉末となった時に発火性を示す。イギリスの Windscale 施設では 1973 年にジルカロイ微粉の発火事故が発生した。ジルカロイ微粉はウラン粉末等と共に剪断装置周辺に堆積する他、溶解槽や貯槽内で不溶解残渣と混合して乾燥又は湿潤状態で存在しうる。ジルカロイの発火性、発火燃焼による爆発性について BNFL の James ら、KWU の Wurtz ら、Alexander ら及び Gue らが報告している。

James ら¹⁾は、イギリス THORP 施設でのジルカロイの発火・爆発の可能性と爆発対策、例えば、爆発圧力を逃がす方法や発火の限界酸素濃度 (アルゴンや窒素中では 4 %) 等について定性的にまとめている。

Wurtz ら²⁾は、ジルカロイ-2 とジルカロイ-4 の未照射材及び照射材を用いた各種発火実験の結果についてまとめている。微粉の粒径が小さくなるほど発火点は低下する傾向となった。ホットプレート実験では粒径 100 μm 以下の堆積粒子の発火点は未照射材で 316 $^{\circ}\text{C}$ 、照射材で 231～260 $^{\circ}\text{C}$ となった。また電気炉を用いた実験では、体積/表面積比 0.1～1 cm の条件で照射済ジルカロイの発火点が 150～200 $^{\circ}\text{C}$ 、未照射材料 200～260 $^{\circ}\text{C}$ となり、ホットプレート試験同様に照射によって発火点が低下する傾向がみられた。ジルカロイの種類による顕著な差は見られなかった。照射の有無と発火点低下の関連については、照射欠陥の生成によるものでなく、材料が脆化して粒径分布が小さい方へ偏ったためとしている。不溶解残渣 (ドイツ WAK 再処理施設の残渣を使用) の共存実験では、昇温速度が小さい場合 (5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$) では残渣は不活性な希釈剤の効果が見られ、一方昇温速度が大きい場合 (30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$) は大きな発熱と同時に試料が飛散した。MoO₃ のような FP 酸化物とファインがテルミット型反応を起こしたとしている。粉塵試験では空気中濃度 4 g L^{-1} の条件で、未照射の試料で 0.62 MPa、照射済試料で 0.76 MPa の発火圧力が生じた。James らの剪断試験結果¹⁾から実施設では不活性な UO₂ 粉末が多量に共存すること、ジルカロイ粒径分布が mm のオーダーであり発火点がかかなり高くなると推定されることから実際に発火し難いとしている。また適切な設計対策によって発火が回避できると結論づけている。

Alexander ら³⁾は、剪断機的设计・開発の基礎データを得る実験を行い、発火状況を観察している。ジルカロイの剪断時には強い火花が発生する場合があるが、発火が進展し被覆全体に広がることはなく、発火時間は約 0.1 s であったと報告している。

六ヶ所再処理施設⁴⁾の剪断工程では、不活性雰囲気を維持することで発火を防止する設計となっている。

(3. 2 節の参考文献)

- 1) James, N. J., Rutherford, J., Sheppard, G. T., Zircaloy Hazards in Nuclear Fuel Reprocessing, Hazards in the Process Industries: Hazards IX, I. Chem. E. Symposium Series No.97 (Proc. Symposium on Hazards in the Process Industries: Hazards IX, Manchester, 1986), 1987, pp. 143 - 157.
- 2) Wurtz, R., Bereznai, T., Kroebel, R., Andriessen, H., Pyrophoric Properties of Zircaloy Particles

from Irradiated Fuel Element Claddings, Safety of the Nuclear Fuel Cycle, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1989, pp. 71 - 84.

- 3) Alexander, J. M., Shahin, M. M. A., Williams, J. A., Shearing of Simulated Bundles of Nuclear Fuel Pins, Nuclear Energy, 23, 1984, pp. 365 - 370.
- 4) 日本原燃（株）, 再処理事業所 再処理事業指定申請書 添付書類六, 1989.

3.3 ボロキシデーション

ボロキシデーション (voloxidation) 法は、剪断した使用済燃料を硝酸等へ溶解する前に高温加熱してウランを酸化させ粉末化することにより、燃料中に含まれるトリチウムやヨウ素などの揮発性核分裂生成物を気相へ追い出し、オフガス処理系において高濃度のトリチウム水等として捕集する工程である。特にトリチウムについて、溶解工程以降でのトリチウムの軽水素による希釈及び工程全体への拡散を防ぐことができるため、その他のトリチウム管理技術（液リサイクル法など）に比べて原理的に優れた技術である。

ボロキシデーション法のプロセスフローを図3.3-1に示す。ウランと反応させるプロセスガスには、酸素あるいは酸素と窒素の混合ガスを用い、反応温度は400～600℃が適当と考えられている。二酸化ウランの酸化反応は次式で進行する。この反応によって二酸化ウランペレットは粉末化し被覆材から分離される（平均粒径：4 μm）。

酸化反応¹⁾

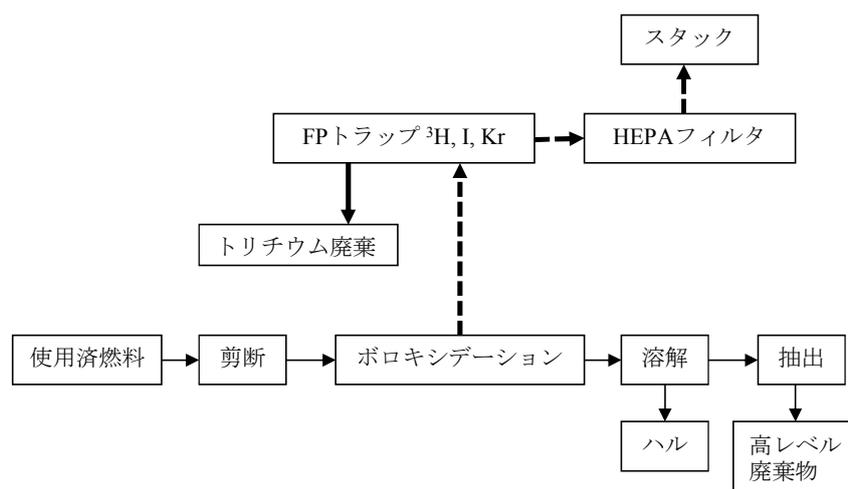
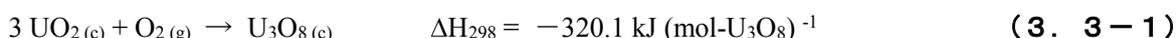


図3.3-1 軽水炉燃料のためのボロキシデーションプロセスの概要²⁾ (Uchiyama, G., et al., JAERI-M 91-199, 1991)

二酸化ウランの酸化反応は、 $\text{UO}_2 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_7$ （あるいは U_4O_9 ） $\rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ のような経路をたどり、特に結晶構造の変化が大きい $\text{U}_3\text{O}_7 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8$ の際に、トリチウム等揮発性核種の放出が起これらと考えられている。反応速度は、反応ガスの酸素濃度、反応温度などに依存するが、反応速度をある程度抑制する条件で操作を行った方が反応物の発熱や焼結を防止する効果がある。

内山らは、ロータリーキルン型の横型反応器を用いて模擬使用済燃料を酸化処理したときの酸化速度と温度との関係を得ている²⁾。図3.3-2に示す。

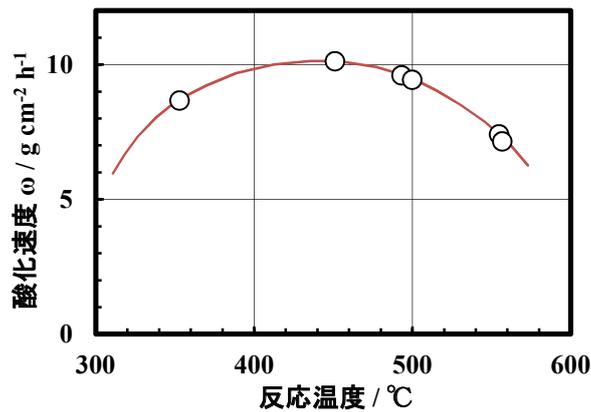


図3.3-2 被覆管付 UO₂ ペレット燃料の酸化挙動²⁾ (Uchiyama, G., et al., JAERI-M 91-199, 1991, ロータリーキルン型反応器, 模擬使用済燃料: 500 g, 供給ガス中の酸素濃度: 20%, ガス流速: 1.5 L min⁻¹, 回転速度: 2 rpm)

在来のボロキシデーション法が酸化工程のみのプロセスであるのに対し、酸化工程と還元工程を組み合わせた改良型ボロキシデーション法が内山らによって検討されている^{2,3)}。UO₂ から生成した U₃O₈ を再び UO₂ に還元することで更なる微粉化及び揮発性核種の回収率向上を目的としたものである。還元反応ガスとして水素あるいは窒素と水素の混合ガスを用いる。ウランの還元反応は次式で進行する。

還元反応¹⁾



ロータリーキルン型の横型反応器を用いて行った模擬使用済燃料 (UO₂ ペレット) の酸化工程及び続く還元工程において生成した酸化物燃料粉末の粒径分布²⁾ を図3.3-3に示す。

粉末化した酸化ウランは、切断された被覆材と共に溶解しハル (被覆管) と溶解液を分離する方法 (アメリカ, ORNL) と、直ちにウランを篩分して被覆材片と分離し酸化ウラン粉末のみを溶解する方法 (フランス) が検討されている。

内山らによるトリチウム除去試験結果の一部を図3.3-4に示す。酸素供給を約6時間行って窒素ガス供給に切替えた試験では、トリチウムの放出が酸素停止後2時間程度継続した。回収率は酸化反応時に約60%、最終的にはウランペレット内の99.9%超のトリチウムが除去され回収された。酸化後に還元を行った試験については、還元反応の時に回収されたトリチウムは、僅かであったと報告されている²⁾。

ORNL で実施された Goode らによるボロキシデーション試験⁴⁾ の結果を以下にまとめる。

ボロキシデーション法は当初、高速炉使用済燃料要素に付着するナトリウムの不活性化、揮発性放射性核種の除去を目的として開発された。ステンレスで被覆された UO_2 は高温の空気又は酸素によって酸化されるが、ジルカロイ被覆の燃料の場合、ジルコニウム火災の危険が伴うため反応性の低い N_2O_4 を酸化剤として用いることが提案されている⁵⁾。

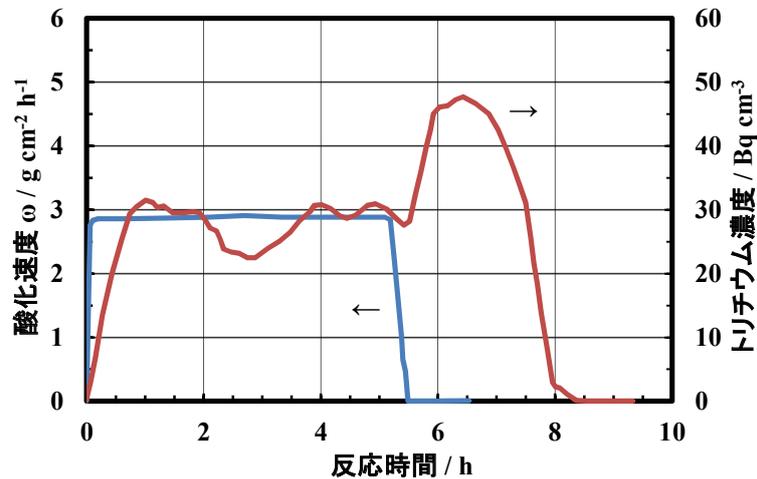


図3. 3-4 UO_2 酸化速度とオフガス中のトリチウム濃度変化²⁾ (Uchiyama, G., et al., JAERI-M 91-199, 1991, ロータリーキルン型反応器, 模擬使用済燃料: 500 g UO_2 , 供給ガス中の酸素濃度: 20%, ガス流速: 1.0 L min⁻¹, 温度: 480°C, 回転速度: 6 rpm, 点線: ウランの酸化速度, 実線: オフガス中のトリチウム濃度)

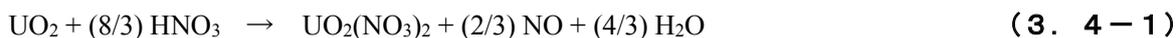
(3. 3節の参考文献)

- 1) 日本化学会編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993, 9 熱的性質, pp. II-197 - II-308.
- 2) Uchiyama, G., Kitamura, M., Yamazaki, K., Sugikawa, S., Maeda, M., Tsujino, T., Development of Voloxidation Process for Tritium Control in Reprocessing, JAERI-M 91-199, 1991.
- 3) 内山軍蔵, 鳥飼誠之, 北村正史, 山崎一伸, 杉川進, 前田充, 辻野毅, 改良ボロキシデーションプロセス実験装置の概要, JAERI-M 90-016, 1990.
- 4) Goode, J. H., Vaughen, V. C. A., Voloxidation Removal of Volatile Fission Product from Spent LMFBR fuels, 5. Voloxidation Tests with Irradiated Fuels, ORNL-TM-3723, 1993.
- 5) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 10 Fuel Reprocessing, 4.3 Decladding, pp. 470 - 476, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 日刊工業新聞社, 1983, 第10章 燃料再処理, 4.3 脱被覆, pp. 27 - 32.

3. 4 溶解速度

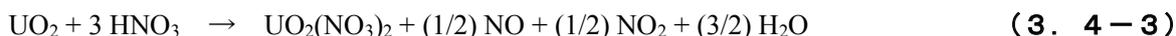
3. 4. 1 ウランの溶解反応式

二酸化ウラン (UO₂) の溶解反応については、いくつかの総括反応式が報告されている。これは主に使用する硝酸 (HNO₃) 濃度、溶解時の温度および酸素供給の有無によって、進行する反応が異なってくるためである。これらを表す総括反応式としては、沸騰下で酸素の供給がない場合、次式で示される反応が挙げられる。



Benedict ら¹⁾によれば、硝酸濃度 10 mol L⁻¹未満のとき式3. 4-1の反応が、10 mol L⁻¹を越えると式3. 4-2の反応が支配的となる。溶解操作においては 10 mol L⁻¹未満の硝酸がよく用いられるため、式3. 4-1の反応が代表的溶解反応式としてしばしば引用される。

Henrich ら²⁾は、温度条件を指定せず 2~7 mol L⁻¹の硝酸による溶解で NO と NO₂ の発生割合がほぼ等しいとして、式3. 4-1~2の反応式から式3. 4-3を示している。Herrmann ら³⁾は、90 °Cにおいて、すなわち未沸騰下において NO₂/NO 比は 1 (HNO₃: 4.85 mol L⁻¹) ~1.3 (HNO₃: 6.1 mol L⁻¹) であることを報じている。

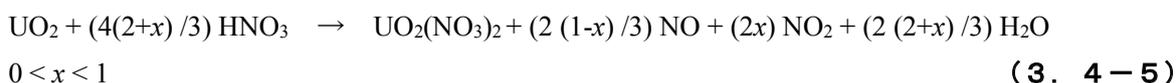


Uriarte ら⁴⁾は溶解時に空気攪拌等によって酸素が十分供給される場合は、式3. 4-1~2でそれぞれ生成する NO および NO₂ がそれぞれ酸素や水と反応し、主に次式の反応が起こるとしている。



この式は生成する NO や NO₂ が最終的にすべて硝酸として溶解液へ回収されることを仮定している。現実にはこれらガスの回収は部分的でその割合は装置にも依存すると考えられ、このため、ウラン 1 mol あたりに消費される硝酸の量は、2~4 mol までばらつきが生じる。

Sakurai ら⁵⁾は式3. 4-1~2を組み合わせた形で次のように反応式を整理している。x は溶解条件によって変化し、硝酸濃度が低い場合には NO が多く発生し、逆に高い場合には NO₂ が発生する。



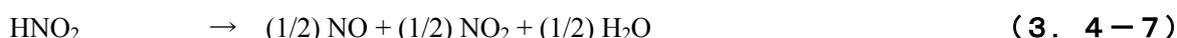
ウランの溶解メカニズムに関して、Shabbir ら⁶⁾は、UO₂ の溶解関連の素反応を示している。Shabbir らは硝酸との反応によってまず U⁴⁺ が生成し、酸化されて UO₂²⁺に変化する反応式を示しているが、一方 Ikeda ら⁷⁾は、酸素同位体 (¹⁷O) を含む UO₂ の赤外線吸収スペクトルの測定から、U⁴⁺を経由するのではなく UO₂ 固体表面の二電子移動反応によって生成するとの検討結果を示している。

3. 4. 2 亜硝酸の影響とウラニルイオンの触媒作用

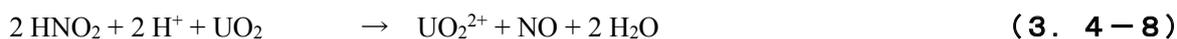
溶解において生成し得る亜硝酸の溶解反応への影響およびウラニルイオンの触媒作用に関する検討が行われた。亜硝酸の影響は特に未沸騰下において観測されている。ウラニルイオンの触媒作用については諸説がある。

(1) 亜硝酸の影響

Fukasawa ら⁸⁾は、未沸騰条件での UO_2 ペレットの溶解速度と亜硝酸の生成速度は完全に一致していることを報告している。次式のように UO_2 が硝酸と反応してウランと等モルの亜硝酸が生成し、続いて亜硝酸が分解することから、全体の反応として前記式 3. 4-4 になるとした。



Homma ら⁹⁾は、さらに式 3. 4-7 で生成した亜硝酸の酸化作用によりウラニルイオンが生成する反応を付加し、総括反応式として式 3. 4-9 を示した。



(2) ウラニルイオンの触媒作用

Uriarte ら⁴⁾は予め硝酸ウラニルを含んだ硝酸溶液を用いて未照射ウランペレットを溶解する実験を行った。硝酸濃度 2~12 mol L⁻¹, U 濃度 0.5 及び 1.5 mol L⁻¹ とした実験では、U 濃度を高くした場合に溶解速度が約 2 倍程度大きくなった。溶解速度が硝酸濃度と U 濃度の和に比例するモデルを提案している。Shabbir ら⁶⁾は、 UO_2 粉末の溶解実験を行い（硝酸濃度 0 mol L⁻¹, U 濃度 0.1~0.5 mol L⁻¹, 95 °C）、U 濃度が高い条件で溶解速度が大きいという結果を得ている。Gonda らは UO_2 ペレット溶解実験を行い（硝酸濃度 3.7~6.3 mol L⁻¹, 80 °C）、U 濃度 200 gU L⁻¹ 以下の場合、溶解速度に U 濃度依存性があることを報告している。

Homma ら⁹⁾の UO_2 ペレット溶解実験でも（硝酸濃度 5 mol L⁻¹, UO_2^{2+} 濃度 0~164.3 g L⁻¹, 95 °C）、硝酸ウラニル濃度の高い条件で溶解速度は大きいとの結果が示されている（図 3. 4-1）。これを触媒作用と呼び、総括反応式を次式とした。



一方 Ikeda ら¹⁰⁾は、同様に溶液中の硝酸根濃度を一定としウラニルイオン濃度を変えた溶解試験を行い、ウラニルイオンの存在が UO_2 粉末の溶解速度を高める結果にはならないことを示した。Ikeda らは、ウラニルイオンでなくウラニルイオンに同伴する硝酸根が影響を及ぼすと考察している。

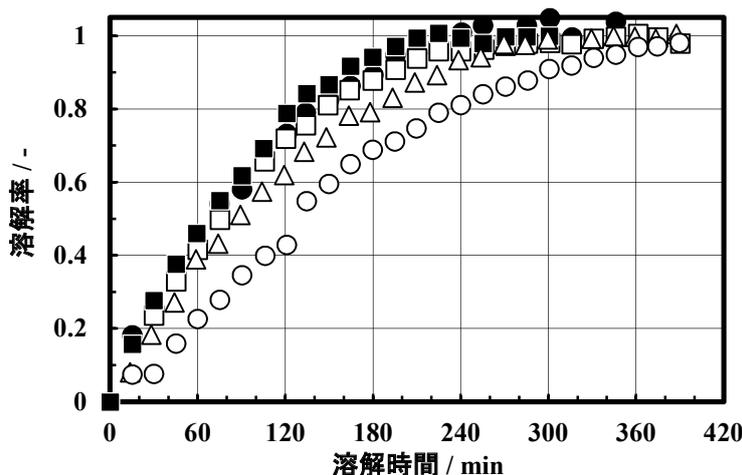


図3. 4-1 硝酸ウラニル濃度が未照射 UO_2 ペレットの溶解挙動へ与える影響⁹⁾ (Homma, S., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 30, 1993, UO_2 ペレット (未照射), 硝酸: 5 mol L^{-1} , 温度: $95 \text{ }^\circ\text{C}$, 溶解前U濃度 ○: $0.0 \text{ gUO}_2 \text{ L}^{-1}$, △: $50.1 \text{ gUO}_2 \text{ L}^{-1}$, □: $94.5 \text{ gUO}_2 \text{ L}^{-1}$, ●: $131.2 \text{ gUO}_2 \text{ L}^{-1}$, ■: $164.3 \text{ gUO}_2 \text{ L}^{-1}$)

3. 4. 3 ウランの溶解速度

溶解挙動のモデル化は、溶解のメカニズムを物理化学的に解釈し、これを定量的に表現するために溶解速度式として定式化することに集約される。これまでの研究では、溶解速度に影響を与える因子として、化学的には、前項で触れたように酸濃度が挙げられる他、亜硝酸の濃度、ウランの触媒効果、酸化剤 (HF 等) の添加等が検討されている。一方物理的には、初期比表面積や溶解中の表面積変化と反応速度との関係が検討されている。この他に燃料密度、燃料製造法、燃焼度の影響が検討されているが、これらは結果的に表面積に影響を与える因子であり、間接的に溶解速度に影響を与える因子と考えられる。

溶解速度式の確立へのアプローチとして、① 面積理論及び② 浸透理論と呼ばれる2つの手法が示されている。

(1) 面積理論

面積理論は、溶解反応面における溶解反応が律速段階と仮定し、単位面積当たり溶解速度 (ここでは DR とする, 単位 $\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 等) が溶解条件 (硝酸濃度、温度、燃料性状等) に依存して決まり、条件が一定であれば DR は一定という仮定を置いている。反応表面積の経時変化と DR により溶解過程を精度良く表現しようとするものである。従って溶解速度式は、式3. 4-11のように反応表面積遷移曲線 (表面積比, $F(\phi)$) を用いて表現される。単位面積当たり溶解速度を表す語は文献によって異なっており、瞬間溶解速度、初期溶解速度とも表記される。単位時間当たりの溶解量 (単位 g h^{-1} 等) を表す場合は、バルク溶解速度と表記する。これまでに未照射ウラン燃料を用いた多くの研究がなされており、表3. 4-1にまとめた。

$$\frac{dW(t)}{dt} = W_0 \frac{d\phi}{dt} = DR \cdot a = DR \cdot a_0 \cdot F(\phi) \quad (3.4-11)$$

- ϕ : 溶解率 / -
- a_0 : 初期 (溶解前) 反応表面積 / m²
- a : 反応表面積 / m²
- W_0 : 初期燃料重量 / kg
- $W(t)$: 時刻 t までに溶解した燃料重量 / kg
- DR : 単位面積当たり溶解速度 / kg m⁻² min⁻¹
- t : 時刻 / min
- $F(\phi)$: 反応表面積遷移曲線関数 ($= a/a_0$) / -

粉末状の燃料の場合、仮に球形粒子であると仮定すれば、 $F(\phi)$ は次式で求められる。また燃料の初期比表面積 (a_0 / W_0) / m² kg⁻¹ は、球形粒子の初期直径を D_0 / m, 密度を ρ / kg m⁻³ として式 3.4-13 で求められる。

$$F(\phi) = (1 - \phi)^2 \quad (3.4-12)$$

$$a_0 / W_0 = 6 / (\rho D_0) \quad (3.4-13)$$

Taylor ら¹¹⁾ は、ウランペレットの重量変化をステップワイズに測定することによって、DR (図 3.4-2) 及び溶解反応に有効な表面積の変化を求め、溶解開始時の面積との比 (実際には開始時の重量との比) を溶解率の関数として図 3.4-3 を示した。これがすなわち、 $F(\phi)$ であり、図で明らかなように溶解率が約 20% の時点で面積比は最大となることがわかる。

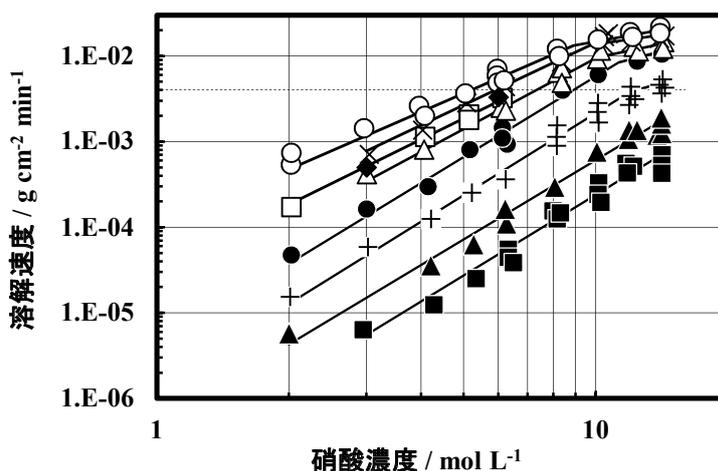


図 3.4-2 未照射 UO₂ ペレットの溶解速度¹¹⁾ (Taylor, R. F., et al., J. Appl. Chem., 13, 1963, UO₂ ペレット (未照射), 硝酸: 6~14 mol L⁻¹, ペレット密度 10.4 g cm⁻³, 温度 ■: 20 °C, ▲: 35 °C, +: 50 °C, ●: 65 °C, △: 75 °C, □: 80 °C, ×: 85 °C, ○: 95 °C, ◆: 沸点)

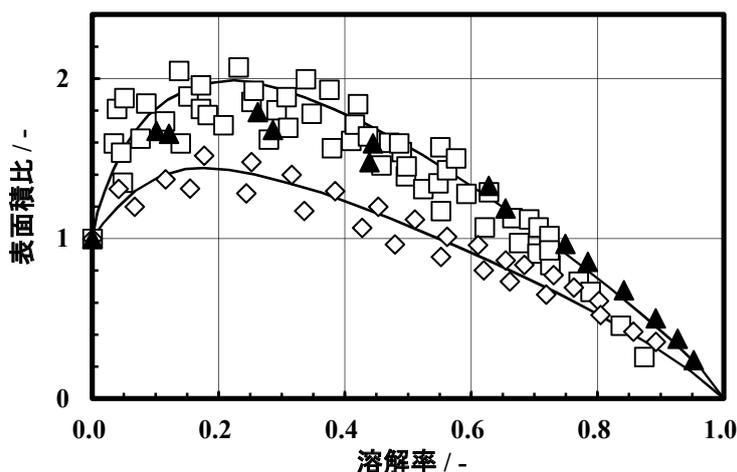


図3. 4-3 未照射 UO_2 ペレット溶解時の有効表面積と溶解率の関係¹¹⁾ (Taylor, R. F., et al., J. Appl. Chem., 13, 1963, UO_2 ペレット (未照射), 硝酸: 6~14 mol L⁻¹, 温度: 80~90 °C, ▲: ペレット密度 10.4 g cm⁻³, □: 10.6 g cm⁻³, ◇: 10.74 g cm⁻³)

ORNL の Uriarte ら⁴⁾ は、溶液沸点でのペレット溶解開始段階 (溶解率 0.03 未満、すなわち F が 1 に近い) の DR を測定し、HF 共存の影響、ペレット密度 (理論密度に対する比) の影響を考慮した速度推算式を得た (表3. 4-1)。また MOX 燃料に関して PuO_2 の製造時モル分率を用いて溶解速度を推定する方法を示した。MOX については次節に示す。

Fukasawa ら¹²⁾ は、 UO_2 ペレット溶解時のペレット表面積を沈水法、水銀圧密法によって直接測定している。溶解前の表面積を 1 とすれば、溶解率が 25~30 % のとき表面積比は最大約 3.6 となり、Taylor ら¹¹⁾ と同様な傾向を得た。溶解初期にペレット表面で空孔 (open pore) が生成しはじめることで溶解反応面の表面積が上昇し、その後溶解が進むとペレットが縮小することで低下するとしている。DR は、初期硝酸濃度の 2.8 乗に比例した。その後 Fukasawa ら⁸⁾ は、バルク溶解速度 / mg min⁻¹ と溶解面の表面積の変化の傾向が良く一致することを示した。

一方 UO_2 粉末に関しては、大橋ら¹³⁾ は、硝酸濃度 3~5 mol L⁻¹ の条件で溶解実験を行い、粉末を球形粒子とし律速段階 (内部拡散、外部拡散、化学反応) を仮定した反応速度解析を行っている。大橋らは併せて U_3O_8 , UO_3 粉末についても実験を行い検討している。Ikeda ら¹⁰⁾ は、篩分した UO_2 粉末を硝酸 (8 mol L⁻¹, 80 °C) に溶解する実験を行い、粉末を球形粒子と仮定した解析により DR が一定であることを報告している。

前節で述べた亜硝酸の発生と溶解速度との関係について Fukasawa ら⁸⁾ は、バルク溶解速度と亜硝酸生成速度は傾向が一致し比例関係にあること、亜硝酸濃度は溶解速度へ影響しないことを報告している。一方 Ikeda ら¹⁰⁾、Asano ら¹⁴⁾ は、未沸騰条件での粉体状ウランの溶解に関して、亜硝酸濃度項を含む溶解速度式を示しており、ペレット近傍の亜硝酸の存在が DR を高めるとしている (表3. 4-1)。粒径 300~355 μm の UO_2 粉末を用いた結果が示され、粉末が球形状粒子と仮定した解析を行った結果、DR は亜硝酸濃度にほぼ比例した。高温及び硝酸濃度が高い場合に DR は大となる。Taylor ら¹¹⁾ は溶液温度が上昇し沸点に達するとペレットの DR が 1/2~1/5 に低下することを観察したが (図3. 4-2, ◆)、これについて Ikeda らは沸騰によって亜硝酸が

溶液から除去され濃度が低下したためとしている。安池ら¹⁵⁾は、開口率の異なる模擬被覆材付 UO_2 ペレットを溶解した結果、開口率が小さい場合にバルク溶解速度が大となった。被覆管内で生成する亜硝酸が拡散されにくく、ペレット表面の亜硝酸濃度が高くなったためと考察している。開口率に関しては、吉岡ら¹⁶⁾は再処理施設で剪断した燃料集合体の剪断面の開口率を測定しており、BWR の場合平均 75 %, PWR で平均 60 %程度と報告している。

ウラニルイオンの溶解速度への影響については、Uriarte ら⁴⁾がウラニルイオンの自己触媒作用を考慮した溶解速度式を提案している（表 3. 4-1）。

この他 Greiling ら¹⁷⁾は、 UO_2 , PuO_2 等について、粉体調整条件、即ち U, Pu 溶液からの沈殿生成条件（アルカリ又はシュウ酸添加）及び加熱温度（450～1400 °C）が粉体の比表面積や溶解挙動に与える影響を実験により検討している。

Swanson ら¹⁸⁾は金属ウラン燃料の溶解試験を行い、溶解モデルの基本形を示した。硝酸根濃度（硝酸及びウラン濃度の関数）に依存した速度式を提案している（表 3. 4-1）。前記 Taylor ら¹¹⁾と同様、沸騰条件での DR の減少を観察している。また、溶解液にヒドラジンを添加して亜硝酸発生を抑制する条件で実験を行い、ウランの溶解には亜硝酸の存在が不可欠であること、沸騰状態での速度低下は亜硝酸濃度の減少によるものと考察している。但し、溶解速度への寄与の点では亜硝酸は限定的であり、むしろ溶解される燃料の表面状態（surface roughness）が要因であるとしている。

表 3. 4-1 (1) 面積理論による溶解速度式

Authors	溶解速度 (DR) etc.	Nomenclature	Applicable range (Experimental condition)
Taylor et al. (1963) 1)	$DR \propto C_H^{2.3 \sim 3.3}$ ($DR < 4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$) $DR \propto C_H^{1.0}$ ($DR > 4 \text{ mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, $C_H > 10 \text{ mol L}^{-1}$) 活性化エネルギー: $14.8 \pm 1.3 \text{ kcal mol}^{-1}$	C_H : HNO ₃ 初期濃度	未照射 UO ₂ ペレット 密度: $10.50 \sim 10.72 \text{ g cm}^{-3}$ HNO ₃ : $2 \sim 14 \text{ mol L}^{-1}$ 温度: $20 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$, 沸騰
Uriarte et al. (1965) 4)	$DR_{UO_2} = 480(C_H)^2 \exp(-0.091(TD_{UO_2}))$ $DR_{UO_2} \propto (C_H + C_U)^2$ $DR_{PuO_2} = 5 \times 10^3 (C_H)^4 \exp(-0.27(TD_{PuO_2}))$ $+ 4 \times 10^7 (C_H)^4 (C_{HF})^{1.4} \exp(-0.27(TD_{PuO_2}))$ $DR_{PuO_2-UO_2} = DR_{PuO_2}^{1-n} \cdot DR_{UO_2}^n$	DR : $\text{mg UO}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ C_H : HNO ₃ 濃度 C_U : U(VI) 濃度 C_{HF} : HF 濃度 TD : 燃料密度 / % (理論密度に対する比) n : MOX 中の PuO ₂ モル分率	未照射 UO ₂ ペレット 密度: $7.56 \sim 10.70 \text{ g cm}^{-3}$ 寸法: $\phi 10.6 \times 15.9 \text{ mm}$ HNO ₃ : $2 \sim 15.6 \text{ mol L}^{-1}$ 温度: 沸騰 未照射 PuO ₂ /MOX ペレット 密度: $8.86 \sim 10.38 \text{ g cm}^{-3}$ (PuO ₂) 寸法: $\phi 6.9 \times 5.5 \text{ mm}$ HNO ₃ : $7 \sim 14 \text{ mol L}^{-1}$ HF: $0 \sim 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 温度: 沸騰
Fukasawa et al. (1986) ¹²⁾	$DR = 6.3 \times 10^7 (C_{H0})^{2.8} \exp(-15200/RT)$ $R = 1.986 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	DR : $\text{mg cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ C_{H0} : HNO ₃ 初期濃度 / mol L^{-1} R : Gas const T : 温度 / K	未照射 UO ₂ ペレット 密度: 10.48 g cm^{-3} 寸法: $\phi 10 \times 11.3 \text{ mm}$ HNO ₃ : $3.6 \sim 10 \text{ mol L}^{-1}$ 温度: $80 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$
Fukasawa et al. (1991) ⁸⁾	$\log_{10} DR = 2.8 \cdot \log_{10} C_{HNO3,0} - \frac{1}{0.0003T} + 7.8$ 活性化エネルギー: 64 kJ mol^{-1}	DR : $\text{mg UO}_2 \text{ cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ $C_{HNO3,0}$: HNO ₃ 初期濃度 / mol L^{-1} T : 温度, K	未照射 UO ₂ ペレット 密度: 10.5 g cm^{-3} 寸法: $\phi 10 \times 11.3 \text{ mm}$ HNO ₃ : $3.6 \sim 10 \text{ mol L}^{-1}$ 温度: $80 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$.

表 3. 4-1 (2) 面積理論による溶解速度式

Authors	溶解速度 (DR) etc.	Nomenclature	Applicable range (Experimental condition)
Ikeda et al. (1995) ¹⁰⁾	$DR = (2.2 \times 10^{-4} \exp(-E_1/RT) + 0.46 \exp(-E_2/RT)) \cdot C_{HNO_2} \cdot C_{NO_3}^{2.3}$ <p>活性化エネルギー E_1: $79.5 \pm 6.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ E_2: $36.8 \pm 2.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ (300~355μm の場合)</p> $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	DR : $\text{mol cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ C_{HNO_2} : HNO_2 濃度 / mol L^{-1} C_{NO_3} : NO_3^- 濃度 / mol L^{-1} R : gas const.	未照射 UO_2 粉末 (ペレットを粉砕篩分) 密度 : 95% T.D. 寸法 : 90~150 μm 300~355 μm 850~1000 μm HNO_3 : 2~10 mol L^{-1} 温度 : 70~90 $^\circ\text{C}$
Swanson et al. (1985) ¹⁸⁾	$DR = K \cdot a \cdot (C_{nitrate})^{2.6}$ $C_{nitrate} = C_{HNO_3} + 2 \cdot C_U$ <p>$K = 4.6$ (103 $^\circ\text{C}$ のとき) 溶解前表面積 (固定) によるモデル</p>	DR : $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ K : Rate constant C_{HNO_3} : HNO_3 濃度 / mol L^{-1} C_U : U 濃度 / mol L^{-1} $C_{nitrate}$: Nitrate 濃度 / mol L^{-1} a : 溶解前の surface area	未照射 U 金属 寸法 : t 12.7 mm, 2.54 mm HNO_3 : 3~9.8 mol L^{-1} 温度 : 71~112 $^\circ\text{C}$
Sanyoshi et al. (1991) ¹⁹⁾	$BulkDR = K' \cdot a \cdot C_{HNO_3}^{1.7} \exp(-E/RT)$	$BulkDR$: バルク溶解速度 / mg min^{-1} a : 表面積, cm^2 C_{HNO_3} : HNO_3 濃度, mol L^{-1} K' : rate constant	照射済 MOX ペレット Pu 割合 : 30 wt% (照射前) Density : 85 %T.D. (照射前) size : ピン外径 ϕ 5.1 or 6.5 \times 30 mm 燃焼度 : 13.8~94 GWD tHM ⁻¹ HNO_3 : 2.5~8.7 mol L^{-1} Temp. : 70~100 $^\circ\text{C}$
根本ら (1995) ^{20, 21)}	$BulkDR = K' \cdot a \cdot C_{HNO_3}^{1.74} \exp(-E/RT)$ $a = a_0(1 - 0.6\phi + 2.7\phi^2 - 3.1\phi^3)$ $K' = 9.62 \times 10^6 \text{ mg min}^{-1} (\text{mol}^{-1} \text{ L}) \text{ cm}^{-2}$ <p>活性化エネルギー : 11 kcal mol^{-1} (46 kJ mol^{-1})</p>		
Eysson et al. (2008, 2009) ^{22, 23)}	$DR = k_{app} \left(C_{HNO_3} + 2C_{UO_2(NO_3)_2} \right)^n \exp(-E_{app}/RT)$	DR : $\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ C_{HNO_3} : HNO_3 濃度 $C_{UO_2(NO_3)_2}$: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 濃度 E_{app} : 活性化エネルギー (詳細不明, 濃度単位は mol L^{-1} か)	未照射及び照射済 UO_2 , MOX ウラン濃度 : 0~250 g U L^{-1} HNO_3 : 2~9 mol L^{-1} 温度 : 70 $^\circ\text{C}$ ~沸騰

(2) 浸透理論

Hodgson²⁴⁾ が示した浸透理論によれば、燃料の溶解は、硝酸が燃料の粒界やクラックに沿って浸透し溶解が進行する、すなわち、燃料溶解は硝酸の燃料体への浸透によって制御される。この理論では、燃料を溶解途中の grain (exposed fuel) と未溶解の grain (unexposed fuel) の二つの部分に分けている。溶解は、unexposed fuel → exposed fuel → solution のように進行する。それぞれの変化について以下の反応速度式を考える。

$$dW_u/dt = -fW_u / \lambda \quad (3.4-14)$$

$$dW_d/dt = -W_e / \lambda \quad (3.4-15)$$

W_d : 時刻 t までに溶解し溶液となった燃料重量 / kg

W_e : 時刻 t における exposed fuel の重量 / kg

W_u : 時刻 t における unexposed fuel の重量 / kg

f : 無次元定数 exposed fuel が均一に燃料内に分布しているとき $f=1$

λ : 定数 / min

溶解率 ϕ は W_d/W_0 で与えられるので、次式が得られる。

$$\phi = \frac{W_d}{W_0} = \left(\frac{f}{1-f} \right) \left(\frac{1}{f} - 1 + \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) - \frac{1}{f} \exp\left(-\frac{f}{\lambda}t\right) \right) \quad (3.4-16)$$

Hodgson は、 $f=1$ のときについて解き、式 3.4-17 を得ている。この式を用いて、未照射ウラン燃料の溶解曲線との比較を行った。溶解率が約 30% の時点で最大の溶解速度が得られたとしている。この結果は、前項で述べた Taylor らや Fukasawa らの実験結果にほぼ一致する。

$$\phi = 1 - \left(\frac{t}{\lambda} + 1 \right) \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right) \quad (f=1 \text{ のとき}) \quad (3.4-17)$$

定数 λ は、反応速度定数の逆数と考えることができ、Hodgson ら²⁵⁾ は、characteristic lifetime と称している。これまでに求められた λ の値を表 3.4-2 にまとめて示す。この定数は、溶解速度に影響を与える因子、すなわち硝酸濃度、温度の他、亜硝酸の影響、燃料形状の影響等が含まれていると考えられる。Hodgson らは未照射ウラン燃料の他に、照射済 PWR 及び高速炉燃料の溶解試験を多数行って検証している。高速炉燃料の溶解挙動については次節に示す。

Koga ら²⁶⁾、Homma ら⁹⁾ は、Hodgson のモデルを基に unexposed fuel → exposed fuel を硝酸の浸透過程、exposed fuel → solution を反応過程として各々の過程の速度式を提案し、 ϕ を用いる代わりにこれらの速度定数を試験結果から表 3.4-2 に示すように決定した。

(3) 両理論を結合した溶解モデル

Ohsaki ら²⁷⁾ は面積理論に基づく溶解速度式を示し、反応表面積遷移曲線関数 $F(\phi)$ を浸透理論から導いた。Taylor らが実験により得た $F(\phi)$ を二つのパラメータ (C : exposed fuel の初期重量割合 (= W_{e0}/W_0)、 f : Hodgson と同定義) を用いて解析的に表せることを示した (図 3.4-4)。

Ohsaki らはこのモデルによる解析コードを製作している。すなわち適切にパラメータを設定することで実験によって求めなければならない $F(\phi)$ を決定することができる。しかしながら、これらパラメータに関する知見の蓄積が必要である。

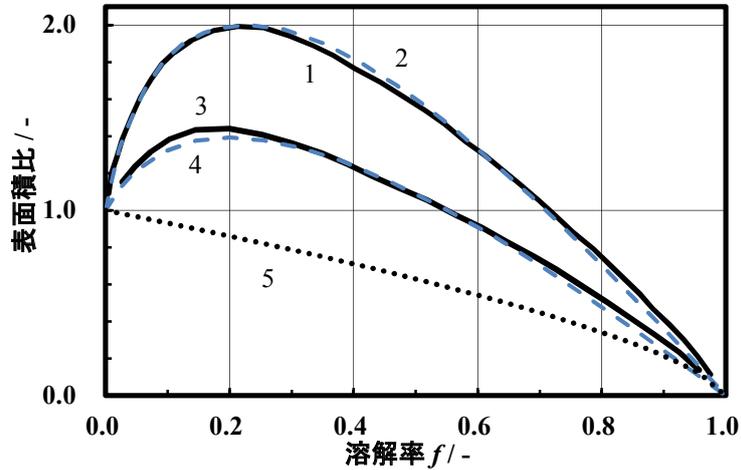


図3. 4-4 Ohsaki による $F(\phi)$ モデルと Taylor による $F(\phi)$ 実験値の比較²⁷⁾ (Ohsaki, H., et al., Proc. RECOD'91, 1991, Taylor との比較, 実線 1 : Taylor (ペレット密度 10.6 g cm^{-3}), 破線 2 : Ohsaki ($C=0.1635, f=0.4$), 実線 3 : Taylor (10.74 g cm^{-3}), 破線 4 : Ohsaki ($C=0.1108, f=0.4$), 破線 5 : 粉末の場合の $F(\phi)$, 式3. 4-12)

表 3. 4-2 浸透理論による溶解速度式

Authors	Proposed equation	Nomenclature	applicable range (experimental condition)
Hodgson (1987) ²⁵⁾	$\phi = 1 - \left(\frac{t}{\lambda} + 1 \right) \exp\left(-\frac{t}{\lambda} \right)$ <p>HNO₃ : 8 mol L⁻¹ のとき Temp. / °C λ / min 40 36.7 50 20.4 60 11.8 70 8.1 80 6.1 90 4.74</p>	Nomenclature 未照射 UO ₂ ペレット (irradiated : no available data)	applicable range (experimental condition) 未照射 UO ₂ ペレット (irradiated : no available data)
Homma et al. (1993) ⁹⁾	$\begin{aligned} \frac{dW_{ue}}{dt} &= -k_p C_{HNO_3} W_{ue} \\ \frac{dW_e}{dt} &= k_p C_{HNO_3} W_{ue} - 1.5(k_h C_{HNO_3}^2 + k_c C_{HNO_3}^2 C_{UO_2^{2+}}) \cdot W_e \\ \frac{dC_{UO_2^{2+}}}{dt} &= 1.5(M_{UO_2} V)^{-1} (k_h C_{HNO_3}^2 + k_c C_{HNO_3}^2 C_{UO_2^{2+}}) \cdot W_e \\ \frac{dC_{HNO_3}}{dt} &= -4(M_{UO_2} V)^{-1} (k_h C_{HNO_3}^2 + k_c C_{HNO_3}^2 C_{UO_2^{2+}}) \cdot W_e \end{aligned}$ <p> k_p 2.10 × 10⁻³ ± 4.3 × 10⁻⁴ / (L mol⁻¹) min⁻¹ k_h 2.91 × 10⁻³ ± 4.7 × 10⁻⁴ / (L mol⁻¹)² min⁻¹ k_c 5.00 × 10⁻⁴ / (L mol⁻¹)³ min⁻¹ </p>	W_{ue} : unexposed mass of fuel (= W_u) W_e : exposed mass of fuel C_{HNO_3} : HNO ₃ 濃度 $C_{UO_2^{2+}}$: UO ₂ ²⁺ 濃度 M_{UO_2} : UO ₂ 分子量 V : volume of reacting solution 未照射 UO ₂ ペレット 寸法 : φ 14.5 × 20.0 mm HNO ₃ : 5~7 mol L ⁻¹ 温度 : 80~105 °C	

(4) 照射済ウラン燃料の溶解

Gonda ら^{28, 29)}は、切断された照射済燃料はペレットと同等すなわち比較的大きな粒子 (mass size pellet) と粉末 (powder size pellet, $< 590 \mu\text{m}$ と定義) からなることに着目し、両方の溶解反応表面積を考察し、両者の溶解速度を組合せてフィッティングすることを提案している。未照射のウラン燃料集合体を切断した燃料の溶解反応表面積について検討を行い、小型溶解装置 (溶解量 5 kgUO_2 以下) を用いた実験から、**図3. 4-5**のような反応表面積変化を得た。Well shaped pellet (切断による) と Sheared pellet (工業規模の切断装置による) では、mass size, powder size 共に同様に変化することが示された。また powder size pellet の表面積変化は指数関数的に減少することが示された。

続いてGonda らは、切断された燃料中の powder size pellet の粒径と重量割合について検討し、実験結果から未照射燃料の場合は 20 wt%程度、照射済燃料 (PWR, 50 GWd t^{-1}) の場合では 30 wt%程度であると推定している。

以上の検討に基づいて、工業規模の溶解槽での BWR, PWR 照射済燃料の溶解運転結果に対し溶解モデルの適用を試みている (**図3. 4-6~7**)。推定計算と運転結果には差がみられるが、切断された使用済燃料を比表面積変化の違いにより分類し、溶解速度を評価する考え方は合理的である。なお、吉岡ら¹⁶⁾は、再処理施設において燃焼度 30 GWd t^{-1} の PWR, BWR 使用済燃料集合体を切断した際、50%以上の燃料が砕けて被覆管から脱落したことを報告している。

Tsukada ら^{30, 31)}は高燃焼度 UO_2 燃料 (PWR, 62.8 GWd t^{-1}) を硝酸 (4 及び 7 mol L^{-1}) に溶解する試験を行っている。これについては使用済 MOX 溶解試験の結果と併せて次節に示す。

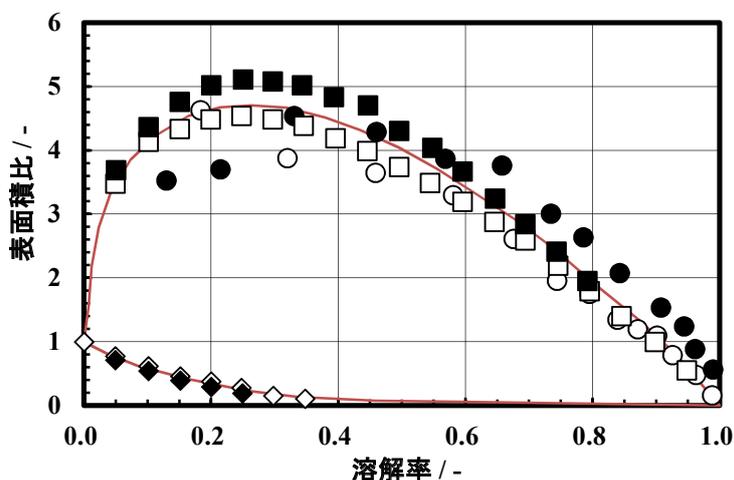


図3. 4-5 未照射 UO_2 切断ペレット、切断ペレット及び粉末状ペレットの溶解時の比表面積の変化²⁸⁾ (権田 他, PNC TN841 79-06, 1979, 装荷ウラン量 $2.1 \sim 4.5 \text{ kgU}$, 初期硝酸濃度 $3.6 \sim 6.1 \text{ mol L}^{-1}$, \square : J-1, 切断, \blacksquare : J-2, 切断, \circ : P-1 切断, \bullet : P-2, 切断, \diamond : P-1, 粉末, \blacklozenge : J-2, 粉末)

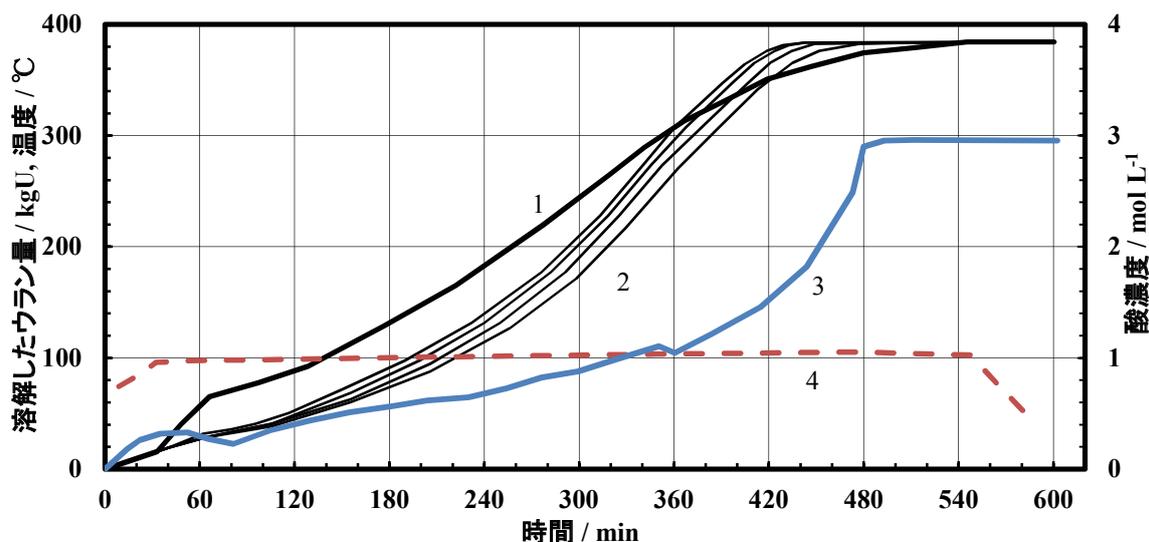


図3. 4-6 剪断されたBWR照射済燃料(7×7)の溶解曲線と計算による近似曲線²⁸⁾(権田他, PNC TN841 79-06, 1979, 燃焼度 10.2 GWd tU⁻¹, 剪断サイズ 4.4 cm, 工業規模溶解槽, 硝酸連続供給, 1: ウラン溶解量(試験結果, 溶解液密度からの推定), 2: ウラン溶解量(照射効果パラメータを変化させた推定計算), 3: 硝酸濃度(試験), 4: 温度(試験))

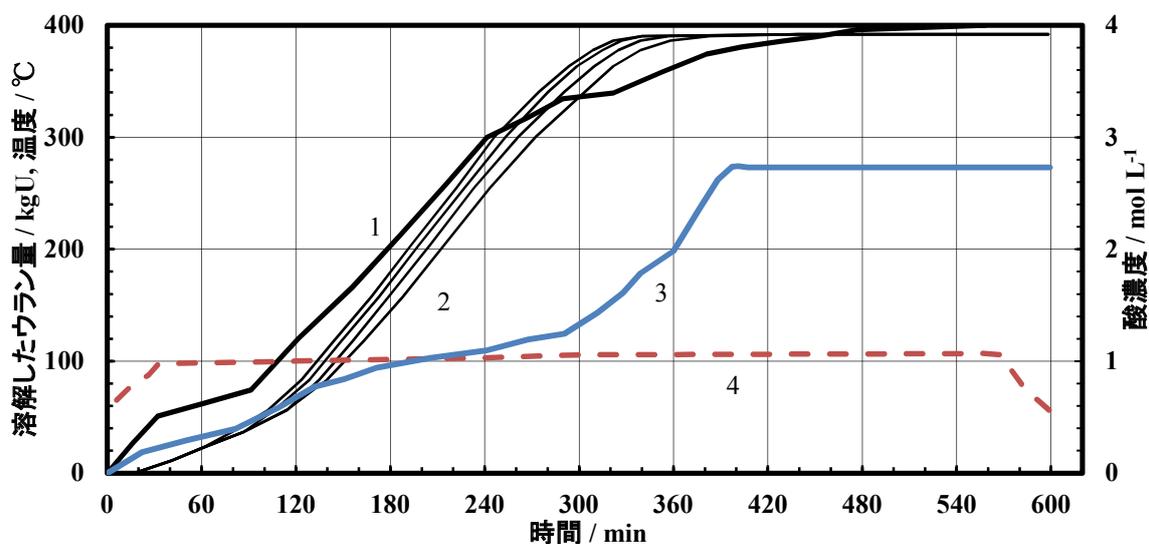


図3. 4-7 剪断されたPWR照射済燃料(14×14)の溶解曲線と計算による近似曲線²⁸⁾(権田他, PNC TN841 79-06, 1979, 燃焼度 19.5 GWd tU⁻¹, 剪断サイズ 3.7 cm, 工業規模溶解槽, 硝酸連続供給, 1: ウラン溶解量(試験結果, 溶解液密度からの推定), 2: ウラン溶解量(照射効果パラメータを変化させた推定計算), 3: 硝酸濃度(試験), 4: 温度(試験))

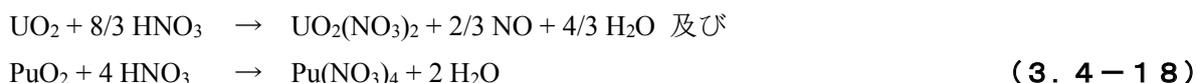
3. 4. 4 プルトニウム及び MOX 燃料の溶解

混合酸化物 (MOX) 燃料の溶解挙動に関しては、これまでに軽水炉用 MOX 燃料及び高速増殖炉燃料に関する研究がなされてきている。このうち高速増殖炉燃料に関しては、燃料の製造と溶解性の関連に着目した研究や溶解速度に関する研究が行われている。一方、軽水炉用 MOX 燃料に関しては、前者の研究が多く溶解速度に関する研究は少ない。

権田ら³²⁾は、MOX 燃料の溶解特性に影響を及ぼす因子としてペレット製造条件(混合・焼結)、照射履歴、溶解条件(硝酸濃度、温度)を挙げている。権田らは、未照射 MOX ペレットの Pu 溶解性は主に U と Pu の固溶化の程度に依存し、一方照射済 MOX の Pu の溶解性は主に燃焼度に依存すると整理している。また溶解硝酸の濃度や温度は反応速度論的な効果を与えるが、溶解速度へ与える影響は明らかではないとしている。不溶解残渣となる Pu に関しては、次節で述べる。

(1) 溶解反応式

Fellows ら³³⁾は高速炉用 MOX 燃料の溶解実験から、 UO_2 及び PuO_2 の硝酸による溶解反応として下記の式 3. 4-18 を得ている。また PuO_2 は硝酸に溶けにくいいため、フッ化水素酸を添加することにより溶解速度を高めることができる⁴⁾。MOX 溶解における Pu の残渣については、不溶解残渣の節で述べる。



(2) 溶解速度

a. 未照射 MOX 燃料の溶解

Uriarte ら⁴⁾による未照射 MOX ペレットの溶解試験結果を図 3. 4-8 に示す。溶解の進展は、U/Pu 割合、硝酸濃度その他、MOX 製造方法にも影響を受ける。 UO_2 ペレット及び PuO_2 ペレットの DR 測定値を図 3. 4-9 に示す。 UO_2 、 PuO_2 共に硝酸濃度が高くなるにつれて DR が大となり、また PuO_2 の硝酸水溶液への溶解速度はかなり遅いことが分かる。MOX ペレット (Pu 割合 0.5~35%) の溶解実験では、硝酸 7~14 mol L⁻¹ の場合、DR は約 0.001~0.03 gcm⁻² min⁻¹ であり、 UO_2 と PuO_2 の中間にあったことが報告されている。Uriarte らは、未照射 PuO_2 ペレットの DE について、硝酸濃度の 4 乗に比例する結果を得た。フッ化水素酸を添加した場合も硝酸濃度の 4 乗に比例する。未照射 MOX 燃料の DR については、得られた UO_2 燃料の DR と PuO_2 燃料の DR を用い、 PuO_2 のモル分率を考慮することによって推定できるとした。

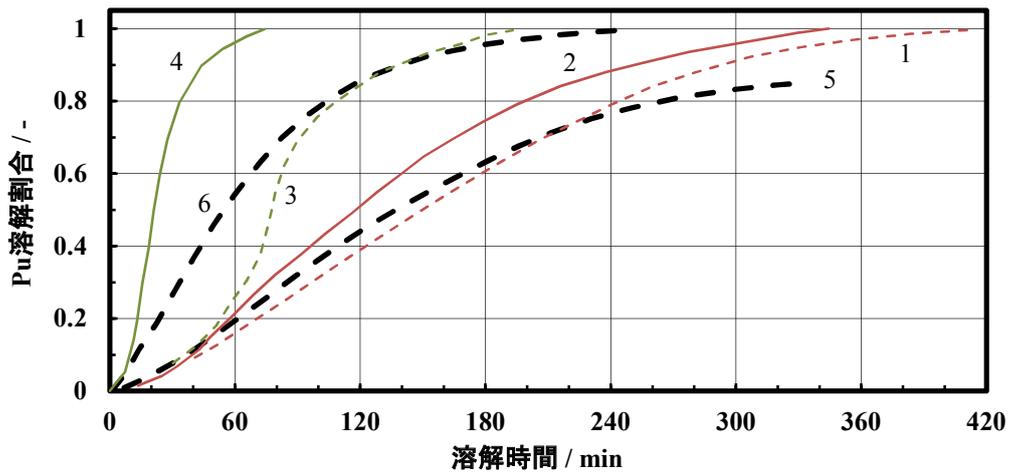


図3. 4-8 未照射 MOX ペレットの溶解挙動⁴⁾ (Uriarte, A. L., et al., ORNL-3695, 1965, 一部修正, 1 及び 2 : PuO₂ 割合 5 %, 硝酸 7 mol L⁻¹, 3 及び 4 : 同 5 %, 10 mol L⁻¹, 5 : 35 %, 10 mol L⁻¹, 6 : 35 %, 14 mol L⁻¹, 実線 : mechanical blended, 破線 : coprecipitated)

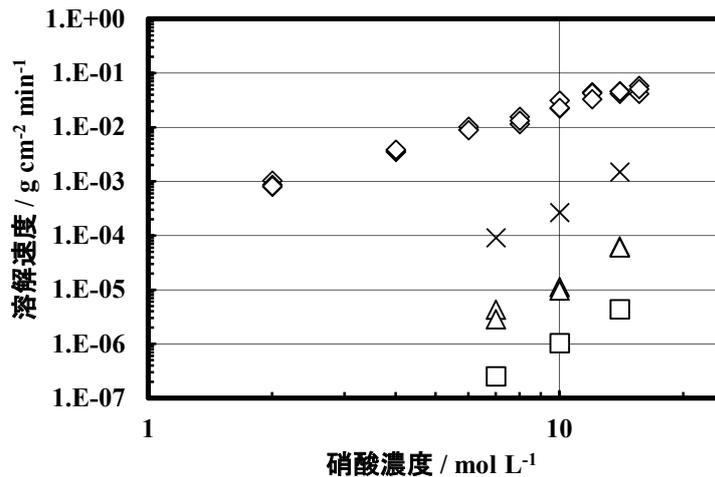


図3. 4-9 未照射 UO₂ 及び PuO₂ ペレットの溶解速度の測定値⁴⁾ (Uriarte, A. L., et al., ORNL-3695, 1965, 一部修正, ◇ : UO₂ ペレット, HF なし, □ : PuO₂ ペレット, HF なし, △ : 同, HF 0.01 mol L⁻¹, × : 同, HF 0.1 mol L⁻¹, 温度 : 沸騰温度)

b. 軽水炉照射済 MOX 燃料の溶解

Gue ら³⁴⁾ はフランス CYRANO 施設において、軽水炉照射済 MOX 燃料 (PWR, 照射前 Pu 割合 約 4.5~5 %, 燃焼度 27.4~34 GWd t⁻¹) を硝酸濃度 6.2 mol L⁻¹ の条件で溶解する試験を行い、溶解速度は長さ 35 mm の剪断片に対し 10~23 g cm⁻¹ h⁻¹ を得た。溶解率 99.9% 以上を得るには、1.5 時間以下の溶解時間でよく、不溶解残渣へのプルトニウム同伴量を低減するために必要な溶解時間は 3 時間であるとした。

Tsukada ら^{30,31)} は、軽水炉使用済 MOX 燃料 (PWR, 照射前 Pu 割合 3.5 wt%, 燃焼度 42.6 GWd t⁻¹) を沸騰硝酸 (102 °C) へ溶解した実験結果を報告している。溶解した燃料は一回当たり約 20

g である。硝酸 7 mol L^{-1} を用いた時の溶解時間が 4 mol L^{-1} の場合の約 $1/3$ に短縮された。高燃焼度 (62.8 GWd t^{-1}) の使用済ウラン燃料も同様な条件で溶解試験が行われており、使用済 MOX 燃料とほぼ同様な溶解曲線が得られている (図 3. 4-10)。溶解速度が硝酸濃度のおよそ 2 乗に比例するとすれば、使用済 MOX 燃料の溶解速度の酸濃度依存性は、従来のウラン溶解に関する研究で示された酸濃度依存性 (表 3. 4-1) とほぼ同様と考えられる。また浸透理論によるパラメータ解析を行っており³¹⁾、硝酸濃度 4 mol L^{-1} での照射済 UO_2 及び MOX の溶解曲線は $f=0.2$, $\lambda=8.5\sim 9.0$ として、 7 mol L^{-1} の溶解曲線は $f=0.3$, $\lambda=3.5\sim 3.75$ として再現できることを示した。

Emin ら^{35,36)} は、フランス La Hague 再処理施設において使用済 MOX 燃料再処理での溶解条件について検討し、実機の運転に反映している。これについては不溶解残渣の発生量含め次節で述べる。

これらの研究では不溶解残渣についても併せて検討が行われており、次節で述べる。

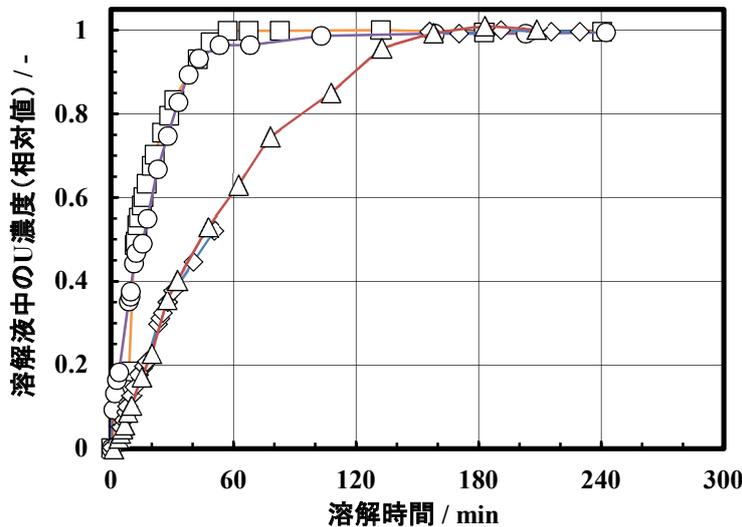


図 3. 4-10 溶解液中のウラン濃度変化³¹⁾ (塚田 他, 電力中央研究所報告 T97082, 1998, □ : MOX, 硝酸濃度 7 mol L^{-1} , ○ : UO_2 , 7 mol L^{-1} , ◇ : MOX, 4 mol L^{-1} , △ : UO_2 , 4 mol L^{-1})

c. 高速炉照射済 MOX 燃料の溶解

Fellows ら³³⁾ は、低燃焼度の高速炉照射済燃料 (Fast Flux Test Reactor, 燃焼度 2.2 GWd tHM^{-1}) を室温 ($29 \text{ }^\circ\text{C}$) 及び $95 \text{ }^\circ\text{C}$ で硝酸 (7.25 mol L^{-1}) へ溶解する実験を行い、室温程度で Pu を全量溶解するには極めて長時間を要することを報告している。 $29 \text{ }^\circ\text{C}$ の条件で 100%溶解するために約 150 h を要した。一方 $95 \text{ }^\circ\text{C}$ では、約 2 h であった。

Sanyoshi ら¹⁹⁾ は、高速実験炉「常陽」の照射済燃料 ($13.8\sim 94 \text{ GWd tHM}^{-1}$) を用いた溶解試験について報告している。試験は動力炉・核燃料開発事業団 (現 原子力機構) 高レベル放射性物質研究施設 (CPF) において実施された。硝酸濃度 ($2.7\sim 8.7 \text{ mol L}^{-1}$)、溶解温度 ($70\sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$) 及び燃焼度の影響について実験的検討がなされ、溶解速度式が得られている (表 3. 4-1)。溶解速度は硝酸濃度の 1.7 乗に比例し、みかけの活性化エネルギーとしてピーカースケール (溶解量 6 g)

の試験では 11 kcal mol^{-1} (46 kJ mol^{-1})、ベンチスケール試験 (同 100 g) では 6 kcal mol^{-1} (25 kJ mol^{-1}) が得られた。活性化エネルギーの違いは攪拌強度によるものとし、回転ホイール型の連続溶解槽のような強く攪拌される条件の値として後者を推奨している。また燃焼度による影響については、硝酸濃度に依存しており、硝酸濃度 5 mol L^{-1} 以上では溶解速度にほとんど影響が見られないが、硝酸濃度が 3.5 mol L^{-1} 程度では、燃焼度とともに溶解速度が小さくなる傾向が認められた。

根本ら^{20, 21)} はビーカースケールの溶解実験から溶解反応表面積と溶解前表面積との比 (a / a_0) を評価している。溶解率 $20 \sim 30\%$ に極大を持つという Taylor らの報告と傾向がやや異なり、溶解率 70% までほぼ一定値 ($=1.0$) で遷移しその後急速に低下する結果を報告している (表 3. 4-1)。また、燃料の剪断による開口部のつぶれ (開口率) の影響を評価している。開口率 $9 \sim 15.7\%$ のケースでは溶解の進捗が遅くなる傾向が見られ、 30% 以上のケースでは溶解挙動への影響がほとんど現れないという結果を得ている。これは、前述の安池ら¹⁵⁾ の結果と異なるが、根本らの溶解は $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 程度で行っており、亜硝酸酸濃度が極めて低かったためと考えられる。溶解速度に関しては、照射済 MOX 粉末と同 MOX 剪断片について比較しており、剪断片の方が粉末よりも溶解速度が 60 倍程度大きく、またいずれも硝酸濃度の 1.7 乗に比例すると評価している (図 3. 4-11)。

Hodgson ら²⁵⁾ は、前節に示したウラン燃料溶解と同様のモデルを用いて、高速炉 MOX 燃料の溶解挙動についても浸透理論による検討を進めた。高速炉燃料再処理施設における典型的な溶解挙動を示している。

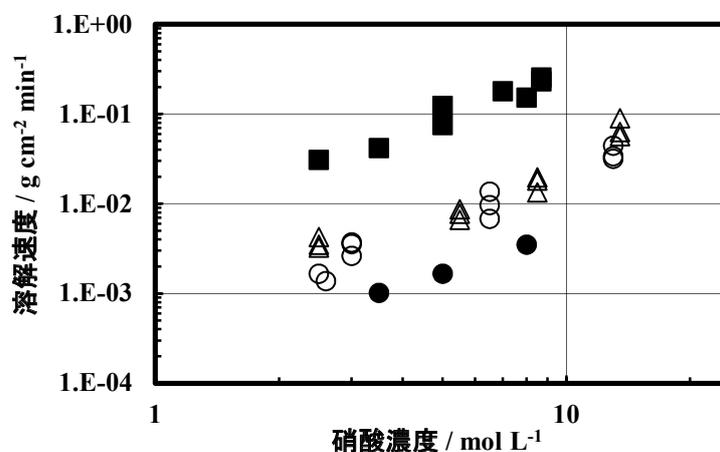


図 3. 4-11 高速実験炉「常陽」照射済 MOX 燃料の溶解速度²⁰⁾ (根本 他, 動燃技報, 95, 1995, ■: MOX 剪断片, CPF での回分式溶解試験 (常陽で照射, 燃焼度 $4.4 \sim 100 \text{ GWd t}^{-1}$), $100 \text{ }^\circ\text{C}$, ●: MOX 粉末, 同, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, ○: 未照射 UO_2 ペレット, ORNL⁴⁾, U 濃度 0.5 mol L^{-1} , 沸騰, △: 同, 1.5 mol L^{-1} , 沸騰)

3. 4. 5 電解法によるプルトニウム酸化物の溶解

ウラン酸化物に比べて二酸化プルトニウムは硝酸に極めて溶解し難いため、プルトニウムのスクラップや廃棄物からの Pu 回収を目的として、電解法による PuO_2 溶解法が各国で研究されている。我が国でも日本原子力研究所及び動力炉・核燃料開発事業団 (現 原子力機構) により研究が

なされた。電解酸化法では Ag(II)あるいは Ce(IV)イオンの酸化力を利用して硝酸に Pu を溶解することが検討されている。Ag(II)を用いる反応式を次に示す。



桜井ら^{37,38)}は、Ag²⁺を酸化剤とする PuO₂ 溶解試験 (11.4 ~80.1 gPuO₂) を行い、室温においても十分に速い溶解速度が得られ、2 時間以内に全量溶解されることを報告している。木原ら³⁹⁾は、PuO₂ 含有率が異なる MOX 粉末 (33 gPuO₂) の溶解試験 (溶液温度 25℃) を行っている。MOX 中の UO₂ が先行して溶解し、終了に近づくとき PuO₂ 溶解が始まること、また PuO₂ 含有量が高い MOX (UO₂ が少ない) の場合、UO₂, PuO₂ 共に速く溶解されることを確認した。先行する UO₂ の溶解により硝酸濃度が低下し Ag²⁺ 生成速度が遅くなったためとしている。梅田ら^{40,41)}、木田ら⁴²⁾は MOX 100 g を用いた溶解試験 (25 及び 45 °C) を行い、溶解条件、溶解槽構造と電流効率の関係について検討している。併せて溶解挙動モデルの検討を行っている。

Poncelet ら⁴³⁾、ムーリネーら⁴⁴⁾はこの原理に基づいた実プラント規模の MOX 溶解槽を提案している。

(3.4 節の参考文献)

- 1) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 10 Fuel Reprocessing, 4.4 Dissolution, pp. 476 - 480, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 日刊工業新聞社, 1983, 第 10 章 燃料再処理, 4.4 溶解, pp. 32 - 39.
- 2) Henrich, E., Huefner, R., Sahm, A., Improved Procedures for Efficient Iodine Removal from Fuel Solutions in Reprocessing Plants, Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities (Proc. Int. Sympo. on Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities, Vienna, 1980), IAEA-SM-245/16, 1980, pp. 139 - 156.
- 3) Herrmann, B., Bumiller, W., Henrich, E., Ammon, R. V., Zur Chemie der Aufloesung von UO₂ in Salpetersaeure (On the Dissolution Chemistry of UO₂ in Nitric Acid), KFK Nachr., 16, 1984, pp. 87 - 93.
- 4) Uriarte, A. L., Rainey, R. H., Dissolution of High-density UO₂, PuO₂ and UO₂-PuO₂ Pellets in Inorganic Acids, ORNL-3695, 1965.
- 5) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Nucl. Technol., 83, 1988, pp. 24 - 30.
- 6) Shabbir, M., Robins, R. G., Kinetics of the Dissolution of Uranium Dioxide in Nitric Acid. I., J. Appl. Chem., 18, 1968, pp. 129 - 134.
- 7) Ikeda, Y., Yasuike, Y., Takashima, Y., Park, Y. Y., Asano, Y., Tomiyasu, H., ¹⁷O NMR Study on Dissolution Reaction of UO₂ in Nitric Acid, J. Nucl. Sci. Technol., 30, 1993, pp. 962 - 964.
- 8) Fukasawa, T., Ozawa, Y., Kawamura, F., Generation and Decomposition Behavior of Nitrous Acid during Dissolution of UO₂ Pellets by Nitric Acid, Nucl. Technol., 94, 1990, pp. 108 - 113.
- 9) Homma, S., Koga, J., Matsumoto, S., Kawata, T., Dissolution Rate Equation UO₂ Pellet, J. Nucl.

- Sci. Technol., 30, 1993, pp. 959 - 961.
- 10) Ikeda, Y., Yasuike, Y., Nishimura, K., Hasegawa, S., Takashima, Y., Kinetic Study on Dissolution of UO₂ Powders in Nitric Acid, J. Nucl. Mater., 224, 1995, pp. 266 - 272.
 - 11) Taylor, R. F., Sharratt, E. W., de Chazal, L. E. M., Logsdail, D. H., Dissolution Rates of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid Systems, J. Appl. Chem., 13, 193, pp. 32 - 40.
 - 12) Fukasawa, T., Ozawa, Y., Relationship between Dissolution Rate of Uranium Dioxide Pellets in Nitric Acid Solutions and their Porosity, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 106, 1986, pp. 345 - 356.
 - 13) 大橋弘士, 加藤俊二, 諸住高, 硝酸水溶液におけるウラン酸化物の溶解反応の速度論的研究, 北海道大学工学部研究報告, 86, 1978, pp. 45 - 56.
 - 14) Asano, Y., Kataoka, M., Tomiyasu, H., Ikeda, Y., Kinetic Studies on Dissolution of UO₂ Powders in Acid Solutions by Using Cerium (IV) or Chlorine Dioxide as Oxidants, J. Nucl. Sci. Technol., 33, 1996, pp. 152 - 156.
 - 15) 安池由幸, 後藤一郎, 池田泰久, 高島洋一, 西村健二, 近沢孝弘, 長谷川伸一, 模擬被覆材付き UO₂ ペレットの溶解挙動に関する研究, 日本原子力学会 1996 年秋の大会予稿集, 1996, p. 621.
 - 16) 吉岡龍司, 大谷吉邦, 小形佳昭, 榊健明, 使用済燃料せん断片の性状調査, 日本原子力学会 1993 年秋の大会予稿集, 1993, p. 673.
 - 17) Greiling, H. D., Lieser, K. H., Properties of ThO₂, UO₂ and PuO₂ as Function of Pretreatment and their Dissolution in HNO₃, Radiochimica Acta, 35, 1984, pp. 79 - 89.
 - 18) Swanson, J. L., Bray, L. A., Kjarmo, H. E., Ryan, J. L., Matsuzaki, C. L., Pitman, S. G., Haberman, J. H., Laboratory Studies of Shear/Leach Processing of Zircaloy Clad Metallic Uranium Reactor Fuel, PNL-5708, 1985.
 - 19) Sanyoshi, H., Nishina, H., Toyota, O., Yamamoto, R., Nemoto, S., Okamoto, F., Togashi, A., Kawata, T, Hayashi, S., Dissolution of Mixed Oxide Spent Fuel from FBR, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91), Sendai, 1991, pp. 710 - 714.
 - 20) 根本慎一, 柴田淳広, 塩浦隆夫, 岡本文敏, 田中康正, 高速炉照射済燃料の溶解に関する研究, 動燃技報, 95, 1995, pp. 43 - 51.
 - 21) 根本慎一, 坂井敏幸, 算用子裕孝, 菊池憲治, 岩崎伊佐央 他, CPF における高速炉燃料リサイクル試験—高速炉使用済燃料の溶解性に関する研究, PNC TN8410 93-283, 1993.
 - 22) Eysseric, C., Tronche, N. R., Ferlay, G., Dancausse, J. P., Studies of Dissolution Processes for Light Water Reactor Spent Fuels, ATALANTE : Rapport Scientifique 2008 (Warin, D., et al. (Ed.)), CEA-R-6181, 2008, pp. 56 - 59.
 - 23) Eysseric, C., Tronche, N. R., Ferlay, G., Dancausse, J. P., et al., Modeling of Oxide Fuel Dissolution Kinetics, Proc. GLOBAL 2009, Paris, 2009, p. 303.
 - 24) Hodgson, T. D., A Model for Fuel Dissolution via Fragmentation, Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'87), Paris, 1987, pp. 591 - 594.
 - 25) Hodgson, T. D., Jenkins, J. A., Dynamic Simulation Models for Optimising Fuel Dissolution, Proc.

- Joint Int. Waste Management Conf., Seoul, 1991, pp. 116 - 119.
- 26) Koga, J., Homma, S., Kanehira, O., Matsumoto, S., Goto, M., Yasu, T., Kawata, T., Fuel Dissolution Rate and its Mechanism, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91), Sendai, 1991, pp. 687 - 691.
- 27) Ohsaki, H., Fujine, S., Maeda, M., Adachi, T., Sakurai, T., Kudoh, H., Simulation of spent fuel dissolution in reprocessing, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91), Sendai, 1991, pp. 682 - 686.
- 28) 権田浩三, 根本剛, 芝原鉄朗, 使用済燃料の溶解過程, PNC TN841 79-06, 1979.
- 29) Gonda, K., Dissolution performance of spent nuclear fuel, Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'94), Vol. II, London, 1994.
- 30) Tsukada, T., Yokoyama, H., Satmark, B., Glatz, J. P., Koch, L., Pagliosa, G., Dissolution Studies on High Burn-up UO₂ Fuel and MOX LWR Fuel, Proc. 5th Int. Nuclear Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal (RECOD'98), Nice, 1998, pp. 274 - 281.
- 31) 塚田毅志, 高橋恵樹, Koch, L., Glatz, J. -P., Satmark, B., PUREX 再処理条件下における高燃焼度 UO₂ 燃料及び MOX 燃料溶解特性, 電力中央研究所報告 T97082, 1998.
- 32) 権田浩三, 根本剛, 岩上透, PuO₂・UO₂ 混合酸化物燃料の溶解性の調査, PNC TN842 82-01, 1982.
- 33) Fellows, R. L., Campbell, D. O., Mailen, J. C., The Dissolution of Low Burnup, Fast Flux Test Reactor Fuel, Proc. of ANS Int. Topical Meet. on Fuel Reprocessing and Waste Management, Jackson, 1984, pp. 2-470 - 2-482.
- 34) Gue, J. P., Phillipe, M., Farrugia, J. M., Decobert, V., French Experience in MOX fuel Dissolution, Proc. Int. Conf. and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems - Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options (GLOBAL'93), Seattle, 1993, pp. 190 - 196.
- 35) Emin, J. L., Zimmermann, A., Maurizi, A. T., Dancausse, J. P., MOX Reprocessing : The Success of the First Industrial Campaign on UP2-800 COGEMA Plant, Proc. GLOBAL 2005, Tsukuba, 2005.
- 36) Emin, J. L., Pechard, C., Maurizi, A. T., et al., AREVA NC Experience of Industrial Scale MOX Treatment in UP2-800, Proc. GLOBAL 2009, Paris, 2009, pp. 234 - 238.
- 37) 桜井聡, 館盛勝一, 吾勝常勲, 木村貴海, 吉田善行, 武藤博 他, 電解酸化法による二酸化プルトニウムの溶解, (I) 溶解条件の検討とスケールアップ予備試験, 日本原子力学会誌, 31, 1989, pp. 1243 - 1250.
- 38) 桜井聡, 臼田重和, 阿見則男, 平田勝, 若松幸雄, 館盛勝一, 電解酸化法による二酸化プルトニウムの溶解, (II) スケールアップ実験と精製法, 日本原子力学会誌, 35, 1993, pp. 147 - 154.
- 39) 木原義之, 都所昭雄, 大高昭博, 小笠原誠洋, MOX 燃料電解溶解技術開発, 動燃技報, 89, 1994, pp. 53 - 56.
- 40) 梅田幹, 津幡靖宏, 木田孝, 木原武弘, 杉川進, 矢野肇, 木村邦彦, 銀媒体電解酸化法 MOX 溶解設備の機能試験, 日本原子力学会 2001 年秋の大会予稿集, 2001, p. 825.

- 41) 梅田幹, 中崎正人, 木田孝, 佐藤賢二, 加藤忠仁, 木原武弘, 杉川進, 銀媒体電解酸化法を用いた MOX 溶解基礎試験, JAERI-Tech 2003-024, 2003.
- 42) 木田孝, 梅田幹, 杉川進, 銀媒体電解酸化法による MOX 溶解シミュレーションコードの開発 (受託研究), JAERI-Data/Code 2003-001, 2003.
- 43) Poncelet, F. J., Mouliney, M. H., Decobert, V., Lecomte, M., Industrial Use of Electrogenerated Ag II for PuO₂ Dissolution, Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'94), Vol. II, London, 1994.
- 44) ムーリナー, ベルナル, ウラン酸化物とプルトニウム酸化物の混合物の溶解法および装置, 公開特許公報 特開平 9-315820, 1997 公開.

3. 5 不溶解残渣

使用済燃料を硝酸へ溶解した時、溶解せずに溶液内に残留する固体物質がある。不溶解残渣は、このような物質の一般的総称であり、ある特定の成分を指すものではない。使用済燃料は硝酸濃度が 14 mol L^{-1} に近い条件で沸騰溶解する場合、ほぼ清澄な溶解液が得られるが、再処理施設での溶解条件（回分式溶解で溶解開始時に $6\sim 8 \text{ mol L}^{-1}$ 、終了時 $3\sim 4 \text{ mol L}^{-1}$ ）では、核分裂生成物のうち白金族等の硝酸に溶けにくい元素や被覆材、固着物が溶解液に懸濁して含まれる。

不溶解残渣の発生源はいくつか考えられる（**図 3. 5 - 1**）。

- ① 核分裂生成物のうち、特に白金族等のように硝酸へ溶解しにくいもの
- ② 原子炉内で被覆管の外側に固着した水垢成分で放射化生成物を含むもの
- ③ 燃料集合体を剪断する際に発生する被覆管や構造材の微粉状の切り屑
- ④ 燃料溶解槽内で水溶液へ溶解した燃料成分のうち、溶解条件あるいは溶解操作後の溶液の希釈、冷却の操作によって溶液中に生成する固体成分（再沈殿物）
- ⑤ 低い燃焼度の Pu 含有燃料を溶解した場合に未溶解のまま残った固体状のプルトニウム

すなわち溶解工程において不溶解残渣として観測される固体粒子には、もとより溶解せずに残留した物質と一旦溶解した後で析出した物質がありうる。

不溶解残渣のうち細かな粒子状のものは、硝酸溶解～ヨウ素追出工程を通過した後、清澄工程において遠心清澄機やフィルタ濾過によってほぼ全てが溶液から分離され、通常は抽出残液とともに最終的にガラス固化体へ移行する。ただし溶液と完全に分離することは難しく、清澄工程に後続する抽出分離工程でもある程度の不溶解残渣の存在を想定した設計が必要である。また溶解槽及び周辺の工程機器、配管の内部に残渣が過剰に蓄積し固着した場合、機械装置の動作不良、加熱不良、配管閉塞の原因となりうる。

本節では、まず照射済ウラン燃料の溶解操作における不溶解残渣の発生挙動について述べた後、未照射 Pu 及び未照射 MOX の溶解における不溶解 Pu、さらに照射済 MOX 溶解時の不溶解残渣について述べる。未照射燃料の溶解挙動は照射済燃料の挙動を理解する上でも重要と考えられる。さらに不溶解残渣の主要成分であるモリブデン酸ジルコニウム（ZM）の発生挙動に関する基礎的知見、不溶解残渣の再溶解挙動についてもまとめた。なお固体析出物の発生、再沈殿は高レベル廃液中でも見られる。**7章**もあわせて参照頂きたい。

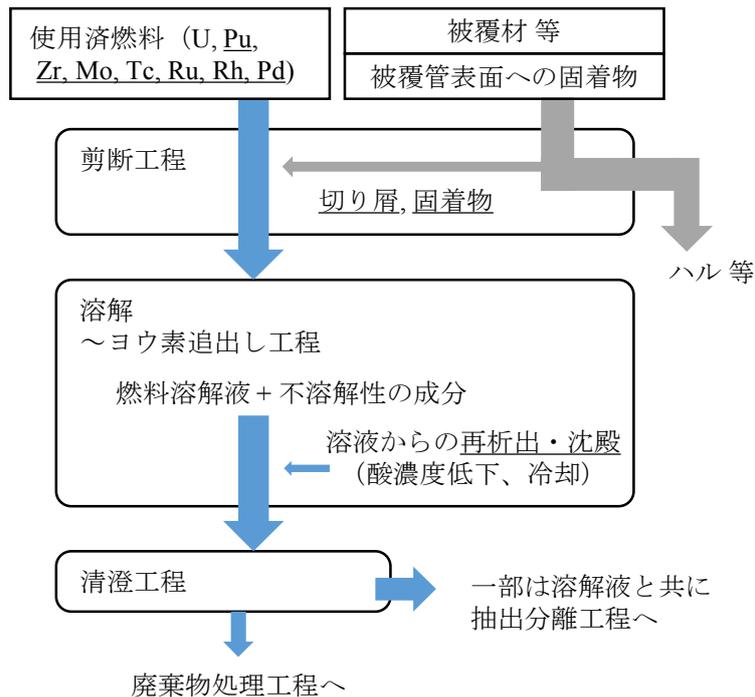


図3. 5-1 使用済燃料溶解時の不溶解残渣の流れ

3. 5. 1 照射済ウラン燃料の不溶解残渣

軽水炉照射済ウラン燃料を硝酸等に溶解した時の不溶解残渣の発生量とその成分について紹介する。既往研究の知見を表3. 5-1にまとめた。

Campbell¹⁾は、照射済燃料からの不溶性残渣の元素組成に関して Mo, Tc, Ru, Rh 及び Pd の5元素が主要成分であることを報告している。

Johnsonら²⁾は、残渣発生量が燃焼度とともに増大することを示した。また溶解前のボロキシデーシオン処理によって残渣量が増加することを示した。ボロキシデーシオンによる前記5元素の組成は、処理を行わない場合と比べあまり変わらなかったことから、ボロキシデーシオン処理によってより溶けにくい化学形に変化したと考察している。

Gondaら^{3,4)}は燃焼度による不溶解残渣量の増大を示した他、さらに工業規模（東海再処理施設, TRP）の燃料溶解から発生した残渣を分析、分類して前処理工程内での移行について検討した。TRP 回分式溶解槽で回収された固体堆積物を、① fine chips of zircaloy cladding（ジルカロイ剪断粉成分、代表核種 Sb-125）、② crud（被覆管外表面に付着した水垢成分、同 Co-60）、③ 不溶解 FP 残渣（核分裂生成物由来の Mo, Tc, Ru, Rh, Pd から成る、同 Ru-106）の3種類に分類しており、各貯槽の溶液と残渣分析の結果から溶解量当たりの固体発生量は各々 5.3, 1.8, 1.9 kg tU⁻¹ と評価した。また不溶解 FP 残渣は槽内洗浄及び液移送によってほぼ全量が溶解槽から清澄工程、さらに廃液貯槽へ移行したと考察している。

また近年、Kondoら^{5,6)}は、TRP 回分式溶解槽において PWR 照射 UO₂ 燃料約 6t (17~22 GWd t⁻¹)、ふげん照射 UO₂ 燃料約 3t (7~17 GWd t⁻¹) を溶解したときに発生した不溶解残渣を採取し、

XRD 分析を行っている。比較的粒径の大きい残渣 (>2.8 μm) の回折パターンはモリブデン酸ジルコニウム (ZM) のものと一致した。リファレンス試料である ZM 粉末, Mo 粉末及びジルカロイ被覆管の測定結果と比較したところ、低角側の 4 本の明確な回折ピーク及び 30~60 度にかけて複数のピークがほぼ同位置で認められた (図 3. 5-2)。ZM 以外の成分は表 3. 5-1 にまとめた。

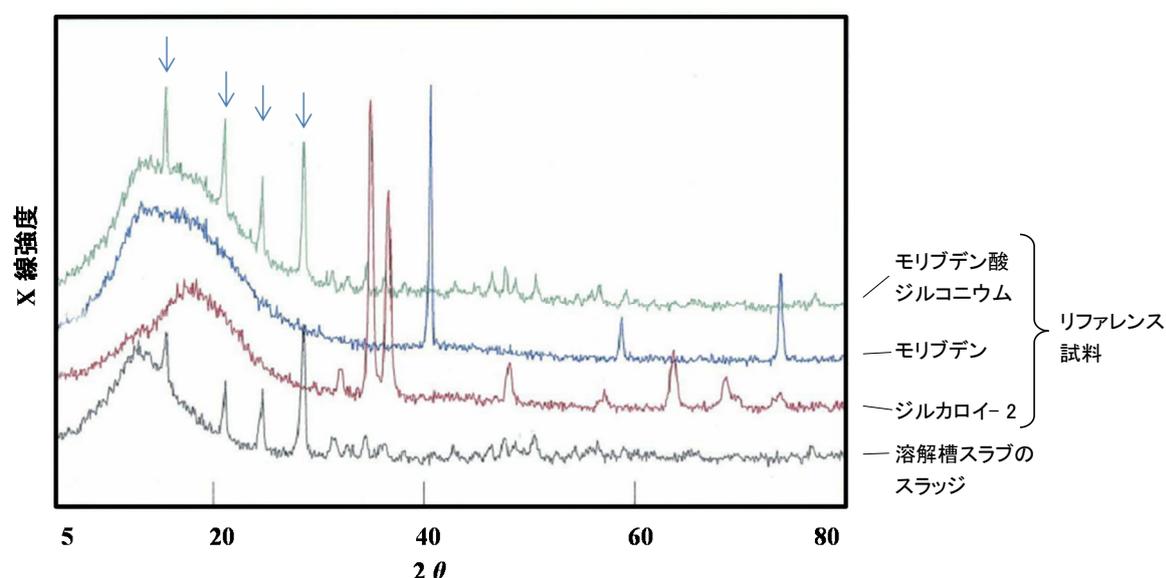


図 3. 5-2 照射済 UO_2 燃料の不溶解残渣の X 線回折スペクトル (東海再処理施設, PWR 及び ATR 照射燃料からの残渣)

Adachi ら⁷⁾ は実照射済燃料を用いる試験に先立って模擬 FP (燃焼度 5~30%FIMA に相当) を含む UO_2 燃料を用いた溶解試験 (硝酸 3 mol L⁻¹, 95 °C, 4 h) を行い、残渣量の燃焼度依存性を調べている。まず、1600 °C 以上で熱処理した模擬燃料の残渣量は処理温度を上昇させるとともに減少した。これは硝酸に溶けやすい相が高い温度で生成するためとしている。残渣発生量は 10%FIMA までの模擬燃料では 1%以下と少ないが、それ以上の燃焼度 (20~30%) では著しく増大した。また、いずれの燃焼度においても特定の範囲の酸素ポテンシャルで残渣量が大きくなった。これは、この条件では燃料溶解時に ZM ($\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が多く生成するためであるとした。

PWR 照射済燃料 (7~39 GWd t⁻¹) の溶解試験^{8,9)}では、不溶解残渣の重量、粒径分布、外観、相の同定、元素分析、 α 及び γ 放射能について測定を行った。初期硝酸濃度 3 mol L⁻¹, 100 °C の条件で溶解したときの不溶解残渣量と燃焼度の関係は、30 GWd t⁻¹ まではほぼ直線的に増加し、それ以上の燃焼度ではやや急に増加した (図 3. 5-3)。また溶液中に浮遊する残渣粒子は時間経過に従って次第に凝集しより大きな粒子を形成する傾向が見られた。レーザ光散乱光度計による測定では、溶解後 2.5 時間の平均粒径は約 70 nm であったが、3.5 時間後に同 117 nm、24 時間後には上澄液は透明になり沈降した固体の粒径は >3 μm となった。

不溶解残渣の組成は主に Mo, Tc, Ru, Rh, Pd の 5 元素であり、概して残渣全体重量の 70%以上を

占めた。5元素の中での重量割合はMo 20%, Tc 0.5~5%, Ru 50~60%, Rh及びPd 10%であり(図3.5-4)、Mo, Ru及びRhが主成分である。ORIGEN-2コードを用いたFP核種の生成崩壊計算によれば5元素のうちMoの存在量が最大であり(図3.5-5及び2章)、残渣分析の結果と一致しない理由としてMoは金属のみでなく一部は酸化物として存在し溶液中に溶解されるためとしている。燃焼度34.1 GWd t⁻¹の燃料を溶解した試験では、5元素の残渣中存在量(分析値)とORIGEN計算による推算値との比は、Mo 15.5%, Tc 2.9%, Ru 58.2%, Rh 39.9%, Pd 13.9%であった。また不溶解残渣中にPuが検出されたが、この量は全Pu量の0.005~0.02%でありCs-137のそれとほぼ等しいことから、検出されたPuは溶け残りではなく溶解液から分離する際の洗浄不足によるものと考察している。

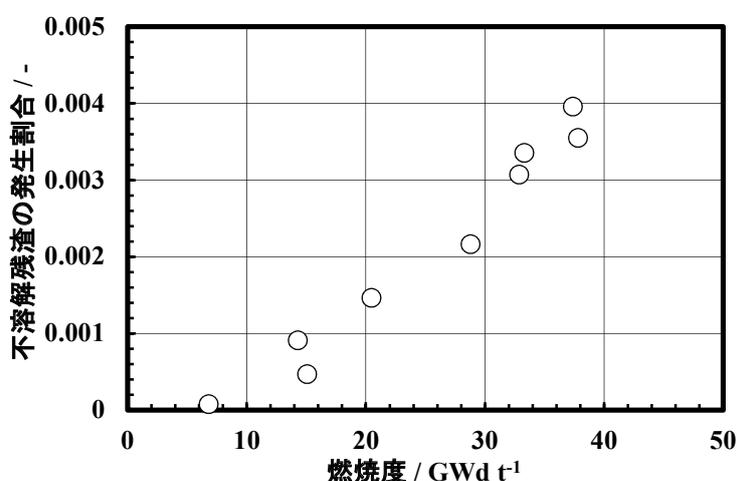


図3.5-3 照射済 UO₂ 燃料からの不溶解残渣発生割合と燃焼度との関係⁹⁾ (化学部溶解試験グループ, JAERI-M 91-010, 1991)

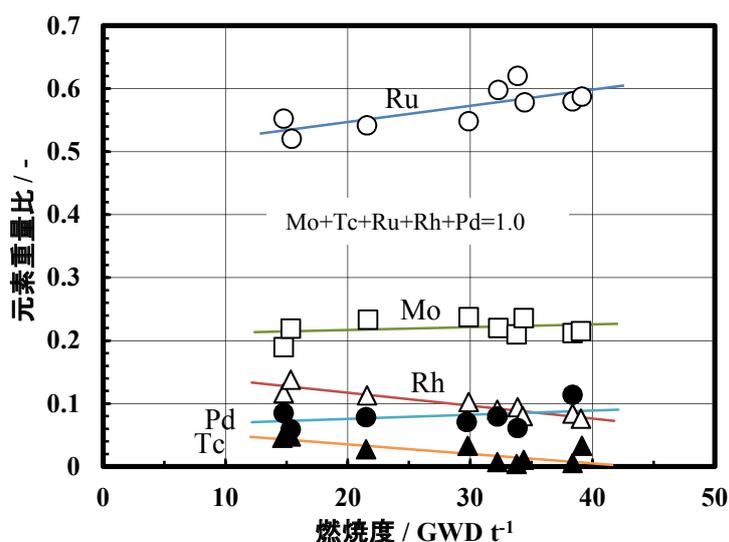


図3.5-4 照射済 UO₂ 燃料溶解時の不溶解残渣に含まれる Mo, Tc, Ru, Rh, Pd の存在比⁹⁾ (化学部溶解試験グループ, JAERI-M 91-010, 1991)

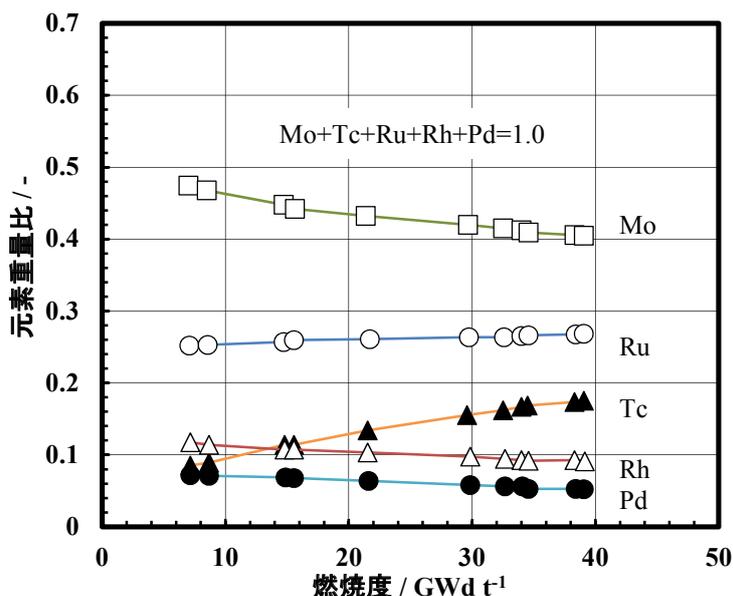


図3. 5-5 照射済 UO₂ 燃料中の Mo, Tc, Ru, Rh 及び Pd の割合⁹⁾ (化学部溶解試験グループ, JAERI-M 91-010, 1991, ORIGEN-2 コードによる燃焼計算)

Etoh ら¹⁰⁾ は、BWR 照射済燃料 (7 及び 16 GWd tU⁻¹) を硝酸 3 mol L⁻¹, 沸騰温度で溶解する試験を行い、燃焼度の増加により不溶解残渣が増加すること、及び金属 FP 残渣の内訳を示している。

Kleykamp¹¹⁾ は使用済ウラン燃料を硝酸 (7 mol L⁻¹, 沸騰条件) で溶解し、不溶解残渣中の前記 5 元素に加え、Fe, Cr, Ni 等の集合体構造材由来の成分についても報告している。3 種類の燃料の溶解試験について結果を示しており、残渣中のアクチノイド元素は全残渣の 0.8~3.7 %, FP は 70~95 %, 構造材元素は 2.5~14% であった。金属相の粒径は、線出力約 20 kW m⁻¹ の場合には 1 μm 程度、約 30 kW m⁻¹ の場合には最大 5 μm 程度と観察された。Kleykamp による使用済 MOX 燃料の結果に関しては次節以降で紹介する。

Gue ら¹²⁾ は、UP2-400 における使用済ウラン燃料の不溶解残渣に関するデータを使用済 MOX 燃料の結果とともに示している。PWR 照射済燃料 (~53 GWd t⁻¹) の残渣に含まれる 5 元素の相対的割合は Adach らの結果とほぼ整合している。

Lausch ら¹³⁾ は、ドイツ WAK 再処理施設での照射済燃料 170 kgU 溶解時の不溶解残渣を分析している。残渣は Mo-Ru-Rh 金属相と Zr-Mo 酸化物相の 2 相から成り、前者には Pu は含まれず、後者には含まれていた。酸化物相は再沈殿物で ZM からなることが示唆された。また他の研究者のデータと比べて残渣中の Zr, Mo, Pu 割合が大きい理由として、溶解終了からサンプリングまでの時間経過によって再沈殿が多く生成したとしている。

Tsukada ら^{14,15)}, Glatz ら¹⁶⁾ は、高燃焼度燃料 (軽水減速炉, 63~70 GWd t⁻¹) の溶解試験及び不溶解残渣の分析について報告している。燃焼度約 70 GWd t⁻¹ の照射済燃料を用いた試験¹⁴⁾ では、Mo, Tc, Ru, Rh 及び Pd の 5 元素の重量は残渣全重量の 80~90% を占めた。残渣に含まれる金属粒子は 5 元素から成り、それらの割合は各々 35.3, 7.3, 37.6, 1.9, 18.0 wt% であった。この割合は溶解

前の燃料内で観察された金属粒子の元素組成と同じであったことから、残渣に含まれる金属粒子は硝酸に溶解せずに固体のまま残ったものと考察している。

高燃焼度 PWR 燃料 (63 GWdt⁻¹)^{15,17)} の不溶解残渣を分析でも、不溶解残渣中の 5 元素等の組成は溶解前の使用済燃料中の組成と大きく変わることはなかった。残渣中の 5 元素の量と ORIGEN 計算値の比は、Mo が 60 % (溶解硝酸 4 mol L⁻¹) 及び 25 % (7 mol L⁻¹) で酸濃度に依存した。また Tc は 41%及び 37% (4 及び 7 mol L⁻¹、以下同じ)、Ru は 58%及び 51%、Rh は 53% 及び 48%、Pd 35%及び 32% であった。Mo の酸濃度依存性は ZM 生成に関連するとしている。

Tsukada ら¹⁷⁾ は、軽水炉燃料からの不溶解残渣の発生量と燃焼度との関係をまとめている (図 3. 5-6)。残渣量が燃焼度の 2 乗に比例する理由は明らかではないが、高橋ら¹⁸⁾ は、計算コードによる残渣生成量の推算値と実験値の比較・考察を行っている。低燃焼度では残渣量の推算値は実験値を上回る結果となった。その理由として、低燃焼度条件では燃料ペレット中の貴金属元素が凝集していないために硝酸へ溶解しやすく、貴金属はかなり溶解していること、実験操作では凝集が進んでいないためにフィルタを通過し残渣として捕集できない可能性があること、一方高燃焼度燃料では凝集が十分に進み、溶け残って残渣となることを挙げている。

近年、六ヶ所再処理工場のアクティブ試験の進捗に伴い、軽水炉照射済燃料の溶解工程で発生した不溶解残渣について調査が行われている^{19,20)}。残渣の組成分析は 2 種類の燃料についてなされており、平均燃焼度 34 GWdtU⁻¹ (平均冷却期間 11.9 年) 及び 42 GWdtU⁻¹ (同 7.7 年) である。残渣重量のうち約 90%が前記 5 元素から成る合金であった。5 元素の重量組成は、2 種類の燃料の残渣各々について Mo : Tc : Ru : Rh : Pd = 23.2 : 6.9 : 48.6 : 8.5 : 12.8 及び 22.9 : 6.0 : 50.7 : 8.5 : 11.9 であり、Ru が主要元素であることが報告されている。Adachi らの結果とも概ね傾向は一致している。

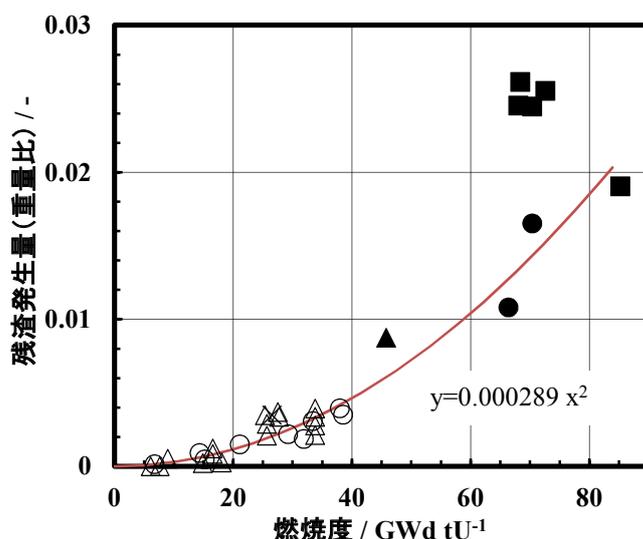


図 3. 5-6 残渣量と燃焼度の関係¹⁷⁾ (塚田 他, 電力中央研究所報告 T97082, 1998, 照射前 U 金属重量に対する残渣重量の比, ■: Risoe 炉燃料^a (塚田), ●: 高燃焼度 UO₂ 燃料 (同), ▲: 軽水炉 MOX 燃料 (同), ○: PWR (Adachi, T., 1991), △: BWR (Ohuchi, A., 1988), ×: ガドリニア入り UO₂ 燃料 (Adachi, T., 1991)) a: デンマークの水冷却研究炉

表 3. 5-1 (1) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 UO_2 燃料)

Authors	照射条件		溶解条件		残渣	
	炉, 燃焼度 / $Wd t^{-1}$, (燃焼率 / %), 線出力 / $kW m^{-1}$, 冷却期間	硝酸濃度 / $mol L^{-1}$, 体積 / L, 溶解温度 / $^{\circ}C$, 溶解時間 / h	1 回あたり 溶解量 / g	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	元素, 核種毎の残渣移行割合 / % of M_{total}
Campbell (1978) ¹⁾	-, -, -, -	-	-	-	0.2 - 0.3 (UO_2 重量との比)	Mo 10 - 20, Tc 2 - 20, Ru 30 - 50, Rh 2 - 20, Pd 2 - 20
Johnson (1978) ²⁾	Robinson-2 (PWR), 約 28 G, -, 2 - 3.5 y	< 5, 0.45 - 0.5, 25 → 90, 4	約 200 g	-	2.55 kg tU^{-1} a (約 0.22 wt%)	-
	Oconee-1 (PWR), 10 - 12 G, -, 2 ~ 3 y	//	//	-	0.96 kg tU^{-1} a (約 0.08 wt%) 以下内訳 / wt% Zr 0.3, Mo 27, Tc 5, Ru 26, Rh 5, Pd 5, Ag 6, 酸素 約 8	-
	Saxton (PWR), 3 - 4.5 G, -, 5 y	//	//	-	0.5 kg tU^{-1} b (約 0.04 %)	-

a : 2 回の平均, b : 文献のグラフから読み取り

表 3. 5-1 (2) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 UO₂ 燃料)

Authors	照射条件		溶解条件		残渣		発生重量割合 / wt%	元素、核種の残渣移行割合 / % of M _{total}	その他
	炉・燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	1 回あたり溶解量 / g	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	溶解槽堆積物 粒径内訳, wt% ^d	溶解槽堆積物の性状			
Gonda (1984) ³⁾	LWR, ~28 G, -, -	-	-	溶解槽堆積物 粒径内訳, wt% ^d >4 mm, 4 2-4, 22 1-2, 22 0.5-1, 14 0.1-0.5, 28 <0.1, 10	溶解槽堆積物の性状 >0.5 mm : zircaloy chips (metallic shined) <0.5 mm : black and brown powder <0.1 mm 成分, 以下元素内訳, wt% U 2-3, Pu <0.1, Zr 20-30% Mo 0.002, Ru 0.007, Fe 20-30%, Cr 10-17%, Ni 5-18 ^e	-	-	東海再処理施設 (TRP) で溶解	
Gonda (1982) ⁴⁾	LWR, avg. 15 G, -, - BWR, 7-10 G ^b , -, - PWR, 10-13 G ^b , -, - PWR, 20 G ^b , -, - PWR, 30 G ^b , -, - 美浜 (PWR), 28 G ^b , -, 1000 d	total 80 t ^h (BWR 50 t, PWR 30 t) ^f	-	-	前処理工程 ^g の堆積物量 zircaloy fine 5.3 kg tSF ⁻¹ crud 1.8 kg tSF ⁻¹ 不溶解 FP 残渣 1.0 kg tSF ⁻¹ 1.2 kg t ⁻¹	-	-	TRP で溶解	
						0.26 - 0.86 kg tU ^{-1 b, c} (0.02 - 0.08 wt%)	Ru 15 - 50	TRP で溶解, 12 点	
						0.46 - 1 kg tU ^{-1 b, c} (0.04 - 0.09 wt%)	Ru 20 - 50	//, 6 点	
						1.1 - 1.8 kg tU ^{-1 b, c} (0.1 - 0.16 wt%)	Ru 35 - 50	//, 6 点	
						3.7 kg tU ^{-1 b, c} (0.33 wt%)	Ru 65	//, 1 点	
						4.4 kg tU ^{-1 b, c} (0.39 wt%)	Ru 75	OIL で溶解, 1 点	

c : 照射前 U 金属量あたり, d : クラッド, 剪断粉も含む, e : Gonda らは, Zr は Zircaloy 被覆由来, Fe, Ni, Cr は原子炉冷却水由来と考察, f : 1977-1980 年の運転, TRP で処理された燃料の照射条件及び溶解量の詳細は山之内ら²⁾ が報告している, g : TRP 溶解槽及び 3 貯槽の合計, h : 1 batch 約 400 kgHM,

OIL : Operation Testing Laboratory, Tokai (TRP 内に設置)

表 3. 5-1 (3) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 UO₂ 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件		残渣		元素、核種 毎の残渣移 行割合 / % of M _{total}	その他
	炉、燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	初期 Pu 分率 / wt%	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒徑 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%				
Kleykamp (1987) 1)	KWO (PWR), 30.65 G, 20, 6 y		—	7, 3 - 4 L kg ⁻¹ , b.p., 5 - 8	—	0.19, 以下内訳 / wt% An, FP 元素 U 3.5, Pu < 0.18, Am ⁻ , Sr ⁻ , Zr 2, Mo 19, Tc 3, Pd 5, Ag ⁻ , Sn ⁻ , Te 2, 構造材元素 Al 1, Si 2, Ti 1, Cr 2, Zr 2, Sn 0.03,	Ru 33, Rh 6, Ba ⁻ , RE ⁻ , Fe 3, Ni 3, 酸素 12	MILLI (KIK), 工学規模		
	KWO (PWR), 40.5 G, 30, 5 y		—	7, 3 - 4 L kg ⁻¹ , b.p., 5 - 8	—	0.43, 以下内訳 / wt% An, FP 元素 U 1.5, Pu 0.2, Am ⁻ , Sr ⁻ , Zr ⁻ , Mo 23, Tc 8, Pd 11, Ag < 1, Sn ⁻ , 構造材元素 Al 0.3, Si 0.2, Ti ⁻ , Cr 0.3, Zr 1.2, Sn ⁻ ,	Ru 45, Rh 7, Ba ⁻ , RE ⁻ ,			
	KWB (PWR), 55.9 G, 20, 4 y		—	7, 3 - 4 L kg ⁻¹ , b.p., 5 - 8	—	0.64, 以下内訳 / wt% An, FP 元素 U 0.7, Pu 0.1, Am ⁻ , Sr 0.4, Zr 4.1, Mo 15.0, Tc 4.1, Pd 6.5, Ag ⁻ , Sn 1, 構造材元素 Al ⁻ , Si ⁻ , Ti 0.8, Cr 0.3, Zr 1.5, Sn 0.02,	Ru 34.2, Rh 4.4, Ba 3.3, RE ⁻ , Fe 2.1, Ni 0.2, 酸素 12.4	実験室規模		

表 3. 5-1 (4) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 UO₂ 燃料)

Authors	照射条件		溶解条件		残渣		元素, 核種毎の残渣移行割合 / % of M _{total}
	炉, 燃焼率 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	1 回あたり溶解量 / g	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%		
Adachi et al. (1990,1991) ^{8,9)}	PWR, 6.9G ⁱ , -, 7.8 y	3.069, 概寸 10.7φ × 3-5 mm	4→3, 0.030, 100, 2, 加熱後放冷	(0.1)	照射前 U 金属重量との比 0.0072, 溶解重量との比 0.0065	Pu 1.1, Zr 18, Mo 12, Tc 6, Rh -, Cr 6, Ni -, Pd -, 溶解槽内圧 -50mmAq	
	PWR, 15.3 G ⁱ , -, 6 y	3.748, "	"	(0.1)	同 0.048, 同 0.043	Pu 0.2, Zr 2, Mo 20, Tc 5, Rh 13, Pd 6, Cr 0.4, Fe 3, Ni 0.6	
	PWR, 21.2 G ⁱ , -, 6.4 y	3.345, "	"	(0.1)	同 0.15, 同 0.14	Pu 0.05, Zr 2, Mo 22, Tc 3, Rh 11, Pd 8, Cr -, Fe 3, Ni -	
	PWR, 14.6 G ⁱ , -, 6.5 y	3.57, "	"	(0.1)	同 0.093, 同 0.084	Pu 0.08, Zr 7, Mo 17, Tc 4, Rh 11, Pd 8, Cr 0.5, Fe 3, Ni 0.3	
	PWR, 29.4 G ⁱ , -, 5.3 y	2.33, "	"	(0.1)	同 0.22, 同 0.20	Pu 0.06, Zr 16.0, Mo 18.7, Tc 2.6, Rh 8.2, Pd 5.7, Cr 1.1, Fe 3.8, Ni 0.8	
	PWR, 32.1 G ⁱ , -, 5.5 y	2.559, "	"	(遠心分離)	同 0.19, 同 0.15	Pu 0.03, Zr 10.9, Mo 18.3, Tc 0.6, Rh 7.7, Pd 7.0, Cr 1.0, Fe 4.0, Ni 0.4	
	PWR, 33.6 G ⁱ , -, 5.6 y	2.163, "	"	(遠心分離)	同 0.31, 同 0.28	Pu 0.04, Zr 6.2, Mo 19.4, Tc 0.5, Rh 8.9, Pd 5.9, Cr <0.4, Fe 0.9, Ni <0.4	
	PWR, 34.1 G ⁱ , -, 5.7 y	2.391, "	"	(遠心分離)	同 0.33, 同 0.29	Pu 0.07, Zr 5.5, Mo 21.6, Tc 1.0, Rh 7.6, Pd 8.1, Cr 0.5, Fe 2.6, Ni 0.3	
	PWR, 38.7 G ⁱ , -, 9 y	2.287, "	"	(遠心分離)	同 0.34, 同 0.31	Pu 0.05, Zr 2.1, Mo 19.7, Tc 3.1, Rh 7.3, Pd 7.5, Cr 1.2, Fe 4.3, Ni 0.7	
	PWR, 38.1 G ⁱ , -, 9.3 y	2.175, "	"	(遠心分離)	同 0.38, 同 0.34	Pu 0.04, Zr 2.4, Mo 19.9, Tc 0.5, Rh 8.2, Pd 10.8, Cr 0.4, Fe 3.3, Ni <0.3	

i : Adachi らの化学分析に基づく燃焼度値

表 3. 5-1 (5) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 UO₂ 燃料)

Authors	照射条件		溶解条件		残渣		発生重量割合 / wt% / μm (Filter)	元素, 核種毎の 残渣移行割合 / % of M _{total}	その他
	炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	1 回あたり 溶解量 / g	残渣	粒徑				
Gue et al. (1993) ¹²⁾	PWR, 32.7 - 33.7 G, —, —	—	—	—	—	—, 以下内訳 / wt% U 1, Pu 0.1, Ni 0.1 - 3.5, Zr 13.4, Mo 12.3, Fe 2.9, Rh 8.4, Pd 3.5, Ru 17, Ba ND	—	フランス UP2-400 工場で溶解	
	PWR, 16 - 26 G, —, —	—	—	—	—, 以下内訳 / wt% U 1.59, Pu 0.033, Ni 0.35, Zr 5.3, Mo 11.9, Fe 3.4, Rh 5.6, Pd 5, Ru 27.5, Ba 2.7	—	同		
	PWR, 53.3 G, —, —	—	—	—	—, 以下内訳 / wt% U 2.34, Pu 0.062, Ni < 0.1, Zr 6.5, Mo 15.5, Fe 0.7, 4, Rh 3.6, Pd 7.65, Ru 24, Ba 3.7	—	フランス CYRANO 施設で溶解		
	PWR, 25.9 - 35.2 G, —, —	—	—	—	—, 以下内訳 / wt% U ND, Pu ND, Ni ND, Zr 1.9, Mo 17.7, Fe ND, Rh 1.3, Pd 0.3, Ru 35.7, Ba ND	—	同		
Etoh et al. (1991) ¹⁰⁾	BWR, 7 G, —, —	3 (avg), —, b.p. (105±2), 2	—	—	—	金属 FP 残渣 0.0036 (36 g tU ⁻¹) ^b 以下 5 元素内訳 / wt% ^a Mo 11, Te 7, Ru 53, Rh 12, Pd 18	—	被覆管 : Zircaloy-2	
	BWR, 7 G, —, —	—	—	—	—	0.0018 (18 g tU ⁻¹) ^b 以下 5 元素内訳 / wt% ^a Mo 15, Te 11, Ru 47, Rh 16, Pd 11	—	被覆管 : Zr ライナ付 Zry-2	
	BWR, 16 G, —, —	—	—	—	—	0.023 (230 g tU ⁻¹) ^b 以下 5 元素内訳 / wt% ^a Mo 34, Te 16, Ru 30, Rh 10, Pd 10	—	被覆管 : Zircaloy-2	
	BWR, 16 G, —, —	—	—	—	—	0.027 (270 g tU ⁻¹) ^b 以下 5 元素内訳 / wt% ^a Mo 38, Te 17, Ru 27, Rh 8, Pd 10	—	被覆管 : Zr ライナ付 Zry-2	

ND : Not determined

表 3. 5-1 (6) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 UO₂ 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件		残渣		元素、核種毎の残渣移行割合 / % of M _{total}	その他
	炉、燃焼率 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	94.5%TD, 1700 °C	製造法	1 回あたり溶解量 / g	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	粒度 / μm (>15 μm)		
Lausch et al. (1994) ¹³⁾	PWR (ドイツ), 31.7 - 35.1 G, 一, 約 1100 d	—	170 kgU batch ⁻¹ (約 100 rods)	Main dissol.: 初期 2.4, 250, 80 → 硝酸を追加しながら b.p., 4 h Post dissol.: 溶解液移送後、zircaloy 被覆を浸漬加熱, 3, 130, b.p., 4	(15)	0.8 (8 kg tU ⁻¹), 以下内訳 / wt% Feed clarification sludge (>15 μm) 6 - 33, 60 - 84, 7 - 10 Post precipitates Pu 1.42 - 3.54 % Fine residue の内訳 / wt% U 2.4, Pu 4.1, Zr 14.1, Mo 48.3, Te 3.2, Ru 18.8, Rh 3.0, Pd 2.6, Te 3.5	U 0.01 - 0.02 % Pu 1.42 - 3.54 %	ドイ ン ジ ン WAK 施設で溶解		
Tsukada et al. (1994) ¹⁴⁾	DR3, 70 G, 40, 10 y	94.5%TD, 1700 °C	32.39 (12φ×26 mm)	3, 0.1, 98, 5	—	2.25, 以下内訳 / wt% U 2.92, Pu 0.61, Zr 6.36, Mo 28.88, Te 1.33, Ru 27.66, Rh 1.89, Pd 12.60, Te 2.03	—	被覆付		
"	"	"	31.55 (")	4, 0.1, 98, 4.8	—	2.16, 以下内訳 / wt% U 3.11, Pu 2.34, Zr 9.13, Mo 22.32, Te 1.17, Ru 22.70, Rh 1.77, Pd 11.08, Te 3.13	—	"		
"	"	"	32.14 (")	5, 0.1, 98, 4.3	—	2.17, 以下内訳 / wt% U 3.12, Pu 0.15, Zr 2.34, Mo 24.2, Te 5.46, Ru 30.90, Rh 2.41, Pd 14.75, Te 0.91	—	"		
"	"	"	32.00 (")	6, 0.1, 98, 4	—	2.28, 以下内訳 / wt% U 1.15, Pu 1.20, Zr 5.91, Mo 28.6, Te 5.36, Ru 26.5, Rh 1.87, Pd 12.35, Te 1.20	—	"		
"	"	"	31.75 (")	7, 0.1, 98, 3.7	—	1.69, 以下内訳 / wt% U 8.27, Pu 0.37, Zr 3.94, Mo 19.23, Te 3.97, Ru 18.48, Rh 1.45, Pd 9.18, Te 1.37	—	"		

j : 溶解中に高濃度の硝酸を添加し 3 mol L⁻¹ を維持, DR3 : Danish Test Reactor 3, RISOE National Laboratory, WAK : Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe

表 3. 5-1 (7) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 UO₂ 燃料)

Authors	照射条件		溶解条件		残渣		元素、核種毎の残渣移行割合 / % of M _{total}	その他
	炉、燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	1 回あたり溶解量 / g	残渣 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	再沈殿物の残渣移行割合 / wt% ^k		
Glatz et al. (1994) ¹⁶⁾	DR3, 70 G, 40, 10 y	7, 0.1, 98, -	32.63 (12φ, 26 mm)	(1 and 0.2)	不溶解残渣 2.12 (693 mg)	-	-	
	"	7, 0.1, 98, -	32.66 (")	(1 and 0.2)	不溶解残渣 1.99 (650 mg) 再沈殿物 0.11492 mg, 以下内訳 / wt% ^k U 63, Pu 8.0, Mo 1.1, Zr 4.2, Tc 0.13, Ru 1.8, Ag 5.8, I 4.4, Cs 2.4, Ba 9.6	-	燃料溶解・不溶解残渣分離後、室温で 164 h 保管し再沈殿物を分析	
	"	7, 0.1, 98, -	32.66 (")	(1 and 0.2)	不溶解残渣 1.99 (650 mg) 再沈殿物 0.15851 mg, 以下内訳 / wt% ^k U 78, Pu 7.8, Zr 3.0, Mo 0.65, Tc 0.20, Ru 0.54, Ag 0.20, I 1.8, Cs 1.8, Ba 6.3	-	" (50°C, 164h)	
	"	4, 0.1, 98, -	36.44 (")	(1 and 0.2)	不溶解残渣 2.26 (825 mg) 再沈殿物 0.96055 mg, 以下内訳 / wt% ^k U 87, Pu 3.1, Zr 3.2, Mo 0.19, Tc 0.11, Ru 0.39, Ag 3.3, I 0.17 Cs 0.68, Ba 1.6	-	" (室温, 164h)	
	"	4, 0.1, 98, -	36.44 (")	(1 and 0.2)	不溶解残渣 2.26 (825 mg) 再沈殿物 0.24628 mg, 以下内訳 / wt% ^k U 65, Pu 13, Zr 11, Mo 0.55, Tc 0.10, Ru 0.57, Ag 1.1, I 0.91 Cs 1.7, Ba 6.7	-	" (50°C, 164h)	
Tsukada et al. (1998) ¹⁵⁾	PWR, 62.8 G, -, -	4, 0.09, 98, 4	20.29	-	-	-	被覆付	
	PWR, 62.8 G, -, -	7, 0.09, 98, 4	20.41	-	-	-	被覆付	

k : 再沈殿物の元素内訳は文献記載値から算出

表 3. 5-1 (8) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 UO₂ 燃料)

Authors	照射条件		溶解条件		残渣		元素、核種毎の残渣移行割合 / % of total M	その他
	炉、燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	1 回あたり溶解量 / g	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%			
Pokhironov et al. (2002) ²²⁾	VVER-1000, 15 G, -, 10.5 y	-	3.1 (溶解終了時), -, b.p., -	-	0.027 ^l , 以下内訳 / wt% U -, Pu -, Zr 1.6, Mo 3.2, Rh 8, Pd 1.5, Ca 2.8, Ti 6.4,	Tc -, Mg 3.1, others 0.3 ^m	Run. 1, 残渣γ: 2.4 GBq g ⁻¹	
//	//	-	1.7 (溶解終了時), -, b.p., -	-	0.25 ^l , 以下内訳 / wt% U 0.27, Pu 3.5, Zr 1.6, Mo 1.3, Rh 3.6, Pd 2.3, Fe 0.7,	Tc -, Mg 0.7, others 0.7 ^m	Run. 3 残渣γ: 1.0 GBq g ⁻¹	
//	//	-	2.8 (溶解終了時), -, 80, -	-	0.055 ^l , 以下内訳 / wt% U 7.2, Pu 0.1, Zr 3.6, Mo 5, Rh 10, Pd 3.6,	Tc -, Mg 1.1, others 0.6 ^m	Run. 5, 残渣γ: 3.1 GBq g ⁻¹	
VVER-1000, 23.8 G, -, 14.5 y	-	3.3 (溶解終了時), -, b.p., -	-	0.071 ^l , 以下内訳 / wt% U 2.9, Pu 0.1, Zr 0.3, Mo 2.9, Rh 1.4, Pd 1.1,	Tc -, others 0.9 ^m	Run. 4 残渣γ: 0.9 GBq g ⁻¹		
VVER-1000, 41.1 G, -, 13.3 y	-	3.5 (溶解終了時), -, b.p., -	-	0.27 ^l , 以下内訳 / wt% U 3.4, Pu 0.2, Zr 0.5, Mo 9.4, Rh 13.3, Pd 1.2,	Tc 4.7, others 2.3 ^m	Run. 9 残渣γ: 3.3 GBq g ⁻¹		
//	//	-	3.3 (溶解終了時), -, 80, -	-	0.18 ^l , 以下内訳 / wt% U 1.2, Pu 0.1, Zr 1.4, Mo 8, Rh 1.1, Pd 7.5,	Tc 0.8, Ag 0.9, others 1.1 ^m	Run. 7 残渣γ: 4.4 GBq g ⁻¹	

l : 使用済燃料中の UO₂ 重量あたりの発生割合, m : others は 0.5 wt%以下の成分の合計で、Al, Ni, Cr, Tc, Ag, Sb, Ti, Cu, Pu 等が含まれる。

VVER-1000 : ロシア型加圧水型軽水炉

表 3. 5-1 (9) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 UO₂ 燃料)

Authors	照射条件		溶解条件		残渣		元素、核種毎の残渣移行割合 / % of total M	その他
	炉、燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	1 回あたり溶解量 / g	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%			
Pokhito-nov et al. (2002) ²²⁾	VVER-1000 ^d , 43.1 G, -, 6.5 y	-	3.2 (溶解終了時), -, b.p., -	-	0.20 ^l , 以下内訳 / wt% U 4.2, Pu 0.05, Zr 0.6, Mo 16, Tc -, Rh 13, Pd 8.2, Ca 2.2, others 0.2 ^m	Ru 48, Fe 0.9, others 0.2 ^m	Run. 2 残渣γ: 2.5 GBq g ⁻¹	
//	//	-	3.7 (溶解終了時), -, 80, -	-	0.44 ^l , 以下内訳 / wt% U 9.3, Pu 0.4, Zr 1, Mo 4, Tc 3.4, Rh 3.1, Pd 5, others 1.0 ^m	Ru 15, others 1.0 ^m	Run. 6 残渣γ: 5.2 GBq g ⁻¹	
VVER-1000, 53.8 G, -, 5.7 y	-	2.6 (溶解終了時), -, b.p., -	-	0.37 ^l , 以下内訳 / wt% ^a U 8.3, Pu 0.6, Zr 1.1, Mo 19, Tc -, Rh 10, Pd 8.4, Ag 1.1, others 1.2 ^e	Ru 25, others 1.2 ^e	Run. 8 残渣γ: 22.9 GBq g ⁻¹		
//	-	3.2 (溶解終了時), -, 80, -	-	0.41 ^l , 以下内訳 / wt% ^a U 11.6, Pu 0.9, Zr 2.3, Mo 12, Tc -, Rh 4.5, Pd 7, others 1.1 ^e	Ru 24, others 1.1 ^e	Run. 10 残渣γ: 31.1 GBq g ⁻¹		
Suzuki et al. (2011) ²³⁾	ふげん, ave 12 G (15.0 - 18.7 G), -, -	3.1 tHM ^h	2→3, -, 100, 7 - 10	全粒径 > 2.8mm ⁿ 以下内訳 / wt% U 6.1, Pu 2.6, Zr 20.7, Mo 26.2, Tc+Fe+Na < 5.6, Ru+Rh+Pd 0.8 ≤ 2.8mm ⁿ 以下内訳 / wt% U 23.2, Pu 0.2, Zr 11.8, Mo < 1.7, Tc+Fe+Na < 4.4, Ru+Rh+Pd < 0.9	0.05 (内訳 > 2.8 mm : 96.3 wt%, ≤ 2.8 mm : 3.7 wt%)	-	TRP 回分式溶解槽, Swarf 部で採取	
湊, 山岸 (2011) ^{19,20)}	LWR, avg. 34.07 G, -, avg. 11.9 y	-	-, -, -, -	-	-, 合金成分 5 元素の内訳 / wt% Mo 23.2, Tc 6.9, Ru 48.6, Pd 12.8	Rh 8.5,	六ヶ所再処理工場 (RRP) で溶解	
LWR, avg. 41.87 G, -, avg. 7.7 y	-	-, -, -, -	-	-, 合金成分 5 元素の内訳 / wt% Mo 22.9, Tc 6.0, Ru 50.7, Pd 11.9	Rh 8.5,	同		

n : 溶解槽へ投入した燃料の 0.22 wt%が残渣となりそのうち 96.3%が 2.8mm より大。

3. 5. 2 未照射 MOX 燃料の不溶解残渣

未照射 MOX 燃料を溶解した時の不溶解残渣としては、二酸化プルトニウム (PuO_2) が着目される。 PuO_2 は、硝酸に難溶でフッ化水素酸を加えた硝酸で溶解するか、あるいは銀イオンを触媒とする電解酸化を用いる方法も開発されている。MOX に含まれる Pu は、 UO_2 - PuO_2 の固溶体の形であれば沸騰硝酸で溶解可能である。しかし均一な固溶体の形成のためには、 UO_2 と PuO_2 を偏析が生じないように混合、均一化して成型したものを高温で焼結して固相反応を起こす必要があるとされてきた。従って未照射 MOX の溶解性は、照射済燃料とは異なり MOX の製造条件や溶解条件の影響を大きく受ける。

まず、MOX 燃料の製造法を簡単に紹介する。Pu の均一性を向上させる目的で開発された MIMAS (Micronized masterblend) 法及び COCA (Cobroyage Cadarache) 法がある。MIMAS は 2 回、COCA は 1 回の混合操作によって所定の U - Pu 組成とする。MIMAS 法はベルギー-Belgonucleaire 社で開発されたもので、Pu 含有割合が 25~30 % の MOX 粉末を粉砕し、250 μm 未満の粉末を篩分した後、 UO_2 粉末と混合して Pu 含有割合を目標値に調整し焼結する。この方法は、ボールミルによる粉砕を 1/3 に減らすことができる。COCA 法はフランスで開発されたもので、目標の Pu 含有割合となるよう混合した MOX 粉末をボールミルで粉砕し、篩分し 250 μm 未満の粉末を焼結する。

ドイツでは AU/PuC (Ammonium uranyl plutonyl carbonate) / OCOM (Optimized co-milling) 法が開発された。U - Pu 混合溶液を共転換した MOX 粉末、 UO_2 粉末、 UO_2 - PuO_2 粉末を共粉砕したものを混合して焼結する工程である^{24, 25)}。これらに加えて、動力炉・核燃料開発事業団(動燃, 現原子力機構)では混合転換法の一つとしてマイクロ波加熱直接脱硝法が開発された。これは U, Pu 混合溶液にマイクロ波を照射することによって溶液を加熱し、溶液は蒸発濃縮・脱硝され最終的に U と Pu の酸化物となる。沈殿剤の添加が不要である等、他の方法に比べて単純であると共に、製品物性が MOX 燃料の原料として適していることが特徴として挙げられる^{26, 27)}。

未照射 MOX 溶解時の不溶解 Pu について表 3. 5-2 にまとめた。Lerch²⁸⁾ は、MOX 製造法が溶解特性に与える影響について着目し、機械的混合法、ゾルゲル法、共沈法により製造した MOX 燃料(未照射)を溶解し、未溶解 Pu 量を分析し比較している。ここで機械的混合法は、U, Pu を個別に煅焼し酸化物粉体とした後、粉体同士で混合し粉砕する方法、ゾルゲル法はゾル状の UO_2 , PuO_2 を混合、乾燥し粉砕する方法、共沈法は U, Pu を溶液状で混合しアンモニア添加により沈殿させ乾燥、粉砕する方法である。各種の MOX ペレットを沸騰硝酸 (12 mol L⁻¹) に溶解したところ、製造方法によって溶解特性が大きく異なる結果となった。共沈法による燃料の場合に未溶解 Pu が最も少なく、機械的混合法が最も多い結果となった。ペレット焼結時の温度に関しては、温度が高い (1700 °C) ケースで未溶解 Pu が減少することが示された。Lerch は一連の実験から Pu 未溶解率の推算モデルを得ている。

Vollath ら²⁹⁾ は様々な Pu 含有割合の未照射 MOX 燃料を用い、平均 Pu / (U+Pu) 比と (U, Pu) O₂ の固溶体形成の均一性と溶解性の関係を調べた。X 線反射法により固溶した MOX 中では Pu 分布が均一ではなく固体中の局所 Pu 濃度にばらつきがあること、その濃度幅 (FWHM) は Pu 含有割合が高い場合に大きくなることを示した。また Pu 含有割合 25~75 % の未照射 MOX ペレットを 5 又は 10 mol L⁻¹ の沸騰硝酸に溶解する実験を行い、Pu の溶解量、不溶解量の割合及び Pu の硝酸への溶解度との関係を検討した。実験では、Pu 含有割合が 35 % を超えると不溶解 Pu の発生量が増

加した。平均 Pu 含有割合 35 %未満の燃料であっても、不均一性により局所的に Pu 含有割合が 55 %を超える部分が存在するため、完全には溶解しえないこと、但し十分に Pu が希釈される溶液条件であれば 5 mol L⁻¹ の硝酸に溶解しうる MOX の Pu 含有割合は最大で 55 %, 10 mol L⁻¹ の硝酸の場合 65 %であることを示した。MOX の溶解性は固溶体の不均一性と硝酸への溶解度によって説明できるとしている。

Beche ら²⁴⁾ は、MOX 燃料を再処理する観点から、照射済 MOX 燃料と装荷前の MOX 燃料について同一条件下で溶解性を確認することが必要であるとした。フランス COGEMA では、5.5 mol L⁻¹ 硝酸、6 時間の溶解試験 (1 バッチ 40 kgMOX) が行われた。COCA 法により製造された未照射 MOX 燃料は、未溶解 Pu 割合は平均で 0.5 wt% 以下であった。空隙率 (open porosity) が 0.2~0.3 vol% 以上であれば、溶け残る Pu の割合はさらに小さくなるが、燃料の炉内性能が悪くなるとしている。

Vliet ら³⁰⁾ は、MIMAS 法による未照射 MOX 燃料の溶解試験を行っている。ペレットの空隙率が大きな場合 (再焼結 (resintering) テストで 0.35 %TD 以上)、Pu の未溶解率は 0.1 %以下となり、COCA 法製品と同様に再焼結性の優れた (再焼結テストでの値が小さい) ものほど未溶解率は増える傾向を示した。

表3. 5-2 (1) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (未照射 MOX)

Authors	照射条件	燃料条件			溶解条件			残渣			
		初期Pu 分率/ wt%	製造法	焼成密度 /%TD	焼成温度 / °C	1回あたりMOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / µm (Filter)	発生重量割合 / wt%	元素, 核種毎の 残渣移行割合 / % of total metal	その他
Lerch (1972) ^{28)a}	未照射	15	機械的混合	83.5 - 90.8 ^b	1400	1 - 1.5, 1個 5 mm φ × 5 mm	12, 0.025, b,p, 6	— ^d	1.86 - 6.09 ^b	Pu 11.2 - 38.5 ^b	
	"	15	"	88.6 - 94.6 ^b	1550	"	"	—	0.37 - 4.99 ^b	Pu 2.5 - 31.2 ^b	
	"	15	"	90.4 - 94.4 ^b	1700	"	"	—	0 - 2.16 ^b	" 0 - 13.2 ^b	
	未照射	15	ゾルゲル法	62.1 - 82.6 ^c	1400	"	12, 0.025, b,p, 6	—	0.38 - 2.12 ^c	— ^d	
	"	15	"	90.2 - 91.6 ^c	1550	"	"	—	0.04 - 0.08 ^c	—	
	"	15	"	88.5 - 95.5 ^c	1700	"	"	—	0.02 - 0.08 ^c	—	
	未照射	15	共沈法	81.5 - 88.5 ^c	1400	"	12, 0.025, b,p, 6	—	0.04 - 0.11 ^c	—	
	"	15	"	91.0 - 92.0 ^c	1550	"	"	—	0.01 - 0.10 ^c	—	
	"	15	"	92.2 - 93.4 ^c	1700	"	"	—	0.02 - 0.08 ^c	—	
	未照射	20	機械的混合	82.6 - 94.1 ^b	1400	"	12, 0.025, b,p, 6	—	3.26 - 7.97 ^b	Pu 14.7 - 37.1 ^b	
	"	20	"	90.0 - 93.0 ^b	1550	"	"	—	1.79 - 4.36 ^b	" 8.0 - 19.8 ^b	
	"	20	"	90.4 - 92.7 ^b	1700	"	"	—	0 - 3.60 ^b	" 0 - 15.8 ^b	
	未照射	20	ゾルゲル法	81.0 - 84.2 ^c	1400	"	12, 0.025, b,p, 6	—	0.01 - 0.13 ^c	—	
	"	20	"	90.1 - 94.0 ^c	1550	"	"	—	0.01 - 0.07 ^c	—	
	"	20	"	91.3 - 95.8 ^c	1700	"	"	—	0 - 0.28 ^c	—	
	未照射	20	共沈法	85.9 - 87.6 ^c	1400	"	12, 0.025, b,p, 6	—	0.06 - 0.10 ^c	—	
	"	20	"	91.2 - 92.2 ^c	1550	"	"	—	0.01 - 0.08 ^c	—	
	"	20	"	87.9 - 93.5 ^b	1700	"	"	—	0.05 - 0.25 ^c	—	
	未照射	25	機械的混合	83.2 - 90.3 ^b	1400	"	12, 0.025, b,p, 6	—	5.37 - 9.09 ^b	Pu 18.5 - 33.9 ^b	
	"	25	"	90.0 - 93.4 ^b	1550	"	"	—	3.09 - 8.18 ^b	" 10.8 - 30.7 ^b	
	"	25	"	88.6 - 93.9 ^b	1700	"	"	—	0.09 - 2.95 ^b	" 0.60 - 9.60 ^b	
	未照射	25	ゾルゲル法	80.7 - 83.4 ^c	1400	"	12, 0.025, b,p, 6	—	0.01 - 0.06 ^c	—	
	"	25	"	84.9 - 97.6 ^c	1550	"	"	—	0.02 - 0.09 ^c	—	
	"	25	"	90.4 - 94.7 ^c	1700	"	"	—	0.01 - 6.80 ^{c, f}	—	
	未照射	25	共沈法	73.1 - 78.1 ^c	1400	"	12, 0.025, b,p, 6	—	0.04 - 0.24 ^c	—	
	"	25	"	84.7 - 88.7 ^c	1550	"	"	—	0.08 - 0.09 ^c	—	
	"	25	"	89.3 - 92.2 ^c	1700	"	"	—	0.07 - 0.21 ^c	—	

a : 文献 Appendix に記載の実験データを整理した, b : 機械混合法によるペレット溶解試験 8 回分 (全 72 回実施), c : ゼルゲル法によるペレットの溶解試験 4 回分 (全 36 回), 共沈法も同じ回数実施した, d : 文献では一部の試験について残渣粒径分布が示されている, e : "—" は no data, f : ゼルゲル法ではこのケースのみ残渣が多い。

表3. 5-2 (2) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (未照射 MOX)

Authors	照射条件	燃料条件			溶解条件			残渣			
		初期 Pu 分率 / wt%	製造法	焼成密度 / %TD	焼成温度 / °C	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	元素, 核種毎の残渣移行割合 / % of total M	その他
Vollath et al. (1985) ²⁹⁾	未照射	25.8	Oxalate UO ₂ :AUC	-	1597	-	5, -, b.p., 6	-	-	Pu 0.2	
	"	30.5	"	-	1597	-	"	-	-	Pu 0.5	
	"	32.6	"	-	1597	-	"	-	-	" 0.3	
	"	35.4	"	-	1597	-	"	-	-	" 0.4	
	"	37.8	"	-	1597	-	"	-	-	" 22.6	
	"	40.4	"	-	1597	-	"	-	-	Pu 49.5	
	"	44.0	"	-	1597	-	"	-	-	" 61.6	
	"	44.8	"	-	1597	-	"	-	-	" 71.4	
	"	48.6	"	-	1597	-	"	-	-	" 80.9	
	"	49.2	"	-	1597	-	"	-	-	" 89.8	
	"	54.9	"	-	1597	-	"	-	-	Pu 97.4	
	"	61.9	"	-	1597	-	"	-	-	" 98.4	
	"	75.1	"	-	1597	-	"	-	-	" 99.7	
	未照射	25.1	Oxalate UO ₂ :AUC	-	1597	-	10, -, b.p., 6	-	-	Pu 0.3	
	"	35.5	"	-	1597	-	"	-	-	Pu 0.3	
"	37.8	"	-	1597	-	"	-	-	" 1.1		
"	40.4	"	-	1597	-	"	-	-	" 1.9		
"	44.0	"	-	1597	-	"	-	-	" 18.7		
"	48.6	"	-	1597	-	"	-	-	Pu 46.7		
"	54.9	"	-	1597	-	"	-	-	" 88.4		
"	61.9	"	-	1597	-	"	-	-	" 89.9		
"	63.9	"	-	1597	-	"	-	-	" 97.2		
"	75.1	"	-	1597	-	"	-	-	" 99.1		

表3. 5-2 (3) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (未照射 MOX)

Authors	照射条件	燃料条件			溶解条件			残渣		
		初期 Pu 分率 / wt%	焼成密度 / %TD	焼成温度 / °C	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	元素, 核種毎の残渣移行割合 / % of total M	その他
菅谷 他 (2003) ³¹⁾	未照射	30	94.9	1700, 2 h	15.06	7→4.5 ^h , 0.05, b.p., 3	—	0.66	Pu 0.7 U 0	溶解前粒径 ^g 0.250 - 2.362 mm
	"	"	94.9	"	30.09	7→4.9, 0.1, b.p., 6	—	0.10	Pu 0 U 0	"
	"	"	94.8	"	14.69	7→6.0, 0.05, b.p., 3	—	57	Pu 58.9 U 55.9	溶解前粒径 ^g 0.250 - 2.362 mm
	"	"	"	"	14.94	7→5.1, 0.05, b.p., 6	—	27	Pu 29.8 U 25.2	"
	"	"	"	"	14.87	7→4.2, 0.05, b.p., 12	—	7.5	Pu 12.3 U 6.4	"
	"	"	94.7	"	15.02	7→6.9, 0.05, b.p., 3	—	84	Pu 84.9 U 85.1	溶解前粒径 ^g 0.250 - 2.362 mm
	"	"	"	"	14.70	7→6.2, 0.05, b.p., 6	—	68	Pu 68.8 U 68.4	"
	"	"	"	"	14.98	7→5.2, 0.05, b.p., 12	—	46	Pu 47.7 U 46.6	"
	"	"	94.9	"	14.88	7→7.0, 0.05, b.p., 3	—	90	Pu 91.5 U 91.4	溶解前粒径 ^g 0.250 - 2.362 mm
	"	"	"	"	30.02	7→6.2, 0.1, b.p., 6	—	80	Pu 80.4 U 79.9	"
	"	"	"	"	14.99	7→6.6, 0.05, b.p., 12	—	74	Pu 75.9 U 75.4	"

g : 成型焼結した MOX ペレットを粉碎篩分した後、硝酸に溶解した, h : 矢印は初期条件と終了時条件を示す。

3. 5. 3 照射済 MOX 燃料の不溶解残渣

燃料成分の焼結は、原子炉内での燃焼によっても進行する。このため燃焼度が高い燃料では、製造時の MOX 焼結度が Pu 溶解性に及ぼす影響は小さくなると考えられる。照射済 MOX の溶解性に関する研究は、1970 年代に主に高速炉燃料を対象になされており、特に不溶解残渣に含まれる Pu 量が着目されている。1980 年代以降では、高速炉に加え軽水炉用 MOX 燃料の溶解で発生する不溶解残渣についても試験研究が進められている。表 3. 5-3 に照射済 MOX (軽水炉、高速炉) を溶解した時の残渣についてまとめた。

照射済高速炉燃料の不溶解残渣については、製造法、照射条件、溶解条件等をパラメータとして幅広く実験検討がなされている。Lerch ら³²⁾ は、燃焼度 137 GWd t⁻¹ までの照射済高速炉燃料の溶解性を調べており、高い燃焼度は必ずしも溶解性に悪影響を与えないこと、残渣発生量は燃焼度の増加と共に増大する傾向にあるが、これは Pu ではなく FP の増加によることを示した。また、一部の照射済燃料で未溶解 Pu 量が多いケースが見られたが、これは製造時の焼結温度が低いことが原因の一つであるとしている。

Goode ら³³⁾ は、MOX 製造方法 (機械的混合、ゾルゲル法、共沈法) の溶解性への依存性を 81 GWd t⁻¹ までの照射済燃料を用い実験的に検討している。ゾルゲル法や共沈法では未溶解 Pu 量が少なく、機械的混合の場合は高温焼結 (1700 °C) した燃料では未溶解 Pu 量が少ないことを示した。また、燃焼度の増加により未溶解 Pu が減少する、すなわち溶解性が良くなることを示した。

Vaughen ら³⁴⁾ は、FBR 照射済燃料 (60 GWd t⁻¹) を溶解前に加熱処理 (voloxidation) した場合の未溶解残渣の量を測定している。加熱処理した場合、未溶解 Pu 量が若干増えることを示した。

Bleyle³⁵⁾ は MOX 燃料製造条件に着目し、それまでの照射済高速炉燃料の溶解試験の結果 (De Regge ら³⁶⁾, Ochsenfeld ら^{37, 38)}, Crofts ら³⁹⁾) に基づいて、共沈法の一つである AU/PuC 法で製造した燃料が、他の製造方法に比べ未溶解 Pu 量が少ないことを報告している。また未溶解 Pu 量が溶解量の 0.1 % 以下に抑えられれば十分であると判断している。

軽水炉 MOX 燃料について Schneider ら²⁵⁾ は、AU/PuC 法と OCOM 法で加工された各軽水炉 MOX 燃料の溶解性の燃焼度への依存性を検討している。燃焼度が 20 GWd t⁻¹ 以上の燃料では未溶解 Pu の発生は 0.05 % 未満に抑えられた。また、AU/PuC 法により製造した MOX 燃料は燃焼度が低い場合でも未溶解 Pu 量は十分小さいことを示した。

Regge ら^{40, 41)} は、各種燃料を溶解して得られた不溶解残渣の金属成分の 5 元素 Mo, Tc, Ru, Rh, Pd の組成を示した。広範囲の高速炉および軽水炉の照射済 MOX 燃料の不溶解残渣の性質を調べており、両者の間に大差はないものの軽水炉 MOX 燃料の場合には、質量数の高い Pu 同位体が存在することを示した。また残渣中と溶解液中の Pu 同位体組成を測定した結果、残渣中の Pu の方がより大きな照射を受けていたことがわかった。Pu の完全な溶解には HF が必要であるが、HF の触媒作用のため、0.1 mol L⁻¹ でよいことも示した。

動力炉・核燃料開発事業団 (現 原子力機構) の高レベル放射性物質研究施設 (CPF) では高速実験炉「常陽」、フランス Phenix、イギリス Dounreay Fast Reactor (DFR) で照射した高速炉 MOX 燃料の溶解試験を多数実施している⁴²⁻⁵⁹⁾。燃焼度は幅広く、4.4~100 GWd tHM⁻¹ である。不溶解残渣の主な成分は燃料の種類にかかわらず前記 5 元素であった。残渣粒子は 2 μm 以下のものが 90 % を占めた。燃料に含まれる U, Pu は、各々 0.25 %, 1.5 % 未満の割合で不溶解残渣へ移行した。

不溶解残渣には、U に対して Pu がより多く含まれる。

Gue ら¹²⁾は、高速炉照射済 MOX および軽水炉照射済 MOX 燃料の溶解試験について報告している。高速炉燃料 (Rapsodie 及び Phenix) ではフランス La Hague, Marcoule 施設において合計 27.51 t が処理されており、99.8~99.9 % の溶解率が得られた。ただし照射前 Pu 割合が 30 % の燃料については、燃料加工時に固溶体が得られず Pu 回収率は低かった。高速炉燃料は照射中に 2200 °C まで加熱されるため、燃料製造時のペレット中の非均質性は解消するとしている。軽水炉では 1300 ~1500°C を超えないため、燃料製造時の非均質性の影響を調べる必要がある。PWR で照射した MOX 燃料 (燃焼度 30~40 GWd t⁻¹) の溶解試験をフランス CYRANO 施設で実施した。照射前燃料の未溶解 Pu 割合は 0.4~0.5 % であったのに対し、照射後の未溶解割合は 0.03 % 程度に低下した。これらの比を erasing factor と呼んでいる。また未溶解 Pu の補完的溶解試験を行っており、10 mol L⁻¹ 硝酸で 6~12 時間処理した場合に 8 割程度まで更に回収できた。

不溶解残渣の発生量は、燃料の炉内位置によっても異なり、燃料棒 (約 4 m) の上下端部は温度が低めで残渣が生成されやすく、端部 1/4 に不溶性 Pu の 60 % 程度が偏在する。研究炉で照射した燃料と大型の発電炉燃料とでは残渣発生の様子に差が出ることに注意が必要である。SEM 観察によると炉心中央部の粒状残渣は 1~2 μm であり、一方端部では 10~15 μm であった。

この他、Gue らは APM (Atelier Pilote de Marcoule) 及び La Hague UP2-400 における工業的規模での溶解運転結果について示しており、APM においては 2.1 t、UP2-400 では 4.8 t の MOX 燃料の処理実績を示している。UP2-400 では、不溶解残渣中の Pu は全 Pu 量の 0.013 % であったと報告している。

Kleykamp¹¹⁾は、照射済軽水炉 UO₂ 燃料及び MOX 燃料について、7 mol L⁻¹ 硝酸による溶解を実施した。残渣量は、硝酸量 /L と溶解燃料重量 /kg の比 (単位 L kg⁻¹) によって異なり、初期酸濃度が同じ場合この比が大きくなると残渣量は減少した。溶解試験で用いた MOX 燃料は機械的混合によって製造されたもので、不溶解残渣中には 50 μm 程度の PuO₂ リッチの相が観測された。さらに、Kleykamp⁶⁰⁾は、高燃焼度の高速炉燃料 (~185 GWd t⁻¹) からの不溶解残渣について調べた。不溶解残渣は、① 核分裂生成物を含んだ溶解しなかった燃料、② Ru 等白金族の金属相、③ 一旦溶解した核分裂生成物が再沈殿したものからなり、燃焼度に関係なく燃料重量の 14 % 程度であった。この値は他の高速炉燃料や軽水炉 MOX 燃料より大きい値である。このため、未溶解燃料および再沈殿については燃料溶解に関連付け、これらの影響を除去した上で不溶解残渣 (多くは核分裂生成物) と燃焼度との関係を考察した。燃焼度が増加すると不溶解残渣の割合は増加したが、その増加は燃焼度の 1 乗以上に比例することを示した。

また、残渣の組成は軽水炉 MOX 燃料と同様であるが、軽水炉ウラン燃料で同じ燃焼度の場合に比べ、白金族の収率が大きいため残渣量が多かった。一方、溶け残った燃料中の Pu 割合は 50 ~65 % でかなり高い。また、Schneider らと同様に高速炉燃料においても燃焼度が増大すると残渣に残るプルトニウムの量が減少することを明らかにした。

Kleykamp^{11, 60, 61)}によれば MOX 燃料からの不溶解残渣中の金属状 FP は、前記 5 元素等であり炉内で生成される組成と同じであった。金属相の粒径は軽水炉照射 UO₂ 燃料 (線出力 20 kW m⁻¹) では 1 μm 程度であるのに対し、高速増殖炉 (FBR) 照射 MOX (45 kW m⁻¹) では 20 μm 程度であった。FBR 照射 (燃焼度 11 %, 硝酸 7 mol L⁻¹ で溶解) の場合、粒子の平均組成は Mo 14 %, Tc 20 %,

Ru 52 %, Rh 11 %, Pd 3 %と報告している。

Tsukada ら¹⁵⁻¹⁷⁾は、軽水炉照射済 MOX 燃料 (43 GWd t⁻¹) の溶解実験を行い (硝酸 4 又は 7 mol L⁻¹, 98 °C)、溶解速度、不溶解残渣等について軽水炉照射 UO₂燃料 (燃焼度 63 GWd t⁻¹) と比較している。MOX 燃料は UO₂同様の溶解速度で溶解した。照射済 MOX の不溶解残渣は、Pu 凝集体が存在し、分析からその局所燃焼度が 200 GWd t⁻¹に達するために同じ燃焼度の軽水炉 UO₂燃料に比べ若干増加することを示した。また不溶解残渣のうち、Mo, Tc, Ru, Rh, Pd の5元素の割合を比較したところ、MOX 燃料では Mo が少なく、また Ru が多い傾向にあった。これは Pu-239 と U-235 の核分裂収率の違いによるものとしている。

Taguchi ら⁶²⁾及び Suzuki ら²³⁾は、東海再処理施設における新型転換炉ふげんの使用済 MOX 燃料 (Pu 含有割合 約 2%) の再処理に伴い、回分式溶解槽から採取した不溶解残渣について調査し報告している。ふげん燃料では MOX 燃料と UO₂燃料を比較して溶解曲線や残渣発生量に明確な違いは見られないものの、清澄工程のパルスフィルタでは MOX 燃料処理時にろ過速度が低下する傾向が見られた⁶²⁾。

Suzuki ら²³⁾は、MOX 燃料溶解時の不溶解残渣について粒径別に調査している。粒径の大きな残渣 (>2.8 mm) では Mo と Zr の含有割合が高く、X 線回折パターンからこれをモリブデン酸ジルコニウムと同定している。粒径の小さな残渣 (≦2.8 mm) の主成分は Zr であった。また白金族元素の占める割合は 1 % 程度であり、Pu 含有割合は大粒径の残渣中で高く約 3 %と報告している。

Emin ら^{63, 64)}は、フランス La Hague 再処理施設において使用済 MOX 燃料の再処理を行うための溶解条件について検討し、実機の運転に反映している。連続溶解槽の運転条件を、従来の溶液温度約 90 °Cから 90~92 °Cとし、溶解硝酸の濃度を 3 mol L⁻¹から 5 mol L⁻¹へ、滞留時間を 2 時間から 7 時間とすることで対応し、2004 年から 2008 年までに約 50 tMOX が溶解された。溶解運転では臨界事故防止のためのガドリニウムが用いられた。燃焼度は 30.5~53.5 GWd t⁻¹、処理速度は 0.97~2.3 tHM day⁻¹であり、不溶解性粒子の発生量は約 3.5~4.6 kg tHM⁻¹、その粒子への Pu の移行割合は溶解前燃料中の Pu の約 0.014~0.03 %であったと報告している。

表 3. 5-3 (1) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件				溶解条件			残渣		その他
	炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹	初期 Pu 分率 / wt%	製造法	焼成密度 / %TD	焼成温度 / °C	1 回あたり 溶解量 / g	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / µm (Filter)	発生重量 割合 / wt%	元素, 核種毎 の残渣移行 割合 / % of total M		
Lerch et al. (1972) ³²⁾	MTR, 71 G, 62.71 ^a , —	25	Burned metal, 機械的混合	94.75	1680	—	12, —, b, p., 6+6	—	0.05	Pu 0.02		
	MTR, 113.5 G, 52.5, —	25	"	95.26	1680	—	"	—	1.47	Pu 0.02		
	MTR, 137 G, 58.7, —	25	"	96.36	1680	—	"	—	1.86	Pu < 0.01		
	EBR-II, 4.2 G, 17.4, —	25	"	91.30	1600	—	"	—	0.01	Pu 0.05		
	GETR, 10 G, 24.6, —	25	"	95.60	1650	—	"	—	0.03	Pu 0.02		
	GETR, 68.4 G, 44.3, —	25	"	95.60	1650	—	"	—	0.34	Pu 0.02		
	EBR-II, 26 G, 17.7, —	25	Oxalate, 機械的混合	95.43	1675	—	"	—	0.19	Pu 0.07		
	EBR-II, 25 G, 16.4, —	25	Burned metal, 機械的混合	88.77	1500	—	"	—	0.46	Pu 0.75		
	EBR-II, 40.45 G, 31.5, —	25	Oxalate, 機械的混合	92.92	1690	—	"	—	0.22	Pu 0.03		
	EBR-II, 37.9 G, 30.2, —	25	"	90.08	1450	—	"	—	0.53	Pu 0.82		
	EBR-II, 38.6 G, 28.2, —	25	Burned metal, 機械的混合	90.94	1500	—	"	—	0.49	Pu 0.14		
	EBR-II, 45.65 G, 44.3, —	25	"	92.15	1675	—	"	—	0.37	Pu 0.11		

a : 文献の単位 kW ft⁻¹ を変換, MTR : Material Testing Reactor, GETR : General Electric Test Reactor, EBR-II : Experimental Breeder Reactor-II.

表 3. 5-3 (2) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件				溶解条件			残渣		その他
	炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹	初期 Pu 分率 / wt%	製造法	焼成密度 / %TD	焼成温度 / °C	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	元素, 核種毎の残渣移行割合 / % of total M		
Goode et al. (1973) ³³⁾	ETR, 6 G (0.6 %) d, -	15	ゾルゲル法	-	1150 - 1250	-	8, -, b.p., 12	-	-	Pu 0.04		
	ETR, 40 G (4.2 %) d, -	15	"	-	1150 - 1250	-	8, -, b.p., 6	-	-	Pu 0.02		
	EBR-II, -, -	20	共沈法	-	1550, 4 h	-	3.5 - 10, -, -, 4	-	-	Pu < 0.01		
	EBR-II, 1.8 G, -	20	"	-	1550	-	8, -, b.p., 8	-	-	Pu 0.19		
	GETR, > 70 G, -	28	"	-	1550	-	4, -, 90-105, 9.5	-	-	Pu 0.15		
	一部 TREAT で追加照射											
"		28	"	-	"	-	8, -, -, 1.5	-	-	Pu 0.9		
"		28	"	-	"	-	13.2, -, -, 5	-	-	Pu 0.01		
未照射 MOX		22.2	Oxalate, 機械的混合	87.7 - 91.9	1600, 4 h	-	8, -, -, -	-	-	Pu 16		
ETR, 20 G, -		22.2	"	"	1600, 4 h	-	8, -, -, 10	-	-	Pu 約 5		
ETR, 61 G, -		22.2	"	"	1600, 4 h	-	8, -, -, 10	-	-	Pu 1.5-2.7		
ETR, 81 G, -		22.2	"	"	1600, 4 h	-	8, -, -, 4	-	-	Pu 0.5-1.5		
未照射 MOX		25	"	-	1700, 4 h	-	8, -, -, 12	-	-	Pu 0.54		
Vaughen et al. (1979) ³⁴⁾	EBR-II, 60 G, 15.7	25	機械的混合	-	1525	-	7→3, -, 100, 6	-	4.4 ^b , 7.1 ^c	-	被覆管なし	
EBR-II, 60 G, 15.7	25	"	-	1660	-	7→3, -, 100, 6	-	5.1 ^b , 8.2 ^c	-	-	"	
EBR-II, 60 G, 15.7	25	"	-	1575	-	7→3, -, 100, 6	-	ND ^b , 2.1 ^c	-	-	SUS304 被覆管付	
EBR-II, 60 G, 15.7	25	"	-	1660	-	7→3, -, 100, 6	-	ND ^b , 2.8 ^c	-	-	"	

b : 溶解前熱処理 (voloxidation, 480 or 600°C, Air or O₂, 3 h) なしの場合, c : 熱処理ありの場合, d : 文献では燃焼率 / % で記載, ここでは 1 % = 9.6 GWd tHM⁻¹ として換算, 以降同様, ETR : Engineering Test Reactor, TREAT : Transient Reactor Test Facility, ND: Not detected.

表 3. 5-3 (3) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件		残渣		元素		その他
	炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 熱出力 / kW m ⁻¹ ,	初期 Pu 分率/ wt%	製造法, 焼成密度 / %TD	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / µm (Filter)	発生重量割合 / wt%	元素, 核種毎の残渣移行 割合 / % of total M			
Regge et al. (1980, 1980, 1985) 36,40,41)	Rapsodie (FBR), 88 G (9.15%), 48.0	30	—, 85.0	11.802	10, —, boil, 12	—	6.1, 内 Pu 0.24	U 3.4, Cs-137 0.1, Ce-144 4.4, Ru-106 80	Pu 6.2, Ce-144 4.4, Pu 10.3, Ce-144 7.0, Ru-106 91	1 pellet 3 pellets	
	Rapsodie (FBR), 85 G (8.84%), 45.0 同, 75 G (7.83%), 44.0 同, 75 G (7.80%), 42.9	30	—, 85.0, —, 85.2, —, 84.8	9.8, 24.4, 10.8 計 45 gMOX	10, —, boil, 15	—	6.8, 内 Pu 0.36	U 5.7, Cs-137 1.0, Ce-144 7.0, Ru-106 91			
	—	—	—	—	—	—	前記 2 件の残渣中金属 5 元素内訳 / wt% Mo 19.7, Te 33.5, Ru 35.7, Rh 8.2, Pd 2.9	—			
	DFR, 51 G, (5.3%), 50, —	30.2	—, 80 - 90	478.2	10, 1.7→0.6, —, 15+4.5 f	3 及び 1.1	2.6, 内 Pu 22.3	U 0.55 °, Ce-144 0.98, Ru-106 45.19, Sb-125 15.0, Cs-137 1.0, Cs-134 1.15, Eu-154 0.20	Pu 2.5 °, Pu 6.25		
	DFR, 50 G, (5.22%), —	30	—	665.4	10, —, —, 8 g	—	4.2, 内 Pu 38.8	Pu 6.25			
	BR3, 34 G, (3.52%), —	3.7	—	589.1	10, —, b.p., 6	—	0.38, 内 Pu 3.9	Pu 0.69			
	BR3, 40 G, (4.13%), —	4.5-8	—	621.2	10, —, —, 6	—	0.68, 内 Pu 17.2	Pu 3.44			
	DOD, 20 G, (2.12%), —	2.71	—	26.28	—, —, —, —	—	0.19, 内 Pu 3.80	Pu 4.0			
	DOD, 20 G, (2.13%), —	2.71	—	24.69	—, —, —, —	—	2.3, 内 Pu 5.84	Pu 8.3			
	DOD, 23 G, (2.44%), —	2.71	—	23.26	—, —, —, —	—	0.80, 内 Pu 0.5	Pu 0.24			
	DOD, 25 G, (2.62%), —	2.71	—	24.83	—, —, —, —	—	0.58, 内 Pu 0.3	Pu 0.11			
	LWR, 56 G, (5.82%), —	8.1	—	32.41	—, —, —, —	—	1.7, 内 Pu 9.3	Pu 3.95			
	LWR, 19 G, (2.01%), —	8.3	—	13.15	—, —, —, —	—	—	Pu 30.0			
	LWR, 29 G, (2.99%), —	4.5	—	11.91	—, —, —, —	—	—	Pu 1.69			
	LWR, 38 G, (3.93%), —	3.7	—	17.9	—, —, —, —	—	—	Pu 0.06			
	SENA, 16 G, (1.71%), —	5.0	—	18.22	—, —, —, —	—	3.5, 内 Pu 28.0	Pu 26.0			
	SENA, 30 G, (3.12%), —	5.0	—	19.01	—, —, —, —	—	2.0, 内 Pu 24.8	Pu 15.0			

e : U, Pu は文献記載値からの推定, BR3 : Belgian Reactor 3 (PWR), DOD : Dodewaard NPP, Netherlands (BWR), SENNA : Societe d'Energie Nucleaire Franco-Belge des Ardennes (PWR), f : 15 時間溶解で得た残渣をさらに 4.5 時間溶解し、ろ過, g : 1 回目の溶解時間と推察されるが判然としない。

表 3. 5-3 (4) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件 炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹	燃料条件 初期 Pu 分率/ wt%	製造法	溶解条件		残渣		元素, 核種毎 の残渣移行 割合 / % of total M	その他	
				1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / µm (Filter)	発生重量割合 / wt%			
Ochsenfeld et al. (1980) ³⁸⁾	KNK(FBR)用, 未照射,	約 30	機械的混合	15mm に切断, 約 10gMOX	4, -, -, 5	1	36.5	Pu 67.6		
	—	約 30	"	"	10, -, -, 5	1	23.8	Pu 56.2		
	DFR-455 用, 未照射, —	約 30	"	"	10, -, -, 10	1	17.0	Pu 46.0		
	未照射	24.3	"	"	10, -, -, 8	1	0.11	Pu 0.07		
	Rapsodie (FBR) (中間部), 89 G (9.3 %), 40, —	約 30	"	"	15mm に切断, 約 10gMOX	10, -, -, 5	1	4.5	Pu 3.6	SUS 被覆付
	Rapsodie (中間部), 91 G (9.5 %), 40, —	約 30	"	"	"	10, -, -, 7.5	1	3.7	Pu 4.1	"
	DFR-455 (中間部), 48 - 52 G (5.0 - 5.4%), 48, —	約 30	"	"	"	10, -, -, 9	1	3.0	Pu 3.5 - 4.1	"
	DFR-455 (中間部) 52 G (5.4 %), 48, —	約 30	"	"	"	10, -, -, 8.5	1	3.3, 以下内訳 / wt% U 15.5, Pu 30.4, Mo 8.3, Ru 15.0, Zr 0.7	Pu 4.6	"
	DFR-455 (中間部) 50 G (5.2 %), 47.5, —	約 30	"	"	"	10, -, -, 8.5	1	4.3, 以下内訳 / wt% U 10.6, Pu 17.5, Mo 10.3, Ru 14.4, Zr 0.5 4.6, 以下内訳 / wt% U 6.5, Pu 13.2, Mo 7.3, Ru 10.4, Zr 0.4	Pu 2.8	" (2点)
	DFR-455 (上下部) 38 G (4.0 %), 35.5, —	約 30	"	"	"	10, -, -, 8.5	1	3.9, 以下内訳 / wt% U 14.9, Pu 32.2, Mo 6.3, Ru 7.9, Zr 0.6 3.9, 以下内訳 / wt% U 17.6, Pu 29.2, Mo 9.2, Ru 11.9, Zr 0.7	Pu 5.7, Pu 5.2	" (2点)
DFR-455, 約 48 G (約 5 %), —, —	約 30	"	"	500 gMOX	10, -, -, 10	1	0.5, 以下内訳 / wt% U 18.6, Pu 9.2, Mo 13.5, Ru 17.5, Zr 8.5	Pu 0.2	"	

KNK : Compact Sodium-cooled Nuclear Reactor Facility (Karlsruhe), DFR : Dounreay Fast Reactor.

表 3. 5-3 (5) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件		残渣		その他
	炉, 燃焼率 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹	初期 Pu 分率 / wt%	製造法	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	元素, 核種毎の残渣移行割合 / % of total M	
Ochsenfeld et al. (1977) ³⁷⁾	DFR, 48 G (5.0 %), -, 8.6 y	15	共沈法	約 200 f (燃料棒を 15 mm に切断)	10.6 - 11, -, b.p., 5	35	0.27, 以下内訳 / wt% U 20.6, Pu 3.8, Tc <0.6, Ru 1.0, Pd -, Sn <0.8, Ni 1.0, Fe -, Zr <1.2	U 0.08, Pu 0.08	Run 1, SUS316L 被覆あり
	DFR, 59 G (6.1 %), -, 7.6 y 及び DFR, 48 G (5.0 %), -, 8.6 y (混合溶解)	15	"	約 400 (")	8 - 9.8, -, b.p., 7.75	35	0.48, 以下内訳 / wt% U 5.3, Pu 1.0, Tc 1.5, Ru 2.7, Pd <1.4, Sn 2.7, Ni -, Fe -, Zr -	U 0.04, Pu 0.04	Run 2, "
	DFR, 59 G (6.1 %), -, 7.6 y	15	"	約 200 (")	5.5, -, b.p, 12	35	0.06, 以下内訳 / wt% U 2.8, Pu 0.47, Tc <0.3, Ru <0.3, Pd 0.6, Sn -, Fe -, Zr <0.3	U 0.002, Pu 0.002	Run 3a, "
	DFR, 59 G (6.1 %), -, 7.6 y	15	"	約 200 (")	7.3 - 8, -, b.p., 10+16	35	0.05, 以下内訳 / wt% U 0.8, Pu 1.0, Tc 1.1, Ru 2.1, Pd 0.5, Sn -, Fe <2.8, Zr -	U 0.004, Pu 0.0006	Run 3b, "
	DFR, 59 G (6.1 %), -, 7.6 y	15	"	約 400 (")	10.3 - 11, -, b.p., 1.5+4.5	35	0.73, 以下内訳 / wt% U 7.9, Pu 1.2, Tc <1.4, Ru 4.0, Pd <1.0, Sn <1.1, Fe 4.0, Zr <0.6	U 0.07, Pu 0.08	Run 4, "
	DFR, 59 G (6.1 %), -, 7.6 y	15	"	約 400 (")	8.5 - 9, -, b.p., 5.75	35	0.48, 以下内訳 / wt% U 0.6, Pu 0.5, Tc 2.9, Ru 6.7, Pd <1.1, Sn <1.0, Ni <1.9, Fe -, Zr -	U 0.02, Pu 0.003	Run 5, "
	DFR, 59 G (6.1 %), -, 7.6 y	15	"	750 (")	9 - 9.7, -, b.p., 1.5+7.5	35	0.045, 以下内訳 / wt% U 15.7, Pu 3.4, Tc <1.3, Ru 4.2, Pd -, Sn <0.8, Ni <1.4, Fe <3.6, Zr <0.5	U 0.01, Pu 0.01	Run 6, 被覆なし

f : 文献中の残渣重量と発生割合から溶解 MOX 量を推算。MOX 溶解量は合計で 48G 燃料では 0.55 kgMOX, 59 G 燃料では 2.2 kgMOX。

表 3. 5-3 (6) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件		残渣		その他
	炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	初期 Pu 分率/ wt%	製造法	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / µm (Filter)	発生重量 割合 / wt%	元素, 核種毎の残渣移行割合 / % of total M	
Crofts et al. (1979) ³⁹⁾	DFR, 38 - 77 G (4 - 8 %), —, 115 - 600 d	約 15 (14.11 - 15.30)	共沈法	—	6.5, —, —, 8	—	0.39 - 0.53	U Pu Ru-106 Sb-125 Cs137 Ce-144 0.0004 - 0.003 % 0.005 - 0.035 % 30 - 58 of total Ru-106 3.7 - 5.3 of total Sb-125 0.05 - 0.07 of total Cs-137 0.05 - 0.3 of total Ce-144,	

g : Bleyl³⁵⁾ による記載値。

表 3. 5-3 (7) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件			残渣		その他
	炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	初期 Pu 分率 / wt%	製造法	焼成密度 / %TD	焼成温度 / °C	1 回あたり燃料溶解量 / g (C+B, 2 本) ^j	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	
篠原ら (1983) ⁴²⁾	常陽 Mk-I, 4.4 G, 25, 430 d	18 ^k	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	93	1800	660.6 (C+B, 2 本) ^j	3.6, 3.2, 98, 10	—	0.42 ^h , 0.18 ⁱ	CPF で溶解 (以下同), Run 1
大内ら (1983) ⁴³⁾	常陽 Mk-I, 32 G, 25, 654 d	18	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	93	1570	661.8 (C+B, 2 本)	3.5, 3.0, 96, 10	—	0.30 ^h , 0.13 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 11.3, Pu 4.47, Mo 3.1, Ru 3.1, Fe 0.11, La, Pr, Nd, Sm < 0.1	Run 2
大内ら (1984) ⁴⁴⁾	常陽 Mk-I, 40.1 G, 25, 648 d	18	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	93	1700	1321.5 (C+B, 4 本)	3.6, 3.2, 101, 10	—	0.44 ^h , 0.19 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 0.85, Pu 0.37, Mo 3.1, Ru 18, Pd 3.9, Al 0.6, Cr 0.4	Run 3, 残渣 γ: 234 GBqg ^l
大内ら (1984) ⁴⁵⁾	常陽 Mk-I, 40.1 G, 25, 830 d	18	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	93	1660 - 1710, 2h	328.8 (C+B, 1 本)	3.4, 2.0, 90, 10	—	0.51 ^h , 0.22 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 0.57, Pu 1.4	Run 4-1
	〃	〃	〃	〃	〃	328.5 (C+B, 1 本)	3.1, 2.0, 80, 10	—	0.56 ^h , 0.24 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 1.1, Pu 1.16	Run 4-2
	〃	〃	〃	〃	〃	327.1 (C+B, 1 本)	3.4, 2.0, 70, 10	—	0.56 ^h , 0.24 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 2.8, Pu 4.1	Run 4-3
	〃	〃	〃	〃	〃	329.3 (C+B, 1 本)	2.4, 4.1, 90, 10	—	0.59 ^h , 0.25 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 1.3, Pu 3.5	Run 4-4
大内ら (1985) ⁴⁶⁾	常陽 Mk-I, 40.1 G, 25, 1000 d	18	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	93	1660 - 1710	576.1 (C のみ)	3.3, 3.4, 90, 10	—	0.66 ^h , — ⁱ , 以下内訳 / wt% U 1.8, Pu 8.1, Zr < 0.3 Mo 18, Tc 9.4, Ru 32.2, Rh 6.6, Pd 6.7	Run 5-1
大内ら (1985) ⁴⁷⁾	常陽 Mk-II, 13.8 G, 36, 408 d	— 29	〃 マイクロ波 脱硝, 機械的混合	93 93	〃 1700	789.2 (B のみ) 274.6 (C+I, 3 本) ^l	3.3, 4.4, 90, 10 3.5, 2.8, 97, 10	—	— ^h , 0.03 ⁱ 0.46 ^h , 0.50 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 22.6, Pu 50.2, Zr < 0.3 Mo 7.3, Tc 2, Ru 9.5, Rh 4, Pd 3.2 Cr 0.4, Fe 0.5	Run 5-2 Run 6

h : MOX core 燃料重量に対する割合, i : MOX core + U blanket 燃料重量に対する割合, j : MOX コア (C) と軸方向ブランケット (B) を同時溶解, k : MOX ペレット部 (以下同様),

l : MOX コア + インジェクターペレット (I) を同時溶解 (以下同様)。

表 3. 5-3 (8) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件			残渣		
	炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	初期 Pu 分率 / wt%	製造法	焼成密度 / %TD	焼成温度 / °C	1 回あたり燃料溶解量 / g	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	
大内ら (1986) ⁴⁸⁾	常陽 Mk-II, 13.8 G, 36, 495 d	29	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	93	1700	297 (Cのみ, 3本)	3.5, 2.7, 90, 10	max 5.52 ^m	0.61 ^h , — ⁱ	Run 7
大内ら (1987) ⁴⁹⁾	常陽 Mk-II, 31.7 G, 31, 395 d	29	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	93	1620 - 1680	277.3 (C+I, 3本)	3.4, 2.5, 97, 10	—	1.2 ^h , 1.2 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 5.5, Pu 73.3 ^h , Zr 10.9, Mo 3, Tc 0.4, Ru 2.5, Rh 1.4, Pd 3.3	Run 8
大内ら (1987) ⁵⁰⁾	DFR, ave. 52.6 G (48.5 + 55.3 混合), 41, 4770 d	18, 20	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	84 - 94		199.7 (Cのみ, 2本相当)	3.3, 2.5, 98, 10	—	0.44 ^h , — ⁱ	Run 9
大内ら (1988) ⁵¹⁾	常陽 Mk-II, 31.7 G, 31, 674 d	29	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	93	1620 - 1680	325.7 (C+I, 3本)	3.4, 3.5, 97, 13	—	3.2 ^h , 3.0 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 9.8, Pu 33, Zr 1.5, Mo 22.2, Tc 5.2, Ru 7.4, Rh 7.8, Pd 9.0 Cr 1.7, Fe 0.9	Run-10
大竹ら (1988) ⁵²⁾	Phenix, 87.847 G, 44, 927 d	30	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	86	1650	352.8 (Cのみ, 3本)	2.9, 2.5, 96, 27	max 5.12 ^o	1.64 ^h , — ⁱ , 以下内訳 / wt% U < 0.3, Pu 7, Zr 5.7, Mo 21.3, Tc 5.2, Ru 20.9, Rh 6.3, Pd 5.1 Cr 2.5, Fe 0.9	Run 11, 残渣 約 5 % を操作中に損失
山本ら (1990) ⁵³⁾	Phenix, ave. 94 G (77.5-108.5G), 44, 1488 d	30	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	86	1650	543.1 (C+B, 3本)	4.7, 3.2, 107, 25	—	1.1 ^h , 0.78 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 3.9, Pu 3.2, Zr 0.4, Mo 13.1, Tc 9.9, Ru 24.1, Rh 8.8, Pd 10.2 Cr 3.4, Fe 1.2	Run 12, 残渣 約 10 % を操作中に損失
山本ら (1990) ⁵⁴⁾	常陽 Mk-II-C, 54.1 G, 36, 736 d	30	マイクロ波 脱硝, 機械的混合	85	1610	404.4 (C+I, 4本)	4.4, 2.0, 104, 12	—	0.3 ^h , 0.3 ⁱ , 以下内訳 / wt% U 2.3, Pu 3.3, Zr 0.3, Mo 24.2, Tc 8.8, Ru 20.2, Rh 8.5, Pd 11.6 Cr 0.5	Run-13

m : 0.55~1.24 μm が 90% を占める, n : 浸漬燃料が溶け出し Pu が沈殿, o : 0.6 - 2 μm が 90% を占める。

表 3. 5-3 (9) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件		残渣		その他	
	炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m ⁻¹ , 冷却期間	初期 Pu 分率 / wt%	製造法	焼成密度 / %TD	焼成温度 / °C	1 回あたり燃料溶解量 / g	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)		発生重量割合 / wt%
算用子 ら (1993) ⁵⁵⁾	常陽 Mk-IIC, 54.1 G, 36, 1310 d	30	マイクロ波 脱硝, 機械 的混合	85	1610	122.8 (C のみ, 1 本)	8.7→6.9, 0.5, 115, 4, ビーカースケール	—	1.43 ^h , —, i, 以下内訳 / wt% U —, Pu 0.41, Mo 28.1, Tc 12.9, Ru 2.7, Rh 7, Pd 14.6	Run 16-1
	—	—	—	—	—	122.4 (C のみ, 1 本)	3.5→3.5, 0.8→0.9, 100, 8.5, ビーカースケール	—	1.41 ^h , —, i, 以下内訳 / wt% U —, Pu 1.73, Mo 23.2, Tc 10.3, Ru 3.4, Rh 7, Pd 12.9	Run 16-2
	—	—	—	—	—	122.5 (C のみ, 1 本)	3.5→8.0, 0.4→1.0, 115, 4, ビーカースケール	—	1.39 ^h , —, i, 以下内訳 / wt% U —, Pu 0.19, Mo 28.0, Tc 12.1, Ru 3.3, Rh 9, Pd 15.7	Run 16-3
	—	—	—	—	—	124.2 (C のみ, 1 本)	3.5→8.5, 0.4→1.0, 95, 4, ビーカースケール	—	1.38 ^h , —, i, 以下内訳 / wt% U —, Pu 0.29, Mo 27.6, Tc 12.4, Ru 3.4, Rh 8.5, Pd 14.9	Run 16-4
坂井ら (1995) ⁵⁶⁾	Phenix, 94 G, —, 2675 d	30	マイクロ波 脱硝, 機械 的混合	86	1650	65.4 (C のみ)	8→6.64, 0.5, 90, 3, ビーカースケール	—	1.13 ^h , —, i	Run 18-1
	—	—	—	—	—	64.5 (C のみ)	8→7.1, 0.5, 113, 6, ビーカースケール	—	2.79 ^h , —, i	Run 18-2
佐野ら (2000) ⁵⁷⁾	常陽 Mk-IIC, 99.8 G, —, 550 d	30	マイクロ波 脱硝, 機械 的混合	85	1610	220.3 (2 本)	5.4→7.8, 0.15, 100, —, 硝酸連続供給 420 mL h ⁻¹	—	1.18 ^h , —, i, 以下内訳 / wt% U —, Pu —, Zr 1.5 Mo 11, Tc 2, Ru 22, Rh 6.6, Pd 3 Zn 10, Ce, Nd 1.5, Fe 1, Cr 0.6	Run 19
	常陽 Mk-IIC, 99.8 G, —, 820 d	30	マイクロ波 脱硝, 機械 的混合	85	1610	220.3 (2 本)	8.5, 0.15, 100, — 硝酸連続供給 700 mL h ⁻¹	—	1.15 ^h , —, i	Run 20

表 3. 5-3 (11) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件		残渣		元素, 核種毎 の残渣移行 割合 / % of M _{total}	その他
	炉, 燃焼度 /Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 /KW m ⁻¹ , 冷却期間	PWR, 30 G, -, -	初期 Pu 分率 / wt%	製造法	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%		
Gue et al. (1993) ¹²⁾		5	-	1500 - 2000 gMOX	6.2, -, b.p., 3	-	0.4 - 0.5, 以下内訳 / wt% U ND, Pu 0.3, Al ND, Fe 2.2, Ni ND, Zr 2.9, Tc 4, Ru 16.1, Rh 12.5, Pd 8.4, Ba ND	-	CYRANO (Fontenay aux Roses) で溶解	
	PWR, 33.456 G, -, 3.5y	Pur: 2 - 3.2	co-grinding	2.1 tMOX ^q	5.8, -, -, 3	-	-, 以下内訳 / wt% U 1.4, Pu 0.29, Al <0.35, Fe 0.3, Ni 0.35, Zr 2.1, Tc 4.2, Ru 21.5, Rh 5.4, Ba ND	-	APM で溶解	
	PWR, 33 - 41 G, -, 5 y	4.1 - 4.4 Pur: 2 - 3	機械的混合	4.7 tMOX ^q	6, -, -, 4	-	-, 以下内訳 / wt% U 0.72, Pu 1.2, Al 2, Fe 1.2, Ni 0.5, Zr 5.6, Tc 7.1, Ru 15.5, Rh 3.8, Ba 2.9	Pu 0.013	UP2-400 (La Hague) で 溶解	
Kleykamp (1987) ¹¹⁾	KWO (PWR), 38.7 G, -, 4 y	4, Pur-239: 3.2	機械的混合	-	7, 3 - 4 L kg ⁻¹ , b.p., 5 - 8	-	0.65, 以下内訳 wt% An, FP 元素 U 4.3, Pu 6.9, Am 0.4, Sr -, Zr 0.3, Mo 14, Ru 28, Rh 9, Pd 20, Ag -, Sn -, Te 2, Ba 0.2, 構造材元素 no data	-		

q : 一定期間中の処理量, APM : Atelier Pilote de Marcoule, Pur : 核分裂性 Pu 割合, ND : Not determined, KWO : Obrigheim NPP, Germany, KWB : Biblis NPP, Germany

表3. 5-3 (12) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件		残渣		その他
	炉, 燃焼度 / Wd t ⁻¹ , (燃焼率 / %), 線出力 / KW m ⁻¹ , 冷却期間	初期 Pu 分率 / wt%	機械的混合	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L, 溶解温度 / °C, 溶解時間 / h	粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	元素, 核種毎の残渣移行割合 / % of total M		
Kleykamp (1994) ⁶⁰⁾	KNK-II (FBR), 9.6 G (1.0), 24, -, -	30	機械的混合	7, 5 L kg-fuel ⁻¹ , boil, 6	(1<) ^r	13.6, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 20, PuO ₂ 78	-	208BN	
	KNK-II, 12 G (1.2), 29, -, -	30	"	"	(1<)	15.4, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 39, PuO ₂ 59, AmO ₂ <1, FP <1	-	208BN	
	KNK-II, 17 G (1.8), 43, -, -	30	"	"	(1<)	16.0, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 43, PuO ₂ 55	-	208BN	
	KNK-II, 17 G (1.8), 44, -, -	30	"	"	(1<)	11.8, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 42, PuO ₂ 56	-	208BN	
	KNK-II, 24 G (2.5), 22, -, -	30	"	"	(1<)	18.5, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 33, PuO ₂ 62	-	202IA	
	KNK-II, 37 G (3.9), 34, -, -	30	"	"	(1<)	16.4, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 42, PuO ₂ 53, AmO ₂ 2, FP <3	-	202IA	
	KNK-II, 39 G (4.1), 35, -, -	30	"	"	(1<)	14.1, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 35, PuO ₂ 60, AmO ₂ 2, FP <2	-	202IA	
	KNK-II, 49 G (5.1), 44, -, -	30	"	"	(1<)	16.4, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 42, PuO ₂ 53	-	202IA	
	KNK-II, 73 G (7.6), 31, -, -	30	"	10, 5 L kg-fuel ⁻¹ boil, 6	(1<)	12.0, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 16, PuO ₂ 28, AmO ₂ 1, CmO ₂ -, ZrO ₂ 0.9, Mo 11.8, Tc 5.1, Ru 13.4, Rh 4.6, Pd 3.3, Ag 0.15, Sn 0.5, Te 2.0, I 0.15, (Ba.Sr)O 0.2, RE-O ₂ 0.6, impurities 5, oxygen 7	-	203IA	
	KNK-II, 101 G (10.5), 44, -, -	30	"	7, 5 L kg-fuel ⁻¹ , boil, 6	(1<)	11.2, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 38, PuO ₂ 40, AmO ₂ 2.0, CmO ₂ -, ZrO ₂ 1.0, Mo 4.0, Tc 1.5, Ru 3.0, Rh 1.0, Pd 1.0, Ag -, Sn -, Te 0.8, I <0.1, (Ba.Sr)O 0.3, RE-O ₂ 1.5, impurities 3, oxygen 3	-	201IA	
	KNK-II, 178 G (18.5), 44, -, -	30	"	"	(1<)	14.7, 以下内訳 / wt% ^s UO ₂ 33, PuO ₂ 31, AmO ₂ 1.5, CmO ₂ <0.1, ZrO ₂ 1.9, Mo 9.4, Tc 4.2, Ru 8.1, Rh 2.3, Pd 1.5, Ag -, Sn -, Te 0.3, I <0.1, (Ba.Sr)O 2.0, RE-O ₂ 2.1, impurities -, oxygen 3	-	205IA	

r : 溶解終了後 18 時間後に濾過操作, s : U, Pu 等は oxide 重量と思われる。 KNK : Compact Sodium-cooled Nuclear Reactor Facility (Karlsruhe)

表3. 5-3 (13) 既往の溶解試験と不溶解残渣 (照射済 MOX 燃料)

Authors	照射条件		燃料条件		溶解条件		粒径 / μm (Filter)	発生重量割合 / wt%	元素, 核種毎 の残渣移行 割合 / % of total M	その他
	炉, 燃焼度 / Wd t^{-1} , (燃焼率 / %), 線出力 / kW m^{-1}	初期 Pu 分率 / wt%	製造法	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX	硝酸濃度 / mol L^{-1} , 体積 / L, 溶解温度 / $^{\circ}\text{C}$, 溶解時間 / h	1 回あたり MOX 溶解量 / gMOX				
Tsukada (1998) ¹⁵⁾	PWR, 42.6 G, —, —	4.9, Puf 3.50	—	20.31	4, 0.09, 98, 4	—	—	—	—	被覆付
	PWR, 42.6 G, —, —	4.9, Puf 3.50	—	20.34	7, 0.09, 98, 4	—	—	—	—	被覆付
Suzuki (2011) ²³⁾	ふげん, ave. 16 G (11.8 - 18.7 G), —, 3.9 - 23.1 y	~2 (MOX)	マイクロ 波脱硝法	6.7 tHM ^u	2→3, —, 100, 7 - 10	全粒径 > 2.8 mm ^v 内訳 / wt% U 2.2, Pu 1.7, Zr 20.7, Mo 29.5, Tc+Fe+Na < 4.7, Ru+Rh+Pd 0.9	0.22 (内訳 > 2.8 mm: 92.6 wt%, ≤ 2.8 mm : 7.4 wt%)			TRP 回分 式溶解槽, Slab 部で 採取
	ふげん, ave. 17 G (15.9 - 18.2 G), —, 19.7 - 21.9 y	2	//	1.8 tHM ^t	//	全粒径 > 2.8 mm 内訳 / wt% U 1.3, Pu 0.3, Zr 52.8, Mo 10.9, Tc+Fe+Na < 5.6, Ru+Rh+Pd 1.1	0.05 (内訳 > 2.8 mm: 89.1 wt%, ≤ 2.8 mm : 10.9 wt%)			
	ふげん, ave. 12 G (11.8 - 13.4 G) —, 18.2 - 23.1 y	2	//	1.8 tHM ^t	//	全粒径 > 2.8 mm 内訳 / wt% U 3.9, Pu 0.6, Zr 20.6, Mo 23.2, Tc+Fe+Na < 6.2, Ru+Rh+Pd < 0.8	0.05 (内訳 > 2.8 mm: 90.6 wt%, ≤ 2.8 mm : 9.4 wt%)			TRP 回分 式溶解槽, Swarf 部で 採取
										//

t: 最大 400 kgHM batch⁻¹ で溶解, u: ふげんで照射した UO_2 燃料及び MOX 燃料, v: 溶解槽へ投入した燃料の 0.22 wt% が残渣となりそのうち 92.6% が 2.8mm より大

3. 5. 4 燃料溶解液に生じる再沈殿物

Campbell¹⁾は、燃料溶解液から不溶解残渣を分離した後でも、継続して黒色の固体が溶液中に発生し続けることを報告している。Glatzら¹⁶⁾は、燃料溶解後に一旦残渣を除去した後、溶解液を室温又は50℃で一週間保管し、新たに継続的に沈殿(再沈殿)した物質の分析を行った。硝酸濃度4及び7 mol L⁻¹のケースを比較しており、硝酸濃度が低い場合に全元素について再沈殿が多く発生する傾向が見られた。温度依存性に関しては、U, Tc, Ru, Csは室温の場合により多く再沈殿し、かつ20時間経過後は単位時間当たり沈殿量は急激に減少した。またZr, Ba, Puは、時間経過と共に沈殿発生速度が低下していく点は同じであるが、高温でも再沈殿の発生が比較的多く、一週間後においても再沈殿が継続することを示した(表3. 5-1)。

フランス La Hague 施設の溶解槽において固体析出が観察されたことを背景に、Magnaldoら^{66, 67)}は使用済燃料溶解液やFPを含む廃液中で発生しうるZM (ZrMo₂O₇(OH)₂・2H₂O)の析出に関してその発生シナリオを実験に基づいて検討している。溶液条件として super saturation ratio (Zr濃度とMo濃度の関数)と溶液温度に着目し、各条件での模擬溶液を用いた基礎実験によりZM結晶の発生初期段階での核生成及び成長速度を測定した。一例として硝酸1.5 mol L⁻¹, 80℃の条件ではMo濃度が0.2 g L⁻¹を超える条件で核が生成した。実験での硝酸濃度は1.5~3 mol L⁻¹であり実際の溶解槽条件よりも低めである。測定結果をまとめ、stable (核の発生なし), metastable (一定時間内に発生しうる), unstable (直ちに発生する) 3つの発生条件区分を提案した。

Magnaldoらによる考察によれば、溶解槽の運転条件では、溶液は通常 metastable 領域にあるものの unstable 領域に近い条件である。従って常時連続的にZM結晶核が発生するとは推定されないが、連続溶解槽の駆動によって装置の一部が浸漬と乾燥を繰り返し、あるいは局所的なホットスポットが存在することで、一時的に成分濃度と溶液温度の上昇が起こり unstable な条件に遷移する可能性がある。少量の結晶核が発生すると、攪拌により溶液内で再分散されやがて溶解槽の底部に沈殿する。核は堆積した metallic debris (主にジルカロイ微粉及び金属性不溶解残渣)の周辺で成長しやがてZMと metallic debrisは相互に固着した状態となる。

ZMは沈殿する際に他の元素を内包する。Puを含む沈殿として、Zr_(1-x)Mo₂Pu_xO₇(OH)₂・2H₂Oが認められている。

続いてKhoninaら⁶⁸⁾は、高濃度のウランが含まれる系でのZM析出試験を行っている。溶液の初期条件は硝酸3 mol L⁻¹, U 0~800 g L⁻¹, U:Zr:Moモル濃度比=1:0.0144:0.0122, 温度80又は105℃である。沈殿生成時の溶液中のMo, Zr濃度の減少を測定することで沈殿した元素の比Mo/Zrを評価した。ウラン濃度が低い場合は沈殿のMo/Zr比が約2であるが、高濃度のケースでは1に近づく傾向が見られ、ZM沈殿とともにMoを伴わないZrの沈殿が発生したと推定される。なおU, Zrのみの系(Moなし)では沈殿生成は観察されなかった。

またUsamiら⁶⁹⁾は、Zr, Mo溶液中に溶解槽材料の模擬としてZr金属片を浸漬させた試験を行い、Zr片のZM付着履歴の有無が、新たなZM生成に与える影響を調べている。実験の結果、付着履歴がある場合により早くZM発生速度が大きくなることが示された。再処理施設の溶解槽におけるZM付着を抑制するには頻繁な洗浄が効果的であることを示唆している。

3. 5. 5 不溶解残渣の再溶解

Matsui ら⁷⁰⁾ は、Mo, Ru, Pd の合金 (Mo:Ru:Pd=29:59:12) をミル粉砕、篩分し、粒径を 0.36 及び 0.66 μm として硝酸への溶解試験を行った。X 線回折分析では粉末が単相 ϵ -hcp (六方最密充填) であることを確認した。粉砕した合金を球状粒子と仮定し反応律速の場合の速度定数をまとめた。硝酸濃度が高い条件では (8 mol L⁻¹)、いずれの成分も溶解速度は硝酸 3 mol L⁻¹ への溶解より早い。また 3 元素の中では Pd の溶解が最も早く Ru の溶解が最も遅い。得られた溶解速度は、Kleykamp より 2 桁ほど小さかった。

Naito ら⁷¹⁾ は不溶解残渣からの Mo, Ru, Pd 等の回収法として鉛抽出法を検討しており、一連のコールド実験について報告している。

須貝ら⁶⁾ は、不溶解残渣の堆積に伴う配管閉塞や送液性能の低下を防止する目的で、TRP 回分式溶解槽から採取した不溶解残渣の再溶解試験を行っている。残渣 10.9 g を水酸化ナトリウム (1 mol L⁻¹) 及び硝酸 (3 mol L⁻¹) に順次浸漬した結果、水酸化ナトリウムへの浸漬では Mo が、これに次ぐ硝酸への浸漬では主に Zr が溶出し、一連の操作で不溶解残渣の 83% が再溶解した。また、再溶解後残留物の XRD 分析では、モリブデン酸ジルコニウムその他、ジルカロイ被覆管に由来する回折ピークが見られていた。

Yasuike ら⁷²⁾ は過酸化水素と硝酸の混合溶液による ZM 析出物の再溶解方法を提案している。ZM 沈殿 0.5 g を作成し、100 mL, 70 °C の混合溶液 (H₂O₂ 0.6 mol L⁻¹) で溶解した試験では、約 3 時間で全量が溶解した。

続いて Usami ら⁶⁹⁾ は、U, Pu 硝酸溶液に Zr 及び Mo 試薬を添加し加熱して得た ZM 沈殿、及び PWR 照射済燃料 (60 GWd t⁻¹, 4 年冷却) の溶解液中に発生した ZM 付着物を過酸化水素と硝酸の混合溶液で再溶解する試験を行っている。Zr 片に付着した ZM を温度 80 °C の溶液で再溶解したもので、5 時間以内に全量が溶解した。SEM による表面観察でも ZM 結晶の残留付着は見られなかった。

(3. 5 節の参考文献)

- 1) Campbell, D. O., Solids from Fuel Dissolution, Process Solutions, and Waste Evaporation, CONF-780304, Proc. ANS Topical Meet. on Back-end of the LWR Fuel Cycle, 1978, pp. III-23 - III-25.
- 2) Johnson, D. R., Stone, J. A., Light Water Reactor Fuel Reprocessing : Dissolution Studies of Voxidized Fuel, DP-MS-77-77, 1978.
- 3) Gonda, K., Oka, K., Nemoto, T., Characteristics and Behavior of Emulsion at Nuclear Fuel Reprocessing, Nucl. Technol., 57, 1982, pp. 192 - 202.
- 4) Gonda, K., Oka, K., Hayashi, K., Nonsoluble Fission Product Residues, Crud, and Fine Chips of Zircaloy Cladding in Headend Process of Nuclear Fuel Reprocessing, Nucl. Technol., 65, 1984, pp. 102 - 108.
- 5) Kondo, Y., Uchida, N., Terunuma, H., Tanaka, K., Ohyama, K., Katsurai, K., Washiya, T., Analysis of Sludge in the Dissolver and Survey of the Behavior of Zirconium Molybdate, Proc. of GLOBAL 2009 - The Nuclear Fuel Cycle : Sustainable Options & Industrial Perspectives, Paris, 2009, Paper 9215, pp. 277 - 280.

- 6) 須貝英司, 照沼宏隆, 大谷武久, 疋田敬一, 畑中聡 他, 溶解槽スラッジの再溶解試験, 日本原子力学会 2009 年秋の大会予稿集 (CD-ROM) , 2009, p. 514.
- 7) Adachi, T., Muromura, T., Takeishi, H., Yamamoto, T., Metallic Phases Precipitated in UO₂ Fuel, II. Insoluble Residue in Simulated Fuel, J. Nucl. Mater., 160, 1988, pp. 81 - 87.
- 8) Adachi, T., Ohnuki, M., Yoshida, N., Sonobe et al., Dissolution Study of Spent PWR Fuel : Dissolution Behavior and Chemical Properties of Insoluble Residues, J. Nucl. Mater., 174, 1990, pp. 60 - 71.
- 9) 化学部溶解試験グループ, 使用済燃料の溶解試験, JAERI-M 91-010, 1991.
- 10) Etoh, Y., Itoh, K., Ohuchi, A., Oi, N., Nomata, T., Kobayashi, Y., Suzuki, K., Characteristics of Zirconium-lined Fuel Rods in a Head End Process, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91), Sendai, 1991, p. 704 - 709.
- 11) Kleykamp, H., The Composition of Residues from the Dissolution of Irradiated LWR Fuels in Nitric Acid, Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, (RECOD '87), Paris, 1987, pp. 583 - 586.
- 12) Gue, J. P., Phillipe, M., Farrugia, J. M., Decobert, V., French Experience in MOX Fuel Dissolution, Proc. Int. Conf. and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems - Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options, (GLOBAL'93), Seattle, 1993, pp. 190 - 196.
- 13) Lausch, J., Berg, R., Koch, L., Coquerelle, M., Glatz, J.-P., Walker, C.T., Mayer, K., Dissolution Residues of Highly Burnt Nuclear Fuels, J. Nucl. Mater., 208, 1994, pp. 73 - 80.
- 14) Tsukada, T., Kameyama, T., Yokoyama, H., Glatz, J.-P., Koch, L., Garcia-Alonso, I., Dissolution Study of High Burnup LWR Fuel and Ceramographic Characterization of Residue, Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'94), London, 1994.
- 15) Tsukada, T., Yokoyama, H., Satmark, B., Glatz, J. P., Koch, L., Pagliosa, G., Dissolution Studies on High Burn-up UO₂ Fuel and MOX LWR Fuel, Proc. 5th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'98), Nice, 1998, pp. 274 - 281.
- 16) Glatz, J. P., Koch, L., Pagliosa, G., Garcia-Alonso, I., Matsumura, T., Tsukada, T., Characterisation of Residues and Reprecipitates from Dissolver Solution of Highly Burnt LWR Fuel, Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'94), London, 1994.
- 17) 塚田毅志, 高橋恵樹, Koch, L., Glatz, J. P., Sätmark, B., PUREX 再処理条件下における高燃焼度 UO₂ 燃料及び MOX 燃料溶解特性, 電力中央研究所報告 T97082, 1998.
- 18) 高橋恵樹, 藤田智成, 杉山大輔, 塚田毅志, 塚本政樹, 横山速一, 自由エネルギー最小化法による再処理時の不溶解残渣生成量の評価, 電力中央研究所報告書 T96075, 1997.
- 19) 湊和生, 駒嶺哲, 福井寿樹, 越智英治, 吉岡正弘, 六ヶ所再処理工場不溶解残渣の性状評価 ; (1) 目的と概要, 日本原子力学会 2011 年春の年会予稿集, 2011, p. 180.
- 20) 山岸功, 森田泰治, 高野公秀, 赤堀光雄, 湊和生 他, 六ヶ所再処理工場不溶解残渣の性状評価 ; (3) 不溶解残渣成分分析・評価, 日本原子力学会 2011 年春の年会予稿集, 2011, p. 182.
- 21) 山之内種彦, 使用済燃料再処理の技術, 動燃技報, 55, 1985, pp. 3 - 7.

- 22) Pokhitonov, Y, Aleksandruk, V., Bibichev, B., Novikov, G., Riazantsev, V., et al., Composition of Insoluble Residues Generated during Spent Fuel Dissolution, Proc. Waste Management '02, Tucson, 2002.
- 23) Suzuki, K., Hatanaka, A., Samoto, H., Suwa, T., Tanaka, K., Tanaka, Y., Characterization of the Dissolver Sludge of MOX Spent Fuel at the Tokai Reprocessing Plant, Proc. of GLOBAL 2011 - Toward and Over the Fukushima Daiichi Accident, Chiba, 2011, Paper 357953.
- 24) Beche, M., Warin, D., Problems Encountered in MOX Fabrication with Respect to Solubility Criterion, IWGFPT/35, Proc. IAEA Technical Committee Meet., Recycling of Plutonium and Uranium in Water Reactor Fuels, 1990, pp. 159 - 165.
- 25) Schneider, V. W., Guldner, R., Brahler, G., MOX fuel Fabrication in the Federal Republic of Germany, IWGFPT/35, 1990, pp. 99 - 106.
- 26) 大島博文, 成木芳, マイクロ波加熱直接脱硝法に基づくプルトニウム混合転換施設の設計, 日本原子力学会誌, 25, 1983, pp. 918 - 924.
- 27) 大島博文, 辻信雄, マイクロ波加熱法によるプルトニウム・ウラン混合転換連続プロセス, 日本原子力学会誌, 26, 1984, pp. 339 - 346.
- 28) Lerch, R. E., Dissolution of Unirradiated Mechanically Blended, Sol Gel, and Coprecipitated Mixed Oxide Fuel, HEDL-TME-72-67, 1972.
- 29) Vollath, D., Wedemeyer, H., Elbel, H., Gunter, E., On the Dissolution of (U,Pu)O₂ Solid Solutions with Different Plutonium Contents in Boiling Nitric Acid, Nucl. Technol., 71, 1985, pp. 240 - 245.
- 30) Van Vliet, J., Haas, D., Eeckhout, F., Verschuere, Y., Trauwaert, E., MOX Fuel Quality and Reprocessing Requirements, 1990, IWGFPT/35, pp. 166 - 170.
- 31) 菅谷伸一, 遠藤秀男, 小笠原誠洋, 品田雅則, 小幡正人, 高 Pu 富化度 MOX 燃料溶解試験 (1) 高 Pu 富化度 MOX 燃料溶解速度の評価, JNC TN8440 2003-004, 2003.
- 32) Lerch, R. E., Cooley, C. R., Dissolution of Irradiated Mixed-oxide Fast Reactor Fuel, Trans. Am. Nucl. Soc., 15, 1972, pp. 86 - 87.
- 33) Goode, J. H., Fitzgerald, C. L., Vaughen, V. C. A., Effects of Fabrication and Irradiation on the Dissolution of (U, Pu)O₂ Reactor Fuels, CONF-731041-3, 1973.
- 34) Vaughen, V. C. A., Goode, J. H., Dissolution of Irradiated Mixed Oxide Fuels, CONF-791086-4, 1979.
- 35) Bleyl, H. J., Solubility of Oxide Breeder Fuel, Nucleare Entsorgung, Band 2, Verlag Chemie, 1983, pp. 141 - 149.
- 36) De Regge, P., Huys, D., Ketels, J., Vandeveld, L., Baestle, L. H., Dissolution of Mechanically Mixed UO₂-PuO₂ and Insoluble Residue Characteristics, Fast Reactor Fuel Reprocessing (Proc. of a Symposium, Dounreay, May 1979), 1980, pp. 133 - 147.
- 37) Ochsenfeld, W., Baumgartner, F., Bleyl, H. J., Ertel, D., Koch, G., Warnecke, E., Versuche zur Aufarbeitung von Schnell-Bruter-Brennstoffen in der Anlage MILLI (Reprocessing Experiments with Fast Breeder Fuel in the Pilot Facility MILLI), KfK-2396, 1977.
- 38) Ochsenfeld, W., Bleyl, H. J., Ertel, F., Heil, F., Petrich, G., Studies on Fast Reactor Fuel

- Reprocessing in Karlsruhe, Fast Reactor Fuel Reprocessing, (Proc. of a Symposium, Dounreay, May 1979), 1980, pp. 77 - 91.
- 39) Crofts, J. A., Douglas, J. A. M., Weatherley, L. R., Wilkinson, K. L., Fast Reactor Oxide Fuel Dissolution Studies in the UK, Fast Reactor Fuel Reprocessing, 1980, pp. 149 - 168.
- 40) De Regge, P., Huys, D., Ketels, J., Baestle, L. H., Experimental Study on the Dissolution Behaviour of Mechanically Mixed UO₂-PuO₂ Fuels (Presented at the Trilateral Seminar on Reprocessing of Spent Nuclear Fuel and Associated Radioactive Waste, Leningrad, Nov. 1980), 1980.
- 41) De Regge, P., Huys, D., Boden, R., Daniels, A., Van Loon, C., Klein, M., Vandavelde, L., The Solubility of Plutonium Based Fuels at the Reprocessing Stage, Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle., 6 (3-4), 1985, pp. 207 - 218.
- 42) 篠原輝寿, 大内仁, 根本慎一, 橋本力雄, 出光一哉, 高速炉燃料リサイクル試験 (1) 第 1 回ホット試験, PNC TN841 83-80, 1983.
- 43) 大内仁, 根本慎一, 橋本力雄, 出光一哉, 高速炉燃料リサイクル試験 (2) 第 2 回ホット試験, PNC TN841 83-88, 1983.
- 44) 大内仁, 根本慎一, 橋本力雄, 田中幸一, 出光一哉, 高速炉燃料リサイクル試験 (3) 第 3 回ホット試験 (その 1) , PNC TN841 84-24, 1984.
- 45) 大内仁, 堀井信一, 橋本力雄, 田中幸一, 出光一哉 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (6) 第 4 回ホット試験 (その 1) , PNC TN845 84-03, 1984.
- 46) 大内仁, 上田和隆, 橋本力雄, 出光一哉, 算用子裕孝 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (9) 第 5 回ホット試験, PNC TN845 85-02, 1985.
- 47) 大内仁, 橋本力雄, 出光一哉, 算用子裕孝, 小泉務 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (10) 第 6 回ホット試験, PNC TN845 85-08, 1985.
- 48) 大内仁, 田中幸一, 出光一哉, 算用子裕孝, 小泉務 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (11) 第 7 回ホット試験, PNC TN8450 86-01, 1986.
- 49) 大内仁, 算用子裕孝, 鹿志村卓男, 葉賀徹, 大西清孝 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (13) 第 8 回ホット試験, PNC TN8410 87-011, 1987.
- 50) 大内仁, 田中幸一, 出光一哉, 小泉務, 算用子裕孝 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (14) 第 9 回ホット試験, PNC TN8410 87-012, 1987.
- 51) 大内仁, 山田雅人, 算用子裕孝, 鹿志村卓男, 葉賀徹, 高速炉燃料リサイクル試験 (15) 第 10 回ホット試験, PNC TN8410 88-004, 1988.
- 52) 大竹茂, 沢田稔, 大内仁, 豊田修, 山田雅人 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (16) 第 11 回ホット試験, PNC TN8410 88-026, 1988.
- 53) 大西紘一, 山本隆一, 安聡宏, 大竹茂, 仁科博 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (17) 第 12 回ホット試験, PNC TN8410 90-032, 1990.
- 54) 山本隆一, 大竹茂, 豊田修, 山田雅人, 仁科博 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (18) 第 13 回ホット試験, PNC TN8410 90-030, 1990.
- 55) 算用子裕孝, 坂井敏幸, 菊池憲治, 豊田修, 根本慎一, 高速炉燃料リサイクル試験 不溶解残渣に関する研究, PNC TN8410 93-080, 1993.

- 56) 坂井敏幸, 算用子裕孝, 岩崎伊佐央, 栗林正和, 根本慎一, 高速炉燃料リサイクル試験高燃焼度MOX燃料(94,000 MWd/t)の溶解温度パラメータ試験, PNC TN8410 95-056, 1995.
- 57) 佐野雄一, 小山智造, 船坂英之, CPFにおける照射済み高速炉燃料溶解試験データの整理, JNC TN8400 2000-016, 2000.
- 58) Ikeuchi, H., Shibata, A., Sano, Y., Koizumi, T., Dissolution Behavior of Irradiated Mixed-oxide Fuels with Different Plutonium Contents, *Procedia Chemistry*, 7, 2012 (Proc. ATALANTE2012), pp.77 - 83.
- 59) Ikeuchi, H., Sano, Y., Shibata, A., Koizumi, T., Washiya, T., Dissolution Behavior of Irradiated Mixed Oxide Fuel with Short Stroke Shearing for Fast Reactor Reprocessing, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 50, 2013, pp. 169 - 180.
- 60) Kleykamp, H., Residues from the Dissolution of KNK II/1 in Nitric Acid after Different Burnups up to 18.5%, *Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '94)*, London, 1994.
- 61) Kleykamp, H., The Chemical State of Fission Products in Oxide Fuels at Different Stages of the Nuclear Fuel Cycle, *Nucl. Technol.*, 80, 1988, pp. 412 - 422.
- 62) Taguchi, K., Nagaoka, S., Yamanaka, A., Sato, T., Nakamura, Y., Omori, E., Miura, N., MOX Reprocessing at Tokai Reprocessing Plant, *Proc. of GLOBAL 2007 - Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems*, Boise, 2007, pp. 217 - 222.
- 63) Emin, J. L., Zimmermann, A., Maurizi, A. T., Dancausse, J. P., MOX Reprocessing : The Success of the First Industrial Campaign on UP2-800 COGEMA Plant, *Proc. GLOBAL 2005*, Tsukuba, 2005.
- 64) Emin, J. L., Pechard, C., Maurizi, A. T., et al., AREVA NC Experience of Industrial Scale MOX Treatment in UP2-800, *Proc. GLOBAL 2009*, Paris, 2009, pp. 234 - 238.
- 65) Fellows, R. L., Campbell, D. O., Mailen, J. C., The Dissolution of Low Burnup, Fast Flux Test Reactor Fuel, *Proc. of ANS Int. Topical Meet. on Fuel Reprocessing and Waste Management*, Jackson, 1984, pp. 2-470 - 2-482.
- 66) Magnaldo, A., Noire, M. H., Esbelin, E., Dancausse, J. P., Picart, S., Zirconium Molybdate Hydrate Precipitates in Spent Nuclear Fuel Reprocessing, *Proc. ATALANTE2004*, Nimes, 2004, Paper No. P1-25bis.
- 67) Magnaldo, A., Masson, M., Champion, R., Nucleation and Crystal Growth of Zirconium Molybdate Hydrate in Nitric Acid, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 2007, pp. 766 - 774.
- 68) Khonina, I. V., Lumpov, A. A., Shadrin, A. Yu., Zilberman, B. Ya., Kravchenko, N. G., Formation of Molybdenum and Zirconium Precipitates in Concentrated Uranyl Nitrate Solution, *Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya)*, 52, 2010, pp. 175 - 179 (pp. 151 - 154 in Russian Original).
- 69) Usami, T., Tsukada, T., Inoue, T., Moriya, N., Hamada, T., Purroy, D. S., et al., Formation of Zirconium Molybdate Sludge from an Irradiated Fuel and its Dissolution into Mixture of Nitric Acid and Hydrogen Peroxide, *J. Nucl. Mater.*, 402, 2010, pp. 130 - 135.

- 70) Matsui, T., Yamamoto, T., Naito, K., Dissolution of a Simulated Fission-produced Noble Metal Alloy in Nitric Acid Solution at 383 K, *J. Nucl. Mater.*, 174, 1990, pp. 16 - 21.
- 71) Naito, K., Matsui, T., Tanaka, Y., Recovery of Noble Metals from Insoluble Residue of Spent Fuel, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 23, 1986, pp. 540 - 549.
- 72) Yasuike, Y., Nogami, M., Suzuki, K., Hamada, T., Kawabe, S., et al., Chemical Removal of Zr-Mo Sludge by HNO₃ Solutions Containing H₂O₂ in Head-end Process of Reprocessing, *Proc. ATALANTE2004*, Nimes, 2004, Paper No. P1-27.

3.6 ハル

前処理工程で発生するアルファ又は高レベル廃棄物として、溶解工程で発生するハル (hull) やスラッジがある。ハル (あるいは被覆 cladding) は、硝酸へ溶解しない被覆管材の切片を指す。加えて前処理工程ではグリッドスペーサ、エンドピース等の燃料構造材 (fuel hardware) が同時に廃棄物として発生する。特にハルは、高い放射能を持つとともに大きな嵩体積が特徴である。Bohme ら²⁾ は、再処理される燃料量あたりのハル及びハードウェアの平均的発生量として、軽水炉燃料の場合で約 300~400 kg tHM⁻¹、FBR 燃料の場合で約 1500 kg tHM⁻¹ と紹介している。Berthier ら³⁾ は、燃料 800 t の再処理から 230 t, 300 m³ のハルが発生するとしている。また東海再処理施設 (TRP) における処理量あたりのハル及びエンドピースの発生実績は 0.7 m³ tHM⁻¹ とされている⁴⁾。ハル、ハードウェアの発生量やその材質 (組成) は、燃料棒、燃料集合体の構造等の設計仕様に依存する。

運転管理及び臨界安全管理の点から、これらに残留するプルトニウム (Pu) 等の放射能を把握することは重要である。これまでに各国でハル、ハードウェアに残留する放射能の分析測定が行われた。核種分析には α 線, γ 線の測定の他、アクティブ中性子計数法やパッシブ中性子計数法を用いた非破壊測定法が開発されている。

Hirabayashi ら⁵⁾ は、ハルに残留する放射能は以下の各項目に起因すると整理している。

- ① 中性子照射によるジルカロイ中不純物成分の放射化 (放射性核種の生成)
- ② 核分裂リコイルによる核分裂片の注入 (implantation)
- ③ 燃料および冷却材中に生成したトリチウムの捕集
- ④ 照射時のアクチノイド及び核分裂生成物の被覆管表層への取り込み
- ⑤ 冷却材中の放射化生成物がクラッド (crud) として被覆管表面に沈着
- ⑥ 使用済燃料の溶解工程でのアクチノイドや核分裂生成物の表面付着

Hirabayashi ら^{5,6)} は、PWR 照射済燃料 (燃焼度約 7~40 GWd t⁻¹) を硝酸 4 mol L⁻¹ へ溶解する試験を行い、ハル小片 (重量 0.4~0.7 g, 長さ 3~5 mm, 外径 10.72 mm, 厚さ 0.62 mm) に含まれる放射能の詳細な測定を行っている。トリチウム、核分裂生成物 (Cs-137 や Ru-106) および放射化生成物 (Co-60 等) の量は燃焼度に比例して増加し、Cs-134 や Eu-154 等の核分裂生成物の中性子捕獲で生成する放射性核種の量は、燃焼度の 2 乗に比例して増大した。

アルファ放射能としては U, Pu, Am, Cm が分析されている。ハル内側 (燃料と接する面) と外側 (冷却水と接する面) を比較したところ、全 α 放射能濃度は内側がより高い傾向にあり、内側は燃焼度の 3.1 乗に比例して、外側は 1.3 乗に比例して増大する傾向が見られた (図 3.6-1)。検出された α 核種の大部分は内側表面と外側表面近傍に集中して存在し、ハル内部 (被覆材内部) の α 核種はわずかであった。燃焼度 29.4 GWd t⁻¹ の使用済燃料のハルの場合、内側表面 (表面から 3.7 μ m) では 2.0×10^6 Bq g⁻¹ (ハル小片 1 g 当たりの放射能)、外側表面 (表面から 3 μ m) では 2.2×10^5 Bq g⁻¹ であり、これらを除く内部では平均で 2×10^3 Bq g⁻¹ であった。Sato ら⁷⁾ は検出された α 核種を分類し、① Zr 材に不純物として含まれた天然ウランへの中性子照射により生成したもの、② 燃焼の進行に伴い Zr 材の内部へ打ち込まれたもの、③ 燃料を硝酸へ溶解した際に溶液中の核種が吸着したものの 3 種類を検討している。ハル内部で検出された α 核種は①に由来し、内

側表面で検出された核種は②に、外側表面のそれは③に起因すると考察している。

ハル内部の放射性核種の分布の例を図3. 6-2に示す。核分裂生成物 (Cs, Ru 等) の98%以上が、内側表面より10 μm以内に存在し、一方でCo等の放射化生成物は外側表面を除きハル全体に均一に分布する傾向を示した。またトリチウムは燃焼度が高いケースで分布が不均一になる傾向が見られた。内側表面より10 μm以内の部分の分析の結果、質量数が小さな核種ほどハル内に深く、外側に向かって移行する傾向が見られた。軽い核分裂片が高いエネルギーでハルへ注入されたこと、また注入された後のハル内移行は十分に遅いと考察している。

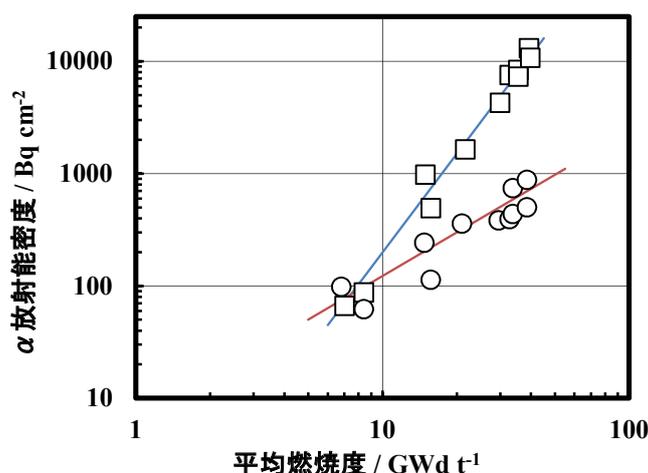


図3. 6-1 ハル内側表面及び外側表面におけるα放射能濃度の燃焼度依存性⁶⁾ (化学部溶解試験グループ, JAERI-M 91-010, 1991, PWRで照射, □:内側表面, ○:外側表面)

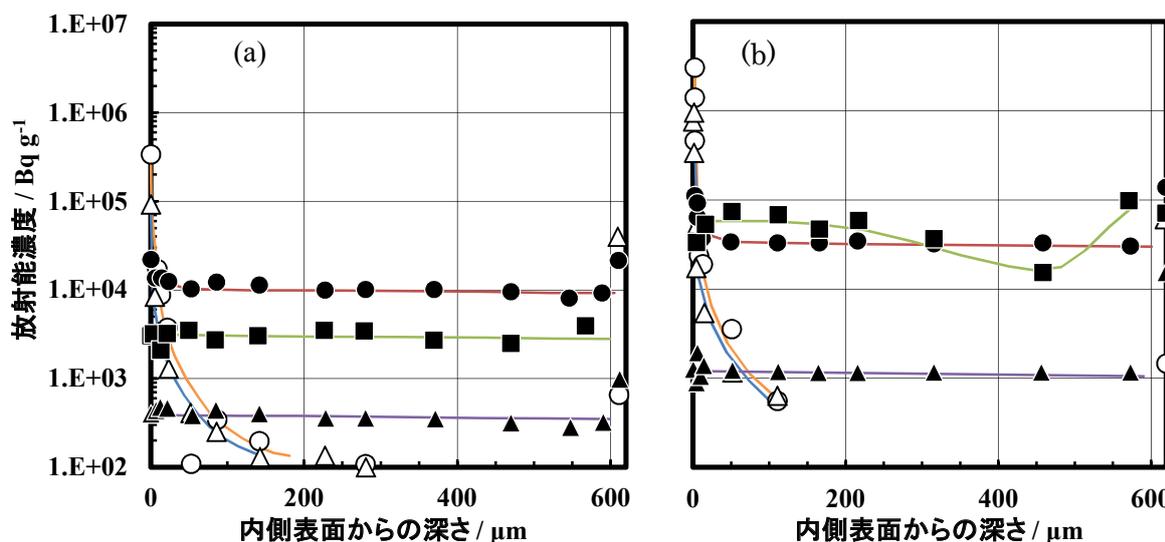


図3. 6-2 ハル内部の主要核種の分布⁶⁾ (化学部溶解試験グループ, JAERI-M 91-010, 1991, PWRで照射, 燃料の燃焼度:(a) 6.9 GWd t⁻¹, (b) 29.4 GWd t⁻¹, 核種 ○:Cs-137, △:Ru-106, ■:H-3, ●:Sb-125, ▲:Co-60)

土江ら⁸⁾は、被覆管の種類が燃料の溶解挙動に与える影響について検討しており、ジルカロイ-2 被覆の燃料と Zr ライナ付燃料（共に BWR, 燃焼度 7 及び 16 GWd t⁻¹）を用いた溶解試験を行っている。硝酸濃度 3 mol L⁻¹（平均）、沸騰、2 時間の条件で燃料剪断片（4 個）を溶解し分析したところ、ハルへの U, Pu 残留率はいずれの試料でも 0.1 % 弱であり、被覆管の種類による差が無かったことを報告している。

Gue ら⁹⁾は、数本の軽水炉照射済燃料棒を剪断・溶解した際に発生するハルについてその性状を調べている。フランス CYRANO 施設において数本の PWR 照射済燃料棒（燃焼度 33 GWd t⁻¹）を剪断溶解し、溶解液を分離した後、希硝酸及び水でハルを洗浄し 5 L のハルを得た。また La Hague 再処理施設（HAO）において BWR 照射済燃料棒（同 13.098 GWd t⁻¹）を剪断溶解し、10 L のハルを得た。ハルは硝酸とフッ酸の混合液を用いて溶解（沸騰温度）し、核種分析を行った。結果を表 3. 6-1~2 に示す。

表 3. 6-1 PWR 照射済燃料のハルに含まれる放射能⁹⁾ (Gue, J. P., et al., EUR-8250, 1982, オランダ Borssele 炉 (PWR), 燃料燃焼度 33 GWd t⁻¹, 冷却 1220 日, CYRANO での試験, ハル体積 5 L, Ci 値を換算)

(a) アルファ核種 単位 MBq kg-hull⁻¹

	Pu-239, Pu-240	Am-241, Pu-238	Cm-243, Cm244	Cm-242	Total α
Pin No.9 中央部	0.10	6.4	0.14	0.043	6.7
Pin No.9 中央部	1.3	7.0	0.15	0.060	8.5
Sample No. 3 ^a	1.7	5.7	6.7	2.7	17
Pin No. J15 上部	4.4	8.6	0.52	0.19	14
Pin No. J15 中央部	4.9	4.8	1.2	0.41	11

a : not identified

(b) ベータ核種 単位 GBq kg-hull⁻¹

	Ce-144, Pr-144	Sb-125	Ru-106, Rh-106	Cs-134	Cs-137	Eu-154, Zr-95	Co-60	Total
Pin No. J15 中央部	5.3	4.6	8.0	0.48	2.0	—	0.037	20
Pin No.9 中央部	0.67	9.3	13	2.2	5.0	—	0.37	31
同	0.85	5.7	7.0	1.3	2.9	0.74	0.22	19
Pin No.A8 中央部	0.67	5.3	8.6	1.1	2.3	—	0.09	18
同	4.0	5.7	8.0	2.1	4.6	—	0.09	24
同	2.3	5.8	7.8	1.3	2.8	—	0.11	20

表3. 6-2 BWR 照射済燃料のハルに含まれる放射能⁹⁾ (Gue, J. P., et al., EUR-8250, 1982, ドイツ Wurgassen 炉, 燃料燃焼度 13.098 GWd t⁻¹, 冷却 1500 日, La Hague 施設での試験, ハル体積 10 L, Ci 値を換算)

(a) アルファ核種 単位 MBq kg-hull⁻¹

	Pu-239, Pu-240	Am-241, Pu-238	Cm-243, Cm244	Cm-242	Total α
No. 1	3.5	9.0	1.0	0.18	14
No. 2	3.2	7.3	0.25 ^a		11
No. 3	6.5	13	0.34	0.053	20
No. 4	6.3	7.0	0.61	0.075	14
No. 5	4.7	10	1.9	0.16	17
No. 6	—	—	—	—	—
No. 7	20	16	0.33	0.059	37

a : Cm-242, 243, 244 合計

(b) ベータ核種 単位 GBq kg-hull⁻¹

	Ce-144, Pr-144	Sb-125	Ru-106, Rh-106	Cs-134	Cs-137	Eu-154, Zr-95	Co-60	Total
No. 1	3.6	21	7.8	1.2	5.4	0.15	1.1	40
No. 2	1.7	7.4	2.0	0.22	2.2	-	0.78	14
No. 3	3.5	19	7.0	1.0	5.1	0.11	1.4	37
No. 4	3.7	18	7.7	1.2	5.4	0.11	1.3	38
No. 5	4.6	25	11	2.5	9.0	0.22	2.5	55
No. 6	-	-	-	-	-	-	-	-
No. 7	2.2	16	4.8	0.74	4.0	0.07	1.0	29

さらに Gue ら¹⁰⁻¹³⁾ は商用規模施設で発生するハルに関して、La Hague 再処理施設 (UP-2) から発生した軽水炉燃料ハルについて、U, Np, Pu, Am 量の他、核分裂生成物及び放射化生成物の量を報告している。分析対象とした燃料はドイツ Obrigheim 炉 (PWR, 燃焼度 30.136 GWd t⁻¹, 被覆ジルカロイ-4) 及び同 Stade 炉 (PWR, 33.153 GWd t⁻¹, ジルカロイ-4) からの燃料集合体で、UP-2 で剪断溶解したものである。溶解条件は硝酸濃度 6 mol L⁻¹, 3 時間, 沸騰条件であり、溶解液を分離した後、硝酸 (13.6 mol L⁻¹, 1,500 L) 及び水 (800 L) で洗浄したものである。Obrigheim 炉では集合体 1 体から 96.8 kg のハルが発生した。

ハルへの Pu の残留率は約 0.1 % であり、土江らの報告と同程度となっている。ジルカロイ中に含まれるトリチウムは、理論的発生量 (燃焼計算による) の 55~62 % に達した。また β 核種として、Kr-85, Ru-106, Cs-134, Cs-137, Eu-154 や放射化生成核種 (Co-60, Sb-125, Mn-54) の分析値が得られている。ハルコンテナのγ スキャン分析の結果、コンテナ内の Co-60 の分布濃度は一様性が見られず、これは照射前の材料組成のばらつきが影響しているとしている。また Cs-137 が局所的に高濃度に存在する部分が見られ、ハルに付着し残留した燃料によると推察される。α 放射能については Obrigheim 炉のハルが 8.5×10⁷~4.5×10⁸ Bq kg⁻¹、Stade 炉のハルが 5.2×10⁷~9.6×10⁸ Bq kg⁻¹ であった (表3. 6-3, より詳細な値は Gue ら¹³⁾ 参照)。

Gue らはハルの硝酸洗浄試験 (supplementary rinsing) を行い、放射能低減効果について報告している。ハル 1 kg あたり 2 L の硝酸 (3 mol L⁻¹, 加熱なし) を循環させながら 10~12 時間の洗浄を行った結果、Pu および α 放射能の 90~95 % の減少が確認され、α 汚染は不安定で除去されやすい

ことが示された。一方、 $\beta \gamma$ 放射能の除去割合は15~50%程度にとどまった(図3.6-3)。Pu残留量は1~1.5 mgPu kg-hull⁻¹であった。

Restani ら¹⁴⁾も Obrigheim 炉からの同じハルの分析について報告しており(フランスとの共同研究)、Gue らとほぼ一致する分析結果を得ている。ハルの分析値を表3.6-3に併記する。またハードウェア(Stainless Steel, Inconel, 5年冷却)の分析値は、Mn-54: 12 GBq kg-hull⁻¹, Co-60: 685 GBq kg-hull⁻¹, Ru-106: 14 GBq kg-hull⁻¹, Cs-137: 11 GBq kg-hull⁻¹であった。

表3.6-3 La Hague 再処理施設(UP-2)で回収されたハルの放射化学的特性¹¹⁾(Gue, J. P., et al., Proc. Waste Management '87, 1987, Copyright WM Symposia, Inc., used with permission, Obrigheim 炉及び Stade 炉(共にドイツ, PWR), 5年冷却, Ci 値を換算)

(a) アクチノイド元素 単位 mg kg-hull⁻¹

	元素濃度				全生成量に対する分率 ^c /%
	Obrigheim (30 GWd t ⁻¹ , PWR)		Stade (33 GWd t ⁻¹ , PWR)		
	溶解 ^a	直接 ^b	溶解 ^a	直接 ^b	
U	1140 (430~2390)	2520	1100 (570~2410)	2940	0.04~0.1
Np	0.27 (0.11~0.54)	—	0.36 (0.17~0.99)	—	0.03
Pu	14.2 (4.6~23.5)	23.3	13.1 (6.4~27.6)	26.3	0.05~0.1
Pu, 洗浄後	—	1.1	—	1.5	0.004~ 0.006

a: ハルを溶解した後測定, b: ハルコンテナを直接測定, c: 2種類の燃料を併せた評価

(b) アルファ核種 単位 MBq kg-hull⁻¹

	全 α 放射能濃度				α スペクトロメトリによる核種分率 ^c /%
	Obrigheim		Stade		
	溶解 ^a	直接 ^b	溶解 ^a	直接 ^b	
263 (85~448)	444 ^c	359 (52~962)	740 ^c	Pu-238 43 Am-241 18 Cm-244 23 Pu-239, 240 15 Am-243, Cm-242 1	

(c) ベータ核種 単位 GBq kg-hull⁻¹

	$\beta \gamma$ 放射能濃度				全生成量に対する分率 ^c /%
	Obrigheim		Stade		
	溶解 ^{a, d}	直接 ^b	溶解 ^{a, d}	直接 ^b	
Ru / Rh-106	17	—	17	19	0.44~0.55
Cs-134	5.9	4.8	7.0	5.9	0.16~0.2
Cs-137	21	16	23	19	0.17~0.19
Ce / Pr-144	5.6	—	6.3	—	0.26~0.19
Eu-154	0.74	—	0.74	0.74	0.44~0.27
Sr-90	16	—	18	—	0.2 ~ 0.21
H-3	30	—	28	—	56 ~ 62
Kr-85	1.5	—	1.2	—	0.15~0.18
Sb-125 ^e	33	19	37	27	78.5~88.4
Co-60 ^e	4.8	150	7.8	414	—
Mn-54 ^e	0.15	2.6	0.19	3.7	—

d: ジルカロイ被覆のみ測定(端部を含まない), e: 放射化生成物

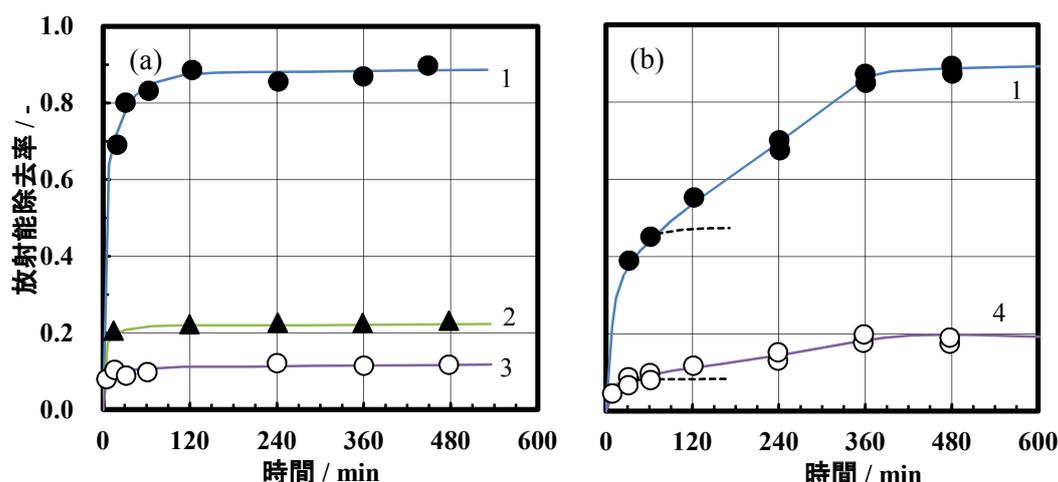


図3. 6-3 ハルを追加硝酸洗浄した時の α 及び β γ 核種の挙動¹¹⁾ (Gue, J. P., et al., Proc. Waste Management '87, 1987, Copyright WM Symposia, Inc., used with permission, (a) Obrigheim 炉, (b) Stade 炉, 1 : Pu 及び α 放射能, 2 : Cs-137, Ce-144, Eu-154, 3 : Ru-106, 4 : Cs-134, -137, Ce-144, Eu-154)

Masson ら¹⁵⁾は、より高燃焼度の UO_2 燃料のハルについて U, Pu, FP の分析結果を報告している。CYRANO 施設において PWR (フランス Fessenheim 炉, 53.3 GWd t^{-1} , 冷却期間不明) の燃料要素 8 本を機械的に解体して被覆管を燃料と分離し、沸騰硝酸及び水で洗浄してハルを得た。ハルに含まれる Pu は $3.7 \sim 5.6 \text{ mg kg-hull}^{-1}$ であり、燃焼度 33 GWd t^{-1} のハルに比べると高い値となった。また U は、 $154 \text{ mg kg-hull}^{-1}$ であった。 β γ 核種 (Co-60 除く) については $107 \sim 122 \text{ GBq kg-hull}^{-1}$ であり、ハルへの FP 移行率は低燃焼度燃料と差が無いとしている。

軽水炉 MOX 燃料のハルに関しては、フランス CYRANO 施設での分析結果が Gue らにより報告されている¹⁶⁾。ハルは燃焼度 30 GWd t^{-1} , 冷却 5 年の使用済 MOX 燃料を硝酸溶解 (6.2 mol L^{-1}) して得られたものである。燃料溶解後に洗浄したハルに残留する Pu は $3 \sim 6 \text{ mg-Pu kg-hull}^{-1}$ 、全 α 放射能は $5 \sim 8 \text{ mCi kg-hull}^{-1}$ ($185 \sim 296 \text{ MBq kg-hull}^{-1}$) であった。FP 核種による放射能のうち 20% が Ru-106 - Rh-106、20% が Cs-137、及び 45% が被覆管に含まれるスズが放射化した Sb-125 によるものであった。また数バッチの MOX 燃料ハルを分析した結果、ハルに残留する Pu 量は、照射後燃料中の Pu 割合に比例する傾向にあり、Pu 1%あたり約 $1 \text{ mg-Pu kg-hull}^{-1}$ であった。

Jenkins ら¹⁷⁾は、軽水炉、重水炉、高速炉からのハルに関して各々分析し比較している (表 3. 6-4 ~ 5)。各種の燃料は硝酸 (7 mol L^{-1}) で溶解したあと、希硝酸又は水で洗浄した。各種ハルに含まれるトリチウムの分析値を示す。被覆材がステンレスの場合には、ジルカロイよりも水素含有量が小さい傾向が見られた。高温のステンレス中では水素の拡散速度が大きく、被覆材に蓄積しにくいためとしている。また Biddle ら¹⁸⁾は高速原型炉からのハルについて分析結果を報告している (表 3. 6-6)。

表3. 6-4 ハルに含まれるトリチウムの分析値¹⁷⁾ (Jenkins, I. L., et al., EUR-7671-EN, 1982, 燃料取出時点での放射能濃度に補正, Ci 値を換算)

炉	被覆管材料, ハル洗浄	燃焼度 /%FIMA	H-3 放射能 / GBq kg-hull ⁻¹	H-3 生成量 との比 ^a / %	ハル 発生元
DFR (SCOF) ^b	Stainless Steel, 3 mol L ⁻¹ , 1 回+ 蒸留水, 6 回	4.2~5.9	0.37	—	h
DFR	Stainless Steel, 3 mol L ⁻¹ , 1 回	5.23	0.022~0.13	—	h
WAGR ^c	Stainless Steel, 蒸留水, 1 回	2.16	0.74~1.7	—	i
SGHWR ^d	Zircaloy 2, 蒸留水, 1 回	2.3	33~44	—	i
KWO ^e (PWR, UO ₂)	Zircaloy 4, 希硝酸	2.45	17~36	15.1	g
KWO-2 (PWR, UO ₂)	Zircaloy 4, 希硝酸	3.75	43~55	19.8	g
KWO-3 (PWR, MOX)	Zircaloy 4, 希硝酸	3.07	19~35	13.8	h
KRB ^f (BWR, UO ₂)	Zircaloy 2, 希硝酸	1.87	6.4~17	22.5	g

a : 核種生成崩壊の推算値との比, b : Dounreay Fast Reactor, Steel clad oxide fuel samples, c : Windscale Advanced Gas Cooled Reactor, d : Steam Generating Heavy Water Reactor, e : Obrigheim Plant, f : Gundremmingen Plant, g : Reprocessing on plant scale (WAK plant), h : Laboratory scale reprocessing, i : Post irradiation examination

表3. 6-5 (1) ハルに含まれる放射化生成物及び核分裂生成物の分析値¹⁷⁾ (Jenkins, I. L., et al., EUR-7671-EN, 1982, 燃料取出時点での放射能濃度に補正, Ci 値を換算)

(a) Co-60, Cs-137 等

単位 GBq kg-hull⁻¹

	Mn-54	Co-60	Ru-106	Sb-125	Cs-134	Cs-137	Ce-144	Eu-154	Eu-155
DFR (SCOF-2) ^{a, c}	1.64	0.027	0.13	0.0056	—	0.017	0.095	0.0030	—
DFR (SCOF-3) (60V) ^{b, c}	1.13	0.016	—	—	—	0.010	0.035	0.0026	—
DFR	3700	23.3	842	6.0	—	13.8	316	—	1.74
”	3187	20.4	4511	117	—	33.2	763	—	4.22
WAGR	174	111	342	2.78	6.07	10.4	45.4	0.333	—
”	178	115	300	2.70	6.07	6.51	44.4	0.370	—
SGWHR	—	3.52	111	54.8	35.5	33.6	81.9	—	0.481
”	—	2.52	75.5	42.1	59.2	57.9	66.4	—	0.481
KWO ^d	8.66	15.0	555	30.6	24.8	16.0	248	—	—
KWO-2	7.70	3.81	371	121	53.9	29.8	198	—	—
”	6.85	3.89	397	94.6	47.0	27.8	178	—	—
KWO-3	3.29	0.814	357	60.8	7.99	11.8	69.0	0.481	0.481
”	2.41	0.666	219	26.5	4.63	7.77	45.4	0.259	0.222
KRB	1.15	3.63	177	73.6	7.44	10.3	72.7	—	—
”	—	5.14	143	47.8	10.03	10.0	65.7	—	—

a : 燃焼度 5.8~5.9 %, b : 燃焼度 4.6 %, c : SCOF-2, -3 は洗浄回数が多いために放射能が小さくなったと考察している, d : Zr-95 3.68 GBq kg-hull⁻¹,

表 3. 6-5 (2) ハルに含まれる放射化生成物及び核分裂生成物の分析値¹⁷⁾ (燃料取出時点での放射能濃度に補正, Ci 値を換算)

(b) Sr-90 単位 GBq kg-hull⁻¹

炉	Sr-90
DFR (SCOF-2)	31.8
DFR (SCOF-3)	22.3
DFR	23.8
WAGR	17.6
SGHWR	9.07
KWO (PWR, UO ₂)	11.8
KWO-2 (PWR, UO ₂)	14.1
KWO-3 (PWR, MOX)	6.48
KRB (BWR, UO ₂)	5.51

表 3. 6-6 高速原型炉ハルに含まれる放射性核種の分析値¹⁸⁾ (Biddle, P., et al., AERE-R-11901, 1986, Copyright Nuclear Decommissioning Authority, Prototype Fast Reactor, Dounreay, 燃料取出時点での放射能濃度に補正, Ci 値を換算)

単位 GBq kg-hull⁻¹

	Total α	Sb -125	Ru -106	Cs -137	Cs -134	Ce -144	Eu -155	Sr -90	Mn -54	Co -60	外観
Batch A, 1	0.70	59	(1521)	5.6	—	63	—	—	810	152	shiny
Batch A, 3	0.20	20	518	2.4	0.074	6.3	0.037	1.1	1088	100	shiny
Batch A, 4	(0.14) ^a	25	(414)	20	2.6	7.0	0.33	1.3	607	48	shiny
Batch C, 1	0.35	56	(770)	1.1	0.19	20	0.037	0.44	274	181	shiny
Batch C, 2	(0.41)	159	1606	24	13	31	—	7.0	7988	107	black
Batch C, 3	0.67	111	3423	4.1	0.85	107	0.15	—	1006	133	shiny
Batch C, 4	0.67	23	429	7.8	0.78	14	0.70	3.5	814	44	shiny
Batch C, 6	0.24	70	877	26	7.4	23	0.15	(3.3)	4677	63	black
Batch E, 1/1	(3.7)	48	(5668)	11	4.4	725	4.8	5.6	2660	37	black
Batch E, 1/2	0.041	2.0	281	0.70	0.037	2.4	—	—	196	85	shiny
Batch E, 2/3	4.8	122	(8747)	8.9	2.2	311	2.5	3.4	6153	56	black
Batch E, 3/4	0.17	10	722	11	1.7	22	1.5	—	3811	41	black

Batch A : 燃焼度 5.6 %, Batch C : 7.3 %, Batch E : 4.1 %, a : カッコ値は測定値のばらつきが大きい。

Wurz ら¹⁹⁾ はドイツ WAK 施設において得られた PWR 燃料ハル中の残留 Pu について報告している。Cf-252 外部中性子源を装備したアクティブ中性子計数法及びパッシブ中性子計数法によって Pu 量及び全中性子放出量を評価している。測定できるハル体積は約 33 L batch⁻¹ である。空気の付着が無い(後述参照)として評価した結果、Pu 残存量は最大 0.5 % (1 tHM の処理あたり 37 gPu_{total})、平均 0.3 % (同 24 gPu_{total}) であった。一方スラッジの測定も実施しており Pu 残存量は、最大 0.25 % (同 14 gPu_{total}) であった。

Wurz ら¹⁹⁾, Wagner ら²⁰⁾ はこれら測定法の実プラントにおける精度や誤差、検出限界および燃焼度依存性についても考察している。アクティブ中性子計数法では中性子源からの中性子の計数

率への寄与を減らすため対象を水没させた状態で測定する。一方、水による遮蔽効果も考慮しなければならない。このため本方法は直径 50 cm までのバスケットに適用可能であり、より大きなものでは自己遮蔽の影響によって中心部分の測定が困難になる。アクティブ中性子計数法の測定精度は、減速材温度、ハルと水の体積比、ハルに付着する空気泡や空気膜などに影響される。実験室規模の評価では、ハルに付着する空气体積は全体積の約 1 %であった。これを考慮するとハル中の Pu 残存量は平均 0.1 % (1 tHM の処理あたり 8 gPu_{total}) になるとしている。

La Hague 再処理施設ではハル、エンドピース圧縮体の臨界安全性確認のために、アクティブ中性子法によって核分裂性核種の評価を行っている²¹⁾。

剪断・溶解工程から発生したハル及びハードウェアは、最終的に処分されるまで施設内に保管貯蔵される。例えば Wattecamps ら²²⁾ は、UP2-400 施設において 1976～1988 年及び 1988～1998 年に工業規模の再処理から発生し貯蔵庫内 (silo) に堆積されたハル、ハードウェア等固体廃棄物の処理処分について検討している。大部分は軽水炉ジルカロイ被覆燃料の再処理で発生したもので、他にステンレス被覆の PWR, FBR 燃料からの廃棄物を含んでいる。1988 年以前に発生したハル、エンドピース (end fittings) は各々 700 t, 92 t でありそれらの平均放射能は 123 GBq kg-hull、また 88 年以降では各々 660 t, 75 t であり、160 GBq kg-hull と報告している。

ハル及びハードウェアが未処理のままでは相当の容量の貯蔵場所が必要になること、また処分に備えた廃棄体化のために、これまでにハルの圧縮、破碎、溶解、熔融等による様々な均一化、減容技術がこれまでに検討されている。技術レビューとして田仲ら²³⁾ によるものがある。Tanguy ら²⁴⁾ は La Hague 施設について、Kojima ら²⁵⁾ は東海再処理施設の工業規模の圧縮減容施設の概要を報告しており、共に高圧圧縮により体積は 1/5 程度に減容される。また小嶋ら²⁶⁾ は、減容処理時に発生する Zr 微粉の発火試験について報告している。Sasoh ら²⁷⁾ は、金属ハルを電解酸化法を用いてより安定なジルコニウム酸化物とする技術開発について報告している。

Yasuike ら²⁸⁾ は、Zr 廃棄物の減量化、さらに Zr の再利用に関する研究について報告している。Zr ハル及び同伴する U, FP 等を塩化物とし、その揮発性の差を利用して Zr を分離回収するものである。Fujita ら^{29,30)} は、熔融塩電解による除染 (電解除染法) を検討しており、熔融塩中での Zr と Co の酸化還元電位の差が比較的大きいことに着目し、この電解除染法による Zr からの Co-60, Sb-125 の除染試験を報告している。BWR で照射された使用済チャンネルボックス (燃料の燃焼度 33 GWd t⁻¹) から試験片を切り出し、LiCl - KCl 熔融塩 (ZrCl₄, LiF 添加, 650 °C) による試験を実施した。電解除染を 3 回繰り返すことで十分な除染係数が得られたことを報告している。さらに除染された Zr 金属を廃棄物処分容器として再利用する場合の経済性評価を行っている。

(3. 6 節の参考文献)

- 1) Management of Cladding Hulls and Fuel Hardware, IAEA Technical Report Series No.258, STI-DOC-10-258, 1985, 間野正, 塩月正雄, ハル・ハードウェアの管理, PNC TN9510 86-002, 1986.
- 2) Bohme, G., Sombret, C., Spenk, G., CEC Study on Methods for Conditioning and Storage of Spent Fuel Element Hulls, Conditioning and Storage of Spent Fuel Element Hulls (Radioactive Waste Management Vol. 9, Proc. of a Meet. Held in the Scope of the R & D Programme of the European

- Communities of Radioactive Waste Management and Storage, Brussels, Jan. 1982), EUR-8250, 1982, Harwood Academic Publishers, pp. 1 - 270.
- 3) Berthier, P., Boen, R., Piccinato, R., Ladirat, C., Compaction of Radioactive PWR Cladding Hulls by High-temperature Cold-crucible Melting, Proc. Int. Conf. and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems - Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options (GLOBAL '93), Seattle, 1993, pp. 1320 - 1324.
 - 4) 日本原子力産業会議, 放射性廃棄物管理ガイドブック (1994年版), 1994, 日本原子力産業会議, 第2章 放射性廃棄物の発生, pp. 11 - 19.
 - 5) Hirabayashi, T., Sato, T., Sagawa, C., Masaki, N. M., Saeki, M., Adachi, T., Distributions of Radionuclides on and in Spent Nuclear Fuel Claddings of Pressurized Water Reactors, J. Nucl. Mater., 174, 1990, pp. 45 - 52.
 - 6) 化学部溶解試験グループ, 使用済燃料の溶解試験, JAERI-M 91-010, 1991.
 - 7) Sato, T., Hirabayashi, T., Sagawa, Ch., Kohno, N., Gunji, K., Adachi, T., Sorption Behavior and Inventory of Alpha-emitters on the Surfaces of Spent Nuclear Fuel Cladding, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 163, 1992, pp. 235 - 244.
 - 8) 土江保男, 奈良泰夫, 野俣輝満, 富永康夫, 栄藤良則, ジルコニウムライナ燃料の再処理に関する特性評価 II. 溶解特性, 日本原子力学会 1989年秋の大会予稿集, 1989, p. 89.
 - 9) Gue, J. P., Isaac, M., Miquel, P., Measurement of the Activities Bound to LWR Fuel Hulls, Conditioning and Storage of Spent Fuel Element Hulls, EUR-8250, 1982, Harwood Academic Publishers, pp. 271 - 289.
 - 10) Gue, J. P., Findlay, J. R., Andriessen, H., Characterization of Spent Fuel Hulls and Dissolution Residues, CEA-CONF-7947, 1985.
 - 11) Gue, J. P., Isaac, M., Hebel, W., Characterization of Whole Assembly Hulls Produced by Industrial Reprocessing of LWR Fuels, Proc. of Waste Management '87, Tucson, CEA-CONF-8969, 1987, pp. 523 - 528.
 - 12) Gue, J. P., Isaac, M., Lesauvage, M., Malet, M., Courtois, G., Principales, Caracteristiques des Dechets Solides de Haute Activite Recuperes en Tete du Procede PUREX, Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '87), Paris, 1987, pp. 607 - 610.
 - 13) Gue, J. P., Isaac, M., Masson, M., Philippe, M., Malet, G., et al., Determination de la Composition et de la Radioactivite des Coques Provenant du Traitement Industriel des Combustibles des Reacteurs a Eau Legere "Operation Coquenstock", EUR-10923-FR, 1986.
 - 14) Restani, R., Aerne, E. T., Bart, G., Linder, H. P., Muller, A., Petrik, F., Characterisation of PWR Cladding Hulls from Commercial Reprocessing, NAGRA-NTB-92-13, 1992.
 - 15) Masson, M., Viallesoubranne, C., Ode, D., Radiochemical Characterization of PWR Fuel Cladding Irradiated to 53300 MWd/tU_i, Proc. Int. Conf. Future Nuclear Systems - Challenge towards Second Nuclear Era with Advanced Fuel Cycles (GLOBAL'97), Yokohama, 1997, pp. 1510 - 1511.
 - 16) Gue, J. P., Phillippe, M., Farrugia, J. M., Decobert, V., French Experience in MOX fuel Dissolution, Proc. Int. Conf. and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems - Emerging Fuel Cycles

- and Waste Disposal Options (GLOBAL '93), Seattle, 1993, pp. 190 - 196.
- 17) Jenkins, I. L., Bolus, D. J., Glover, K. M., Haynes, J. W., et al., The Characterization of Activities Associated with Irradiated Fuel Element Claddings, EUR-7671-EN, 1982.
 - 18) Biddle, P., Brown, P. E., Rees, J. H., Decontamination of Fast Reactor Hulls and Properties of Immobilised Waste Forms, AERE-R-11091, 1986.
 - 19) Wurz, H., Wagner, K., Becker, H. J., Nondestructive Determination of Residual Fuel on Leached Hulls and Dissolver Sludges from LWR Fuel Reprocessing, Nucl. Eng. Design, 118, 1990, pp. 123 - 131.
 - 20) Wagner, K., Wurz, H., A Monitor for Characterization of Leached Hulls and Dissolver Sludges, J. Inst. Nucl. Mater. Manag., Proceedings Issue, 15 (Proc. 27th INMM Annual Meet., New Orleans, Jun. 1986), CONF-860654, 1986, pp.412 - 420.
 - 21) Marc, A., Couland, A., Mathieu, P., Criticality Safety Assessment of a Compacted Hulls Canister, Proc. Int. Conf. Nuclear Energy Systems for Future Generation and Global Sustainability (GLOBAL2005), Tsukuba, 2005, Paper No. 478.
 - 22) Wattecamps, J. B., Hubert, N., Zanife, T., Legacy Waste Retrieval from Cladding Hulls and Fuel Hardware Storage, Proc. Waste Management '07, Tucson, 2007.
 - 23) 田仲昇一, 遠藤一洋, 小西純二, 宮沢隆, 高速炉再処理における浸出ハルの処理に関する新技術の調査検討, JNC TJ8400 99-054, 1999.
 - 24) Tanguy, G., Cochin, F., Conditioning Hulls and End-fittings of Recycled Used Fuel : The La Hague ACC Facility, Proc. GLOBAL2009 - The Nuclear Fuel Cycle : Sustainable Options & Industrial Perspectives, Paris, 2009, pp. 341 - 343.
 - 25) Kojima, H., Kurakata, K., Safety Evaluation for Hull Waste Treatment Process in JNC, Proc. Waste Management '02, Tucson, 2002.
 - 26) 小嶋裕, 倉形光一郎, 石川一富, 須藤光男, 根岸達也, 使用済み燃料被覆管せん断片 (ハル) 等の高圧縮試験(II), サイクル機構技報, 12, 2001, pp. 123 - 130.
 - 27) Sasoh, M., Kaneko, M., Toyohara, M., Yamaguchi, Y., Matsubayashi, Y., Nakajima, A., The Development for Electrolysis Treatment of Cladding Hulls, Proc. 5th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'98), Nice, 1998, pp. 548 - 554.
 - 28) Yasuike, Y., Iwasa, S., Suzuki, K., Kobayashi, H., Amano, O., Conceptual System of Zr Recycle and TRU Recovery from Hull Waste, Proc. GLOBAL2003 - Atoms for Prosperity : Updating Eisenhower's Global Vision for Nuclear Energy, New Orleans, 2003, pp. 2318 - 2322.
 - 29) Fujita, R., Nakamura, H., Mizuguchi, K., Sato, M., et al., Zirconium Recovery Process for Spent Zircaloy Components from Light Water Reactor (LWR) by Electrorefining in Molten Salts, Electrochemistry, 73, 2005, pp. 751 - 753.
 - 30) 藤田玲子, 中村等, 春口佳子, 高橋陵太, 宇都宮一博 他, ジルコニウム廃棄物のリサイクル技術の開発, 日本原子力学会和文論文誌, 6, 2007, pp. 343 - 357.

3. 7 NUCEF における使用済燃料を用いた溶解試験

本節では、日本原子力研究所（現 原子力機構）燃料サイクル安全工学研究施設 NUCEF（Nuclear Fuel Cycle Safety Engineering Research Facility）において実施された使用済燃料の溶解試験の概要について述べる。

3. 7. 1 NUCEF の試験装置及び溶解試験条件

(1) 溶解清澄試験装置

NUCEF の溶解清澄試験装置¹⁾の概略を図 3. 7-1 に示す。この装置は NUCEF の α γ セル内に設置されたものである。図の中央に示した溶解槽は回分式であり、予め剪断した照射済燃料を 1 回あたり 300~500 g 程度溶解する。所定濃度及び体積の硝酸水溶液を溶解槽に準備し、燃料を溶解槽に装荷した後、スチーム加熱によって硝酸温度を上げ溶解する。

得られた溶解液は、溶解槽からヨウ素追出槽に移送され NO_2 や KIO_3 を用いたヨウ素追出し槽さがなされる。その後、清澄濾過器を経て不溶解残渣が分離され給液調整槽へ移送する。給液調整槽では、溶解液を抽出分離試験に供給するため、濃縮等により硝酸濃度 3 mol L^{-1} 、ウラン濃度 250 gU L^{-1} を目標に濃度調整が行われる。溶解操作及びヨウ素追出操作から発生するオフガスは、洗浄塔を経て、ヨウ素捕集試験装置へ導入される。オフガス中クリプトン (Kr-85) 及び NO_2 濃度はヨウ素捕集試験装置で測定される。オフガス中のヨウ素 129 (I-129)、ヨウ素 131 (I-131) 等は、ヨウ素捕集試験装置にて捕集される。オフガスに関する試験結果については 4 章で述べる。

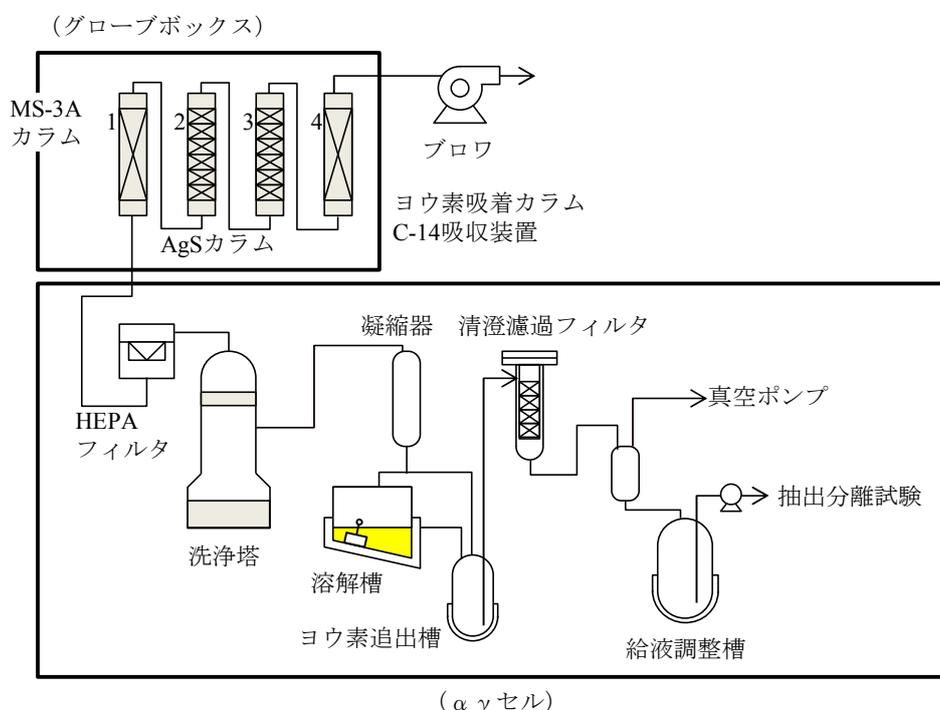


図 3. 7-1 溶解清澄・オフガス処理試験装置の概要

(2) 溶解試験条件

これまでに溶解した燃料の種類及び溶解条件を表3. 7-1に示す。燃焼度 8, 29 及び 44 GWd t⁻¹ の軽水炉照射済 UO₂ 燃料、さらに、新型転換炉ふげん照射済 MOX 燃料を用いた試験を実施した。試験では燃料 1~1.5 kg を 3 回程度に分けて溶解した。溶解前の燃料の外観を図3. 7-2に示す。燃料棒はカッターで剪断されており、剪断片 1 個の長さは約 40 mm とした。燃焼度 8 GWd t⁻¹ の燃料では約 60% が被覆管から脱落した状態であり、他の燃料は被覆管内に詰まったままの状態であった。照射済 UO₂ 燃料 (SFD4-2) 及び照射済 MOX 燃料 (SFD5) の試料断面を図3. 7-3~4に示す。

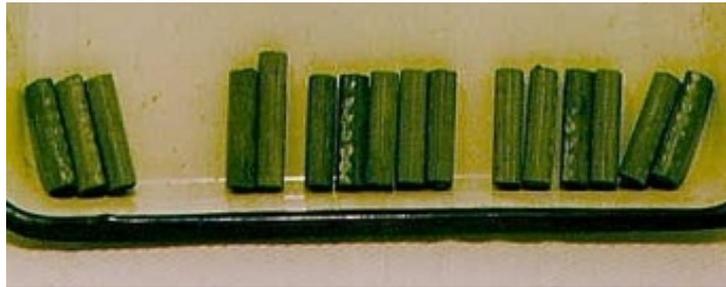
表3. 7-1 溶解試験で用いた燃料及び溶解条件の概要 (1998~2004 年)

種類	燃焼度 / GWd t ⁻¹	冷却期間 / 年	試験番号	U 元素重量 / gU	硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 体積 / L	温度 / °C
LWR 照射済 UO ₂	8	19.5	SFD1-1	436.05	5.00, 1.64	100
			SFD1-2	443.01	4.12, 1.69	100
			SFD1-3	439.90	3.34, 1.63	100
LWR 照射済 UO ₂	29	17.0	SFD2-1	372.66	5.21, 1.57	100
			SFD2-2	283.95	3.98, 1.44	100
			SFD2-3	274.36	4.06, 1.29	100
LWR 照射済 UO ₂	44	12.25	SFD3-1	332.66	5.26, 1.59	100
			SFD3-2	332.48	4.68, 1.64	100
			SFD3-3	350.04	3.93, 1.61	100
LWR 照射済 UO ₂	44	14.25	SFD4-1	356.64	5.00, 1.49	90
			SFD4-2	328.86	5.00, 1.51	80
			SFD4-3	399.88	5.14, 1.61	100
ふげん 照射済 MOX	41	7.0	SFD5-90	491.24	4.98, 1.6	90
			SFD5-80	487.14	4.87, 1.6	80

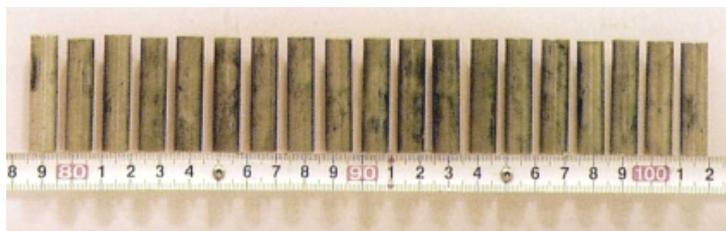


(a) LWR, 8 GWd t⁻¹, ほぼ被覆管より脱落した状態

図3. 7-2 (1) 照射済燃料の剪断片の外観 (溶解前)



(b) LWR, 29 GWd t⁻¹, 被覆管内に収納された状態
(長さ約 40 mm, 溶解 1 バッチ相当)



(c) LWR, 44 GWd t⁻¹, 被覆管内に収納された状態
(長さ約 40 mm, 溶解 1 バッチ相当)

図 3. 7-2 (2) 照射済燃料の剪断片の外観 (溶解前)

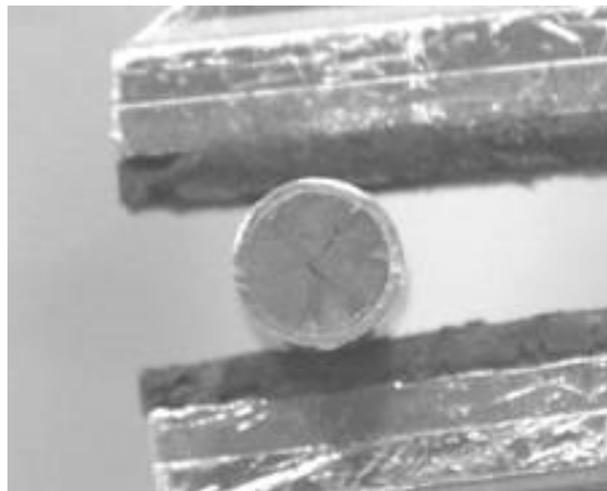


図 3. 7-3 照射済 UO₂ 燃料の試料断面 (溶解前, 被覆管付, SFD4-2)

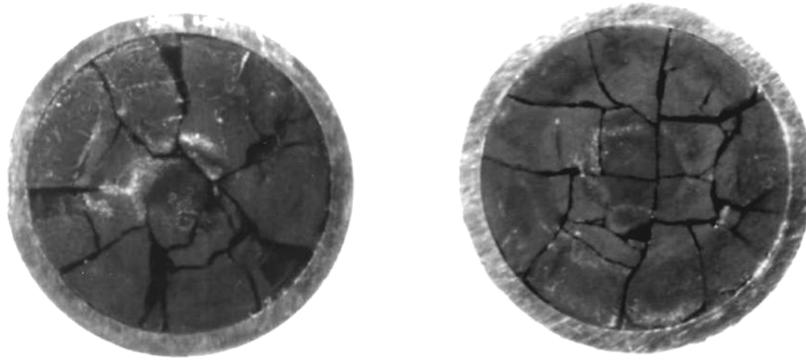


図3. 7-4 照射済 MOX 燃料の試料断面 (溶解前, 被覆管付, SFD5)

(3) 不溶解残渣の採取

溶解液中に含まれる不溶解残渣を採取し分析するため、図3. 7-5に示すフィルタを使用した。孔径 10.0, 5.0, 1.0 及び 0.45 μm のメンブレンフィルタを用い、ヨウ素追出槽からサンプリングした溶解液から残渣を採取し元素分析等を実施した。

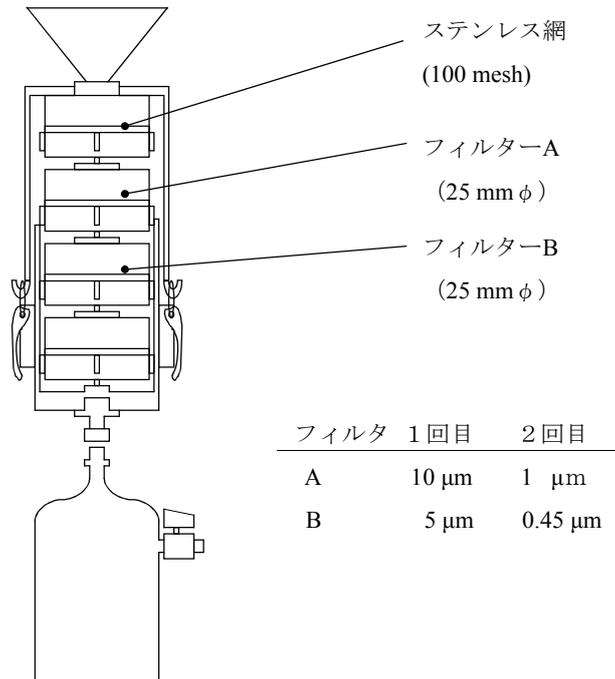


図3. 7-5 溶解液フィルタ構造図

3. 7. 2 溶解試験結果

(1) ウラン濃度及び硝酸濃度の経時変化

燃焼度 8 GWd t^{-1} のウラン燃料溶解時の結果 (SFD1-1) を図 3. 7-6 に示す。溶解液中ウラン濃度、硝酸濃度、溶液温度及びオフガス中 Kr-85 濃度の経時変化を併せてプロットした。時間は蒸気による加熱開始を時刻 0 分としている。溶液温度は加熱開始後 30 分程度で $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に達する。溶解時の Kr-85 のオフガス中濃度と照射済燃料の溶解を比較すると、溶解が進行するにつれ Kr-85 が発生し、Kr 濃度がピークとなる付近でウランの溶解曲線の傾き、すなわち溶解速度が最も大きくなることがわかる。さらに 100 分を超えると Kr 濃度は非常に小さくなり、ウラン濃度はほぼ一定になる。したがって、この時間付近で溶解がほぼ終了になったと考えられる。このように溶解挙動と Kr の発生は関連付けることができる。同様に、各溶解試験の結果を図 3. 7-7 ~ 17 に示す。

照射済 MOX 燃料の溶解試験の結果を図 3. 7-18 ~ 19 で示す。照射済 MOX 燃料の溶解では、ウラン燃料に比べて Kr-85 濃度の変化が速く、10 分ほど早い時点でピークが見られた。これは、ウラン燃料よりもクラックが多く、このために溶解速度が大きくなったものと考えられる。

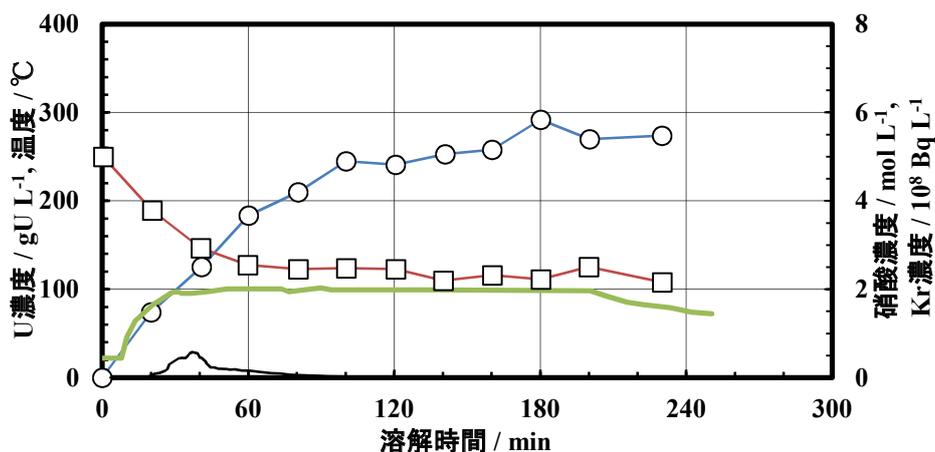


図 3. 7-6 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD1-1, LWR, 8 GWd t^{-1} , 溶解前硝酸 5.00 mol L^{-1} , $100 \text{ }^\circ\text{C}$, ○ : U 濃度, □ : 硝酸濃度, 太実線 : 溶液温度, 細実線 : Kr 濃度 (図 3. 7-19 まで同じ))

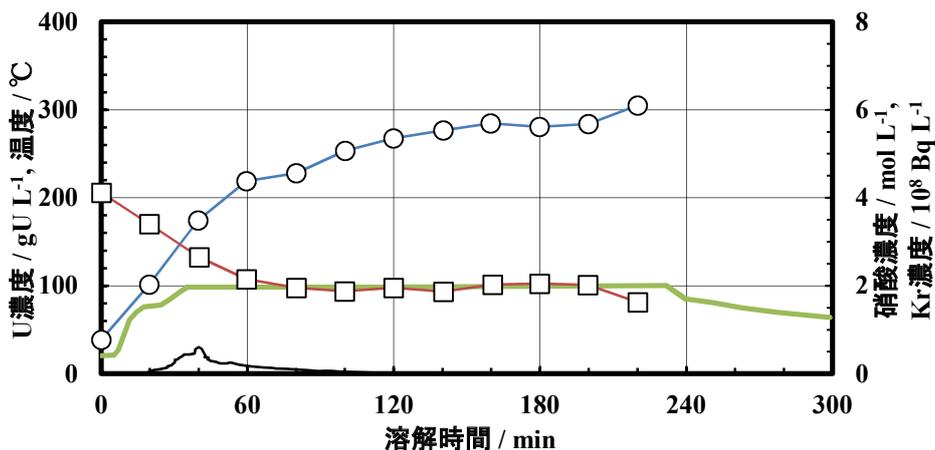


図3. 7-7 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD1-2, LWR, 8 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 4.12 mol L⁻¹, 100 °C)

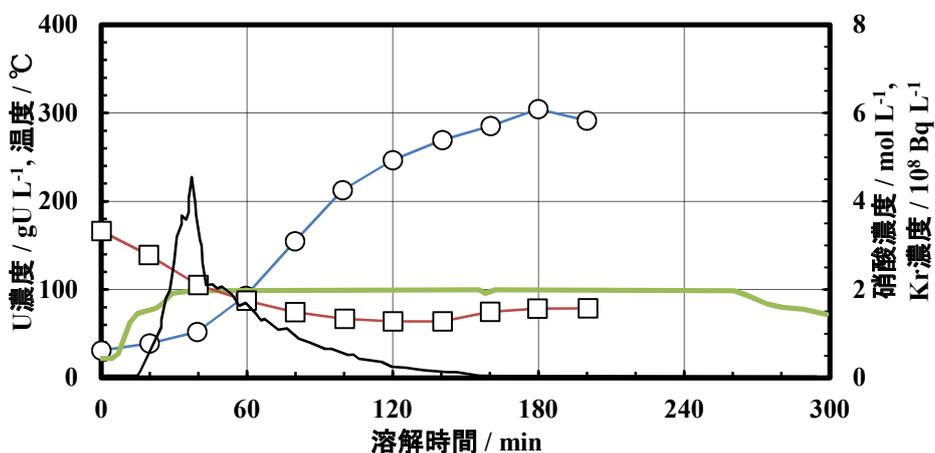


図3. 7-8 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD1-3, LWR, 8 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 3.34 mol L⁻¹, 100 °C)

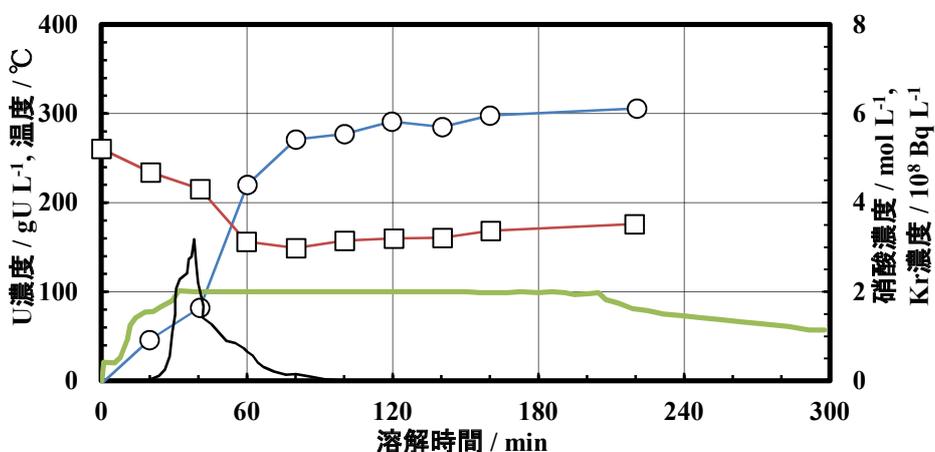


図3. 7-9 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD2-1, LWR, 29 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 5.21 mol L⁻¹, 100 °C)

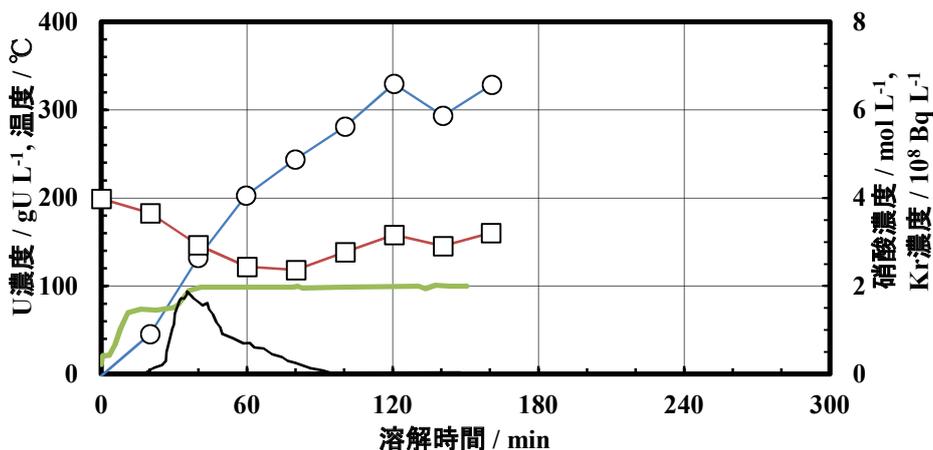


図3. 7-10 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD2-2, LWR, 29 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 3.98 mol L⁻¹, 100 °C)

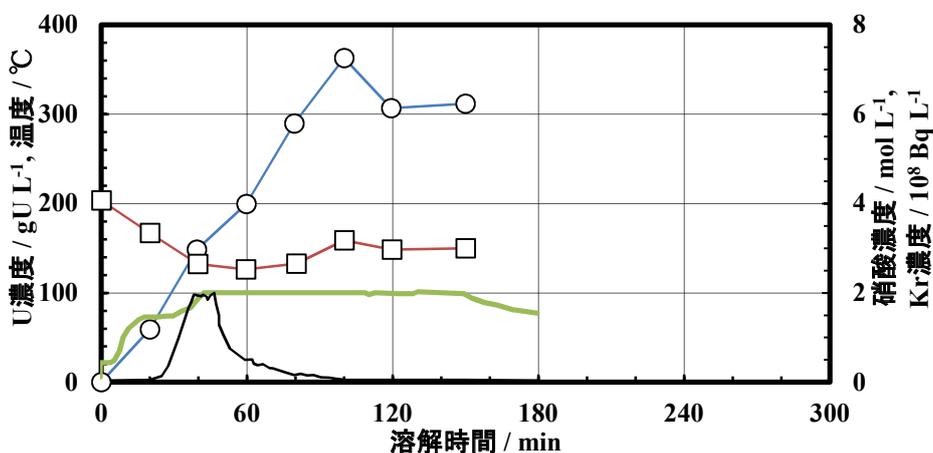


図3. 7-11 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD2-3, LWR, 29 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 4.06 mol L⁻¹, 100 °C)

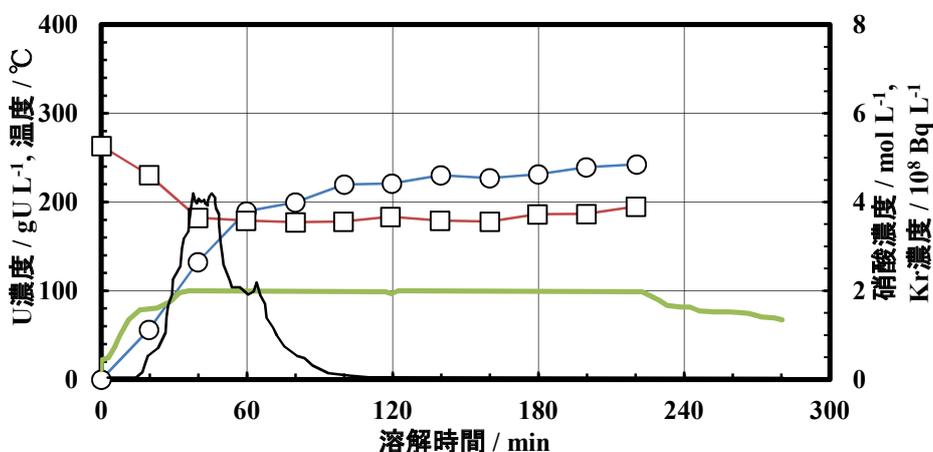


図3. 7-12 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD3-1, LWR, 44 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 5.26 mol L⁻¹, 100 °C)

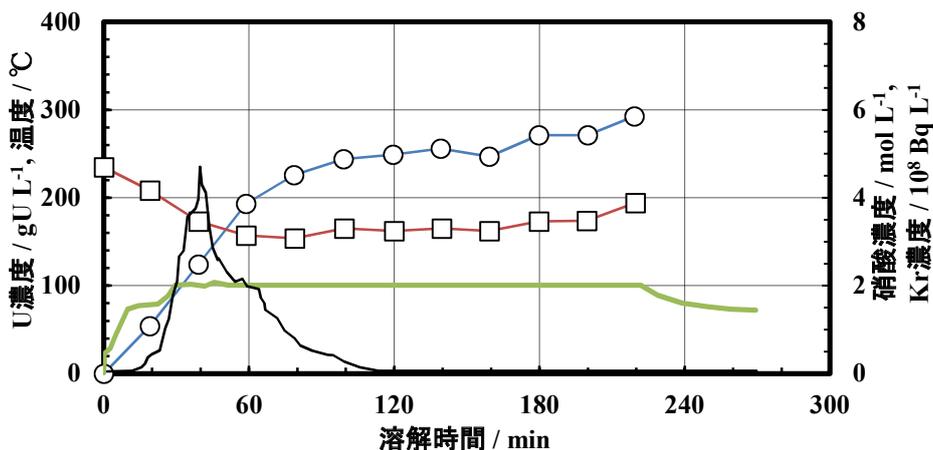


図3. 7-13 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD3-2, LWR, 44 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 4.68 mol L⁻¹, 100 °C)

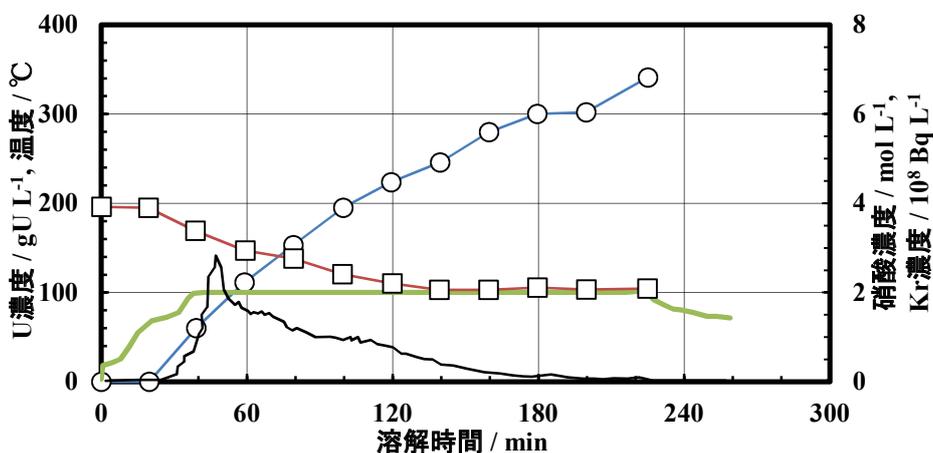


図3. 7-14 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD3-3, LWR, 44 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 3.93 mol L⁻¹, 100 °C)

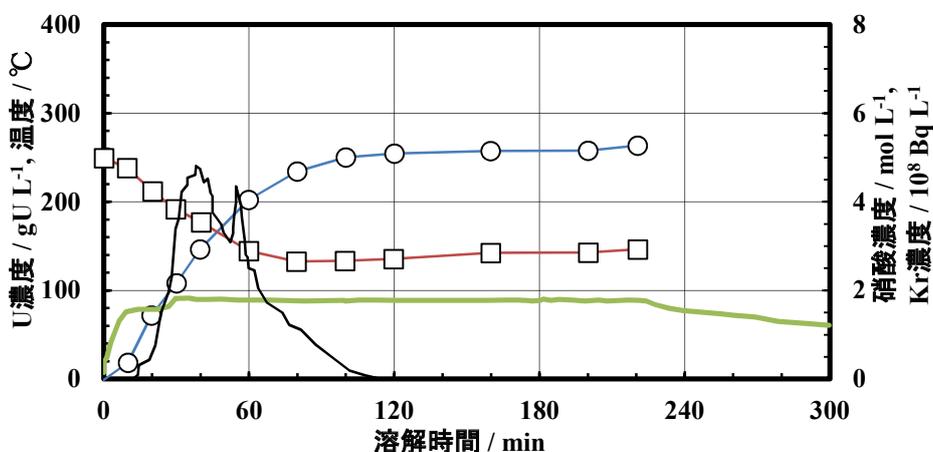


図3. 7-15 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD4-1, LWR, 44 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 5.00 mol L⁻¹, 90 °C)

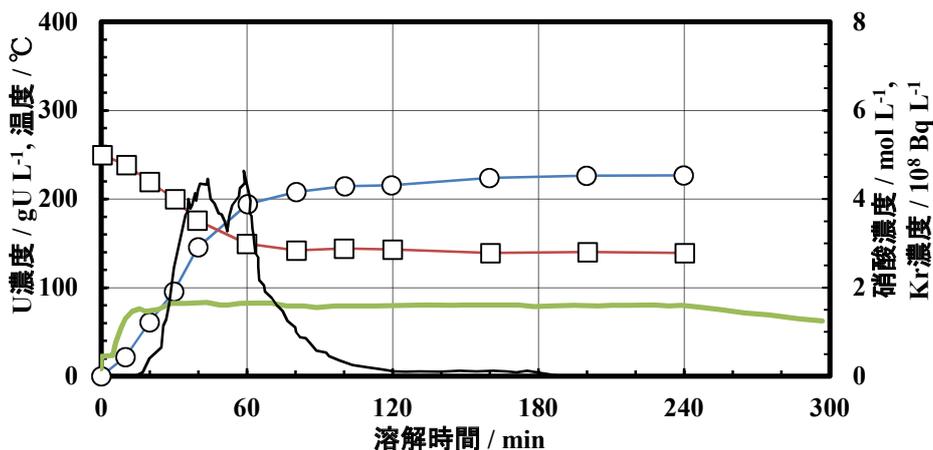


図3. 7-16 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD4-2, LWR, 44 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 5.00 mol L⁻¹, 80 °C)

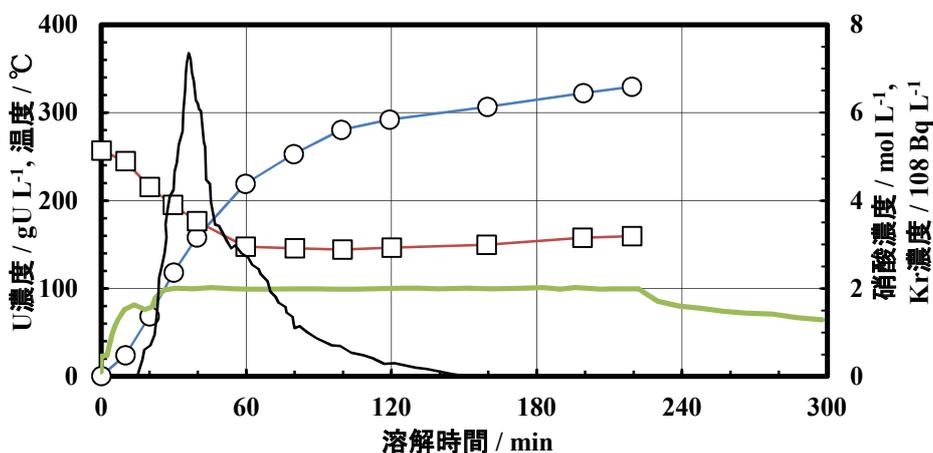


図3. 7-17 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD4-3, LWR, 44 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 5.14 mol L⁻¹, 100 °C)

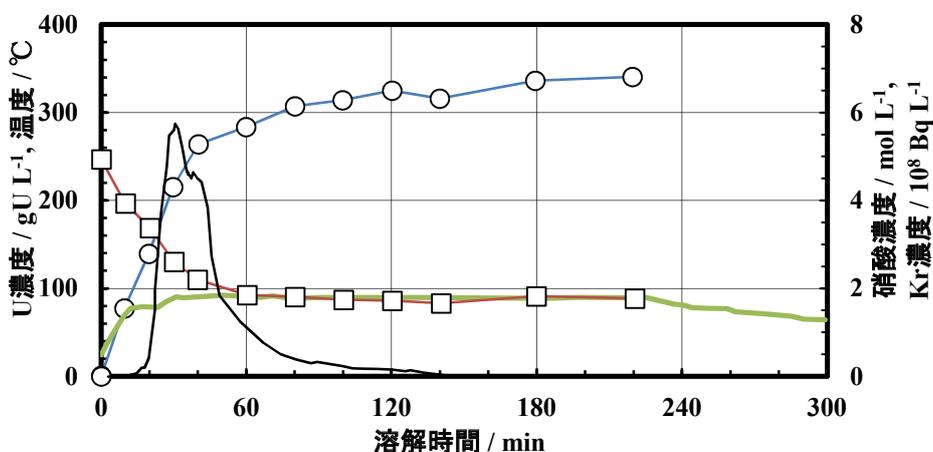


図3. 7-18 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD5-90, ふげん, 41 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 4.98 mol L⁻¹, 90 °C)

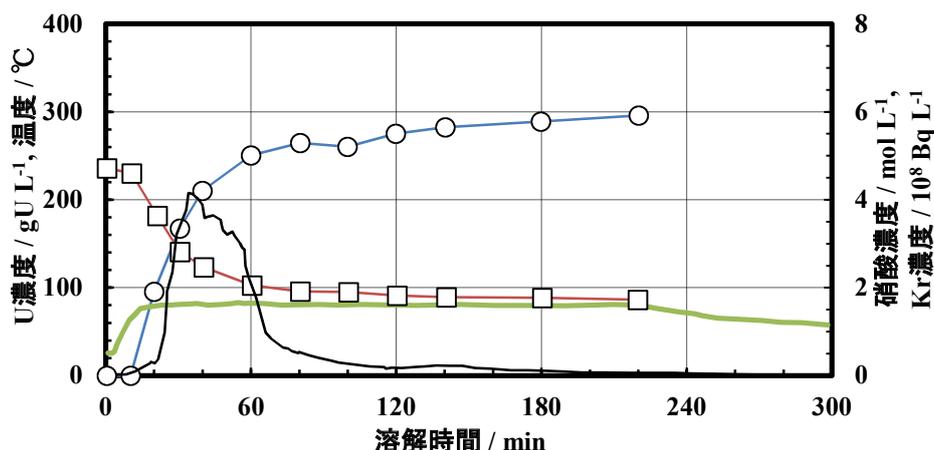


図3. 7-19 照射済燃料溶解時の U, 硝酸, オフガス中 Kr 及び溶液温度の時間変化 (SFD5-80, ふげん, 41 GWd t⁻¹, 溶解前硝酸 4.87 mol L⁻¹, 80 °C)

(2) 核分裂生成物 (FP) の溶解挙動

核分裂生成物 (FP) の硝酸への溶解に関して、溶解液中の元素濃度/ウラン濃度比を ORIGEN 計算からの濃度比で除した値の経時変化の例を図3. 7-20に示す。各元素が不溶解残渣とならずウランと同様に溶解すればこの値は1に近い値となる。この結果は照射済ウラン燃料(29 GWd t⁻¹) 溶解試験によるものである。

不溶解残渣の主要成分である Mo, Tc, Ru, Rh, Pd の5元素については、1より小さな値を示すと予想される。Ru は溶解開始後 20 分から 0.5~0.7 の値を示した。一方 Mo は他の FP と異なり、溶解が進むにつれ濃度が低下する傾向を示した。本溶解試験は回分式で実施したため、溶解の進行と共に硝酸濃度が低下しており、Mo に関連する沈殿物が生成した可能性がある。Lausch ら²⁾ は、WAK 再処理施設の不溶解残渣を分析しており、Mo - Ru - Rh からなる金属相及び Zr - Mo からなる酸化物相を測定している。この酸化物相は再沈殿物でモリブデン酸ジルコニウム (ZM) からなることが示唆された。NUCEF の溶解試験では不溶解残渣に対し XRD 測定を行い、この物質の存在を確認した。他の元素 (Sm, Nd, Sr, La, Pr) は、各時刻において1に近い値をとったことからウランと同様に硝酸に溶解したと考えられる。以上は、燃焼度 29 GWd t⁻¹ のウラン燃料溶解の結果であるが、44 GWd t⁻¹ 燃料の溶解試験においても同様な傾向が見られた。

燃焼度 44 GWd t⁻¹ の燃料を用いた試験での残渣成分の溶解率の変化を図3. 7-21~23に示す。これらの試験は、溶解温度が異なる条件である (80, 90, 100 °C)。Tc 以外は低い溶解率を示すことがわかる。また Mo 及び Zr は特異な挙動を示しており、90 及び 100 °C のケースでは、溶解が進むにつれ溶解率は一旦上昇するものの、100 分後あたりから顕著に下降した。溶解中に Mo, Zr が再沈殿を生じたものと考えられる。一方溶解温度が 80 °C と低めの場合には濃度下降の程度がかなり小さくなった。

Izumida ら³⁾ は模擬高レベル廃液から ZM が沈殿しうる硝酸濃度と温度の条件を検討しており、硝酸濃度の低下と共に ZM 沈殿の発生しはじめる境界温度が低下する傾向を報告している。NUCEF 試験では溶解の進捗に従って硝酸濃度が低下することから、Mo, Zr 挙動の温度による差はこのような理由で説明できると考えられる。

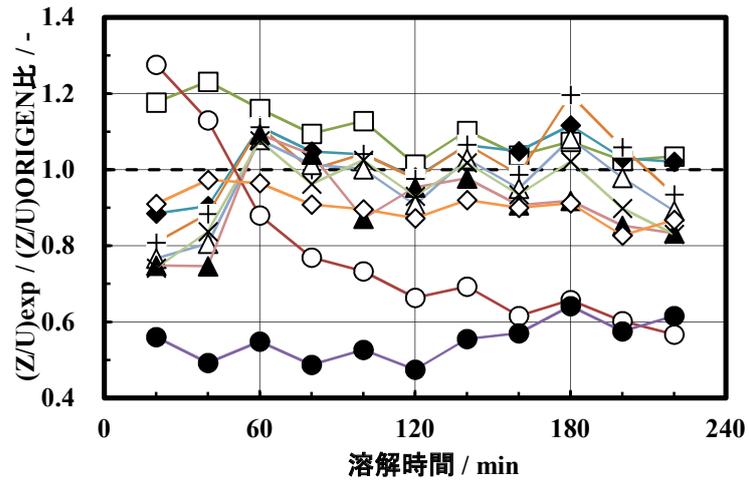


図3. 7-20 核分裂生成物の溶解率 (SFD2-1, 燃焼度 29 GWdt⁻¹, Z/U : ウラン量に対する FP 元素含有割合, 実験値と ORIGEN 計算値の比較, ◇ : Sr, □ : Zr, ○ : Mo, ● : Ru, ◆ : La, + : Ce, × : Pr, ▲ : Nd, △ : Sm, 破線 : U)

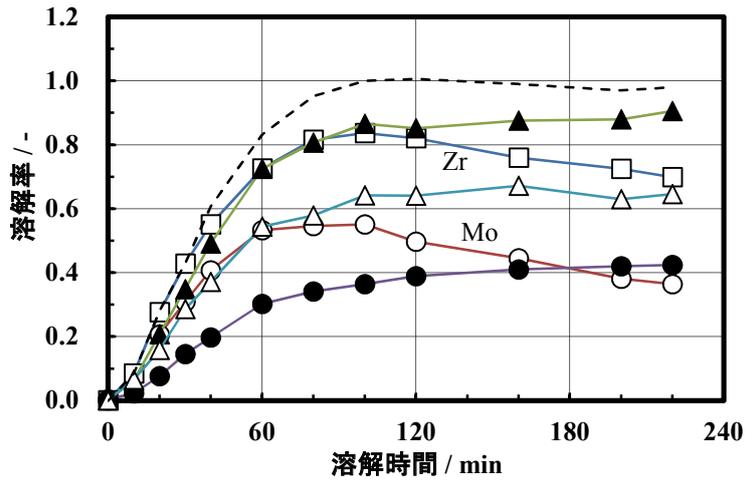


図3. 7-21 核分裂生成物の溶解率 (SFD4-1, 燃焼度 44 GWdt⁻¹, 90 °C, □ : Zr, ○ : Mo, ▲ : Tc, ● : Ru, △ : Pd, 破線 : U)

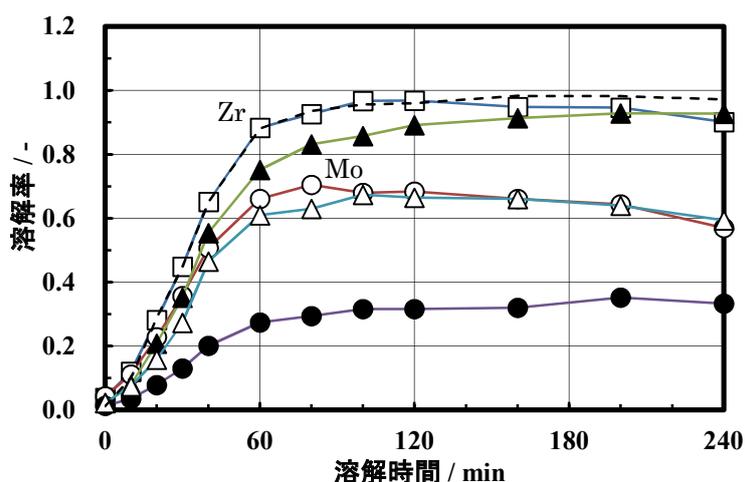


図3. 7-2.2 核分裂生成物の溶解率 (SFD4-2, 燃焼度 44 GWdt⁻¹, 80 °C, □ : Zr, ○ : Mo, ▲ : Tc, ● : Ru, △ : Pd, 実線 : U)

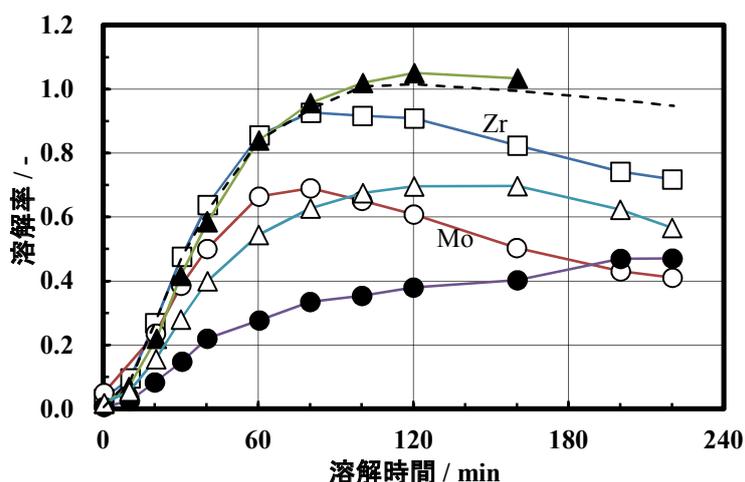


図3. 7-2.3 核分裂生成物の溶解率 (SFD4-3, 燃焼度 44 GWdt⁻¹, 100 °C, □ : Zr, ○ : Mo, ▲ : Tc, ● : Ru, △ : Pd, 実線 : U)

(3) 不溶解残渣の元素分析

ヨウ素追出槽から採取した溶解液を 0.45 μm のフィルタでろ過し、分離された残渣を加圧溶解した後、ICP-AES で元素測定した。燃焼度 29 GWdt⁻¹ のウラン燃料溶解試験で得られた残渣を分析した結果、Mo, Tc, Ru, Rh 及び Pd の 5 元素合計を 100 wt%としたときの重量比は、各々38.4%, 6.5%, 47%, 3.8%, 3.8%であった。Adachi ら⁴⁾の結果(前節参照)と傾向がほぼ一致した。

照射済 MOX 燃料の溶解性をより詳しく検討するため、より小規模な溶解試験を行った。照射済燃料 10 g 規模(剪断片 1 個)をガラス製フラスコで溶解する試験(小型溶解試験, 90 °C)を実施した。燃料溶解液及び不溶解残渣の放射能分析の結果を表3. 7-2に示す。溶解液の放射能測定値(A)と ORIGEN による推定計算値(B)との比 A/B を比較したところ、Cs-137 等と同様に、Pu についても約 1 であり燃料は良く溶解したと言える。Ru の A/B は明らかに小さい。同

じ元素でありながら異なる値を示している核種があるが、これは ORIGEN 計算そのものの誤差、燃焼度設定値の誤差あるいは分析誤差等によるものと考えられる。残渣を分析し、この結果を燃料溶解液の分析結果と直接比較すればこのような誤差はほぼ排除できる。

残渣への移行割合 (E) は、Pu-239+Pu-240 で 0.054 % であり、Cs-137 の 0.052 % にほぼ一致した。ランタノイド, Am, Cm の移行率も 0.04~0.06 % と同程度の値となった。この比較からは Pu 及びランタノイド, Am, Cm は十分に溶解したと判断できる。一方 Ru 及び Sb の残渣への移行率は明らかに大きく、不溶解残渣を構成する元素となっている。

表 3. 7-2 燃料溶解液と不溶解残渣の放射能分析結果 (小型溶解試験, 照射済 MOX 燃料, 90 °C)

核種	A 溶解液中の 放射能量 / Bq	B 溶解した燃料 片の放射能 (ORIGEN 計 算) / Bq	C = A/B A/B 比	D 不溶解残渣 の放射能 / Bq	E=D/(A+D) 残渣への 移行割合
Ru-106	4.30E+08	1.49E+09	0.287	1.59E+07	3.565 %
Sb-125	3.39E+08	9.09E+08	0.373	1.27E+06	0.374 %
Cs-134	3.63E+09	5.18E+09	0.701	1.57E+06	0.043 %
Cs-137	3.87E+10	3.26E+10	1.187	2.00E+07	0.052 %
Ce-144	2.69E+08	3.59E+08	0.748	1.00E+05	0.037 %
Eu-154	1.67E+09	3.21E+09	0.520	8.38E+05	0.050 %
Eu-155	7.70E+08	1.63E+09	0.472	4.07E+05	0.053 %
Pu-239+ Pu-240	9.77E+08	9.40E+08	1.039	5.27E+05	0.054 %
Pu-238+ Am-241	7.32E+09	7.23E+09	1.013	4.37E+06	0.060 %
Am-241	1.62E+09	2.19E+09	0.737	9.86E+05	0.061 %
Am-243	5.10E+07	5.11E+07	0.999	2.57E+04	0.050 %
Cm-244	7.75E+09	8.65E+09	0.896	4.15E+06	0.054 %

(4) 溶解液の吸収スペクトル変化

照射済 MOX 燃料の溶解試験 (SFD5-90 及び SFD5-80) で得られた溶解液の吸収スペクトルの時間変化を **図 3. 7-24~25** に示す。830 nm 付近のピークは Pu(VI) によるものであり、Pu(IV) は 650 nm, 796 nm 及び 1070 nm 付近のピークに対応する。両図を比較すると明らかに 90 °C の場合に Pu(VI) が生成したこと、また 80 °C の場合では Pu(VI) の生成は検出限界以下であったことがわかる。加熱終了後 220 分に採取した両ケースの吸収スペクトルを **図 3. 7-26** に示す。90 °C では、830 nm 付近のピークに比べるとモル吸光係数の小さい 950 nm 付近及び 982 nm 付近の Pu(VI) の吸収ピークも明確に現れている。

吸収スペクトル測定の結果から Pu(IV) 及び Pu(VI) 濃度を求め、その経時変化を示したものが **図 3. 7-27~28** である。90 °C の試験では溶解開始時は Pu(VI) は測定されず、溶解が進み、ほぼ終了した 100 分頃から Pu(VI) が増加している。

図 3. 7-27 では、吸収スペクトル測定結果から Pu(IV) 及び Pu(VI) の濃度を求め、その和を

全 Pu 濃度として、U 濃度の変化と併せて示した。U の溶解挙動と Pu の溶解挙動は完全に一致していると言える。なお、90 °C の試験では 220 分後の溶解液で Pu(VI) の全 Pu に対する割合は、約 35 % であった。80 °C での溶解試験においても、U と Pu の溶解挙動はよく一致した (図 3. 7-28)。

PuO₂ の溶解反応については、以下の二通りが考えられる。すなわち、PuO₂ が溶解して直接 Pu(IV) になる場合と一旦 Pu(VI) まで硝酸により酸化され、U と同様に亜硝酸を生成し、生成した亜硝酸によって迅速に Pu(IV) に還元される場合である。現状ではそのどちらであるか、素反応は不明であり、今後の検討が必要である。

亜硝酸に関しては、その濃度は溶解の進行とともに上昇し、溶解速度がもっとも大きな 20~30 分で最大となり、溶解が終了する 100 分頃には濃度は低下した。これは前節で述べた未照射ウランを用いた既往の溶解挙動研究の結果とほぼ同様である。また、亜硝酸濃度が 80 °C の試験の方が高くなっているのは、熱による分解速度の違いによるものと考えられる。

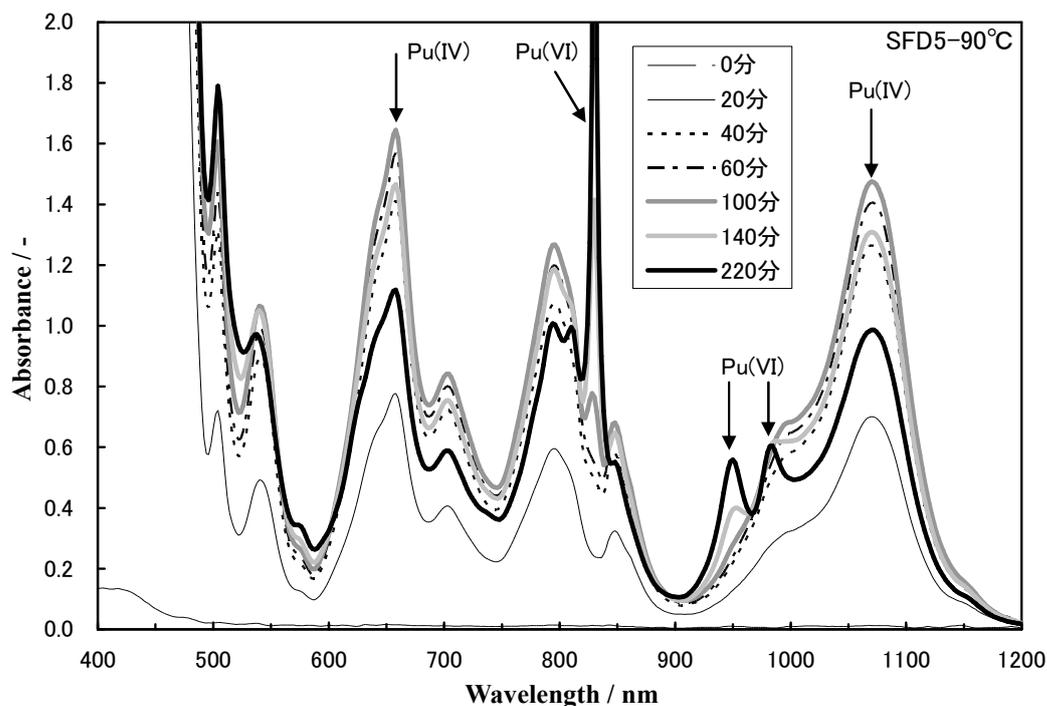


図 3. 7-24 溶解液の吸収スペクトルの変化 (SFD5-90, ふげん照射済 MOX, 90 °C)

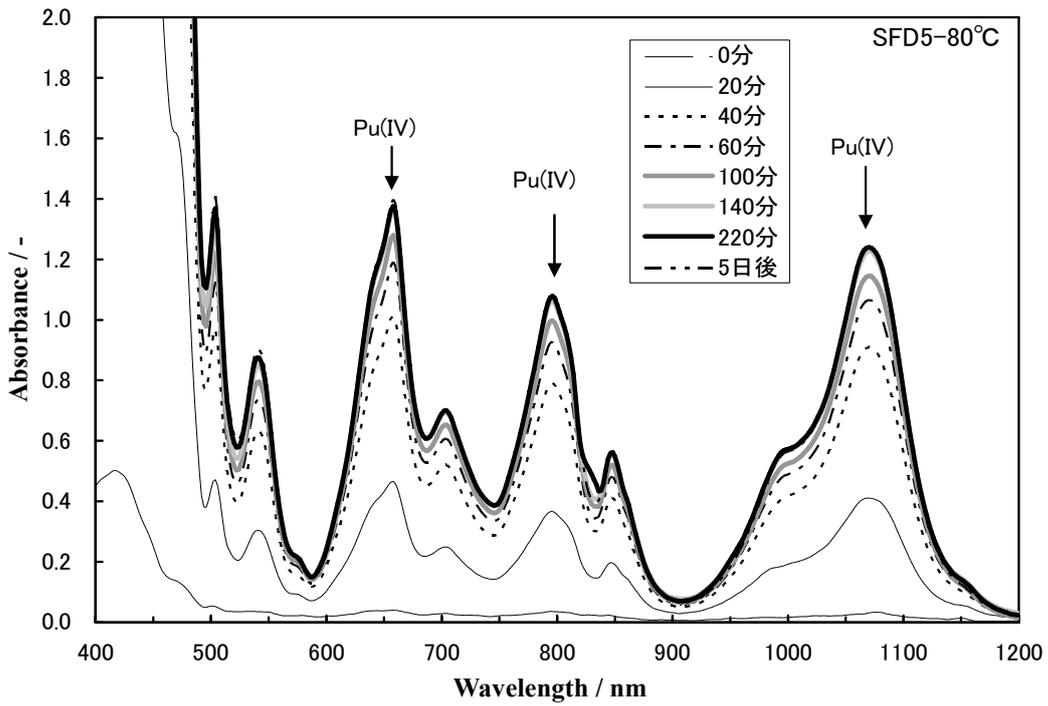


図3. 7-25 溶解液の吸収スペクトルの変化 (SFD5-80, ふげん照射済 MOX, 80 °C)

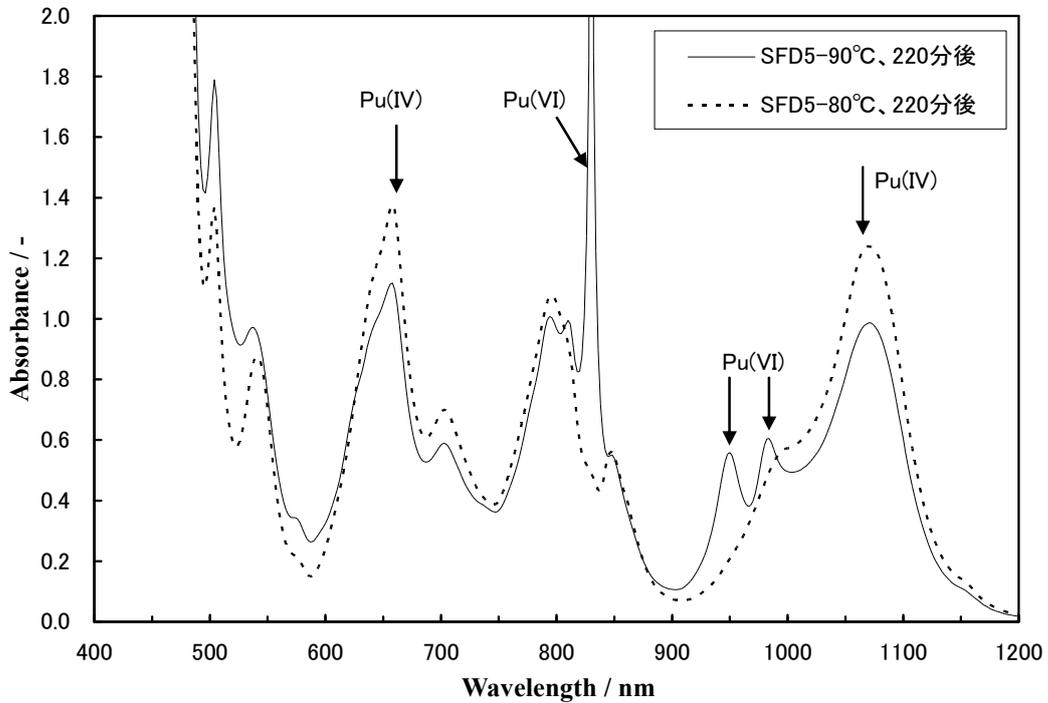


図3. 7-26 溶解（加熱）終了時の溶解液の吸収スペクトルの比較 (SFD5-90 及び SFD5-80, ふげん照射済 MOX)

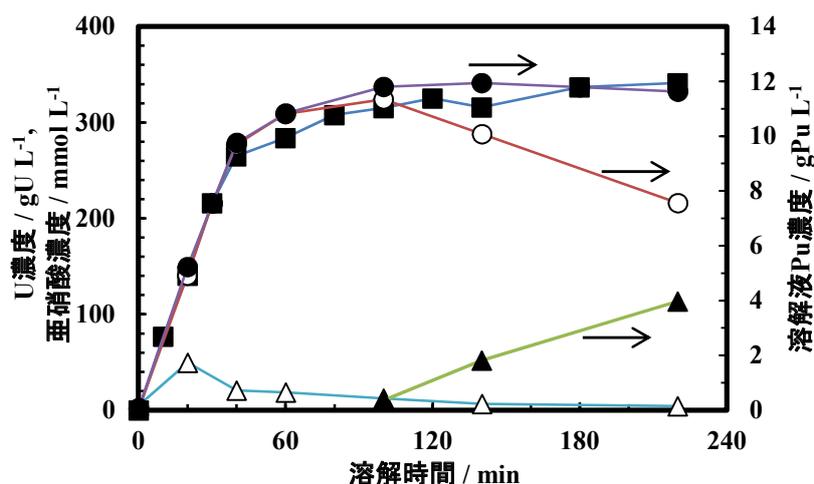


図3. 7-27 溶解液中のPu(IV)とPu(VI)の濃度変化 (SFD5-90, ふげん照射済 MOX, 90 °C, ■ : U, ● : Pu total, ○ : Pu(IV), ▲ : Pu(VI), △ : 亜硝酸)

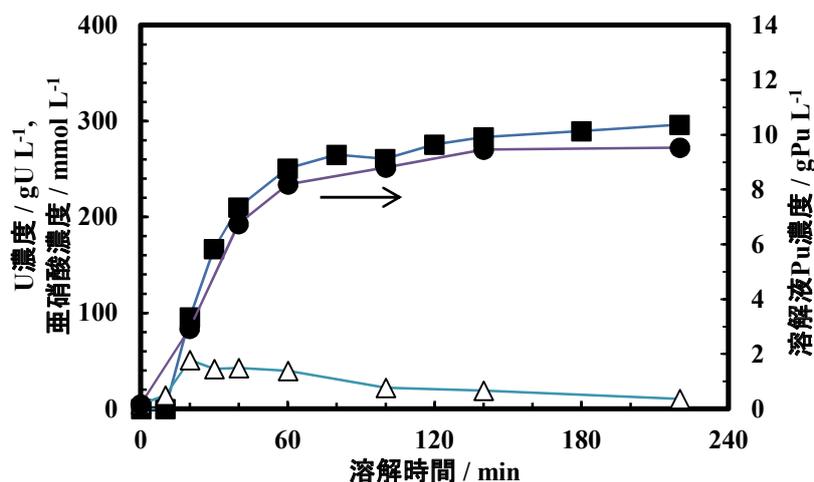


図3. 7-28 溶解液中のPu(IV)の濃度変化 (SFD5-80, ふげん照射済 MOX, 80 °C, ■ : U, ● : Pu total, △ : 亜硝酸)

3. 7. 3 溶解挙動のモデル化

(1) 溶解速度式

前節で紹介したように、燃料の溶解速度が単位表面積あたりの溶解速度と有効表面積の積で得られる^{5,6)}とすれば、溶解速度式は一般的に次のように与えられる。

$$\frac{d\phi}{dt} = A \cdot \exp(B/T) \cdot a_0 F(\phi) \cdot (C_H + fC_U)^\alpha \quad (3. 7-1)$$

A : 溶解反応定数, B : 活性化エネルギーに関する定数 (負値),
 a_0 : 初期比表面積, C_H : 酸濃度, C_U : ウラン濃度,
 $F(\phi)$: 表面積遷移関数, f : 定数, T : 温度,
 t : 時間, α : 溶解反応次数, ϕ : 溶解率

ここで単位表面積あたりの溶解速度(DR)にあたるのが右辺の $A \exp(B/T) (C_H + f C_U)^a$ であり、溶解速度に影響を与える溶液温度や硝酸濃度等、既往の研究で明らかになっているパラメータをできるだけ含めたものである。一方、有効表面積は $a_0 F(\phi)$ で与えられる。 a_0 は燃料溶解前の比表面積である。 $F(\phi)$ は前節で紹介した Hodgson の浸透理論⁷⁾ を基にして解析的に得られる。この関数は、Hodgson が採用した溶解反応に係るパラメータ f 及び c を用いて、溶解の進行に伴う有効表面積の変化を与える。パラメータ f は、燃料が酸に曝露されない状態 (unexposed) から曝露された状態 (exposed) への移行に係る無次元定数で、硝酸が浸透していく燃料クラックの分布に係る数である。均一分布であれば $f=1$ とされる。 c は、酸に曝露された (exposed fuel) 燃料の初期重量割合である。Hodgson 理論と Taylor 理論から得られた $F(\phi)$ および ϕ を示す⁶⁾。

$$F(\phi) = -\frac{f}{1-f} \frac{(1-c)}{c} (\exp(-x) - \exp(-fx)) + \exp(-x) \quad (3.7-2)$$

$$\phi = 1 + \frac{f}{1-f} (1-c) \left(\exp(-x) - \frac{1}{f} \exp(-fx) \right) - c \cdot \exp(-x) \quad (3.7-3)$$

ここで x は無次元時間であり、 x は経過時間 t と Hodgson 浸透理論での λ ($1/\lambda$: 酸に曝露した燃料の溶解反応速度定数) によって、 $x = t/\lambda$ で定義される 0 以上の値である。溶解開始時 ($x = 0$) には $F(\phi) = 1.0$, $\phi = 0$ である。また、溶解が進行し x が十分大きい時点では、 $F(\phi)$ は 0 へ、 ϕ は 1 へ近づく。

(2) 各パラメータの検討

① 初期比表面積 a_0

実験的手法による比表面積の測定は容易ではないため、ここでは代表的な幾何形状を仮定したモデルから推算した。比表面積の定義は単位重量あたりの面積で、 A_0 / W_0 ($= A_0 / \rho V_0$) で与えられる。 W_0 は初期 (溶解前) 重量、 ρ は密度、 V_0 は初期体積である。したがって比表面積は ρ と A_0 の影響を検討する必要がある。

燃料密度については、軽水炉照射済燃料の密度は 40 GWd t⁻¹ 程度までは燃焼度の影響が明らかにされている⁸⁾。密度の変化はたかだか 2~3%TD (理論密度) であることから、比表面積に対する影響はそれほど大きくないと考えられる。

表面積については、被覆管に覆われていない部分が溶解に関与するため、ダイヤモンドカッター等で円柱状に切断した場合は円形の切断面の面積を初期表面積と仮定できる。未照射燃料の場合、これを初期表面積とするのはまず妥当である。一方照射済燃料は、その出力履歴に依存してクラック (図 3.7-29) を生じていることが知られている⁸⁾。クラックが存在すれば初期表面積は大きくなる。半径方向に 2~4 個のクラックがある場合について算出すると、燃料のせん断長さが 40 mm の時、クラックなしの場合の 2~6 倍程度に増加する。

大型再処理施設のように剪断機によって切断した燃料では、粉体状の燃料が被覆管から脱落して存在する等、複雑な状況となる。それぞれの形態の燃料について比表面積を考える必要がある。



図3. 7-29 照射済燃料のクラック

② $F(\phi)$

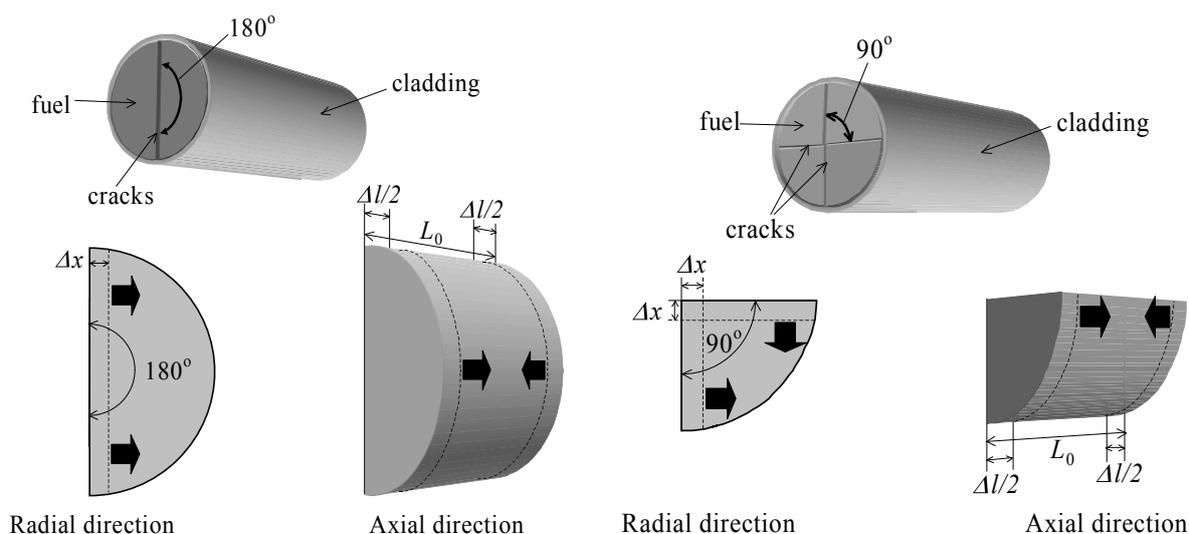
$F(\phi)$ は比表面積と溶解率の関係を表現する関数であり、前節に示したような既往研究がなされている。照射済燃料の溶解時の比表面積変化については情報が無く、根本ら⁹⁾が高速実験炉「常陽」の照射済 MOX（照射前 Pu 含有率 30%）について示しているのみである。根本らの研究では溶解率 $\phi=0.7$ 程度まで $F(\phi)$ は約 1 のままで大きく変化せず 0.7 を超えると減少している。これは、溶解面積が増大せずに溶解が進行したことを示している。照射で生じた燃料クラックや中央空孔の存在によって、硝酸が溶解初期より容易に燃料内部へ浸入したために表面積の大きな変化が見られなかったとも考えられる。NUCEF 溶解試験に用いた燃料には、図3. 7-3~4（断面写真）で示したようにクラックが存在しているため、硝酸の浸入は未照射の燃料に比べて容易であり、溶解初期の比表面積は常陽照射済 MOX の場合に近いものであったと考えられる。

$F(\phi)$ を決定するこれら 2 つのパラメータは照射済燃料溶解試験の複数の結果から相関付けることで、同様な形状の照射済燃料に対し内挿することはできるが、異なる形状毎に f と c を新たに見出していく必要がある。また、これらのパラメータが実際の現象との関係でどのように決定されるべきなのか等さらに検討すべきと思われる。

Mineo ら⁸⁾は、上記の 2 つのパラメータを用いず、解析的に $F(\phi)$ を求める方法として半径方向クラックに着目したモデルを示している。燃料形状を単純化して $F(\phi)$ を推定することとし、半径方向のクラック 2 本が 180 度の角度で存在、あるいは 4 本が角度 90 度で存在するモデルを検討した（図3. 7-30）。溶解はクラック面から一様に進行するとしている。これらを解析的に解いた上で、 $F(\phi)$ と ϕ との関係を、 x をパラメータとして計算して求めたところ次の形の式で近似されることを見出した。

$$F(\phi) = (1 - \phi)^p \quad (3. 7 - 4)$$

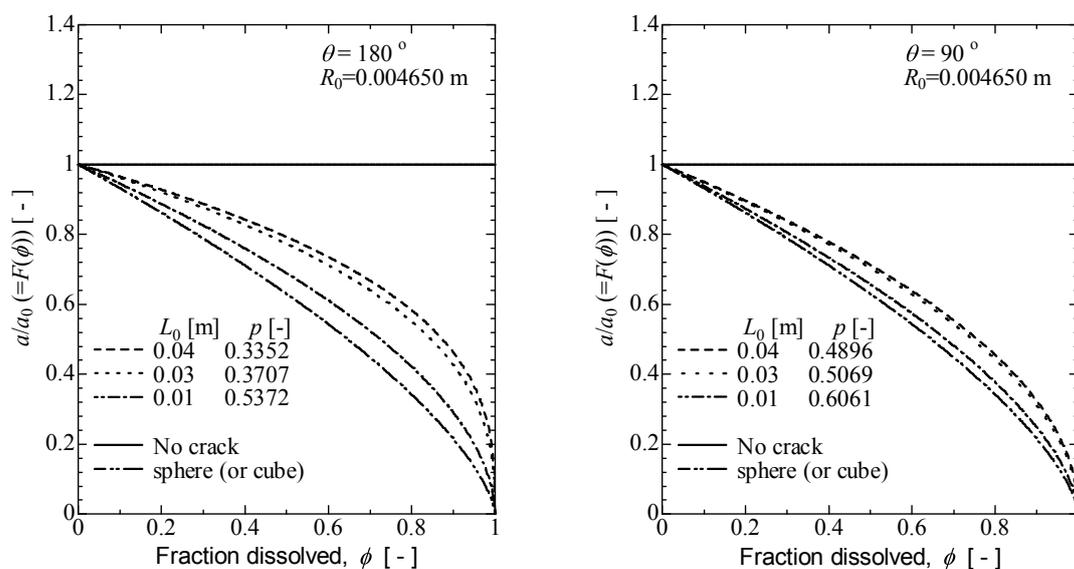
ここで、 p は定数である。被覆管付の燃料を想定し燃料直径（被覆管内径）を 9.3 mm としたときの $F(\phi)$ と ϕ との関係を図3. 7-31 に示す。併せて、クラックがない場合、及び燃料が球もしくは立方体と仮定した $F(\phi)$ も示した。クラックがない場合は、 $p=0$ であり、溶解面積は一定である。燃料が球もしくは立方体の場合は $p=2/3$ である。



(a) クラック 2本 (180度)

(b) クラック 4本 (90度)

図 3. 7 - 3 0 単純化した軽水炉照射済燃料形状モデル¹⁰⁾ (Mineo, H., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 42, 2004.)



(a) クラック 2本 (180度)

(b) クラック 4本 (90度)

図 3. 7 - 3 1 溶解表面積の変化 (燃料初期長さの影響)¹⁰⁾ (Mineo, H., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 42, 2004.)

③ 溶解反応に係る定数

単位面積当たり溶解速度を表すパラメータのうち、 B, f 及び α については、ここでは未照射燃料溶解試験で得られた値を用いる。 B は約 $-15 \text{ kcal mol}^{-1}$ ¹¹⁾, f は 1.0 ¹²⁾, α は 2.0 ¹²⁾とする。 A はこれら B, f, α と、原研が NUCEF 試験より以前に再処理特別研究棟において実施した軽水炉照射済燃

料の溶解試験¹³⁾のデータから与える。この溶解試験では、燃焼度 40 GWd t⁻¹ 程度までの照射済燃料の薄片（厚さ数 mm にスライスされたハル付き照射済燃料）が用いられており、その形状から初期比表面積を約 0.6 cm² g⁻¹ とした。溶解曲線は直接得られていないため、発生する Kr あるいは NO_x の濃度測定結果を用いた。その結果、 $A = 7.54 \times 10^6 \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}$ を得た。

④ 各パラメータ検討のまとめ

照射済 UO₂ 燃料の溶解試験の解析に用いる各パラメータをまとめると次のとおりである。

- ・ 初期比表面積 a_0 : 0.057 cm² g⁻¹ (クラックがない場合)
0.14~0.38 cm² g⁻¹ (クラックを仮定する場合)
- ・ 溶解に係る表面積変化を表す関数 $F(\phi)$ のパラメータ (f, c) : (0.4, 0.2)
- ・ 単位面積当たり溶解速度 DR : $7.54 \times 10^6 \exp(-7549/T)(C_H + C_U)^2 \text{ g cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$

(3) 溶解挙動と計算結果の比較

NUCEF 溶解試験では、溶解の進行に伴って溶解液が蒸発し体積が減少したため、溶解液中のウランと硝酸の分析値には蒸発濃縮の影響が見られた。ここでは体積の経時変化を考慮してウラン濃度を補正して挙動推定を行った。推定計算に用いたパラメータを表 3. 7-3 に示す。なおウラン 1 mol の溶解時に硝酸 8/3 mol が消費されるものとした。図 3. 7-3 2~3 5 に計算結果との比較を示す。ウラン濃度および硝酸濃度ともによく再現されたと考えられる。

一方 Mineo ら¹⁰⁾は、上述の照射済燃料のクラックを簡素化したモデルに前項で検討した DR (ただし $f=0$) を適用し、クラックがなかったと推定できる Tsukada らによる照射済燃料の溶解試験¹⁴⁾、Ikeda らによる粉末状燃料の溶解試験¹⁵⁾、さらに NUCEF 溶解試験等の結果を再現できることを示した。このうち、NUCEF 試験に対しては、クラックが半径方向に 2 本入る場合に求められる初期比表面積 0.03147 m² kg⁻¹, $p : 0.3352$ で近似できることが示された。

表 3. 7-3 NUCEF 試験の解析に用いた各パラメータ

Run No.	A	B	f	α	Pellet		Powder		Weight fraction of pellet / %
					$F(\phi), (f, c)$	A_0	$F(\phi)$	a_0	
SFD1-1	7.54×10^6	-7549	1	2	(0.4,0.2)	0.057	$(1-\phi)^{2/3}$	0.6	39.0
SFD2-1	7.54×10^6	-7549	1	2	(0.4,0.2)	0.15	-	-	-
SFD3-1	7.54×10^6	-7549	1	2	(0.4,0.2)	0.15	-	-	-
SFD3-3	7.54×10^6	-7549	1	2	(0.4,0.2)	0.15	-	-	-

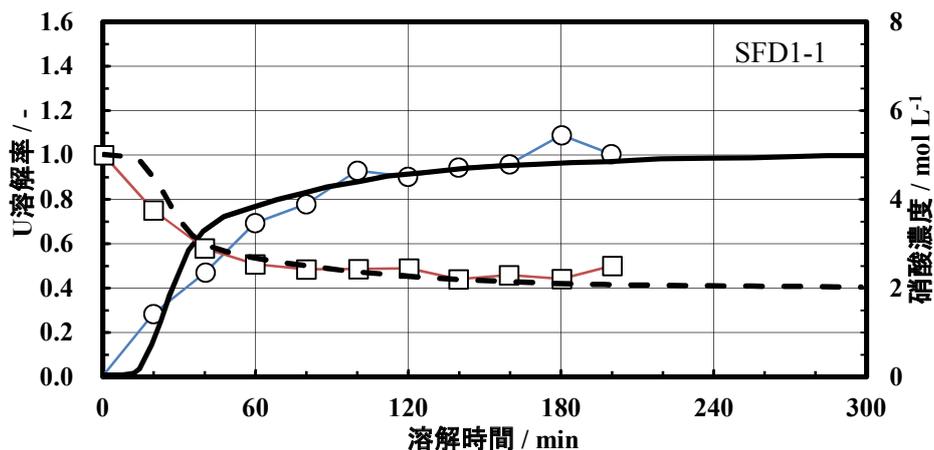


図3. 7-32 ウラン濃度および硝酸濃度測定結果と解析モデル計算結果の比較 (SFD1-1, 前節掲載のグラフに対し液量減少を考慮して濃度実測値を補正, ○及び実線: U 濃度, □及び破線: 硝酸濃度)

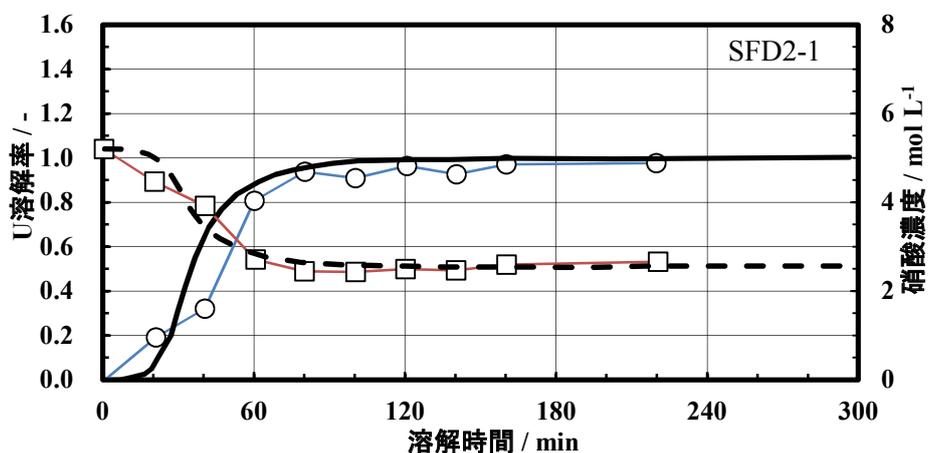


図3. 7-33 ウラン濃度および硝酸濃度測定結果と解析モデル算出結果の比較 (SFD2-1, 同, ○及び実線: U 濃度, □及び破線: 硝酸濃度)

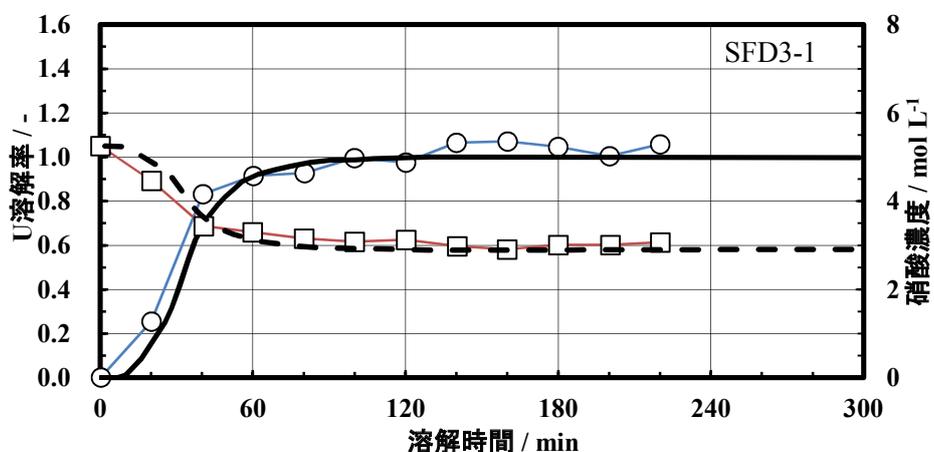


図3. 7-34 ウラン濃度および硝酸濃度測定結果と解析モデル算出結果の比較 (SFD3-1, 同, ○及び実線: U 濃度, □及び破線: 硝酸濃度)

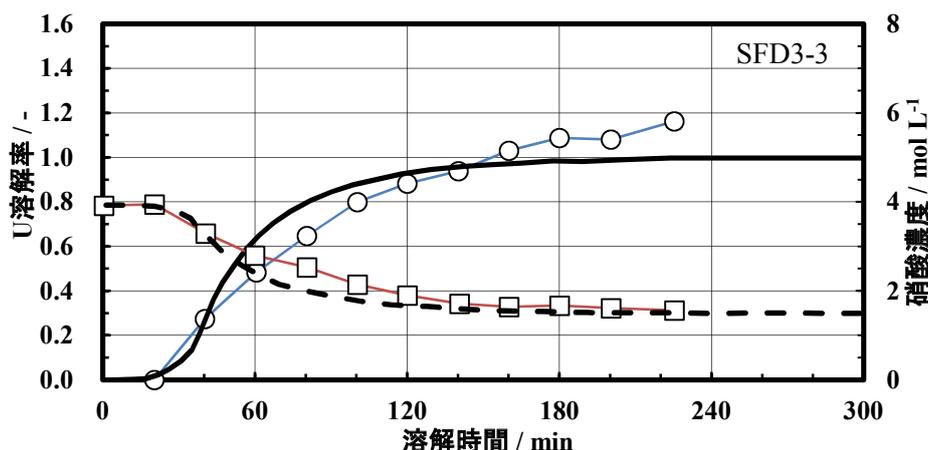


図3. 7-35 ウラン濃度および硝酸濃度測定結果と解析モデル算出結果の比較 (SFD3-3, 同, ○及び実線 : U 濃度, □及び破線 : 硝酸濃度)

(4) クリプトン濃度測定結果と計算結果の比較

クリプトン 85 は照射済燃料の溶解と同時に気相中へ放出される。発生量は溶解速度と良い相関があるとされている。このため、解析モデルで得られる溶解速度変化 $d\phi/dt$ を算出し、Kr の発生量変化、すなわちオフガス中 Kr-85 濃度の変化と比較した。

図3. 7-36~39 に比較した結果例を示す。比較のため両者の曲線を規格化した。曲線はほぼ同様であるが、ピークに達する時刻は 10 分程度ずれている。計算による溶解速度変化の方が早い。これは、以下の 2 つの効果によると考えられる。

まず溶解槽から Kr モニタまでの配管距離が長く、Kr が溶解槽の気相部に放出されてからモニタに到達するまでに、オフガス流量から推定して 2 分程度の遅延効果が挙げられる。

また、Kr が気相へ移行する前に硝酸溶液へ Kr が溶解することによる遅延効果が考えられる。溶解開始後 30 分程度は照射済燃料からの Kr の移行量が小さく溶解液の温度も低いため Kr は溶解液中へ溶解して留まり、気相へはほとんど放出されない。溶解の進捗とともに、溶液温度が上昇し Kr 溶解度が低下、また燃料から溶解液への Kr 移行量が増加する。さらに沸騰状態になるため、ついに Kr の気相部への放出が起きると考えられる。1.4 L の水への Kr の溶解度は、50~80 °C で 2.396~1.878 mmol と推定され¹⁶⁾、これ以上の温度では硝酸溶液が沸騰に近づいているため、溶解度はさらに下がると考えられる。

一方、燃料剪断片に含まれる Kr の推定生成量は、ORIGEN 計算によれば 0.528 mmol (440 gU, 8 GWd t⁻¹ の場合), 1.44 mmol (370 gU, 29 GWd t⁻¹), 1.91 mmol (350 gU, 44 GWd t⁻¹) であり、物質の点から溶解初期では、Kr は水中に溶解され得ることがわかる。この遅延効果については、図において Kr の測定値が溶解開始後しばらく小さく、溶解槽が約 80 °C を越えたあたりから大きく増加していることから推察できる。

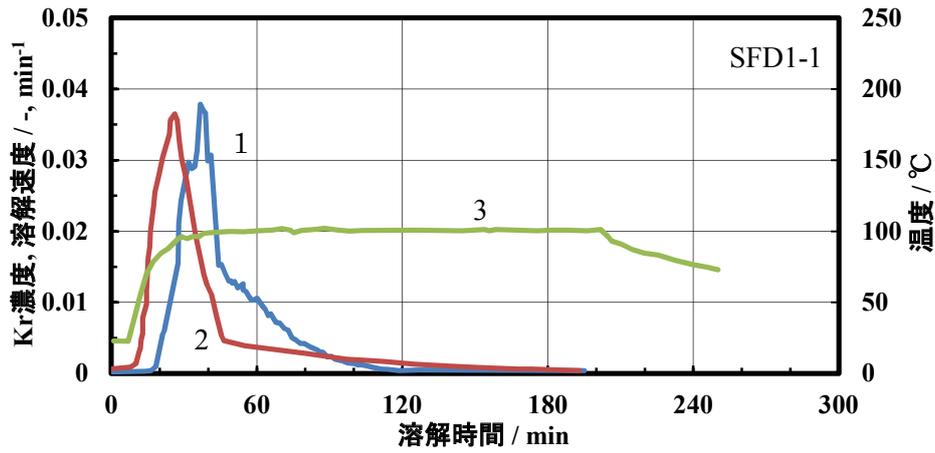


図3. 7-36 ウラン溶解速度とオフガス中 Kr-85 濃度の時間変化の比較 (SFD1-1, 1: 規格化された Kr 濃度, 2: 規格化されたウラン溶解速度, 3: 溶液温度, 以下同様)

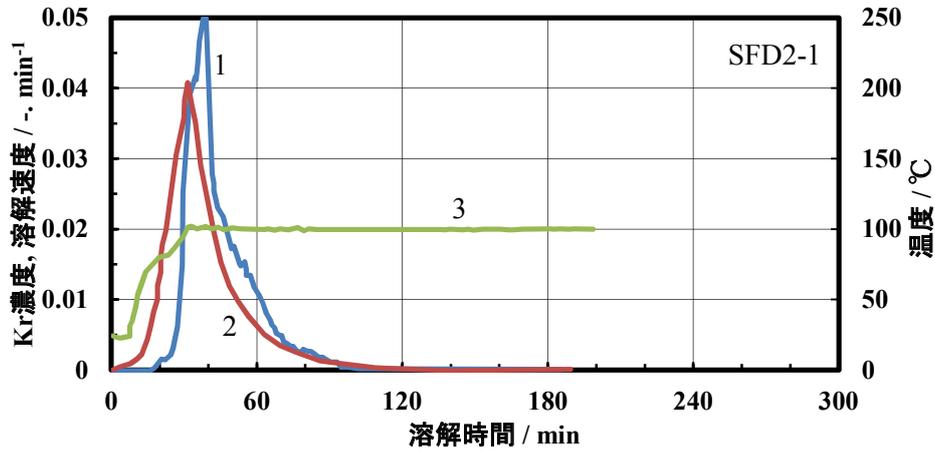


図3. 7-37 ウラン溶解速度とオフガス中 Kr-85 濃度の時間変化の比較 (SFD2-1)

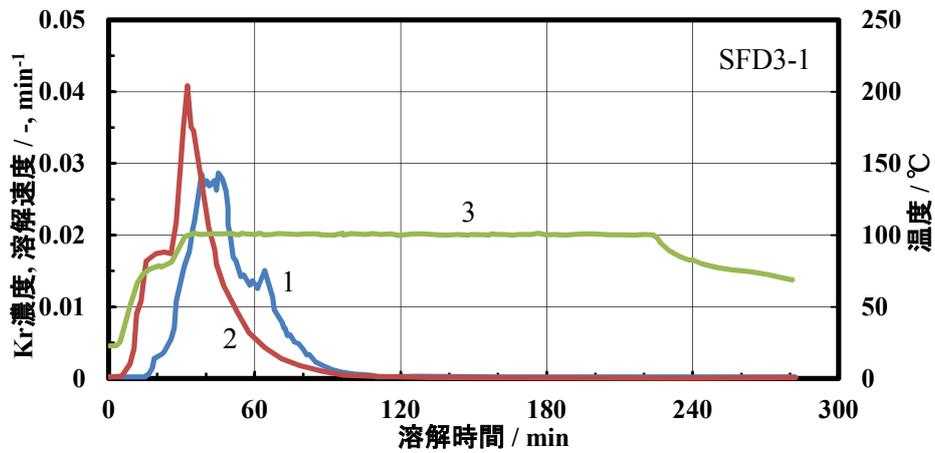


図3. 7-38 ウラン溶解速度とオフガス中 Kr-85 濃度の時間変化の比較 (SFD3-1)

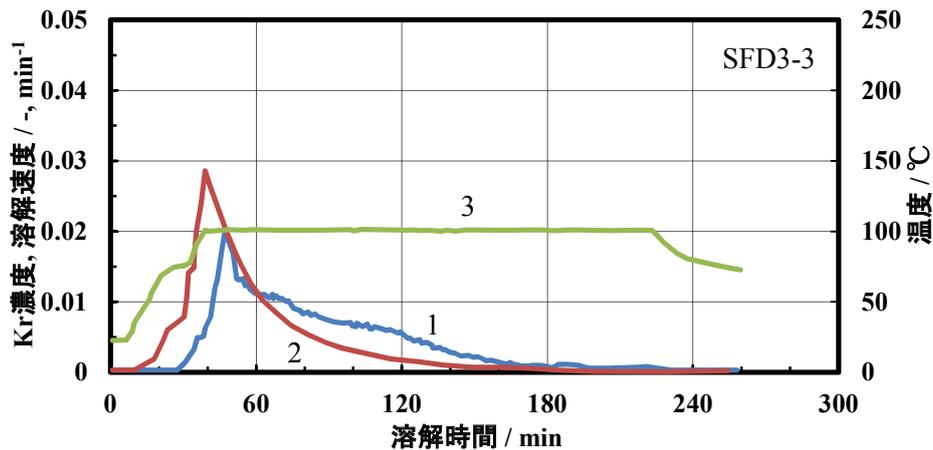


図3. 7-39 ウラン溶解速度とオフガス中 Kr-85 濃度の時間変化の比較 (SFD3-3)

(3. 7節の参考文献)

- 1) Mineo, H., Kihara, T., Nakano, Y., Kimura et al., Dissolution Tests of Spent Fuel in the NUCEF α ycell Including Dissolver Off-gas Treatment, Proc. 2nd NUCEF Int. Sympo. (NUCEF'98), Hitachinaka, 1998, JAERI-Conf 99-004, 1999, pp. 498 - 507.
- 2) Lausch, J., Berg, R., Koch, L., Coquerelle, M., Glatz, J. P., Walker, C. T., Mayer, K., Dissolution Residues of Highly Burnt Nuclear Fuels, J. Nucl. Mater., 208, 1994, pp. 73 - 80.
- 3) Izumida, T., Kawamura, F., Precipitates Formation Behavior in Simulated High Level Liquid Waste of Fuel Reprocessing, J. Nucl. Sci. Technol., 27, 1990, pp. 267 - 274.
- 4) Adachi, T., Ohnuki, M., Yoshida, N., Sonobe et al., Dissolution Study of Spent PWR Fuel : Dissolution Behavior and Chemical Properties of Insoluble Residues, J. Nucl. Mater., 174, 1990, pp. 60 - 71.
- 5) Taylor, R. F., Sharratt, E. W., de Chazal, L. E. M., Logsdail, D. H., Dissolution Rates of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid Systems, J. Appl. Chem., 13, 1963, pp. 32 - 40.
- 6) Ohsaki, H., Fujine, S., Maeda, M., Adachi, T., Sakurai, T., Kudoh, H., Simulation of spent fuel dissolution in reprocessing, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91), Sendai, 1991, pp. 682 - 686.
- 7) Hodgson, T. D., A Model for Fuel Dissolution via Fragmentation, Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'87), Paris, 1987, pp. 591 - 594.
- 8) 原子力安全研究協会 編, 軽水炉燃料のふるまい(改訂新版), 実務テキストシリーズNo.3, 原子力安全研究協会, 1990.
- 9) 根本慎一, 柴田淳広, 塩浦隆夫, 岡本文敏, 田中康正, 高速炉照射済燃料の溶解に関する研究, 動燃技報, 95, 1995, pp. 43-51.
- 10) Mineo, H., Isogai, H., Morita, Y., Uchiyama, G., An Investigation into Dissolution Rate of Spent Nuclear Fuel in Aqueous Reprocessing, J. Nucl. Sci. Technol., 42, 2004, pp. 126 - 134.
- 11) Fukasawa, T., Ozawa, Y., Relationship between Dissolution Rate of Uranium Dioxide Pellets in Nitric Acid Solutions and their Porosity, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 106, 1986, pp. 345 -356.

- 12) Uriarte, A. L., Rainey, R. H., Dissolution of High-density UO₂, PuO₂ and UO₂-PuO₂ Pellets in Inorganic Acids, ORNL-3695, 1965.
- 13) 化学部溶解試験グループ, 使用済燃料の溶解試験, JAERI-M 91-010, 1991.
- 14) Tsukada, T., Yokoyama, H., Satmark, B., Glatz, J. P., Koch, L., Pagliosa, G., Dissolution Studies on High Burn-up UO₂ Fuel and MOX LWR Fuel, Proc. 5th Int. Nuclear Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal (RECOD'98), Nice, 1998, pp. 274 - 281.
- 15) Ikeda, Y., Yasuike, Y., Nishimura, K., Hasegawa, S., Mason, C., Bush, R., Takashima, Y., Dissolution Behavior of Pulverized Irradiated Fuels in Nitric Acid Solutions, J. Nucl. Sci. Technol., 36, 1999, pp. 358 - 363.
- 16) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 II, 丸善, 1993, 8 相平衡, pp. II-103 - II-194.

4 オフガス

4.1 再処理施設のオフガス系統

再処理施設では、放射性物質を閉じ込めるために取扱う区域を外気よりも負圧に維持する方策をとっている。セルやグローブボックスの内部等、汚染の可能性が高いエリアがより負圧が深くなるよう段階的に気圧が管理されている。施設の換気系統は、環境へ放出する放射性物質を十分に低減する目的で設計されている。再処理工程内で直接放射性物質に接触するガスは大部分が塔槽類内部を通過するもので Vessel Off-Gas (VOG) と呼ばれる。特に使用済燃料の剪断機部分の排気ガスを Shearing Off-Gas (SOG)、燃料溶解槽からの排気ガスを Dissolver Off-Gas (DOG)、ガラス固化工程の溶融炉からの排気ガスを Melter Off-Gas (MOG) と分類している。VOG は工程内の各機器への給排気を行う結果生じるもので、その成分はキャリアガスと同伴成分に分類される。同伴成分として、放射性物質、有害化学物質があり物理的性状は、気体、ミスト、エアロゾル、粉塵等である。このため、再処理施設では、洗浄塔、吸収塔、フィルタ、吸着剤等でこれら成分を除去することによって環境放出条件を満足させている¹⁾。

東海再処理施設²⁾の分離精製工場のオフガス系統のうち、槽類換気系は、剪断・溶解、分離精製濃縮、高レベル廃液貯蔵、酸回収等の工程からの排気を処理する(図4.1-1)。特に、溶解槽および燃料剪断装置からの排気には廃ガス貯槽を設け、気象条件に応じこれら排気を一時貯留するようになっている。

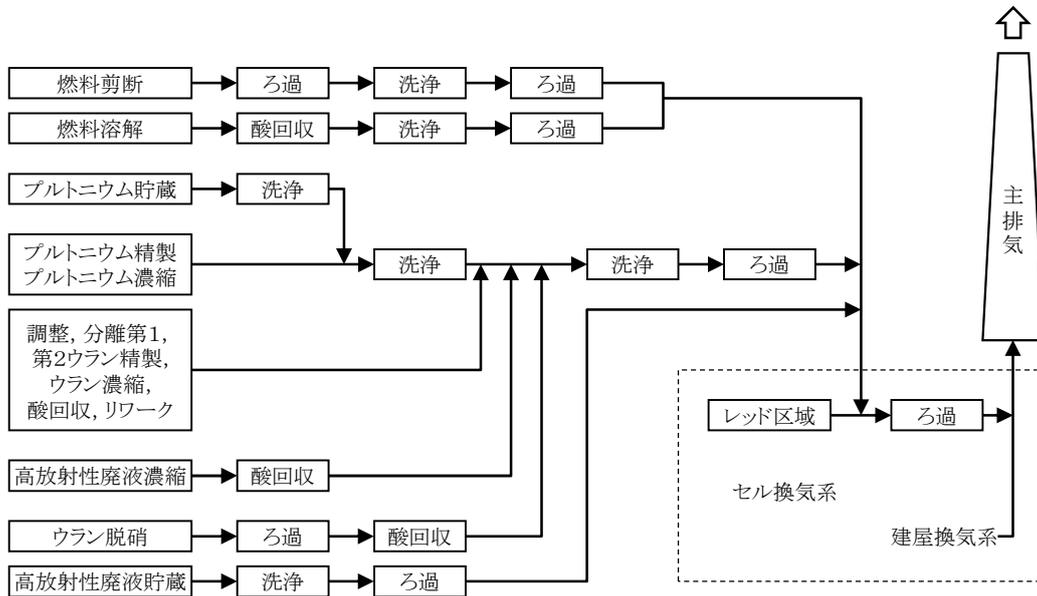


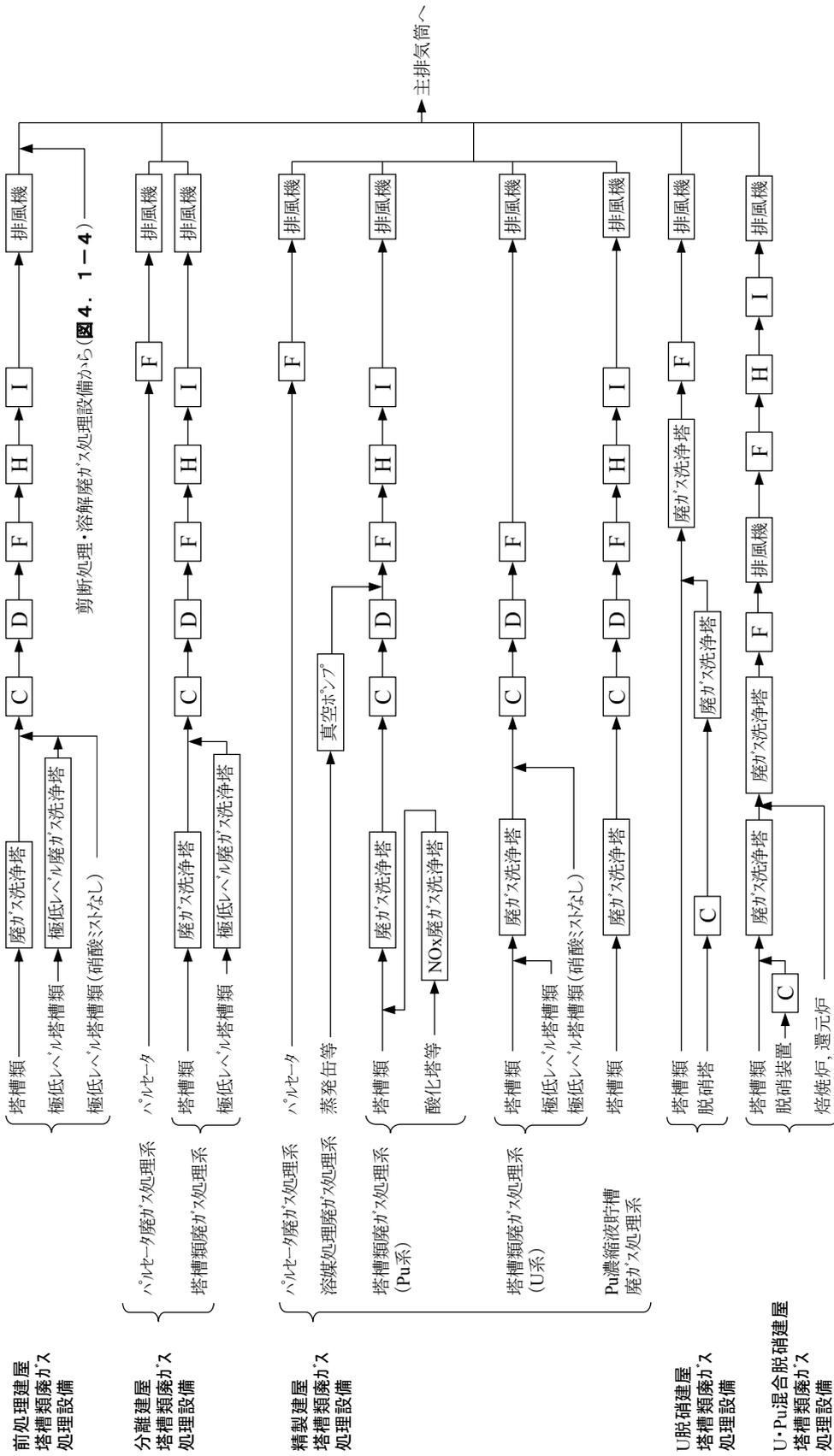
図4.1-1 東海再処理施設(分離精製工場)の塔槽類換気系統²⁾(動燃技報, 55, 1985)

ドイツ Karlsruhe 再処理施設 (WAK)³⁾では、オフガス系は DOG と SOG の区別はされていない。また VOG はプロセス容器オフガス、中レベル廃液貯蔵、高レベル廃液貯蔵の3系統に分けられている。

イギリス THORP 再処理工場⁴⁾のオフガス系は、DOG と Central Off-Gas (COG) の系統に分け

られている。DOG 系統は剪断～溶解工程で発生するオフガスを処理し、また COG は分離工程等、溶解槽以外の塔槽類や工程機器の排気ガスを処理する系統である。

六ヶ所再処理工場⁵⁾の処理系統は、剪断機及び溶解槽等から発生するガス (DOG) を処理する系統、各施設の塔槽類からのガス (VOG) を処理する系統、高レベル廃液ガラス固化設備からのガス (MOG) を処理する系統、汚染のおそれのある区域を換気する換気設備、主排気塔で構成されている (図 4. 1-2~4)。各系統は、処理能力、メンテナンス性を考慮し、必要に応じ多重化された構成となっている。VOG 系統では、廃ガス洗浄塔、凝縮器、各種フィルタ等による洗浄処理が行われる。ヨウ素フィルタは除去効率 90% (DF = 10) 以上で設計されている。DOG 処理系統では、凝縮器、NO_x 吸収塔、各種フィルタによる処理の後、ヨウ素フィルタでヨウ素を除去する。このヨウ素フィルタは、ヨウ素追出し工程からのヨウ素を除去するため、効率 99.6% (DF = 250) 以上で設計されている。MOG 系統では、ルテニウム、テクネチウム等及びエアロゾル除去のための廃ガス洗浄器、吸収塔、ルテニウム吸着塔 (シリカゲル)、ヨウ素フィルタ等が設置されている。



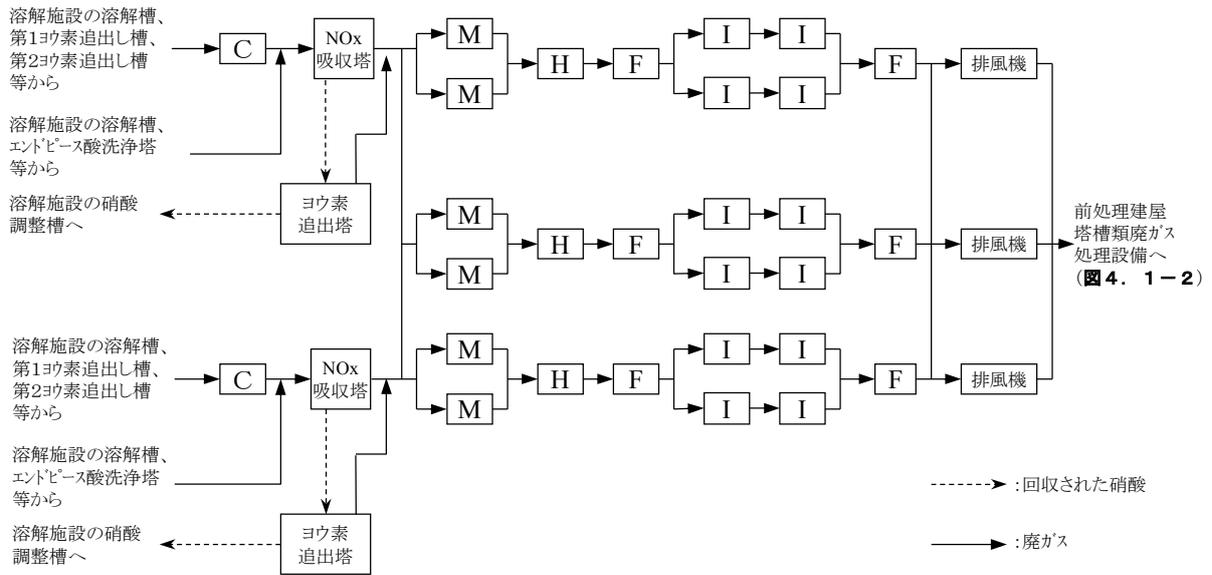


図4. 1-3 六ヶ所再処理工場の剪断処理・溶解廃ガス処理設備の概要⁵⁾ (C: 凝縮器, F: 高性能粒子フィルタ, H: 加熱器, I: ヨウ素フィルタ, M: ミストフィルタ)

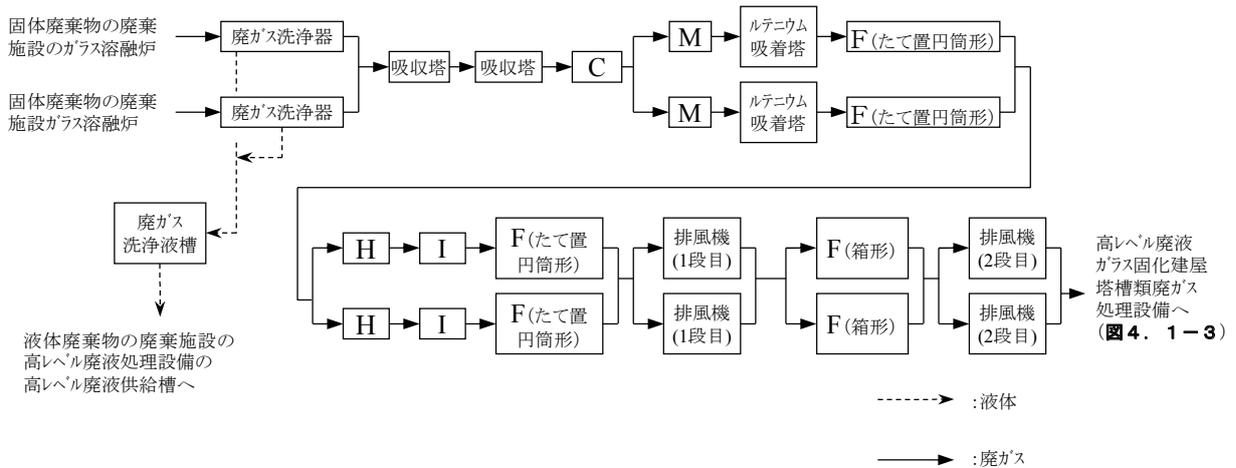


図4. 1-4 六ヶ所再処理工場の高レベル廃液ガラス固化廃ガス処理設備の概要⁵⁾ (C: 凝縮器, F: 高性能粒子フィルタ, H: 加熱器, I: ヨウ素フィルタ, M: ミストフィルタ)

(4. 1 節の参考文献)

- 1) 松岡伸吾, 桜井勉, 再処理オフガス処理処分の意義と方法, 日本原子力学会誌, 28, 1986, pp. 701 - 709.
- 2) 東海事業所再処理工場処理部化学処理第1課, 工務部保守課, 再処理工程の運転 7.1 放射性気体廃棄物, 動燃技報, 55, 1985, pp. 33 - 35.
- 3) Herrmann, B., Herrmann, F. J., Knoch, W., Stollenwerk, A., ¹³¹Iodine in the Off-gas of Karlsruhe Reprocessing Plant (WAK), Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '94, London, 1994, Volume III, Poster session (Dissolver Off-gas Treatment and Iodine Retention).
- 4) Hudson, P. I., Buckley, C. P., Aerial and Liquid Effluent Treatment in BNFL's Thermal Oxide Reprocessing Plant (THORP), Proc. First NUCEF Int. Sympo. NUCEF '95, Engineering Safety of Nuclear Fuel Cycle Facility, Hitachinaka, 1995, JAERI-Conf 96-003, 1996, pp. 155 - 176.
- 5) 日本原燃(株), 再処理事業所 再処理事業変更許可申請書 添付書類六, 1996.

4. 2 放出挙動

オフガスに含まれる放射性物質は、処理される燃料の初期組成、照射履歴、冷却期間、さらに燃料の溶解方法等にも依存する。使用済燃料は、炉心から取り出された後、再処理に入るまで数年間の冷却期間におかれるため、剪断時に燃料に含まれている放射性核種のうち、短半減期のものは減衰している。

剪断オフガス (SOG) 系統へ移行する主な放射性物質としては、核分裂から生成し燃料棒内の空間部に滞留している放射性希ガス (Xe, Kr) が挙げられる。また溶解オフガス (DOG) 系統へ移行する核種として、燃料ペレットの内部に閉じ込められている放射性希ガス、放射性ヨウ素、さらにトリチウム (H-3)、C-14 がある。高レベル廃液貯槽の気相部の換気ガスには、廃液に含まれる自発核分裂性のアクチノイドから生成する I-131 などの短半減期の核分裂生成物等が移行する。

放射性物質以外の物質としては、DOG は加熱された硝酸溶液によって燃料を溶解する工程から発生するため相当量の窒素酸化物 (NO_x) や水蒸気が含まれる。同様に溶液の加熱濃縮・脱硝工程のオフガスにも NO_x や水蒸気が含まれる。他に、高レベル廃液貯槽やプルトニウム溶液貯槽において溶液の放射線分解によって発生する水素ガスがある。また抽出分離工程では、還元剤として用いられるヒドラジンとヒドラジンが分解して発生するアジ化水素 (HN₃)、還元剤として使用されるヒドロキシルアミンの分解生成物、有機溶媒である TBP, ドデカン等、また高レベル廃液の脱硝濃縮で使用されるホルムアルデヒドやギ酸が挙げられる。NO_x については **4 章**、アジ化水素については **10 章** で紹介する。

館盛りは、各国の再処理施設からの放射性核種の放出量 (C-14, Kr-85, Tc-99, I-129, Cs-137, Sr-90) を公表データに基づいて整理している。Kr-85 は燃料に含まれる全量が放出されることから、燃料処理量、燃焼度の変遷が Kr-85 放出量によく表れている。

Sugiyama ら²⁾ は、六ヶ所再処理工場における使用済燃料を用いたアクティブ試験で発生したオフガスについてその放出量、発生時期について報告している。当初の設計で想定した放出量に比較して H-3 は設計値 (annual control target value) の約 1/20, I-129 は同じく約 1/2, I-131 は約 1/100 程度に抑えられており、各系統の除染機能が確認された。また Kr-85 は使用済燃料中の存在量 (ORIGEN コードによる推定量) の全量、C-14 は推定存在量の約 1/8 が放出された。

再処理施設における DOG 組成については、報告例が少ない。組成は、燃料の種類、燃焼度、溶解条件、オフガス流量、装置構成等に依存する。Fumoto ら³⁾ は、NO_x 洗浄塔出口でのオフガス組成の想定例、Henrich ら⁴⁾ は NO_x 洗浄塔を通過しヨウ素吸着除去後のオフガス組成の例を示している (**表 4. 2-1**)。

燃料溶解時の揮発性核種の放出挙動については、Campbell ら、Leudet ら、古牧らによる研究報告がある。

Campbell ら^{5,6)} は平均燃焼度 28.026 GWd t⁻¹ (最高 31.364 GWd t⁻¹) の照射済 UO₂ 燃料 200~300 g を容量 2 L の溶解槽で硝酸 (3~4 mol L⁻¹, 90 °C) で連続溶解を模擬して溶解し、I-129, C-14, H-3 等の挙動を調べている。オフガス処理系は、水冷凝縮器、凝縮液受槽、逆流防止トラップ、アルカリ洗浄器 (2 基)、乾燥器、流量調整弁からなる。まず I-129 については、ORIGEN 計算で推定された生成量の 76~84% にあたる量が確認された。そのうちの 0.20~0.98% が溶解液中に存在し、他はオフガスに移行した。ここでは不溶解残渣に残留した I-129 を溶解液中 I-129 量として含めら

れているかは不明である。I-129 の移行分布の例を**表 4. 2-2**に示す。

H-3 については、ORIGEN 計算値の約 60 %が Zr 被覆材中に水素化ジルコニウムとして確認され、約 1% は H-3 ガスとしてオフガスに移行した。C-14 は、主に燃料中の不純物窒素および酸素が、それぞれ $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$, $^{17}\text{O}(n, \alpha)^{14}\text{C}$ の反応により発生するが、この核種については、アルカリスクラバーに捕集された量から、装荷前の燃料中の不純物窒素を 6~8 ppm と推定した。

表 4. 2-1 再処理施設の溶解オフガス組成例^{3, 4)} (Fumoto, H., et al., Nucl. Technol., 75, 1986, Henrich, E., et al., Proc. RECOD'87, 1987 に基づく)

Fumoto ら		Henrich ら	
NO _x 洗浄塔出口の想定値		NO _x 洗浄塔ヨウ素吸着フィルタ通過後の平均組成 (1000 m ³ tU ⁻¹ とする)	
NO _x	3,500 ppm (最大 1 vol%)	NO _x	約 1 vol%
I ₂	200 ppm (最大 900 ppm)	N ₂ O	≦0.1 vol%
CO ₂	150 ppm (最大 300 ppm)	CO ₂	0.04 vol%
Kr	1,000 ppm	Kr	0.01 vol%
Xe	10,000 ppm	Xe	0.1 vol%
H ₂ O	5 vol%	H ₂ O	4 - 7 vol%
O ₂	20 % (最大 30 %)	CH ₄	2×10 ⁻⁴ vol%
N ₂	バランス	Air	バランス

単位は原典のままとした。

表 4. 2-2 (1) 照射済燃料溶解試験での I-129, H-3, C-14 の分布⁵⁾ (Campbell, D. O., et al., CONF-761103-13, 1976)

(a) I-129

Run No.	捕捉量 / g tU ⁻¹	ORIGEN 計算値に対する相対値 / %	分布 / %			
			溶解液	凝縮液	洗浄液 1	洗浄液 2
1	118	82	0.52	0.14	99.3	0.08
2	157	84	0.97	1.08	97.4	0.57
3	45	41	0.50	0.90	98.3	0.30
4 ^a	149	80	0.20	0.01	98.9	0.80
5 ^a	169	84	0.23	0.23	99.4	0.18
6	141	76	0.98	2.89	94.6	1.57

a) 溶解後、空気吹き込み。

(b) H-3

Run No.	捕捉量 ^a / TBq tU ⁻¹	ORIGEN 計算値に対する相対値 / %	分布 / %			
			溶解液	凝縮液	洗浄液 1	洗浄液 2
1	5.11	46 ^b	98.3	1.29	0.047	0.0009
2	9.77	53	98.6	1.29	0.11	0.0003
3	7.44	63 ^b	99.0	0.95	0.04	0.006
4	11.5	61	96.6	2.75	0.17	0.47
5	13.8	73	96.8	2.81	0.12	0.25
6	11.5	61	59.0	40.4	0.26	0.29

a) 原著は Ci 単位で記載, b) ORIGEN 計算値は照射履歴不明のため概算

表 4. 2-2 (2) 照射済燃料溶解試験での I-129, H-3, C-14 の分布⁵⁾

(c) C-14

Run No.	捕捉量 ^a / GBq tU ⁻¹	N の計算値 ^b / ppm	分布 / %			
			溶解液	凝縮液	洗浄液 1	洗浄液 2
1	5.18	~3.6	<<	<<	99.5	0.5
2	9.99	7.3	<<	0.44	97.5	2.1
3	5.55	~6.5	<<	0.65	97.5	1.85
4	8.88	5.6	<<	0.41	58.7	40.9
5	10.7	8.2	<<	0.16	83.2	16.8
Ave. 2~5		6.9±1.1				

a) 原著は Ci 単位で記載, b) C-14 の捕捉量に基づき O-17 の (n, α) 反応について補正。

Leudet ら⁷⁾ は、PWR 照射済燃料棒（燃焼度 32 GWdt⁻¹, 1 年冷却）を 1 回あたり 0.5 本溶解して I-129, C-14, 希ガス等の物質収支を求めた。加熱沸騰を 4 時間継続してヨウ素追出し操作を行った結果、99%以上（I-129 生成推定量に対して）がオフガスへ移行し、溶解液中の残留ヨウ素は 1% 以下であった。この研究では溶液に溶解している I-129 と不溶解残渣中に含まれる I-129 とを区別しているかどうかは不明である。また有機ヨウ素は認められなかった。

Leudet らの試験では、C-14 はほとんどが CO₂ として揮発しており、CO は CO₂ の 1~2% であった。燃料剪断時に放出された C-14 は、全 C-14 の 1% 以下である。H-3 は、燃料ペレット内に存在する H-3（すなわち Zr 被覆管に捕捉された H-3 を除く）の 99.5% が溶解液中に存在し、0.2~0.4% がオフガスへ移行した。また、燃料剪断時に 10⁻⁴ ~ 10⁻²% が放出された。希ガスに関しては、燃料棒剪断（5 runs）の際に Kr の 2.6~5.8%（平均 4.4%）、Xe の 2.2~5.1%（平均 3.8%）が放出され、残りは溶解時に放出された。

古牧ら⁸⁾ は、燃焼度 6.9~38.7 GWdt⁻¹ の PWR 照射済燃料 2~3 g を硝酸 4 mol L⁻¹ に 100 °C で溶解した場合のトリチウム、クリプトン、キセノン及びヨウ素の挙動を報告している。H-3 は殆どが溶解液中に留まり、気相へ放出された量は燃料中での H-3 生成推定量の 0.5% であった。Kr-85 は生成推定量の 91% 以上が放出された。I-129 は燃焼度 21~38.7 GWdt⁻¹ の燃料について、推定存在量の 3% 以下が残渣に沈着し、10% 以下が溶解液に残り、バランス分はオフガス側に移行することを見出した（Sakurai ら⁹⁾）。

(4. 2 節の参考文献)

- 1) 館盛勝一, 再処理施設から放出された長寿命核分裂生成物量の推定, Radioisotopes, 54, pp. 349 - 358.
- 2) Sugiyama, H., Ishihara, N., Maki, A., Evaluation of Radioactivity Release at Rokkasho Reprocessing Plant, Proc. GLOBAL2007 - Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems, Boise, 2007, pp. 624 - 627.
- 3) Fumoto, H., Sato, S., Ito, W., Tamura, T., Yoshiki, N., Kobayashi, Y., A Study of Mineral Zeolite as a Nitrogen Oxides Adsorbent for Dissolver Off-gas Treatment, Nucl. Technol., 75, 1986, pp. 96 - 108.

- 4) Henrich, E., Bauder, U., Weirich, F., Engineering Scale Development of Tailend Purification Steps for the Dissolver Off-gas in Reprocessing Plants, Proc. of the Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '87, Paris, 1987, pp. 553 - 562.
- 5) Campbell, D. O., Buxston, S. R., Hot Cell Studies of Light Water Reactor Fuel Reprocessing, CONF-761103-13, 1976.
- 6) Campbell, D. O., Buxston, S. R., Hot Cell Studies of Light-Water Reactor Fuel Reprocessing, Trans. of the American Nuclear Society, 24, 1976, pp. 232 - 233.
- 7) Leudet, A., Miquel, P., Goumondy, P. J., Charrier, G., Balance and Behavior of Gaseous Radionuclides Released during Initial PWR Fuel Reprocessing Operations, Proc. of the 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Denver, 1982, CONF-820833, 1983, pp. 40 - 50.
- 8) 古牧睦英, 石川二郎, 高橋昭, 横山淳, 桜井勉 他, 使用済軽水炉燃料溶解時の揮発性核種の分析方法と挙動, 日本原子力学会誌, 33, 1991, pp. 489 - 497.
- 9) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohuchi, M., Adachi, T., The Iodine Species and their Behavior in the Dissolution of Spent-fuel Specimens, Nucl. Technol., 99, 1992, pp. 70 - 79.

4. 3 ヨウ素の特性

燃料再処理に関連して考慮が必要な放射性ヨウ素として、長寿命の核分裂生成核種である I-129 (半減期: 1.57×10^7 年)、さらに Cm-244 等の自発核分裂や中性子吸収核分裂で生成する I-131 (半減期: 8.04 日) 等が挙げられる。ここでは特に、I-129 の発生と捕集について述べる。短半減期の I-131 の発生量評価については 7 章でも紹介する。再処理工程でのヨウ素の挙動に関して、桜井ら¹⁾による詳細な総説がある。

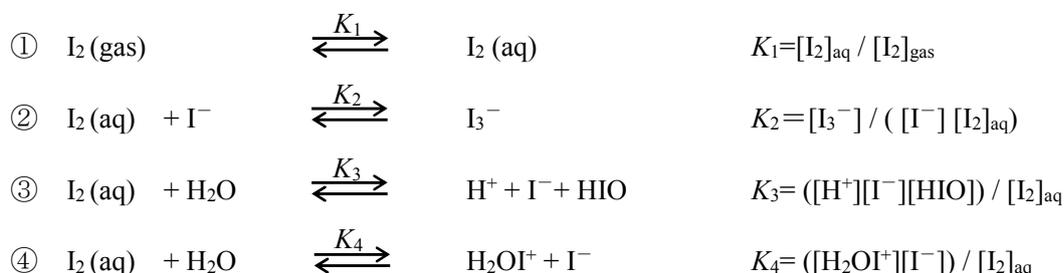
4. 3. 1 ヨウ素の気液分配挙動

Eggleton²⁾ は、 I_2 , I_3^- , I^- , IO_3^- , HIO 等のヨウ素化学種の間で考えられるいくつかの化学反応を検討し、元素状ヨウ素とその加水分解生成物との 4 つの支配的な反応を選択し計算モデル化を行った。ここで、元素状ヨウ素である I_2 を唯一の揮発性化学種と仮定している。下記の反応 ①~④の平衡定数は Eggleton が既往研究からまとめている。気液分配係数の定義は、ここでは次式のとおりである。この係数は気液平衡にあるヨウ素化学種全体の気液分配状態を総括的に表している。

$$\text{気液分配係数 } P = (\text{mass of } I_2 \text{ in liquid phase} / \text{cm}^3) / (\text{mass of } I_2 \text{ in gas phase} / \text{cm}^3)$$

ただし、mass of I_2 は I_2 換算量

Eggleton は、25 及び 100 °C における係数 P の推算結果を報告している。25 °C の値は他の研究者の結果と一致しているが、100 °C の値は実験データの少ないこと等から信頼度が低いとしている。Eggleton の研究は元々原子炉事故時のヨウ素挙動を論じたもので、酸性度は pH 領域 (pH 1~11) を主に対象としている。従って再処理工程への適用は限定される。



$$P = \frac{[I_2]_{\text{aq}} + \frac{1}{2} \{ [HIO]_{\text{aq}} + [H_2OI^+]_{\text{aq}} + [I^-]_{\text{aq}} + 3[I_3^-]_{\text{aq}} \}}{[I_2]_{\text{gas}}} \quad (4. 3-1)$$

$$P = \frac{[I_2]_{\text{aq}} + (1 + 2K_2[I_2]_{\text{aq}}) \cdot \left(\frac{K_3}{[H^+]} + K_4 \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{[I_2]_{\text{aq}}} + K_2 \right)^{-1/2}}{[I_2]_{\text{aq}} / K_1} \quad (4. 3-2)$$

$K_1 = 83$	(25 °C) ,	9.1	(100 °C)
$K_2 = 768$	(25 °C) ,	305	(100 °C)
$K_3 = 5.40 \times 10^{-13}$	(25 °C) ,	1.57×10^{-10}	(100 °C)
$K_4 = 1.2 \times 10^{-11}$	(25 °C) ,	3.9×10^{-11}	(100 °C)

Unger ら³⁾は、硝酸溶液中 (4 mol L⁻¹) での I₂ の気液分配係数を報告している。初期のヨウ素濃度を 2.5×10⁻⁴~2.5×10⁻⁸ mol L⁻¹ (5 ケース, 溶液 4 L, I-131 を添加) とし、温度 102 °C に保持して溶液のヨウ素濃度の減少を観測している (図 4. 3-1)。初期ヨウ素濃度が高い条件で、気相移行傾向がより高いことが示され、気液分配係数は初期ヨウ素濃度が高いケースから順に 10, 13, 21, 45, 150 と評価されている。NO_x 吸収塔、溶解槽、ヨウ素追出し槽等でのヨウ素の挙動を解析する上で有用である。ただし 4 mol L⁻¹ 硝酸中では I₂ の一部は IO₃⁻ に酸化されるが、この取り扱いについては記述がないため、注意を要する。

Henrich ら⁴⁾は Unger らの報告に前記 Eggleton のモデルを組み合わせて気液分配挙動を推定している。加えて Unger ら³⁾は、25 °C での水及び硝酸溶液へのヨウ素の溶解度を報告している。ヨウ化カリウムを溶解し I₂ 沈殿が生ずる濃度条件を調べたもので、水の場合に約 1.5×10⁻³ mol L⁻¹、また硝酸 4 mol L⁻¹ の場合に約 1.85×10⁻³ mol L⁻¹ である。

江口ら⁵⁾は、溶液中の亜硝酸がヨウ素へ与える影響について報告している。NaNO₂ - KI 溶液 (ヨウ素 : 1×10⁻⁴~0.5 mol L⁻¹, 亜硝酸 : 3×10⁻⁴~0.01 mol L⁻¹) を HCl 溶液 (0.1~0.3 mol L⁻¹) と混合し、NaNO₂ と HCl の反応から亜硝酸を生成させ、吸光スペクトルの経時変化を観察した。温度は 15~40 °C とした。次式の亜硝酸によるヨウ素の酸化反応がみられた。



亜硝酸濃度が過剰な条件 [I⁻]₀ < [HNO₂]₀ ([]₀ は初期濃度) では、酸化反応で生成する I₂ の濃度は、[I₂] = 1/2 [I⁻]₀ なる量論値で生成反応が停止した。逆に、[I⁻]₀ > [HNO₂]₀ の条件では、[I₂] は 1/2 [HNO₂]₀ を超過して反応が進んだ。江口らは同時発生した NO が酸化され NO₂、さらに HNO₂ を再生するためと考察している。反応速度に関して次式を得ている。

$$\frac{d([\text{I}_2] + [\text{I}_3^-])}{dt} = \frac{A[\text{I}^-]^2[\text{H}^+]^2[\text{HNO}_2]^2}{1 + B[\text{I}^-][\text{H}^+][\text{HNO}_2] + C[\text{I}^-]^2[\text{H}^+][\text{HNO}_2]} \quad (4. 3-4)$$

$$A = 1.86 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-5} \text{ m}^{15} \text{ s}^{-1}, \quad B = 0.0165 \text{ mol}^{-3} \text{ m}^9, \quad C = 2.92 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-4} \text{ m}^{12} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

また谷垣ら⁶⁾は、同様の手法を用いて亜硝酸がヨウ素酸イオン (IO₃⁻) の還元反応に与える影響を報告している。実験結果から I₂ が自己触媒的に関与する反応であると考察している。



$$\frac{d([\text{I}_2])}{dt} = k \frac{[\text{IO}_3^-][\text{HNO}_2]^{1.3}[\text{I}_2]^{0.55}[\text{H}^+]^{0.3}}{[\text{NO}_3^-]^{0.6}} \quad (4. 3-5)$$

$$k = 5.61 \times 10^{-6} \text{ mol}^{-1.55} \text{ m}^{4.65} \text{ s}^{-1} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$

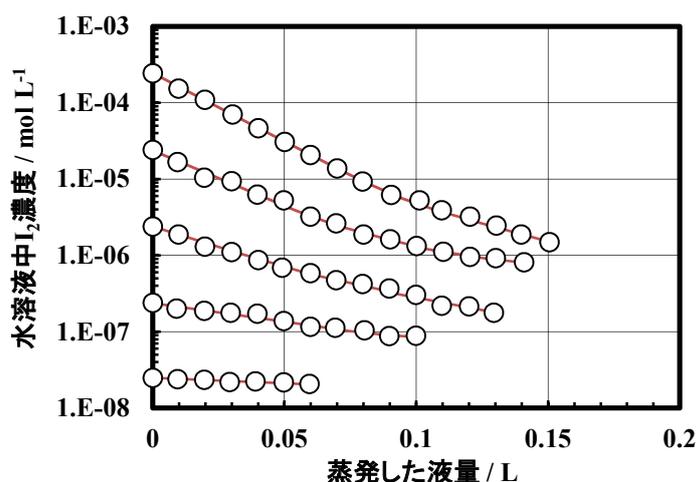


図4. 3-1 ヨウ素の気相移行挙動³⁾ (Unger, W. E., et al., ORNL-TM-3180, 1970, 硝酸濃度: 4 mol L⁻¹, ヨウ素初期濃度: 濃度の高いほうから順に 2.5×10^{-4} , 2.5×10^{-5} , 2.5×10^{-6} , 2.5×10^{-7} , 2.5×10^{-8} mol L⁻¹, 酸濃度維持のため水を補充しながら加熱)

4. 3. 2 溶解工程でのヨウ素の放出

使用済燃料を剪断して加熱した硝酸へ溶解すると、燃料中に含まれるヨウ素の大部分がオフガスとなって気相へ放出される。ヨウ素の一部は溶液中に溶解した状態で残留し、あるいは不溶解残渣等の固体表面に残留する。ヨウ素追出し工程を含めた移行率については後述する。

Furrer ら⁷⁾ は、使用済燃料の溶解に伴って発生するヨウ素の DOG 中濃度の時間変化について、ドイツ WAK 再処理施設での結果を示している。溶解操作は回分式装置で行われた。溶解開始からオフガスのヨウ素濃度が次第に上昇し始め、約 50 分経過後にヨウ素の濃度が最大に達し、その後減少した。6 時間後に溶解前と濃度が同程度となった。文献⁷⁾ では溶解条件は示されていない。

Bray ら⁸⁾ はジルコニウム被覆の金属ウラン燃料を PUREX 法で再処理するためのヨウ素処理システムを構築するため、照射済金属燃料 (燃焼度 2 GWd t⁻¹) を硝酸 10 mol L⁻¹ に溶解し、溶解液中の残存ヨウ素量を求めた。その結果 6 時間の溶解において 8~11% のヨウ素が溶解液に残留し、続いて 2 時間の空気吹込みの後、6~7% が残留することを示した。

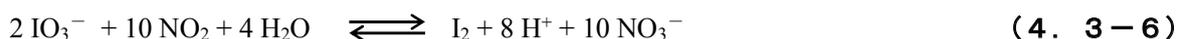
4. 3. 3 ヨウ素追出し法

ヨウ素が溶解液中に残留した状態で後続の抽出工程へ送られると、一部は VOG に移行し、他は抽出溶媒および廃液中に移行して再処理施設の各工程に広く分布することになる。この場合ヨウ素の除去は困難になってしまう。このため燃料溶解液を抽出工程へ送る前に、ヨウ素をできる限りオフガス中へ追出して高性能の吸着材等で捕集することが望ましい。この観点から、溶解液中からヨウ素を積極的にオフガスへ追出すことを目的とする研究がなされてきた。

ヨウ素の気相への追出し法は、ヨウ素の溶解液中での化学形に関連する。Morgan ら⁹⁾ はヨウ素を添加した硝酸水溶液による実験を行った。ヨウ素 $10^{-4} \sim 10^{-5}$ mol を含む溶液 (硝酸 0.001~4 mol L⁻¹, K¹³¹I 添加) を 50~90 °C に加熱したときの挙動を観察した。例えば初期ヨウ素 (I_2) 9×10^{-6} mol L⁻¹, 硝酸 4 mol L⁻¹ の溶液を 90 °C に加熱した試験では、溶液中の I_2 濃度は 90 分で 6×10^{-7} mol L⁻¹

まで低下した。傾向としては、溶液温度が高く、あるいは空気吹込み流量が高い条件ではヨウ素の放出が促進された。また過酸化水素による促進効果も確認された。

従来、溶解液中の残留ヨウ素の主成分はヨウ素酸 (IO_3^-) であると考えられ、 NO_x の吹き込みによる追出しが有効であることが広く知られていた。これは次の反応により、 IO_3^- のヨウ素が還元され分子状ヨウ素 (I_2) になるためである。さらに微量の残留ヨウ素 ($^{129}\text{IO}_3^-$) を追出すためには、非放射性的ヨウ素酸塩 ($\text{K}^{127}\text{IO}_3$) を過剰にキャリアとして添加し、 NO_x を吹き込むことが考えられる。



Boukis ら¹⁰⁾ は前記の従来法よりもさらに高い除去効率を目指して、2段階追出し法を検討した。第1段階で溶液へ KIO_3 を過剰添加して加熱し、第2段階でヨウ素を還元し I_2 とするために NO ガスを吹込み加熱するものである。 KIO_3 添加量をあまり過剰にするとヨウ素吸着器の負担が大きくなるため、経済性を考慮して溶解液中のヨウ素存在量の10%に設定された。実験では軽水炉照射済燃料 80 g (45 GWd t⁻¹, 4年冷却) を硝酸 (7.5 mol L⁻¹, 220 mL) に 97 °C で溶解した後、溶解液を別の容器へ移して 105 °C, 15 h の加熱、10⁻⁴ mol L⁻¹ の KIO_3 を添加した。続いて N_2 , NO , O_2 混合ガスを吹き込んだ。最終的に溶解液に残留するヨウ素を 0.02% にまで低減できることを確認した。

Sakurai ら¹¹⁾ は Boukis らの研究に先立ち、溶解液への NO_x 吹き込みだけでは気相へ追出せないヨウ素が予想以上に多いことを見出した。日本原子力研究所 JRR-4 照射済ウランを硝酸水溶液 (3 mol L⁻¹, 20 mL) へ溶解したのみの実験では、溶液中に残留した I-131 は生成量の 13.1% であり、その内訳は $\text{I}^- + \text{I}_2$ が 32.8%, $\text{IO}_3^- + \text{IO}_4^-$ が 17.6%, 有機ヨウ素が 6.9%, 化学形不明が 39.7% であった。また溶解液への NO_2 吹き込みあるいは KIO_3 添加 + NO_2 吹き込みのケースでは、溶液中ヨウ素の約 70% が化学形不明であったと報告している。Henrich ら⁴⁾ が従来示したヨウ素の挙動とは一致しないことから Sakurai らは、従来考えられてきたヨウ素酸とは異なるヨウ素の化学種が溶解液中に残留している可能性を考察した。

この不明な化学種は、その後 Sakurai ら¹²⁾ によって、その濃度が Ag イオンや Pd イオンの濃度と相関があること、遠心分離を行うとわずかではあるがヨウ素が沈降すること、3~4 mol L⁻¹ の硝酸中で加熱したときに酸化され I_2 が発生すること等から、ヨウ化銀 (AgI) やヨウ化パラジウム (PdI_2) 等の難溶性ヨウ化物のコロイドであると推定された。このコロイドは NO_2 とは反応せず、むしろ逆に溶液中のコロイドが増加する傾向がみられた。コロイドは過剰の KIO_3 , HIO_3 を添加して加熱することにより分解された。このときの反応は以下のとおりである。



NO_2 吹き込みがコロイドを増加させる反応として Sakurai らは次の反応を示し、反応が左へ進んで I^- が増加することで AgI , PdI_2 の溶解度に影響すると考察している。また溶解液への N_2 吹き込みによりコロイド生成が抑制された。



なお Sakurai らは、Ag, Pd 以外の FP 元素、Sr, Ba, La, Ce, Ru, Zr, Nd, Mo についても検討し、これらの元素はコロイドの原因ではないと報告している。いくつかの溶液条件について比較を行っており、硝酸濃度が高いケースでコロイド生成が抑制されること、ウラン濃度が高いケースでコロイド生成が促進されるとしている。その他ガスの吹込み条件についても知見を得ている。

ヨウ素と不溶解残渣の関連については、模擬照射済燃料の溶解試験（硝酸 4.1 及び 6.6 mol L⁻¹, 100 及び 106 °C, 30 mL, 9 runs）¹⁴ を行い、発生した不溶解残渣に難溶性ヨウ化物が含まれ全ヨウ素の 1.9~4.3 %に相当すること、残渣 1 mg あたり 1.1 µg のヨウ素が含まれることを報告している。さらにヨウ素追出し試験（6 runs）では残渣を硝酸中（IO₃⁻添加）で 100 °C に加熱し、NO を吹込むことで残渣中ヨウ素の 50.6~92.3 %をオフガス側へ追出すことができた。

さらに Sakurai らは PWR で照射した燃料片（燃焼度 21~39 GWd t⁻¹）を硝酸溶液へ溶解し（硝酸 4 mol L⁻¹, 30 mL, 100 °C, 7 runs）¹⁵、オフガス、溶解液および残渣への I-129 の移行分布を求めた。分析の結果、燃料中のヨウ素の 3 %以下が不溶解残渣に沈着、10 %以下が溶解液に残留、残りがオフガスへ移行することを見出した。続いて溶解液に残留したヨウ素の化学種を確認するため、従来法である NO_x 吹込みのみによる追出し法（NO, 2 h）とヨウ素酸を添加し 100 °C に加熱（2 h）した後 NO を吹込む（2 h）方法を比較した。前者従来法では残留ヨウ素の 27.4~45.7 %が追出されずに溶液中に残ったのに対し、後者の場合は全量がオフガス中に追出された。

Sakurai らの一連の研究によって、使用済燃料の溶解後に溶解液中に残留するヨウ素はこれまで考えられてきたようなヨウ素酸ではなく、Ag, Pd といった FP 元素と結合したコロイド状ヨウ素が主要成分であることが明らかになった。またオフガスへの効果的なヨウ素の追出し法として、過剰量のヨウ素酸塩の添加と十分な加熱がコロイド分解に有効であること、またそれは NO_x が存在しない段階で行うべきであること、一部の分子状ヨウ素が酸化されてヨウ素酸に戻る現象を抑えるために NO を吹き込んで少量生成するヨウ素酸を追出す方法が示された。この方法は Boukis ら¹⁰ の示したヨウ素追出し法と同様であるが、Boukis らの研究は FP 元素とヨウ素挙動の関連に着目したものではない。

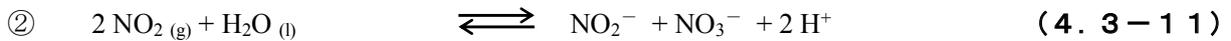
Sakurai ら¹³ は、使用済燃料溶解時のヨウ素挙動を、化学平衡計算によっても検証している。計算の結果、硝酸濃度 3.5 mol L⁻¹, 100 °C, NO₂ 分圧 3 kPa 以上の条件では IO₃⁻ は発生せず、全量が I_{2(aq)} であることが示された。併せて使用済燃料（ウラン）溶解時の NO₂ 分圧は 7 kPa と推定され、一連の溶解試験で得た溶解液中のヨウ素は IO₃⁻ ではなく、コロイド状であることが改めて確認された。また、生成直後のコロイド状ヨウ素は不安定と考えられ、この段階で硝酸溶液中で加熱されると大部分が分解し I₂ となって気相へ移行すること、移行せず溶液に残って熟成が進んだ一部のコロイド状ヨウ素は溶液に留まり、安定化すると考察している。

Sakurai ら¹⁶ は使用済燃料の溶解速度、ヨウ素、NO_x の関係について、実験及び理論計算から以下のように整理している。

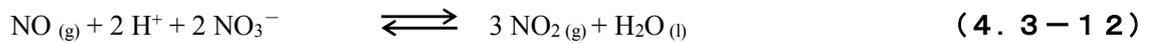
燃料溶解で発生する NO と NO₂ はそのオフガス中濃度が高い場合には、共にコロイド状ヨウ素の発生を抑制する傾向があり、NO のほうがより抑制効果が高い。2 種類の使用済燃料の溶解試験（UO₂, 39 GWd t⁻¹ 及び UO₂ - Gd₂O₃, 25.3 GWd t⁻¹）を比較すると、オフガス中 Kr-85 濃度の変化が

らみてガドリニア入り燃料の方が溶解速度が遅いと考えられ、また分析によりコロイド状ヨウ素の残留が多い結果となった。溶解速度に基づくオフガス中 NO_x 濃度の推算、及び別に実施した模擬溶解液への NO_x 吹込み試験から、照射済燃料溶解時の NO 濃度はコロイド生成に大きく影響を与える範囲にあること、ガドリニア入り燃料溶解時の方が NO 濃度がより低めであると推定された。

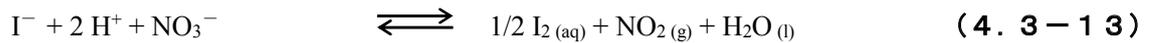
溶解条件が硝酸濃度 3~4 mol L⁻¹, 100 °C の場合、下記の反応③は右に偏り、NO₂ さらに I⁻ の発生により反応⑥は右に進みコロイド生成が促進される。反応⑤と⑥は競争的反応である。これらの反応は燃料溶解からの NO の発生量に依存して変化する。燃焼度への依存性は観察されていない。



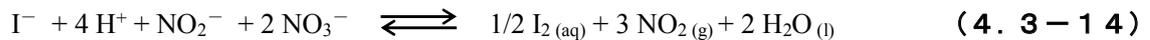
③ ①及び②から



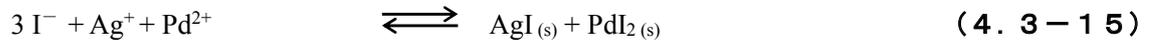
④ 硝酸によるヨウ素の酸化 (I₂ の生成)



⑤ 亜硝酸によるヨウ素の酸化 (I₂ の生成)



⑥ コロイド状ヨウ素 AgI, PdI₂ の生成

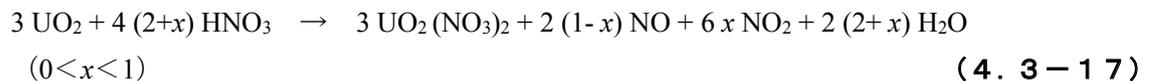


なお、ウラン燃料溶解時に発生する NO_x の組成に関しては、Sakurai ら¹⁷⁾ が実験により知見を得ている。ウラン溶解から直接的には NO が発生し、続いて上記 ③の反応により NO₂ が生成する。

⑦ ウランの溶解



反応⑦及び③を併せると次式となり、*x* は硝酸濃度に依存する¹⁷⁾。



x = 0.05 (101 °C, 硝酸濃度 3.4 mol L⁻¹)

0.06 (同, 4.5 mol L⁻¹)

0.10 (同, 6.7 mol L⁻¹)

0.30 (同, 8.1 mol L⁻¹)

0.70 (同, 12.5 mol L⁻¹)

4. 3. 4 オフガスからのヨウ素の除去

(1) ヨウ素の化学種

溶解オフガス中のヨウ素化学種は分子状ヨウ素 (I_2) が大部分であり、それに少量の有機ヨウ素が同伴する¹⁾。有機ヨウ素は主に回収酸中の有機溶媒劣化物との反応により生成するとされている。Furrerら⁷⁾は WAK 再処理施設の溶解オフガスをガスクロマトグラフィーにより分析し、有機ヨウ素としてヨウ化メチル (CH_3I)、ヨウ化エチル (C_2H_5I)、ヨウ化ブチル (C_4H_9I) を検出しており、有機ヨウ素の割合はヨウ素全量の 0.05%未満であったと報じている。また Sakuraiら¹⁵⁾は、使用済燃料 (UO_2 及びガドリニア入り UO_2 燃料, 21.2~39.7 GWd t⁻¹) の硝酸への溶解時に (4 mol L⁻¹, 100 °C, 30 mL) オフガスへ移行したヨウ素のうち、有機ヨウ素の割合は 0.6~6.5% (7 runs) であったと報じている。

(2) ヨウ素の除去

オフガス中のヨウ素を捕集する方法として実用化がなされたものには、アルカリ洗浄法と吸着法がある¹⁾。アルカリ洗浄法は、水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液とオフガスを接触させることで気相からヨウ素を除去するもので、東海再処理施設、フランス UP-3 及びイギリス THORP 再処理工場で採用されている。充填塔を用いてオフガスを NaOH 溶液 (1~2 mol L⁻¹) と接触させ、ヨウ素を NaI 及び NaIO₃ として溶液に吸収させる。オフガス中にはヨウ素の他に NO₂, ¹⁴CO₂ が存在するため、これらも洗浄液に吸収される。



アルカリ洗浄で発生した洗浄液を施設外へ希釈放出できる場合にはプロセスが単純となり経済的であるが、放出できない場合は洗浄液中のヨウ素を濃縮し貯蔵、又は処分に適した化学形に転換するプロセスが必要となる。またオフガス中の有機ヨウ素を分離できないのが難点である¹⁾。アルカリ洗浄法は多くの再処理施設で用いられてきたが、そのヨウ素回収率は向上の余地があるとされ、それに替る洗浄法が検討されてきた。硝酸水銀 ($Hg(NO_3)_2$) を用いる Mercurex 法、超共沸硝酸 (20~22 mol L⁻¹) を用いる Iodox 法等が挙げられ¹⁸⁻²⁰⁾、アルカリ洗浄法よりも高い除染係数 (DF) が報告されているが、発生する有害廃棄物や材料腐食等、安全性に課題が残るとされている。

近年では固体吸着剤によるヨウ素除去の研究が進められてきた。固体吸着剤への期待として、液体洗浄よりも高いヨウ素除去性能、使用済吸着剤の後処理が不要でそのまま貯蔵が可能となること、単純で信頼性が高い設計、また遠隔操作で交換作業ができることが挙げられる²¹⁾。ヨウ素吸着剤として一般的に活性炭が古くから知られており、再処理施設では排気中ヨウ素濃度のモニタリング等²²⁾に用いられるが、溶解オフガスからヨウ素を吸着回収する目的では、ガス中に水分や高濃度の NO₂ 等が同伴するために活性炭のヨウ素吸着量が低下すること、また活性炭が可燃性物質であることから近年では使用されていない。

活性炭以外の吸着剤として銀添着吸着剤が用いられている。銀添着吸着剤の特長として、不燃性であること、ヨウ素が銀と化学的に結合して比較的安定な AgI および AgIO₃ を生成すること、分子状ヨウ素や有機ヨウ素の双方に高い除去効率を有すること、化学反応で固定されるため

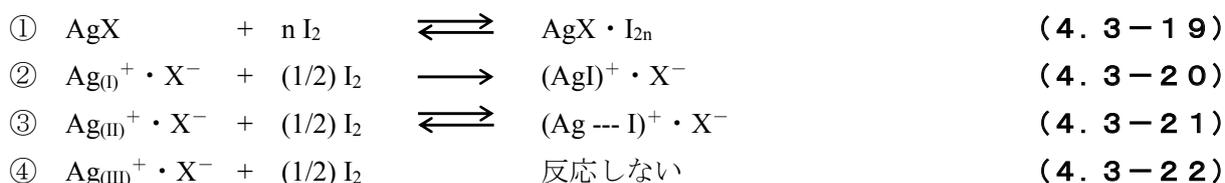
100 °C以上の温度が高い場合に除去効率が低いことが挙げられる^り (表4. 3-1)。

代表的なものに銀シリカゲル吸着剤 (AGS) がある。AGS は、非晶質のシリカゲルに硝酸銀を添着したもので、ドイツで開発されたものに AC6120 と称されるものがある。Wilhelm ら²¹⁾ による基礎試験及びフランス SAP 施設 (Service de l'Atelier Pilote, Marcoule) での試験の報告があり、その後 WAK 再処理施設のオフガス処理系において長年にわたって使用された。WAK での運転条件等は後述する。この他、銀ゼオライト系吸着剤として、合成ゼオライトの Na イオンを Ag イオンで置換した AgX, モルデナイト系ゼオライト NaZ の Na イオンを Ag イオンで置換した AgZ, さらに Ag イオンを Ag に還元し分子状ヨウ素とともにヨウ化メチル等の有機ヨウ素への吸着容量を高めた Ag°Z 等が開発された。

我が国では、アルミナに硝酸銀を含浸させた AgA²³⁾ が開発されている。銀含有率を高める事が可能であり、その分吸着容量が大きい。

また、Takeshita ら²⁴⁾ による疎水性高分子のスチレン/ジビニルベンゼン共重合体 (SDB) に銀を添着させた AgP は、特長として加圧圧縮が可能であるため使用済吸着剤の減容が容易である。使用済 AgP を 300 °C で加熱圧縮した場合、圧縮後体積は 28 %、500 °C の場合 15 % と報告されている²⁵⁾。また各種安全性試験についても報告されている²⁶⁾。

Matsuoka ら²⁷⁾ は、AgX へのヨウ素の吸着反応について、ゼオライト格子内での Ag⁺ の存在位置及び実験で確認されたヨウ素の吸脱着挙動から次の反応式を推定している。



上記①の $AgX \cdot I_{2n}$ は、ヨウ素の物理吸着を表している。吸着したヨウ素は、水中に浸漬すると直ちに水中へ放出される。②はゼオライト単位格子中央の空洞にある Ag^+ イオン ($Ag_{(I)}^+$) との反応である。 $(AgI)^+$ は化学結合であり、加熱や浸漬によってもヨウ素は容易に放出されない。③は八面体の六員環に存在する Ag^+ ($Ag_{(II)}^+$) との弱い結合 ($(Ag \cdots I)^+$) であり、水への浸漬によりゆっくりとヨウ素を放出する。また放出されないヨウ素は安定な $(AgI)^+$ に変化する。④の $Ag_{(III)}^+$ は、六員環を連結する六角柱内の Ag イオンであり、ヨウ素は接近できず反応しない。相対比 $Ag_{(I)}^+ : Ag_{(II)}^+ : Ag_{(III)}^+$ は 0.33 : 0.51 : 0.16 と推定されている。図4. 3-2 にゼオライトの構造を示す。

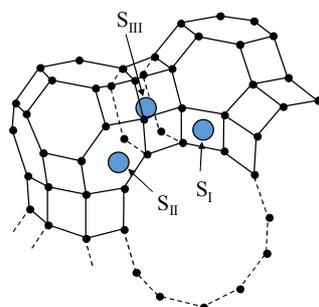


図4. 3-2 ゼオライト中におけるカチオンサイト²⁷⁾ (Matsuoka, S., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 21, 1984)

表 4. 3-1 ヨウ素吸着剤の比較^{1, 18)} (桜井 他, JAERI-Review 97-002, 1997 他)

吸着剤	温度 / °C	吸着容量 / mgI ₂ g ⁻¹	除染係数 (DF)	耐 NOx	開発状況
AgX	~150	80~120	10 ² ~10 ⁵	低	プラント規模
AgZ	~150	~170 (I ₂) 140~180 (有機ヨウ素)	10 ² ~10 ⁵	高	実験室規模
Ag ^o Z	~150	~170 (I ₂) 140~180 (有機ヨウ素)	10 ² ~10 ⁵	高	実験室規模
AC6120 (AGS)	~130	~135	10 ² ~10 ⁵ (> 10 ³ , in plant)	高	プラント規模
AgA ²⁸⁾	~150	Ag : 10 wt% (1.2 g cm ⁻³) ~120 mgI cm ⁻³ Ag : 24 wt% (1.5 g cm ⁻³) ~350 mgI cm ⁻³	10 ² ~10 ⁵	高	実験室規模
AgP ²⁹⁾	~130	Ag : 0.71 gAgNO ₃ gSDB ⁻¹ 373 mgI gSDB ⁻¹ (CH ₃ I) ^a , 467 mgI gSDB ⁻¹ (CH ₃ I) ^b	10 ² ~10 ⁵	高	実験室規模
Zeolite (13X)	< 50	~364 (乾燥)	~10 ⁵	低	実験室規模
Carbon	任意	~ 5	10~10 ³	発火	プラント規模
CdX, PbX	~150	5~ 10	-	低	実験室規模

a: ジオキサン法による銀添着, b: アミン錯体法による銀添着, なお I₂ 吸着性能も同程度と報告されている²⁹⁾。

(3) ヨウ素除去システム

フランス La Hague UP-3 再処理工場で発生する溶解オフガス中のヨウ素の処理系統は、硝酸溶液からのヨウ素追出し、アルカリ洗浄および吸着剤による除去から構成されている³⁰⁾。アルカリ洗浄塔のヨウ素除去性能は 96%以上とされている。吸着剤として銀塩を含浸させたゼオライトが用いられており除染係数は 1000 である。これは洗浄塔のトラブル時に備えて用意されている。Simmonet は 1992 年の実績として、使用済燃料中のヨウ素のうち、アルカリ洗浄塔で除去され液体廃棄物へ移行したものが 98.3%、ゼオライトでの除去され固体廃棄物に移行したものが 0.4%、排気筒から放出されたもの 1.3%と報告している。

イギリス THORP 工場の溶解オフガス処理システムは、主に充填塔での酸およびアルカリによる洗浄法を採用している³¹⁾。オフガスは凝縮器を通過した後、酸洗浄塔に導入される。ここで硝酸 (6 mol L⁻¹) により洗浄され窒素酸化物が除去される。少量のヨウ素が洗浄液に吸収されるため、洗浄液を加熱してヨウ素をオフガス中へ移行させる。また、圧縮空気と混合しオフガス中の一酸化窒素を二酸化窒素に酸化する。この処理により、すぐ下流側にあるアルカリ洗浄塔によりオフガス中の窒素酸化物を吸収除去し、濃度を 1000 ppm より低く抑えることができる。アルカリ洗浄塔の性能は C-14 除染係数は 70、ヨウ素に対しては 100 と想定している。

ドイツ WAK 再処理施設の吸着ユニットは 2 基直列とし随時交換することでヨウ素除去効率 99.9%以上を確保するよう設計されている⁷⁾。Herrmann らによれば 1975~1993 年に使用されたフ

フィルタは、外径 400 mm、吸着剤 AC6120 の重量は 35 kg 基⁻¹、銀重量割合は約 12 %、粒径 1~2 mm、ガス温度は入口 130 °C、出口 110 °C、オフガス流量 80~120 m³ h⁻¹、滞留時間 1.4 s である。溶解運転時のヨウ素除去効率は 99.8~99.9 %、溶解時以外は 94~96 %であった³²⁾。また銀の利用効率は 60 %²¹⁾ あるいは 80 %³²⁾が報告されている。

Herrmann ら^{33,34)} は、WAK 施設におけるヨウ素 129 の工程内移行率 (1988~1992 頃、使用済燃料燃焼度 15~40 GWd t⁻¹) を報告している。溶解工程では使用済燃料に含まれる I-129 のうち (以下同様)、平均で 94 %以上が溶解オフガスへ移行しヨウ素フィルタに捕集された。溶解運転時の溶解オフガスのヨウ素濃度は変動が大きく、平均 1~5 mg m⁻³、最大 100 mg m⁻³ であり、またヨウ素フィルタ通過後の I-129 濃度は 0.005 mg m⁻³、除去効率 99.5~99.9 %であった。溶解停止時の除去効率は 90 %に低下した。

溶解液中の I-129 残留割合は、低燃焼度燃料 (7~14 GWd t⁻¹) を溶解した場合 4~12 %、高燃焼度燃料 (30 GWd t⁻¹ 以上) の溶解では 2~3 %であり、平均では 5 %程度であった。不溶解残渣への移行割合は 0.8~1 %であった。溶解液中のヨウ素 (5 %) は溶媒抽出工程を経て、2.6 %が中レベル廃液へ、0.6 %が高レベル廃液貯槽、1 %が抽出工程オフガス系へ移行した。

高レベル濃縮廃液からのオフガス中のヨウ素は、0.002~0.006 mg m⁻³ (I-129 : 10~30 Bq m⁻³) であった。ここでのフィルタ除去効率は 90~94 %であった (1990~1995 頃)。Cm-244 等の自発核分裂から生成する I-131 も検出されており I-129 の放射能と同程度であった。

最終的に WAK 施設から大気へ放出されたヨウ素は、燃料中に存在するヨウ素の平均 1.8 %であった。施設の運転停止後は高レベル及び中レベル廃液からの I-129, I-131 が主な放出源となっている。

東海再処理施設³⁵⁾ では、アルカリ洗浄による捕集と銀ゼオライト吸着剤 (AgX) を用いている。また Inami ら³⁵⁾ は、工場の排気の一部を 4 種類の吸着剤 (AgX, AgZ, AgS, AgA) に通過させ、性能比較を行った。試験期間中 (28 日間) に工場本体では燃料溶解、抽出、脱硝、高レベル廃液処理の各工程が運転された。オフガスは、I-129 濃度 $3 \times 10^{-3} \sim 1.8 \times 10^{-2}$ Bq L⁻¹、NO_x 濃度は約 500~2300 ppm、平均 1.3×10^{-2} Bq L⁻¹ である。吸着剤へ通過させる流量は 10 L min⁻¹ とし 50 °C に加熱した (総通気量 393.4 m³, 655.4 h)。吸着剤ベッド長は 50 mm、内径 35.5 mm とした。試験の結果、平均的に AgX, AgZ が高い DF を示した。AgX の DF は 4.8~10.5、平均 6.6、吸着割合 85 %、AgZ は 5.8~9.6、平均 6.6、85 %、AgS は 2.6~7.9、平均 3.6、72 %、AgA は 2.1~4.7、平均 2.6、62 %であった。吸着操作の後、室温及び 50 °C での吸着剤からのヨウ素の再飛散について観察を行い、AgZ, AgS の吸着安定性が比較的高いことが報告されている。

六ヶ所再処理工場における、剪断及び溶解工程のオフガスの処理に関しては、ヨウ素追出しを行ってオフガス中へヨウ素を移行させ、銀添着吸着剤を用いて回収する。除染係数を 250³⁶⁾ とし環境への放出を評価している。

ヨウ素の工程中挙動を考える上では、加熱されていない配管への付着 (沈着) にも留意すべきである。Herrmann ら³⁴⁾ の報告によれば、WAK 施設において燃料溶解運転を 5 回実施した時点では、ヨウ素は燃料中存在量の約 34 %しか検出されなかった。14 回の溶解後には約 76 %に上昇、32 回の溶解後には 84 %のヨウ素が確認された。配管加熱なしでのヨウ素の測定には長期間かける必要がある。ヨウ素が通過する配管を 80 °C 以上に加熱することで、ヨウ素の付着を防ぐことがで

きた。

古牧ら³⁷⁾は、ガラス容器で実験を行う場合、配管接続用にはゴム製のOリングやコック類を使用せず、鏡面仕上げのガラス製品のみとし凹凸のない一体化構造を採用してヘリウムを流すことで、ヨウ素が器具へ付着するのを最小限にとどめることが可能としている。

(4. 3節の参考文献)

- 1) 桜井勉, 高橋昭, 再処理プロセス中のヨウ素の挙動 - 研究と調査 -, JAERI-Review 97-002, 1997.
- 2) Eggleton, A. E. J., A Theoretical Examination of Iodine-Water Partition Coefficients, AERE-R-4887, 1967.
- 3) Unger, W. E., et al., LMFBR Fuel Cycle Studies Progress Report for September 1970, No. 19, ORNL-TM-3180, 1970.
- 4) Henrich, E., Hufner, R., Sahm, A., Improved Procedures for Efficient Iodine Removal from Fuel Solutions in Reprocessing Plants, Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities (Proc. of Int. Sympo. on Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities, Vienna, 1980), IAEA-SM-245/16, 1980, pp. 139 - 156.
- 5) 江口彌, 谷垣昌敬, 武藤邦夫, 土屋博嗣, 亜硝酸によるヨウ素イオンの酸化速度, 化学工学論文集, 15, 1989, pp. 1109 - 1114.
- 6) 谷垣昌敬, 木村将弘, 土屋博嗣, 江口彌, 亜硝酸によるヨウ素酸イオンの還元反応速度, 日本原子力学会誌, 34, 1992, pp. 84 - 88.
- 7) Furrer, J., Wilhelm, J. G., Jannakos, K., Aerosol and Iodine Removal System for the Dissolver Off-gas in a Large Fuel Reprocessing Plant, Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Boston, 1978, CONF-780819, 1979, pp. 494 - 511.
- 8) Bray, L. A., Laboratory Studies on the Evolution of Iodine-129 during Purex -Uranium Metal Solution, PNL-3359, 1980.
- 9) Morgan, J. G., Holland, W. D., Iodine Evolution from Nuclear Fuel Dissolver Solutions by Air Sparging, CONF-800802-18-Draft (Paper for Presentation at the AIChE Meeting, Portland, 1980) 1980.
- 10) Boukis, N., Henrich, E., Two-Step Procedure for the Iodine Removal from Nuclear Fuel Solutions, Radiochimica Acta, 55, 1991, pp. 37 - 42.
- 11) Sakurai, T., Izumo, M., Takahashi, A., Komaki, Y., Behavior of Iodine-131 in Dissolution of Irradiated Uranium Dioxide, J. Nucl. Sci. Technol., 24, 1987, p. 931 - 936.
- 12) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., The Behavior of Iodine in a Simulated Spent-fuel Solution, Nucl. Technol., 85, 1989, pp. 206 - 212.
- 13) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M., Adachi, T., Thermochemical and Experimental Considerations of NO_x Composition and Iodine Species in the Dissolution of Spent PWR-Fuel Specimens, J. Nucl. Sci. Technol., 30, 1993, pp. 533 - 541.
- 14) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., The Interaction of Iodine with Insoluble

- Residue in the Dissolution of Simulated Spent-fuel Pellets, Nucl. Technol., 94, 1991, pp. 99 - 107.
- 15) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohuchi, M., Adachi, T., The Iodine Species and Their Behavior in the Dissolution of Spent-fuel Specimens, Nucl. Technol., 99, 1992, pp. 70 - 79.
 - 16) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M., Kato, K., A Study on the Expulsion of Iodine from Spent-fuel Solutions, Proc. 23rd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Buffalo, 1994, NUREG/CP-0141, CONF-940738, 1995, pp. 321 - 332.
 - 17) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., The Composition of NO_x Generated in the Dissolution of Uranium Dioxide, Nucl. Technol., 83, 1988, pp. 24 - 30.
 - 18) IAEA, Treatment, Conditioning and Disposal of Iodine-129, IAEA Technical Report Series No.276, STI-DOC-10-276, 1987.
 - 19) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 10 Fuel Reprocessing, 4.6 Off-gas Treatment, pp. 480 - 484, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 日刊工業新聞社, 1983, 第 10 章 燃料再処理, 4.6 オフガスの処理, pp. 40 - 48.
 - 20) Jubin, R. T., Airborne Waste Management Technology Applicable for Use in Reprocessing Plants for Control of Iodine and Other Off-Gas Constituents, ORNL-TM-10477, 1988.
 - 21) Wilhelm, J., Furrer, J., Schultes, E., Head-end Iodine Removal from a Reprocessing Plant with a Solid Sorbent, Proc. 14th ERDA Air Cleaning Conference, Sun Valley, 1976, CONF-760822, 1976, pp. 447 - 477.
 - 22) 小嵐淳, 小沢友康, 横田友和, 井坂圭輔, 秋山聖光, 浅野智宏, 東海再処理施設における排気中トリチウム, 炭素 14 および放射性ヨウ素の捕集方法と捕集効率, JNC TN8410 2004-003, 2004.
 - 23) Hattori, S., Kobayashi, Y., Ozawa, Y., Kunikata, M., Removal of Iodine from Off-gas of Nuclear Fuel Reprocessing Plants with Silver Impregnated Adsorbents, Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference, Baltimore, 1984, CONF-840806, 1985, pp. 1343 - 1360.
 - 24) Takeshita, K., Matsumoto, S., Kumagai, M., Koga, J., Sazarashi, M., Takashima, Y., Tamura, T., Research and Development of Hydrophobic Adsorbent for Iodine Removal, Proc. 20th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference, Boston, 1988, NUREG/CP-0098, CONF-880822 (CONF-880815), 1989, pp. 205 - 215.
 - 25) 九石正美, 竹下健二, 熊谷幹郎, 高島洋一, 小松久人, 伊波慎一, 使用済み疎水性銀添吸着剤の減容処理, 日本原子力学会誌, 35, 1993, pp. 1095 - 1097.
 - 26) 伊波慎一, 野上隆雄, 榎彰, 小形佳昭, 竹下健二, 九石正美, 熊谷幹郎, 再処理工場オフガスからのヨウ素除去用「銀添疎水性吸着材」の開発, 動燃技報, 98, 1996, pp. 32 - 42.
 - 27) Matsuoka, S., Nakamura, H., Tamura, T., Takano, T., Ito, Y., Stability and Chemical Form of Iodine Sorbed on Silver-Exchanged Zeolite X, J. Nucl. Sci. Technol., 21, 1984, pp. 862 - 870.
 - 28) Fukasawa, T., Funabashi, K., Kondo, Y., Influences of Impurities on Iodine Removal Efficiency of

- Silver Alumina Adsorbent, Proc. 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Portland, 1996, NUREG/CP-0153, CONF-960715, 1997, pp. 563 - 575.
- 29) Takeshita, K., Sazarashi, M., Kumagai, M., Takashima, Y., Matsumoto, S., Inami, S., et al., Development of Silver-impregnated Hydrophobic Adsorbent for Removal of Radioactive Iodine, Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '94), Vol. III, London, 1994.
- 30) Simmonet, J., The Minimization of Radioactive Releases from the La Hague Plants, Proc. First NUCEF Int. Sympo. NUCEF '95, Engineering Safety of Nuclear Fuel Cycle Facility, Hitachinaka, 1995, JAERI-Conf 96-003, 1996, pp. 177 - 193.
- 31) Hudson, P. I., Buckley, C. P., Aerial and Liquid Effluent Treatment in BNFL's Thermal Oxide Reprocessing Plant (THORP), Proc. First NUCEF Int. Sympo. NUCEF '95, Engineering Safety of Nuclear Fuel Cycle Facility, Hitachinaka, 1995, JAERI-Conf 96-003, 1996, pp. 155 - 176.
- 32) Herrmann, F. J., Herrman, B., Hoeflich, V., Beyer, Ch., Removal Efficiency of Silver Impregnated Filter Materials and Performance of Iodine Filters in the Off-Gases of the Karlsruhe Reprocessing Plant WAK, Proc. 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Portland, 1996, NUREG/CP-0153, CONF-960715, 1997, pp. 609 - 616.
- 33) Herrmann, F. J., Motoi, V., Herrmann, B., Fang, D., Finsterwalder, L., et al., Minimizing of Iodine-129 Release at the Karlsruhe Reprocessing Plant WAK, Proc. 22nd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Denver, 1992, NUREG/CP-0130, CONF-9020823 (CONF-920823), 1993, pp. 75 - 90.
- 34) Herrmann, F. J., Herrmann, B., Kuhn, K. D., van Schoor, A., Weishaupt et al., Control of Radio-Iodine at the German Reprocessing Plant WAK during Operation and after Shutdown, M., Proc. 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Portland, 1996, NUREG/CP-0153, CONF-960715, 1997, p. 618 - 627.
- 35) Inami, S., Kawasaki, M., Tachihara, T., Okamoto, H., Development of Iodine Removal Technology at the Tokai Reprocessing Plant, Proc. Third Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '91, Sendai, 1991, pp. 230 - 235.
- 36) 日本原燃（株）他, 再処理施設における放射性核種の挙動, JNFS-R-91-001 改 1, 1996.
- 37) 古牧睦英, 石川二郎, 高橋昭, 横山淳, 桜井勉 他, 使用済軽水炉燃料溶解時の揮発性核種の分析方法と挙動, 日本原子力学会誌, 33, 1991, pp. 489 - 497.

4. 4 準揮発性及び非揮発性元素の気相移行

オフガスに含まれる物質には、常温常圧では液相や固相中に存在するが昇温または化学反応により揮発しうる準揮発性元素、気体とならず飛沫あるいは微粒子として気相中を移行する非揮発性元素がある。

再処理工程に関係する準揮発性元素のうち代表的なものとしてセレン (Se)、テクネチウム (Tc)、ルテニウム-ロジウム (Ru-Rh)、アンチモン (Sb)、テルル (Te)、セシウム (Cs) 等の核分裂生成物 (FP) が挙げられる。これらの元素の大部分は、抽出分離工程において U, Pu と分離され、抽残液から高レベル廃液へ移行する。廃液の加熱濃縮工程、ガラス固化工程において各元素の揮発性が現れる¹⁾。抽出分離工程における Ru, Tc 等の移行挙動に関しては**5章**で紹介する他、レビュー文献²⁾にまとめられている。また燃料を硝酸へ溶解する前に加熱処理 (voloxydation) する場合にも FP が気相へ移行する (**3章**)。

高温時の気相移行挙動については多くのレビューがみられる。実験装置の大きさ、温度設定、容器材料等、様々な要因が気相移行挙動へ影響すると考えられ、実験結果が実験者間で一致せず、傾向の把握が容易でないことが指摘されている。

本節では主に、高レベル廃液中の放射能割合が大きい Ru, Cs、さらに長半減期の Tc を中心に、他の非揮発元素を含めて常温～高温条件での気相移行についてまとめた。放射性核種の気相移行に関しては、本章の他、**3章**、**7章**、**11章**が関連している。

4. 4. 1 ルテニウムの気相移行

Ru の酸化物のうち四酸化ルテニウム (RuO₄) は、四酸化オスミウム (OsO₄) と同様の分子性物質で、常温付近で液体となる。主な物理的性質を以下に示す。その蒸気圧は水よりやや小さい程度である (**図 4. 4-1**)。水溶液の場合、硝酸濃度が高い条件では RuO₄ の蒸気圧は低下し、また硝酸ナトリウム濃度が高い条件では上昇する傾向にあることが報告されている³⁾。

RuO₄ の性質

融点	: 25.4±0.1 °C ^{4,5)}	
沸点	: 133.4±1.0 °C ^{5,6)} , 129.6 °C ⁷⁾ , 135 °C ⁸⁾	
蒸気圧	: $\log_{10} p = 10.665 - 2875.8 T^{-1}$ (T : 温度, 5~83 °C) ^{5,9)}	(4. 4-1)
	T : 絶対温度 / K	
色 結晶	: 橙黄色 ⁷⁾	
液体	: Brownish orange ¹⁰⁾	
蒸気	: Yellow ¹⁰⁾	

RuO₂ の性質

色 固体	: 黒 ⁷⁾ , Black shiny ¹¹⁾
粉体	: Brownish black ¹⁰⁾
無水結晶	: Blue ¹⁰⁾

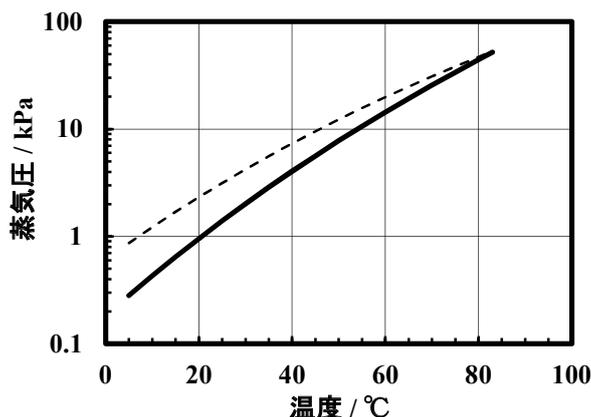


図4. 4-1 RuO₄の蒸気圧(推算値)と水の蒸気圧⁹⁾(Nikol'skii, A. B., Russ. J. Inorg. Chem., 10, 1965に基づく, 実線: RuO₄蒸気圧(Nikolson式), 破線: 水の蒸気圧¹²⁾)

高レベル放射性廃液(硝酸溶液)等では、Ruは主にニトロシルルテニウム Ru^{III}(NO)の錯体として存在すると考えられる¹³⁾。その構造を図4. 4-2に示す。配位子 L₂~L₅について NO₃⁻, OH⁻, H₂Oのみを考えた Ru(NO)(NO₃)_x(OH)_y(H₂O)_zの場合でも、立体異性体を除き21種類の錯体構造があり得る(x, y, z: 整数, 0 ≤ x, y, z ≤ 5, x + y + z = 5)。溶液中の錯体については5章で述べる。これが酸化され、揮発性の RuO₄ (Ru(VIII))が生成する^{1, 14)}。

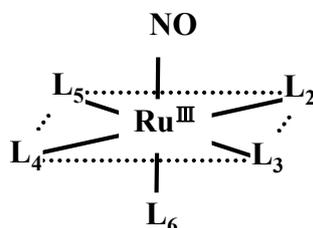
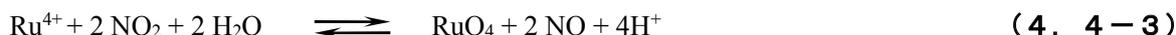


図4. 4-2 ニトロシルルテニウム錯体の構造

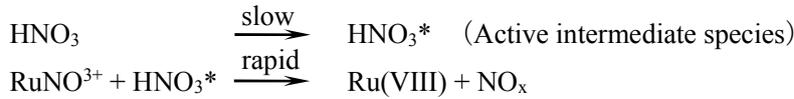
(1) 低温における硝酸水溶液中での RuO₄の生成と気相移行

ここでは硝酸水溶液の室温~沸騰温度、あるいはそれを若干超過する温度条件での Ru 挙動についてまとめた。加温された硝酸水溶液中における Ru^{III}(NO)錯体からの RuO₄の生成機構は十分に明らかではないが、Mayら^{8, 15)}は Ru⁴⁺を経由する機構を次のように提案している。



また Sasahiraら^{14, 16)}は Ru(VIII)の生成モデルとして以下の機構を検討している。硝酸初期濃度 0.1~9 mol L⁻¹, 溶液温度 40 °C~沸騰条件の実験結果^{17, 18)}に基づいて Ru(VIII)生成速度式 4. 4-4を得ている。ここで中間生成物 HNO₃*の生成が非常に遅いとしているため、Ru(VIII)生成速度式は、溶液中 Ru 濃度に依存しない表現となっている。

加えて吉田ら¹⁹⁾、宮田ら²⁰⁾は、このモデルに基づいた高レベル廃液沸騰時の Ru 移行評価を行っている。



$$\frac{dc_{\text{Ru(VIII),aq}}}{dt} = 1.2 \times 10^{10} a_{\text{HNO}_3}^{1.5} \exp(0.3c_{\text{HNO}_3,\text{aq}}) \cdot \exp\left(\frac{-130,000}{RT}\right) \quad (4.4-4)$$

$c_{\text{Ru(VIII),aq}}$: Ru(VIII)の水相中濃度 / mol L⁻¹

$c_{\text{HNO}_3,\text{aq}}$: 硝酸の水相中濃度 / mol L⁻¹

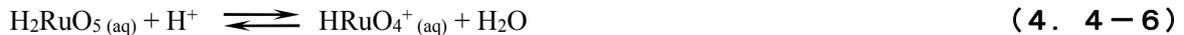
T : 絶対温度 / K

t : 時間 / s

a_{HNO_3} : 硝酸の活量 / -

R : 気体定数, 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹

Sasahira ら^{14, 17)}は、RuO₄の硝酸水溶液から気相への移行及び硝酸水溶液上の RuO₄分圧について反応機構及び推算式を示している。Sasahira らは硝酸溶液中の Ru(VIII)として H₂RuO₅ 及び HRuO₄⁺ の2種類の化学種を想定している。分圧評価式は Henry の法則に基づいている。図 4.4-3 にプロットを示す。



$$p_{\text{RuO}_4} = \frac{3.63 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-6670}{T}\right)}{a_{\text{H}_2\text{O}} + 0.125a_{\text{H}^+}} \cdot (c_{\text{H}_2\text{RuO}_5,\text{aq}} + c_{\text{HRuO}_4^+,\text{aq}}) \quad (4.4-7)$$

p_{RuO_4} : RuO₄の気相分圧 / Pa

$c_{\text{H}_2\text{RuO}_5,\text{aq}}, c_{\text{HRuO}_4^+,\text{aq}}$: 水溶液中モル濃度 / mol L⁻¹

T : 絶対温度 / K

$a_{\text{H}_2\text{O}}$: 水溶液中の水の活量 / -

a_{H^+} : 水溶液中の H⁺の活量 / -

加熱時の Ru 揮発挙動についてはいくつかの文献レビューがみられる。Ortins de Bettencourt ら⁸⁾は、1950~60年代の Ru 揮発実験についてまとめている。Ru に関しては、実験結果の傾向が実験者間で一致しない部分も多い。Ru の揮発性には溶液条件（硝酸濃度、同伴元素等）、加熱条件、その他様々な要因が影響しうると考えられる。

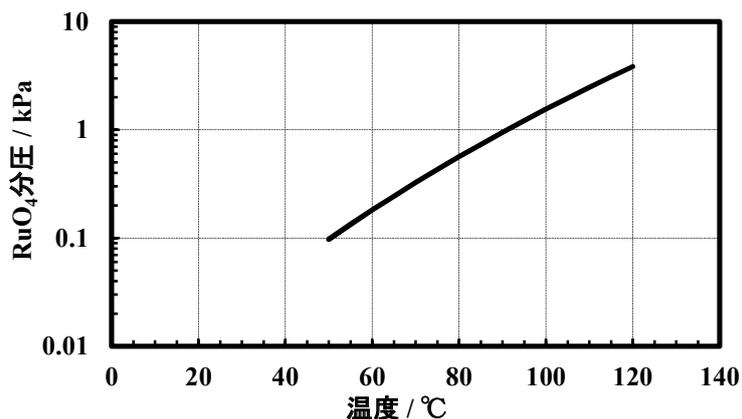


図4. 4-3 硝酸水溶液中の RuO₄分圧¹⁴⁾ (Sasahira, A., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 31, 1994 に基づく, Ru(VIII) : 10⁻³ mol L⁻¹, a_{H₂O} + 0.125 a_{H⁺} : 0.4 と仮定した場合)

Wilson^{21,22)} は、Ru 硝酸水溶液（硝酸 5~13 mol L⁻¹, 250~300 mL）を加熱し沸騰させた時の Ru の気相移行量を調べている。硝酸濃度が高い条件で気相移行割合が大きく、硝酸 8.8~13.3 mol L⁻¹ の条件で、1~2% が気相へ移行した。硝酸濃度が低めの 5.4 mol L⁻¹ では約 0.1%, 6.4 mol L⁻¹ では約 0.3% であった。また溶液への NaNO₂ 添加や NO₂ ガスの吹込みが Ru の気相移行を抑制する効果があることを報告している。これは亜硝酸が Ru 酸化物を還元するためとしている。さらに 30 vol%TBP - 希釈剤との混合が Ru の気相移行を抑制することを報告している。

May ら¹⁵⁾ は Ru 硝酸水溶液（FP, Al 等含む）を蒸発し煅焼した時の Ru 移行について調べている。炉内を 400 又は 550 °C として減圧を保持した後、FP を含む再処理抽残液（Ru トレーサ添加）を加熱炉の上方から試料皿へ滴下し（30~65 mL, 30 mL h⁻¹）、同時に炉内下方から上方へ気流を供給した（空気又は一酸化窒素（NO））。1~2 時間の Ru 溶液供給の後、硝酸を数時間供給した。全体で 14 runs が報告されており、実験条件に近いものについて結果を表4. 4-1 にまとめた。温度 400 °C で気流なしの条件（5 runs）では Ru の気相移行割合は 21.7~63.7% であった。

次に 400 °C, 空気供給とした場合（2 runs）では、気相移行は 90.7% 及び 76.6% であった。400 °C, 空気供給として溶液に NaNO₂ を添加した場合には、Ru のほぼ全量が気相へ移行した。一方、550 °C で空気供給の条件では気相移行は 24.7% 及び 36.9% にとどまり、装置内壁への付着がそれぞれ 53.6% 及び 33.6% であった。高温環境によって RuO₄ が分解したためと考察している。また NO ガス供給の場合には、Ru の移行が抑制される傾向がみられた。NO 流量が 2 L min⁻¹ の場合には Ru は殆ど気相へ移行せず、ほぼ全量の Ru が煅焼物に留まった。

表 4. 4-1 再処理廃液煨焼時の Ru の気相移行挙動¹⁵⁾ (May, C. E., et al., IDO-14439, 1958 に基づく, Run No. は原典による)

Run. No	温度 / °C	ガス, 流量 / L min ⁻¹	Acitive feed 濃度 / mol L ⁻¹ , 供給量	Inactive feed, 硝酸濃度 / mol L ⁻¹ , 供給量	Ru 気相移行割合
6	400	なし	硝酸 1.84, Al 1.6 等, 33 mL	6.6 , 150 mL	61.3 %
8	400	Air, 2	硝酸 2.02, Al 1.6 等, 35 mL	" , 172 mL	90.7 %
9	400	Air, 2	硝酸 2.02, Al 1.6 等, NaNO ₂ 0.1, 46 mL	" , 170.2 mL	98.4 %
10	400	Air, 2	硝酸 2.02, Al 1.6 等, 65 mL	" , 158.7 mL	76.6 %
11	400	Air, 2	硝酸 2.02, Al 1.6 等, NaNO ₂ 1.0, 47 mL	" , 166.4 mL	98.7 %
12	400	NO, 1	硝酸 2.02, Al 1.6 等, 53 mL	" , 163.5 mL	33.9 %
13	400	NO, 2	硝酸 2.02, Al 1.6 等, 35 mL	" , 123.8 mL	1.68 %
14	400	NO, 2	硝酸 2.02, Al 1.6 等, 30 mL	" , 125.9 mL	1.20 %
15	550	Air, 1.6	硝酸 2.0, Al 1.6 等, 38 mL	" , 128.2 mL	24.7 %
16	550	Air, 1.6	硝酸 2.0, Al 1.6 等, 37 mL	" , 127.1 mL	36.9 %

Ortins de Bettencourt ら⁸⁾ は、Ru 水溶液 (Fe 等の SUS 成分, Na, Mg 含む, 硝酸 2~16 mol L⁻¹) を蒸発濃縮した時の Ru 移行について調べている。加熱前硝酸濃度が 8.6 mol L⁻¹ の溶液約 500 mL を加熱し蒸留段階を経て煨焼状態とした。実験条件として硝酸濃度、気相部圧力と換気流量、硝酸塩の有無を変化させた (19 runs)。溶液沸騰段階までの Ru 移行割合は、0.02~2.3 %程度であったが、その後水分が失われ、温度値の上昇とともに急激な Ru 気相移行の活発化がみられた。最終的に移行割合は 4~55 %となった。沸騰段階の温度条件と減圧条件は最終的な Ru 移行割合には影響しないとしている。さらに濃縮された硝酸中にニトロニウムイオン (NO₂⁺) が発生してそれが RuO₄ を気相へ移行する前に速やかに分解しうることに関連付けて考察を行っている。

Sasahira ら¹⁶⁾ は、減圧条件で模擬廃液を蒸発器に連続供給しながら加熱濃縮したときの RuO₄ の気相移行割合について、解析モデルを検討している。モデルは Ru 蒸気圧の推算式と気相換気モデルを組み合わせたものである。ここでは飛沫状態で移行し捕集された分は除かれている。RuO₄ の移行割合は 10⁻⁷ オーダであり、時間経過とともに値は低下する。濃縮が進み蒸発器内の Ru 濃度が高くなり、揮発率算出式 (4. 4-7) の分母が大きくなるためである。式 4. 4-4 及び 4. 4-7 を用いた解析の結果は、9 h 以降での実験結果と良く一致している (図 4. 4-4)。

Sato ら²³⁾ は、沸騰条件下での Ru 濃度依存性及び Fe 等金属元素の同伴による影響について検討した。Ru 含む溶液 (硝酸 13.1 mol L⁻¹, 50 mL) を還流しながら加熱した。まず Ru 濃度の影響については、加熱前 Ru 濃度 7×10⁻⁵ 及び 0.001 mol L⁻¹ とした場合、沸騰時間 3 h の時点で気相移行割合が 6~7 %となり、Ru 0.005~0.01 mol L⁻¹ の場合では 1~2 %となった。沸騰を継続した時間は試験によって異なり 3~9 h であるが、その間の Ru 移行速度はほぼ一定であった。また Ru 溶液に Fe, Al, Zn, Y, Ca を添加した実験では、いずれの元素も Ru 気相移行を抑制する効果が確認された。例えば Fe 0.001 mol L⁻¹ (硝酸 13.1 mol L⁻¹) を含む場合の Ru 移行割合は、Fe を含まない場合の約 1/2、さらに Fe 0.1 mol L⁻¹ のケースでは含まない場合の 1/10 程度に抑制された。

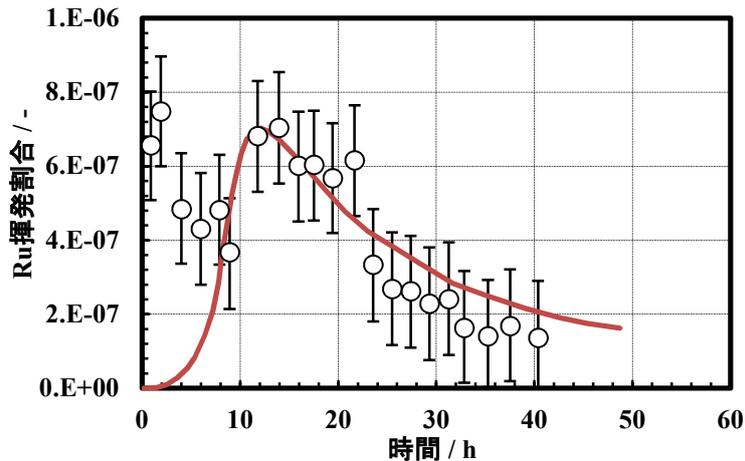


図4. 4-4 模擬高レベル廃液を連続的に減圧濃縮したときのRu揮発挙動¹⁶⁾ (Sasahira, A., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 33, 1996, 加熱前濃度：硝酸 2.65 mol L^{-1} , $\text{Ru}(\text{NO})^{3+}$: $8.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 模擬FP合計 : $0.0969 \text{ mol L}^{-1}$, 蒸発器内液量 : 0.9 L , 供給流量 : $0.30 \sim 0.34 \text{ L h}^{-1}$, 内圧 : 12.7 kPa , 溶液温度 : $54 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$ (減圧沸騰), ○ : 実験値, 実線 : 計算値)

Philippe ら^{24,25)} は、フランス La Hague 再処理工場の安全評価の一環として、高レベル廃液貯蔵設備の冷却機能喪失を想定した研究を行った。照射済 MOX 燃料 (30 GWd t^{-1} , 4.2 年冷却, Pu 5% 含有) から実験室規模の溶媒抽出操作によって得た抽残液を脱硝濃縮し(ホルムアルデヒド使用²⁶⁾)、溶液組成を再処理量 1 tU^{-1} あたり 315 L 発生に相当するものとした。すなわち硝酸 1.8 mol L^{-1} , NO_3^- 8.1 mol L^{-1} , Mo 2.4 g L^{-1} , Zr 6.6 g L^{-1} , Fe 13.8 g L^{-1} , PO_4^{3-} 0.24 g L^{-1} , Ru 0.04 mol L^{-1} 等, α 発熱量 3.57 W L^{-1} , β γ 発熱量 3.04 W L^{-1} である。実験に先立って約 6 ヶ月の保管期間を置いた溶液を小型加熱装置 (SUS, 400 mL) を用いて 90 h の加熱試験を行った。試験結果から、Ru の気相移行が活発になるタイミングは、蒸発濃縮の最終段階で完全に乾燥する直前のみであること、最終到達温度を $160 \text{ }^\circ\text{C}$ までと設定した実験では、移行割合は 12.1% であることを確認した(内訳：凝縮液中 7.09% , アルカリトラップ中 $2.4 \times 10^{-4} \%$, 装置洗浄液中 : 3.33% , 沈殿中 : 1.68% , 図4. 4-5)。加熱の後、容器内の粒子状黒色付着物の観察を行い、平均 $7 \mu\text{m}$ の RuO_2 であると報告している。

加えて Philippe らは、考察として再処理施設における溶液沸騰事象の検討を行っている。溶液の発熱 10 W L^{-1} とし (PWR, 33 GWd tU^{-1} , 3 年冷却の燃料を処理した再処理廃液に相当)、保守的に完全断熱を想定した条件では、冷却機能の喪失から沸騰～完全乾燥までに 90 時間を要し、Ru 揮発は機能喪失から 75 時間後に活発になると推定している。溶液外への放熱と再凝縮を仮定すれば Ru 放出までの時間はより長くなり、事故時対策をとるために十分な時間が確保できると考察している。

吉田²⁷⁾ は、この Philippe らの実験結果を Sasahira のモデル (式4. 4-4) を用いた解析計算を試みており、亜硝酸の影響解明が必要と結論づけている。

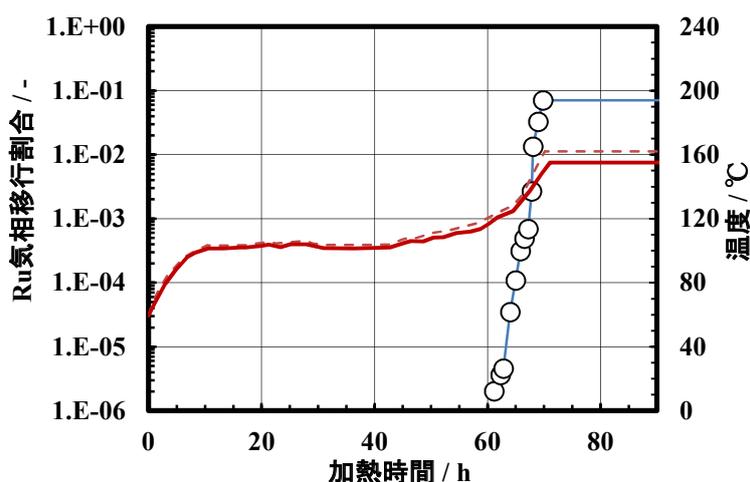


図4. 4-5 高レベル廃液の冷却喪失を想定した試験²⁴⁾ (Philippe, M., et al., NUREG-CP-0116, 1991, ○ : Ru 気相移行割合, 実線 : 溶液温度, 破線 : オイルバス温度)

Amano ら²⁸⁾による高レベル廃液の冷却機能喪失時の挙動に関する研究では、模擬廃液（硝酸 2.24 mol L^{-1} , Ru 0.091 mol L^{-1} , その他 FP 元素, Fe 等含む, 100 mL）を加熱する試験を行った。Ru の気相移行は溶液が沸騰に達する前後から観察された。30 分間沸騰を継続した後水分が失われ、溶質は固体となった。Ru は、さらに温度が上昇した $130 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近から急速に移行が促進された。最終的に Ru の移行割合は、初期 Ru 量の約 2% となった。1 時間後に測定温度は $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ となった。Cs の移行については後述する。

Fujii ら²⁹⁾は Ru, Cs, Te, I について沸騰条件での実験を行い気相挙動を調べている。Ru-103 硝酸溶液（50 mL）を加熱した試験では、硝酸濃度が高い条件で移行割合が高まった。温度 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 未沸騰で空気吹込み有の場合、凝縮液と濃縮液の Ru 濃度比は硝酸 4.7 mol L^{-1} の場合 3×10^{-5} , 10.3 mol L^{-1} の場合では 6.6×10^{-3} 等であり、また沸騰状態では硝酸 2.8 mol L^{-1} 及び 11.3 mol L^{-1} の場合にそれぞれ 0.0126 及び 0.3910 であった。

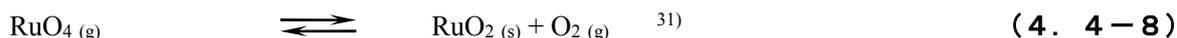
(2) 高温条件での RuO_4 の生成と揮発

ここでは数百～ $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上まで温度条件を広げた Ru の挙動について実験知見をまとめた。硝酸水溶液を蒸発させて得た Ru(III)NO 錯体の固体を加熱したとき、やがて錯体が分解して NO, NO_2 ガスが発生する。Blasius ら³⁰⁾は、RuNO 錯体の固体を 0.01 mol L^{-1} 硝酸水溶液から得て $100 \sim 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 2 h 保持し、各々の温度におけるカチオン種錯体の存在分率を得ている。ここでの $x\text{-}y\text{-}z$ の表記は、錯体種 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_z$ を示す。1-1-3 錯体の割合は $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで増加した後、温度上昇とともに減少した。2-0-3 錯体の割合は $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ まで増加した後、減少した。 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近では NO_x の発生、Ru 固体の色の変化 (brown \rightarrow brownish grey)、さらに重量減少が観察された。

$250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 未満では RuNO 錯体の分解はほとんど起こらず、カチオン種錯体の場合、対アニオンの NO_3^- が配位子に変化する、錯体の転換が主に起こると考えられる。 $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ をこえると、固体の錯体が分解し始め、反応機構は明らかではないが、より酸化数の高い RuO_2 , RuO_3 , RuO_4 が生成すると考えられる。 $400 \sim 900 \text{ }^{\circ}\text{C}$ では色が greyish-black となり、容器内表面が RuO_2 で覆われる。RuNO

錯体は検出されなくなる。

高レベル廃液の煅焼～ガラス固化工程のような高温環境では、水溶液中での Ru(VIII)の生成、RuO₄の硝酸水溶液からの気相移行に加えて、固体として析出した Ru(NO)錯体の分解による Ru 酸化物 (IV, VI, VIII) の生成、生成した Ru 酸化物の反応など多くの過程を含む複雑なものである。また揮発した RuO₄はシリカゲル、アルミナ、モレキュラーシーブス、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、ポリエチレンなどに吸着し、または RuO₂として析出することも知られている。高温条件では、Ru は RuO₄ となって気相へ移行し、RuO₄ は次のような平衡反応に従って RuO₂ を生じる¹⁾。



より高温の条件では次の反応によって RuO₃ が共存する。概して温度又は O₂ 分圧が高いほど、気相中の Ru 酸化物が増加する傾向にあり、また RuO₄ と RuO₃ の相対比率は、温度が高い、又は O₂ 分圧が小さな条件で RuO₃ の比率が増加する⁵⁾。



Bell ら³¹⁾によれば 1300～1500 °C の条件では RuO₄ よりも RuO₃ の存在が支配的であり、Nikolskii ら³²⁾、Schafer ら³³⁾は 1600 °C を超える条件では RuO₃ が、それ未満では RuO₄ は支配的であるとしている。Penman ら³⁴⁾は、453～723 °C の範囲について実験を行い、この温度範囲では RuO₄ が支配的であり、Bell ら、Schafer らの結果と整合すること報告している。

Cains ら³⁵⁾は、空气中で 120 °C 以上の場合 RuO₄ は速やかに熱分解すること、また気相に NO や亜硝酸が共存する場合には、RuO₄ は極めて急速に分解することを報告している。いずれも RuO₂ を生成する。硝酸水溶液の蒸発の場合では、揮発した RuO₄ は、水分や NO が存在すると反応して凝縮液中に RuNO 錯体として含まれると考察している。

Ortins de Bettencourt ら⁸⁾は、Ru 硝酸水溶液 (SUS 成分, Na 含む) とホウケイ酸ガラスフリットを混合して小型試料皿に入れ煅焼したときの Ru 移行について調べている。予備加熱で試料の水分を除去した後、150 °C h⁻¹ で目標温度 (180～1110 °C) まで加熱し、温度を保持した (23 runs)。低温の水溶液の状態では Ru の気相移行は小さく、沸騰後 140～300 °C 付近で急激な気相移行が観察され、移行割合は約 80% に達した。さらに高温の 300～1100 °C の範囲では、追加的な気相移行は見られず最終的な移行割合に大きな変化はなかった。すなわちガラスが熔融状態となるような高温に至る前に、相当割合の Ru が気相へ移行するといえる。

Ito ら³⁶⁾は、模擬高レベル廃液をギ酸²⁶⁾を用いて脱硝濃縮 (95 °C) した時に生成した沈殿物を煅焼し、Ru, Tc の気相移行を調べている。模擬廃液の組成は LWR 28 GWd t⁻¹ 相当の FP 及び、他に Na, Fe 等を含む組成とした。実験では沈殿物を分離乾燥した後、空気又は Ar 雰囲気中で 600～1000 °C の所定温度で一定として加熱した。温度 700 °C の条件では Ru の気相移行は殆どなく、800 °C 以上の場合に移行が観察された。1000 °C で加熱時間 3 h, 空気雰囲気とした場合には、時間経過と共に Ru が気相へ移行し続け、最終的な移行割合は 4% であった。また Ar 雰囲気の場合は約 1% にとどまった (図 4.4-6)。脱硝濃縮時のギ酸濃度への依存性に関しては、[HCOOH]

/[NO₃⁻] 比が大の時、Ru の移行割合は低下する傾向となり、例えば、比が 1.5 の場合 3 %, 2.6 の場合 1 %以下であった。Tc の実験結果は後述する。

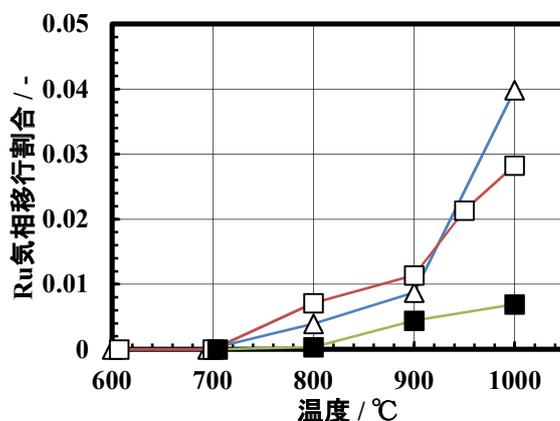


図 4. 4-6 模擬廃液脱硝時の沈殿物からの Ru 気相移行³⁶⁾ (Ito, K., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 23, 1986, 各温度一定で 3 h 加熱後の移行割合, □ : 空気雰囲気, ■ : Ar 雰囲気, △ : Ar 中で加熱した後空気中で煅焼)

Cains ら³⁵⁾ は、RuNO 溶液 (Ru 3 mol L⁻¹) を 150~1100 °C の条件で蒸発乾固する試験を行っている (3 h 加熱, 150 °C のみ 24 h 加熱)。150~700 °C の場合では Ru 揮発割合は 5~8 % であった。蒸発操作に先立って溶液濃度調整を 90 又は 120 °C で行ったが、120 °C のケースでは Ru 揮発率が低めとなる結果となった。調整時に硝酸が除去されたことが影響したとしている。

また Magnox 燃料の再処理を想定した模擬廃液の煅焼試験 (90 °C で濃度を調整) を行っている。温度 1100 °C までの範囲で行ったところ、400~600 °C の範囲で Ru 揮発割合が最も高まり 65~75 % となった。硝酸根 (NO₃⁻) の分解も同時に観測され相互に関連性があるとしている。RuO₂ の結晶生成も確認された。さらにガラス固化条件での試験では、Ru 揮発割合が 2~9 % と報告している。

Cains らの考察によれば、Ru の揮発挙動には硝酸根の分解が強く影響する。すなわち常温 25 °C 付近では RuO₄ は生成せず、昇温条件において硝酸根が分解されて RuO₄ の生成が促進される。また煅焼試験の観察から、RuO₂ 生成反応も同時に起こっているとしている。還元性物質 (NO, HNO₂) のある条件では RuO₄ は速やかに分解することを確認している。

Igarashi ら^{37, 38)} は、模擬高レベル廃液を煅焼した時の Ru, Tc, Se, Sr の気相移行について報告している。模擬廃液の組成は、硝酸 2 mol L⁻¹, 各元素は燃焼度 45 GWd t⁻¹, 4 年冷却の燃料の再処理を想定した組成とした。試験では、煅焼器 (容積 550 mL) に模擬廃液を 19 mL h⁻¹ で供給しながら温度 300~800 °C とした。オフガス経路に焼結フィルタ (0.5 μm ポア, HEPA フィルタと同等性能) を設置し、粒子状物質 (フィルタで捕集された成分) とガス状物質 (フィルタを通過した成分) とに分別して測定した。Ru の気相移行割合 (粒子状+ガス状の合計で評価) は、300~400 °C 付近が最も高く、500~700 °C では放出は抑制され、700 °C 以上で再び促進される結果となった (図 4. 4-7 (a))。気相移行した Ru は、300 °C 付近ではガス状のものが多く、温度上昇に伴ってガス状 Ru の割合が低下する傾向がみられた (図 4. 4-7 (b))。

併せて実施した、少量溶液を用いたバッチ試験³⁷⁾ (溶液 2 mL, 135~500 °C, 硝酸濃度 2, 4, 8 mol L⁻¹) においても 300 °C 付近で Ru の気相移行量が最大となり、連続試験と同様な傾向であった。なお硝酸濃度の影響は見られなかった。

Igarashi らは、粒子状 Ru の 300~400 °C での気相移行は非揮発性元素でも同様の傾向であることから活発な硝酸分解と NO_x 発生に伴うものであり、またガス状 Ru が 400 °C 以上で温度上昇とともに低下する理由は気体状 Ru が固体へ変化するためと考察している。

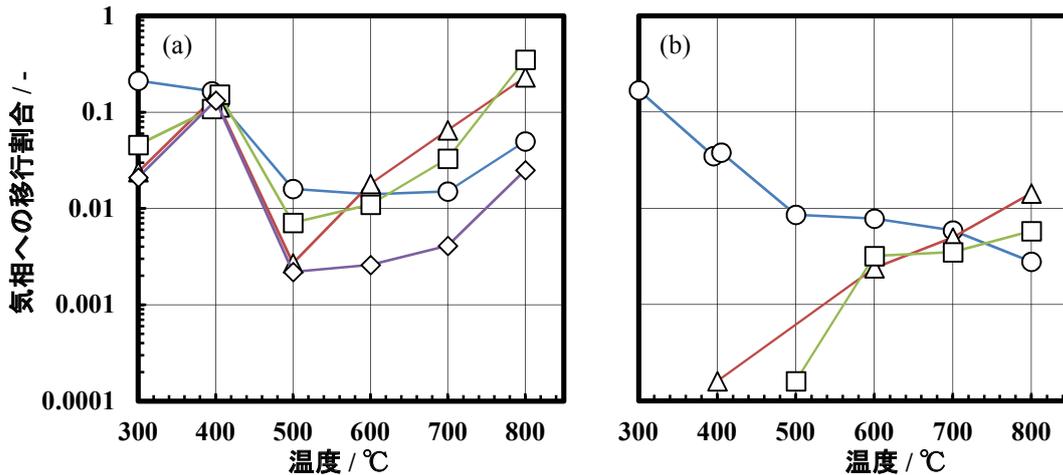


図4. 4-7 模擬高レベル廃液の連続煅焼時の各元素の気相移行割合³⁸⁾ (Igarashi, H., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 29, 1992, (a) 加熱部への供給量に対する粒子状・ガス状物質合計量の割合 (気相へ移行した割合), (b) 供給量に対するガス状物質の割合 (0.5 μm 焼結フィルタを通過した割合), ○ : Ru, △ : Tc, □ : Se, ◇ : Sr, RI トレーサ使用)

注 : 400 °C 付近はプロット位置が重ならないよう調整した。

Rimshaw ら¹¹⁾ は、実燃料溶解液及びその模擬液 (Ru-103 トレーサ使用) を用いた加熱試験を行っている (Tc については次節で紹介)。実燃料溶解液は PWR 照射済燃料 900 g を硝酸へ溶解し、TBP と接触させ大半の U を除去した後、蒸発濃縮して得たものである。元素濃度の調整では、再処理 1 tHM あたり約 380 L (100 gal) の溶液が発生すると想定した。すなわち硝酸 4.0 mol L⁻¹, Ru 0.061 mol L⁻¹, その他 U, Fe, Na, 希土類等 FP が含まれる。模擬液も同様の組成とした。これをポット型の小型機器を用いて所定温度に加熱した。

まず硝酸濃度の影響に関しては、加熱前の硝酸濃度 4 mol L⁻¹, 硝酸塩 2.2 mol L⁻¹, 350 °C の場合、実液では Ru の 35 % (平均)、模擬液では 14 % が気相へ移行した。硝酸濃度が低めの 0~1 mol L⁻¹ では実液、模擬液ともに Ru 移行は抑制された。また温度依存性については硝酸 4 mol L⁻¹ の場合では 300~400 °C が最も移行割合が高まった (表4. 4-2)。

放射線分解の効果を模擬するため模擬液へ過酸化水素 (H₂O₂, 0.1 mol L⁻¹) を添加したところ、Ru の気相移行が促進された (14.0 → 約 20 %, 初期硝酸 4 mol L⁻¹, 350 °C)。またギ酸 (HCOOH) を添加した場合 (NO₃⁻ 1 mol につき 2 又は 2.3 mol)、Ru の気相移行は 0.1 % 以下とかなり小さく抑えられた (640~910 °C)。

以上に加えて Rimshaw ら³⁹⁾ は、アメリカの高レベル廃液（アルカリ性）処理を想定した実験も行っている。

表 4. 4-2 照射済燃料溶解液及び模擬液からの Ru の気相移行割合¹¹⁾ (Rimshaw, S. J., et al., ORNL-5562, 1980, 抜粋)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	温度 / °C	Ru 気相移行割合	
		実液	模擬液
0	350	0.41 %	1.9 %
0.4	350	—	0.66 %
2	350	15.7 %	20.1 %
4	200	—	9.66 %
4	250	実液 32.3%	—
4	300	—	14.8 %
			14.0 %
4	350	39.7 %, 29.8 %	Ar sweep : 23.7 % H ₂ O ₂ 添加 : 18.7~22.2 % HCOOH 添加 : 0.16~0.61 %
4	400	—	13.4 %
4	450	21.6 %	—
4	500	—	11.6 %
4	600	2.4 %	2.4 %
8	350	—	14.7 %

金属硝酸塩濃度は 2.2 mol L⁻¹, 過酸化水素、シュウ酸、ギ酸の添加なし。

Holdoway ら⁴⁰⁾ は、温度範囲 775~1094 °C での RuO₂ の飛散挙動（Ru の再飛散挙動）について調べている。RuO_{2(s)} 20 mg を加熱した時の重量減少を測定し温度及び気相の O₂ 分圧への依存性を検討した。温度一定で加熱したところ、時間経過に対し単調に重量減少が観察され、すなわち Ru の気相移行速度はほぼ一定であった。Ru 固体の単位表面積当たり気相移行速度は O₂ 分圧の 0.5 乗に比例した。また 900 °C 以上の条件では、設定温度の上昇と共に急激に移行速度が高まった。O₂ 雰囲気の場合、775 °C で 0.6, 860 °C で 1.3, 942 °C で 6.0, 1043 °C では 17 mg cm⁻² h⁻¹ である。イギリス Atomic Energy Research Establishment (AERE) の FINGAL ガラス固化プラント⁴¹⁾ で採取した固体試料を同様に加熱したところ同程度の移行速度が得られた。RuO₂ がより高次の酸化物 RuO₃, RuO₄ へ変化し気相へ移行したとしている。また NO 雰囲気 (1000~1050 °C) では、気相移行は観察されず RuO₂ は安定であった。一方、雰囲気を H₂, Ar, N₂ とした条件では、1085 °C の場合 RuO₂ は還元され 2 時間以内で金属となった。同様に水蒸気雰囲気 (1050 °C) においても 3 時間のうちに 95 % が Ru 金属へ転換した。Holdoway らの考察では、硝酸が高温下で NO, H₂O, O₂ に分解し、生じた O₂ が RuO₂ を酸化するとしている。

Holdoway はガラス固化設備換気系への Ru 移行を抑制するために運転条件へ反映できる知見として、炉内温度を可能な範囲で低めとし、低融点のガラスを使用することで Ru 揮発を抑えること、固化される廃液に含まれる硝酸を予め加熱分解するか、あるいはスクロース（ショ糖⁴²⁾）やホルムアルデヒド²⁶⁾ を用いて分解することで、硝酸の分解による O₂ 発生を減少させ Ru の揮発を抑えること、さらに N₂ ガス、水蒸気等の不活性作用のあるガスを導入することで Ru 捕集フィ

ルタからの Ru 再飛散を抑えること等を挙げている。この他、温度条件の違いによる RuO₂ の結晶様態の変化を観察しており 400 °C 以下では黒色非晶質、600 °C 以上では青色正方晶をとることを報告している。

さらに Holdoway は気相へ移行した Ru の再沈着についても検討している。円筒型電気炉内に上流側が高温となる温度勾配を設け、Ru を含むガスを通気して炉内各部分での Ru 沈着割合を調べた。高温部 (1050 °C) で固体の RuO_{2(s)} が加熱され、気相へ移行したあと下流の低温部で再び Ru が固体として沈着した。900 °C 以上の部分では Ru 気相移行速度が十分高いため炉内沈着は僅かであり、900 °C 以下の部分では Ru が固体となって内壁面等に沈着した。ガスの組成を替えた試験の結果から、O₂ 分圧依存性による差が現れ、沈着位置が変化している。高温部のメインピークの他に、200~400 °C 付近に小さなピークがみられる点に関して、結晶様態の変化との関連を考察している (図 4. 4-8)。

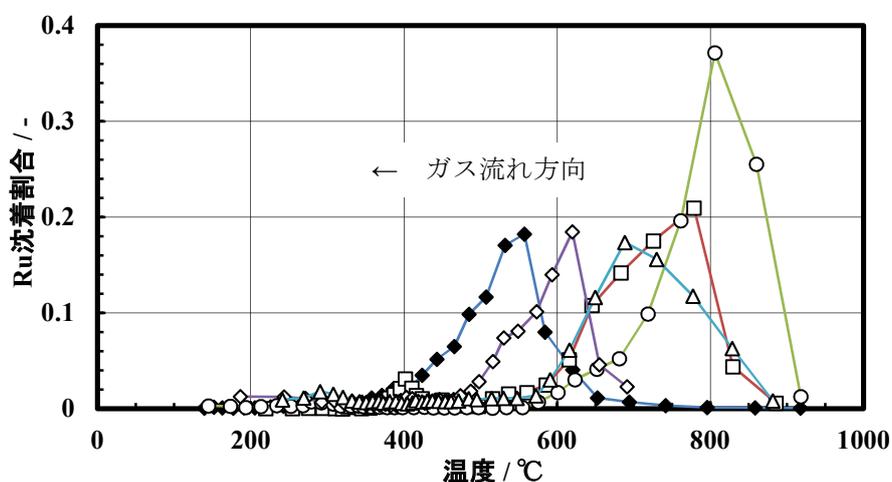


図 4. 4-8 炉内温度・酸素分圧等が Ru の再沈着に与える影響 (炉内分布)⁴⁰⁾ (Holdoway, M. J., AERE-R-6418, 1971, Copyright Nuclear Decommissioning Authority, ガス組成 ◆ : 100 %O₂, ◇ : 100 %O₂ (oxidised SUS), △ : 90 %O₂+10 %N₂, □ : 50 %O₂+50 %Ar, ○ : 10 %O₂+90 %N₂, ガス流量 1 L min⁻¹ (▲のみ 1.5 L min⁻¹))

加藤ら⁴³⁾ は放射性廃棄物の焼却炉の性能評価を目的として、高温時移行挙動に関する実験を行っている。Ru-106 溶液 (塩化物) を調整し、試料皿に滴下し自然乾燥させたのち加熱した。設定温度は 200~1200 °C で一定であり、加熱時間は 3 分又は 60 分である。温度の上昇に伴って Ru の移行割合は高まった。加熱時間の差が現れているが Sb に比べるとその影響度は小さい。移行割合は加熱後 10 分で一定値に達した後はそれ以上上昇しない。1200 °C のケースでは 3 分加熱により 100 % が気相へ移行した (図 4. 4-9)。Zn, Se 等他の核種については後述する。

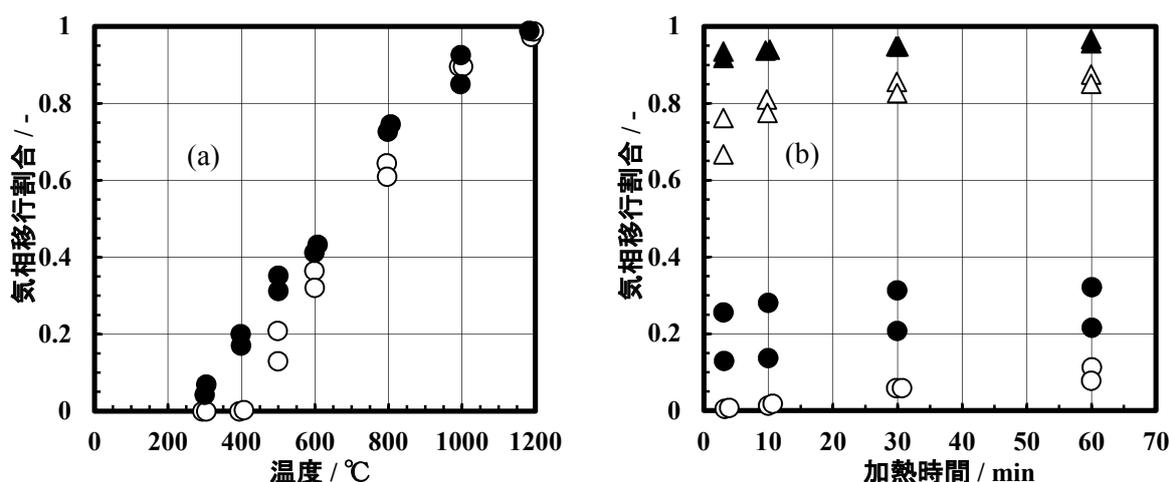


図4. 4-9 Ruの気相移行挙動⁴³⁾ (加藤 他, Radioisotopes, 37, 1988, (a) ○: 温度を固定し3分加熱, ●: 同60分加熱, 白金皿使用, (b) 加熱温度 ○: 300 °C, ●: 600 °C, △: 800 °C, ▲: 1000 °C)

Shirato ら⁴⁴⁾ は、ガラス溶融炉 (Liquid Fed Ceramic Melter, LFCM) からの Ru 移行について模擬溶液を用いた試験を行った。溶融炉内のガラス量は約 90 L、炉内気相部 (プレナム) 温度は 410 ~ 470 °C である。模擬溶液の組成は、燃焼度 28 及び 45 GWd tU の使用済燃料組成を元にしたもので、Ru 濃度は 5.7 及び 12 g L⁻¹ とした。実験の結果、Ru の気相移行割合はどのケースもおおむね 10 % 以下となった。

高橋ら⁴⁵⁾ は、ガラス溶融炉モックアップを使用し Ru, Cs, Sr, Ce, Zr の気相移行割合を得ている。溶液硝酸濃度 (5, 6, 7 mol L⁻¹)、プレナム温度 (280~880 °C)、廃液供給速度 (10~20.8 L h⁻¹) 等を変化させた 8 ケースを報告している。Ru に関しては気相移行割合は 11~21 %、移行速度は 7.4~12.5 g h⁻¹ であった。他の元素については後述する。

Jouan ら⁴⁶⁾ はフランス ATLAS (AVM より小型の煅焼・ガラス固化試験装置, 20 L h⁻¹, 10 kg h⁻¹) での模擬廃液の煅焼試験を行い、Ru, Tc の放出挙動を報告している。模擬廃液は硝酸 2 mol L⁻¹, Ru 0.1 g L⁻¹ で、模擬 FP や腐食生成物を含む。Ru の気相放出を抑制する狙いで、溶液煅焼に先立って脱硝操作を行った。脱硝せずに煅焼のみ実施した場合 (1500 L 処理)、43 % が気相へ移行した。煅焼前にギ酸脱硝を行った場合 (5186 L 処理)、1~6 % 程度以下に抑えられた。また煅焼前に溶液へシヨ糖を添加した場合 (6400 L 処理) にも、シヨ糖濃度が高いほど Ru の放出抑制効果が顕著になった。溶液中のシヨ糖が 10 g L⁻¹ の場合で Ru 気相移行割合は 25.67 % であったが、30 g L⁻¹ の場合 1.42 % であった。Tc については後述する。

シヨ糖添加による Ru 移行の抑制効果は、イギリス VTR (Vitrification Test Rig, Waste Vitrification Plant のフルスケールモックアップ) においても確認されている⁴⁷⁾。

Weisenburger ら^{48,49)} は、廃液の処理能力 20~25 L h⁻¹ の LFCM (Liquid-fed Ceramic Melter, 炉内ガラス表面積 0.36 m²) における Ru 挙動を報告している。廃液を溶融炉へ供給する前に脱硝操作すること、及び溶融炉内のガラス滞留量が多くなるよう制御することで Ru の気相移行割合が 5 % 程度以下に抑制されることを報告している。炉内温度 1200 °C とし、硝酸濃度 2.5 mol L⁻¹, 硝酸根 (nitrate) 0.9 mol L⁻¹ の溶液を溶融ガラスへ注入し約 100 時間の運転を行った。ガラス量 (ガラス

液位) 100%のケースでは、気相移行は5%未満であった。ガラス量を減らした70~90%及び50%以下のケースでは気相移行が促進される傾向となり、各々8~16%、及び17~22%であった。

Kuhn ら⁵⁰⁾は、ベルギーPAMELA ガラス固化プラントでの Ru 気相移行割合は12%と報告している。

Oma ら⁵¹⁾は、アメリカ Savannah River Plant の再処理廃液の固化を念頭に、その模擬廃液を用いたガラス固化試験を実施している。溶融炉からの Ru の気相移行割合は0.16%であった。供給した廃液の酸性度が中性付近であるために Ru の酸化が進まず、放出割合が抑えられたと考察している。

4. 4. 2 テクネチウムの気相移行

Tc は硝酸水溶液中では、酸化数(VII)の HTcO₄ の状態で存在する。



溶液から気相への Tc の移行に関して Sasahira ら¹⁴⁾は、いくつかの素反応をまとめて次の平衡式を示している。



この Tc₂O₇ の性質をまとめて以下に示す。Tc₂O₇ は金属酸化物としては融点、沸点ともに低い。これは Tc₂O₇ が分子性物質であるためで、その点で RuO₄ と共通する。Tc₂O₇ の蒸気圧の温度依存性について、測定値^{52, 53)} 及び推算式 4. 4-13~16 による計算値を図 4. 4-10 に示す。Tc₂O₇ の蒸気圧は RuO₄ と比べると2桁以上低い。

Tc₂O₇ の性質

融点 : 119.5 ± 0.1 °C^{53, 54)}

沸点 : 310.6 ± 2 °C^{52, 53)}

蒸気圧 固体 : $\log_{10} p = 18.279 - 7205 T^{-1}$ ⁵²⁾ 又は (4.4-13)

$\log_{10} p = 41.11 - 8.07 \log_{10} T - 7969 T^{-1}$ (4.4-14)
(実験値との誤差 8%)

液体 : $\log_{10} p = 8.999 - 3571 T^{-1}$ 又は (4.4-15)

$\log_{10} p = 48.38 - 12.59 \log_{10} T - 6264 T^{-1}$ ⁵²⁾ (4.4-16)
(実験値との誤差 1%)

p : 蒸気圧 / Torr, 1 Torr = 133.322 Pa,

T : 絶対温度 / K

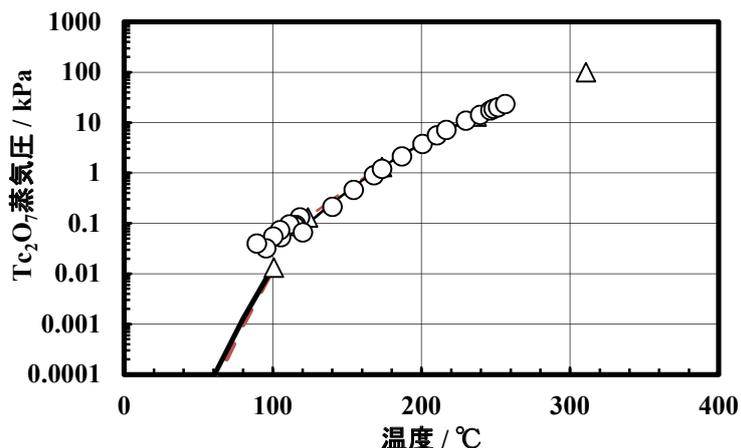


図4. 4-10 Tc₂O₇ 固体及び液体の蒸気圧^{52, 53)} (Smith, Jr., W. T., et al., J. Am. Chem. Soc., 75, 1953, Keller, C., et al., Gmelin Handbook for Inorganic Chemistry, 1983 に基づく, ○ : Smith による測定値, △ : Keller による測定値, 細破線 : 式4. 4-13, 細実線 : 式4. 4-14, 太破線 : 式4. 4-15, 太実線 : 式4. 4-16)

Sasahira ら¹⁴⁾ は、硝酸水溶液上の Tc₂O₇ の分圧を表す式として、反応機構 (式4. 4-12) 及び Henry 則に基づいて以下のように提案している。図4. 4-11 にプロットを示す。

$$p_{\text{Tc}_2\text{O}_7} = \frac{5.33 \times 10^{10} \exp \frac{-9549}{T}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} c_{\text{Tc, aq}}^2 \quad (4. 4-17)$$

$p_{\text{Tc}_2\text{O}_7}$: Tc₂O₇ の分圧 / Pa

$c_{\text{Tc, aq}}$: 水溶液中 Tc 濃度 / mol L⁻¹

T : 絶対温度 / K

$a_{\text{H}_2\text{O}}$: 水の活量 / -

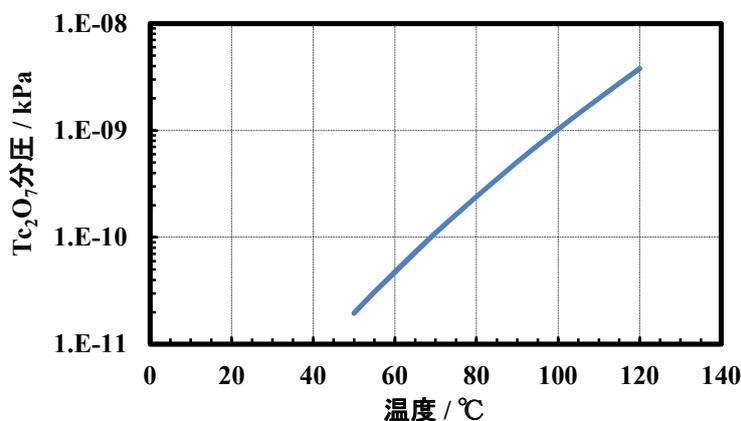


図4. 4-11 硝酸水溶液上の Tc₂O₇ 分圧¹⁴⁾ (Sasahira, A., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 31, 1994 に基づく, 水溶液中 Tc₂O₇ 濃度 : 10⁻³ mol L⁻¹, 水の活量 : 仮に 0.4 とした場合)

煨焼～ガラス固化工程において溶液が加熱され水相が存在しなくなる条件では、 Tc_2O_7 は直接気化すると考えられる。 Tc_2O_7 についても、 RuO_4 の場合と同様、加熱により分解して黒色の TcO_2 になることが知られている⁵⁵⁾。 TcO_2 の揮発性は低く、また 1100 °C まで昇温しても分解しない^{53,56)}。

Igarashi ら³⁸⁾による模擬高レベル廃液の連続煨焼試験（連続供給）では、前記の Ru に加えて Tc の移行データを得ている。Ru とは異なり、粒子状物質、ガス状物質共に高温のケースで気相への移行が増加する傾向にある（図 4. 4-7）。

Rimshaw ら¹¹⁾は Ru に加えて、実液及び模擬廃液からの Tc の気相移行について実験を行っている。実液の場合、250～600 °C の条件で気相移行は 5%以下で Ru に比較して小さな値となった。また 350 °C 付近で最も高い割合となった。模擬液（Tc-95 トレーサ）による試験でも気相移行は概して同程度となった（表 4. 4-3）。

表 4. 4-3 照射済燃料溶解液及び模擬液からの Tc の気相移行割合¹¹⁾ (Rimshaw, S. J., et al., ORNL-5562, 1980, 抜粋)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	温度 / °C	Tc 気相移行割合	
		実液	模擬液
0	350	1.4 %	—
2	350	1.04 %	—
4	250	1.1 %	—
4	350	<4.4 %, 4.9 %	0.06 %
4	450	0.6 %	—
4	600	<0.02 %	—
8	350	—	0.2 %, 0.48 %

金属硝酸塩濃度は 2.2 mol L⁻¹、過酸化水素、シュウ酸、ギ酸の添加なし。

Ito ら³⁶⁾による模擬高レベル廃液脱硝濃縮時の沈殿物の煨焼実験では、Tc の気相移行は Ru よりも活発で 800 °C 以上で急速に盛んになり、900 °C で約 80%、1000 °C でほぼ 100%であった。空気雰囲気では 1000 °C とした実験では 15 分経過後に 80%、2 時間後に 100%が気相へ移行した。Ar 雰囲気では 1000 °C の場合も概して傾向は同様であり、2 時間で 80%が移行した（図 4. 4-12）。また脱硝沈殿時に用いるギ酸の添加濃度依存性に関しては Ru と同様に、 $[HCOOH] / [NO_3^-]$ 比が大の条件で Tc 移行割合は低下する傾向を示した。Ar 雰囲気では、比 1.5 以上のケースでは移行割合は大幅に低下した。

Lammertz ら^{46,57)}は、模擬溶液とガラスフリットを混合し 700 °C まで加熱し、Tc の放出を確認している（小規模加熱試験）。250～450 °C の条件では混合物の重量減少は確認されたが Tc の気相移行は確認されなかった。525 °C 以上で移行が確認され 600～700 °C で促進された。675 °C では移行割合は 10.0%であった。また実験装置の低温部分では黒色（shiny black）の沈着物が観察された。さらにガラス固化運転温度での加熱試験として、供給速度 10～20 g h⁻¹ の試験（1150 又は 1210 °C）及び 1 kg h⁻¹ の例（1150 °C）を示している。供給速度は water free simulate の重量で設定している。前者では約 40～60%、後者では 60%の Tc が気相へ移行した。後者はドイツ FIPS 試験装置（10 kg-glass h⁻¹）⁵⁸⁾での結果である。

Jouan ら^{46,57)}によるフランス ATLAS での模擬廃液煨焼試験（16 L h⁻¹, 1379 L）では、煨焼時に

溶液にショ糖 30 g L⁻¹ を添加する条件では Tc は 8 % であり、Ru のようなショ糖による放出抑制効果は見られなかったと報告している。

Kuhn ら⁵⁰⁾ はベルギー-PAMELA ガラス固化プラントでの Tc 気相移行割合は 45 % と報告している。

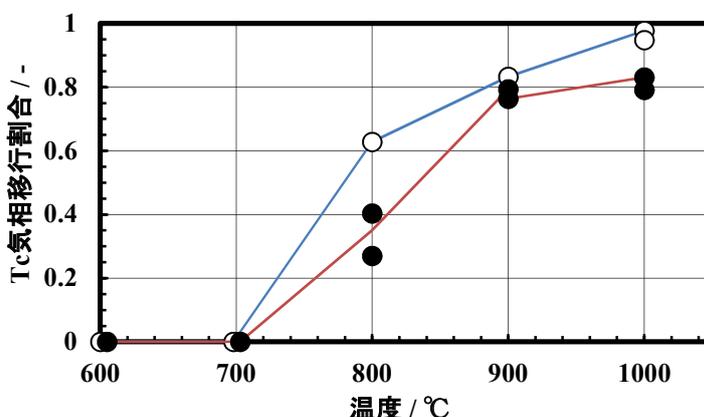


図 4. 4 - 1 2 模擬廃液脱硝時の沈殿物からの Tc 気相移行³⁶⁾ (Ito, K., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 23, 1986, 各温度で 2 h 加熱, ○ : 空気雰囲気, ● : Ar 雰囲気)

4. 4. 3 セシウムの気相移行

Cs は Tc と異なり、硝酸水溶液からの揮発性は低い。Cs が揮発するのは、煅焼～ガラス固化などの高温工程であると考えられる^{16, 35)}。Cs の単体及び化合物についていくつかの性質を表 4. 4 - 4 にまとめた。Cs は金属単体、水酸化物、酸化物の形で揮発すると考えられている¹⁾。

表 4. 4 - 4 セシウム化合物の性質

		融点	沸点	その他
セシウム (単体)	Cs	28.45 °C ⁵⁹⁾	668.4 °C ⁵⁹⁾	
酸化セシウム	Cs ₂ O	約 490 °C (N ₂ 雰囲気) 400 °C で分解 ⁶⁰⁾	—	350~400 °C で、過酸化物と金属に分解を始める ⁶¹⁾
過酸化セシウム	Cs ₂ O ₂	594 °C, 650 °C で O ₂ 発生 ⁶⁰⁾	—	
三酸化二セシウム	Cs ₂ O ₃	400 °C ⁶⁰⁾	—	
超酸化セシウム	CsO ₂	432 °C ⁶⁰⁾	—	
水酸化セシウム	CsOH	273.2 °C ⁶⁰⁾	—	
硝酸セシウム	CsNO ₃	414 °C ⁶⁰⁾	分解	加熱によりに分解し亜硝酸セシウムを生成 ⁶²⁾

Cs の気相移行に関する知見は、Ru, Tc に関する前記の実験によって併せて得られている場合が多い。実験条件等については前節も参照頂きたい。

Fujii ら²⁹⁾による Cs-137 硝酸溶液加熱試験 (90~113 °C) では、Cs の気相移行に硝酸濃度依存性がみられ、硝酸濃度が高いケースで揮発割合が高まる傾向がみられたが、移行割合はきわめて小さい結果となった。凝縮液と濃縮液の濃度比は、溶液の硝酸濃度 4.7 mol L⁻¹, 90 °C の場合で 5×10^{-6} , 11.4 mol L⁻¹, 90 °C の場合 4.8×10^{-5} と報告されている。

Philippe ら²⁴⁾による実廃液を加熱した試験 (硝酸 1.8 mol L⁻¹, 160 °C) でも、Ru 等に加えて Cs についても報告がされている。Cs の気相移行割合は $1.45 \times 10^{-3} \%$ であった (内訳 凝縮液中 : $1.12 \times 10^{-3} \%$, アルカリトラップ中 : $7 \times 10^{-5} \%$, 装置洗浄液中 : $2.6 \times 10^{-4} \%$)。

Amano ら²⁸⁾による模擬廃液の加熱試験 (硝酸 2.24 mol L⁻¹, 300 °C) では、Cs についても Ru と同様の傾向が観察され最終的に Cs の移行割合は約 $10^{-3} \sim 10^{-4} \%$ であった。

高橋ら⁴⁵⁾のガラス熔融炉モックアップ試験 (硝酸 5~7 mol L⁻¹, プレナム温度 280~880 °C) では、Cs の移行割合は 0.44~2.7 %、移行速度は 0.27~1.4 g h⁻¹ と報告されている。

廃棄物焼却炉を想定した加藤らの実験⁴³⁾では、Ru-106 と同様の方法で Cs-134 (塩化物) を用いた実験を行っている。200 °C 以上で気相移行がみられ、1000 °C では 3 分加熱で約 100% が移行した (図 4. 4-13)。経時変化は Ru (図 4. 4-9) と同様の傾向である。白金皿に替えてセラミック皿を用いた場合、気相移行は大きく抑制される結果となった。加藤らは Cs がセラミックに固定され揮発が抑制されると考察している。

Hohlein ら⁶³⁾は、ベルギーEurochemic 再処理施設の実廃液を PAMELA 施設でガラス固化した実績について報告している。実廃液 22.7 m³ を熔融炉へ供給し (22 L h⁻¹)、ガラス固化体 199 本を製造した。このときの Cs の気相移行割合は、約 3.7% と報告している。

Delaunay ら⁶⁴⁾は水冷式熔融炉 (Cold Crucible Induction Melter, CCIM) での Cs 挙動について報告している。炉内ガラス温度 1250 °C とし、模擬廃液をスラリー状として 45.4 L h⁻¹, 17.9 gCs h⁻¹ で供給した試験 (約 50 時間) では、オフガスへの Cs 移行割合が約 13% であった。その約半分がスクラバで捕集され再び熔融炉内へ還流された。

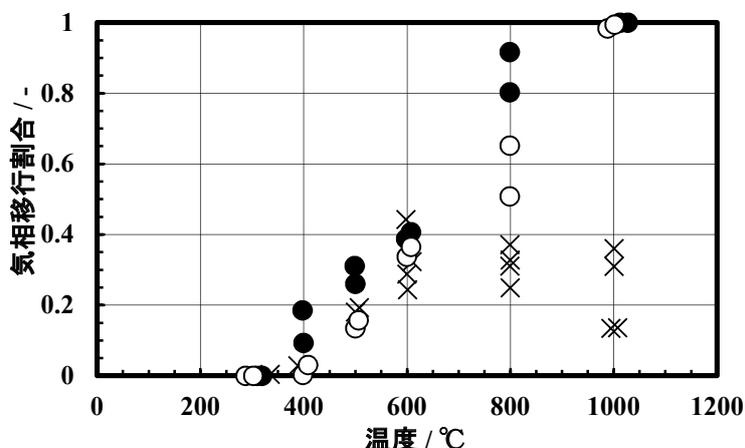


図 4. 4-13 Cs の気相移行挙動⁴³⁾ (加藤 他, Radioisotopes, 37, 1988, ○ : 温度を固定し 3 分加熱, 白金皿, ● : 同 60 分加熱, 白金皿, × : 同 60 分加熱, セラミック皿)

4. 4. 4 テクネチウム - セシウム化合物の気相移行

テクネチウムとセシウムが共存する系では、加熱時に両元素が化合物を生成して気相へ移行することが指摘されている。Cains ら³⁵⁾はCsのみ(Tcなし)、Tcのみ(Csなし)及びCs, Tc共存系での溶液の煅焼試験を行っている。煅焼条件(600 °C)でTcなしの場合、Csの気相移行は0.38%であった。CsとTcが共存する場合、同じ温度ではCsの移行は0.7~18.7%かつTcは0.9~40.3%と報告している。CsとTcの気相移行量(物質質量)はほぼ比例(比例定数1.13)であることから、CsTcO₄のようなCsとTcの1:1化合物の生成と移行の可能性を考察している。一方、ガラス固化条件(1050 °C)での実験では、Cs, Tc共存の場合、比例定数は1~2の間に分布した。より多様な化合物の生成が考えられるとしている。

Baumgartner ら⁶⁵⁾は、模擬廃液を200 °Cから1100 °Cまで、100 °Cずつステップ状に昇温する試験を行った。1ステップを24 h保持した。Se, Rb, Tc, Te, Csの放出が検出されたが、そのうちRu, Tc, Csの3元素は単位時間あたり放出割合 / % h⁻¹が温度の変化に対応したものとなり、ステップが同期した値となった。捕集したエアロゾルはX線分析等によりCsとTcの化合物であることを確認している。

Taylor ら⁶⁶⁾は、イギリス Sellafield の Waste Vitrification Plant (WVP) のオフガス系で固体状CsTcO₄の蓄積が観察されたことから、VTRにおいて模擬物質(CsReO₄)を用いて実験検討を行っている。煅焼炉とガラス熔融炉の運転条件(Re供給量、炉内温度、ショ糖添加量等)を変化させたときのReの気相移行の関係を報告している。ただし移行割合の定量値は報告されていない。

4. 4. 5 他の元素の気相移行挙動

Ito ら⁶⁷⁾は、常圧沸騰時のPd, Mo, Te, Sbの気相移行について調べている(実験概要は前節参照)。金属濃度100 mg L⁻¹, 1 Lの硝酸溶液を17 cm³ h⁻¹で蒸発器に供給した。硝酸濃度は0.01~0.5 mol L⁻¹と変化させたが、移行割合には大きく影響せず、Pd移行割合は0.01%以下、Mo, Te, Sbは約0.001%程度であった。

Fujii ら²⁹⁾によるTe-121を用いた加熱試験(90~113 °C)では、Teの気相移行に硝酸濃度依存性がみられた。移行割合はきわめて小さい。

加藤ら⁴³⁾は、Ru, Csの他にも様々な放射性核種(Mn-54, Co-57, Co-60, Fe-59, Zr-95, Se-75, Sb-124, Zn-65, 主に塩化物)について知見を得ている。温度1200 °C以下ではMn, Co, Fr, Zrは気相へ移行しないことが確認された。Znは加熱時間依存性は小さく、1200 °C, 60分加熱のケースで約20%が移行した。Seは加熱時間依存性は小さく、800 °C以上の条件でほぼ100%が移行した。Sbは加熱時間依存性が比較的大きく、1200 °Cでは3分加熱で約50%、60分加熱で約90%が移行した。加藤らは塩化物以外の化学形、硝酸塩や硫酸塩についても実験を行い比較している。また加藤ら⁶⁸⁾は、併せて高温オフガス系での核種移行・捕集挙動についても報告している。

高橋ら⁴⁵⁾によるガラス熔融炉モックアップ試験では、Srの移行割合は0.029~0.18%、移行速度は0.005~0.059 g h⁻¹であった。他にCe移行割合は 9×10^{-3} ~0.17%、Zr移行割合は0.021~0.29%であった。

Oma ら⁵¹⁾の模擬廃液を用いたガラス固化試験では、各元素の放出割合はSbが0.11%、Teが0.44%と報告している。

Baumgartner ら⁶⁵⁾ は、ガラス固化条件 (1100 °C) での各元素の気相移行割合を報告しており、Se が 55 %, Te が 2.5%, Mo が 0.1~0.2 % である。

4. 4. 6 常温での気相移行挙動

武藤ら⁶⁹⁾ は、放射性核種 (H-3, C-14, Na-22, P-32, S-35, Cr-51, Ga-67, Se-75, Tc-99m, I-125, I-131, Pm-147) を含む水溶液を常温で攪拌する実験を行い、気相への移行割合について知見を得ている。これは放射性核種の平常時の取扱操作、例えば分析作業等を想定したものである。化学形が飛散率の違いに与える影響についても考察している。溶媒はエタノール、水酸化ナトリウム、硝酸溶液等であり、温度 12~29 °C, 攪拌時間 1 h とした。例えば Tc (Na^{99m}TcO₄, NaCl 溶液) の場合、1 時間当たり移行割合は $2.6 \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}$ (8 runs 平均値), I-131 (Na¹³¹I, 0.1 mol L⁻¹ NaOH 溶液) の場合、 $3.6 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ (26 runs 平均値) であった。高田ら⁷⁰⁾ は、この実験結果に基づいて放射性物質取扱に関する安全評価手法を提案している。

(4. 4 節の参考文献)

- 1) IAEA, Control of Semivolatile Radionuclides in Gaseous Effluents at Nuclear Facilities, IAEA Technical Reports Series No.220, STI-DOC-10-220, 1982.
- 2) 松田孝司, 大森栄一, PUREX システム工学の最前線 - ルテニウム, テクネチウム及びネプツニウムの化学と工学, 日本原子力学会, 2004, 1.2 再処理工程の設計及び現状, pp. 1 - 24.
- 3) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 9 Acid Recovery and Gaseous Fission Product Waste Handling Technology, pp. 9-1 - 9-41.
- 4) Nikol'skii, A. B., Existence of Two Modifications of Ruthenium Tetroxide, Russ. J. Inorg. Chem. (Translated from Zh. Neorg. Khimi.), 8, 1963, pp. 668 - 669.
- 5) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Ruthenium, System Number 63, Verlag Chemie, 1970, 3.2 Ruthenium und Sauerstoff, pp. 232 - 260.
- 6) Nikol'skii, A. B., Saturated Vapour Pressure of Ruthenium Tetroxide, Russ. J. Inorg. Chem. (Translated from Zh. Neorg. Khimi.), 8, 1963, pp. 541 - 543.
- 7) 渡利一夫, 今井靖子, 西村義一, 甲田善生, 揮発性ルテニウム - 分析化学, 保健物理における問題点, 日本原子力学会誌, 28, 1986, pp. 493 - 500.
- 8) Ortins de Bettencourt, A., Jouan, A., Volatilite du Ruthenium au Cours des Operations de Vitirification des Produits de Fission, CEA-R-3663 (1) and (2), 1969; Volatility of Ruthenium during Fission Product Vitirification Operations, INEL-TR-4, 1969 (English Trans. of Part I); Ruthenium Volatility during Vitirification Fission Products, AEC-TR-7575, 1969 (English Trans. of Part II).
- 9) Nikol'skii, A. B., Refining the Value for the Heat of Sublimation of Ruthenium (VIII) Oxide, Russ. J. Inorg. Chem. (Translated from Zh. Neorg. Khimi.), 10, 1965, pp. 152 - 153.
- 10) Courtois, C., Ruthenium Oxides and Trapping of Volatile Ruthenium Compounds, ORNL-TR-2922 (Translated from CEA-BIB-213, 1974).

- 11) Rimshaw, S. J., Case, F. N., Tompkins, J. A., Volatility of Ruthenium-106, Technetium-99, and Iodine-129, and the Evolution of Nitrogen Oxide Compounds during the Calcination of High-Level, Radioactive Nitric Acid Waste, ORNL-5562, 1980.
- 12) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 II, 丸善, 1993, 8 相平衡, pp. II-104 - II-194.
- 13) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 6 Solvent Extraction Technology, pp. 6-1 - 6-208.
- 14) Sasahira, A., Hoshikawa, T., Kamoshida, M., Kawamura, F., Application of "Hydration Model" to Evaluate Gas Phase Transfer of Ruthenium and Technetium from Reprocessing Solutions, J. Nucl. Sci. Technol., 31, 1994, pp. 1222 - 1229.
- 15) May, C. E., Newby, B. J., Rohde, K. L., Withers, B. D., Fission Product Ruthenium Volatility in a High Temperature Process, IDO-14439, 1958.
- 16) Sasahira, A., Hoshikawa, T., Kamoshida, M., Kawamura, F., Transfer of Ruthenium from a Simulated Reprocessing Solution to Gas Phase during a Continuous Distillation, J. Nucl. Sci. Technol., 33, 1996, pp. 753 - 757.
- 17) Sasahira, A., Kawamura, F., Formation Rate and Gas-Liquid Equilibrium of RuO₄, J. Nucl. Sci. Technol., 25, 1988, pp. 472 - 478.
- 18) Sasahira, A., Kawamura, F., Formation Rate of Ruthenium Tetroxide during Nitric Acid Distillation, J. Nucl. Sci. Technol., 25, 1988, pp. 603 - 606.
- 19) 吉田一雄, 阿部仁, 山根祐一, 田代信介, 村松健, 核燃料施設の確率論的安全評価に関する調査 (II), JAEA-Research 2007-002, 2007.
- 20) 宮田敬士, 武部和巳, 玉内義一, 中野正直, 林芳昭, 関根啓二, 松岡伸吾 他, 六ヶ所再処理工場の確率論的安全評価, (II) 高レベル濃縮廃液沸とう事故の発生頻度評価 (内的事象), 日本原子力学会和文論文誌, 7, 2008, pp. 85 - 98.
- 21) Wilson, A. S., Ruthenium Volatilization in the Distillation of Nitric Acid, J. Chem. Eng. Data, 5, 1960, pp. 521 - 524.
- 22) Wilson, A. S., Ruthenium Behavior in Nitric Acid Distillation, HW-45620, 1956.
- 23) Sato, T., Volatilization Behaviour of Ruthenium from Boiling Nitric Acid, J. Radioanal. Nucl. Chem., 129, 1989, pp. 77 - 84.
- 24) Philippe, M., Mercier, J. P., Gue, J. P., Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks, Proc. of the 21st DOE/NRC Nucl. Air. Clean. Conf., San Diego, 1990, NUREG/CP-0116, Vol. 1, 1991, pp. 831 - 843.
- 25) Mercier, J. P., Gue, J. P., Bonneval, F., Martineau, D., Philippe, M., An Example of R & D on Safety Assessment : Study of a Prolonged Loss of Cooling of HALW (Beyond Design Accident), Proc. OECD/NEA/CSNI Specialist Meet. on Safety and Risk Assessment in Fuel Cycle Facilities, 1991, Tokyo, CEA-CONF-10994, 1991.
- 26) Healy, T. V., The Reaction of Nitric Acid with Formaldehyde and with Formic Acid and its Application to the Removal of Nitric Acid from Mixtures, J. Appl. Chem., 8, 1958, pp. 553 - 561.
- 27) 吉田一雄, 再処理廃液の沸騰実験の分析, JAEA-Research 2011-020, 2011.

- 28) Amano, Y., Tashiro, S., Uchiyama, G., Abe, H., Yamane, Y., Yoshida, K., Kodama, T., Study on Release and Transport of Aerial Radioactive Materials in Reprocessing Plant, Proc. Int. Nucl. Fuel Cycle Conf., Nuclear Energy at a Crossroads (GLOBAL 2013), Salt Lake City, 2013, pp. 1411 - 1417.
- 29) Fujii, T., Obata, K., Kubota, T., Kamiya, M., Yamana, H., Volatility of Tellurium and Various Fission Products in Heated Nitric Acid Solutions, J. Radioanal. Nucl. Chem., 262, 2004, pp. 551 - 554.
- 30) Blasius, E., Muller, K., Ruthenium Nitrosyl Complexes in Radioactive Waste Solutions of Reprocessing Plants, III. Behaviour of Ruthenium Nitrosyl Complexes during Storage, Concentration and Calcination, Radiochimica Acta, 37, 1984, pp. 217 - 222.
- 31) Bell, W. E., Tagami, M., High-temperature Chemistry of the Ruthenium - Oxygen System, J. Phys. Chem., 67, 1963, pp. 2432 - 2436.
- 32) Nikol'skii, A. B., Ryabov, A. N., The Thermodynamic Properties and Stability of Ruthenium and Osmium Oxides, Russ. J. Inorg. Chem. (Translated from Zh. Neorg. Khimi.), 10, 1965, pp. 1 - 5.
- 33) Schafer, H., Tebben, A., Gerhardt, W., Gleichgewichte mit $\text{Ru}_{(l)}$, $\text{RuO}_{2(l)}$, $\text{RuO}_{3(g)}$ und $\text{RuO}_{4(g)}$, Z. Anorg. Allegem. Chem., 321, 1963, pp. 41 - 55.
- 34) Penman, B. D., Hammer, R. R., The Ruthenium Dioxide - Oxygen - Ruthenium Tetroxide Equilibrium, IN-1013, 1968.
- 35) Cains, P. W., Yewer, K. C., Warnig, S., Volatilization of Ruthenium, Caesium and Technetium from Nitrate Systems in Nuclear Fuel Processing and Waste Solidification, Radiochimica Acta, 56, 1992, pp. 99 - 104.
- 36) Ito, K., Kanno, T., Effect of Denitration with Formic Acid on Precipitation and Volatilization of Ruthenium and Technetium, J. Nucl. Sci. Technol., 23, 1986, pp. 37 - 43.
- 37) Igarashi, H., Kato, K., Takahashi, T., Volatilization Behavior of Semivolatile Elements in Vitrification of High-Level Liquid Waste - Research Report on Solidification of High-Level Liquid Waste, PNC TN8410 91-274, 1991.
- 38) Igarashi, H., Kato, K., Takahashi, T., Effect of Temperature on the Entrainment of Ruthenium, Technetium and Selenium in Continuous Calcination of Simulated High-Level Liquid Waste, J. Nucl. Sci. Technol., 29, 1992, pp. 576 - 581.
- 39) Rimshaw, S. J., Case, F. N., Volatilities of Ruthenium, Iodine, and Technetium on Calcining Fission Product Nitrate Wastes, Proc. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., San Diego, Oct. 1980), CONF-801038, 1980. pp. 838 - 866.
- 40) Holdoway, M. J., The Volatilisation and Deposition of Ruthenium Dioxide in Relation to the FINGAL Process, AERE-R-6418, 1971.
- 41) Grover, J. R., Hardwick, W. H., Gayler, R., Delve, M. H., The FINGAL Process, CONF- 660208, Proc. of the Sympo. on the Solidification and Long-term Storage of Highly Radioactive Wastes, Richland, 1966, pp. 427 - 446.
- 42) Bray, L. A., Denitration of Purex Wastes with Sugar, HW-76973 Rev., 1963.

- 43) 加藤清, 森下悟, 手嶋孝弥, 刈田陽一, 高温雰囲気中における放射性核種の揮発率の測定, *Radioisotopes*, 37, 1988, pp. 495 - 501.
- 44) Shirato, K., Kitamura, M., Asano, H., Sakai, A., Ruthenium Release Rate from the Pilot Scale Melter, *Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '91)*, Sendai, 1991, pp. 781 - 785.
- 45) 高橋武士, 間野正, 大鷹秀生, ガラス固化モックアップ試験によるスクラバ及びデミスタの性能試験, PNC TN1410 91-033, 1991.
- 46) Jouan, A., Moncouyoux, J. P., Halazovich, S., Reduction of Ru and Tc Volatility during Vitrification of HLLW by Denitration, CEA-CONF-8362, 1985.
- 47) Bradshaw, K., Gribble, N. R., Hughes, D. O., Riley, A. D., UK Full-Scale Non-Active Vitrification Development and Implementation of Research Findings onto the Waste Vitrification Plant, *Proc. of Waste Management '07*, Tucson, 2007.
- 48) Weisenburger, S., Grunewald, W., Koschorke, H., Vitrification of High-level Radioactive Waste in a Continuous Liquid-fed Ceramic Melter, *Ceramics in Nuclear Waste Management (Proc. of an Int. Sympo., Cincinnati, 1979)*, CONF-790420, 1979, pp. 86 - 92.
- 49) Weisenburger, S., Weiss, K., Ruthenium Volatility Behaviour during HLLW-Vitrification in a Liquid-fed Ceramic Waste Melter, *Scientific Basis for Nucl. Waste Manag.*, 2, (Proc. Int. Sympo. on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management, Boston, 1979), 1980, pp. 901 - 910.
- 50) Kuhn, K. D., Furrer, J., Lang, E., Weinlander, W., Wiese, H., New Findings in Designing an Offgas System for the Wackersdorf Reprocessing Plant, *Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '87)*, Paris, 1987, pp. 823 - 829.
- 51) Oma, K. H., Nelson, T. A., Behavior of Selected Containments in Liquid-fed Ceramic Melter Waste-Vitrification Off Gas, *Proc. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf.*, San Diego, CONF-801038, 1980, pp. 911 - 928.
- 52) Smith, Jr., W. T., Cobble, J. W., Boyd, G. E., Thermodynamic Properties of Technetium and Rhenium Compounds. I. Vapor Pressures of Technetium Heptoxide, Pertechnic Acid and Aqueous Solutions of Pertechnic Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1953, pp. 5773 - 5776.
- 53) Keller, C., De Alleluia, I. B., *Gmelin Handbook for Inorganic Chemistry*, 8th Edition, Technetium, Supplement Volume 2, Metal, Alloy, Compounds, Chemistry in Solution, System Number 69, Springer-Verlag, 1983, 12.2 Technetium and Oxygen, pp. 43 - 77.
- 54) Boyd, G. E., Cobble, J. W., Nelson, C. M., Smith, Jr., W. T., Chemistry of Technetium. I. Preparation of Technetium Heptoxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1952, pp. 556 - 557.
- 55) Heslop, R. B., Jones, K. (齋藤喜彦 訳), 無機化学 下, 東京化学同人, 1978, 35 マンガン, テクネチウム, レニウム (第 VII A 族), pp. 768 - 785.
- 56) Nelson, C. M., Boyd, G. E., Smith, Jr., W. T., Magnetochemistry of Technetium and Rhenium, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1954, pp. 348 - 352.
- 57) Lammertz, H., Merz, E., Halaszovich, St., Technetium Volatilization during HLLW Vitrification, *Scientific Basis of Nuclear Waste Management (Proc., Boston, 1984)*, 1985, pp. 823 - 829.

- 58) Clelland, D. W., Corbet, A. D. W., Bonniaud, R., Detilleux, E., Krause, H., A Review of European High-level-waste Solidification Technology, Proc. Int. Sympo. on the Management of Wastes from the LWR Fuel Cycle, Denver, CONF-76-0701, 1976, pp. 137 - 165.
- 59) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 I, 丸善, 1993, 2 元素と単体の性質, pp. I-25 - I-52.
- 60) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 I, 丸善, 1993, 3 化合物の性質, pp. I-55 - I-531.
- 61) 化学大辞典編集委員会 編, 化学大辞典 縮刷版, 第 3 巻, 共立出版, 1963, p. 915.
- 62) 化学大辞典編集委員会 編, 化学大辞典 縮刷版, 第 4 巻, 共立出版, 1963, p. 781.
- 63) Hohlein, G., Tittman, E., Weisenburger, S., Wiese, H., Vitrification of High Level Radioactive Waste, Proc. Waste Management '86, 1986, pp. 413 - 420.
- 64) Delaunay, M., Ledoux, J. L., Dussossoy, P., Boussier, P., et al., Demonstration of the Vitrification of Savannah River Site HLW Sludge Simulants at CEA Marcoule's Industrial-scale Cold Crucible Induction Melter, Proc. GLOBAL 2009 - The Nuclear Fuel Cycle : Sustainable Options & Industrial Perspectives, Paris, 2009, pp. 384 - 391, Paper 9369.
- 65) Baumgartner, F., Krebs, K., Merte, B., Zur Emission von Spaltprodukten und Transuranen aus hochradioaktivem Abfall zwischen 200 und 1100 °C, Kerntechnik, 51, 1987, pp. 151 - 156.
- 66) Taylor, T. A., Short, R. J., Gribble, N. R., Roe, J. I., Steele, C. J., Rhenium Volatilisation as Caesium Perrhenate from Simulated Vitrified High Level Waste from a Melter Crucible, Proc. Int. Nucl. Fuel Cycle Conf., Nuclear Energy at a Crossroads (GLOBAL 2013), Salt Lake City, 2013, pp. 450 - 452.
- 67) Ito, K., Kamiya, M., Takada, T., Evaporation of Pd, Mo, Te, and Sb from Nitric Acid and Sodium Nitrate Solutions at Atmospheric Pressure, Proc. Waste Management '03, Tucson, 2003.
- 68) 加藤清, 森下悟, 手寫孝弥, 刈田陽一, 放射性固体廃棄物焼却処理設備の排ガス処理系における除染性能, 日本原子力学会誌, 30, 1988, pp. 531 - 538.
- 69) 武藤利雄, 高田茂, 伊藤伸彦, 北原明治 他, 放射性物質の飛散の測定—溶液の一般的操作における飛散率の核種間相互比較, Radioisotopes, 31, 1982, pp. 641 - 647.
- 70) 高田茂, 武藤利雄, 伊藤伸彦, 北原明治 他, 放射性物質の種々の取扱条件での飛散率の概算法, Radioisotopes, 32, 1983, pp. 260 - 269.

4. 5 NO_x

窒素の酸化物としては、窒素の取り得る形式酸化数 (I~V) に応じて N₂O, NO, N₂O₃, NO₂ (N₂O₄), N₂O₅ が知られており、これらの化学種のいくつかは様々な反応により同時に存在し得る。そのため、しばしば化学種を特定しないで NO_x と呼ぶ。N₂O~N₂O₅ のいくつかの基本的性質をまとめて表 4. 5-1 に示す。表中に示した沸点の値から、常圧、常温付近で N₂O, NO, N₂O₃ が気体、NO₂ は液体 (N₂O₄) または気体、N₂O₅ は固体であることがわかる。本節では再処理プロセスに関係が深い化学種として特に NO, NO₂ を扱う。

表 4. 5-1 NO_x の性質¹⁾ (日本化学会 編, 化学便覧 改訂 4 版 基礎編 I, 1993 に基づく)

分子式	分子量	融点	沸点	色	
N ₂ O	44.0	-90.8°C	-88.5°C	無色	
NO	30.0	-163.6°C	-151.8°C	気体	無色
				固体、液体	青色
N ₂ O ₃	76.0	-102°C	3.5°C	気体	赤褐色
				固体、液体	青色
NO ₂ (液体では N ₂ O ₄)	46.0 (92.0)	-9.3°C	21.3°C	気体	赤褐色
				液体	黄色
				固体	無色
N ₂ O ₅	108.0	30°C	分解 45~50°C	無色	

4. 5. 1 NO_x の化学反応

NO_x は硝酸の製造をはじめとする重要な化学工業の原料の一つであり、それらの反応について多くの研究が行われてきた。オフガス中 NO_x の各化学種の組成比、NO_x の水又はアルカリ水溶液への吸収のシミュレーション計算も行われている。NO_x の化学反応のうち、代表的な気相反応、気液相間反応を以下にまとめて列記する。各記号は次の通り。

p_A : 化学種 A の分圧 / atm or Pa, T : 絶対温度 / K,
 $c_{A,g}$: 化学種 A の気相中濃度 / mol m⁻³

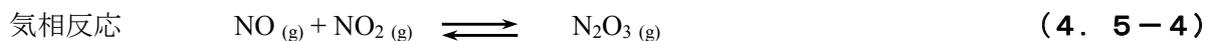


$$K_{1p,g} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{p_{\text{NO}_2}^2} \quad (\text{平衡定数})$$

$$\log_{10} (K_{1p,g} / \text{atm}^{-1}) = 2993 / T - 9.226 \quad ^2)$$

$$\log_{10} (K_{1p,g} / (\text{kPa})^{-1}) = 2993 / T - 11.232 \quad ^2) \quad (4. 5-2)$$

$$\text{あるいは } K_{1p,g} / \text{atm}^{-1} = 1.0 \times 10^{-9} \exp(6780 / T) \quad ^3) \quad (4. 5-3)$$



$$K_{2p,g} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_3}}{p_{\text{NO}} p_{\text{NO}_2}}$$

$$\log_{10} (K_{2p,g} / \text{atm}^{-1}) = 2072 / T - 7.234 \quad 2)$$

$$\log_{10} (K_{2p,g} / (\text{kPa})^{-1}) = 2072 / T - 9.240 \quad 2) \quad (4.5-5)$$

$$\text{あるいは } K_{2p,g} / \text{atm}^{-1} = 75.8 \times 10^{-9} \exp(4700 / T) \quad 3) \quad (4.5-6)$$



$$K_{3p,g} = \frac{P_{\text{HNO}_2}^2}{P_{\text{NO}} P_{\text{NO}_2} P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_{3p,g} / (\text{kPa})^{-1} = 1.67 \times 10^{-2} (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad 2) \quad (4.5-8)$$



$$K'_{3c,gl} = \frac{c_{\text{NO},g} c_{\text{NO}_2,g}}{c_{\text{HNO}_2,l}^2}$$

$$K'_{3c,gl} / - = 9.462 \times 10^{11} \exp(-11320 / T) (0 \sim 40^\circ\text{C}) \quad 4) \quad (4.5-10)$$



$$K_{4p,g} = \frac{P_{\text{HNO}_3}^2 P_{\text{NO}}}{P_{\text{NO}_2}^3 P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_{4p,g} / \text{atm}^{-1} = 1.12 \times 10^{-9} \exp(-4800 / T) \quad 3) \quad (4.5-12)$$

(1) NO の溶解度

純水に対する NO の溶解度は、次式が得られている（気相 NO 分圧 101.3 kPa の場合）。温度の上昇に伴って溶解度は減少する。

$$\log_e x = -62.8086 + 82.3420 \times (T / 100) + 22.8155 \log_e (T / 100) \quad 5) \quad (4.5-13)$$

x : 水中 NO モル分率, T : 絶対温度 / K

電解質水溶液の場合、NO のヘンリー一定数は、イオン強度の関数として次式で表される。塩類の濃度の増加にともない、塩析効果によって NO の溶解度は減少する。NO については、 $i_g = 0.037$ とされている。イオン強度が一定であれば、溶液の pH は溶解度にはほとんど影響を与えない。

$$\log_{10} \frac{H_{\text{NO, electrolyte}}}{H_{\text{NO, water}}} = -\sum k_s I_c \quad 2) \quad (4.5-14)$$

$$k_s = i^+ + i^- + i_g$$

$H_{\text{NO, electrolyte}}$: NO の電解質水溶液に対するヘンリー一定数 / $\text{kmol m}^{-3} (\text{kPa})^{-1}$

k_s : 塩析効果を表すパラメータ / L mol^{-1}

I_c : イオン強度（モル濃度） / mol L^{-1}

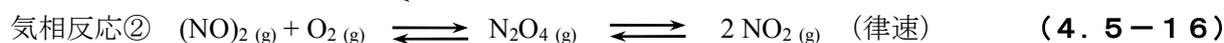
i^+, i^- : ある特定のカチオン、またはアニオンについて定められたパラメータ

i_g : ある特定の溶質ガスについて定められたパラメータ

(2) NO の酸素による酸化反応

NO の酸素による酸化反応は、気相中、水溶液中のいずれでも起こる。まず気相中での反応につ

いては、次の2つのステップから成る²⁾。反応②が律速となり、温度 350 °C以下においては、その逆反応は無視できる程度に遅い。この反応の活性化エネルギーの値として Joshi らは、既往研究より、 $-1.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ (30~90 °C) , $-1.75 \text{ kcal mol}^{-1}$ (20~70 °C) 等を紹介している。



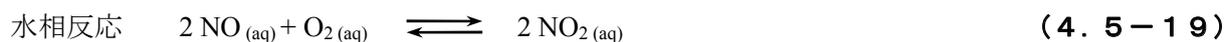
反応速度式としては、気相圧力を用いた次式³⁾も提案されている。この反応は低温または高圧であるほど速い。この式の活性化エネルギーの値を計算すると、 $-11.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ となり、Joshi らが示している値よりも絶対値は大きめである。



$$\frac{dp_{\text{NO}_2}}{dt} = 0.2166 \exp(1399/T) p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2} \quad (4.5-18)$$

p_A : 化学種 A の分圧 / atm, t : 時間 / s, T : 絶対温度 / K

江口ら^{6,7)}は、水溶液中における溶存酸素による NO の酸化反応及び速度式を次のように報告している。



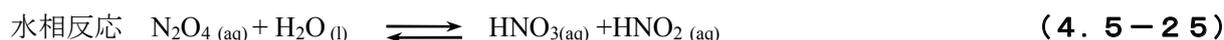
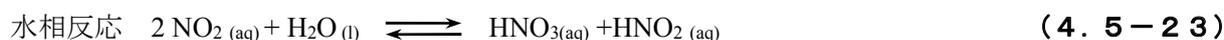
$$\frac{dc_{\text{O}_2, \text{aq}}}{dt} = 1.8 \times 10^2 \exp \frac{-1.03 \times 10^4}{RT} c_{\text{NO, aq}}^2 c_{\text{O}_2, \text{aq}} \quad (4.5-20)$$

$c_{A, \text{aq}}$: 化学種 A の水溶液中モル濃度 / mol m⁻³, t : 時間 / s

R : 気体定数 8.314510 J K⁻¹ mol⁻¹, T : 絶対温度 / K

(3) NO₂の水への溶解

NO₂の水への溶解は、単純な溶解ではない化学反応をとまなう。NO_{2(g)}の水への溶解・吸収反応は、次式で表される²⁾。



N₂O₄の反応の速度は、擬一次の速度式で表される。

$$r_{\text{N}_2\text{O}_4} = p_{\text{N}_2\text{O}_4} H_{\text{N}_2\text{O}_4} (D_{\text{N}_2\text{O}_4} k_{1, \text{gl}}^{(1)})^{0.5} \quad (4.5-26)$$

$r_{\text{N}_2\text{O}_4}$: N₂O₄の吸収速度 / 10³ mol m⁻² s⁻¹,

$p_{\text{N}_2\text{O}_4}$: N₂O₄の分圧 / 10³ Pa

$H_{\text{N}_2\text{O}_4}$: N₂O₄のヘンリー一定数 / mol m⁻³ Pa⁻¹,

$D_{\text{N}_2\text{O}_4}$: 液相中の N₂O₄拡散係数 / m² s⁻¹

$k^{(1)}_{1,gl}$: 擬一次反応速度定数 / m^{-1}

N_2O_4 分圧 2.5~85 kPa, 温度 3~75 °Cでの実験から、以下の式が提案されている。

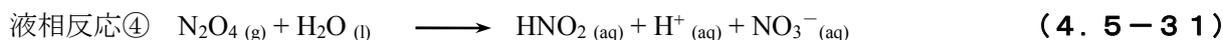
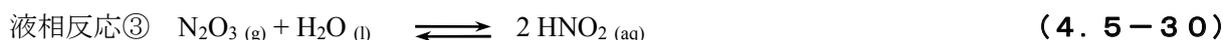
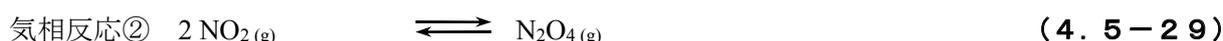
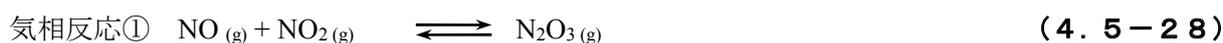
$$\log_{10} \frac{r_{N_2O_4}}{p_{N_2O_4}} = -2.486 - \frac{760}{T} \quad 2) \quad (4.5-27)$$

T : 絶対温度 / K

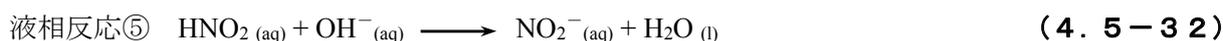
(4) NO, NO_2 のアルカリ水溶液による吸収

NO_x ガスのアルカリ水溶液による吸収反応は、これまで水による吸収とあまり差がないと考えられてきた。しかし二宮ら⁴⁾により、平面接触攪拌槽を用いた実験から、吸収速度が高くなることが報告されている。二宮らは NO_x 0.5~15 % - He 混合ガスを水酸化ナトリウム水溶液に吸収させ、液境膜における挙動、水酸化ナトリウムの濃度の影響についての実験を行った。

$NO+NO_2$ 混合ガスの場合、その理由は、亜硝酸の生成であると考えられている。気相及び液相の反応は、次式で表される。



反応で生成した HNO_2, H^+ は、アルカリ水溶液本体から拡散した OH^- と中和される。二宮らはここで、液相表面付近に境膜を考え、気相部、吸収反応面（境膜内）、中和反応面（境膜内）、液相本体部（境膜外）に分けて挙動を考察している（**図4.5-1**）。



水酸化物イオンの拡散速度に依存して中和反応面の位置が変化する。拡散速度が気相分子の吸収速度に比べて十分に速い場合、中和反応面はほとんど吸収反応面と一致し（界面）、このとき、吸収速度は擬一次の反応速度式で表される。二宮らは、気相からの拡散物質として N_2O_3, N_2O_4 を考えたモデルを検討しており、以下のようなものである。

$$r_{N_2O_3} = 1.84 C_{N_2O_3, i} \quad (4.5-34)$$

$$r_{N_2O_4} = 0.026 C_{N_2O_4, i} \quad (4.5-35)$$

$r_{N_2O_3}$: N_2O_3 の吸収反応速度 / $mol m^{-2} s^{-1}$

$r_{N_2O_4}$: N_2O_4 の吸収反応速度 / $mol m^{-2} s^{-1}$

$C_{N_2O_3, i}$: 気相界面の N_2O_3 モル濃度 / $mol m^{-3}$

$C_{N_2O_4, i}$: 気相界面の N_2O_4 モル濃度 / $mol m^{-3}$

これに対して、水酸化物イオンの拡散が遅い場合には、中和反応面が吸収反応面よりも深い位

置にできる。この場合、中和反応面と吸収反応面の間に HNO₂ 分子が蓄積し、④の反応が主となり、水による吸収とあまり変わらないようになり得る。

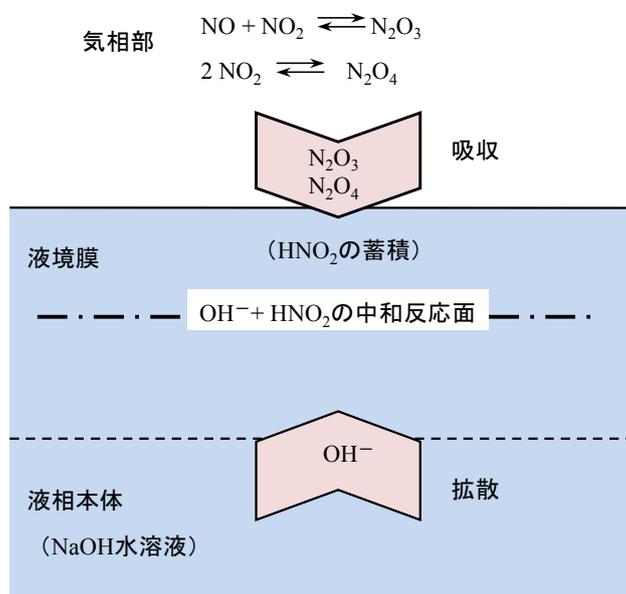
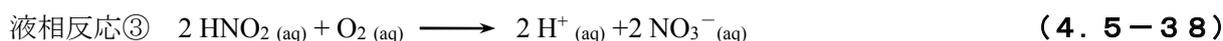
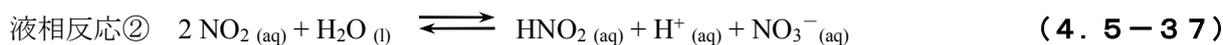
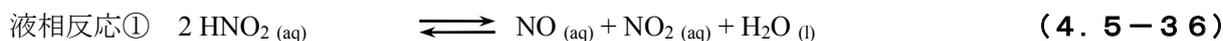


図4. 5-1 水酸化物イオンの液相本体からの拡散が遅い場合の NO+NO₂ 混合ガスのアルカリ水溶液への吸収

4. 5. 2 亜硝酸塩と酸の平衡反応

亜硝酸塩の水溶液に酸を加えて、亜硝酸を生成させ、それを自己分解させることは、NO_x ガスを発生させる方法としてよく知られた方法である。このとき、溶液が気相に開放されている場合には、水溶液中での反応により生成した NO_x は気相に移行することにより、亜硝酸の分解が継続する。これに対して、NO_x が気相に移行しない場合には、反応が平衡となり、亜硝酸が分解しなくなることが報告されている。

江口ら⁶⁾は、溶液が密封され気相が共存しない実験条件下での、酸性溶液中の亜硝酸濃度の時間変化を得ている。図4. 5-2に示す。ここで温度は 298 K、初期の H⁺濃度（塩酸+硝酸）は一定で、初期の硝酸濃度を变化させた。亜硝酸の溶液中での分解反応を、江口らは次のように表している。液相反応③は液中の溶存酸素による反応である。



$c_{A, \text{aq}}$: 水溶液中の化学種 A のモル濃度 / mol m⁻³

反応の初期段階では、溶存酸素によって亜硝酸濃度は、相対的に速く減少する(①)。その後、亜硝酸の濃度は、本来の分解反応(②, ③)により相対的にゆっくり減少する。反応前の硝酸濃度が高いケースでは、分解反応速度は遅くなり、かつ平衡時の亜硝酸濃度は高くなる。本来の分解反応による亜硝酸の遅い反応速度 / mol m⁻³ s⁻¹は、NO₃⁻の濃度変化として、次式のようにまとめ

られている。また、プロトン濃度の値は、亜硝酸に対して十分過剰（モル濃度比で 6.6 倍以上）であれば、ほとんど影響を与えない。

$$\frac{dc_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}}{dt} = 8.46 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{1.36 \times 10^5}{RT}\right) \left(\frac{c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}^4}{c_{\text{NO}, \text{aq}}^2} - \frac{c_{\text{H}^+, \text{aq}} c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}}{2.97 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{6.94 \times 10^4}{RT}\right)} \right) \quad (4.5-39)$$

t : 時間 / s, R : 気体定数 $8.314510 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, T : 絶対温度 / K,
 $c_{\text{A}, \text{aq}}$: 水溶液中の化学種 A のモル濃度 / mol m^{-3}

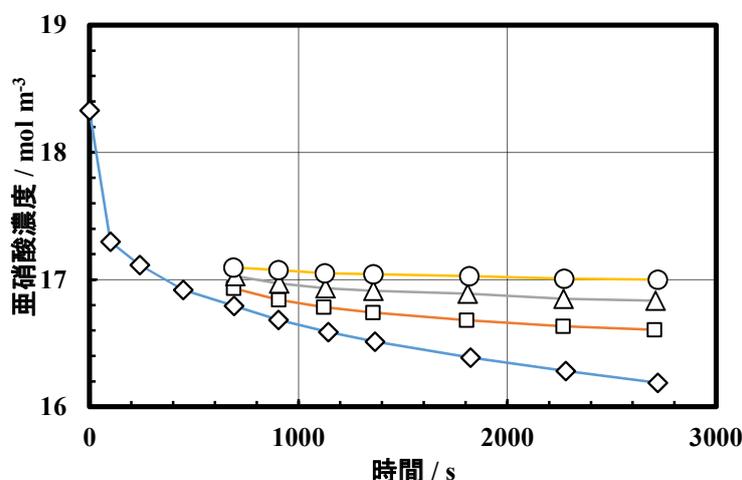
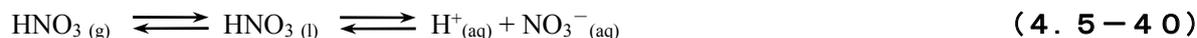


図 4.5-2 気相非共存下での亜硝酸の分解反応⁶⁾ (江口 他, 化学工学論文集, 15, 1989, 温度 : 298 K, 初期 NaNO_2 濃度 : 18.3 mol m^{-3} , 硝酸, 塩酸の合計初期濃度 : 123 mol m^{-3} , 硝酸の初期濃度 \diamond : 0 mol m^{-3} , \square : 10.4 mol m^{-3} , \triangle : 20.7 mol m^{-3} , \circ : 30.7 mol m^{-3})

4.5.3 硝酸・亜硝酸の気液平衡・蒸気圧

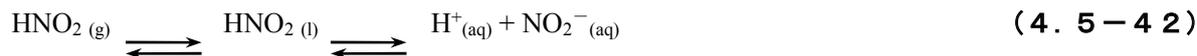
硝酸水溶液では、硝酸の分子は、気相と液相に分かれて存在し気液平衡状態になる。液相中の硝酸分子は、硝酸イオンおよび水素イオンと平衡に達している。反応式で表すならば、次式となる。



硝酸イオン、水素イオンが直接気相に移行することは起きないが、平衡状態では、 $\text{HNO}_3 (\text{l})$ を経由することによって、見かけ上、次の平衡が成立する。



この平衡に基づいて、硝酸水溶液の蒸気圧が決まる。硝酸の蒸気圧については、**2章**で扱う。亜硝酸の場合にも、硝酸と同様の平衡反応、次の反応によって、見かけ上、亜硝酸イオン、水素イオンと気相中の亜硝酸分子との間に平衡が成立する。平衡定数 K_{12} は pH によって大きく変化する²⁾。



$$K_{12} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{NO}_2^-}}{a_{\text{HNO}_2}} = 0.51 \text{ 又は } 0.71 \text{ mol m}^{-3}, 25 \text{ }^\circ\text{C} \text{ }^2)$$

また $K_{12} = 0.51 \text{ mol m}^{-3}$ 及び自由生成エネルギーから算出された、亜硝酸のヘンリー定数 H_{HNO_2} から K_{12p} が評価されている ²⁾。

$$H_{\text{HNO}_2} = \frac{a_{\text{HNO}_2}}{P_{\text{HNO}_2}} = \frac{K_{12p}}{K_{12}} = 0.484 \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \quad (4.5-43)$$

$$K_{12p} = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{NO}_2^-}}{P_{\text{HNO}_2}} = 0.247 \text{ mol}^2 \text{ m}^{-6} \text{ Pa}^{-1} \quad (4.5-44)$$

(4.5節の参考文献)

- 1) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編 I, 丸善, 1993, 3 化合物の性質, pp. I-55 - I-531.
- 2) Joshi, J. B., Mahajani, V. V., Juvekar, V. A., Invited Review Absorption of NOx Gases, Chem. Eng. Commun., 33, 1985, pp. 1 - 92.
- 3) 化学工学協会 編, プロセス設計シリーズ 4 反応吸収を中心とする設計, 丸善, 1974, 12 硝酸, pp. 197 - 209.
- 4) 二宮康平, 栗林敦, 河野尚志, NO と NO₂ 混合ガスの NaOH 水溶液への吸収, 化学工学論文集, 8, 1982, pp. 590 - 597.
- 5) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編 II, 丸善, 1993, 8 相平衡, pp. II-103 - II-194.
- 6) 江口彌, 谷垣昌敬, 武藤邦夫, 土屋博嗣, 後藤英司, 佐藤俊樹, 酸性水溶液中における亜硝酸の自己分解, 化学工学論文集, 15, 1989, pp. 1102 - 1108.
- 7) 江口彌, 谷垣昌敬, 武藤邦夫, 土屋博嗣, 一酸化窒素の溶存酸素による液相酸化速度, 化学工学論文集, 15, 1989, pp. 1115 - 1119.

4. 6 希ガスの回収

再処理施設のオフガス処理工程は、前節で紹介したように従来より開発・改良が加えられ、希ガスやトリチウム (H-3)、炭素 14 (C-14) を除けば、既に確立した技術として稼働中のプラントに採用されている。再処理工場からの放射性物質放出量の一層の低減を目的として、オフガスからの希ガスの分離除去技術について様々な研究が行われてきた。

4. 6. 1 回収法

(1) 深冷蒸留法

液化蒸留法は気体成分間の沸点の差を利用して分離を行うもので、一般産業界では従来から行われている¹⁾。同様の原理により溶解オフガス等を希ガス等の沸点近傍まで冷却し、分離・回収する方法が深冷蒸留法である。例えば液体窒素を用いてガス全体を $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 程度にまで冷却する。この方法では回収率が高く、良好な分離性能が得られる。ただしクリプトン 85 (Kr-85, 半減期 10.776 年) の放射線によって酸素から爆発性のオゾンが発生するため、前もって酸素除去を行う必要がある。

過去にアメリカ Idaho Chemical Processing Plant (ICPP) のパイロット試験 (Rare Gas Plant) によりその有用性は確認された^{2,3)}。このオフガス処理能力は $35\sim 50\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ (標準状態) である¹⁾。ドイツにおいても WAK 再処理施設に AZUR 施設が併設されコールド試験が行われた¹⁾。国内では動力炉・核燃料開発事業団 (現 原子力機構) において 1970 年代より基礎研究が開始され、工学規模試験を経て、クリプトン回収技術開発施設において東海再処理施設のオフガスを回収・固定化する技術開発が進められた^{4,5)}。

クリプトン回収技術開発施設の工程概要を図 4. 6-1 に示す⁴⁾。施設は、受入調整系、脱酸素処理系、吸着処理系、クリプトン精留系及びクリプトン貯蔵系、並びにキセノン精留系及びキセノン貯蔵系の設備からなる。

受入調整系では、銀ゼオライト吸着剤による放射性ヨウ素の除去を行うほか、オフガスの流動変動を吸収し次の工程へ一定の流量で供給する。次の脱酸素処理系では、酸素 (O_2)、 NO_x 等を除去する。受入調整系からのガスに窒素 (N_2) を加え約 2 % 程度の O_2 濃度とし、予熱器で加熱後、触媒により H_2 と結合させ除去する。

吸着処理系では、ガスを低温にした際に閉塞の原因となる水分の他、二酸化炭素 (CO_2 , C-14 を含む)、Xe をそれぞれ吸着分離する。まず水分は、大部分の水を凝縮分離し、残分はアルミナ等により吸着する。水分除去後のガスを冷却し、モレキュラーシーブにより CO_2 を吸着する。さらに冷却後、シリカゲルにより Xe が吸着される。これら吸着器はそれぞれ 2 基ずつ設置され、一方が運転されている間、他方は再生され交互に設備が使用される。

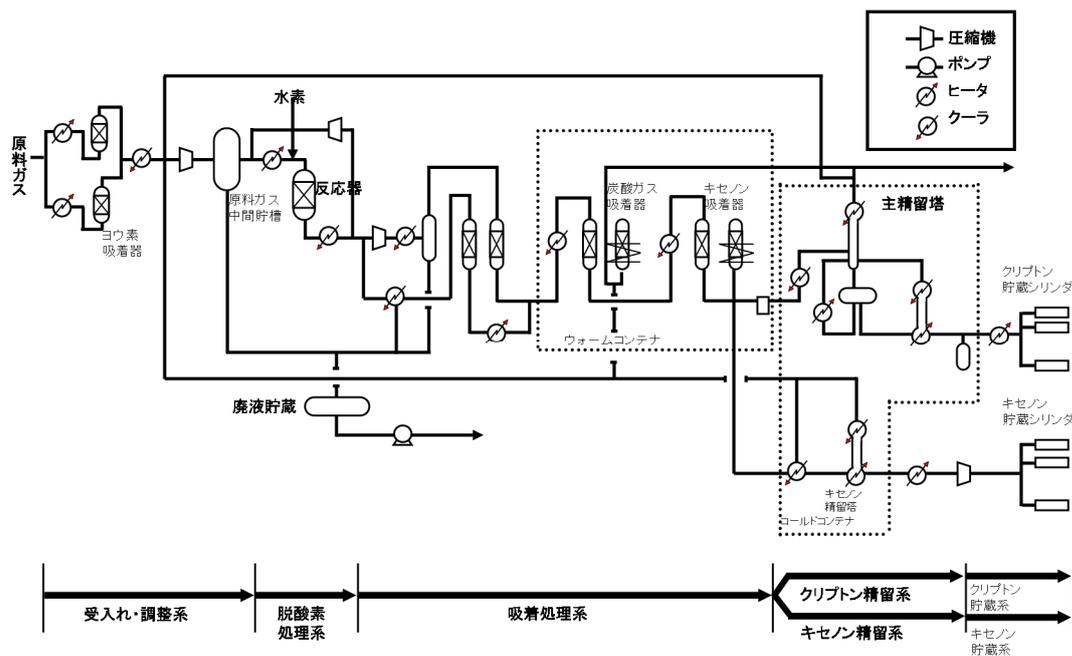


図4. 6-1 クリプトン回収技術開発施設工程概要⁴⁾ (動燃技報, 55, 1985)

クリプトン精留系及びクリプトン貯蔵系は、主精留塔とクリプトン精留塔の二つの精留塔から成る。主精留塔でガス中に微量に含まれる Kr が回収された後、Kr が蓄積された液はクリプトン精留塔へ送られ、濃縮減容される。濃縮された Kr はステンレス製シリンダ (50 L) に封入され貯蔵される。

またキセノン精留系及びキセノン貯蔵系では、キセノン吸着器で分離したガス (Xe を含む窒素ガスで微量の Kr も含む) をキセノン液化塔に入れ、液体窒素で冷却することにより、N₂, Kr を液化させ、Xe 及び Kr の一部を凍結させる。次に沸点の低い窒素を蒸発させ、凍結した Xe 及び Kr を融解液化しキセノン精留塔にて Xe を微量の Kr と分離する。回収した Xe は気化させた後、圧縮機を用いステンレス製シリンダ (50 L) に封入貯蔵する^{4,5)}。

同施設は 1983 年よりコールド試験を開始し、改造等を経て 1988 年より東海再処理施設からオフガスを受入れるホット運転を開始した。処理した Kr-85 は 2.96×10^{16} Bq であり、うち 2.94×10^{16} Bq を回収し、目標性能である Kr 回収率 90 % 以上及び Kr 精製純度 90 % 以上を達成した (表 4. 6-1)⁶⁾。

表 4. 6-1 東海再処理施設のオフガスから回収された希ガス成分⁶⁾ (JNC TN1440 2003-005, 2003)

No.	回収されたガスの成分				
	Kr, %	N ₂ , %	Ar, %	Xe, ppm	O ₂ , ppm
運転 4	92.1	5.90	2.03	39.4	19.7
運転 5	93.4	0.40	6.27	113	22.6
運転 6	95.0	1.41	3.58	44.6	42.8

(2) 溶媒吸収法

低温条件における溶媒への希ガス吸収係数の差が大きいことを利用して、希ガスを選択的に吸収分離する方法である。連続操作が可能であり、濃度変動に対する裕度が大きいほか、オゾンによる爆発、燃焼などの危険性が少ないと言われている。吸収させる溶媒としては、四塩化炭素、クロシン系液体、液体窒素、液体二酸化炭素、フロン等が検討された¹⁾。溶媒の種類によっては、放射線劣化及び伴って発生するハロゲンによる腐食が考えられ、また溶媒処理系では二次廃棄物が発生しうる。アメリカ ORNL で開発され、Oak Ridge Gaseous Diffusion Plant (ORGD)においてフロンを溶媒とするパイロット規模の試験(1970 頃～, 安定 Kr 使用)が行われた⁷⁾。

ドイツでは、深冷蒸留法、吸着法に加えて溶媒吸収法が検討された。溶媒吸収法は改良が進められパイロット規模の実証試験が行われた。Henrich ら^{8,9)}は大型再処理施設での希ガス回収を目的として、高圧条件であったプロセス(前記 ORGD では 1~20 atm(gage))を常圧に変更し、さらに単位操作毎に独立していた塔をまとめて一塔にする等の改良を加えた。溶解オフガス系統全体のパイロット実験装置を用いて、運転データを取得し性能評価を行った。硝酸洗浄塔とフィルタにより溶解オフガスに含まれるエアロゾル、NO_x 及びヨウ素をまず除去した後、Xe, Kr 及び CO₂ (C-14 含む)を分離除去する。後段のプロセスは、表 4. 6-2 で示す装置で構成される。これらは冷凍庫内(-30 °C)に設置され減圧条件で運転される。洗浄塔で用いられる吸収液として R-12 (フロン-12, CCl₂F₂, b.p. : -30°C, m.p. : -158°C)を用いている。試験運転の結果、キセノン洗浄塔の DF > 10⁵, クリプトン洗浄塔の DF > 10³, Xe/Kr 分離係数 ≥ 10⁶ が報告されている⁹⁾。Kr-85 線源によるフロンの放射線損傷についても、山本ら^{10,11)}によって詳細に実験がなされている。現在フロンは環境影響の点から使用できないため、代替となる吸収溶媒を選定する必要がある。

表 4. 6-2 溶媒吸収法による Xe, Kr, CO₂ 分離プロセスの構成機器⁹⁾ (Henrich, E., et al., Proc. RECOD '87, 1987 に基づく)

塔槽類	分離対象成分	吸収液	操作温度
低温洗浄・吸着塔	NO _x , HNO ₃ 蒸気, H ₂ O 蒸気等	HNO ₃	-30°C
ガス冷却器	凍結成分	—	-130°C
キセノン洗浄塔 (内径 7.5~10 cm, 全高 12 m)	Xe, CO ₂	R-12	-30°C, -120°C
クリプトン洗浄塔 (内径 10 cm, 全高 12 m)	Kr	R-12	-30°C, -148°C

R-12 を溶媒とした Xe, Kr の液/気分配係数は、-30~-150 °C では Xe の方が Kr より大きく、液側へ移行しやすい。温度 -120°C では、Xe は約 100~200, Kr は 10~20 である。

(3) 活性炭吸着法

吸着剤への希ガスの平衡吸着量は低温条件で大きくなる¹²⁾。我が国では Munakata ら^{13,14)}が、Kr, Xe の吸着基礎特性を整理している。活性炭吸着法は気体分子の吸着効率の差を利用し、希ガスを低温で選択的に吸着分離する方法である。オゾン蓄積のリスクはなく、装置がコンパクトな上、低温での希ガスの分離回収性能が優れているが、活性炭が可燃物であるため火災のリスクが

ある。実験室規模であるがアメリカ ICPP¹⁵⁾ 及びドイツで試験が行われた。

ドイツの Ringel ら¹⁶⁾ は、各段階の要素試験を経て次のような構成のプロセスを提案している。工業規模の Kr 除去プロセスフローシートとして処理量 125 kg h^{-1} の溶解槽に対応するものが示されている。

- ① NO_x 洗浄塔を通過してくるオフガス（流量 $30 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$, Xe 1 %, Kr 0.1 %）に含まれる NO_x 及び ³H₂O をモレキュラーシーブカラム（ $24 \text{ cm } \phi \times 1.8 \text{ m}$, 2 基, 12 h cycle）を用いて除去する。吸着した NO_x 及び ³H₂O はカラムから再放出させ溶解槽中へガスとともにリサイクルする。
- ② ①からの Xe, Kr を含むガスを活性炭カラム（ $30 \text{ cm } \phi$, 3 m, 2 基, 2 h cycle）を通過させることで Kr（ $5.5 \times 10^{13} \text{ Bq}$ ）を吸着、濃縮させる。ここで Xe は吸着されない。
- ③ ②からの Kr を含むガスを活性炭カラム（ $37 \text{ cm } \phi$, 3 m, 1 基, 18 min cycle）を通過させガスクロマトグラフィ法により N₂ 等と Kr を分離する。吸着した Kr は He ガスで脱着させる。
- ④ 冷却した活性炭入りシリンダへ Kr を供給する。50 L シリンダの場合、Kr-85 $7.4 \times 10^{15} \text{ Bq}$, 2 Nm^3 -Kr が 130 h で封入される。シリンダはコンクリート製セル内（1 m 厚）で保管する。

（４） 選択透過膜法

隔膜の透過係数の相違を利用し、希ガスを選択的に透過分離する方法であり、希ガスに対し、選択透過性を持つある種の有機膜（シリコンゴム、ポリエチレン、ポリエステル等）が利用される。有機膜法は透過膜の分離係数が大きく、カスケード所要段数は少ないが、耐放射線性に劣る。アメリカ及び日本での研究実績がある。

日本原子力研究所（現 原子力機構）では吉田ら¹⁷⁾ が、ガス拡散法ウラン濃縮工程で用いられる多孔質の管状隔膜（アルミナ）を用いる分離カスケードを構成する多孔質隔膜法を提案している。特徴として、隔膜が機械的強度及び耐放射線性に優れる、常温常圧での連続処理が可能、オゾン等の蓄積の恐れがないことが挙げられる。また稼働コストに占める消費動力の割合が高い。ヨウ素吸着、ルテニウム吸着、トリチウム回収も併せて考慮した希ガス回収プラントについて概念設計及び経済性評価がなされている。

（５） 金属有機構造体を用いた吸着法

近年、金属有機構造体（metal-organic frameworks, MOF）を用いた希ガスの分離回収が試みられ、希ガス混合空気からの良好な選択的回収性能が報告されている。オフガス中の希ガスを直接 MOF に常温常圧で通過させるもので、単純で低コストのプロセスを目指している¹⁸⁾。アメリカ PNNL の Liu ら¹⁹⁾ は、Ni/DOBDC（nickel coordinated dioxobenzenedicarboxylic acid, 約 3 g）を用いた Xe / Kr / 空気の相互分離試験を行っており（ $25 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 atm）、良好な分離性能を報告している。

4. 6. 2 固定化法

回収した希ガスは、その放射能が十分減衰するまで 100 年以上の長期にわたって安定に貯蔵を行う必要がある。貯蔵技術として以下の方法が開発されている⁴⁾。希ガスの分離回収そのものは技術的に確立したものであるにしても、回収した希ガスの減容並びに安定な長期的貯蔵について

は、実用化の過程にあるものと考えられる。シリンダに充填する場合、もしシリンダが衝撃や過熱、あるいは腐食（Kr の娘核種である Rb の蓄積による）によって破損したとしても希ガスが瞬時に施設外へ放出されることがないように安全対策を講ずる必要がある。希ガスを他の固体中に封入して貯蔵することも検討されている²⁰⁾。

(1) シリンダ封入法

一般的なガス封入法で、クリプトンをそのままシリンダに高压充填するものである。シリンダの定期的な保安検査が必要となる場合には相当のコスト負担となりうる⁶⁾。

(2) シリンダ内活性炭吸着法

シリンダ内に活性炭を充填し、クリプトンの活性炭への吸着特性を利用して低温低压で封入し、吸着状態で貯蔵する方法である¹⁶⁾。シリンダ封入法に比べ数分の一の圧力で封入できる。封入後シリンダに外筒を装着することにより密閉度の高い二重封じ込め構造とする。

(3) ゼオライト封入固定法

ゼオライトは細孔径より大きな分子は取り込まないという分子篩効果を有するが、高温高压条件とすることで活性化拡散効果により細孔径より大きな分子でも結晶内空洞に封入され、さらに低温低压に戻してもその状態で安定に保持されるという性質を有する。この性質を利用してクリプトンをゼオライトの格子中に封入固定化する。放射性ガスを、このような高温高压条件で取り扱うことには潜在的なリスクも想定される²⁰⁾。ドイツの Penzhorn ら²¹⁾ はゼオライト 5A、ソーダライト、ガラスの Kr 包蔵量を比較している。ゼオライト 5A の包蔵量は、520 °C, 500 atm での Kr 吸着量は、約 30 cm³ g-zeolite⁻¹ (0 °C, 1 atm での体積)、520 °C, 2000~2500 atm では約 80 cm³ g-zeolite⁻¹ に達する。また Matsuoka ら²²⁾ は、Kr を吸着させたゼオライト 3A 及び同 5A を水に浸漬したときの Kr の再放出に関する実験を行い、浸漬時のゼオライト構造の変化と放出量について考察している。

(4) イオン注入固定化法

低压のクリプトンガスをグロー放電でイオン化して加速し、ターゲット金属に衝突させ打ち込むとともに、この金属表面にスパッタリングにより新しく金属表面を形成する方法である。クリプトンを金属内に連続的に固定化でき、また安定貯蔵できる可能性が高い。この方法はイオン注入固定化法と呼ばれ、各国で開発が行われた。核燃料サイクル開発機構（現 原子力機構）でも開発を進めてきた^{6, 23)}。ホット試験を 2000~2001 年度に実施、Kr 0.3 m³ を 1100~1300 h で固定化し（再処理量 3 tU に相当）技術的成立性を確認した。

(4. 6 節の参考文献)

- 1) IAEA, Separation, Storage and Disposal of Krypton-85, IAEA Technical Report Series No. 199, STI-DOC-10-119, 1980.
- 2) Bendixsen, C. L., Offutt, G. F., Rare Gas Recovery Facility at the Idaho Chemical Processing Plant, IN-1221, 1969.
- 3) Bendixsen, C. L., Prediction of Krypton and Xenon Recovery in a Cryogenic Distillation Column

- Operating at Total Reboil, ICP-1100, 1976.
- 4) 東海事業所再処理工場技術開発部試験運転第1課, 再処理工程の運転 11.1 クリプトン回収技術開発施設, 動燃技報, 55, 1985, pp. 60 - 63.
 - 5) 中島健太郎, 中西芳雄, 再処理施設における放射性希ガス処理, 日本原子力学会誌, 21, 1979, pp. 463 - 470.
 - 6) 研究開発課題評価委員会, 平成14年度研究開発課題評価(中間評価)報告書, 評価課題「再処理施設におけるクリプトン回収・固定化技術開発」, JNC TN1440 2003-005, 2003.
 - 7) Stephenson, M. J., Eby, R. S., Huffstetler, V. C., Selective Absorption Pilot Plant for Decontamination of Fuel Reprocessing Plant Off-gas, K-1876, 1977.
 - 8) Henrich, E., Hufner, R., I-129, Kr-85, C-14 and NOx Removal from Spent Fuel Dissolver Off-gas at Atmospheric Pressure and at Reduced off-gas Flow, Proc. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, San Diego, 1980, CONF-801038, 1981, pp. 597 - 611.
 - 9) Henrich, E., Bauder, U., Weirich, F., Engineering Scale Development of Tailend Purification Steps for the Dissolver Off-gas in Reprocessing Plants, Proc. of the Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD '87, Paris, 1987, pp. 553 - 562.
 - 10) Yamamoto, T., Ootsuka, N., Radiation Damage of Fluorocarbon by Krypton-85 Beta-Rays, (I) Radiolysis of Trichlorofluoromethane by Cobalt-60 Gamma-Rays, J. Nucl. Sci. Technol., 17, 1980, pp. 913 - 921.
 - 11) 山本忠利, ⁸⁵Kr 回収におけるフロロカーボンの放射線損傷に関する研究, JAERI-M 83-054, 1983.
 - 12) Kitani, S., Takada, J., Adsorption of Krypton and Xenon on Various Adsorbents, J. Nucl. Sci. Technol., 2, 1965, pp. 51 - 56.
 - 13) Munakata, K., Fukumatsu, T., Yamatsuki, S., Tanaka, K., Adsorption Equilibria of Krypton, Xenon, Nitrogen and their Mixtures on Molecular Sieve 5A and Activated Charcoal, J. Nucl. Sci. Technol., 36, 1999, pp. 818 - 829.
 - 14) Munakata, K., Yamatsuki, S., Tanaka, K., Fukumatsu, T., Screening Test of Adsorbents for Recovery of Krypton, J. Nucl. Sci. Technol., 37, 2000, pp. 84 - 89.
 - 15) Stevenson, C. E., Paige, D. M., Slansky, C. M., Warzel, F. M., et al., Technical Progress Report for April through June 1958 Idaho Chemical Processing Plant, IDO-14453, 1958.
 - 16) Ringel, H., Experiments on Adsorptive Retention of NOx and Krypton from Dissolver Off-gas, Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Denver, 1982, CONF-820833, 1983, pp. 664 - 682.
 - 17) 吉田浩, 藤根幸雄, 清水徳, 斉藤恵一朗, 大内操 他, 多孔質隔膜法によるクリプトン放出低減化プラントの概念設計, JAERI-M 8494, 1979.
 - 18) Soelberg, N. R., Garn, T. G., Greenhalgh, M. R., Law, J. D., Jubin, R., Strachan, D. M., Thallapally, P. K., Radioactive Iodine and Krypton Control for Nuclear Fuel Reprocessing Facilities, Sci. Technol. Nucl. Install., 2013, 2013, ID 702496.
 - 19) Liu, J., Thallapally, P. K., Strachan, D., Metal-Organic Frameworks for Removal of Xe and Kr

from Nuclear Fuel Reprocessing Plants, *Langmuir*, 28, 2012, pp. 11584 - 11589.

- 20) 桜井勉, 高橋昭, 藤沢銀治, 横山淳, クリプトン固定化研究の現状, *日本原子力学会誌*, 24, 1982, pp. 775 - 782.
- 21) Penzhorn, R. -D., Schuster, P., Noppel, H. E., Hellwig, L. M., Long-term Storage of Krypton-85 in Zeolites, *Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities (Proc. of an Int. Sympo. on Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities, Vienna, 1980)*, IAEA-SM-245-10, 1980, pp. 291 - 300.
- 22) Matsuoka, S., Nakamura, H., Tamura, T., Takano, T., Ito, Y., Sugawara, I., Stability of Krypton Fixed in Zeolite-3A and -5A, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 23, 1986, pp. 29 - 36.
- 23) Samoto, H., Kimura, N., Ohtani, T., Sugai, E., Hayashi, S., Study on Immobilization Technology of Radioactive Krypton Gas by Ion-Implantation and Sputtering Process, *Proc. GLOBAL 2009 - The Nuclear Fuel Cycle : Sustainable Options & Industrial Perspectives, Paris, 2009*, pp. 458 - 463, Paper 9049.

4. 7 NUCEFにおける使用済燃料を用いた溶解オフガス捕集試験

4. 7. 1 NUCEFの試験装置及び溶解試験条件

(1) 溶解清澄試験装置

試験設備は NUCEF の α γ セル内に設置されており、装置の概略は **3章** に示した。溶解槽は回分式であり、予め剪断した使用済燃料を 1 回あたり 0.3~0.5 kg 溶解できる。得られた溶解液を溶解槽からヨウ素追出槽に移し、NO₂ や KIO₃ によるヨウ素追出しを行う。溶解中およびヨウ素追出し時のオフガスは、洗浄塔を経てヨウ素捕集試験装置 (**図 4. 7-1**) へ導入される。オフガス中のクリプトンや NO₂ 濃度はヨウ素捕集試験装置内の Kr モニタ, NO_x モニタで測定される。オフガス中の I-129, I-131 等はヨウ素捕集試験装置にて捕集される。

(2) ヨウ素追出し条件

燃焼度 8 及び 29 GWd t⁻¹ の照射済燃料を用いたヨウ素追出し試験では、燃料溶解液を 100 °C まで加熱後、KIO₃ 水溶液を添加し、100 °C で 2 時間保温、さらに同じ温度で 50 % NO₂ ガスを 170 L h⁻¹ で 2 時間吹き込んだり。なお、KIO₃ の添加量は、ORIGEN 計算によるヨウ素の含有量推定値と等モル程度とした。

燃焼度 44 GWd t⁻¹ の照射済燃料の溶解液を用いた試験では、通常の NO_x による追出しと KIO₃ を用いる追出しの 2 つの方法を用い、その効果の違いを比較した。1 回目の操作では通常の NO_x 法で、溶解液を 90 °C まで加熱後、90 °C で 2 時間保持し、その間 50 % NO₂ ガスを 170 L h⁻¹ で吹き込んだ。2 回目では、100 °C まで加熱し KIO₃ 水溶液を添加した後、100 °C で 2 時間保持し、その後 100 °C を保持したまま 50 % NO₂ ガスを 170 L h⁻¹ で溶解液に 2 時間吹き込んだ。なお、KIO₃ の添加量は、ORIGEN 計算によるヨウ素の含有量推定値と等モル程度とした。

(3) ヨウ素捕集条件

ヨウ素捕集試験装置は 4 つの吸着カラム (外径 60.5 mm ϕ \times 全長 500.1 mm) で構成されている。カラム I (60 °C 加熱保持) は水分除去用吸着材としてシリカゲルおよびモレキュラーシーブス (MS-3A, 1/8", 約 130 g) が充填されている。カラム II (150 °C 加熱保持) およびカラム III (150 °C 加熱保持) はヨウ素捕集用吸着材の銀添着シリカゲル (AGS, カートリッジ 1 個あたり 3.385 g, **図 4. 7-2**) を充填したカートリッジ (外径 44 mm ϕ \times 全長 15 mm、内寸法 25 mm ϕ \times 長さ 9 mm) をテフロンパッキンを介して内筒に 7 段挿入され、カラム内にセットされている。カラム IV (150 °C 加熱保持) はロングカートリッジに AGS (約 115 g) を充填し、ヨウ素捕集のバックアップとして使用した。各溶解試験でのオフガス流量は約 7 L min⁻¹ とした。

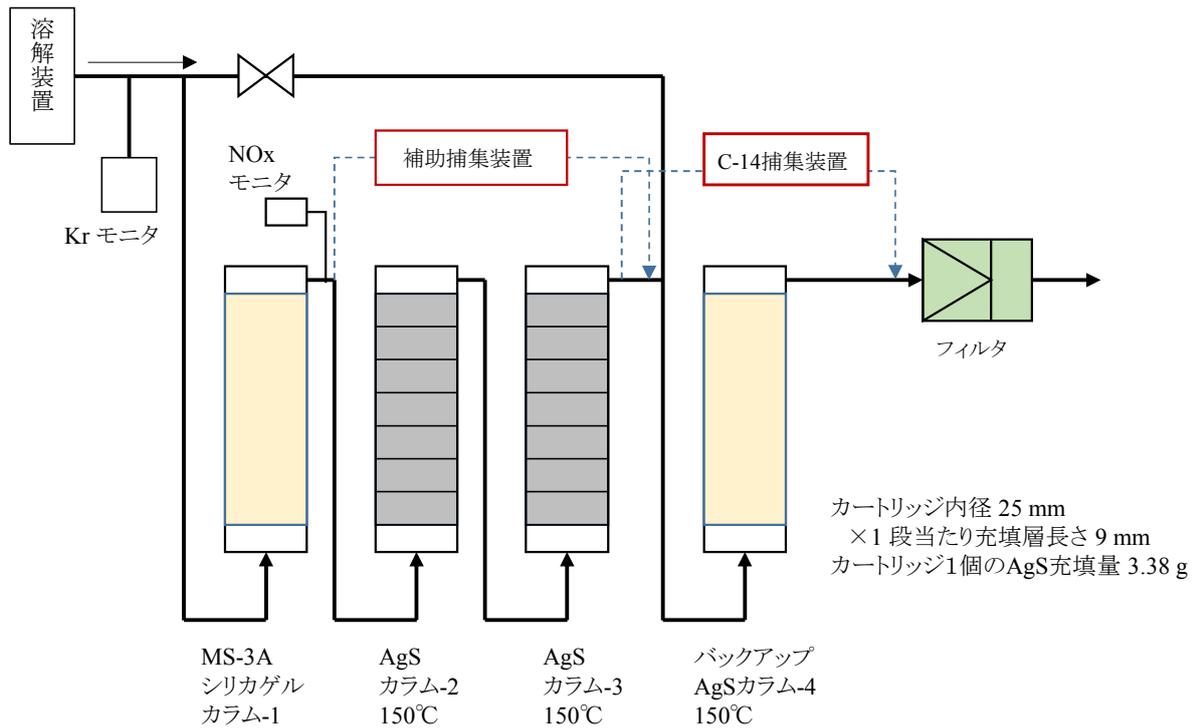


図4. 7-1 NUCEF ヨウ素捕集試験装置の概要



図4. 7-2 ヨウ素捕集試験に用いた吸着剤 (AC6120) とカートリッジの外観

(4) 炭素 14 捕集試験

炭素 14 捕集試験装置の概略を図4. 7-3に示す。本装置は、ヨウ素捕集試験装置と同じグローブボックス内に設置されており、カラム III の後段に接続され、オフガスの一部が導入されるようになっている。燃料中の C-14 は、ほとんど CO_2 としてオフガス中に移行すると考えられるため、捕集には 2 mol L^{-1} KOH 水溶液を使用し、 100 mL min^{-1} でオフガスを導入した。

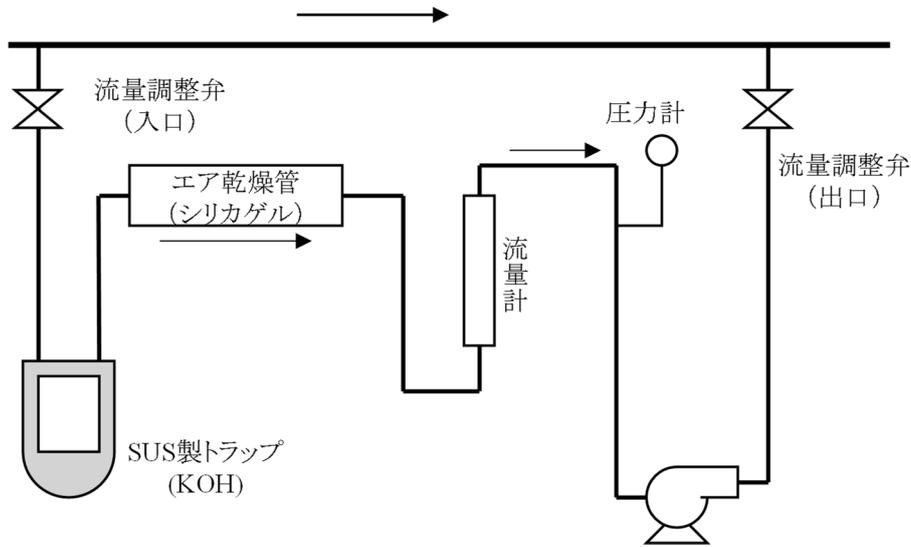


図4. 7-3 NUCEF C-14 捕集試験装置

4. 7. 2 オフガス捕集試験結果^{2,3)}

(1) ヨウ素捕集試験結果

燃焼度 29 GWd t^{-1} の照射済燃料の溶解及びヨウ素追出し時に得られた I-129 及び I-131 のカラム内分布を図4. 7-4に示す。カラムに導入された I-129 の 90 %以上は第1カラムの1段目カートリッジで捕集された。またヨウ素追出し時は、ヨウ素酸カリウムを添加しているため、カラム内へ導入されたヨウ素の量はキャリア（非放射性ヨウ素）が加わって増量しているためカラム内の分布勾配が溶解時と異なる。I-131 については、I-129 の 200 分の 1 程度の量が捕集された。一方、ヨウ素追出し操作時では自発核分裂が進んだため、I-131 は I-129 の数十分の 1 の量となった。吸着分布に I-129 と同様な曲線が得られたことから、I-131 は同様な化学形で吸着していることが示唆された。

また燃焼度 44 GWd t^{-1} の照射済燃料の溶解試験においても同様の測定を行った(図4. 7-4)。この試験では I-131 は I-129 の数十分の一が捕集され、ヨウ素追出し操作時には自発核分裂が進んだため、ヨウ素 129 の数十分の一が捕集された。この違いは、燃焼度の増加により Cm-244 などの自発核分裂性核種の量が照射済燃料中に多く存在することによると考えられた。

各 I-129 捕集試験結果を表4. 7-1に示す。いずれの燃焼度においても、ORIGEN-2 で推算したヨウ素生成量の約 70 %程度の移行割合を示している。残りのヨウ素は I-131 トレーサ試験の結果⁴⁾ からその前段にある HEPA フィルタやオフガス配管内側に付着したと考えられた。

I-129 の溶解及びヨウ素追出し時における工程内への移行先については、オフガス、溶解液、不溶解残渣への移行が考えられる。これらの移行割合を 44 GWd t^{-1} 燃料試験及び I-131 トレーサ試験において測定した。その結果、再処理施設における移行評価で用いられた溶解液や不溶解残渣への移行割合とほぼ同等であることがわかった(表4. 7-2)。

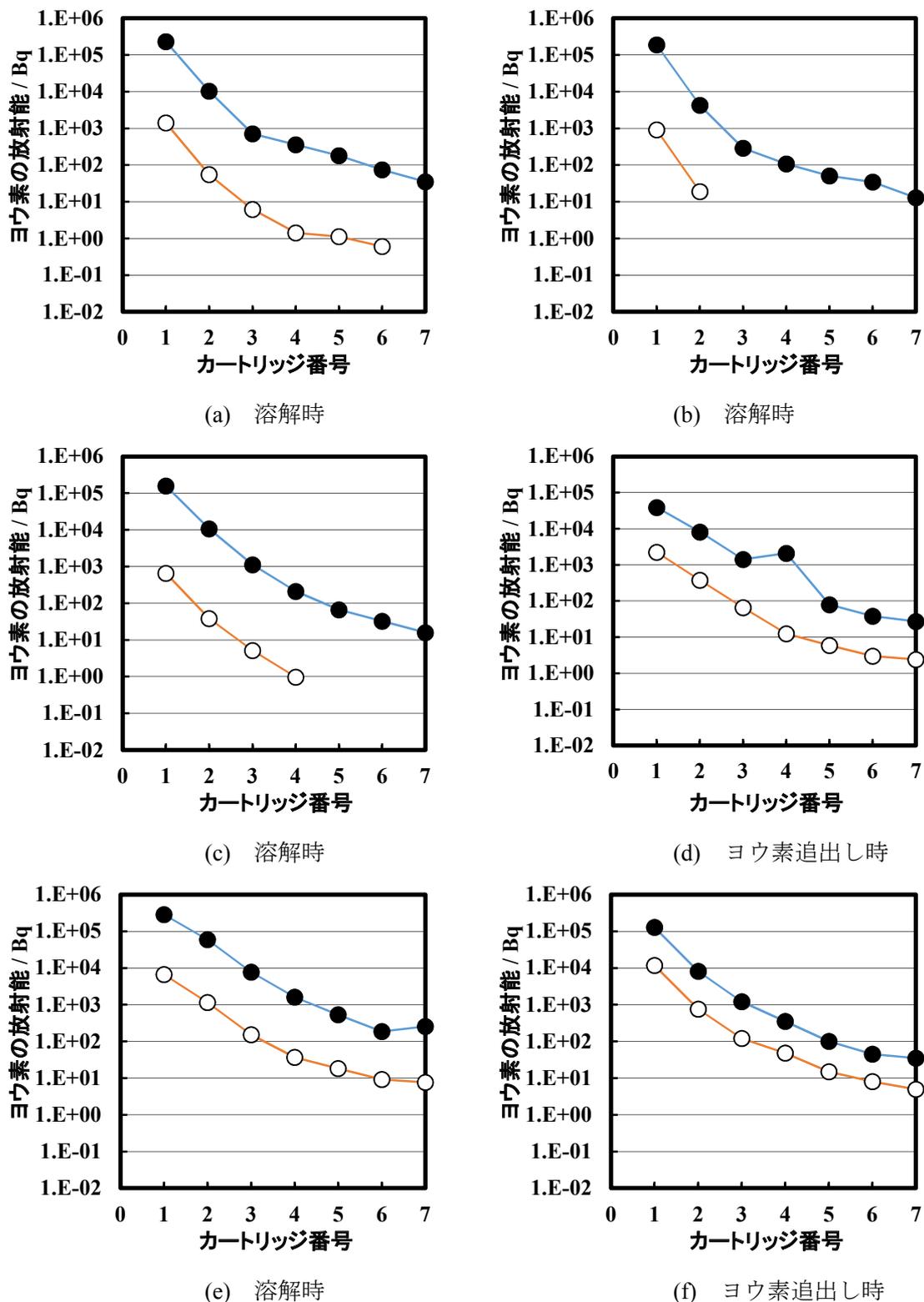


図4. 7-4 I-129 及び I-131 のカラム内の放射能分布 ((a)~(d) : 照射済燃料 29 GWd t⁻¹, (e)~(f) : 44 GWd t⁻¹, AGS カラム-2, ● : I-129, ○ : I-131)

表 4. 7-1 I-129 カラム捕集結果のまとめ

燃焼度 / GWd t ⁻¹	ORIGEN による推定生成量 / Bq (A)	Run-1 / Bq	Run-2 / Bq	Run-3 / Bq	ヨウ素追出し / Bq	捕集された放射能合計 / Bq (B)	移行割合 (B) / (A)
8	2.97 × 10 ⁵	4.4 × 10 ⁴	8.5 × 10 ⁴	5.9 × 10 ⁴	2.2 × 10 ⁴	2.1 × 10 ⁵	70.8 %
29	9.86 × 10 ⁵	2.5 × 10 ⁵	1.9 × 10 ⁵	1.9 × 10 ⁵	5.7 × 10 ⁴	6.8 × 10 ⁵	69.3 %
44	1.78 × 10 ⁶	3.7 × 10 ⁵	3.5 × 10 ⁵	3.6 × 10 ⁵	2.0 × 10 ⁵	1.3 × 10 ⁶	72.0 %

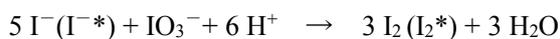
表 4. 7-2 I-129 の移行割合の比較

	試験規模	燃焼度等	溶解液内へ残留	不溶解残渣へ移行	オフガスへ移行
Boukis et al. ⁵⁾	実験室	45 GWd t ⁻¹	0.52 % < 5 %	0.18 %	残り
Herrmann et al. ⁶⁾	WAK 施設	不詳	(高燃焼度燃料では 2 ~ 3 %)	1 %	残り
Mineo ら	ベンチスケール	I-131 tracer ⁴⁾	0.37 %	1.49 %	残り (74 % : AGS)
	同	44 GWd t ⁻¹	< 0.57 %	≤ 2.72 %	残り (70 % : AGS)
大型再処理工場	商用規模	45 GWd t ⁻¹	2 % ^a	3 % ^a	100 % ^a

a : ヨウ素移行挙動評価において用いられた移行割合⁷⁾

溶解液中のヨウ素の定量については、Castleman ら⁸⁾によって提案されている四塩化炭素抽出法がある。この方法では、溶液中の I₂ (有機ヨウ素含む : 本研究では分離せず)、I⁻, IO₃⁻をこの順序で分離・定量する。最後に水相に残ったフラクションは非イオン性のコロイド状微粒子である。溶解試験 (SFD2-1) で得た試料 2 mL を水で 10 mL に希釈したものを分析試料とする。以下に分析手順を示す。

- ① 試料溶液を 1 mg の I₂ を溶解した四塩化炭素 (25 mg-I₂ / 500 mL-CCl₄, 20 ml) とバイアル瓶 (50 ml 用) で 1 分間振とうし、溶解液中の溶存ヨウ素 (I₂^{*}) と有機ヨウ素を四塩化炭素に抽出する。ここで * は、もともと試料溶液中にあったヨウ素化学種を表す。有機相 10 mL を放射能測定する。
- ② 溶液中のヨウ素イオン I⁻^{*} を分離・定量するため、試料溶液にキャリアとして 0.001 mol L⁻¹ KI を 1 mL 加えて振盪・攪拌し、さらに全 I⁻ (I⁻^{*}) を I₂ へ酸化するため、0.01 mol L⁻¹ KIO₃ を 1 mL 加える。生成した I₂ (I₂^{*}) は、四塩化炭素 20 mL と振とうし、抽出する。有機相 10 mL を放射能測定する。



- ③ 溶液中のヨウ素酸イオン IO₃⁻^{*} を分離・定量するため、0.1 mol L⁻¹ KI 1 mL を加えて I₂^{*} に還元する。生成した I₂ (I₂^{*}) は、四塩化炭素 20 mL で抽出する。有機相 10 mL を放射能測定する。



- ④ 過程③において生成した I_2 (I_2^*) の一部が過剰の I^- と I_3^{*-} を形成しているため、次に 10% NaNO_2 1 mL を加えて、これを I_2 に酸化する。生成した I_2 (I_2^*) を四塩化炭素 20 mL で抽出する。有機相 10 mL を放射能測定する。



水相に残っているのが、微粒子（コロイド）である。水相は、減圧ろ過（0.45 μm メンブランフィルタ）後、フィルタを水で洗浄する。微粒子（コロイド）付フィルタをバイアル瓶へ水 10 mL とともに封入し、放射能測定する。本測定においては、溶解液が高放射性のため、αγセル内にて四塩化炭素による抽出分離したものを適宜希積分取して用いた。

（２） ヨウ素吸着推算モデルとの比較

Mineo ら⁹⁾ は、使用済燃料の溶解試験の結果と 11 章に紹介するヨウ素吸着カラムの挙動推算モデルとの比較確認を行っている。図 4. 7-5 に結果を示す。燃焼度 8~44 GWd t⁻¹ の使用済燃料の硝酸溶解時及び溶解液からのヨウ素追出し時に吸着カラムに吸着された I-129 のカラム内分布と推算モデルの計算結果を比較した。この結果から、計算で設定した吸着剤粒子内のヨウ素の有効拡散係数 ($5.6 \times 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) や吸着に係る Langmuir 係数 ($1.0 \times 10^5 \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) は、NOx 濃度 1% 以内の溶解オフガスに適用できるとしている。

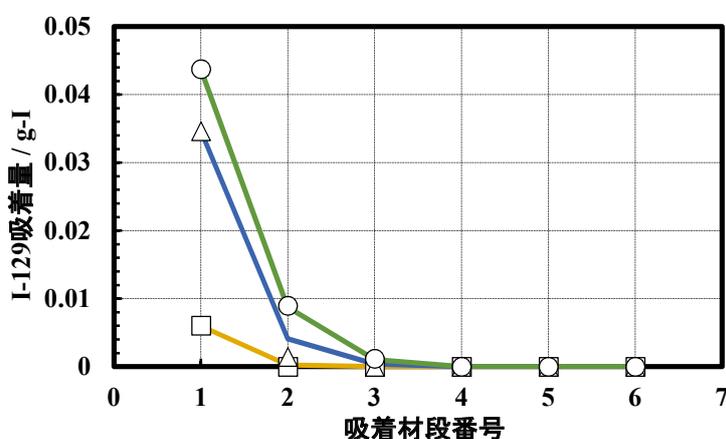


図 4. 7-5 (1) NUCEF 使用済燃料溶解試験でのヨウ素吸着量と計算結果の比較⁹⁾ (Mineo, H., et al., Sep. Sci. Technol., 38, 2003, 硝酸への燃料溶解時, □ : Run No. SFD1-1, 燃焼度 8 GWd t⁻¹, △ : SFD2-1, 29 GWd t⁻¹, ○ : SFD 3-1, 44 GWd t⁻¹, 実線は各 Run に対応する推算結果)

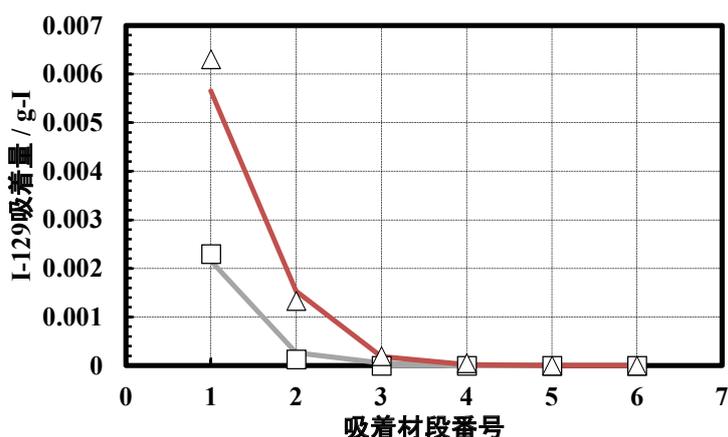


図4. 7-5 (2) NUCEF 使用済燃料溶解試験でのヨウ素吸着量と計算結果の比較⁹⁾ (溶解液からのヨウ素追出し時, □ : Run No. SFD1-stripping, 燃焼度 8 GWd t⁻¹, △ : SFD2-stripping, 29 GWd t⁻¹, 実線は各 Run に対応する推算結果)

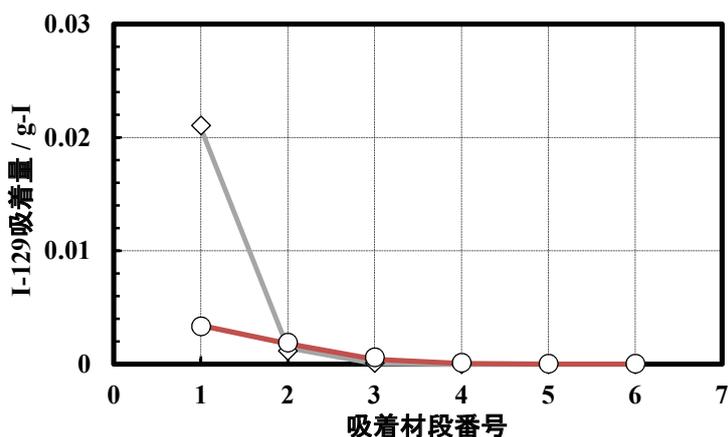


図4. 7-5 (3) NUCEF 使用済燃料溶解試験でのヨウ素吸着量と計算結果の比較⁹⁾ (溶解液からのヨウ素追出し時, ◇ : Run No. SFD3-stripping(1), 燃焼度 44 GWd t⁻¹, ○ : SFD3-stripping(2), 44 GWd t⁻¹, 実線は各 Run に対応する推算結果)

(3) 炭素 14 捕集試験結果

燃焼度 8 GWd t⁻¹及び29 GWd t⁻¹の照射済燃料溶解時に発生するC-14の分離・定量を行った。分析値及とORIGEN推算値の比較から、双方の場合とも照射前燃料に5 ppm程度の窒素が含まれていたと推定された。また大型再処理施設からの¹⁴CO₂放出に関する既往の研究では、照射前燃料中の窒素含有量は5~20 ppm⁷⁾と示されている。窒素含有量は、放出量評価に用いられる50 ppm⁷⁾の想定に比べて、十分低いことが示された。また燃焼度 29 GWd t⁻¹の照射済燃料を用いた試験では、¹⁴CO₂の放出はKr-85とほぼ同時期に起こることが観察された (図4. 7-6)。

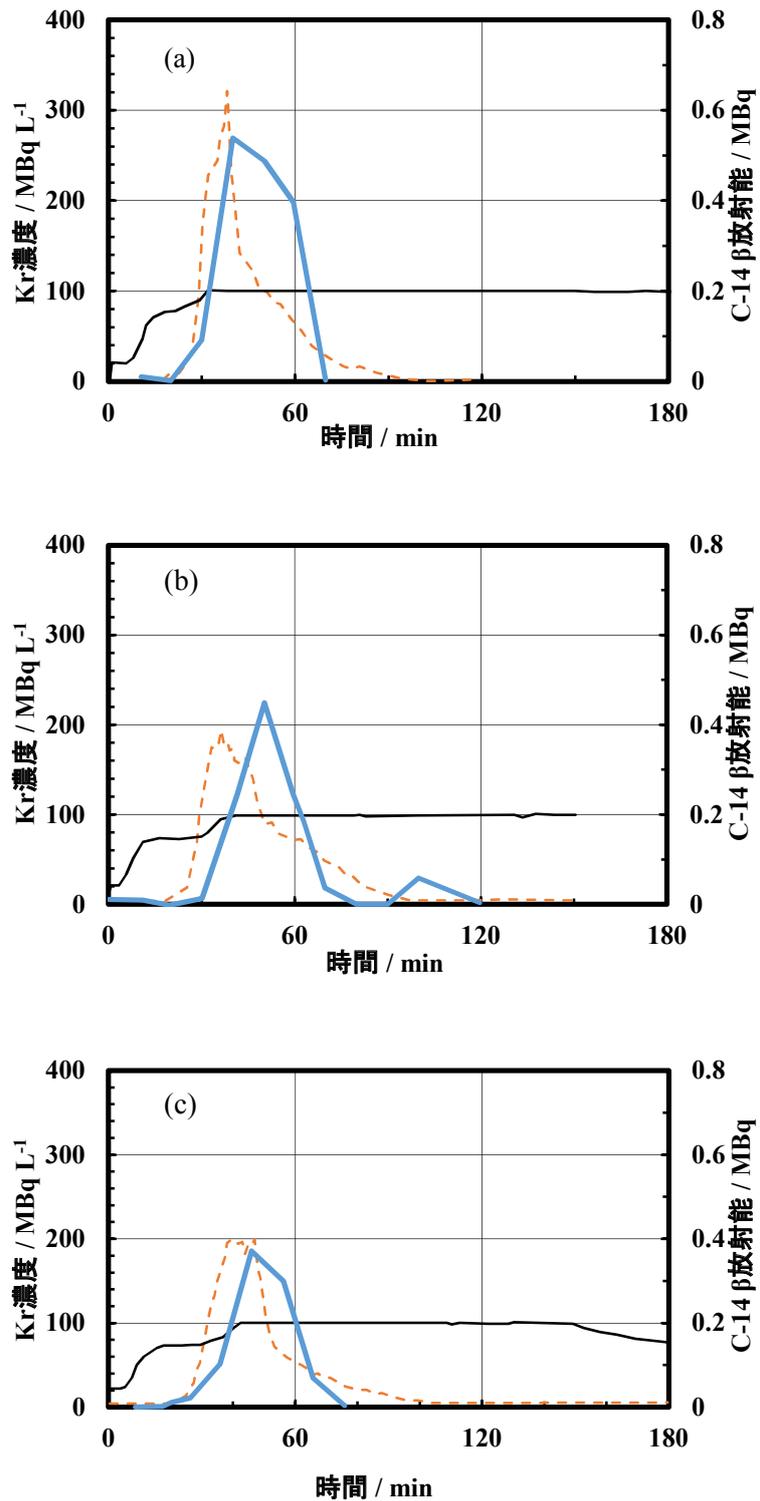


図4. 7-6 照射済燃料溶解時の C-14 及び Kr-85 の放出挙動 (3 Runs, 燃焼度 29 GWd t⁻¹, 太実線 : C-14, 破線 : Kr-85, 細実線 : 溶解液温度, (a) SFD2-1, (b) SFD2-2, (c) SFD2-3)

(4. 7節の参考文献)

- 1) Sakurai, T., Izumo, M., Takahashi, A., Komaki, Y., Behavior of Iodine-131 in Dissolution of Irradiated Uranium Dioxide, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 24, 1987, pp. 931 - 936.
- 2) Mineo, H., Kihara, T., Takahashi, A., Yagi, T., et al., Study on Gaseous Effluent Treatment during Dissolution Tests of Spent Fuel, *Proc. Waste Management '99, Tucson, 1999.*
- 3) Mineo, H., Iizuka, M., Fujisaki, S., Kihara, T., Development of Treatment Technology for Dissolver Off-gas of Spent Fuel, *Proc. 26th Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Richland, 2000, [http : //www.isnatt.org/](http://www.isnatt.org/) .*
- 4) Kihara, T., Sakurai, T., Nakano, Y., Fujine, S., Iodine Behavior during Dissolution Process within NUCEF-BECKY, *Proc. 5th Int. Nuclear Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal (RECOD '98), Nice, 1998, pp. 830 - 837.*
- 5) Boukis, N., Henrich, E., Two-Step Procedure for the Iodine Removal from Nuclear Fuel Solutions, *Radiochimica Acta*, 55, 1991, pp. 37 - 42.
- 6) Herrmann, F. J., Motoi, V., Herrmann, B., Fang, D., Finsterwalder, L., et al., Minimizing of Iodine-129 Release at the Karlsruhe Reprocessing Plant WAK, *Proc. 22nd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Denver, 1992, NUREG/CP-0130, CONF-9020823 (CONF-920823), 1993, pp. 75 - 90.*
- 7) 日本原燃（株）他, 再処理施設における放射性核種の挙動, *JNFS-R-91-001 改 1, 1996.*
- 8) Castleman, Jr., A. W., , Tang, I. N., Munkelwitz, H. R., The Chemical States of Fission-product Iodine Emanating into a High Temperature Aqueous Environment, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1968, pp. 5 - 30.
- 9) Mineo, H., Gotoh, M., Iizuka, M., Fujisaki, S., Hagiya, H., Uchiyama, G., Applicability of a Model Predicting Iodine-129 Profile in a Silver Nitrate Silica-Gel Column for Dissolver Off-Gas Treatment of Fuel Reprocessing, *Sep. Sci. Technol.*, 38, 2003, pp. 1981 - 2001.

5 抽出特性

5. 1 PUREX 法による抽出工程の概要

PUREX 法では使用済燃料は硝酸溶液へ溶解され、ヨウ素追出し、清澄の各工程を経て、清澄液が抽出工程へ送られてくる。抽出工程では溶媒抽出法によってウラン (U)、プルトニウム (Pu) 及び核分裂生成物 (FP) 等のその他の元素に分離される。溶媒抽出では、U、Pu の抽出剤としてリン酸トリブチル (TBP, $(C_4H_9)_3PO_4$)、希釈剤としてドデカン等の炭化水素を混合した有機溶媒が用いられる。FP と分離された U、Pu は再処理の後、原子炉燃料として再加工するために必要な程度まで除染、精製される。抽出工程では共除染、分配、U 精製、Pu 精製の工程があり、U、Pu が分離される。加えて使用済溶媒を再生してリサイクルする溶媒再生工程が含まれる。

5. 1. 1 溶媒抽出法

溶媒抽出法は、目的成分及び不純物成分が混在している溶液から目的成分 (元素) のみを分離する手法の一つである。目的成分及び不純物成分が水溶液 (水相) に溶解している場合、水溶液と溶け合わない有機溶媒 (有機相) を混合して接触させ、目的成分のみを選択的に有機相へ移行させる (抽出)。混合された二相は静置されるとやがて上下に分相し、各元素はそれぞれの性質に応じて水相及び有機相にある比率 (分配比) で分配する。有機相と水相を別々に分取することで一回の抽出操作が完了する。ここで分配比は、元素の原子価状態、濃度、水相の酸性度や有機相の抽出剤の濃度、溶液温度等に依存して変化する。例えばある元素の分配比が 10 の場合、分配平衡状態での有機相の元素濃度は水相濃度の 10 倍となる。また、分配比が小さくなるような溶液条件を選択することで、目的元素を水相側へ戻すことができる (逆抽出)。目的成分に同伴する不純物成分を逆抽出によって選択的に除去する操作を洗浄という。

一回の抽出・逆抽出操作で目的成分の純度を十分に確保できない場合には、混合～静置～分取を連続的に多数回繰り返すような構造の装置が用いられる。再処理施設の抽出工程においても、多段向流型の抽出器が多数設置されている。本章の後半では、原子力機構における溶媒抽出法による元素分離試験の概要と、各元素の抽出器内挙動について紹介する。

5. 1. 2 再処理施設で用いられる抽出装置

再処理施設で用いられる溶媒抽出装置は、これまでは多段ミキサセトラ及びパルスカラムが主である。また、一部の工程、あるいは将来の再処理施設では遠心抽出器の採用が検討されている。各抽出器の概要を図 5. 1-1～3 に示す。

ミキサセトラは、水相及び有機相の攪拌混合と静置分相を繰り返して元素分離を達成するものである。水相及び有機相は概して水平方向に向流で移動する。多くの場合、外観はステンレス製の直方体であり、その内部は多数の空間に仕切られている。ミキサ室では両隣のセトラ室からの水相及び有機相が合流し、攪拌機によって混合されると同時に、U、Pu 等の各元素の二相間移動が起こる。エマルジョン状態の混合相はセトラ室へ移動し、そこで重力差によって次第に上下に分相する。ミキサセトラには、「段」の区別がはっきりしており、運転・制御が確実で、容易である

という長所がある一方、滞留時間が長い、設置面積が大きい、各段に攪拌機がありそのメンテナンスが必要である、また装置内部の洗浄が困難である等装置全体のメンテナンスの問題があるといった短所がある。滞留時間の長さは溶媒の放射線分解の程度に影響する。

パルスカラムは、微分型の溶媒抽出装置であり、ミキサセトラとは外観は大きく異なり、全高が数 m から十数 m の細長い円筒型である。水相及び有機相はそれぞれ装置の上部及び下部から供給され、上下動のパルスが与えられて、シャフト部において向流で接触する。シャフト部内部は、環状型のものと円筒型のものがあり、臨界安全設計に応じて使い分けられる。シャフト部の内部には分散板が多数組み込まれている。分散板は、いくつかの種類があり、円盤に多数の小穴を開けたものや、寸法の異なるドーナツ型円盤を組み合わせたもの等が用いられる。パルスレグには圧縮空気が送られ、シャフト部内の両相に対し一定周期で圧力振動を与える。これにより、溶液は分散されエマルジョン状態となりつつ各々鉛直方向へ移動する。シャフト部の上下にはそれぞれ分相部が置かれ、二相を静置分離した後、次の抽出器へ送液される。パルスカラムの特徴は、多量処理に適し、その形状から臨界安全管理上の利点があること、攪拌機のような駆動部がなくメンテナンスフリーであること、接触時間が短く溶媒の放射線損傷をミキサセトラより軽減できること等である。しかし、装置に長さが必要であり、それに合わせて据え付ける空間を高さ方向に大きくとる必要がある。また、装置の設計、運転にあたってミキサセトラに比べ配慮すべきことが多く、経験を要し、スケールアップが容易でないといった短所もある。

遠心抽出器は、ミキサセトラと同様に通常多段構成で用いられる。水相、有機相が隣接段から供給され抽出器の下部で混合攪拌される。円筒型ローターの内部へ移動した混合相は、ローターの高速回転による遠心力によって分相する。両相はそれぞれの出口から排出され、次の抽出器へ移行する。遠心抽出器には、ミキサセトラに比べ溶媒の滞留時間が短く放射線分解は最小限に抑えられる、運転開始時の立ち上がりが早い、設置面積が小さいといった利点がある。一方、高速回転するローターの維持、回転させるためのモーターのメンテナンスの問題がある。各段にモーターが必要な点はミキサセトラと同じであるが、ミキサセトラではモーターを攪拌部からある程度離すことができるので維持の困難さは少し軽減される。近年の溶媒抽出プロセスの研究開発では、遠心抽出器の使用が主流になりつつある。

5. 1. 3 溶媒抽出法による各工程の概要

① 共除染工程

前処理工程において使用済燃料を溶解し、清澄して得られた硝酸溶液から、U 及び Pu を有機溶媒 (TBP と希釈剤の混合物) により有機相へ抽出し FP 等と分離する工程である (図 5. 1-4)。TBP は、使用済燃料に含まれる多様な元素の中から U, Pu を選択的に抽出する性質がある。希釈剤としてはドデカンやケロシン等、これまでに様々なものが用いられている。TBP と希釈剤の混合割合は、混合物の物理的性状や処理される燃料の種類等に応じて検討される。軽水炉燃料の再処理では TBP の体積割合を 30%としている。U, Pu は、抽出器の抽出部において有機相へ抽出され、一方 FP や放射化生成元素 (AP) は FP 洗浄部において水相へ除去される。六ヶ所再処理工場の場合は、U, Pu を有機相に装荷したまま後続の分配工程へ送られる。一方、東海再処理施設では U, Pu は水相へ逆抽出された後、分配工程へ送られる。

② 分配工程

PUREX 法の主目的である U と Pu の相互分離を行う (図 5. 1-5)。ここで Pu は、硝酸ウラナス (U(IV)) や硝酸ヒドロキシルアミン (HAN) 等の還元剤を用いて、Pu(IV)から Pu(III)へ還元される。Pu(III)の分配係数は U(VI)や Pu(IV)よりも小さく、ほぼ全量が水相へ移行する。ここで U(VI)は有機相中に残る。Pu 洗浄部では、同様の還元剤を用いることによって、U 溶液中の Pu 濃度をできるだけ低く抑える。Pu 洗浄部を通過した U は、U 逆抽出部において水相へ移される。

③ ウラン精製工程

分配工程から U 精製工程へ送られた U 溶液は、蒸発濃縮と酸濃度調整の後、再び抽出, FP 洗浄, U 逆抽出の各工程を経て、さらなる不純物の除去がなされる (図 5. 1-6)。

④ プルトニウム精製工程

分配工程から Pu 精製工程へ送られた Pu 溶液は、NO₂ ガス吹込みによって Pu が Pu(III)から Pu(IV)へ再酸化される。続いて酸濃度調整の後、再び抽出, FP 洗浄, Pu 還元及び逆抽出によって精製される。分配工程から同伴してきた U や本工程で還元剤として供給する U(IV)は、分離回収されて U 精製工程へ送られる (図 5. 1-7)。

⑤ 溶媒再生工程

有機溶媒には、放射線作用により次第に劣化生成物が蓄積し分離性能が低下する。TBP が劣化すると、例えばリン酸ジブチル (HDBP, H(C₄H₉)₂PO₄) が生じる。この HDBP は U, Pu と強く結合して有機相中に存在するため、逆抽出工程においてもいくらかの U, Pu が有機相に残留したまま水相へ移行しない状態となり、すなわち核燃料物質の損失につながる。これを防ぐため溶媒を抽出サイクル 1 回ごとにアルカリ溶液で洗浄し、HDBP 等の蓄積を抑制している。

また有機溶媒をリサイクルしてできるだけ長期に使用するためには、希釈剤劣化物についても配慮する必要がある。ドデカンのような脂肪族炭化水素が劣化すると脂肪酸が発生し、溶媒洗浄工程で使用するアルカリと反応し鹼化して界面活性作用を持つ。過剰に劣化物が蓄積した場合、両相界面の形成速度が低下し、油水分離が困難になる。対策として、溶媒の廃棄と補給交換等がなされる。Bernard らりによれば、フランス La Hague UP-3 再処理工場や六ヶ所再処理工場等では、アルカリ洗浄後の溶媒の一部を減圧蒸留工程に送り、希釈剤と濃縮 TBP をそれぞれ分離して回収し、余分な生成物を除去する。回収された物質は工程内で再利用される。溶媒劣化、溶媒再生の詳細については 9 章を参照頂きたい。

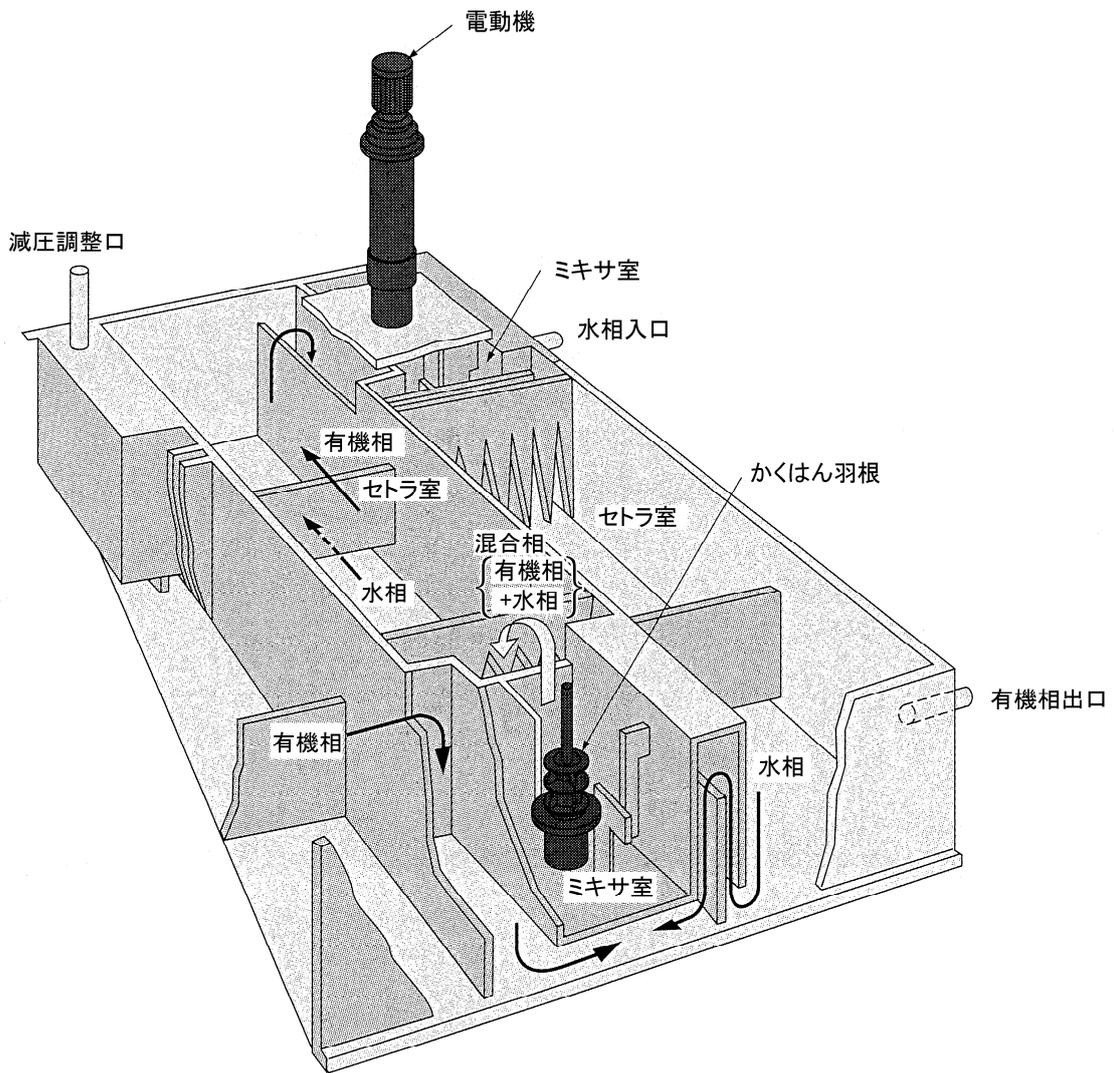


図5. 1-1 ミキサセトラの概要²⁾ (日本原燃(株), 六ヶ所再処理工場の概要, 2013)

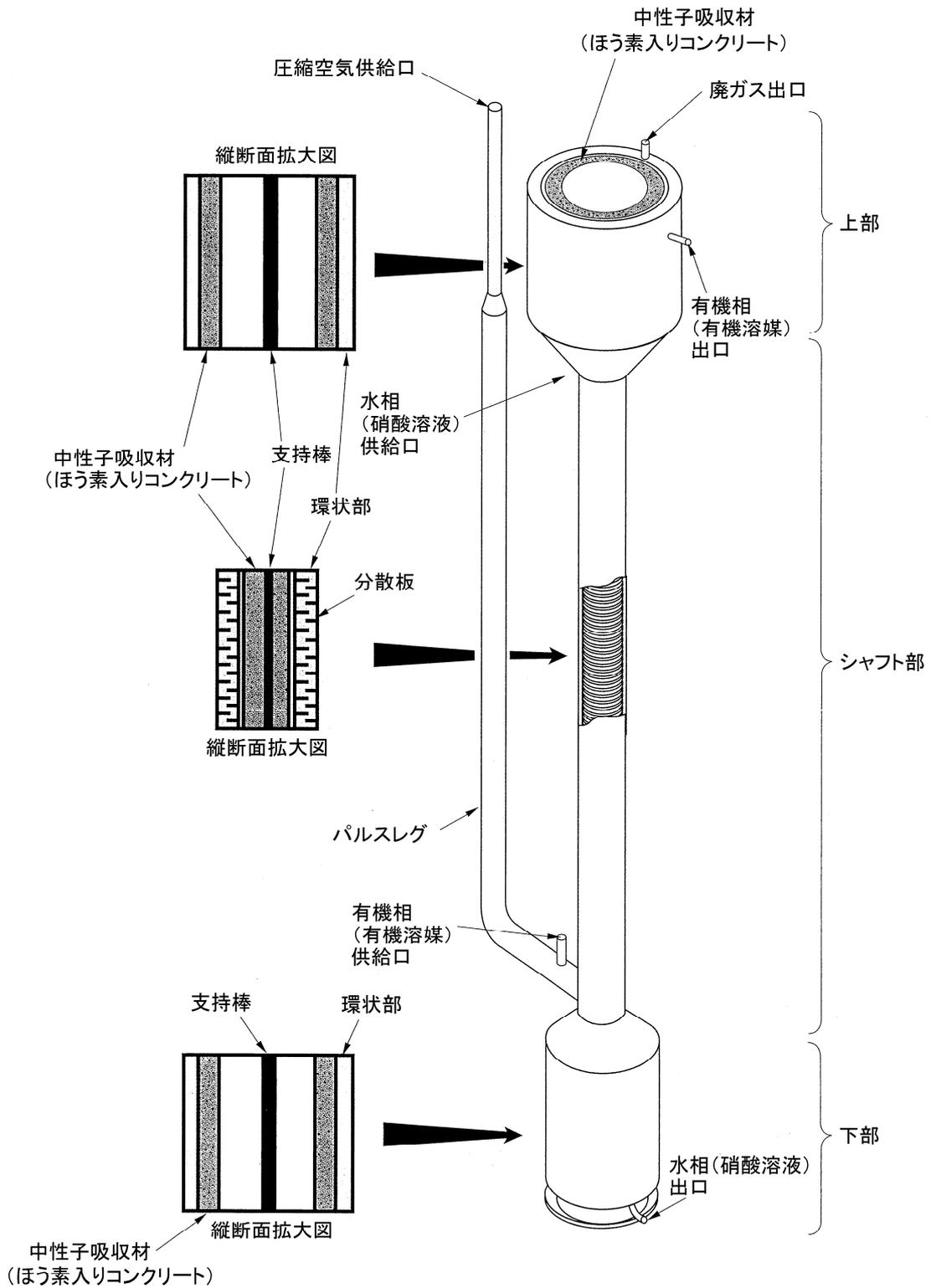


図5. 1-2 環状型パルスカラムの概要²⁾ (日本原燃(株), 六ヶ所再処理工場の概要, 2013)

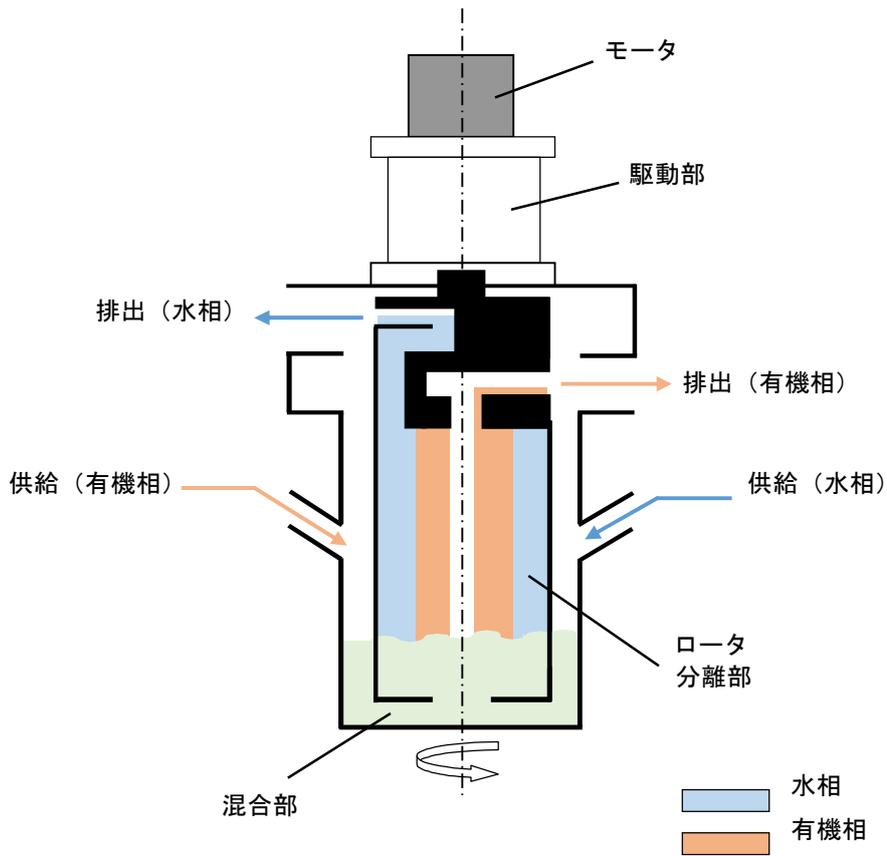


図5. 1-3 遠心抽出器（単段型）の概要

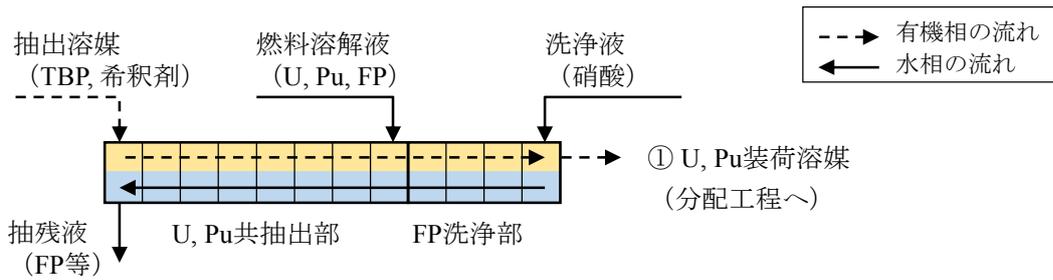


図5. 1-4 共除染工程フローシート

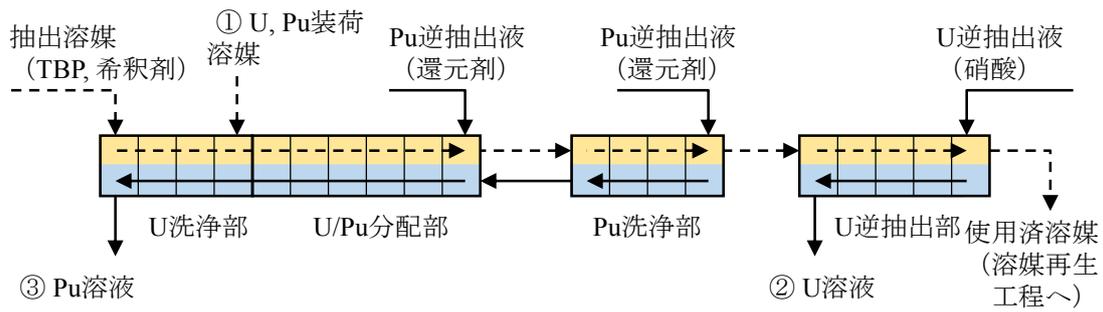


図5. 1-5 分配工程フローシート

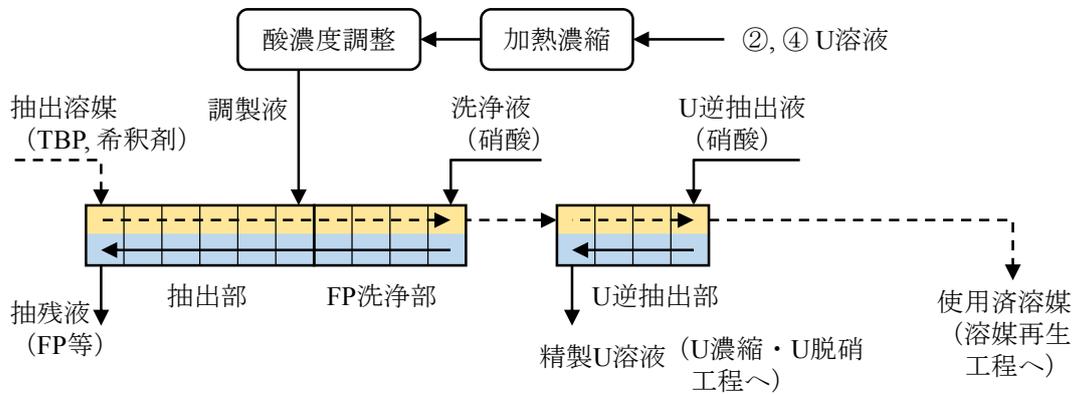


図5. 1-6 ウラン精製工程フローシート

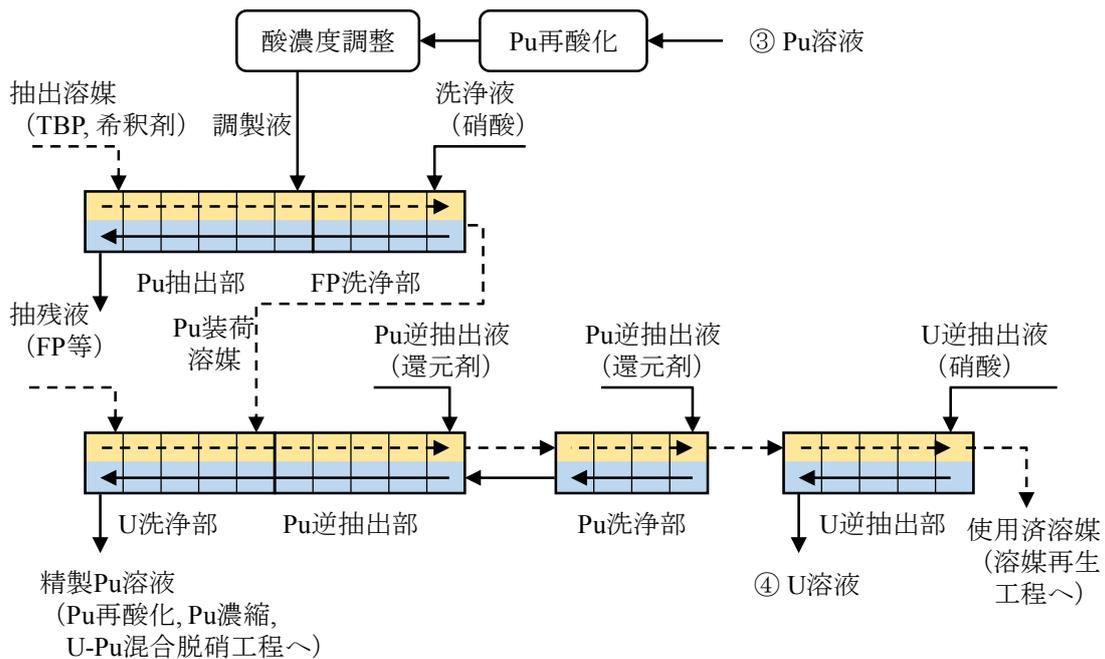


図5. 1-7 プルトニウム精製工程フローシート

5. 1. 4 再処理施設の分離性能

商用規模の再処理工場の例として、イギリス THORP 工場^{3,4)} 及びフランス La Hague UP-3 工場⁵⁾ の除染性能について表 5. 1-1~2 に示す。

抽出分離工程はいくつかの工程から構成され、各工程内では多くの元素が共存する。分離第 1 サイクルへ供給される使用済燃料の溶解液には 40 種類以上の元素が存在し、それらの中には複数の化学種が存在し得る元素、例えばアクチノイド、いくつかの遷移金属元素、錯体が複数種存在し得るルテニウムなども含まれている。加えて TBP の劣化生成物である HDBP、リン酸モノブチル ($H_2MBP, H_2(C_4H_9)PO_4$) 等が共存しうる。抽出工程内の元素挙動を理解するためには 11 章で紹介するような計算コード類を用いることも有用である。この章では、主要な化学種の工程内挙動を理解する上で重要な分配特性、酸化還元反応等について紹介する。

表 5. 1-1 (1) イギリス THORP 工場の除染性能⁴⁾ (Phillips, C., Proc. RECOD'98, 1998 に基づく)

(a) 共除染・FP 洗浄工程 (HA/HS カラム) における FP 核種の除染係数

	Tc-99	Ru-106	Cs-134 / Cs-137	Ce-144
実績値	1.0~1.3	$1.2 \times 10^3 \sim 7.0 \times 10^3$	$6.9 \times 10^4 \sim 1.9 \times 10^5$	$1.1 \times 10^4 \sim 1.7 \times 10^5$
設計値	1.0	1.0×10^3	4.5×10^3	3.3×10^3

(b) 分配工程 (1BX/1BS カラムおよび 1BXX ミキサセトラ) における除染係数

	U 製品についての Pu の除染係数 / -	Pu 製品についての U の除染係数 / -
実績値	$1.4 \times 10^4 \sim 6.5 \times 10^4$	$4.5 \times 10^3 \sim 8.4 \times 10^4$
設計値	3.3×10^3	2.1×10^3

(c) UO_3 製品におけるプラント全体としての除染係数

	Tc-99	Ru-106	Cs-134 / Cs-137	Ce-144	Np-237	Pu
実績値	$8.17 \times 10^3 \sim 1.16 \times 10^4$	$4.32 \times 10^6 \sim 1.33 \times 10^7$	$5.66 \times 10^9 \sim 1.38 \times 10^{10}$	$9.36 \times 10^5 \sim 4.96 \times 10^6$	$3.31 \times 10^4 \sim 6.76 \times 10^4$	$8.60 \times 10^6 \sim 2.03 \times 10^7$
設計値	4.0×10^3	8.7×10^5	6.5×10^8	3.3×10^7	1.5×10^4	5.0×10^6

(d) $Pu(NO_3)_4$ 製品におけるプラント全体としての除染係数

	Tc-99	Ru-106	Cs-134 / Cs-137	Ce-144	Np-237	U
平均実績値	1.00×10^2	1.04×10^6	1.31×10^8	2.10×10^7	6.6×10^1	4.62×10^4
設計値	1.0×10^2	3.2×10^5	5.0×10^6	3.7×10^6	4.5×10^1	4.2×10^3

表5. 1-1 (2) イギリス THORP 工場の除染性能

(e) PuO₂ 製品におけるプラント全体としての除染係数

	全 FP 核種	U
実績値	3.37×10 ⁸ ~7.06×10 ⁸	5.80×10 ⁶ ~5.55×10 ⁸
設計値	2.8×10 ⁸	2.1×10 ⁵

表5. 1-2 フランス La Hague UP-3 工場の除染性能⁵⁾ (Desvaux, J. L., et al., Proc. RECOD '98, 1998 に基づく)

(a) 共除染工程および分配工程 (第1サイクル)

FP 分離	FP 除染係数 /-		U/Pu 分離	U 中の Pu 濃度
	U	Pu		
実績値	>2.0×10 ⁵	>8.0×10 ⁴	実績値	<10 μgPu kgU ⁻¹
設計値	2500	1250	設計値	1 mgPu kgU ⁻¹

(b) ウラン精製工程

	Np 除染係数 /-		β γ 放射能濃度	
実績値	100~250	実績値	<74 kBq kgU ⁻¹ (2 μCi kgU ⁻¹)	
仕様値	-*	仕様値	<925 kBq kgU ⁻¹ (25 μCi kgU ⁻¹)	

* α 放射能の仕様値は、ウランによる α を除いて 250 Bq gU⁻¹

(c) プルトニウム精製工程

	FP の除染係数 /-		β γ 放射能濃度	
実績値	100~1600	実績値	<37 kBq gPu ⁻¹ (1 μCi gPu ⁻¹)	
仕様値	-	仕様値	<296 kBq gPu ⁻¹ (8 μCi gPu ⁻¹)	

(d) 溶媒再生工程 (蒸留)

	蒸留缶残率	蒸留缶残の β γ 放射能濃度	回収希釈剤中の TBP 濃度	回収溶媒
実績値	約 1 %	<7.4×10 ⁶ Bq L ⁻¹ (0.2 mCi L ⁻¹)	< 200 ppm	80 %TBP
設計値	5 %	6.66×10 ⁸ Bq L ⁻¹ (18 mCi L ⁻¹)	< 200 ppm	60 %TBP

(5. 1 節の参考文献)

- 1) 日本原燃 (株), 六ヶ所再処理工場の概要 (パンフレット), 2013.
- 2) Bernard, C., Miquel, P., Viala, M., Advanced Purex Process for the New Reprocessing Plant in France and in Japan, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '91), Sendai, 1991, pp. 83 - 88.
- 3) Phillips, C., Operation Experience of the Solvent Extraction Process in the Thermal Oxide

Reprocessing Plant, Value Adding through Solvent Extraction (Proc. ISEC '96, Melbourne, 1996), 1996, pp. 783 - 788.

- 4) Phillips, C, The Thermal Oxide Reprocessing Plant at Sellafield: Three Years of Active Operation in the Chemical Separation Plant, Proc. 5th Int. Nuclear Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal (RECOD'98), Nice, 1998, pp. 19 - 26.
- 5) Desvaux, J. L., Drain, F., Dutertre F., Huron, Ph., Pineau, J. N., Vinoche, R., COGEMA Reprocessing Complex: Already 9 Years of Operation, Mature and Flexible, Proc. 5th Int. Nuclear Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal (RECOD'98), Nice, 1998, pp. 27 - 33.

5. 2 ウラン、プルトニウム、硝酸、亜硝酸の分配挙動

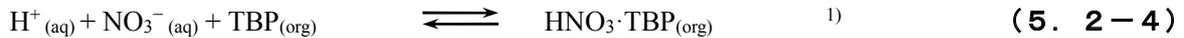
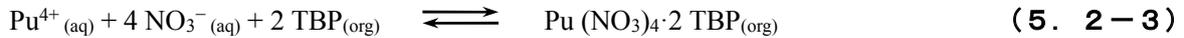
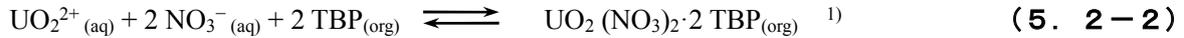
5. 2. 1 硝酸 / TBP 系における抽出反応

溶媒抽出プロセスには使用済燃料や腐食生成物に由来する多数の化学種が存在する。この節ではウラン (U)、プルトニウム (Pu) の抽出挙動に影響を及ぼす主要な化学種である U(VI), U(IV), Pu(VI), Pu(IV), Pu(III), 硝酸, 亜硝酸についてこれらの分配比とその推算式を扱う。硝酸 / リン酸トリブチル (TBP) 系では、抽出において U, Pu 等のカチオン M^{m+} は、一般的に次式で表される化学反応によって TBP と錯体を形成し、有機相に溶解することで抽出される。



a : TBP 配位数, m : カチオンの電荷数

具体的には U(VI), Pu(IV), 硝酸の場合、次式が示されている。



この分配反応は、十分な時間、水相と有機相を混合することで平衡に達する。本来平衡定数は各成分の活量を用いて表されるが、実際には活量を決めることが困難な場合が多い。U, Pu 等再処理において重要な金属イオンの活量係数も知られていないため不便である。そこで直接測定のできる体積モル濃度を活量の代わりに用いて平衡定数を表すと以下のようなになる。

$$K_M = \frac{[M(NO_3)_m \cdot a TBP_{(org)}]}{[M^{m+}_{(aq)}][NO_3^{-}_{(aq)}]^m [TBP_{(org)}]^a} \times \frac{y_{M(NO_3)_m \cdot a TBP_{org}}}{y_{M^{m+}_{aq}} \cdot y_{NO_3^{-}_{aq}}^m \cdot y_{TBP_{org}}^a} \quad (5. 2-5)$$

$$K'_M = K_M \times \frac{y_{M^{m+}_{aq}} \cdot y_{NO_3^{-}_{aq}}^m \cdot y_{TBP_{org}}^a}{y_{M(NO_3)_m \cdot a TBP_{org}}} = \frac{[M(NO_3)_m \cdot a TBP_{(org)}]}{[M^{m+}_{(aq)}][NO_3^{-}_{(aq)}]^m [TBP_{(org)}]^a}$$

$$= \frac{c_{M,org}}{c_{M,aq} \cdot c_{N,aq}^m \cdot T_f^a} \quad (5. 2-6)$$

M の分配比 D_M は、分配平衡時の有機相の M の濃度 $c_{M,org}$ 及び水相の濃度 $c_{M,aq}$ を用いて、次式で定義される。

$$D_M = c_{M,org} / c_{M,aq} \quad (5. 2-7)$$

$$D_M = K'_M \cdot c_{N,aq}^m \cdot T_f^a \quad (5. 2-8)$$

K_M, K'_M : M の抽出反応の平衡定数, 及び活量係数を加味した平衡定数
/ mol L^{-(m+a)}

$[M(NO_3)_m \cdot a \text{ TBP}_{(\text{org})}], c_{M, \text{org}}$: 有機相の M 硝酸塩 TBP 錯体濃度 / mol L ⁻¹
$[M^{m+}]_{(\text{aq})}, c_{M, \text{aq}}$: 水相の M 濃度 / mol L ⁻¹
$[\text{NO}_3^-]_{(\text{aq})}, c_{N, \text{aq}}$: 水相の硝酸根濃度 / mol L ⁻¹ (硝酸及び硝酸塩が完全にイオン解離していると仮定)
$[\text{TBP}_{(\text{org})}], T_f$: 有機相で M と結合していない TBP (フリーTBP) 濃度 / mol L ⁻¹
y	: 各化学種の活量係数 / -

5. 2. 2 分配実験データ

再処理技術開発の初期から硝酸 / TBP 抽出系の分配実験が各国で繰り返され、そのデータ集が表やグラフ形式でまとめられると共に、推算式を統計処理により導出し工学設計に利用する研究が進められてきた。分配データ集としては、例えばアメリカでは Hanford のデータ集^{2,3)} や Smith ら⁴⁾、ドイツでは Petrich ら⁵⁻⁷⁾、ロシアの Renard ら⁸⁾、我が国では権田ら⁹⁾、館盛ら^{10,11)} によるものがある。これらの文献では溶液の濃度と分配データが表形式あるいはグラフでまとめられている。ここではいくつかの文献データをまとめ、分配傾向が容易に把握できるよう付録にグラフとして掲載した。

推算モデルの検討と溶媒抽出解析コードへの組込みに関しては Horner^{12,13)}、Richardson ら^{14,15)}、Mitchell¹⁶⁾、Groenier ら¹⁷⁾、Kolarik^{18,19)}、Rozen²⁰⁾、Renard²¹⁾、Kumar ら²²⁾、権田ら²³⁾、Enokida ら²⁴⁾、Sawada ら²⁵⁾ がある。計算コードに関しては 1 1 章でも述べる。次節では Richardson 他によるモデルを紹介する。

5. 2. 3 Richardson 他による分配比の推算式

式 5. 2-8 の $K'_M \cdot c_{N, \text{aq}}^m$ をまとめて $K_{M, \text{app}}$ と書き換えると、M の分配比 D_M は次式のようにまとめられる。

$$D_M = K_{M, \text{app}} \cdot T_f^a \quad (5. 2-9)$$

Richardson ら^{14,15)} は U, Pu 等の多数の分配実験の結果から、 $K_{M, \text{app}}$ を硝酸根濃度及び溶液温度、TBP の有機相での体積分率等も含めた関数で表し、分配比を推算する近似式をまとめている。以下に U(VI), U(IV), Pu(IV), Pu(III) 及び硝酸の分配比について、Richardson らによるものを示す。硝酸の分配については、硝酸と TBP の結合分子個数が 1 : 1 及び 1 : 2 の 2 通りを想定している。なお Richardson によるモデルは、その改良に伴って変遷がみられるため文献によって記述が少しずつ異なる。

$$c_{N, \text{aq}} : \text{水相の硝酸根濃度 / mol L}^{-1}, \quad c_{H, \text{aq}} : \text{水相の硝酸濃度 / mol L}^{-1},$$

$$\phi : \text{有機相の TBP 体積分率 / -,} \quad T_f : \text{有機相のフリーTBP の濃度 / mol L}^{-1}$$

$$\tau = 1 / T - 1 / 298, \quad T : \text{絶対温度 / K}$$

① U(VI)

$$D_{U(VI)} = K_{U(VI),app} \cdot T_f^2$$

$$K_{U(VI),app} = (3.7 c_{N,aq}^{1.57} + 1.4 c_{N,aq}^{3.9} + 0.011 c_{N,aq}^{7.3}) (4 \phi^{-0.17} - 3) \exp(2500 \tau) \quad (5.2-10)$$

② Pu(IV)

$$D_{Pu(IV)} = K_{Pu(IV),app} \cdot T_f^2$$

$$K_{Pu(IV),app} = (3.7 c_{N,aq}^{1.57} + 1.4 c_{N,aq}^{3.9} + 0.011 c_{N,aq}^{7.3}) \cdot (4 \phi^{-0.17} - 3) \cdot (0.2 + 0.55 \phi^{1.25} + 0.0074 c_{N,aq}^2) \exp(-200 \tau) \quad (5.2-11)$$

③ Pu(III)

$$D_{Pu(III)} = K_{Pu(III),app} \cdot T_f^2$$

$$K_{Pu(III),app} = 0.04 c_{N,aq}^{1.8} + 0.000156 \phi c_{N,aq}^{7.0} \quad (5.2-12)$$

④ 硝酸

$$D_H = K_{H1,app} \cdot T_f + K_{H2,app} \cdot T_f^2$$

$$K_{H1,app} = (0.135 c_{N,aq}^{0.82} + 0.0052 c_{N,aq}^{3.44}) \cdot \{1 - 0.54 \exp(-15 \phi)\} \exp(340 \tau) \quad (5.2-13)$$

$$K_{H2,app} = K_{H1,app} \quad (5.2-14)$$

分配比の算出で用いるフリーTBP濃度 T_f は以下の手順で求められる。共存化学種が U(VI), U(IV), Pu(IV), Pu(III)及び硝酸の場合、抽出時の有機相の体積変化を無視できると仮定すれば、有機相中 TBP の収支の式は次式のような T_f に関する 2 次方程式となる（計算対象とする化学種の a が 1 又は 2 の場合）。これは解の公式によって容易にフリーTBP 濃度が得られる。

$$T_f = T_0 - 2(K_{H2,app} c_{H,aq} + K_{U(VI),app} c_{U(VI),aq} + K_{U(IV),app} c_{U(IV),aq} + K_{Pu(IV),app} c_{Pu(IV),aq} + K_{Pu(III),app} c_{Pu(III),aq}) T_f^2 - K_{H1,app} c_{H,aq} T_f \quad (5.2-15)$$

T_0 : 有機相 TBP 濃度 / mol L⁻¹ (30 vol%TBP, 25 °C の場合 約 1.096 mol L⁻¹)

$c_{M,aq}$: 分配平衡時の水相のカチオン M 濃度 / mol L⁻¹

$$T_f = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (5.2-16)$$

$$A = 2(K_{H2,app} c_{H,aq} + K_{U(VI),app} c_{U(VI),aq} + K_{U(IV),app} c_{U(IV),aq} + K_{Pu(IV),app} c_{Pu(IV),aq} + K_{Pu(III),app} c_{Pu(III),aq})$$

$$B = 1 + K_{H1,app} c_{H,aq}$$

$$C = -T_0$$

Richardson のモデルに加えて、権田ら²³⁾ は、次式の U(IV)の分配比モデルを示し Revised-MIXSET コードを製作している。

$$D_{U(IV)} = K_{U(IV),app} \cdot T_f^2$$

$$K_{U(IV),app} = \exp(-3.336 + 1.9331 c_{N,aq}) \quad (5.2-17)$$

原子力機構の PARC コード²⁶⁾ では Richardson ら、権田らの分配比モデルと併せて、次式の Pu(VI) 分配比モデルを用いている。

$$D_{\text{Pu(VI)}} = K_{\text{Pu(VI),app}} \cdot T_f^2$$

$$K_{\text{Pu(VI),app}} = \exp(0.918 c_{\text{N, aq}}^2 - 0.194 c_{\text{N, aq}} + 0.462) \quad (5. 2 - 1 8)$$

また、原研で検討されたモデル²⁷⁾ として以下のものがある。

$$K_{\text{Pu(VI),app}} = 10^{-0.600} c_{\text{N, aq}}^{0.35} \quad (c_{\text{N, aq}} \leq 0.2 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5. 2 - 1 9)$$

$$K_{\text{Pu(VI),app}} = 10^{0.084} c_{\text{N, aq}}^{1.34} \quad (0.2 < c_{\text{N, aq}} \leq 0.5)$$

$$K_{\text{Pu(VI),app}} = 10^{0.200} c_{\text{N, aq}}^{1.73} \quad (0.5 < c_{\text{N, aq}} \leq 1.5)$$

$$K_{\text{Pu(VI),app}} = 10^{0.008} c_{\text{N, aq}}^{2.81} \quad (1.5 < c_{\text{N, aq}})$$

亜硝酸の分配比に関して、宝徳ら²⁸⁾ のモデルを次式に示す。

$$D_{\text{HNO}_2} = K_{\text{HNO}_2,app} \cdot T_f$$

$$K_{\text{HNO}_2,app} = 24.80 c_{\text{H, aq}}^{-0.280} - 3.209 c_{\text{H, aq}}^{-0.653} \quad (5. 2 - 2 0)$$

PUREX 法による分離工程～精製工程では、上記の化学種に加えて Pu 還元剤として硝酸ヒドロキシルアミン (HAN) や硝酸ヒドラジンが用いられる。これらはプロセス内の濃度が比較的高く、硝酸根濃度に影響し、また間接的にはフリーTBP 濃度にも影響を与える。PUREX プロセスの計算では、U, Pu, 硝酸に加えてこれらを考慮したモデルが用いられる⁵⁾。また U, Pu 以外のマイナーなアクチノイド、及び核分裂生成物はその存在量が硝酸, U, Pu に比較して小さいことから、硝酸根濃度やフリーTBP 濃度への影響は小さい。

硝酸 / 30 vol%TBP - 希釈剤系での U(VI), 硝酸の分配比の例として Moore ら³⁾ が紹介しているものをまとめた (表 5. 2 - 1 ~ 2)。

表 5. 2 - 1 ウラン(VI)の分配比³⁾ (Moore, J. D., et al., RHO-MA-116, 1980 に基づく)

水相 U(VI)濃度 / mol L ⁻¹	水相硝酸濃度 / mol L ⁻¹					
	0.1	0.5	1	2	3	5
0.01	0.34	2.8	6.1	13	18	22
0.1	0.81	2.2	2.9	3.8	4.2	4.5
0.2	1.2	1.6	1.9	2.1	2.2	2.4
0.5	0.84	0.87	0.93	0.98	0.99	1.0

表 5. 2-2 硝酸の分配比³⁾ (Moore, J. D., et al., RHO-MA-116, 1980 に基づく)

水相 U(VI)濃度 / mol L ⁻¹	水相硝酸濃度/ mol L ⁻¹			
	0.5	1	2	3
0	0.16	0.20	0.24	0.22
0.01	0.16	0.19	0.18	0.15
0.04	0.12	0.12	0.11	0.085
0.1	0.081	0.089	0.066	0.052
1	0.016	0.012	0.010	0.0083

Richardson 推算モデルによる値と表 5. 2-1 の値を併せてプロットとした (図 5. 2-1 ~ 2)。U(VI)の分配比は推算値と既報値はおおむねよく一致しているが、U(VI)濃度が低いほど差が大きくなる傾向にある。計算値の既報値に対する相対偏差は 24 個のデータに対して 0.2 ~ 19.5 %, 平均 7.8 %である。

硝酸の分配比は、U(VI)濃度が低い 0 または 0.01 mol L⁻¹ の場合に推算値は既報値とよく一致する。計算値の既報値に対する相対偏差は 8 個のデータに対して 0.1~9.6 %, 平均 4.4 %である。U(VI)濃度が高くなるほど誤差は大きくなり U(VI)濃度が 0.04 mol L⁻¹ 以上の場合では、計算値の既報値に対する相対偏差は 12 個のデータに対して 5.9~140 %, 平均 49 %である。

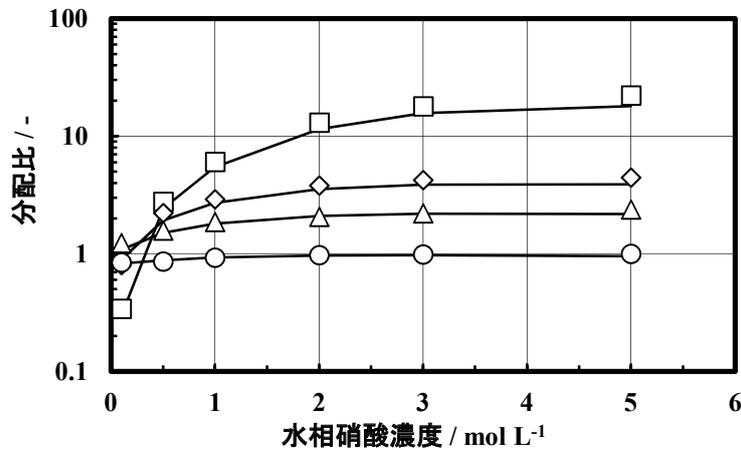


図 5. 2-1 Richardson 推算式と既報の U(VI)分配比の比較 (U(VI)濃度 □ : 0.01 mol L⁻¹, ◇ : 0.1 mol L⁻¹, △ : 0.2 mol L⁻¹, ○ : 0.5 mol L⁻¹, 曲線は推算値)

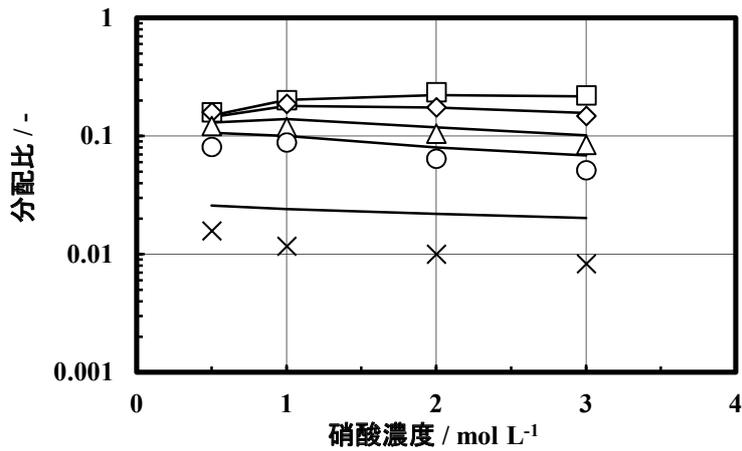


図5. 2-2 Richardson 推算式と既報の硝酸分配比の比較 (U(VI)濃度 □ : 0 mol L⁻¹, ◇ : 0.01 mol L⁻¹, △ : 0.04 mol L⁻¹, ○ : 0.1 mol L⁻¹, × : 1 mol L⁻¹, 曲線は推算値)

以上の他、いくつかの溶液条件について、分配実験で得られた値と Richardson 等の推算モデルの比較を行い、付録に示した。

5. 2. 4 Rozen による分配比の推算式

Rozen ら²⁹⁾ は、式5. 2-8に基づいて分配比を推算するモデルを報告している。

$$D = K'_M \cdot c_{N, aq}^m \cdot T_f^a \tag{5. 2-21}$$

Debye-Hückel 理論によると、イオンの活量係数は $I^{1/2}$ (I : イオン強度) の関数で表せる。Rozen らは、既報の実験データをまとめ、イオンの活量係数を考慮して、 $\ln K'_M$ を $I_c^{1/2}$ (I_c : 体積モル濃度に基づくイオン強度) の関数で近似している。Rozen らは硝酸を除く U(VI), U(IV), Pu(VI), Pu(IV), Pu(III) について K'_M の近似式を示している。なお Rozen らのモデルでは Pu(III) の TBP 配位数は 3 とされており、Richardson の 2 とは異なる。加えて Rozen らは Np(VI), Np(IV), Zr(IV) に関する式も併せて報告しており、後の節で紹介する。

D : 分配比, $c_{N, aq}$: 水相の硝酸根濃度 / mol L⁻¹, m : イオン価数 / -,
 a : TBP の配位数 / -, T_f : 有機相のフリー-TBP 濃度 / mol L⁻¹, I_c : イオン強度 / mol L⁻¹,
 θ : 温度 / °C

① U(VI)

$$D_{U(VI)} = K'_{U(VI)} \cdot c_{N, aq}^2 \cdot T_f^2$$

$$\ln K'_{U(VI), 20} = 4.8 - 5.77 I_c^{1/2} + 4.17 I_c - 0.712 I_c^{3/2} \quad (20 \text{ °C}) \tag{5. 2-22}$$

$$\ln K'_{U(VI), \theta} = \ln K'_{U(VI), 20} - 6.82 \left(\frac{\theta - 20}{\theta + 273} \right) \quad (\text{任意温度 } \theta / \text{ °C}) \tag{5. 2-23}$$

② U(IV)

$$D_{U(IV)} = K'_{U(IV)} \cdot c_{N, aq}^4 \cdot T_f^2$$

$$\ln K'_{U(IV)} = 8.745 - 15.495 I_c^{1/2} + 7.117 I_c - 1.032 I_c^{3/2} \quad (5.2-24)$$

③ Pu(VI)

$$D_{Pu(VI)} = K'_{Pu(VI)} \cdot c_{N, aq}^2 \cdot T_f^2$$

$$\ln K'_{Pu(VI)} = 2.166 - 3.751 I_c^{1/2} + 2.645 I_c - 0.416 I_c^{3/2} \quad (5.2-25)$$

④ Pu(IV)

$$D_{Pu(IV)} = K'_{Pu(IV)} \cdot c_{N, aq}^2 \cdot T_f^2$$

$$\ln K'_{Pu(IV)} = 9.44 - 13.02 I_c^{1/2} + 5.71 I_c - 0.76 I_c^{3/2} \quad (5.2-26)$$

⑤ Pu(III)

$$D_{Pu(III)} = K'_{Pu(III)} \cdot c_{N, aq}^3 \cdot T_f^3$$

$$\ln K'_{Pu(III)} = 4.006 - 11.066 I_c^{1/2} + 5.173 I_c - 0.710 I_c^{3/2} \quad (5.2-27)$$

イオン強度 I_c は、電解質が完全に解離していると仮定し、溶液中にある正負両イオンの全ての濃度と電荷数の総和として下式により定義される。

$$I_c = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (5.2-28)$$

c_i : i 成分イオンのモル濃度 / mol L⁻¹, z_i : 成分 i のイオンの電荷数 / -

例として、硝酸ウラニル - 硝酸水溶液についてそのイオン強度を計算すると、以下のようになる。なお、質量モル濃度 m_i / mol kg⁻¹ に基づくイオン強度を用いる場合もあり、イオン強度の記号としては I_m を用いる。

$$I_c = \frac{1}{2} \{ c_{U(VI)} \times 2^2 + c_H \times 1^2 + c_N \times (-1)^2 \}$$

$$= \frac{1}{2} \{ 4c_{U(VI)} + c_H + (2c_{U(VI)} + c_H) \}$$

$$= 3 \cdot c_{U(VI)} + c_H$$

$c_{U(VI)}$: 水相の U 濃度 / mol L⁻¹, c_H : 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

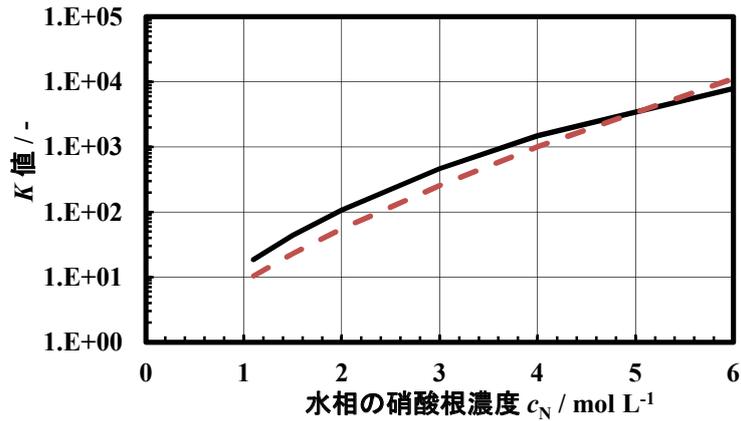


図5. 2-3 Rozen モデルの $K'_{U(VI)} c_N^2$ と Richardson モデルの $K_{U(VI),app}$ の比較 (水相 U(VI)濃度 : 0.5 mol L^{-1} , 有機相 TBP 濃度 : 30 vol%, $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 実線 : Rozen, 破線 : Richardson)

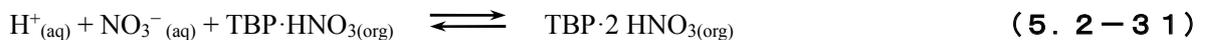
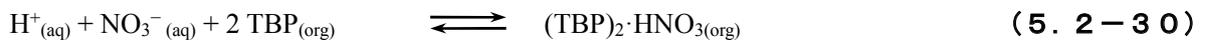
ウラン(VI)の分配に関して Rozen モデルと Richardson モデルを比較した (図5. 2-3)。これらの値は、 T_f^{-2} を乗ずることで分配比 D が得られるという意味で同じものである。 T_f が同じだと仮定すれば、水相の硝酸根濃度が 5 mol L^{-1} 以下の場合 Richardson 推算式は、Rozen 推算式よりやや小さい分配比を与える傾向にある。

5. 2. 5 硝酸についてのその他の推算式

硝酸については、水溶液中での活量係数が知られており、活量を用いた分配平衡の記述も可能である。Chaiko らの熱力学的モデルに基づく有機相の硝酸濃度の推算式、Enokida らによる分配比推算式、Mokili らによる分配比推算式について紹介する。

(1) Chaiko らによる熱力学的モデル

硝酸の TBP 抽出は、以下の平衡反応をモデルとして考えている。Chaiko ら³⁰⁾ は、分配比ではなく、有機相の硝酸 (硝酸 - TBP 錯体) 濃度を求める式を熱力学的に表している。



これら反応の平衡定数は、活量を用いて以下のように書ける。

$$K_1 = \frac{a_{\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}}{a_{\text{TBP}, \text{org}} a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}} \quad (5. 2 - 3 2)$$

$$K_2 = \frac{a_{(\text{TBP})_2 \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}}{a_{\text{TBP}, \text{org}}^2 a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}} \quad (5. 2 - 3 3)$$

$$K_3 = \frac{a_{\text{TBP} \cdot 2 \text{HNO}_3, \text{org}}}{a_{\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3, \text{org}} a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}} \quad (5. 2 - 3 4)$$

水相中の硝酸のイオン活量 $a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}$ は、次のように表される。

$$a_{\text{HNO}_3, \text{aq}} = c_{\text{H}^+, \text{aq}} \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} \cdot y_{\text{st}}^2 \quad (5.2-35)$$

$$y_{\text{st}} = \alpha y_{\pm}$$

$c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 水相 H^+ (量論的) 濃度 / mol L^{-1} , $c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}$: 水相 NO_3^- (量論的) 濃度 / mol L^{-1}

y_{\pm} : 平均イオン活量係数 / -

y_{st} : 硝酸の化学量論的平均活量係数

α : 硝酸の解離度 / -

式 5. 2-32~34 を、以下のように有機相の活量係数を分けた式にする。

$$KT1 = K_1 \frac{y_{\text{TBP, org}}}{y_{\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}} = \frac{c_{\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}}{c_{\text{TBP, org}} a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}} \quad (5.2-36)$$

$$KT2 = K_2 \frac{y_{\text{TBP, org}}^2}{y_{(\text{TBP})_2 \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}} = \frac{c_{(\text{TBP})_2 \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}}{c_{\text{TBP, org}}^2 a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}} \quad (5.2-37)$$

$$KT3 = K_3 \frac{y_{\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}}{y_{\text{TBP} \cdot 2\text{HNO}_3, \text{org}}} = \frac{c_{\text{TBP} \cdot 2\text{HNO}_3, \text{org}}}{c_{\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}^2 a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}} \quad (5.2-38)$$

y_{org} : 有機相の化学種の活量係数 / - (体積モル濃度基準)

c_{org} : 有機相の化学種の濃度 / -

Chaiko らは、Davis ら³¹⁾ による硝酸 / TBP - Amsco 125-82 系での硝酸抽出データを非線形最小自乗法で解析し、定数 $KT1$, $KT2$ の値を得ている。一例として 30 vol%TBP の場合、 $KT1$ は 0.194, $KT2$ は $0.43 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ である。また Chaiko らは塩析効果を考慮した場合について、 $y_{\text{TBP, org}}/y_{\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}$ 及び $y_{\text{TBP, org}}^2/y_{(\text{TBP})_2 \cdot \text{HNO}_3, \text{org}}$ が 30 vol%TBP までは一定になるとして、5~30 vol%TBP のデータを解析し、 $KT1 = 0.185 \pm 0.003$, $KT2 = 0.444 \pm 0.009$ を報告している。この場合、有機相の硝酸濃度は次式で計算される。なお $KT3$ については硝酸 $8 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ 以上の場合の推算値として 1×10^{-4} としている。硝酸 $6 \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ 以下では、 $KT1$ と $KT2$ のみのモデル (次式) と、 $KT3$ を加えたモデルとは本質的な差はないとしている。

$$\begin{aligned} c_{\text{HNO}_3, \text{org}} &= c_{\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3} + c_{(\text{TBP})_2 \cdot \text{HNO}_3} \\ &= KT1 \cdot c_{\text{H}^+, \text{aq}} \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} \cdot y_{\text{st}}^2 c_{\text{TBP, org}} + KT2 \cdot c_{\text{H}^+, \text{aq}} \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} \cdot y_{\text{st}}^2 c_{\text{TBP, org}}^2 \\ &= 0.185 \cdot c_{\text{H}^+, \text{aq}} \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} \cdot y_{\text{st}}^2 T_f + 0.444 \cdot c_{\text{H}^+, \text{aq}} \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} \cdot y_{\text{st}}^2 T_f^2 \end{aligned} \quad (5.2-39)$$

(2) Enokida らの分配平衡モデル

Enokida ら²⁴⁾ は、Chaiko らの知見に基づいて硝酸の分配に関して次式を提案し、更に U(VI), Pu(IV)の分配についても計算式を提案している。 K'_M 値 (Chaiko らの KT 値に相当) の決定には Petrich らの分配データ集⁶⁾ を用いている。

① 硝酸

$$D_{\text{HNO}_3} = \frac{c_{\text{TBP}\cdot\text{HNO}_3} + c_{(\text{TBP})_2\cdot\text{HNO}_3} + c_{\text{TBP}\cdot 2\text{HNO}_3}}{c_{\text{HNO}_3}}$$

$$= \left(K'_{\text{H1}} \cdot \left(1 + K'_{\text{H3}} \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} \cdot y_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^2 \cdot c_{\text{H}^+, \text{aq}} \right) + K'_{\text{H2}} \cdot c_{\text{TBP}} \right) \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} \cdot y_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^2 \cdot c_{\text{TBP}}$$

$$K'_{\text{H1}} = 0.185, \quad K'_{\text{H2}} = 0.444, \quad K'_{\text{H3}} = 1 \times 10^{-4} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.2-40)$$

② U(VI)

$$D_{\text{U(VI)}} = \frac{c_{(\text{TBP})_2\cdot\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{org}}}{c_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{aq}}}$$

$$= K'_{\text{U(VI)}} \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}^2 \cdot y_{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2, \text{aq}}^3 \cdot c_{\text{TBP}}^2$$

$$K'_{\text{U(VI)}} = 54.4 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.2-41)$$

③ Pu(IV)

$$D_{\text{Pu(IV)}} = \frac{c_{(\text{TBP})_2\cdot\text{Pu}(\text{NO}_3)_4, \text{org}}}{c_{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4, \text{aq}}}$$

$$= K'_{\text{Pu(IV)}} \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}^2 \cdot y_{\text{Pu}(\text{NO}_3)_4, \text{aq}}^3 \cdot c_{\text{TBP}}^2$$

$$K'_{\text{Pu(IV)}} = 7.93 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.2-42)$$

$c_{\text{M, aq}}$: 水相濃度 / mol L⁻¹

y_{aq} : 水相の化学量論的平均活量係数 / -

④ 温度補正

任意の温度についての式は、25 °Cの K' に対し次式で補正する。 (5.2-43)

$$K'_{\text{M}, T} = K'_{\text{M}, 298.15} \cdot \exp(R_{\text{M}}(1/298.15 - 1/T))$$

$$R_{\text{H1}} = R_{\text{H2}} = 870, \quad R_{\text{H3}} = 0,$$

$$R_{\text{U(VI)}} = 2950, \quad R_{\text{Pu(IV)}} = -715$$

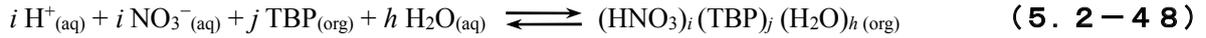
$$K'_{\text{M}, T} : \text{任意の温度の } K', \quad K'_{\text{M}, 298.15} : 25 \text{ }^\circ\text{C} \text{ における } K'$$

(3) Mokili らの分配平衡モデル

Mokili ら³²⁾ が想定する硝酸の抽出平衡反応式は、次のようである。



一般化すると次式となる。



$$K_{ijh}^\circ = \frac{a_{ijh, \text{org}}}{a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^i a_{\text{TBP, org}}^j a_{\text{H}_2\text{O, aq}}^h} = \frac{m_{ijh, \text{org}} \gamma_{ijh, \text{org}}}{m_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^i \gamma_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^i m_{\text{TBP, org}}^j \gamma_{\text{TBP, org}}^j a_{\text{H}_2\text{O, aq}}^h} \quad (5.2-49)$$

a : 活量, γ : 活量係数, m : 質量モル濃度

添字 ijh は、 $(\text{HNO}_3)_i \cdot (\text{TBP})_j \cdot (\text{H}_2\text{O})_h$ に係る値を表す。水溶液中の硝酸の活量を質量モル濃度を用いて表わすと次式となる。

$$a_{\text{HNO}_3, \text{aq}} = m_{\text{H}^+, \text{aq}} m_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} \gamma_{\text{st}}^2 \quad (5.2-50)$$

γ_{st} : 硝酸の化学量論的平均活量係数

有機相中の水の濃度は、水が有機相へ非化学量論的に溶解することを考慮に入れて、次のように書ける。

$$m_{\text{H}_2\text{O, org}} = \sum h_k m_{k, \text{org}} + \sum s_k^* a_{\text{H}_2\text{O, aq}} m_{k, \text{org}} \quad (5.2-51)$$

ただし k は有機相のある錯体種、すなわち $(\text{HNO}_3)_i \cdot (\text{TBP})_j \cdot (\text{H}_2\text{O})_h$ を表し、 h_k はこの錯体種の水和数、 s_k^* は、 $a_{\text{H}_2\text{O, aq}} = 1$ すなわち純水の場合の化学種 k の非化学量論的水和数である。次に化学種 k の活量係数は次のように表される。

$$\gamma_{k, \text{org}} = \gamma_k^* \exp \left\{ s_k^* (1 - a_{\text{H}_2\text{O, aq}}) \right\} \quad (5.2-52)$$

但し γ_k^* は、化学種 k の、純水すなわち $a_{\text{H}_2\text{O, aq}} = 1$ と平衡になった有機相中での活量係数である。ここで、比率 $\gamma_{\text{TBP, org}}^* / \gamma_{ijh, \text{org}}^*$ が一定であると仮定すると、次式によって定義される K_{ijh} を定数と見なすことができる。

$$K_{ijh} = K_{ijh}^\circ \frac{(\gamma_{\text{TBP, org}}^*)^j}{\gamma_{ijh, \text{org}}^*} = \frac{m_{ijh, \text{org}} \exp \left\{ (s_{ijh}^* - j \cdot s_{\text{TBP}}^*) (1 - a_{\text{H}_2\text{O, aq}}) \right\}}{a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^i m_{\text{TBP, org}}^j a_{\text{H}_2\text{O, aq}}^h} \quad (5.2-53)$$

温度 25 °C, TBP 濃度 10~100 vol% の場合の s_{ijh}^* または K_{ijh} の値を **表 5. 2-3** に示す。ただしこれらの値は、質量モル濃度 m の単位として mol kg 溶媒⁻¹ (溶媒 : 水またはドデカン) を用いて求められたものである。この表に示された定数および硝酸と水の活量を用いて、有機相中における化学種 $(\text{HNO}_3)_i \cdot (\text{TBP})_j \cdot (\text{H}_2\text{O})_h$ の質量モル濃度 $m_{ijh, \text{org}}$ 、硝酸の質量モル濃度 $m_{\text{HNO}_3, \text{org}}$ 、フリーTBPの質量モル濃度 $m_{\text{TBP, org}}$ を計算することができる。

$$m_{ijh, \text{org}} = K_{ijh} a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^i a_{\text{H}_2\text{O, aq}}^h m_{\text{TBP, org}}^j \exp \left\{ (s_{ijh}^* - j \cdot s_{\text{TBP}}^*) (a_{\text{H}_2\text{O, aq}} - 1) \right\} \quad (5.2-54)$$

$$m_{\text{HNO}_3, \text{org}} = \sum_i \sum_j \sum_h i \cdot m_{ijh, \text{org}} \quad (5.2-55)$$

$$m_{\text{TBP, org}} = m_{\text{TBP, org, init}} - \sum_i \sum_j \sum_h j \cdot m_{ijh, \text{org}} \quad (5.2-56)$$

表5. 2-3 非化学量論的水和数 s^* または平衡定数 K_{ijh} の値³²⁾ (Mokili, B., et al., Solv. Ext. Ion Exch., 13, 1995 に基づく, 温度: 25 °C, 濃度単位: mol kg⁻¹ 溶媒 (水あるいはドデカン), 100 vol% TBP の TBP 質量モル濃度は 3.759 mol kg⁻¹)

化学種	TBP 濃度 / vol%	s^*_{TBP}	s^*_{ijh}	K_{ijh}
HNO ₃ ·H ₂ O _(org)	10	0.206	0.10	3.31×10 ⁻⁵
	30	0.30	0.04	2.89×10 ⁻⁴
	50	0.41	0.19	8.53×10 ⁻⁴
	100	0.46	0.30	9.06×10 ⁻⁴
TBP·HNO ₃ (org)	10	0.206	0.11	1.82×10 ⁻¹
	30	0.30	0.18	2.36×10 ⁻¹
	50	0.41	0.21	2.76×10 ⁻¹
	100	0.46	0.48	2.95×10 ⁻¹
HNO ₃ ·(TBP) ₂ ·H ₂ O _(org)	10	0.206	0.99	1.475×10 ⁻¹
	30	0.30	1.03	9.925×10 ⁻²
	50	0.41	0.40	1.87×10 ⁻¹
	100	0.46	1.39	2.99×10 ⁻¹
(HNO ₃) ₂ ·TBP _(org)	10	0.206	0.40	1.30×10 ⁻⁵
	30	0.30	0.37	2.42×10 ⁻⁵
	50	0.41	0.89	4.46×10 ⁻⁵
	100	0.46	1.70	1.29×10 ⁻⁴

(5. 2節の参考文献)

- 1) Moore, R. L., The Mechanism of Extraction of Uranium by Tributyl Phosphate, AECD-3196, 1951.
- 2) Hanford Atomic Products Operation, Purex Technical Manual, HW-31000, 1955, Chapter IV Process Chemistry (Solvent Extraction), pp. 401 - 499.
- 3) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 6 Solvent Extraction Technology, pp. 6-1 - 6-208.
- 4) Smith, L. L., Solvent Extraction Data for Plutonium, A Compilation of Data in the Literature, DP-700, 1962.
- 5) Petrich, G., Kolarik, Z., Distribution of U(IV), Pu(VI) and Nitric Acid in the System Uranyl Nitrate - Plutonium(IV) Nitrate - Nitric Acid - Water / 30%TBP in Aliphatic Diluents : A Compilation and Critical Evaluation of Equilibrium Data, KfK-2536, 1977.
- 6) Petrich, G., Kolarik, Z., The 1981 Purex Distribution Data Index, KfK-3080, 1981.
- 7) Kolarik, Z., Dressler, P., Purex Process Related Distribution Data on Neptunium (IV, VI), KfK-4667, 1990.
- 8) Renard, E. B., Chizhov, A. A., Vlasov, V. S., Malafeev, M. P., New Data on the Extraction of Macroscopic Quantities of U and Pu from Aqueous HNO₃ by TBP in n-Dodecane at Various Temperatures, Soviet Radiochem. (Translated from Radiokhimiya), 35, 1993, pp. 284 - 289 (pp. 42 - 48 in Russian Original).
- 9) 権田浩三, 福田章二, 30%TBP/n-Dodecane-U(VI), Pu(IV), Pu(III), HNO₃ 系の U(VI), Pu(IV), Pu(III) および HNO₃ の分配係数, PNC TN841 78-57, 1978.

- 10) Tachimori, S., Nakashima, T., Kolarik, Z., Schuler, R., Distribution of U(IV), U(VI), Pu(III) and Nitric Acid between 30 vol% Tributyl Phosphate in Dodecane and Aqueous Nitrate Solutions, KfK-3637, 1983.
- 11) 館盛勝一, DIST : ピュレックス系分配比計算コードシステム, JAERI 1337, 1996.
- 12) Horner, D. E., A Mathematical Model and a Computer Program for Estimating Distribution Coefficients for Plutonium, Uranium and Nitric Acid in Extractions with Tri-n-butyl Phosphate, ORNL-TM-2711, 1970.
- 13) Horner, D. E., Formation of Third Phases and the Effect of Temperature on the Distribution of Plutonium and Uranium in Extractions by Tri-n-butyl Phosphate, ORNL-4724, 1971.
- 14) Richardson, G. L., The Effect of High Solvent Radiation Exposures on TBP Processing of Spent LMFBR Fuels, HEDL-TME-73-51, 1973.
- 15) Richardson, G. L., Swanson J. L., Plutonium Partitioning in the PUREX Process with Hydrazine-stabilized Hydroxylamine Nitrate, HEDL-TME-75-31, 1975.
- 16) Mitchell, A. D., SEPHIS-MOD4 : A User's Manual to a Revised Model of the Purex Solvent Extraction System, ORNL-5471, 1979.
- 17) Groenier, W. S., Rainey, R. H., Watson, S. B., An Analysis of the Transient and Steady-state Operation of a Countercurrent Liquid-liquid Solvent Extraction Process, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 18, 1979, pp. 385 - 390.
- 18) Kolarik, Z., Petrich, G., A Mathematic Model of Distribution Equilibria in the Extraction of U(VI), U(IV), Np(VI), Np(IV), and Nitric Acid by 30% Tributyl Phosphate (TBP) in Aliphatic Diluents, Berichte der Bunsengesellschaft fur Physikalische Chemie, 83, 1979, pp. 1110 - 1113.
- 19) Extraction and Coextraction of Tc(VII), Zr(IV), Np(IV,VI), Pa(V) and Nb(V) with Tributyl Phosphate from Nitric Acid Solutions, Solv. Ext. Ion Exch., 7, 1989, pp. 625 - 644.
- 20) Rozen, A. M., Andrutskii, L. G., Vlasov, V. S., Improved Mathematical Models of Actinide Extraction by 30% Solutions of the Tri-n-butylphosphate in Diluents, Soviet Atomic Energy (Translated from Atomnaya Energiya), 62, 1987, pp. 264 - 271 (pp. 227 - 231 in Russian Original).
- 21) Renard, E. B., Chizhov, A. A., Vlasov, V. S., Rozen, A. M., Equilibria during Extraction of Uranyl and Plutonium Nitrates by 30%TBP in n-Paraffins over Wide Concentration and Temperature Ranges, Soviet Radiochem. (Translated from Radiokhimiya), 35, 1993, pp. 281 - 283 (pp. 39 - 41 in Russian Original).
- 22) Kumar, S., Koganti, S. B., An Empirical Correlation for Pu(III) Distribution Coefficients in 30% TBP/n-Dodecane PUREX System in the Presense of U(VI), U(IV), Pu(IV), Pu(III), and Hydrazine Nitrate, Solv. Ext. Ion Exch., 21, 2003, pp. 369 - 380.
- 23) 権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二, Purex プロセス計算コード Revised MIXSET, PNC TN841 79-26, 1979, 240 p.
- 24) Enokida, Y., Yamamoto, I., Distribution Coefficient Correlations for Nitric Acid, U(VI) and Pu(IV) in Two-phase System with Aqueous Nitric Acid and 30% Tri-n-butylphosphate Solutions, J. Nucl. Sci. Technol., 34, 1997, pp. 700 - 707.

- 25) Sawada, K., Enokida, Y., Kamiya, M., Koyama, T., Aoki, K., Distribution Coefficients of U(VI), Nitric Acid and FP Elements in Extractions from Concentrated Aqueous Solutions of Nitrates by 30% Tri-*n*-butylphosphate Solution, J. Nucl. Sci. Technol., 46, 2009, pp. 83 - 89.
- 26) 津幡靖宏, 朝倉俊英, 森田泰治, 再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発, JAEA-Data/Code 2008-010, 2008.
- 27) 私信, 1997.
- 28) 宝徳忍, 木原武弘, 内山軍藏, 藤根幸雄, 前田充, 亜硝酸の再処理溶液中での分配平衡, JAERI-M 93-095, 1993.
- 29) Rozen, A. M., Zel'venskii, M. Ya., Mathematical Model Study of Processes of Extraction Processing of Light-Water Reactor Fuel Cells, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 18, 1976, pp. 495 - 507 (pp. 572 - 586 in Russian Original).
- 30) Chaiko, D. J., Vandegrift, G. F., A Thermodynamic Model of Nitric Acid Extraction by Tri-*n*-butyl Phosphate, Nucl. Technol., 82, 1988, pp. 52 - 59.
- 31) Davis Jr., W., Thermodynamics of Extraction of Nitric Acid by Tri-*n*-butyl Phosphate - Hydrocarbon Diluent Solutions. 1. Distribution Studies with TBP in Amsco 125-82 at Intermediate and Low Acidities, Nucl. Sci. Eng., 14, 1962, pp. 169 - 173.
- 32) Mokili, B., Poitrenaud, C., Modeling of Nitric Acid Water Extraction from Aqueous Solutions Containing a Salting-out Agent by Tri-*n*-butylphosphate, Solv. Ext. Ion Exch., 13, 1995, pp. 731 - 754.

5. 3 プルトニウム等の酸化還元反応

プルトニウム (Pu) は 4 価から 3 価へ還元されることで、硝酸 / TBP 分配系での分配比が大きく変化する。この性質を利用して、第 1 サイクルの分配工程や Pu 精製工程では Pu の還元及び水相への選択的逆抽出が行われる。Pu の還元反応は抽出器内で起こるため、抽出器内の Pu 挙動を評価するためには、分配係数に加えて酸化還元反応の知見が必要となる。本節では Pu の還元反応及び副反応である還元剤 (ウラン(IV), HAN, ヒドラジン等) に関わる反応を紹介する。

5. 3. 1 プルトニウム(IV)の還元反応

Pu の還元剤としては、再処理施設では主に U(IV), 硝酸ヒドロキシルアミン (hydroxylamine nitrate, HAN) が用いられる。U(IV)は U(VI)溶液の電解還元、または高圧水素還元により調製される。HAN は自己反応性物質であり、工程内では希薄水溶液の形で取り扱う必要がある。硝酸水溶液系での酸化還元反応は単純ではなく、のちに述べるように、同時に生成して共存する亜硝酸が Pu(III)に対しては酸化剤として、Pu(IV)に対しては還元剤として働く。再処理施設では、工程内の溶液中に硝酸ヒドラジンを添加して亜硝酸と反応させることで亜硝酸の蓄積を防止し、Pu(III)等との反応を抑制している。

(1) U(IV)による Pu(IV)の還元反応



この反応は、水相、有機相のいずれでも起こる。U(IV)による Pu(IV)の還元反応の速度式は、権田らにより報告されている。温度は、室温程度である。

(水相)

$$-\frac{dc_{\text{Pu(IV),aq}}}{dt} = 1.5 \times 10^2 \frac{c_{\text{U(IV),aq}} c_{\text{Pu(IV),aq}}}{c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2} \quad (5. 3 - 2)$$

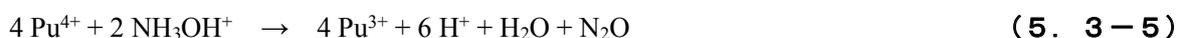
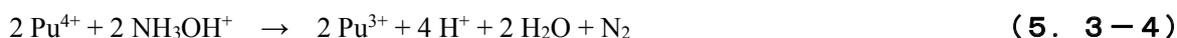
$c_{\text{Pu(IV),aq}}$: 水相の Pu(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{U(IV),aq}}$: 水相の U(IV)濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

(有機相)

$$-\frac{dc_{\text{Pu(IV),org}}}{dt} = 6.5 \frac{c_{\text{U(IV),org}} c_{\text{Pu(IV),org}}}{c_{\text{H}^+, \text{org}}^2} \quad (5. 3 - 3)$$

$c_{\text{Pu}^{4+}, \text{org}}$: 有機相の Pu(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{U}^{4+}, \text{org}}$: 有機相の U(IV)濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{H}^+, \text{org}}$: 有機相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

(2) 硝酸ヒドロキシルアミンによる Pu(IV)の還元反応



再処理において HAN を分配工程で還元剤として使う場合、HAN は Pu(IV)に対し工程内で十分

に高いモル濃度比となるような条件で用いられる。このとき反応は式 5. 3-4 となると考えてよい。この場合 HAN は 1 電子還元剤として働く。HAN と Pu とのモル比が 1 に近い場合には、式 5. 3-5 に示した反応も同時に起こり、HAN は 2 電子還元剤としても働く^{2,3)}。

HAN は有機相にほとんど抽出されないことが知られており、Pu の還元反応は水相中でのみ起こると考えられる。ここでは Barney による速度式^{3,4)}を示す。

$$-\frac{dc_{\text{Pu(IV),aq}}}{dt} = k' \frac{c_{\text{Pu(IV),aq}}^2 c_{\text{NH}_3\text{OH}^+,\text{aq}}^2}{c_{\text{Pu(III),aq}}^2 c_{\text{H}^+,\text{aq}}^4 (K_d + c_{\text{NO}_3^-,\text{aq}})^2} \quad (5. 3-6)$$

$c_{\text{Pu(IV),aq}}$: 水相の Pu(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{NH}_3\text{OH}^+,\text{aq}}$: 水相の HAN 濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{Pu(III),aq}}$: 水相の Pu(III)濃度 / mol L⁻¹,
 $c_{\text{H}^+,\text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{NO}_3^-,\text{aq}}$: 水相の NO₃⁻濃度 / mol L⁻¹

ここで k' は総括的に表した反応速度定数、 K_d は非反応種である PuNO₃³⁺ の解離定数である。Barney は 25~45 °C の範囲で各 K_d 値を得ている。例えば k' 及び K_d は、30 °C で各々 0.029 ± 0.008 (mol L⁻¹)⁵ s⁻¹ (1.74 ± 0.48 (mol L⁻¹)⁵ min⁻¹) 及び 0.33 ± 0.15 mol L⁻¹, 45 °C で 0.35 ± 0.015 (mol L⁻¹)⁵ s⁻¹ (21 ± 0.9 (mol L⁻¹)⁵ min⁻¹) 及び 0.20 ± 0.15 mol L⁻¹ である。またアレニウスプロットから k' のみかけの活性化エネルギーとして 31 kcal mol⁻¹ (130 kJ mol⁻¹) を示している。

一方 Richardson らの報告⁵⁾ では、Barney の結果^{2,3)} を参照しつつ、[PuNO₃]³⁺ の解離定数 K_d ではなく、安定度定数 β を用いる表現によって次式を示している。

$$-\frac{dc_{\text{Pu(IV),aq}}}{dt} = K_1 \frac{c_{\text{Pu(IV),aq}}^2 c_{\text{NH}_3\text{OH}^+,\text{aq}}^2}{c_{\text{Pu(III),aq}}^2 c_{\text{H}^+,\text{aq}}^4 (1 + \beta \cdot c_{\text{NO}_3^-,\text{aq}})^2} \quad (5. 3-7)$$

$c_{\text{Pu(IV),aq}}$: 水相の Pu(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{NH}_3\text{OH}^+,\text{aq}}$: 水相の HAN 濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{Pu(III),aq}}$: 水相の Pu(III)濃度 / mol L⁻¹,
 $c_{\text{H}^+,\text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{NO}_3^-,\text{aq}}$: 水相の NO₃⁻濃度 / mol L⁻¹

Richardson らは Barney の結果³⁾ を再解析し、 K_1 の温度依存性を表す式として次式を得ている⁵⁾。

$$K_1 = 2 \times 10^{33} \cdot \exp\left(\frac{-22100}{T}\right) \quad (5. 3-8)$$

T : 絶対温度 / K

また Richardson らは自らの Pu 還元実験から、 K_1 の温度依存性を表す式として、次式を示している。

$$K_1 = 6 \times 10^{42} \cdot \exp\left(\frac{-28500}{T}\right) \quad (5. 3-9)$$

Richardson が報告している β のアレニウスプロットは、図 5. 3-1 のようになる。この図の傾きと切片から、 β の温度依存性を表す式としては、次式が得られる。

$$\beta = 36010 \cdot \exp\left(\frac{-2663}{T}\right)$$

(5.3-10)

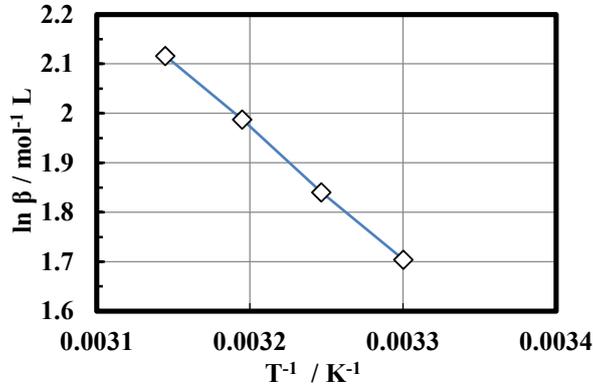


図5. 3-1 Richardson らによる β のアレニウスプロット⁵⁾ (Richardson, G. L., et al., HEDL-TME-75-31, 1975 に基づく)

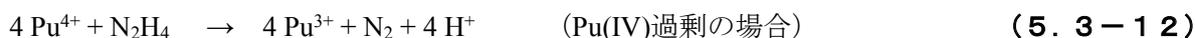
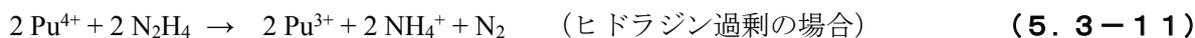
式5. 3-8及び10を用いて計算した値と既報の値^{1,4)}とを表5. 3-1に比較して示す。なお、Barney が示した式^{3,4)}の定数は、 $k' = K_1 \cdot \beta^{-2}$, $K_d = \beta^{-1}$ として換算した。この表から式5. 3-8及び10により計算すると、 k', K_d はいずれも Barney の値より小さくなり、その差は k' は小さく、 K_d はやや大きくなる。また権田らによる K_1, β ¹⁾の場合、計算値は、 K_1 は権田の値よりかなり小さくなり、一方 β は権田の値とほぼ同じである。

表5. 3-1 Richardson による Pu 還元反応速度定数と Barney, 権田らによる速度定数の比較

^{1,2)} (権田 他, PNC TN841 79-26, 1979, Barney, G. S., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1976 に基づく)

定数	温度 / °C	既報値	Richardson の 反応速度定数 による計算値
Barney ⁴⁾	30	1.7	1.4
	35	4.4	3.4
	40	9.0	8.2
	45	21	19
	25	0.35	0.21
	30	0.33	0.18
	35	0.31	0.16
	40	0.25	0.14
権田ら ¹⁾	20	6.5	3.5
	20	4.3	4.1

(3) ヒドラジンによる Pu(IV)の還元反応



Kolutnov ら⁶⁾により、ヒドラジンによる Pu(IV)の還元反応について報告されている。ヒドラジンが過剰の場合、反応式は式 5.3-11 となり、Pu(IV)が過剰の場合には式 5.3-12 になっている。速度式は 50°C、イオン強度 2 mol L⁻¹ の条件で式 5.3-13 を示している。この式において、速度定数 k は 0.361 ± 0.002 , K は Pu(IV)の加水分解定数で 0.14 が与えられている。速度定数の温度依存性は、41~71°C の範囲のデータから、活性化エネルギー $28.8 \pm 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($120 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$) が得られている。

$$-\frac{dc_{\text{Pu(IV),aq}}}{dt} = k \frac{c_{\text{Pu(IV),aq}} c_{\text{N}_2\text{H}_4,\text{aq}}}{K + c_{\text{H}^+,\text{aq}}} \quad (5.3-13)$$

$c_{\text{Pu(IV),aq}}$: 水相の Pu(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{N}_2\text{H}_4,\text{aq}}$: 水相の N₂H₄濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{H}^+,\text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

(4) その他の還元剤による Pu の還元反応



Newton⁷⁾は、U, Pu, Np, Am の酸化還元反応の速度論をまとめて報告している。その中で V(III)還元剤による Pu(IV)の還元反応が、カチオン-カチオン反応の典型例として取り上げられている。その反応速度式を式 5.3-15 に示す。この式の中で、定数 k_1, k_2 に対しては、20°C における値として、各々 11.9 s^{-1} (714 min^{-1}), $20.1 (\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($1206 (\text{mol L}^{-1})^{-1} \text{ min}^{-1}$) が与えられている。

$$-\frac{dc_{\text{Pu(IV),aq}}}{dt} = c_{\text{Pu(IV),aq}} c_{\text{V(III),aq}} \left(\frac{k_1}{c_{\text{H}^+,\text{aq}}} + \frac{k_2}{c_{\text{H}^+,\text{aq}}^2} \right) \quad (5.3-15)$$

$c_{\text{Pu(IV),aq}}$: 水相の Pu(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{V(III),aq}}$: 水相の V(III)濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{H}^+,\text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

5.3.2 硝酸及び亜硝酸によるプルトニウムの酸化還元反応

(1) 水相中での Pu(III)酸化反応

硝酸による Pu(III)から Pu(IV)への酸化反応は自触媒的^{1,8)}になる。酸化反応によって亜硝酸が生成すると、その亜硝酸とより速く反応するためである。反応初期では、Pu(III)は式 5.3-16 で表される遅い酸化反応によって酸化され、また硝酸が還元されることで亜硝酸が生成する。権田ら¹⁾の報告にある速度式を示す。

(硝酸による遅い酸化反応)



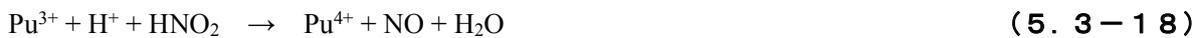
$$-\frac{dc_{\text{Pu(III),aq}}}{dt} = 5.1 \times 10^{-3} c_{\text{Pu(III),aq}} c_{\text{H}^+,\text{aq}}^{1.8} \quad (5.3-17)$$

$c_{\text{Pu(III),aq}}$: 水相の Pu(III)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,

$c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

反応が進行して亜硝酸が蓄積すると、亜硝酸による速い Pu 酸化反応 (式 5.3-18) により Pu(III)が酸化され、反応速度が速くなる。また亜硝酸は式 5.3-19 の反応により再生成する¹⁾。

(亜硝酸による速い酸化反応)



(亜硝酸の生成反応)



亜硝酸による Pu(III)の酸化反応速度を表す式は、水相の亜硝酸濃度の範囲によっていくつかの式^{1,8,9)}が報告されている。以下にまとめて、式 5.3-20~22 に示す。

① 低い亜硝酸濃度 ($5 \times 10^{-5} \leq c_{\text{HNO}_2,\text{aq}} \leq 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

$$-\frac{dc_{\text{Pu(III),aq}}}{dt} = k_1 c_{\text{Pu(III),aq}} c_{\text{H}^+, \text{aq}} c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} c_{\text{HNO}_2,\text{aq}} \quad (5.3-20)$$

Dukes の報告⁸⁾によるもので、24 °C において $k_1 = 90 \pm 20 \text{ M}^{-3} \text{ min}^{-1}$ 、 k_1 の見かけの活性化エネルギーは 15~40 °C の範囲で $14.0 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($59 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$)、硝酸濃度 1.2~4.2 mol L⁻¹ の実験データに基づいたものである。一方、権田ら¹⁾は、 $c_{\text{HNO}_2,\text{aq}} < 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ の低い亜硝酸濃度の場合には、式 5.3-16 を用いることを提案している。

② 中程度の亜硝酸濃度 ($10^{-4} \leq c_{\text{HNO}_2,\text{aq}} < 2.3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)

$$-\frac{dc_{\text{Pu(III),aq}}}{dt} = 10^{\left(0.54+1.3 \log_{10} c_{\text{H}^+, \text{aq}}\right)} c_{\text{Pu(III),aq}} \left(c_{\text{HNO}_2,\text{aq}}\right)^{\left(0.44-0.76 \log_{10} c_{\text{H}^+, \text{aq}}\right)} \quad (5.3-21)$$

権田らの報告¹⁾によるもので、温度は室温程度、硝酸濃度 0.27~1.0 mol L⁻¹ の実験データに基づく。

③ 高い亜硝酸濃度 ($7.6 \times 10^{-3} \leq c_{\text{HNO}_2,\text{aq}} \leq 0.1 \text{ mol L}^{-1}$)

$$-\frac{dc_{\text{Pu(III),aq}}}{dt} = k_3 c_{\text{Pu(III),aq}} c_{\text{H}^+, \text{aq}}^{0.5} c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}^{0.4} c_{\text{HNO}_2,\text{aq}}^{0.5} \quad (5.3-22)$$

Koltunov ら⁹⁾によるもので、26 °C、イオン強度 2 mol L⁻¹ で $k_3 = 1.70 \pm 0.04 (\text{mol L}^{-1})^{-1.4} \text{ min}^{-1}$ である。H⁺ 濃度依存性は 16 °C で 0.84~2.0 mol L⁻¹ の範囲の、また NO₃⁻ 濃度依存性は 16 °C で 1.0~2.0 mol L⁻¹ の範囲のデータに基づく。 k_3 の見かけの活性化エネルギーは、16~32 °C の範囲で 14.5 kcal mol⁻¹ (60.6 kJ mol⁻¹) である。

一方、権田ら¹⁾は、亜硝酸濃度が高くなると速度に鈍化傾向がみられるとして、亜硝酸濃度が $2.3 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 以上の範囲では、1次反応速度定数を一定値とした下式が妥当としている。

$$-\frac{dc_{\text{Pu(III),aq}}}{dt} = 5.5 \times 10^{-2} \cdot c_{\text{Pu(III),aq}} \quad (5.3-23)$$

$c_{\text{Pu(III),aq}}$: 水相の Pu(III)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}$: 水相の HNO₂濃度 / mol L⁻¹,
 $c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}$: 水相の NO₃⁻濃度 / mol L⁻¹

上記式 5.3-20~22 に基づいて算出した亜硝酸による Pu(III)酸化反応の1次反応速度定数値、すなわち各式の右辺において $c_{\text{Pu(III),aq}}$ 以外の項の積を、亜硝酸濃度に対してプロットした(図 5.3-2~4)。ここで硝酸濃度は 0.5, 1, 2 mol L⁻¹ とした。温度の差は補正していない。併せて既報の実験値^{1,8,9)}や、式 5.3-16 から計算される亜硝酸濃度 0 mol L⁻¹ の場合の値も示す。実験値のうち、権田ら¹⁾、Dukes⁸⁾ のものは、各文献の図からの読取値である。Dukes の実験値⁸⁾ を表 5.3-2 に、権田らの実験値¹⁾ を表 5.3-3 に示す。これらの図から分かるように、式 5.3-21 (中程度の亜硝酸濃度での式) から計算される値は、他の2式から計算される値と比べて小さい。

表 5.3-2 Dukes の報告の図からの読取値⁸⁾ (Dukes, E. K., J. Am. Chem. Soc., 82, 1960 に基づく)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	1.2		2.06			
亜硝酸濃度 / mol L ⁻¹	1.8×10^{-4}	5.4×10^{-5}	8.8×10^{-5}	1.8×10^{-4}	5.3×10^{-4}	8.8×10^{-4}
速度定数 / min ⁻¹	0.021	0.025	0.040	0.019	0.15	0.023

表 5.3-3 権田らの報告の図からの読取値¹⁾ (権田 他, PNC TN841 79-26, 1979 に基づく)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	0.27		0.5			1.0	
亜硝酸濃度 / mol L ⁻¹	2.0×10^{-3}	4.8×10^{-3}	1.9×10^{-3}	4.9×10^{-3}	6.6×10^{-3}	2.1×10^{-3}	5.1×10^{-3}
速度定数 / min ⁻¹	8.4×10^{-4}	4.1×10^{-3}	4.5×10^{-3}	0.014	0.019	0.044	0.049

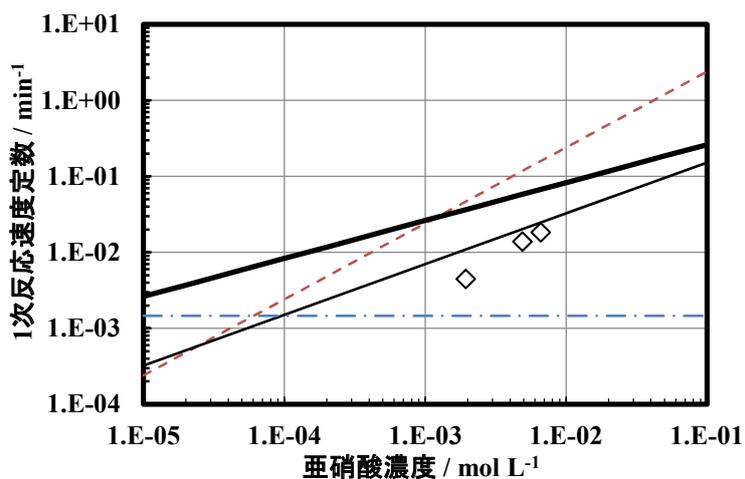


図5. 3-2 Pu(III)酸化反応の1次反応速度定数の比較(硝酸濃度 0.5 mol L⁻¹) (細鎖線: 低亜硝酸濃度の式 (5. 3-20), 細実線: 中亜硝酸濃度の式 (5. 3-21), 太実線: 高亜硝酸濃度の式 (5. 3-22), 一点鎖線: 硝酸による遅い酸化反応式 (5. 3-16), 硝酸濃度: 0.5 mol L⁻¹, 実験データ ◇: 権田ら¹⁾, 硝酸 0.5 mol L⁻¹, 室温程度)

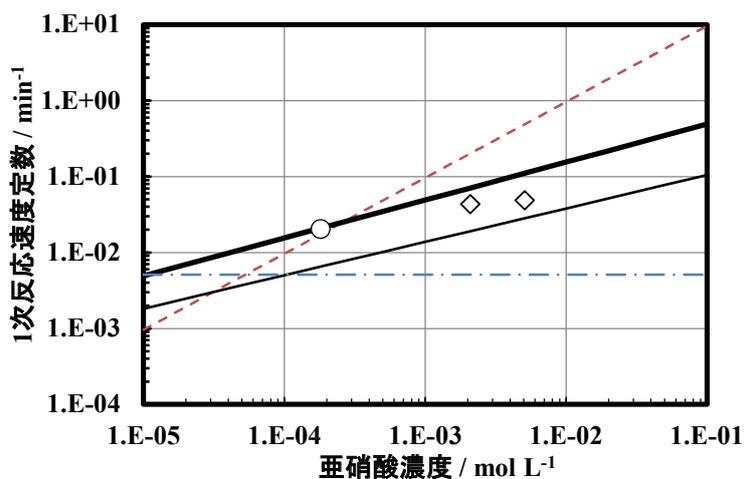


図5. 3-3 Pu(III)酸化反応の1次反応速度定数の比較(硝酸濃度 1 mol L⁻¹) (直線は図5. 3-2と同じ各式に基づく, 硝酸濃度: 1 mol L⁻¹, 実験データ ◇: 権田ら¹⁾, 硝酸 1 mol L⁻¹, 室温程度, ○: Dukes⁸⁾, 硝酸 1.2 mol L⁻¹, 24 °C)

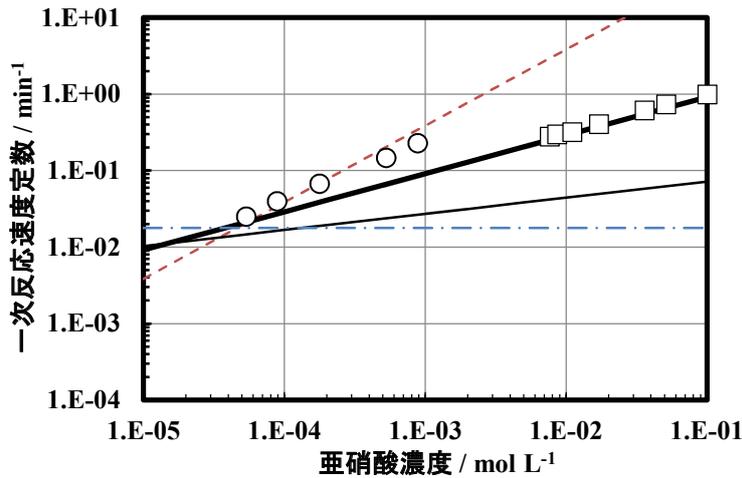


図5. 3-4 Pu(III)酸化反応の1次反応速度定数の比較(硝酸濃度 2 mol L⁻¹) (直線は図5. 3-2と同じ各式に基づく, 硝酸濃度: 2 mol L⁻¹, 実験データ ○: Dukess⁸⁾, 硝酸 2.06 mol L⁻¹, 24 °C, □: Koltunov⁸⁾, 硝酸 2 mol L⁻¹, 26 °C)

権田らの中亜硝酸濃度式(5. 3-21)の基となった実験データを図5. 3-5に示す。それぞれのデータ点は、表5. 3-3に示した権田らの報告¹⁾の図からの読取値である。硝酸濃度が高くなるのに伴い、亜硝酸濃度 10⁻³~10⁻² mol L⁻¹の範囲で、反応速度定数の亜硝酸濃度依存性が低くなることを示していると考えられる。

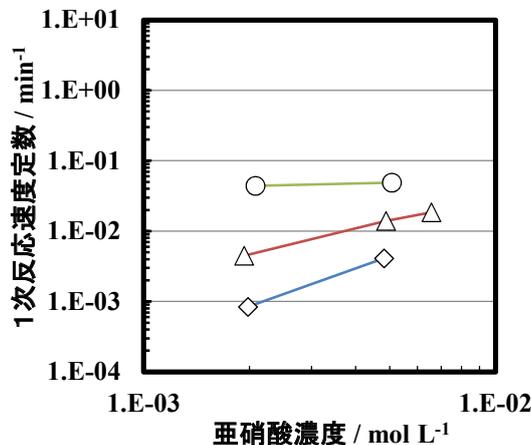


図5. 3-5 権田らによるPu(III)酸化反応の1次反応速度定数¹⁾(権田 他, PNC TN841 79-26, 1979に基づく, 室温程度, 硝酸濃度 ◇: 0.27 mol L⁻¹, △: 0.5 mol L⁻¹, ○: 1.0 mol L⁻¹)

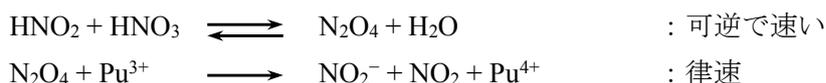
同様の傾向は、図5. 3-2~4においても認めることができる。亜硝酸濃度 10⁻³ mol L⁻¹における低亜硝酸濃度式(5. 3-20)による計算値と、亜硝酸濃度 10⁻² mol L⁻¹における高亜硝酸濃度式(5. 3-22)による計算値の大小関係を3つの図で比較してみる。

- ① 硝酸濃度 0.5 mol L^{-1} (図 5. 3-2) では、亜硝酸濃度 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ における低亜硝酸濃度式による計算値よりも、亜硝酸濃度 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ における高亜硝酸濃度式による計算値の方が大きい。すなわち、亜硝酸濃度依存性がある。
- ② 硝酸濃度 1 mol L^{-1} (図 5. 3-3) では、両者の値の差は、前記①の場合より小さくなる。すなわち亜硝酸濃度依存性はより小さい。
- ③ 硝酸濃度 2 mol L^{-1} (図 5. 3-4) では、計算では大小関係が逆転しているが、実験値そのものの大小関係は変わらずかつ値も近い。すなわち亜硝酸濃度依存性はさらに小さい。

ここで低亜硝酸濃度式と高亜硝酸濃度式とは相互に矛盾していないと仮定する。この仮定の下では、亜硝酸濃度の範囲に依存して Pu(III)酸化反応機構が変化すると考えられる。

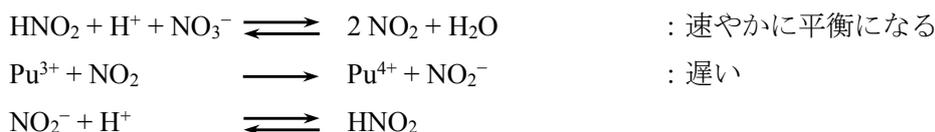
低い亜硝酸濃度 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 以下では、Pu(III)の酸化反応速度は、硝酸による遅い酸化反応式(5. 3-16)と低亜硝酸濃度式の和で記述することができる。低亜硝酸濃度式で表される反応について、Dukes⁸⁾ は下記の機構を提案している。

(亜硝酸濃度が低い条件) (5. 3-24)



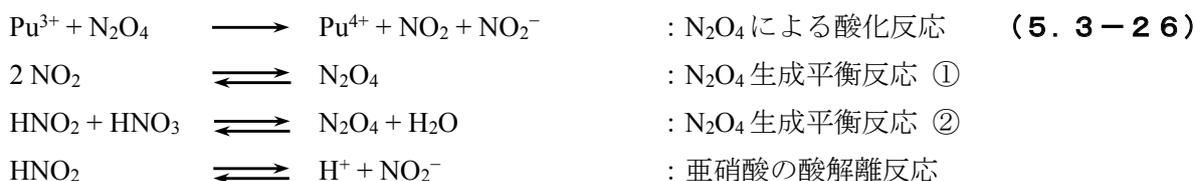
高い亜硝酸濃度 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 以上では、Pu(III)の酸化反応速度は、高亜硝酸濃度式で記述することができる。図 5. 3-2~4 から明らかなように、硝酸による遅い酸化反応の寄与は無視してよい程度に小さい。高亜硝酸濃度式で表される反応について、Koltunov⁹⁾ は下記の機構を提案している。

(亜硝酸濃度が高い条件) (5. 3-25)



中程度の亜硝酸濃度、 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ では、Pu(III)の酸化反応の機構が低亜硝酸濃度式で表される機構(亜硝酸について1次)から高亜硝酸濃度式で表される機構(亜硝酸について0.5次)への遷移域と考えることができる。この領域をカバーしている式は、中亜硝酸濃度式であるが、低及び高亜硝酸濃度式と整合してはいない。

(2) 有機相中での Pu(III)酸化反応



Pu(III)の分配係数は小さいが、有機相中での、亜硝酸によるPu(III)の酸化反応速度について、権田ら¹⁾により、**式5. 3-26**の機構による次式が示されている。

$$-\frac{dc_{\text{Pu(III),org}}}{dt} = 1.5 \times 10^{-1} c_{\text{Pu(III),org}} c_{\text{HNO}_2,\text{org}} c_{\text{H}^+,\text{org}}^{3.1} \quad (5. 3-27)$$

$c_{\text{Pu(III),org}}$: 有機相のPu(III)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{HNO}_2,\text{org}}$: 有機相のHNO₂濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{H}^+,\text{org}}$: 有機相の硝酸濃度 / mol L⁻¹,

(3) 亜硝酸によるPu(IV)の還元反応



亜硝酸によるPu(IV)の還元反応速度式は、Koltunovら¹⁰⁾により次式が報告されている。温度は25 °C, イオン強度2 mol L⁻¹である。19~36 °Cの範囲で活性化エネルギーは24.0±1.0 kcal mol⁻¹ (98.9±4.1 kJ mol⁻¹) が得られている。

$$-\frac{dc_{\text{Pu(IV),aq}}}{dt} = (1.22 \pm 0.22) \frac{c_{\text{Pu(IV),aq}} c_{\text{HNO}_2,\text{aq}}}{c_{\text{H}^+,\text{aq}}} \quad (5. 3-29)$$

$c_{\text{Pu(IV),aq}}$: 水相のPu(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{HNO}_2,\text{aq}}$: 水相のHNO₂濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{H}^+,\text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

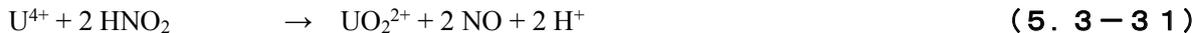
5. 3. 3 U(IV)還元剤の酸化反応

(1) U(IV)の硝酸, 亜硝酸による酸化反応

(硝酸による遅い酸化反応)



(亜硝酸による速い酸化反応)



この反応は、水相、有機相のいずれでも起こり、Slade¹¹⁾により実験結果が報告されている。権田ら¹⁾が、Sladeのデータを速度式にまとめている。水相中でのU(IV)の亜硝酸による酸化反応速度式は、水素イオン濃度の範囲に依存して次式のように検討されている。

① $c_{\text{H}^+,\text{aq}} < 0.8 \text{ mol L}^{-1}$ の場合

$$-\frac{dc_{\text{U(IV),aq}}}{dt} = 2.5 \times 10^{-2} c_{\text{U(IV),aq}} c_{\text{HNO}_2,\text{aq}}^{0.38} c_{\text{H}^+,\text{aq}}^{2.7} \quad (5. 3-33)$$

② $0.8 \text{ mol L}^{-1} \leq c_{\text{H}^+,\text{aq}}$ の場合

$$-\frac{dc_{\text{U(IV),aq}}}{dt} = 1.3 \times 10^{-2} c_{\text{U(IV),aq}} c_{\text{HNO}_2,\text{aq}}^{0.38} \quad (5. 3-34)$$

$c_{U(IV),aq}$: 水相の U(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{HNO_2,aq}$: 水相の HNO₂濃度 / mol L⁻¹, $c_{H^+,aq}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

有機相での亜硝酸による U(IV)の酸化反応速度式は、硝酸濃度の範囲に依存する次式とされている¹⁾。

① $c_{H^+,org} \leq 0.34 \text{ mol L}^{-1}$ の場合

$$-\frac{dc_{U(IV),org}}{dt} = 1.6 \times 10^{-2} c_{U(IV),org} c_{HNO_2,org}^{0.49} \quad (5.3-35)$$

② $0.34 \text{ mol L}^{-1} < c_{H^+,org}$ の場合

$$-\frac{dc_{U(IV),org}}{dt} = 4.0 \times 10^{-2} c_{U(IV),org} c_{HNO_2,org}^{0.49} c_{H^+,org}^{0.63} \quad (5.3-36)$$

$c_{U(IV),org}$: 有機相の U(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{HNO_2,org}$: 有機相の HNO₂濃度 / mol L⁻¹, $c_{H^+,org}$: 有機相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

(2) 空気による U(IV)の酸化反応



この反応は水相、有機相いずれでも起こる。権田らの報告¹⁾にある水相中での U(IV)の空気による酸化反応速度式を、次式に示す。

$$-\frac{dc_{U(IV),aq}}{dt} = 2.5 \times 10^{-4} \frac{c_{U(IV),aq}}{c_{H^+,aq}} \quad (5.3-38)$$

$c_{U(IV),aq}$: 水相の U(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{H^+,aq}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

有機相中での、U(IV)の空気による酸化反応速度式は、次式に示す。

$$-\frac{dc_{U(IV),org}}{dt} = 3.2 \times 10^{-3} \frac{c_{U(IV),org}}{c_{H^+,org}^{0.86}} \quad (5.3-39)$$

$c_{U(IV),org}$: 有機相の U(IV)濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{H^+,org}$: 有機相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

5.3.4 亜硝酸による HAN 還元剤の酸化反応



HAN と亜硝酸の反応については Barney¹²⁾ により報告されている。HAN は有機相にほとんど抽出されず、この反応は水相中でのみ起こる。Barney による反応速度式を示す。

$$-\frac{dc_{\text{HNO}_2, \text{aq}}}{dt} = k \cdot c_{\text{H}^+, \text{aq}} c_{\text{HNO}_2, \text{aq}} c_{\text{NH}_3\text{OH}^+, \text{aq}} \quad (5.3-41)$$

$c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}$: 水相の HNO_2 濃度 / mol L^{-1} , t : 時間 / sec,

$c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L^{-1} $c_{\text{NH}_3\text{OH}^+, \text{aq}}$: 水相の HAN 濃度 / mol L^{-1}

Barney は、反応速度定数 k を $30\text{ }^\circ\text{C}$ で $10.0 \pm 0.8 (\text{mol L}^{-1})^{-2} \text{s}^{-1}$ ($600 \pm 50 (\text{mol L}^{-1})^{-2} \text{min}^{-1}$), $50\text{ }^\circ\text{C}$ で $35.6 \pm 1.0 (\text{mol L}^{-1})^{-2} \text{s}^{-1}$ ($2140 \pm 60 (\text{mol L}^{-1})^{-2} \text{min}^{-1}$) と報告している。 k については、イオン強度依存性も $30\text{ }^\circ\text{C}$ で調べられており、イオン強度の平方根に比例するとされている。図 5.3-6 に $k / (\text{mol L}^{-1})^{-2} \text{min}^{-1}$ のアレニウスプロットを示す。これにより k の温度依存性を表す次式が得られる。なお権田ら¹⁾は、 $20\text{ }^\circ\text{C}$ における k の値を図からの読み取りで $3.2 \times 10^2 (\text{mol L}^{-1})^{-2} \text{min}^{-1}$ としているが、式 5.3-42 からは 3.0×10^2 となり、あまり差はない。

$$k = 5.28 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-6235}{T}\right) \quad (5.3-42)$$

T : 絶対温度 / K

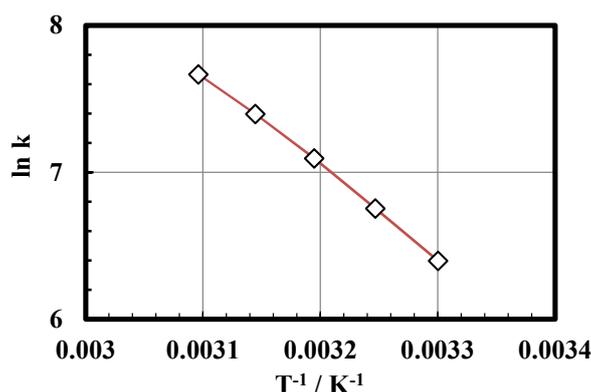


図 5.3-6 亜硝酸と HAN の反応速度定数のアレニウスプロット¹²⁾ (Barney, G. S., ARH-SA-97, 1971 に基づく, k : 反応速度定数 / $(\text{mol L}^{-1})^{-2} \text{min}^{-1}$)

5.3.5 ヒドラジンの酸化反応

ヒドラジンは、有機相にはほとんど抽出されないことが知られており、この酸化反応は水相中でのみ起こると考えられる。

(1) 亜硝酸によるヒドラジンの酸化反応



ヒドラジンは Pu(IV) の還元剤としても働くほか、亜硝酸とすみやかに反応して亜硝酸による余分な酸化反応を抑制するために用いられる。権田らの報告¹⁾にある、水相中の亜硝酸によるヒドラジンの酸化反応速度式を示す。

$$-\frac{dc_{\text{HNO}_2, \text{aq}}}{dt} = 3.7 \times 10^4 c_{\text{H}^+, \text{aq}} c_{\text{HNO}_2, \text{aq}} c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}} \quad (5.3-44)$$

$c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}$: 水相の HNO_2 濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 $c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}$: 水相のヒドラジン濃度 / mol L⁻¹

(2) 硝酸によるヒドラジンの酸化反応



硝酸によるヒドラジンの酸化反応速度は、PUREX の溶液条件下では遅いが、Tc が共存する条件では Tc が加速触媒として働くことが Garraway ら^{13,14)} により報告されている。報告にもとづいて導出した反応速度近似式を示す。但し硝酸濃度 1.2 mol L⁻¹ 程度の条件のものである。

$$-\frac{dc_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}}{dt} = 1.982 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-71000}{RT}\right) c_{\text{Tc}, \text{aq}} \cdot c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}^{0.651} \quad (5.3-46)$$

$c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}$: 水相のヒドラジン濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 R : 気体定数 8.3145 J mol⁻¹ K⁻¹, T : 絶対温度 / K,
 $c_{\text{Tc}, \text{aq}}$: 水相の Tc 濃度 / mol L⁻¹

(5.3 節の参考文献)

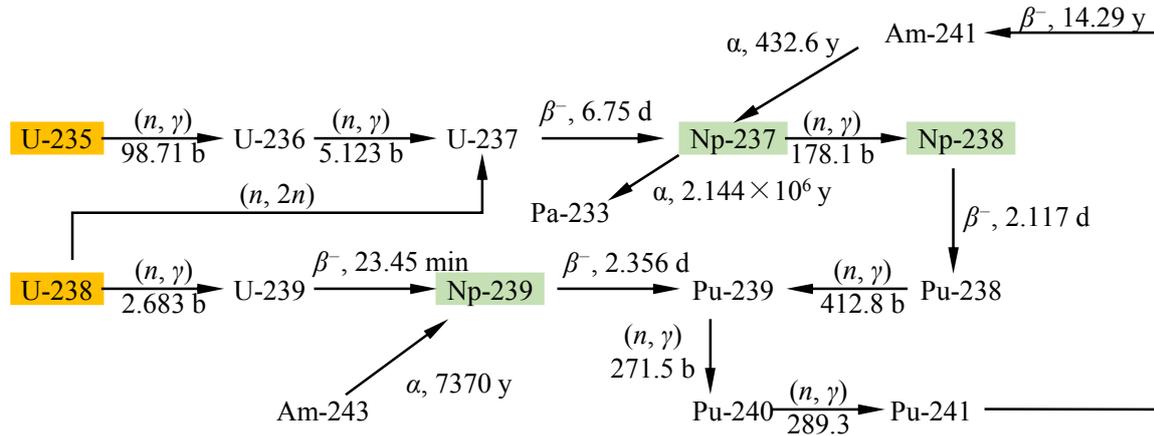
- 1) 権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二, PUREX プロセス計算コード Revised MIXSET, PNC TN841 79-26, 1979, 240 p.
- 2) Barney, G. S., The Kinetics and Mechanism of Plutonium (VI) Reduction by Hydroxylamine, ARH-SA-100, 1971, 27 p.
- 3) Barney, G. S., A Kinetic Study of the Reaction of Plutonium (VI) with Hydroxylamine, ARH-SA-207, 1975, 25 p.
- 4) Barney, G. S., A Kinetic Study of the Reaction of Plutonium with Hydroxylamine, J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1976, pp. 1677 - 1681.
- 5) Richardson, G. L., Swanson, J. L., Plutonium Partitioning in the Purex Process with Hydrazine-Stabilized Hydroxylamine Nitrate, HEDL-TME-75-31, 1975, 145 p.
- 6) Koltunov, V. S., Zhuravleva, G. I., Kinetics of Reduction of Plutonium by Hydrazine, II. Reduction of Pu(IV), Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 16, 1974, pp. 80 - 83 (pp. 84 - 88 in Russian Original).
- 7) Newton, T. W., The Kinetics of the Oxidation-Reduction Reactions of Uranium, Neptunium, Plutonium, and Americium in Aqueous Solutions, TID-26506, 1975, 131 p.
- 8) Dukes, E. K., Kinetics and Mechanism for the Oxidation of Trivalent Plutonium by Nitrous Acid, J. Am. Chem. Soc., 82, 1960, pp. 9 - 13.
- 9) Koltunov, V. S., Marchenko, V. I., Reaction between Plutonium (III) and Nitrous Acid, II. Kinetics of Forward Reaction, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 15, 1973, pp. 787 -

- 790 (pp. 777 - 781 in Russian Original).
- 10) Koltunov, V. S., Marchenko, V. I., Reaction between Plutonium (III) and Nitrous Acid III. Kinetics of Reverse Reaction, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 15, 1973, pp. 791 - 795 (pp. 781 - 786 in Russian original).
 - 11) Slade, A. L., Oxidation of Uranium (IV) by Oxygen and Nitrous Acid, DP-554, 1961, 11 p.
 - 12) Barney, G. S., The Reaction of Hydroxylamine with Nitrous Acid, ARH-SA-97, 1971, 15 p.
 - 13) Garraway, J., Wilson, P. D., The Technetium-Catalyzed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid, J. Less-Common Metals, 97, 1984, pp. 191 - 203.
 - 14) Wilson, P. D., Garraway, J., The Impact of Technetium on Reprocessing Chemistry, Proc. of ANS Int. Topical Meet. on Fuel Reprocessing and Waste Management, Jackson, 1984, pp. 1-467 - 1-476.

5. 4 ネプツニウムの挙動

5. 4. 1 一般性状

ネプツニウム (neptunium, Np) は超ウラン元素のひとつで、最長半減期の同位体は Np-237 (半減期 214.4 万年) である。Np 同位体の生成に關与する核反応と崩壊についてまとめて示す。ここで核反応断面積 / b (1 b = 10⁻²⁸ m²) 及び半減期の値は、JENDL 核データライブラリ^{1,2)} に掲載されている値である。



燃焼計算コード ORIGEN-II を用いて原子炉内のアクチノイド核種の生成崩壊を計算した。Np, Pu の存在量及び Np / Pu 重量比を 図 5. 4-1 に示す。また 表 5. 4-1 に III~VII 価のネプツニウム化合物³⁾ についてまとめた。

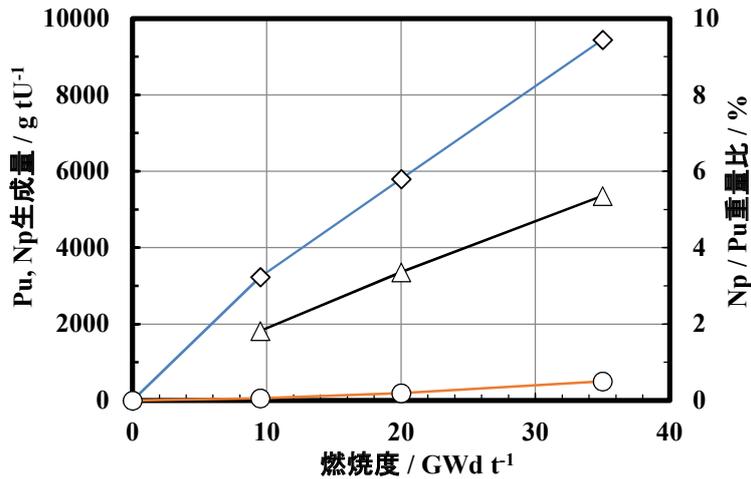


図 5. 4-1 使用済燃料に含まれる Np 及び Pu の存在量及び Np / Pu 重量比 (計算条件 : 軽水炉, 初期 U-235 濃縮度 4.5 wt%, 比出力 38 MW t⁻¹, 4 年冷却, 照射前ウラン 1 t 当たり, ◇: Pu, ○: Np, △: Np / Pu 重量比)

表5. 4-1 ネプツニウムの化合物³⁾

原子価	酸化物	水溶液中のイオン
III	—	Np ³⁺
IV	NpO ₂ 最も安定	Np ⁴⁺
V	Np ₂ O ₅ (NpO _{2.5})	NpO ₂ ⁺
V, VI	Np ₃ O ₈ (NpO _{2.7}) U ₃ O ₈ と類似の結晶構造	—
VI	NpO ₃ ·2H ₂ O	NpO ₂ ²⁺
VII	NpO ₃ ·H ₂ O	NpO ₅ ³⁻ アルカリ性溶液のみ

5. 4. 2 ネプツニウムの分配挙動

Benedict らの成書⁴⁾では、硝酸水溶液 / 30 vol% TBP 系での Np(IV), Np(VI), U(VI), Pu(IV)等の分配比を比較した例 (TBP は 80 %が U で飽和) が示されている。概して Np(IV), Np(VI)の分配比は 1 より大きく、十分に高い抽出性がある。これに対し Np(V)はほとんど抽出されない。

PUREX 法で通常用いられる程度の硝酸濃度 4 mol L⁻¹ 以下では、同じ硝酸濃度, U(VI)濃度において分配比は Np(VI) > Np(IV) >> Np(V)となる。TBP に抽出された Np は TBP 分子 2 個と有機相中で錯体を作り、Np(NO₃)₄·2 TBP および NpO₂(NO₃)₂·2 TBP として抽出される⁵⁾。

本節では Np の分配比について原子価毎に、Richardson 型の推算式、Rozen らによる推算式、その他の型の推算式を紹介する。

(1) Np(IV)の分配比

① Richardson 型の推算式

Richardson 型の推算式とは、前節で紹介した Richardson らによる U, Pu の分配比のモデル化と同様の次のような形式で整理された推算式をいう。

$$D_{\text{Np(IV)}} = K_{\text{Np(IV),app}} T_f^2 \quad (5. 4-1)$$

T_f : 有機相のフリーTBP 濃度 / mol L⁻¹, $K_{\text{Np(IV),app}}$: みかけの平衡定数 / (mol L⁻¹)⁴

Petrich ら⁶⁾がまとめた分配データ集を利用して、日本原子力研究所 (現 原子力機構) が作成した、みかけの平衡定数の推算式を示す。

$$\log_{10} K_{\text{Np(IV),app}} = -1.176724 + 1.055994 c_{\text{N, aq}} - 4.123843 \times 10^{-2} c_{\text{N, aq}}^2 \quad (5. 4-2)$$

$c_{\text{N, aq}}$: 水相の硝酸根濃度 / mol L⁻¹

内藤ら⁷⁾は、水相のウラン濃度 $c_{\text{U, aq}}$ で場合分けをした式を示している。

$$K_{\text{Np(IV),app}} = b \cdot \exp(a \cdot c_{\text{N, aq}}^2) \quad (5. 4-3)$$

$c_{\text{U, aq}} < 0.035 \text{ mol L}^{-1}$ の場合 : $a = 0.78$

$c_{\text{U, aq}} \geq 0.035 \text{ mol L}^{-1}$ の場合 : $a = 0.473 - 0.24 \log c_{\text{U, aq}}$

$$c_{U, aq} < 0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ の場合} \quad : b = -0.24$$

$$c_{U, aq} \geq 0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ の場合} \quad : b = -0.548 + 0.175 \log c_{U, aq}$$

② Rozen らによる推算式

Rozen ら⁸⁾による分配比の推算式及びみかけの平衡定数 $K' / (\text{mol L}^{-1})^{-6}$ の推算式を下に示す。

$$D_{\text{Np(IV)}} = K'_{\text{Np(IV), app}} c_{\text{N, aq}}^4 T_f^2 \quad (5. 4 - 4)$$

$$\ln K'_{\text{Np(IV), app}} = 6.339 - 11.536 I_c^{1/2} + 5.61 I_c - 0.834 I_c^{3/2} \quad (5. 4 - 5)$$

I_c : イオン強度 / mol L⁻¹ $K'_{\text{Np(IV), app}}$: みかけの平衡定数 / (mol L⁻¹)⁻⁶

(2) Np(V)の分配比

Np(V)の分配比は小さいが、内藤らのレポート⁷⁾には、Richardson 型の式の、みかけの平衡定数 $K_{\text{Np(V), app}} / (\text{mol L}^{-1})^{-1}$ の推算式が示されている。

$$D_{\text{Np(V)}} = K_{\text{Np(V), app}} T_f \quad (5. 4 - 6)$$

$$K_{\text{Np(V), app}} = 0.0234 c_{\text{N, aq}}^{1.41} \quad (5. 4 - 7)$$

(3) Np(VI)の分配比

① Richardson 型の推算式

$$D_{\text{Np(VI)}} = K_{\text{Np(VI), app}} T_f \quad (5. 4 - 8)$$

$K_{\text{Np(VI), app}}$: みかけの平衡定数 / (mol L⁻¹)⁻²

次の式は Np(IV)の場合と同様、Petrich⁶⁾がまとめた分配データを用いて、日本原子力研究所(現原子力機構)が作成したものである。

$$\log_{10} K_{\text{Np(VI), app}} = -0.01279311 + 0.8445494 c_{\text{N, aq}} - 0.03396187 c_{\text{N, aq}}^2 \quad (5. 4 - 9)$$

また、内藤らの報告⁷⁾では、水相の硝酸根濃度で場合分けした式を示している。

$$\text{硝酸根濃度 } c_{\text{N, aq}} < 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ の場合} \quad : K_{\text{Np(VI), app}} = 4.67 c_{\text{NO}_3, \text{aq}}^{1.433} \quad (5. 4 - 10)$$

$$\text{硝酸根濃度 } c_{\text{N, aq}} \geq 1 \text{ mol L}^{-1} \text{ の場合} \quad : K_{\text{Np(VI), app}} = 5.00 c_{\text{NO}_3, \text{aq}}^{3.055} \quad (5. 4 - 11)$$

② Rozen らによる推算式

$$D_{\text{Np(VI)}} = K'_{\text{Np(VI),app}} c_{\text{N, aq}}^2 T_f^2 \quad (5.4-12)$$

Rozen らの報告⁸⁾にあるみかけの平衡定数 $K'_{\text{Np(VI),app}}$ の推算式を下に示す。

$$\ln K'_{\text{Np(VI),app}} = 4.593 - 9.078I_c^{1/2} + 8.355I_c - 2.673I_c^{3/2} + 0.289I_c^2 \quad (5.4-13)$$

(4) その他の推算式

その他の推算式として Np(IV), Np(VI)の分配比を、U(VI)の分配比との相関から推算する式もある。Benedict らの成書⁵⁾には、硝酸と硝酸ウラニル濃度をパラメータとした Np(IV), Np(VI)と U(VI)の分配比をまとめ、Np(IV), Np(VI)と U(VI)の分配比が近似的に相関するとした以下の式が掲載されている。これまでに述べた推算式はいずれも温度項を含んでいないが、この近似相関式は温度項を含んでいる。

① $D_{\text{Np(IV)}}$ と $D_{\text{U(VI)}}$ の近似相関式

$$\frac{D_{\text{Np(IV)}}}{D_{\text{U(VI)}}} = 0.01129 \cdot \exp(0.3208 c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} + 0.03636 \theta) \quad (5.4-14)$$

この式から計算された Np(IV)の分配比は、25 °Cで平均偏差 18 %, 45 および 60 °Cで平均偏差 6 %以内との記載がある。

② $D_{\text{Np(VI)}}$ と $D_{\text{U(VI)}}$ の近似相関式

$$\frac{D_{\text{Np(VI)}}}{D_{\text{U(VI)}}} = 0.54 \quad (5.4-15)$$

この式は、適用できる範囲が示されており、U 濃度には制限はないが、水相の硝酸濃度は 1~4 mol L⁻¹ の範囲にである。この式から計算された Np(VI)の分配比は、25, 45, 60 °Cで平均偏差が 5 %との記載がある。また Germain ら⁹⁾によると、右辺の値を 0.47 (22 °C) で標準偏差 11 %との記載もある。

③ Np(V)の分配比の式

内藤ら⁷⁾は、Np(V)の分配比について T_f を用いない推算式を示している。

$$D_{\text{Np(V)}} = \exp[-5.53012 \cdot \exp\{-3.25919 \cdot (\exp(\ln c_{\text{H, aq}} - 2.33874))\}] \quad (5.4-16)$$

$c_{\text{H, aq}}$: 水相硝酸濃度 / mol L⁻¹

(5) Richardson 型推算式と実測値との比較

前記 Richardson 型推算式と既報分配比值との比較を行う。図 5. 4-2 に、原研による 2 つの式 5. 4-2, 5. 4-9 と内藤による式 5. 4-7 に基づく、みかけの分配平衡定数の推算値を示す。温度依存性は考慮していない。いずれも 10 mol L^{-1} までは分配比は硝酸濃度とともに増加することがわかる。

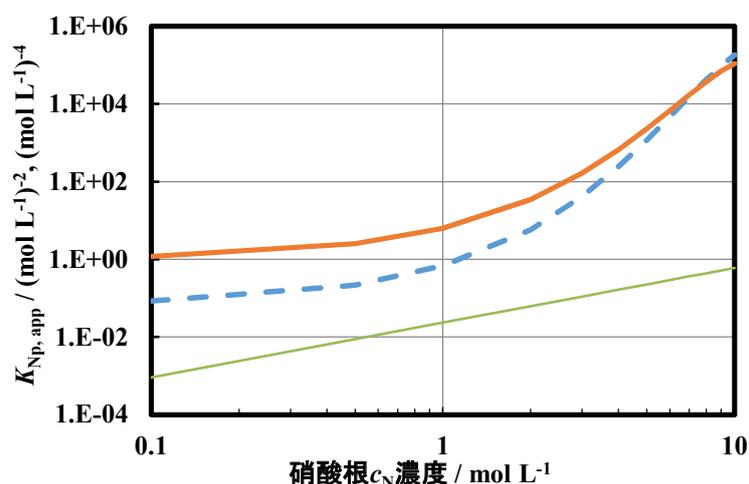


図 5. 4-2 Np(IV), Np(V), Np(VI)のみかけの分配平衡定数の推算値 (破線 : Np(IV) (原研), 細実線 : Np(V) (内藤), 太実線 : Np(VI) (原研))

次に Np(IV), Np(V), Np(VI)の分配比について、Moore ら¹⁰⁾, Guillaume ら¹¹⁾の報告値を、原研及び内藤の式による推算値 (曲線) とともに図 5. 4-3 に示す。分配比の推算ではフリー-TBP 濃度値が必要となるため、Richardson の硝酸分配比の推算式 (前節) を用いてフリー-TBP 濃度を得た。ただし Np 濃度はフリー-TBP 濃度への寄与が無視できる程度と仮定した。

Np(VI)の分配比は、ここで取り上げた報告値とよく一致しており、Np(IV)も硝酸 1 mol L^{-1} での差が目立つ他は、報告値¹¹⁾とほぼ一致している。一方 Np(V)の分配比は、計算値の方が実測値よりやや大きめである。またこの図から Np(VI)の分配比の推算値は、硝酸濃度 5 mol L^{-1} 以下の範囲内では Np(IV)の分配比より大きい、硝酸濃度が 7 mol L^{-1} を超えると、逆に Np(IV)の分配比より小さくなることからわかる。

図 5. 4-4 には、Np(IV), Np(V), Np(VI)の分配比と有機相のウラン飽和度との関係を示す。図から、U(VI)が共存することによって、Np の分配比が低下する。また、Np(VI)の分配比の計算値は飽和度 80 %までは、Moore らの報告値¹⁰⁾をよく再現し、80 %を超えると推算値は報告値よりやや大きめの値になる。一方 Np(IV)の分配比の推算値は、ここで取り上げた報告値よりは大きめとなり、ウラン飽和度が最も低い 32 %の場合は報告値に近いものの、57 %以上では差が大きいことがわかる。

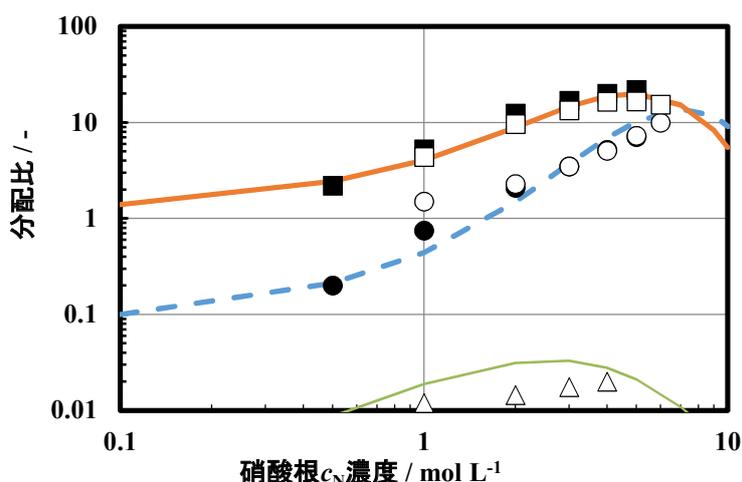


図5. 4-3 Np(IV), Np(V), Np(VI)の分配比の報告値と推算値の比較^{10, 11)} (Moore, J. D., et al., RHO-MA-116, 1980, Guillaume, B., et al., Proc. Extraction'84, 1984 に基づく, 硝酸 / 30 vol%TBP -希釈剤系, 推算値 (25 °C) は 破線 : Np(IV) (原研), 細実線 : Np(V) (内藤), 太実線 : Np(VI) (原研), 報告値は ○ : Np(IV), Moore ら, ● : 同, Guillaume ら, △ : Np(V), Guillaume ら, □ : Np(VI), Moore ら, ■ : 同, Guillaume ら, 温度 : Moore ら 25 °C, Guillaume ら 22 °C)

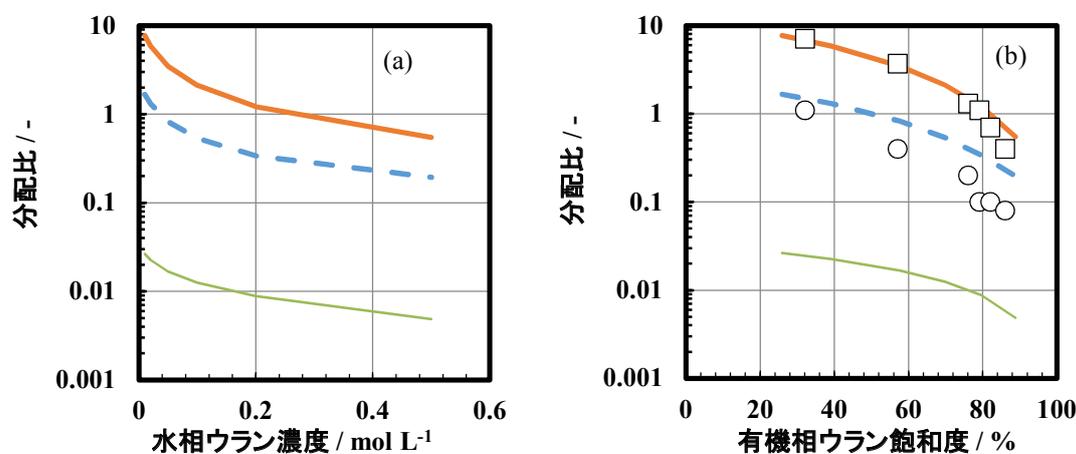


図5. 4-4 Npの分配比の報告値と推算値の比較 (ウラン飽和度との関係)¹⁰⁾ (Moore, J. D., et al., RHO-MA-116, 1980 に基づく, 硝酸 / 30 vol%TBP-希釈剤系, 25 °C, 水相の硝酸初期濃度 3 mol L⁻¹, 水相ウラン濃度と飽和度は平衡時の値, 破線 : Np(IV) (原研), 細実線 : Np(V) (内藤), 太実線 : Np(VI) (原研), Moore による報告値 ○ : Np(IV), □ : Np(VI))

(6) Npの分配比のデータ集

Np(IV), Np(VI)について再処理溶液系 (硝酸 / 30 vol%TBP -飽和炭化水素希釈剤) における分配比は、室温付近 (22~25 °C) 以外の温度条件のデータも含めて、Kolarik らのデータ集¹²⁾ に多くの値が集録されている。

① Np(IV)の分配比データ

Germain らの論文⁹⁾では、Np(IV)分配比の有機相 U 濃度への依存性について、1~3.5 mol L⁻¹の硝酸濃度ごとのデータを報告している。Guillaume らは、硝酸 0.5 mol L⁻¹のデータを追加して報告¹¹⁾している。ここでは、Guillaume らの報告の図のプロットから読み取った分配比と U 濃度の値を、硝酸濃度ごとにまとめて表 5. 4-2 に示す。

Kolarik らの論文¹³⁾では、既に述べた Germain らの論文も含め、既報の 220 点の分配比データを収集し、自らも 38 点のデータを取得している。具体的な実験条件と分配比の値はデータ集¹²⁾に掲載されている。Np(IV)の分配比と、温度、水相の硝酸、U(VI)の平衡濃度との関係をまとめて、図 5. 4-5 に示す。図中のそれぞれの線は、原図を 3 点で値を読み取り、滑らかな線で繋いである。読み取った温度と分配比の値は、まとめて表 5. 4-3 に示す。

その他 Zil'berman ら¹⁴⁾の論文には、アジ化水素および硝酸濃度をパラメータとした Np(IV)の分配比データがあり、アジ化水素の抽出により Np(IV)の分配比が低下するとしている。

表 5. 4-2 Guillaume らによる Np(IV)の分配比¹¹⁾ (Guillaume, B., et al., Proc. of Extraction'84, 1984 に基づく, グラフから読取)

硝酸濃度 mol L ⁻¹	U 濃度 g L ⁻¹	分配比 -	硝酸濃度 mol L ⁻¹	U 濃度 g L ⁻¹	分配比 -	硝酸濃度 mol L ⁻¹	U 濃度 g L ⁻¹	分配比 -
0.5	0	0.198	2	36.7	1.22	3	85.7	0.365
0.5	84.8	0.0744	2	70.1	0.438	3	102.9	0.138
1	0	0.714	2	85.2	0.194	3	114.8	0.0374
1	26.2	0.479	2	102.9	0.0772	3.5	0	4.19
1	41.9	0.372	2	106.7	0.0621	3.5	24.8	3.77
1	75.7	0.198	2	114.8	0.0336	3.5	42.9	3.26
1	85.2	0.153	3	0	3.20	3.5	73.3	1.18
1	102.9	0.0692	3	26.7	2.87	3.5	85.7	0.554
1	108.1	0.0335	3	45.7	2.27	3.5	99.5	0.220
2	0	1.93	3	55.7	1.34	3.5	107.6	0.0845
2	25.7	1.27	3	71.9	0.652			

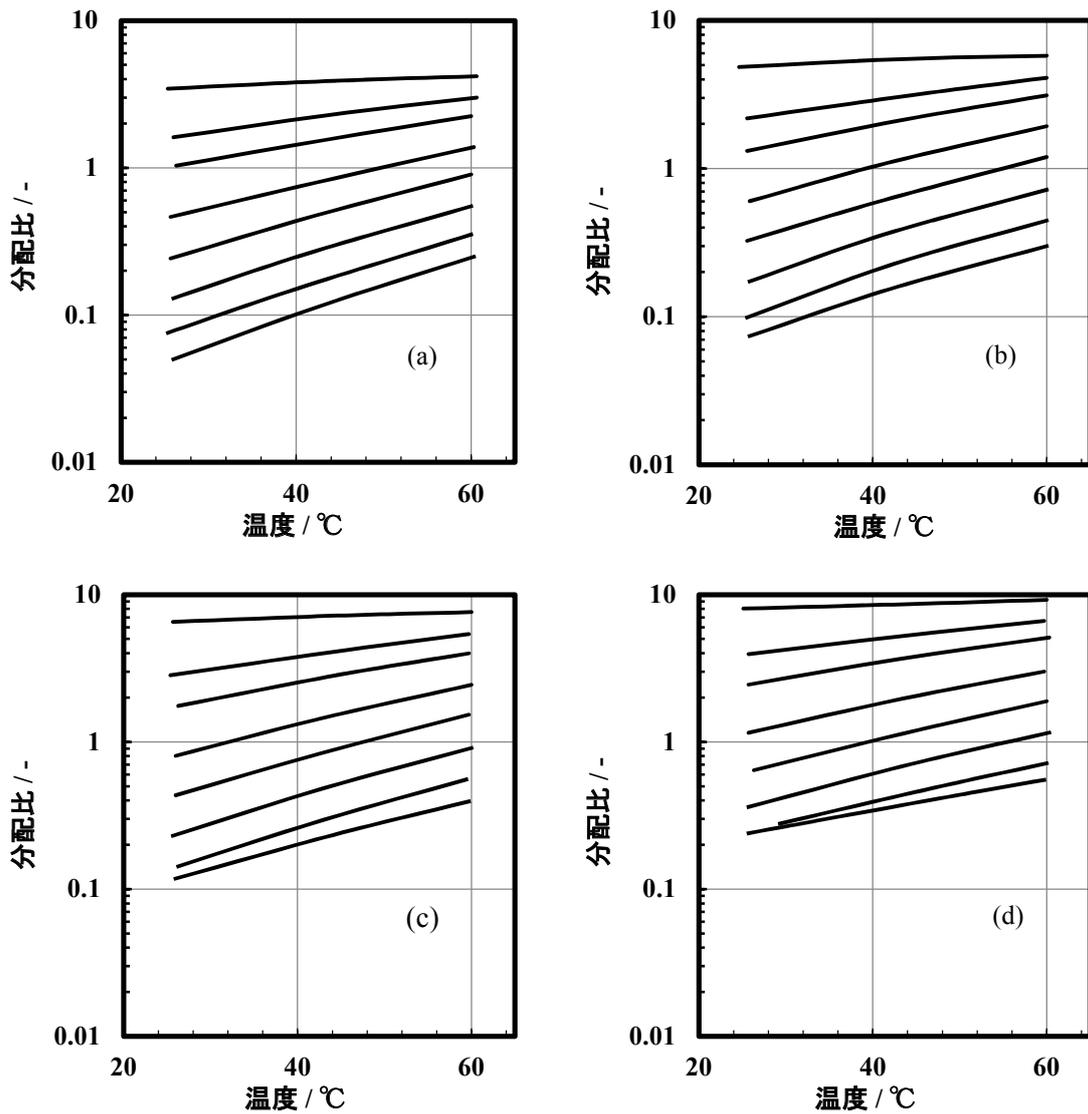


図5. 4-5 Np(IV)の分配比と温度及び水相 U(VI)平衡濃度との関係¹³⁾ (Kolarik, Z., et al., Solv. Ext. Ion Exch., 7, 1989, 硝酸 / 30 vol%TBP - ドデカン系, 水相の硝酸平衡濃度 (a) 3 mol L⁻¹, (b) 4 mol L⁻¹, (c) 5 mol L⁻¹, (d) 6 mol L⁻¹, 水相の U(VI)平衡濃度 : 分配比の高いほうから 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 mol L⁻¹)

表5. 4-3 Kolarik らによる Np(IV)分配比¹³⁾ (Kolarik, Z., et al., Solv. Ext. Ion Exch., 7, 1989 に基づく, グラフから読取)

U 濃度 / mol L ⁻¹	硝酸濃度 3 mol L ⁻¹		硝酸濃度 4 mol L ⁻¹		硝酸濃度 5 mol L ⁻¹		硝酸濃度 6 mol L ⁻¹	
	温度 ℃	分配比 -	温度 ℃	分配比 -	温度 ℃	分配比 -	温度 ℃	分配比 -
0	25.4	3.45	26.4	4.84	25.6	6.36	25.1	8.04
	44.6	3.91	42.8	5.47	44.5	7.18	43.5	8.60
	60.6	4.18	60.0	5.78	60.0	7.60	60.0	9.21
0.01	26.0	1.61	25.5	2.18	25.4	2.83	25.7	3.95
	43.6	2.28	43.3	3.12	43.6	4.05	42.9	5.19
	60.6	3.00	60.0	4.10	59.7	5.40	59.7	6.64
0.02	26.3	1.04	25.6	1.32	26.3	1.75	25.7	2.45
	43.3	1.55	43.4	2.13	44.5	2.83	42.9	3.64
	60.0	2.25	60.0	3.12	59.7	3.99	60.3	5.12
0.05	25.7	0.464	25.9	0.602	26.0	0.803	25.7	1.15
	42.4	0.796	41.5	1.09	42.4	1.43	43.5	1.97
	60.3	1.38	60.0	1.93	60.0	2.44	59.7	3.00
0.1	25.7	0.242	25.5	0.325	26.0	0.433	26.3	0.641
	42.1	0.480	41.2	0.611	42.7	0.837	43.4	1.14
	60.0	0.902	60.0	1.20	59.7	1.53	60.0	1.89
0.2	26.0	0.130	25.9	0.1730	25.7	0.231	25.7	0.367
	41.1	0.260	41.2	0.358	43.0	0.484	44.4	0.706
	60.0	0.548	60.0	0.719	60.0	0.909	60.3	1.15
0.4	25.4	0.0758	25.5	0.0986	26.3	0.143	29.3	0.279
	40.2	0.151	42.2	0.225	43.0	0.295	46.2	0.475
	60.0	0.352	60.0	0.446	59.4	0.555	60.0	0.715
0.8	26.0	0.0501	25.9	0.0740	26.0	0.118	25.7	0.240
	42.7	0.115	41.9	0.153	44.2	0.234	45.6	0.392
	60.3	0.249	60.0	0.299	59.7	0.394	59.7	0.552

② Np(VI)の分配比

Siddall ら¹⁵⁾は、温度 24.5, 35, 50℃での Np(VI)の分配比と硝酸濃度依存性を示している(表5. 4-4)。また Germain らの論文⁹⁾では Np(VI)についても硝酸濃度 1, 2, 3, 3.5 mol L⁻¹で有機相 U 濃度依存性を調べている(表5. 4-5)。これらのデータは、Kolarik らのデータ集¹²⁾に含まれている。Kolarik ら¹³⁾は Np(VI)の分配比についても 199 点のデータを収集し、新たに 17 点のデータを取得している。図5. 4-6には、Kolarik らがまとめた、Np(VI)分配比と水相の硝酸, U(VI) 平衡濃度の関係を示す。

表5. 4-4 Siddall らによる Np(VI)分配比¹⁵⁾ (Siddall, III, J. H., et al., J. Am. Chem. Soc., 81, 1959 に基づく, グラフから読取)

24.5°C		35°C		50°C	
硝酸濃度 mol L ⁻¹	分配比 -	硝酸濃度 mol L ⁻¹	分配比 -	硝酸濃度 mol L ⁻¹	分配比 -
0.704	3.70	0.639	2.62	0.724	2.15
1.10	6.03	1.12	4.88	1.20	4.44
2.00	10.7	3.00	11.6	1.94	6.38
2.54	13.0	3.93	14.1	3.08	9.68
3.00	14.4			4.37	11.4
3.93	16.0				
4.45	16.8				

表5. 4-5 Germain らによる Np(VI)分配比⁹⁾ (Germain, M., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1970 に基づく, グラフから読取)

硝酸 1 mol L ⁻¹		硝酸 2 mol L ⁻¹		硝酸 3 mol L ⁻¹		硝酸 3.5 mol L ⁻¹	
U 濃度 g L ⁻¹	分配比 -	U 濃度 g L ⁻¹	分配比 -	U 濃度 g L ⁻¹	分配比 -	U 濃度 g L ⁻¹	分配比 -
0	5.29	0	11.5	0	16.2	0	18.4
26.4	3.19	25.4	6.93	25.4	10.7	24.9	11.9
40.5	2.62	40.0	5.89	40.5	8.01	41.4	8.92
75.8	1.27	70.1	3.25	70.1	4.11	71.5	5.29
88.0	0.953	89.9	1.52	88.0	2.52	87.1	3.02
101	0.565	101	0.825	105	1.04	107	1.10
116	0.255	117	0.242	118	0.209	119	0.188

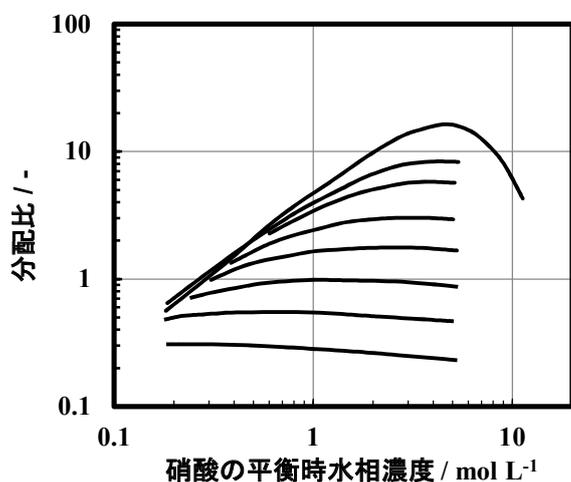


図5. 4-6 Np(VI)分配比と水相の U(VI)平衡濃度との関係¹³⁾ (Kolarik, Z., et al., Solv. Ext. Ion Exch., 7, 1989, 硝酸 / 30 vol%TBP - ドデカン系, 25 °C, 水相の U(VI)平衡時濃度 : 分配比が高いほうから 0, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 mol L⁻¹)

(7) Np の全分配比

Np の原子価を区別せず、水相と有機相の Np 元素濃度による全分配比 $D_{Np, total}$ を用いる場合がある。以下にその定義を示す。

$$D_{\text{Np, total}} = \frac{c_{\text{Np(IV),org}} + c_{\text{Np(V),org}} + c_{\text{Np(VI),org}}}{c_{\text{Np(IV),aq}} + c_{\text{Np(V),aq}} + c_{\text{Np(VI),aq}}} \quad (5.4-17)$$

この $D_{\text{Np, total}}$ の考え方は、元素としての Np の挙動を把握するために有効である。再処理工程において Np は、複数の原子価を取る場合が多い。各原子価の存在割合は、共存する酸化剤、還元剤あるいは触媒として作用する元素との関係によって決まり、平衡あるいは非平衡の状態となる。代表的な例として Benedict らの成書⁵⁾ では Np(VI)と Np(V)が平衡関係となった場合について H^+ , NO_3^- , HNO_2 濃度の関数となる、下記の式が示されている。

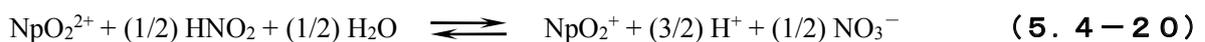
$$D_{\text{Np, total}} = D_{\text{Np(VI)}} \left(1 + \frac{c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}^{1/2}}{K_{\text{Np}} c_{\text{H}^+, \text{aq}}^{3/2} c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}^{1/2}} \right)^{-1} \quad (5.4-18)$$

有意な量の U(VI)が共存する場合は、 $D_{\text{U(VI)}}$ との相関式 5.4-15 を利用して、次式で計算することもできる。

$$D_{\text{Np, total}} = 0.54 D_{\text{U(VI)}} \left(1 + \frac{c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}^{1/2}}{K_{\text{Np}} c_{\text{H}^+, \text{aq}}^{3/2} (c_{\text{H}^+, \text{aq}} + 2c_{\text{U(VI), \text{aq}}})^{1/2}} \right)^{-1} \quad (5.4-19)$$

これらの式の中で用いられている、平衡定数 K_{Np} は、式 5.4-20 に示した、水相中における酸化還元反応、Np(V)の硝酸による酸化と亜硝酸の触媒効果、Np(VI)の亜硝酸による還元平衡定数である。平衡定数 K_{Np} は、標準酸化還元電位 (25 °C) から理論的に計算すると 0.00048 となる。

また式 5.4-21 を変形すれば、Np(VI)と Np(V)の濃度比を表す式 5.4-22 を得ることができる。Gourisse が得た全分配比の例を表 5.4-6 に紹介する。



$$K_{\text{Np}} = \frac{c_{\text{Np(VI),aq}} c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}^{1/2}}{c_{\text{Np(V),aq}} c_{\text{H}^+, \text{aq}}^{3/2} c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}^{1/2}} \quad (5.4-21)$$

$$\frac{c_{\text{Np(VI),aq}}}{c_{\text{Np(V),aq}}} = K_{\text{app}} \frac{c_{\text{H}^+, \text{aq}}^{3/2} c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}^{1/2}}{c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}} \quad (5.4-22)$$

表5. 4-6 Gourisseによる全 Np 分配比¹⁶⁾ (Gourisse, D., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1971 に基づく、グラフから読取, 水相の硝酸濃度 4 mol L⁻¹)

温度 25 °C		温度 35 °C		温度 50 °C	
亜硝酸濃度 mol L ⁻¹	分配比 -	亜硝酸濃度 mol L ⁻¹	分配比 -	亜硝酸濃度 mol L ⁻¹	分配比 -
3.97×10 ⁻⁵	11.8	3.97×10 ⁻⁵	10.3	3.91×10 ⁻⁵	8.10
7.68×10 ⁻⁵	11.1	9.85×10 ⁻⁵	9.42	1.12×10 ⁻⁴	7.40
2.27×10 ⁻⁴	8.86	2.96×10 ⁻⁴	7.62	3.86×10 ⁻⁴	5.81
6.16×10 ⁻⁴	6.56	6.54×10 ⁻⁴	6.17	1.21×10 ⁻³	4.23
1.83×10 ⁻³	4.30	1.60×10 ⁻³	4.56	4.60×10 ⁻³	2.69
6.54×10 ⁻³	2.54	5.48×10 ⁻³	2.73	1.34×10 ⁻²	1.79
1.65×10 ⁻²	1.66	1.91×10 ⁻²	1.56	3.43×10 ⁻²	1.23
3.14×10 ⁻²	1.29	8.89×10 ⁻²	0.806	9.16×10 ⁻²	0.794
9.16×10 ⁻²	0.794				

5. 4. 3 ネプツニウムの酸化還元反応

ネプツニウムは原子価の変化に伴って抽出特性が大きく変化する。Np の酸化還元反応は、分配比と共に抽出工程内の挙動に大きく影響する。図5. 4-7には、諸文献で報告されている酸化還元反応をまとめて示す。以下では、図中の酸化反応、還元反応、不均化反応について平衡式と反応速度式を順番に示す。

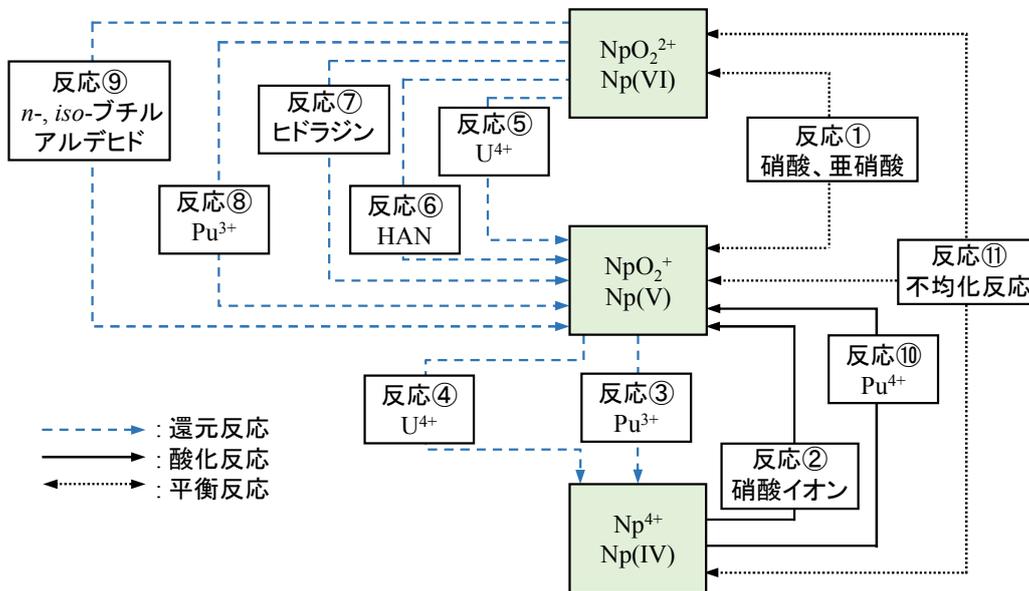


図5. 4-7 Np の酸化還元反応

反応 ① : Np(V)と Np(VI)の酸化還元平衡反応



この反応は Gourisse¹⁶⁾ がみかけの平衡定数を報告している。酸化反応の速度式は Moulin¹⁷⁾, Guillaume ら¹¹⁾ がまとめている。

$$\frac{dc_{\text{Np(V),aq}}}{dt} = -1.8 \times 10^{-3} c_{\text{NO}_3^-,\text{aq}}^2 \frac{c_{\text{H}^+,\text{aq}}^{1.3} c_{\text{HNO}_2,\text{aq}} c_{\text{Np(V),aq}}}{c_{\text{HNO}_2,\text{aq}} + c_{\text{Np(V),aq}}} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-24)$$

t : 時間 / min, 活性化エネルギー : 62 kJ mol⁻¹ (原著^{11,16)} は 15 kcal mol⁻¹)

一方、枋山ら¹⁸⁾ は、硝酸、亜硝酸の活量を考慮したみかけの平衡定数 K_{app} を定めている。さらに、枋山らは個々の酸化還元反応の速度式 (k_f 及び k_r)¹⁹⁾ を提案している。以下に示す。

$$\frac{dc_{\text{Np(V),aq}}}{dt} = -k_f \cdot c_{\text{Np(V),aq}} + k_r \cdot c_{\text{Np(VI),aq}} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-25)$$

$$k_f = 10^{-1.21} \cdot c_{\text{H}^+,\text{aq}} \sqrt{c_{\text{HNO}_2,\text{aq}}} \cdot 10^{F_1} \quad (5.4-26)$$

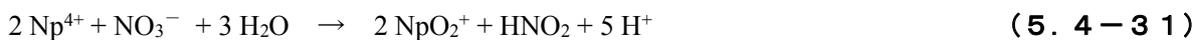
$$F_1 = -0.00578 \cdot c_{\text{H}^+,\text{aq}}^2 + 0.3100 \cdot c_{\text{H}^+,\text{aq}} - 0.3624 \cdot \sqrt{c_{\text{H}^+,\text{aq}}} \quad (5.4-27)$$

$$k_r = \frac{k_f \cdot c_{\text{HNO}_2,\text{aq}}^{1/2}}{K_{\text{app}} \cdot c_{\text{H}^+,\text{aq}}^2} \quad (5.4-28)$$

$$K_{\text{app}} = 10^{-2.77} \cdot 10^{F_2} \quad (5.4-29)$$

$$F_2 = -0.01121 \cdot c_{\text{H}^+,\text{aq}}^2 + 0.4074 \cdot c_{\text{H}^+,\text{aq}} - 0.7187 \cdot \sqrt{c_{\text{H}^+,\text{aq}}} \quad (5.4-30)$$

反応 ② : Np(IV)の酸化反応



Np(IV)から Np(V)への酸化反応速度式は、Moulin¹⁷⁾, Guillaume ら¹¹⁾ により提案されている。

$$\frac{dc_{\text{Np(IV),aq}}}{dt} = -1.9 \times 10^{-3} \frac{c_{\text{Np(IV),aq}} c_{\text{Np(V),aq}}}{c_{\text{HNO}_2,\text{aq}}^{1/2}} \quad (22 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-32)$$

t : 時間 / min, 活性化エネルギー : 105 ± 11 kJ mol⁻¹ (原著^{11,17)} では 25.1 ± 2.6 kcal mol⁻¹)

反応 ③ : Pu(III)による Np(V)の還元反応



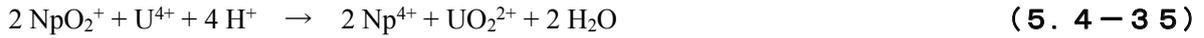
Koltunov ら²⁰⁾によって次の速度式が提案されている。

$$\frac{dc_{\text{Np(V),aq}}}{dt} = -(5.15 \pm 0.28) \frac{c_{\text{Pu(III),aq}} c_{\text{Np(V),aq}}}{c_{\text{H}^+, \text{aq}}^{1.3}} \quad (69.5 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-34)$$

t : 時間 / min, 活性化エネルギー : $85 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$

この活性化エネルギーと気体定数から、温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ のときの定数項は 5.98×10^{-2} と外挿される。

反応 ④ : U(IV)による Np(V)の還元反応



Benedict らの成書⁵⁾に U(IV)が共存する場合の Np(V)と Np(IV)の間の酸化還元平衡について記載がある。ただし、式 5.4-36 は平衡式 5.4-37 から推定したものである。



$$\frac{c_{\text{Np(IV),aq}}}{c_{\text{Np(V),aq}}} = K_{\text{app}} \frac{c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2 c_{\text{U(IV),aq}}}{c_{\text{U(VI),aq}}} \quad (5.4-37)$$

K_{app} : 平衡定数 6.05×10^6 (理論値)

Shastri ら²¹⁾は、この反応は Np(V)から Np(IV)の生成、Np(IV)から Np(III)の生成、Np(III)と Np(V)の反応による Np(IV)の生成等を含む反応機構としている。 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、過塩素酸水溶液系で得られた速度式を以下に示す。右辺には、反応機構を反映して生成物である Np(IV)の濃度項が含まれている。

$$\frac{dc_{\text{Np(IV),aq}}}{2 dt} = 0.05 \cdot c_{\text{Np(V),aq}} c_{\text{U(IV),aq}} + 0.32 \cdot c_{\text{Np(IV),aq}} c_{\text{U(IV),aq}} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-38)$$

t : 時間 / min,

活性化エネルギー : 右辺第 1 項の定数について 135 kJ mol^{-1} (原著²¹⁾では $32.2 \text{ kcal mol}^{-1}$)

右辺第 2 項の定数について 62.6 kJ mol^{-1} (原著²¹⁾では $15.2 \text{ kcal mol}^{-1}$)

Np(III)の濃度が無視できる程度に小さいと仮定すれば Np(V)濃度が減少する表現の速度式に変形することができる。

$$\frac{dc_{\text{Np(V),aq}}}{dt} = -(0.1 \cdot c_{\text{Np(V),aq}} c_{\text{U(IV),aq}} + 0.64 \cdot c_{\text{Np(IV),aq}} c_{\text{U(IV),aq}}) \quad (5.4-39)$$

t : 時間 / min,

一方、Shilin ら²²⁾は、硝酸系での速度式として、下の式が得ている。

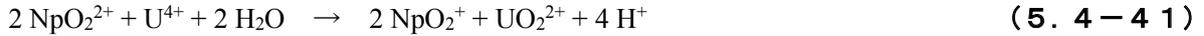
$$\frac{dc_{\text{Np(IV),aq}}}{dt} = \left(\frac{1.6 \pm 0.2}{c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2} + (1.42 \pm 0.11) \cdot c_{\text{H}^+, \text{aq}} \right) \cdot c_{\text{Np(V),aq}} c_{\text{U(IV),aq}} \quad (56 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-40)$$

t : 時間 / min

また、Np(V)と U(IV)との反応の活性化エネルギーは $40 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}$ (原著は $9.6 \pm 0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$)

との記載がある。

反応 ⑤ : U(IV)による Np(VI)の還元反応



速度式は Sullivan²³⁾ が次式を提案している。ただし過塩素酸水溶液系である。

$$\frac{dc_{\text{Np(V),aq}}}{dt} = 21.3 \frac{c_{\text{Np(VI),aq}} \cdot c_{\text{U(IV),aq}}}{c_{\text{H}^+, \text{aq}}} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{イオン強度 } 2 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5.4-42)$$

t : 時間 / s, 活性化エネルギー : $67.15 \pm 0.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($16.05 \pm 0.01 \text{ kcal mol}^{-1}$)

時間の単位を min とすると次式となる。

$$\frac{dc_{\text{Np(V),aq}}}{dt} = 1278 \frac{c_{\text{Np(VI),aq}} \cdot c_{\text{U(IV),aq}}}{c_{\text{H}^+, \text{aq}}} \quad (5.4-42')$$

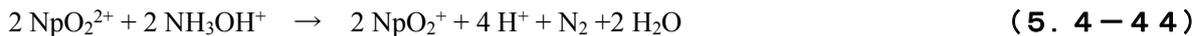
t : 時間 / min,

硝酸系での速度式については、Salomon ら²⁴⁾ が次式を提案されている。ただし温度、活性化エネルギーの情報はない。

$$\frac{dc_{\text{Np(VI),aq}}}{dt} = -14.3 \cdot c_{\text{Np(VI),aq}} c_{\text{U(IV),aq}} \quad (5.4-43)$$

t : 時間 / min

反応 ⑥ : 硝酸ヒドロキシルアミンによる Np(VI)の還元反応

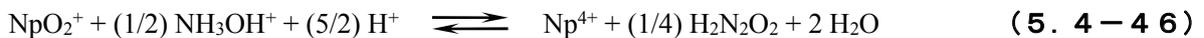


速度式は Koltunov ら²⁵⁾ によって次式が提案されている。式の中の k は、 $15 \text{ }^\circ\text{C}$, イオン強度 2 mol L^{-1} のとき $88.0 \pm 3.2 \text{ min}^{-1}$, $7 \text{ }^\circ\text{C}$ で $33.8 \pm 2.7 \text{ min}^{-1}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ で 277 min^{-1} (原著は 4.62 s^{-1}) 活性化エネルギーが $82 \pm 3 \text{ kJ min}^{-1}$ (原著は $19.6 \pm 0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) とされている。

$$\frac{dc_{\text{Np(VI),aq}}}{dt} = -k \cdot \frac{c_{\text{Np(VI),aq}} c_{\text{HAN,aq}}}{c_{\text{H}^+, \text{aq}}} \quad (5.4-45)$$

t : 時間 / min,

なお Benedict らの成書⁵⁾ では硝酸ヒドロキシルアミン(HAN)が共存する場合の、Np(V)と Np(IV)の間の酸化還元平衡について次のようにまとめている。ただし速度式 5.4-45 は、それぞれ平衡式 5.4-46 から推定したものである。



$$\frac{c_{\text{Np(IV),aq}}}{c_{\text{Np(V),aq}}} = 12900 \frac{c_{\text{NH}_3\text{OH}^+, \text{aq}}^{1/2} c_{\text{H}^+, \text{aq}}^{5/2}}{c_{\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2, \text{aq}}^{1/4}} \quad (5.4-47)$$

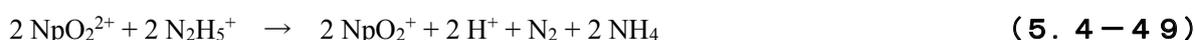
従って理論上、HANにより Np(V)が Np(IV)へ還元されることはあり得る。速度式は、Koltunov ら²⁶⁾により次式が提案されている。

$$\frac{dc_{\text{Np(V),aq}}}{dt} = -(0.0454 \pm 0.0009) \cdot c_{\text{Np(V),aq}} \cdot c_{\text{HAN, aq}} \cdot c_{\text{H}^+, \text{aq}}^{1.65} \quad (92 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-48)$$

t : 時間 / min,

活性化エネルギー : $105 \pm 5 \text{ kJ mol}^{-1}$ (61~92 °C, 原著は $25.2 \pm 1.2 \text{ kcal mol}^{-1}$)

反応 ⑦ : ヒドラジンによる Np(VI)の還元反応



速度式は、Koltunov ら²⁷⁾が次式を提案している。

$$\frac{dc_{\text{Np(VI),aq}}}{dt} = -(14.0 \pm 0.4) \frac{c_{\text{Np(VI),aq}} c_{\text{HYD, aq}}}{c_{\text{H}^+, \text{aq}}^{1.24}} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-50)$$

t : 時間 / min, 活性化エネルギー : 69.2 kJ mol^{-1} (20~40 °C, 原著は $16.8 \text{ kcal mol}^{-1}$)

反応 ⑧ : Pu(III)による Np(VI)の還元反応



速度式は Fulton ら²⁸⁾による。ただし、原著では Pu(IV)生成速度は代数式でのみが記載されおり、各定数は下の式の () 内のも含めて明記されていない。次式は Fulton らの論文を引用した館盛²⁹⁾が提案したものである。

$$\frac{dc_{\text{Np(VI),aq}}}{dt} = -1.0 \cdot c_{\text{Np(VI),aq}} \cdot c_{\text{Pu(III),aq}} \cdot \left(2130 + \frac{186}{c_{\text{H}^+, \text{aq}}} \right) \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-52)$$

t : 時間 / min, 活性化エネルギー : 17.2 kJ mol^{-1}

反応 ⑨ : ブチルアルデヒドによる Np(VI)の還元反応



内山ら³⁰⁾は U(IV), HAN に替る Np 還元剤としてブチルアルデヒドを検討している。2種類の異性体による Np(VI)から Np(V)への還元速度式を提案している。水溶液への溶解性についての言及はないが、速度式は Np(VI)に対し大過剰にある還元剤が全て溶解した場合の水相初期濃度 $c_{\text{reductant}, 0}$ で整理して、還元剤濃度の次数 (1次) も含め定めている。

(*n*-ブチルアルデヒドによる還元反応速度)

$$\frac{dc_{\text{Np(VI),aq}}}{dt} = -4.2 \times 10^4 \exp\left(\frac{-3.4 \times 10^3}{T}\right) c_{\text{Np(VI),aq}} c_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO},0} c_{\text{H}^+,\text{aq}} \quad (10 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-54)$$

t : 時間 / min, T : 絶対温度 / K

$c_{n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO},0}$: *n*-ブチルアルデヒドが全て水溶液へ溶解したとした場合の初期濃度 / mol L⁻¹

(*iso*-ブチルアルデヒドによる還元反応速度)

$$\frac{dc_{\text{Np(VI),aq}}}{dt} = -6.0 \times 10^6 \exp\left(\frac{-4.1 \times 10^3}{T}\right) c_{\text{Np(VI),aq}} c_{iso\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO},0} c_{\text{H}^+,\text{aq}} \quad (10 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-55)$$

t : 時間 / min, T : 絶対温度 / K

$c_{iso\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO},0}$: *iso*-ブチルアルデヒドが全て水溶液へ溶解したとした場合の初期濃度 / mol L⁻¹

反応 ⑩ : Pu(IV)との Np(IV)酸化反応



速度式は Koltunov ら³¹⁾ が次式を提案している。

$$\frac{dc_{\text{Np(IV),aq}}}{dt} = -70.0 \frac{c_{\text{Np(IV),aq}} c_{\text{Pu(IV),aq}}}{c_{\text{H}^+,\text{aq}}^4} \quad (39 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-57)$$

t : 時間 / min

反応 ⑪ : Np(V)の不均化反応



硝酸 2~4 mol L⁻¹ 程度では、この反応の平衡は左に偏っており、正反応の速度測定は困難である。Koltunov らの論文³¹⁾ では、の N₂H₄ (0.02 mol L⁻¹) を共存させて Np(VI)を速やか還元し、平衡を右にずらすことで、下の式を得ている。

$$\frac{dc_{\text{Np(V),aq}}}{dt} = -2 \cdot (0.113 \pm 0.005) \cdot c_{\text{Np(V),aq}}^2 \cdot c_{\text{H}^+,\text{aq}}^2 \quad (90 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-59)$$

t : 時間 / min, 活性化エネルギー : 68.6 kJ mol⁻¹ (61~96 °C, 原著は 16.4 kcal mol⁻¹)

温度 25 °C に外挿すると、次式が得られる。

$$\frac{dc_{\text{Np(V),aq}}}{dt} = -1.6 \times 10^{-3} \cdot c_{\text{Np(V),aq}}^2 \cdot c_{\text{H}^+,\text{aq}}^2 \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.4-59')$$

t : 時間 / min

逆反応の速度式は、Rykov³²⁾ が、次式を報告している。

$$\frac{dc_{\text{Np(IV),aq}}}{dt} = -\left\{ (0.82 \pm 0.08) + (12.5 \pm 1.5)c_{\text{NO}_3^-,\text{aq}} \right\} \cdot c_{\text{Np(IV),aq}} \cdot c_{\text{Np(V),aq}} \quad (5.4-60)$$

(25 °C, 硝酸濃度 2.0 mol L⁻¹, イオン強度 2.0 mol L⁻¹)

t : 時間 / min

以上の他に Zil'berman ら¹⁴⁾ は、Np(VI)の還元速度へのアジ化水素の影響を検討している。還元反応がアジ化水素共存によって促進されることが示されている。

5. 4. 4 抽出分離工程における Np の挙動

(1) 再処理施設における移行挙動

Guillaume ら¹¹⁾ は、再処理工場内の Np 移行挙動の概要をまとめている (図 5. 4-8)。共除染工程では Np の 10~20% が多くの FP と共に抽残液へ移行する (経路①)。TBP に抽出された Np はその後 U 製品側, Pu 製品側のどちらへ移行するかは、U / Pu 分配工程で用いる還元剤の種類に依存する。還元剤が U(IV) の場合は U 製品側~U 精製サイクルへ移行し、U 精製時に抽残液へ (経路②)、一方 HAN を還元剤として用いる場合は Pu 製品側へ移行する (経路③) としている。

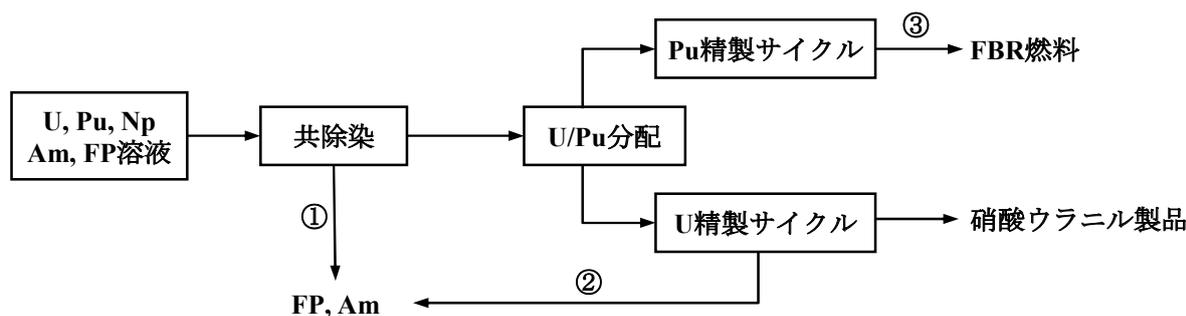


図 5. 4-8 抽出工程内の Np 移行経路¹¹⁾ (Guillaume, B., et al., Proc. of Extraction'84, 1984)

また Drake³³⁾ は、イギリス Dounreay およびフランス Marcoule にある高速炉燃料の再処理施設に関して、各抽出サイクル出口における Np の移行割合を報告している。計算モデルによる予測値も示されている。Dounreay 施設ではミキサセトラを用い、Pu 還元剤としてスルファミン酸鉄を使用している。一方 Marcoule 施設³⁴⁾ ではパルスカラムとミキサセトラ (U / Pu 分配工程、溶媒洗浄) において U(IV), HAN, 硝酸ヒドラジンをを用いている。

両プラントとも第 1 サイクルでは、抽残液 (水相) への Np 移行割合は 0~10 % であり、Np の大半は抽出され第 2 サイクルへ移行した。最も多くの Np が移行した経路は第 2 サイクルの抽残液 (水相) であり、Dounreay では全 Np の 51.2 %, Marcoule では 18~58 % が移行した。残りの Np は第 3 サイクル (Pu 精製工程) へ移行した。

Drake は Np の移行挙動と抽出器の滞留時間との関連を考察している。抽出器にフィードする前では Np の 80 % が Np(V), 20 % が Np(VI) と予想され、抽出器内で滞留するうちに Np は次第に Np(VI) へ酸化されていく。Marcoule 第 1 サイクルのパルスカラムは滞留時間 5.5 分、第 2 サイクルは 2 分である。前者では Np(V) の 87 % が酸化され、後者では 25 % が酸化された。ミキサセトラ

の滞留時間はそれよりも長く、Npはより完全に酸化すると予想される。一方、滞留時間が短い場合にはNpの酸化は不完全である。

Fedoseevらの論文³⁵⁾、Vladimirovaらの論文³⁶⁾では、Np(IV)、Np(V)、Np(VI)とTBPおよび放射線分解生成物（リン酸ジブチルHDBP、リン酸モノブチルH₂MBP）との錯体形成を扱っている。錯体の安定度定数、錯体の有機相中（30 vol%TBP-ドデカン）の溶解度データが報告されている。

（２） Npの挙動の制御

① 共除染での抽出制御

Guillaumeら¹¹⁾は、パイロット規模のミキサセトラ、パルスカラム（25 mm 径）でU, Pu, Npを含む溶液を用いた共除染工程を模擬した試験について報告している。洗浄液にはヒドラジンが用いられている。フィード液に亜硝酸ナトリウムを含む場合と、ヒドラジンを含む場合とがある。結果を表5. 4-7に示す。ミキサセトラ試験では、洗浄液のヒドラジン濃度が高いほど、Npの除染係数（DF）が大きくなっている。一方、パルスカラムの場合、NpのDFは、洗浄液のヒドラジン濃度とあまり関係がない結果となっている。実規模の装置では、物質移動速度が実験よりも速く反応速度律速となるので、より高いDFが期待できるとしている。

Guillaumeの研究は、共除染でのNpの抽出を抑えてできるだけ図5. 4-8の経路①に移行する割合を増やそうとしたものであるが、逆にできるだけ経路①へ移行する割合を抑えるための研究も行われている。

坪谷ら³⁷⁾はNp(IV)とNp(VI)の分配比を報告している他、Np酸化剤としてCr₂O₇²⁻、Ce⁴⁺を加えたU, Np溶液をフィード液としたミキサセトラ2基による連続抽出、逆抽出試験が行われている。結果、Npは溶媒に抽出され、さらにUとともに逆抽出される結果が得られている。

田中ら³⁸⁾は、U, Np溶液をフィード液として、抽残液出口に亜硝酸ソーダ（NaNO₂）を供給する、ミキサセトラ1基による連続抽出試験が行われている。亜硝酸は溶媒に抽出されており、共除染部の水相の亜硝酸濃度は、フィード段で約10⁻² mol L⁻¹、抽残液出口で10⁻³ mol L⁻¹と勾配のあるプロファイルになっている。Np(V)からNp(VI)への酸化抽出を意図したものであるが、Npの濃度プロファイルは、坪谷らの結果とは大きく異なり、洗浄部の水相に蓄積する形となっている。溶媒へのNpの回収率も低く、15~30%しか回収できていない。ここで、Npのストック溶液はNp(V)に調整できると思われる方法で調製されているが、最終的に濃硝酸を加えて硝酸濃度9 mol L⁻¹溶液としている。この条件では、不均化反応によってNp(V)がNp(IV)とNp(VI)に変化したと考えられる。連続抽出実験のフィード段階では硝酸濃度3 mol L⁻¹ではあるが、Npの原子価が変化したために坪谷らとは異なる結果になったと推察される。

表5. 4-7 Guillaume らによる抽出実験の結果¹¹⁾ (Guillaume, B., et al., Proc. of Extraction '84, 1984, 洗浄液の硝酸濃度 1.5 mol L⁻¹)

装置	フィード液		硝酸 / mol L ⁻¹	洗浄液 N ₂ H ₅ ⁺ / mol L ⁻¹	温度 / °C	O/A 流量比		DF _{Np}
	組成					抽出	洗浄	
ミキサ セトラ	U : 185 g L ⁻¹ , Np : 1 g L ⁻¹ , Pu : 1 g L ⁻¹ , NaNO ₂ : 5×10 ⁻³ mol L ⁻¹		1.5	0.1	30 - 33	1.57	6.5	100
	U : 185 g L ⁻¹ , Np : 1 g L ⁻¹ , Pu : 1 g L ⁻¹ , NaNO ₂ : 5×10 ⁻³ mol L ⁻¹		1.5	0.035	30 - 33	1.57	6.5	10
	U : 300 g L ⁻¹ , Np : 77 mg L ⁻¹ , Pu : 21 mg L ⁻¹ , N ₂ H ₅ ⁺ : 2×10 ⁻³ mol L ⁻¹		2.5	0.001	35	2	5.2	3
パルス カラム	U : 298 g L ⁻¹ , Np : 263 mg L ⁻¹ , Pu : 63 mg L ⁻¹ , Fe : 21 mg L ⁻¹ , N ₂ H ₅ ⁺ : 2×10 ⁻³ mol L ⁻¹		2.5	0.040	25	2.2	6.4	25
	U : 309 g L ⁻¹ , Np : 210 mg L ⁻¹ , Pu : 57 mg L ⁻¹ , Fe : 11 mg L ⁻¹ , N ₂ H ₅ ⁺ : 2×10 ⁻³ mol L ⁻¹		2.52	0.098	25	2.2	6.4	13
	U : 309 g L ⁻¹ , Np : 210 mg L ⁻¹ , Pu : 57 mg L ⁻¹ , Fe : 10 mg L ⁻¹ , N ₂ H ₅ ⁺ : 5×10 ⁻¹ mol L ⁻¹		2.52	0.0047	25	2.2	6.4	10
	U : 300 g L ⁻¹ , Np : 262 mg L ⁻¹ , Pu : 56 mg L ⁻¹ , Fe : 46 mg L ⁻¹ , N ₂ H ₅ ⁺ : なし		1.55	0.038	25	2.2	6.4	20
	U : 300 g L ⁻¹ , Np : 267 mg L ⁻¹ , Pu : 57 mg L ⁻¹ , Fe : 7.1 mg L ⁻¹ , N ₂ H ₅ ⁺ : なし		1.5	0.097	25	2.2	6.4	19
	U : 298 g L ⁻¹ , Np : 222 mg L ⁻¹ , Pu : 42 mg L ⁻¹ , Fe : 4.3 mg L ⁻¹ , N ₂ H ₅ ⁺ : 5×10 ⁻³ mol L ⁻¹		1.5	0.005 - 0.024	25	2.2	6.4	15

② U, Pu からの Np の分離

Np を製品側へ移行させて回収する場合、U, Pu の製品仕様によっては、Np を U, Pu と分離する方法も検討する必要がある。Np が Np(VI)として回収される場合に限られるが、Np(VI)を選択的に還元してNp(V)とし、水相に回収して分離する方法が考えられる。

Koltunov ら³⁹⁾により、ヒドラジンやヒドロキシルアミンの様々な有機誘導体について、Np(VI)の還元速度が得られている。Pu(IV)の還元速度と併せて**表5. 4-8~9**に示す。

$$-\frac{d[\text{Np(VI)}]_t}{dt} = k \cdot [\text{Reductant}]^m \cdot [\text{HNO}_3]^n \cdot [\text{Np(VI)}] \tag{5. 4-61}$$

k : 還元反応速度定数, m : 還元剤濃度次数, n : 酸濃度次数,
 θ : 温度 / °C E_{act} : 還元反応の活性化エネルギー / kJ mol⁻¹

表5. 4-8 各種の有機試薬による Np(VI)の還元反応

還元剤	$k / (\text{mol L}^{-1})^{(m+n)} \text{s}^{-1}$	m	n	$\theta / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{act}} / \text{kJ mol}^{-1}$	出典
アセチルヒドラジン	$(1.25 \pm 0.02) \times 10^{-1}$	1	-1.2	25	76.5 ± 1.3	42
アセチルヒドラジン (過塩素酸溶媒)	$(1.41 \pm 0.06) \times 10^{-1}$	1	-1.2	25	記載なし	42
アセトアルドキシム	4.23 ± 0.17	1	-1	26.0	62.6 ± 2.6	53
アリルヒドラジン	$(7.82 \pm 0.40) \times 10^{-1}$	1	-1	25	63.6 ± 1.5	42
アリルヒドラジン	7.67×10^{-1}	1	-1	25	記載なし	40
イソプロピルヒドラジン	$(3.22 \pm 0.13) \times 10^{-1}$	1	-0.9	25.2	69.4 ± 0.8	44
イソプロピルヒドロキシルアミン	$(3.17 \pm 0.07) \times 10^{-1}$	1	-0.8	16.2	58.20 ± 0.03	45
〃	$(6.97 \pm 0.17) \times 10^{-1}$	1	-0.8	25.8	58.20 ± 0.03	45
〃	1.28 ± 0.08	1	-0.8	33.8	58.20 ± 0.03	45
エチルヒドラジン	5.00×10^{-1}	1	-1	25	記載なし	40
N,N-エチルヒドロキシエチルヒドロキシルアミン	5.57 ± 0.20	1	-0.8	25.6	42.3 ± 2.7	51
シアノエチルヒドラジン	$(1.53 \pm 0.06) \times 10$	1.1	-1	25	38.7 ± 1.3	52
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	$(3.77 \pm 0.14) \times 10^{-1}$	1	-0.84	25	68.5 ± 0.9	49
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	$(3.83 \pm 0.30) \times 10^{-1}$	1	-1	25.2	69.1	54
N,N-ジブチルヒドロキシルアミン(過塩素酸溶媒)	$(2.60 \pm 0.18) \times 10^{-1}$	1	-1	25.5	45.8 ± 0.8	56
〃 (硝酸溶媒)	$(2.67 \pm 0.17) \times 10^{-1}$	1	-1	26.0	71.1 ± 0.2	56
1,2-ジメチルヒドラジン	1.97	1	-0.8	25	記載なし	41
〃	2.12 ± 0.13	1	-1.2	25	記載なし	41
N,N-ジメチルヒドラジン	$(7.17 \pm 0.13) \times 10^{-1}$	1	-1	25	43.2 ± 0.8	50
N,N-ジメチルヒドロキシルアミン	4.03 ± 0.18	1	-0.65	25	60.03 ± 0.02	46
ヒドラジン	2.33×10^{-1}	1	-1.24	25	記載なし	40
ヒドロキシルアミン	1.54 ± 0.17	1	-1	15	82	25
2-ヒドロキシエチルヒドラジン	5.03 ± 0.18	1	-1	25.0	56.7 ± 1.5	43
tert-ブチルヒドラジン	$(7.07 \pm 0.28) \times 10^{-2}$	0.9	-0.75	25	63.1 ± 2.7	50
ブタナールオキシム	3.83 ± 0.25	1	-1	25.2	69.4 ± 12.4	55
ベンジルヒドラジン	9.07×10^{-1}	1	-1	25	記載なし	40
ホルミルヒドラジン	$(1.33 \pm 0.04) \times 10^{-1}$	1	-1	25.0	85.2 ± 4.1	42
メチルヒドラジン	8.78×10^{-1}	1	-1	25	記載なし	40
N-メチルヒドロキシルアミン	$(5.83 \pm 0.15) \times 10^{-1}$	0.7	-0.4	25	63.6 ± 3.0	48
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{N}_2\text{H}_4^+$	3.22×10^{-1}	1	-1.2	25	記載なし	40
$\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}_2\text{H}_4^+$	1.62	1	-1.1	25	記載なし	40

表 5. 4-9 各種の有機試薬による Pu(IV)の還元反応

還元剤	$k / (\text{mol L}^{-1})^{(m+n)} \text{s}^{-1}$	m	n	$\theta / ^\circ\text{C}$	$E_{\text{act}} / \text{kJ mol}^{-1}$	出典
1,2-ジメチルヒドラジン	2.5×10^{-3}	1	-1	25	記載なし	40
N,N-ジメチルヒドラジン	3.22×10^{-4}	1	1	25	記載なし	50
N,N-ジメチルヒドロキシ ルアミン	1.24 ± 0.08	1	-2	12	69.1 ± 0.1	47
メチルヒドラジン	1.47×10^{-3}	1	-1	31	記載なし	40
ヒドラジノプロピオニト リル	$(2.83 \pm 0.13) \times 10^{-2}$	1	-1.5	19.3	87.9 ± 8.2	52
ヒドラジン	6.02×10^{-3}	1	-1	50	記載なし	40
2-ヒドロキシエチルヒド ラジン	9.88×10^{-3}	1	-1	25	110	39
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}(\text{O})\text{CH}_2\text{N}_2\text{H}_4^+$	5.83×10^{-3}	1	-1	25	記載なし	39
フェニルヒドラジン	1.83×10^{-1}	1	-1	25	記載なし	39

(5. 4節の参考文献)

- 1) Namekawa, M., Fukahori, T., Tables of Nuclear Data (JENDL/TND-2012), JAEA-Data/Code 2012-014, 2012.
- 2) Namekawa, M., Katakura, J., Curves and Tables of Neutron Cross Sections in JENDL-4.0, Part II (Z=51-100), JAEA-Data/Code 2010-017, 2010.
- 3) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 9 Plutonium and Other Actinide Elements, 3 Properties of Neptunium, pp. 424 - 426, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), 使用済燃料とプルトニウムの化学工学, 日刊工業新聞社, 1984, 第 9 章 プルトニウムとアクチノイド元素, 3 ネプツニウムの性質, pp. 108 - 112.
- 4) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 10 Fuel Reprocessing, 4 The Purex Process, pp. 466 - 514, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 日刊工業新聞社, 1983, 第 10 章 燃料再処理, 4 ピュレックス法, pp. 18 - 90.
- 5) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 10 Fuel Reprocessing, 7 Neptunium Recovery in Reprocessing, pp. 537 - 547, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 日刊工業新聞社, 1983, 第 10 章 燃料再処理, 7 再処理におけるネプツニウムの回収, pp. 125 - 140.
- 6) Petrich, G., Kolarik, Z., The 1981 Purex Data Index, KfK-3080, 1981, 104 p.
- 7) 内藤大志, 須藤俊幸, 麻川和裕, 柏木栄介, 抽出計算コード (MIXSET-X), JNC TN8400 99-005, 1999, 273 p.
- 8) Rozen, A. M., Zel'venskii, M. Ya., Mathematical Model Study of Processes of Extraction Processing of Light-Water Reactor Fuel Cells, Soviet Radiochemistry (Translated from

- Radiokhimiya), 18, 1976, pp. 495 - 507 (pp. 572 - 586 in Russian Original).
- 9) Germain, M., Gourisse, D., Sougnez, M., Extraction en Milieu Nitrique du Thorium, du Neptunium, du Plutonium, par les Solutions de Phosphate de Tributyl Chargees en Uranium, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1970, pp. 245 - 253.
 - 10) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 6 Solvent Extraction Technology, pp. 6-1 - 6-208.
 - 11) Guillaume, B., Moulin, J. P., Maurice, Ch., Chemical Properties of Neptunium Applied to Neptunium Management in Extraction Cycles of Purex Process, *Proc. Extraction'84*, Dounreay, 1984, pp. 31 - 45.
 - 12) Kolarik, Z., Dressler, P., Purex Process Related Distribution Data on Neptunium (IV, VI), KfK-4667, 1990, 21 p.
 - 13) Kolarik, Z., Dressler, P., Extraction and Coextraction of Tc(VII), Zr(IV), Np(IV, VI), Pa(V) and Nb(V) with Tributyl Phosphate from Nitric Acid Solutions, *Solv. Ext. Ion Exch.*, 7, 1989, pp. 625 - 644.
 - 14) Zil'berman, B. Ya., Lelyuk, G. A., Mashkin, A. N., Fedorov, Yu. S., Reaction of Hydrazoic Acid with Actinides, *Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya)*, 30, 1988, pp. 792 - 794 (pp. 837 - 840 in Russian Original).
 - 15) Siddall, T. H., III, Dukes, E. K., Kinetics of HNO₂ Catalyzed Oxidation of Neptunium(V) by Aqueous Solution of Nitric Acid, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1959, pp. 790 - 794.
 - 16) Gourisse, D., Oxydation du Neptunium(V) par les Solutions de Aqueuses d'Acide Nitrique en Présence d'Acide Nitreux, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1971, pp. 831 - 837.
 - 17) Moulin, J. P., Cinétiques des Réactions d'Oxydo - Réduction du Neptunium en Solution Nitrique, Oxydation du Neptunium(IV) en Neptunium(V), Oxydation du Neptunium(V) en Neptunium(VI), par l'Acide Nitrique, Catalysées par l'Acide Nitreux, CEA-R-4912, 1978, 218 p.
 - 18) Tochiyama, O., Nakamura, Y., Katayama, Y., Inoue, Y., Equilibrium of Nitrous Acid-Catalyzed Oxidation of Neptunium in Nitric Acid - TBP Extraction System, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32, 1995, pp. 50 - 59.
 - 19) Tochiyama, O., Nakamura, Y., Hirota, M., Inoue, Y., Kinetics of Nitrous Acid-Catalyzed Oxidation of Neptunium in Nitric Acid - TBP Extraction System, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 32, 1995, pp. 118 - 124.
 - 20) Koltunov, V. S., Frolov, K. M., Marchenko, V. I., Tikhonov, M. F., Zhuravleva, G. I., Kulikov, I. A., Ryabova, A. A., New Investigations in the Field of the Kinetics and Mechanism of Reactions of Neptunium and Plutonium, *Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya)*, 24, 1982, pp. 504 - 512 (pp. 607 - 614 in Russian Original).
 - 21) Shastri, N. K., Amis, E. S., Wear, J. O., Kinetics of the Reduction of Neptunium (V) with Uranium (IV) in Aqueous Perchlorate and Chloride Media, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1963, pp. 2413 - 2422.
 - 22) Shilin, I. V., Rumyantseva, T. A., Kinetics of the Reactions of Neptunium(V) - Uranium(IV) in Nitrate Solutions, *Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya)*, 20, 1978, pp. 460 - 467,

- (pp. 536 - 543 in Russian Original).
- 23) Sullivan, J. C., Zielen, A. J., Hindman, J. C., Kinetics of the Reduction of Neptunium(VI) by Uranium (IV), *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1960, pp. 5288 - 5292.
 - 24) Salomon, L., Menchero, E. L., de Manterola, J. L., Leynen, G, Etude sur la Récupération du Neptunium dans le Cycle du Combustible et sur sa Purification, ETR-233, 34 p.
 - 25) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F., Kinetics of the Reduction of Actinides by Hydroxylamine. I. Reduction of Neptunium(VI) in Nitric Acid Solution, *Soviet Radiochemistry* (Translated from *Radiokhimiya*), 19, 1977, pp. 502 - 509 (pp. 611 - 619 in Russian Original).
 - 26) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F., Kinetics of the Reduction of Actinides by Hydroxylamine. II. Reduction of Neptunium(V) in Nitric Acid Solution, *Soviet Radiochemistry* (Translated from *Radiokhimiya*), 19, 1977, pp. 510 - 515 (pp. 620 - 625 in Russian Original).
 - 27) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F., Kinetics of Reduction of Neptunium by Hydrazine, II. Reduction of Np(VI) to Np(V) in Nitric Acid, *Soviet Radiochemistry* (Translated from *Radiokhimiya*), 15, 1973, pp. 190 - 194 (pp. 194 - 199 in Russian Original).
 - 28) Fulton, R. B, Newton, T. W., The Kinetics of the Oxidation of Plutonium(III) by Neptunium(VI), *J. Phys. Chem.*, vol.74, 1970, pp. 1661 - 1669.
 - 29) 館盛勝一, アクチノイド元素の硝酸水溶液系化学反応数値モデル : REACT, JAERI-M 90-018, 1990, 86 p.
 - 30) Uchiyama, G., Hotoku, S., Fujine, S., Maeda, M., Reduction of Neptunium(VI) by Butyraldehyde Isomers in Nitric Acid Solution, *Nucl. Technol.*, 122, 1998, pp. 222 - 227.
 - 31) Koltunov, V. S., Marchenko, V. I., Zhuravleva, G. I., Tikhonov, M. F., Shapovalov, M. P., Kinetics of the Reactions on Oxidation of Np(IV) by Pu(IV), Fe(III), and V(V) ions and the Reduction of Np(V) by Hydrazine, *Soviet Radiochemistry* (Translated from *Radiokhimiya*), 18, 1976, pp. 59 - 69 (pp. 65 - 76 in Russian Original).
 - 32) Rykov, A. G., Yakovlev, G. N., Investigations of the Oxidation-Reduction Reactions of the Actinides Elements, II. Kinetics of the Reaction between Neptunium(IV) and Neptunium(VI) in Nitrate Solutions, *Soviet Radiochemistry* (Translated from *Radiokhimiya*), 8, 1966, pp. 26 - 30, (pp. 27 - 32 in Russian Original).
 - 33) Drake, V. A., Predicting the Behaviour of Neptunium during Nuclear Fuel Reprocessing, *Proc. of Int. Solvent Extraction Conference (ISEC '88)*, Vol. IV, Moscow, 1988, pp. 183 - 186.
 - 34) Charvillat, J. P., Fabre, J. J., Le Bouhellec, M., Henry, M., A Five Years' Experience of Pulse Columns Extraction Cycles for the Reprocessing of Fast Breeder Reactor Fuels at the Marcoule Pilot Plant (SAP), *Proc. Extraction'84*, Dounreay, 1984, pp. 1 - 17.
 - 35) Fedoseev, D. A., Romanovskaya, I. A., Artemova, L. A., Gubina, M. Yu., Stability Constants and Solubility of Neptunium and Plutonium Complexes with Alkylphosphoric Acids in TBP, *Soviet Radiochemistry* (Translated from *Radiokhimiya*), 30, 1988, pp. 707 - 711 (pp. 746 - 751 in Russian Original).
 - 36) Vladimirova, N. B., Fedoseev, D. A., Romanovskaya, I. A., Artemova, L. A., Gubina, M. Yu.,

- Radiation-Chemical Behavior of Np(VI) in Irradiated Solutions of Tri-*n*-Butyl Phosphate, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 31, 1989, pp. 29 - 33 (pp. 32 - 36 in Russian Original).
- 37) 坪谷隆夫, 根本慎一, 星野忠也, 再処理工程におけるネプツニウムの回収 (I) TBP-U-HNO₃系における Np(IV)、Np(VI)の分配, 1971, PNC TN841 71-34, 38 p.
- 38) 田中忠三郎, 根本慎一, 坪谷隆夫, 星野忠也, 再処理工程におけるネプツニウムの回収 (II) , 亜硝酸による共除染工程の検討, PNC TN841 71-35, 1971, 33 p.
- 39) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Organic Derivatives of Hydrazine and Hydroxylamine in Future Technology of Spent Nuclear Fuel Reprocessing, Proc. Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems (GLOBAL 1995), Versailles, Sep. 1995, pp. 577 - 584.
- 40) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Kinetics and Mechanism of Np and Pu Reactions with Organic Derivatives of Hydrazine, Inorganic Chemica Acta, 140, 1987, pp. 31 - 34.
- 41) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Tikhonov, M. F., Kinetics of Reactions of Np and Pu Ions with Hydrazine Derivatives. IV. Reduction of Np(VI) with Dimethylhydrazine, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 31, 1989, pp. 167 - 172 (pp. 28 - 34 in Russian Original).
- 42) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Tikhonov, M. F., Zharova, T. P., Kinetics of Reactions of Np and Pu Ions with Hydrazine Derivatives. V. Reduction of Np (VI) with Allyl-, Formyl-, and Acetylhydrazine, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 31, 1989, pp. 173 - 178 (pp. 34 - 40 in Russian Original).
- 43) Baranov, S. M., Koltunov, V. S., Kinetics of Reaction of Np and Pu with Hydrazine Derivatives. VII. 2-Hydroxyethylhydrazine, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 33, 1991, pp. 353 - 358 (pp. 58 - 66 in Russian Original).
- 44) Baranov, S. M., Koltunov, V. S., Zharova, T. ., Kinetics of the Reaction of Np and Pu with Hydrazine Derivatives. X. Reduction of Np(VI) by Isopropylhydrazine, Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 35, 1993, pp. 265 - 269 (pp. 20 - 24 in Russian Original).
- 45) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Zharova, T. P., Reaction Kinetics of Np and Pu Ions with Hydroxylamine Derivatives, I. Reaction of Np(VI) with Isopropylhydroxylamine, Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 35, 1993, pp. 402 - 407 (pp. 42 - 48 in Russian Original).
- 46) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Zharova, T. P., Abramina, E. V., Reaction Kinetics of Np and Pu Ions with Hydroxylamine Derivatives, II. Reaction of Np(VI) with *N, N*-Dimethylhydroxylamine, Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 35, 1993, pp. 408 - 412 (pp. 49 - 53 in Russian Original).
- 47) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Shapovalov, M. P., Reaction Kinetics of Np and Pu Ions with Hydroxylamine Derivatives, IV. Reaction between Pu(IV) and *N, N*-Dimethylhydroxylamine, Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 35, 1993, pp. 422 - 428 (pp. 63 - 70 in Russian Original).
- 48) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Zharova, T. P., Reaction Kinetics of Np and Pu Ions with Hydroxylamine Derivatives, V. Reduction of Np(VI) by *N*-Methylhydroxylamine, Radiochemistry

- (Translated from Radiokhimiya), 35, 1993, pp. 429 - 435 (pp. 71 - 78 in Russian Original).
- 49) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Zharova, T. P., Abramova, E. V., Reaction Kinetics of Np and Pu Ions with Hydroxylamine Derivatives, VI. Reaction between Np(VI) and *N, N*-Diethylhydroxylamine, Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 35, 1993, pp. 436 - 441 (pp. 79 - 84 in Russian Original).
- 50) Taylor, R. J., May, I., Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Marchenko, V. I., Mezhov, E. A., Pastuschak, V. G., Zhuravleva, G. I., Savilova, O. A., Kinetics and Solvent Extraction Studies of the Selective Reduction of Np(VI) by New Salt-Free reducing Agents, Radiochim. Acta, 81, 1998, pp. 149 - 156.
- 51) Koltunov, V. S., Taylor, R. J., Baranov, S. M., Mezhov, E. A., May, I., The Reduction of Plutonium (IV) and Neptunium(VI) Ions by *N, N*-Ethyl (Hydroxyethyl) Hydroxylamine in Nitric Acid, Radiochim. Acta, 86, 1999, pp. 115 - 121.
- 52) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Mezhov, E. A., Pastushchak, V. G., Kinetics of Reactions of Np and Pu Ions with Hydrazine Derivatives : XIV. Hydrazinopropionitrile, Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 42, 2000, pp. 123 - 127 (pp. 117 - 120 in Russian Original).
- 53) Koltunov, V. S., Taylor, R. J., Baranov, S. M., Mezhov, E. A., Pastuschak, V. G., May, I., The Reduction of Plutonium and Neptunium Ions by Acetaldoxime in Nitric Acid, Radiochim. Acta, 88, 2000, pp. 65 - 70.
- 54) Anyun, Z., Ying, L., Hydroxylamine Derivative in Purex Process, III. The Kinetics of Oxidation-Reduction Reaction between *N, N*-Diethylhydroxylamine and Neptunium(VI), J. Radioanal. Nucl. Chem., 245, 2000, pp. 357 - 361.
- 55) Koltunov, V. S., Mezhov, E. A., Baranov, S. M., Kinetics of Np(VI) Reduction with Butanal Oxime, Radiochemistry, 43, 2001, pp. 342 - 345 (pp. 301 - 304 in Russian Original).
- 56) Koltunov, V. S., Baranov, S. M., Kinetics of Reactions of Np and Pu Ions with Hydroxylamine Derivatives: VIII. Reduction of Np(VI) with *N, N*-Dibutylhydroxylamine, Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 42, 2000, pp. 236 - 241 (pp. 218 - 222 in Russian Original).

5. 5 テクネチウムの挙動

テクネチウム (Tc) は、炉心から取り出されて数年の冷却を経ると、同位体組成はほぼ 100% が Tc-99 となる。Tc-99 は比放射能が小さく、しかも低エネルギーの β 線のみを放出するため、放射線による検出・定量は困難である。このため、抽出工程内の挙動に関する知見は、PUREX の開発当初はあまり得られていなかった。しかし近年では、工程管理や安全性等の観点から、再処理、ウラン転換、濃縮、成型加工等、核燃料サイクル施設や廃棄物処理処分における Tc の挙動に関する知見が求められるようになった。また特徴として Tc-99 が約 21 万年と長い半減期を持つこと、アクチノイドやセシウム等とは異なり、抽出工程のフィード液では、7 価の過テクネチウム酸 ($\text{HTc}^{\text{VII}}\text{O}_4$) となっていることが挙げられる。

過テクネチウム酸は酸解離定数 K_a が大きく、Rulfs らの論文¹⁾によれば K_a は 10^9 程度で硝酸よりも大きい。そのため、過テクネチウム酸イオン (TcO_4^-) の陰イオンの形態をとりやすい。本節では、Tc(VII)の分配比、酸化還元及び触媒反応、抽出工程内の挙動について述べる。

5. 5. 1 テクネチウムの抽出挙動

(1) Tc(VII)の分配比

リン酸トリブチル (TBP) 抽出系での分配挙動の知見は、Pruett の論文^{2,3)}が代表的なものである。水相が塩酸 (HCl) 水溶液の場合、分配比は酸濃度の増加に伴って単調に増加し、また温度上昇に伴って減少する。Pruett は、抽出反応は主に過テクネチウム酸 (HTcO_4) と TBP 3 分子が、水 (H_2O) 2 分子を介して錯形成する機構としている (式 5. 5-1)。Tc(VII)分配比の TBP 濃度に対する依存性が 3 次より少し高い (3.08~3.48) のは、式 5. 5-2 による TBP 4 分子との錯体も共存することで説明できるとしている。



なお、Kanellakopulos らの論文⁴⁾では、 HTcO_4 のみの水溶液 (塩酸なし) からの抽出の場合には、4 次になる結果が得られている。

Pruett²⁾ は、反応平衡定数からエンタルピー変化 (ΔH)、エントロピー変化 (ΔS) を求めて、分配比を表す理論的な式も導出しているが、実験値との一致は良くないとしている。そこで HCl 濃度 $0.2 \sim 5 \text{ mol L}^{-1}$ 、TBP 濃度 $10 \sim 80 \text{ vol}\%$ 、温度 $25 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ での実験で得られた Tc(VII)の分配比について近似式 (5. 5-3) を得ている。この式を用いると、報告に掲載されている 9 個の測定値 (HCl 濃度 $0.2 \sim 3 \text{ mol L}^{-1}$ 、TBP 濃度 $0.366 \sim 2.93 \text{ mol L}^{-1}$) に対して、計算値の相対偏差は $0.5 \sim 54 \%$ で、平均の相対偏差は 13% になる。

$$\ln D_{\text{Tc(VII)}} = -23.0 + \frac{7160}{T} + 1.05 \ln a_{\pm, \text{aq}}^{\text{HCl}} + 3.37 \ln c_{\text{TBP, org}} \quad (5. 5-3)$$

$D_{\text{Tc(VII)}}$: Tc(VII)の分配比 / -, T : 絶対温度 / K
 $a_{\text{HCl}\pm, \text{aq}}$: 水相の HCl の平均活量 / mol L^{-1} , $c_{\text{TBP, org}}$: 有機相 TBP 濃度 / mol L^{-1}

これに対して硝酸水溶液系での抽出挙動は、塩酸系と大きく異なる。TBP 濃度 $10 \sim 80 \text{ vol}\%$ 、温

度 25 °Cでの分配比を**図5. 5-1**及び**表5. 5-1**にまとめて示す。この図から、低い酸濃度では、塩酸系の場合と同様、硝酸濃度の増加に伴って分配比も増加するが、硝酸 0.6~1.0 mol L⁻¹付近で分配比は最大となり、さらに硝酸濃度が増加すると分配比が低下することがわかる。温度 25 °C, TBP 濃度が 30 vol%TBP の場合には分配比の最大値は約 1 となる。硝酸濃度の増加にともない、大量にある硝酸が有機相へ抽出されフリー-TBP 濃度が下がるため、Tc(VII)の分配比が低下すると説明されている。

温度依存性は、塩酸系の場合と同様、硝酸系でも温度の上昇に伴って分配比が減少する (**図5. 5-2**)。Pruett³⁾ は、25, 40, 60 °Cの実験から次のモデルを得ている。

$$\ln D_{\text{Tc(VII)}} = -20.13 + \frac{6013}{T} + 0.865 \ln c_{\text{H}^+, \text{aq}} + 2.91 \ln c_{\text{free-TBP, org}} \quad (5. 5-4)$$

$D_{\text{Tc(VII)}}$: Tc(VII)の分配比 / -, T : 絶対温度 / K
 $c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 硝酸の水相濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{free-TBP, org}}$: フリー-TBP の有機相濃度 / mol L⁻¹

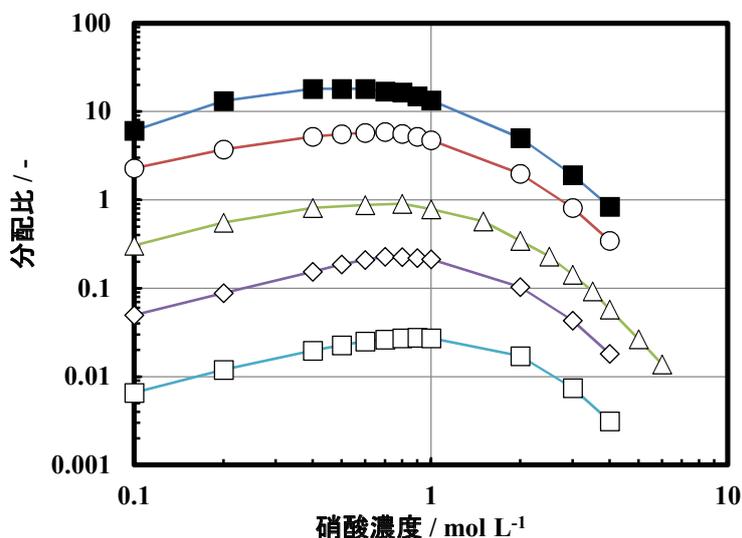


図5. 5-1 Tc(VII)の分配比の硝酸濃度依存性²⁾ (Pruett, D. J., Sep. Sci. Technol., 16, 1983, K₂TcO₄ 濃度: 平衡時両相ともに最大で約 5×10⁻³ mol L⁻¹, 温度: 25 °C, TBP 濃度 ■ : 80 vol%, ○ : 60 vol%, △ : 30 vol%, ◇ : 20 vol%, □ : 10 vol%)

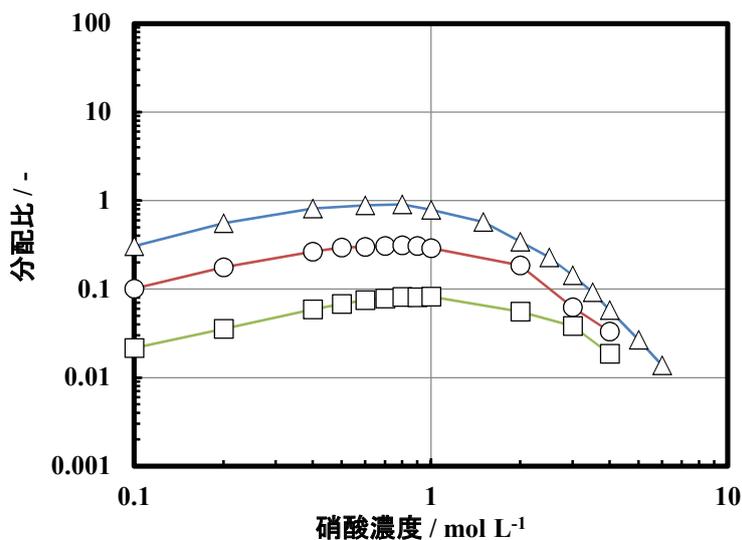


図5. 5-2 Tc(VII)の分配比の温度依存性³⁾ (Pruett, D. J., ORNL-TM-8668, 1984 に基づく, 硝酸 / 30 vol%TBP-ドデカン系, K_{TcO_4} 濃度: 平衡時両相ともに最大で約 $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 温度 Δ : 25 °C, \circ : 40 °C, \square : 60 °C)

表5. 5-1 (1) Tc(VII)の分配比³⁾ (Pruett, D. J., ORNL-TM-8668, 1984, 硝酸 / TBP-ドデカン系, 25 °C, TBP 濃度の値は原典³⁾による)

(a) 9.99 vol%TBP

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.1	0.00660	0.8	0.0274
0.2	0.0120	0.9	0.0277
0.4	0.0198	1.0	0.0272
0.5	0.0227	2.0	0.0171
0.6	0.0252	3.0	0.00744
0.7	0.0263	4.0	0.00315

(b) 19.8 vol%TBP

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.1	0.0497	0.8	0.225
0.2	0.0880	0.9	0.221
0.4	0.154	1.0	0.213
0.5	0.186	2.0	0.103
0.6	0.210	3.0	0.0431
0.7	0.228	4.0	0.0182

表 5. 5-1 (2) Tc(VII)の分配比³⁾

(c) 30.0 vol%TBP

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.1	0.305	2.0	0.344
0.2	0.557	2.5	0.229
0.4	0.815	3.0	0.143
0.6	0.880	3.5	0.0926
0.8	0.908	4.0	0.0578
1.0	0.789	5.0	0.0267
1.5	0.572	6.0	0.0138

(d) 59.8 vol%TBP

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.1	2.29	0.8	5.60
0.2	3.74	0.9	5.20
0.4	5.21	1.0	4.76
0.5	5.56	2.0	1.98
0.6	5.75	3.0	0.814
0.7	5.88	4.0	0.344

(e) 80.2 vol%TBP

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.1	6.10	0.8	16.5
0.2	13.2	0.9	15.0
0.4	18.1	1.0	13.4
0.5	18.1	2.0	5.05
0.6	18.1	3.0	1.92
0.7	17.0	4.0	0.842

Kolarik ら⁵⁾は自らの実験データ及び Pruet³⁾ のデータからモデル式を得ている。20～60 °Cの硝酸水溶液系における Tc(VII)の分配比の実験式を示す。U, Zr 共存系のモデルは後述する。

$${}^0D_{\text{Tc(VII)}} = A \frac{a c_{\text{N, aq}}^b}{1 + m c_{\text{N, aq}}^n + p c_{\text{N, aq}}^q} \quad (20 \sim 60 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (5. 5-5)$$

${}^0D_{\text{Tc(VII)}}$: Tc の分配比, c_{N} : 水相の硝酸根濃度 / mol L⁻¹

$$a = 2.324 \exp(8070\tau), \quad b = 0.848 \exp(230\tau), \quad m = 0.157 \exp(3240\tau),$$

$$n = 4.69 \exp(410\tau), \quad p = 1.72 \exp(3150\tau), \quad q = 1.95 \exp(160\tau)$$

$$\tau = \frac{1}{\theta + 273} - \frac{1}{298}, \quad \theta : \text{セルシウス温度} / \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$T_f = 1.09 \text{ の場合} \quad A = 1 \quad (\text{室温における } 30 \text{ vol\%TBP に相当する条件}),$$

$$T_f \neq 1.09 \text{ の場合} \quad A = x T_f^{-y}, \quad x = 0.845 \exp(-350\tau), \quad y = 1.92 \exp(3300\tau)$$

(2) 共存元素が Tc(VII)分配比に与える影響

Tc(VII)の分配比は、硝酸水溶液の場合、ある種の金属元素が共存すると増加することが知られている。再処理工程で共存する元素のうち、Tc(VII)の分配比を変化させる代表的な元素はウランとジルコニウムである。

① ウラン共存時の Tc(VII)の分配比

Pruett³⁾ によるウランイオン U(VI) 共存及び非共存の場合での Tc(VII)の分配比を図5. 5-3に示す。データ点は図からの読み取り値で、それらの値は表5. 5-2に示す。U(VI)の共存によって特に低硝酸濃度域で Tc(VII)の分配比は大きくなる。Pruett が得たモデルを示す。文献では、平衡時の両相の U, Tc 濃度（硝酸濃度に依存して変化する）が示されている。

$$\ln D_{\text{Tc(VII)}} = 0.147 + 0.370 \ln c_{\text{U,org}} - 0.897 \ln c_{\text{N,aq}} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5. 5-6)$$

$$\ln D_{\text{Tc(VII)}} = 0.341 + 0.573 \ln c_{\text{U,org}} - 0.832 \ln c_{\text{N,aq}} \quad (40 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5. 5-7)$$

$$\ln D_{\text{Tc(VII)}} = 0.394 + 0.656 \ln c_{\text{U,org}} - 0.750 \ln c_{\text{N,aq}} \quad (60 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5. 5-8)$$

$$\ln D_{\text{Tc(VII)}} = -0.548 - \frac{54.4}{T} + 0.641 \ln c_{\text{U,org}} - 0.879 \ln c_{\text{N,aq}} \quad (25 \sim 60 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (5. 5-9)$$

$$c_{\text{N, aq}} = c_{\text{H}^+, \text{aq}} + 2 c_{\text{U, aq}}$$

$D_{\text{Tc(VII)}}$: Tc(VII)の分配比 / -,

T : 絶対温度 / K

$c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹,

$c_{\text{N, aq}}$: 水相の硝酸根濃度 / mol L⁻¹,

$c_{\text{U, aq}}, c_{\text{U, org}}$: 水相, 有機相ウラン濃度 / mol L⁻¹

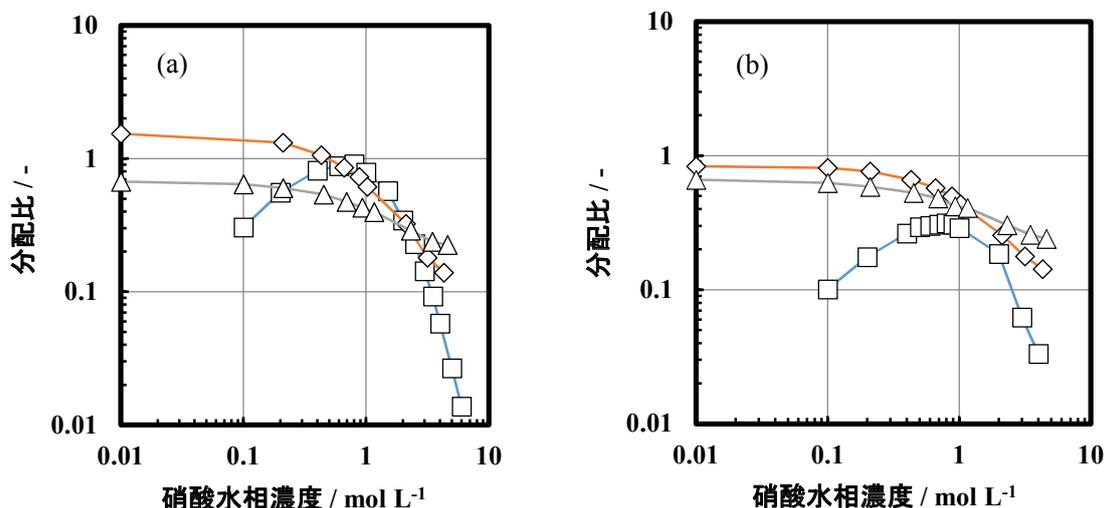


図5. 5-3 ウラン共存時の Tc(VII)の分配比³⁾ (Pruett, D. J., ORNL-TM-8668, 1984, 硝酸 / 30 vol%TBP - ドデカン系, 温度 (a) 25 °C, (b) 40 °C, 分配操作前の水相 U 濃度 □ : 0 mol L⁻¹, ◇ : 0.2 mol L⁻¹, △ : 1 mol L⁻¹)

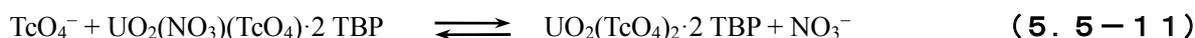
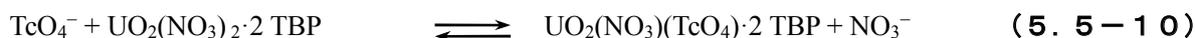
表 5. 5-2 ウラン共存時の Tc(VII)分配比³⁾ (Pruett, D. J., ORNL-TM-8668, 1984)(a) 分配操作前の水相 U 濃度 0.2 mol L⁻¹, 25 °C

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.01	1.54	1.02	0.614
0.21	1.32	2.11	0.324
0.43	1.06	3.16	0.181
0.66	0.857	4.30	0.139
0.88	0.731		

(b) 分配操作前の水相 U 濃度 1 mol L⁻¹, 25 °C

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.01	0.673	0.93	0.43
0.1	0.644	1.16	0.397
0.21	0.602	2.31	0.289
0.45	0.54	3.46	0.238
0.69	0.474	4.6	0.225

Jasssim らの論文⁶⁾によると、U 共存の影響を説明する機構としては、水相中の TcO₄⁻と有機相に抽出されている錯体 UO₂(NO₃)₂·2TBP の NO₃⁻との配位子交換反応が考えられている。



Kanellakopulos らの論文⁴⁾によれば、UO₂(TcO₄)₂·2 TBP 錯体の安定度定数 K_{UTc}は、硝酸濃度 0 mol L⁻¹、U 濃度 < 0.3 mol L⁻¹ の条件下では、UO₂(NO₃)₂·2 TBP 錯体の安定度定数 K_{UN}よりも大きく、たとえば、U 濃度 0.006 mol L⁻¹ の場合、K_{UTc} = 10^{4.590}、K_{UN} = 10^{1.874}としている。また、抽出されて有機相中に存在する TcO₄⁻の化学種には、ウラン濃度、硝酸濃度に依存して変化する。概して U 濃度が高い条件では Tc は有機相中で UO₂(TcO₄)₂·2 TBP として存在するが、硝酸濃度が低い、あるいはウラン濃度が低い条件では、HTcO₄·3 TBP、UO₂(NO₃)(TcO₄)·2 TBP が存在する。Kanellakopulos らの表を図示すると図 5. 5-4 のようになる。

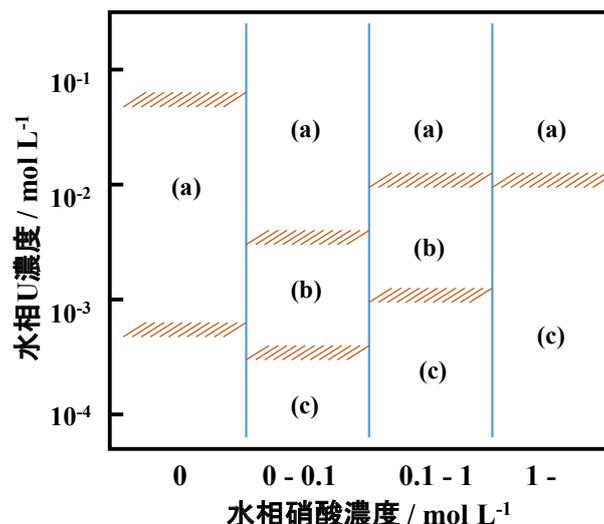


図 5. 5-4 Tc 抽出化学種と水相ウラン, 硝酸濃度条件⁴⁾ (Kanellakopoulos, B., et al., Radiochimica Acta, 33, 1983 に基づく, 硝酸 / 30 vol%TBP - n-ドデカン系, (a) $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)_2 \cdot 2 \text{TBP}$, (b) $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)(\text{NO}_3) \cdot 2 \text{TBP} + \text{HTcO}_4 \cdot 3 \text{TBP}$, (c) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{TBP} + \text{HTcO}_4 \cdot 3 \text{TBP}$)

② ジルコニウム共存時の Tc(VII)分配比

Garraway の報告⁷⁾による Tc(VII)分配比の Zr(IV)濃度に対する依存性を図 5. 5-5 に示す。文献の図からの読取値を表 5. 5-3 に示す。Zr(IV)共存下では、テクネチウム単独系とは異なり、硝酸濃度 7 mol L^{-1} 付近まで Tc(VII)の分配比は増加する。温度依存性については、Tc 単独の場合とは逆に、 $15 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で、温度の上昇に伴い分配比は増加する、とされている。Garraway は次の反応式を示している。



有機相の化学種としては $\text{Zr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{TcO}_4 \cdot \text{TBP}$ が考えられており、 TcO_4^- は TBP および NO_3^- と交換される。HDBP の共存による影響は認められていない。

Akopov らの論文⁸⁾によると、Zr(IV)の共存による Tc(VII)の分配比増加を説明する機構としては、U(VI)の場合と同様、有機相に抽出された Zr(IV)錯体 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{TBP}$ と TcO_4^- との配位子交換反応が考えられている。

表 5. 5-3 Tc(VII)の分配比の Zr 濃度依存性⁷⁾ (Garraway, J., Proc. Extraction '84, 1984 に基づく, グラフからの読取)

Zr 濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	Zr 濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.0005	0.10	0.018	1.07
0.0013	0.22	0.036	1.48
0.0034	0.38	0.054	1.81
0.0077	0.51	0.070	1.98

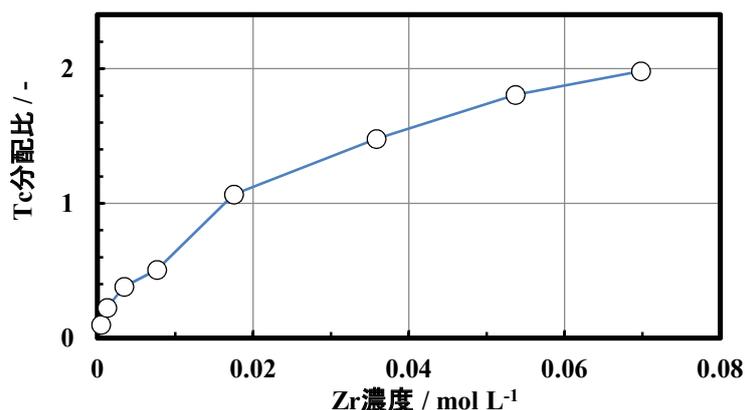


図 5.5-5 Tc(VII)の分配比の Zr 濃度依存性⁷⁾ (Garraway, J., Proc. Extraction '84, 1984, Copyright The Institution of Chemical Engineers, 硝酸 / 30 vol%TBP - ドデカン系, 35 °C, 水相硝酸濃度 : 3 mol L⁻¹, Tc 濃度 : 2.8×10⁻³ mol L⁻¹)

③ ウランとジルコニウムの共存効果を含んだ Tc(VII)分配比の推算式

Kolarik ら⁵⁾は、Pruett^{2,3)}, Garraway⁷⁾のデータを含め U, Zr 共存の影響をまとめた Tc(VII)分配比の推算式 5.5-13 を提案している。有機相中に存在する Tc(VII)は、ほぼ全てが Zr(IV)と錯体を形成するため、U, Zr 共存系では U 濃度が高くなると、Zr の抽出が抑制され、Tc(VII)の抽出も低下すると考えられる。適用条件は、20~60 °C, 有機相 TBP 濃度は 1.096 mol L⁻¹ (30 vol% TBP), 水相の硝酸濃度 3.2~5.6 mol L⁻¹, 有機相 U 濃度が 0.3~0.5 mol L⁻¹, 有機相 Zr 濃度が 2×10⁻⁴~1.6×10⁻³ mol L⁻¹ の範囲である。184 個の実験値に対して、3 個を除いて計算値との差が 15 %以内、それら 3 個についても 22 %以内との報告である。

この式に含まれる項のうち ${}^0D_{\text{Tc(VII)}}$ は、式 5.5-5 を用いて計算するが、水相の硝酸濃度が 3 mol L⁻¹ 以上ではこの値の寄与は小さい。なお Kolarik ら⁵⁾によれば、Zr(IV)の分配比については、いまのところ、研究者間で傾向の不一致から十分に信頼できる値を与える計算式がないため、この式で Tc(VII)の分配比を計算する場合、有機相 Zr 濃度には実測値を用いないと正しい値にはならない、と注意喚起している。

$$D_{\text{Tc(VII)}} = {}^0D_{\text{Tc(VII)}} + K_{\text{Tc,U}} c_{\text{U,org,f}} (1 + k c_{\text{N,aq}}^{-1.343}) + K_{\text{Tc,Zr}} c_{\text{Zr,org,f}} c_{\text{N,aq}}^{-0.707} \quad (20\sim 60\text{ }^\circ\text{C}) \quad (5.5-13)$$

$$K_{\text{Tc,U}} = 0.331 \cdot \exp(-1060\tau), \quad k = 4.87 \cdot \exp(980\tau), \quad K_{\text{Tc,Zr}} = 1670 \cdot \exp(2810\tau),$$

$$\tau = 1 / (\theta + 273) - 1 / 298$$

$D_{\text{Tc(VII)}}$: Tc(VII)の分配比 / -

${}^0D_{\text{Tc(VII)}}$: U, Zr が共存しない時の Tc(VII)の分配比 / -

$c_{\text{U(VI),org}}$: 有機相 U 濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{Zr,org,f}}$: 有機相フリー-Zr(IV)濃度 / mol L⁻¹,

$c_{\text{N,aq}}$: 水相硝酸根濃度 / mol L⁻¹, θ : セルシウス温度 / °C

(3) HDBP による Tc(IV)の抽出

7 価の TcO_4^- はヒドラジンによって還元される（次項で触れる）。PUREX プロセスにおいても Pu(IV)を Pu(III)へ還元する工程において、Tc の還元反応が想定される。Boukis らの論文⁹⁾では、4 価の $Tc(IV)O^{2+}$ の TBP 系での抽出について、HDBP との相互作用の観点から調べられている。

TBP に含まれる HDBP 濃度を变化させた場合（0%～痕跡濃度～3%）の、30 vol%TBP - ドデカンによる Tc(IV)の分配比の硝酸濃度依存性を表 5. 5-4 に示す。硝酸濃度が約 7 mol L⁻¹ 以下の範囲では、HDBP 濃度の上昇に伴って Tc(IV)の分配比も増加する。アルカリ洗浄によって HDBP を除去した TBP、あるいは未精製 TBP を用いる場合、硝酸濃度 0.1～7 mol L⁻¹ の範囲では Tc(IV)分配比は 10⁻³～10⁻⁴ オーダと十分小さく、Tc(IV)はほぼ抽出されないといえる。これに対し HDBP を 3%含む場合、水相の硝酸濃度 0.1 mol L⁻¹ での分配比は約 4、1 mol L⁻¹ では約 0.5 となり、抽出される傾向が現れる。分配比の HDBP 濃度、硝酸濃度に対する依存性に基づいて、抽出反応式が次のように提案されている。



表 5. 5-4 (1) Tc(IV)の分配比の HDBP 濃度依存性⁹⁾ (Boukis, N., et al., Radiochimica Acta, 49, 1990 に基づく、硝酸 / 30 vol%TBP - ドデカン系)

(a) 3%HDBP を含む TBP

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	Tc(IV)分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	Tc(IV)分配比 / -
0.10	4.45	7.49	0.0127
0.57	1.22	8.30	0.0185
1.01	0.478	10.2	0.0675
1.93	0.123	10.5	0.0806
2.80	0.0512	11.5	0.0963
4.74	0.0134	12.7	0.0819
6.77	0.0037		

(b) 未精製 TBP

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	Tc(IV)分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	Tc(IV)分配比 / -
0.10	0.0019	6.77	4.3×10 ⁻⁴
0.57	0.0031	7.24	3.4×10 ⁻⁴
1.03	0.0031	8.16	4.0×10 ⁻⁴
2.80	0.0027	10.7	0.0024
4.74	0.0020	10.9	0.0078
6.54	9.4×10 ⁻⁴	12.5	0.0182

表5. 5-4 (2) Tc(IV)の分配比のHDBP濃度依存性⁹⁾

(c) アルカリ洗浄済 TBP

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	Tc(IV)分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	Tc(IV)分配比 / -
0.10	2.1×10 ⁻⁴	3.10	1.3×10 ⁻⁴
0.25	2.8×10 ⁻⁴	3.43	1.1×10 ⁻⁴
0.45	4.3×10 ⁻⁴	3.93	8.9×10 ⁻⁵
0.65	3.5×10 ⁻⁴	5.71	9.9×10 ⁻⁵
0.68	3.7×10 ⁻⁴	6.54	1.0×10 ⁻⁴
1.10	2.7×10 ⁻⁴	7.12	5.4×10 ⁻⁴
1.65	2.0×10 ⁻⁴	7.49	3.9×10 ⁻⁴
2.32	1.8×10 ⁻⁴	8.88	8.6×10 ⁻³
2.80	1.2×10 ⁻⁴	11.3	0.0305

5. 5. 2 テクネチウムの酸化還元・触媒反応

Tcの重要な化学反応として、ヒドラジン (N₂H₄) の酸化分解反応への加速触媒作用について説明する。先に前節では反応速度式を紹介した。

Wilson ら¹⁰⁾, Garraway ら¹¹⁾ による実験では、硝酸 1.2 mol L⁻¹, ヒドラジン 0.1 mol L⁻¹ の水溶液に Tc(VII)を加え、ヒドラジンと Tc 化学種の経時変化を観察した。反応は Tc(VII)を混合した直後には観察されず、30 分程度の誘導期 (induction period) の後、次第にヒドラジンが減少を始めた。約 1~2 時間後に、反応速度が大きくなりヒドラジン濃度が顕著に低下した。伴って N₂ ガスが発生し、溶液が淡黄色を呈した。この時間帯での反応を、速い反応 (fast reaction) と呼んでいる。ヒドラジンは完全に分解されるわけではなく、初期量の数%程度の濃度で落ち着く。その間 Tc(IV)濃度は、ヒドラジンの減少速度に対応してピークが現れ、反応が終了に近づくと消失した。Tc(V)濃度は Tc(IV)に比べて小さいが、定性的な傾向は同様であった。

Garraway ら¹¹⁾ は、硝酸ヒドラジン初期濃度 0.050~0.244 mol L⁻¹, Tc 濃度 6.4×10⁻⁴~3.2×10⁻³ mol L⁻¹, 硝酸濃度 1.2, 3.5, 5 mol L⁻¹ の範囲で変化させた実験 (いずれも 35 °C) について報告している。ヒドラジン初期濃度が反応挙動に与える影響については、ヒドラジン濃度の増加に伴って fast reaction の速度が上昇する傾向がみられた。例として初期ヒドラジンが 0.050 mol L⁻¹ では反応速度定数は 0.025 mol L⁻¹ h⁻¹, 0.244 mol L⁻¹ の場合 0.071 mol L⁻¹ h⁻¹ である。ここで誘導期の長さは変化しない。また Tc 濃度増加に伴って誘導期が短縮し、fast reaction が速くなった。

硝酸濃度に関しては 1.2 mol L⁻¹ より高い場合には (初期ヒドラジン 0.1 mol L⁻¹, Tc 1.6×10⁻³ mol L⁻¹)、誘導期が短くなり、ヒドラジンと Tc の混合後速やかにヒドラジンの分解が始まった。数時間後に反応速度が低下した状態で残留するヒドラジンの量は、硝酸濃度依存性がみられ、硝酸 5 mol L⁻¹ のケースでは 55 %程度が分解されずに残留した。さらに硝酸 6 mol L⁻¹ の条件ではヒドラジンの分解が全く起こらなかった。

温度を 29.5~55 °C の範囲で替えた実験では (初期ヒドラジン 0.1 mol L⁻¹, Tc 1.6×10⁻³ mol L⁻¹, 硝酸 1.2 mol L⁻¹)、高温条件で誘導期が短くなり、かつ反応速度も大となった。反応終了後に残るヒドラジン濃度は高温の場合に高くなる傾向にあり、例えば 35 °C の場合、3.5 時間後に終了し数%が残留、55 °C の場合は 30 分程度で終了し 20 %が残った。実験結果から Fast reaction の活性化エ

エネルギーは $71 \pm 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ と評価されている。

Fast reaction の反応速度¹¹⁾を図5. 5-6にまとめて示す。硝酸ヒドラジン濃度依存性は、直線関係よりやや緩く、累乗近似(0.651乗)で近似的に表せる。一方 Tc 濃度依存性は、ほぼ直線で近似できる。ここで、次のように F を定義し、反応速度をまとめてプロットすると図5. 5-7となる。

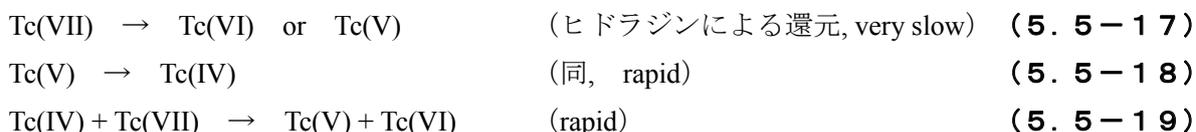
$$F = \exp\left(\frac{-71000}{RT}\right) c_{\text{Tc, aq}} \cdot c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}_{51}}^{0.651} \quad (5.5-15)$$

反応速度が F に比例すると仮定すると、おおよその反応速度の値を見積もることができる。式で表せば、次式のようになる。この式は、硝酸濃度 1.2 mol L^{-1} の場合に用いて良い。

$$-\frac{dc_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}}{dt} = 1.982 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-71000}{RT}\right) c_{\text{Tc, aq}} \cdot c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}_{51}}^{0.651} \quad (5.5-16)$$

$c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}$: 水相ヒドラジン濃度 / mol L^{-1} , $c_{\text{Tc, aq}}$: 水相 Tc 濃度 / mol L^{-1} ,
 t : 時間 / min, R : 気体定数 $8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,
 T : 絶対温度 / K

Garraway ら¹¹⁾の考察では、まず誘導期では、ヒドラジンによる Tc(VII)の非常に遅い還元反応により Tc(VI), Tc(V)が発生し、さらに Tc(IV)が発生する。Tc(IV)が一旦生成すると、Tc(IV)が Tc(VII)を速やかに還元し始め、Tc(IV)の触媒作用によって促進されていく。



次に fast reaction 段階では、Tc(IV)は硝酸によって Tc(VI)に酸化され、亜硝酸が生成する。亜硝酸はヒドラジンと速やかに反応してアジ化水素を生成する。



Garraway らは、全体をまとめて次の反応式を示している。



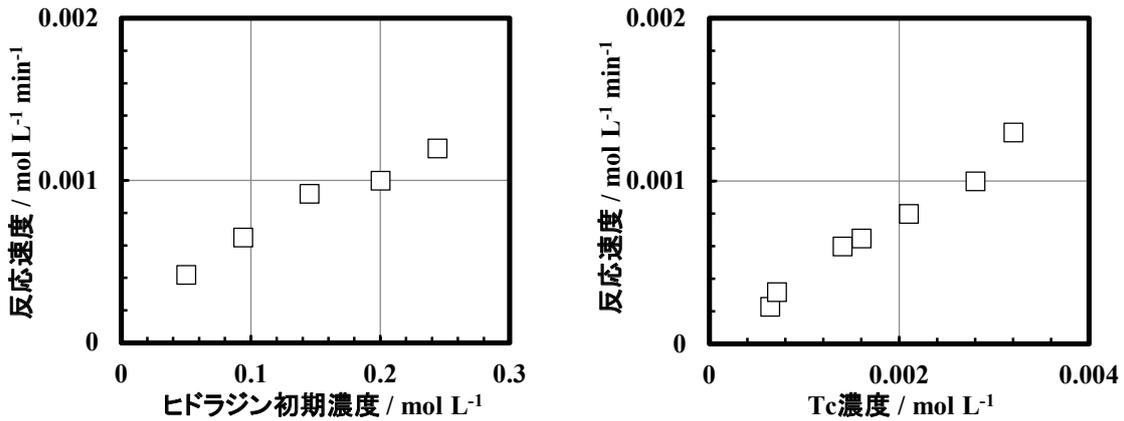


図5. 5-6 速い反応速度のヒドラジン初期濃度と Tc 濃度に対する依存性¹¹⁾ (Garraway, J., et al., J. Less-Common Metals, 97, 1984 に基づく, 35 °C, 硝酸濃度 1.2 mol L⁻¹)

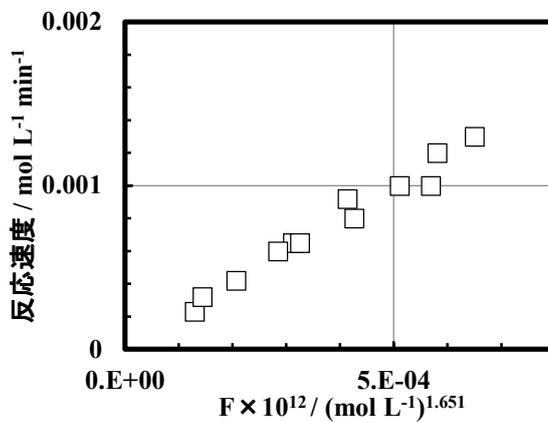


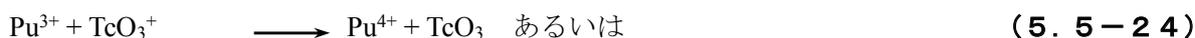
図5. 5-7 速いヒドラジン分解反応 (fast reaction) のまとめ (硝酸濃度 1.2 mol L⁻¹)

抽出工程において重要なその他の酸化還元反応としては、Koltunov ら¹²⁾ は Pu(III)との反応を報告している。前記のヒドラジンとの反応に類似したものである。この反応では、Pu(III)により Tc(VII)が Tc(VI)に還元され、同時に、生成した Tc(VI)が硝酸により再酸化され再び Tc(VII)が生成する。この触媒サイクルでは Pu(III)が硝酸により Pu(IV)に酸化されることになる。この反応速度を表す式を示す。

$$-\frac{dc_{\text{Pu(III),aq}}}{dt} = kc_{\text{Pu(III),aq}}c_{\text{Tc(VII),aq}}c_{\text{H}^+,\text{aq}}^{2.3} \tag{5.5-22}$$

$c_{\text{Pu(III),aq}}$: 水相 Pu(III)濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{Tc(VII),aq}}$: 水相 Tc(VII)濃度 / mol L⁻¹,
 $c_{\text{H}^+,aq}$: 水相硝酸濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min

温度 50 °Cにおける反応速度定数 k は $3.82 \pm 0.11 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}^{-3.3} \text{ min}^{-1}$, みかけの活性化エネルギーは $6.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ (28 J mol^{-1}) である。適用範囲はイオン強度 4.0 mol L^{-1} , 温度 $39 \sim 74 \text{ °C}$ である。この速度式に基づいて次の反応機構が提案されている。Tc(VII)と H⁺との反応により生成する Tc(V)による Pu(III)の酸化が律速となる。



5.5.3 テクネチウムの抽出工程内の挙動

Garraway の報告⁷⁾では、小型パイロットプラント (highly active cycle) における Tc の抽出挙動が示されている (図5.5-8)。使用済燃料の溶解液に含まれる Tc は、共除染部 (HA column) でほぼ定量的に抽出され、洗浄部では除去できず、ほぼ全量が U / Pu 分配工程に移行し (除染係数 DF = 1)、Tc は最終的に Pu 出口側へ移行した。一方で同じプラントにおいて、U - Pu - Tc 溶液 (模擬液, Zr 含まず) を用いた実験では DF 2.5 が得られたとある。実液試験と模擬試験での Tc 挙動の違いは、特に Zr の有無に要因があると解釈できる。

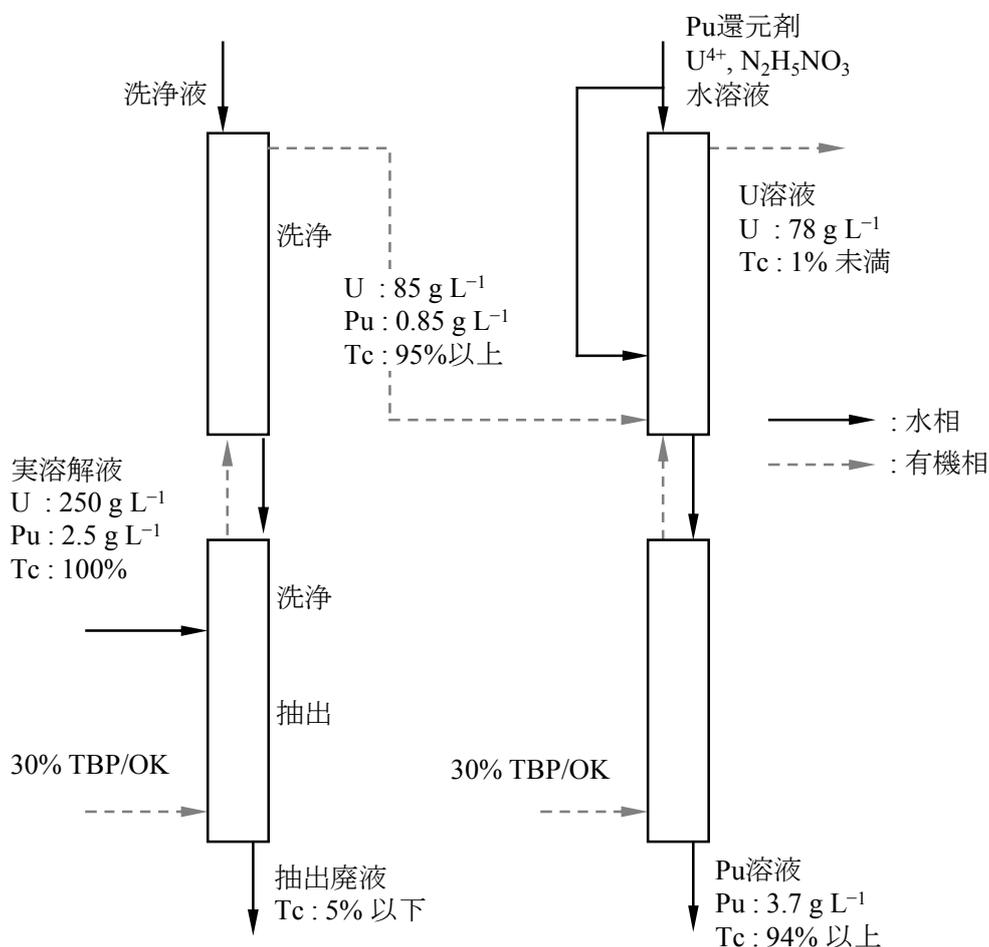


図5.5-8 抽出工程におけるテクネチウムの挙動⁷⁾ (Garraway, J., Proc. Extraction '84, 1984, Copyright The Institution of Chemical Engineers, 希釈剤: 無臭ケロシン (odorless kerosene, OK))

(5. 5節の参考文献)

- 1) Rulfs, C. L., Pacer, R. A., Hirsch, R. F., Technetium Chemistry, Oxidation States and Species, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1967, pp. 681 - 691.
- 2) Pruett, D. J., The Solvent Extraction of Heptavalent Technetium by Tributyl Phosphate, *Sep. Sci. Tech.*, 16, 1981, pp. 1157 - 1179.
- 3) Pruett, D. J., The Solvent Extraction of Heptavalent Technetium and Rhenium by Tributyl Phosphate, ORNL-TM-8668, 1984.
- 4) Kanellakopoulos, B., Konig, C. P., On the Extraction Behavior of Technetium with Respect to the Purex Process, *Radiochimica Acta*, 33, 1983, pp. 169 - 175.
- 5) Kolarik, Z., Dressler, P., Extraction and Coextraction of Tc(VII), Zr(IV), Np(IV, VI), Pa(V) and Nb(V) with Tributyl Phosphate from Nitric Acid Solutions, *Solv. Ext. Ion Exch.*, 7, 1989, pp. 625 - 644.
- 6) Jassim, T. N., Liljenzin, J. O., Lundqvist, R., Persson, G., Coextraction of Uranium and Technetium in TBP Systems, *Solv. Ext. Ion Exch.*, 2, 1984, pp. 405 - 419.
- 7) Garraway, J., The Behavior of Technetium in a Nuclear Fuel Reprocessing Plant, *Proc. Extraction'84*, Dounreay, 1984, pp. 47 - 56.
- 8) Akopov, G. A., Kirinitsyn, A. P., Tsarenko, A. F., Extraction of Per technetate Anion as a Ligand in a Cerium(IV) Tributyl Phosphate Complex, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 140, 1990, pp. 349 - 356.
- 9) Boukis, N., Kanellakopoulos, B., The Interaction of Trivalent Technetium with Dibutyl Phosphoric Acid, *Radiochimica Acta*, 49, 1990, pp. 141 - 145.
- 10) Wilson, P. D., Garraway, J., The Impact of Technetium on Reprocessing Chemistry, *Proc. of ANS Int. Topical Meet. on Fuel Reprocessing and Waste Management*, Jackson, 1984, pp. 1-467 - 1-476.
- 11) Garraway, J., Wilson, P. D., The Technetium-Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid, *J. Less-Common Metals*, 97, 1984, pp. 191 - 203.
- 12) Koltunov, V. S., Zaitseva, L. L., Tikhonov, M. F., Frolov, K. M., Reaction Kinetics of Technetium. I. Reduction of Technetium(VII) by Plutonium(III) Ions in Nitric Acid Solution, *Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya)*, 22, 1980, pp. 510 - 516 (pp. 671 - 678 in Russian Original).

5. 6 ルテニウムの挙動

FP 元素のほとんど、代表的にはセシウム、ストロンチウムやランタノイド等は、PUREX 法による抽出プロセスでは抽出されない。ただし、前節で紹介したテクネチウムに加え、Moore ら¹⁾は、ルテニウム (Ru) 及び次節で述べるジルコニウム (Zr) - ニオブ (Nb) を、抽出挙動を考慮すべき元素として挙げている。抽出工程から溶媒再生工程へ送られる使用済溶媒には、ある程度の β γ 放射能が残留し、ルテニウム - ロジウム (Ru-103 - Rh-103m, Ru-106 - Rh-106)、ジルコニウム - ニオブ (Zr-95 - Nb-95) に起因する。これらの元素の除染係数を大きくして使用済溶媒の残留放射能を下げることで、溶媒の劣化を抑制する上で重要である。

ルテニウムの原子価は、抽出工程の溶液条件では、III または IV 価であるとされている。このうち Ru(IV) の化学種についての情報は少ない。Moore ら¹⁾は Ru(OH)₄ は分離されるが Ru(NO₃)₄ は分離されないと述べている。Brown ら²⁻⁴⁾は、Ru(IV) は酸素が橋かけした多核錯体 (-Ru-O-Ru) であること、また硝酸 / 30 vol% TBP 系での分配比が 10⁻³ 未満で、ほぼ非抽出性であるとしている。また Siczek の論文⁴⁾では、Ru(IV) が加水分解して [RuO_{aq}]²⁺ になり得るとしている。

一方、Ru(III) に関してはニトロシルルテニウム [Ru(NO)]³⁺ 錯体が良く知られている。本節ではニトロシルルテニウム(III) の錯体と、それらの TBP による抽出について扱う。ルテニウムのもう一つの代表的な化学形である RuO₄ については、4 章で紹介する。

5. 6. 1 ニトロシルルテニウム(III) のニトラト及びニトロ錯体

硝酸水溶液中でニトロシルルテニウム(III) は、ルテニウムを中心として、NO を頂点の 1 つとした八面体の構造をしており、L₁~L₅ の位置にニトラト (nitrate, NO₃⁻)、アコ (aquo, H₂O) あるいはヒドロキソ (hydroxo, OH⁻) が配位した錯体となる。Siczek の論文⁴⁾によると、Ru-N の結合は、Ru の d 軌道と π 結合も形成するため大変に強く、切断は非常に困難とされる。また [Ru^(III)NO]³⁺ は [Ru^(III)N⁺O]³⁺ と等価とされ、**図 5. 6 - 1** に示した錯体の構造でも、Ru には +2、N には +1 の電荷がある表現とした。ニトラトは、主に NO 配位子に対してエクアトリアル位 (図中の L₂~L₅) に配位する^{3,4)}。Scargill ら⁵⁾は、ニトラトの配位数が多くなるほど、アキシアル位 (L₆) に配位する可能性が低くなることを示唆している。

Brown ら²⁾は 25 °C、Ru 濃度 1.18 × 10⁻⁴ ~ 1.33 × 10⁻² mol L⁻¹、硝酸 0.1 ~ 14.5 mol L⁻¹ の条件での平衡時のニトラト 0~3 配位錯体の存在割合について報告している。また Rudstam の論文⁶⁾にも 20 °C、トレーサ濃度 (10⁻⁷ mol L⁻¹ 未満、キャリアフリーの Ru-106)、硝酸 0.3 ~ 12.4 mol L⁻¹ の条件について報告がある。**表 5. 6 - 1** 及び **図 5. 6 - 2** に示す。PUREX 法の抽出工程の溶液条件である、水相硝酸濃度 0.02 ~ 6 mol L⁻¹ 程度では、ニトラト 0~3 配位錯体が混在しつつも、硝酸濃度が高いほど、ニトラト配位数の多い錯体がより支配的となる。またこれら存在比は、ルテニウム濃度、温度にも依存する。これは、各々の錯体についての、アコ → ニトラト (ニトラト配位子が一つ増加)、ニトラト → アコ (ニトラト配位子が一つ減少) 配位子交換反応の平衡により説明される。

表5. 6-1 硝酸水溶液中の各種ニトラト錯体の存在割合^{2,6)} (Brown, P. G. M., et al., AERE-CR-2260, 1957, Rudstam, G., Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959)

(a) Brownらの結果 ²⁾ 単位 %					(b) Rudstamの結果 ⁶⁾ 単位 %				
硝酸 / mol L ⁻¹	ニトラト配位数				硝酸 / mol L ⁻¹	ニトラト配位数			
	3	2	1	0		3	2	1	0
0.1	0	0	5	95	0.316	0.28	7.6	20	72
1	3.5	3	23.5	70	0.506	0.69	13	29	58
3.2	7	15	46	32	1.01	2.5	19	31	48
4.6	18	20	44	18	1.94	6.3	24	36	33
7.5	42	19	31.5	7.5	2.84	12.4	27	41	20
8.7	50.5	21.5	23	5	4.63	26.9	28	37	7.7
9.2	55.5	20	19.5	5	5.96	41.7	24	30	3.7
11.3	70.5	18.5	6.5	4.5	8.15	58.2	16	24	1.4
14.5	81	13	2	4	10.3	70.9	11	18	0
					12.4	75.7	8.4	16	0

Ru : 1.18×10⁻⁴~1.33×10⁻² mol L⁻¹, 25°C Ru : 10⁻⁷ mol L⁻¹ 未満, 20°C

L₂₋₆ : NO₃⁻, NO₂⁻, OH⁻, H₂O

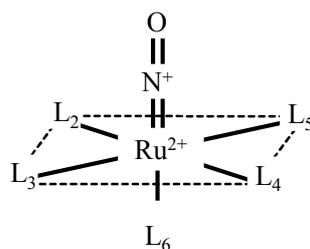
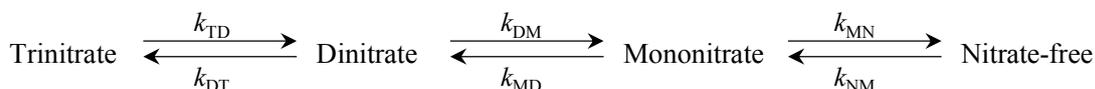


図5. 6-1 ニトロシルルテニウム錯体の構造

Rudstam⁶⁾は、ニトラト0, 1, 2, 3配位錯体のアコ/ニトラト配位子交換反応について、見かけの反応速度定数 k (Ru 濃度について1次) を実験から得ている。表5. 6-2に示す。各記号の定義は次のとおりである。



Trinitrate : RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂, Dinitrate : RuNO(NO₃)₂(OH)(H₂O)₂,
 Mononitrate : RuNO(NO₃)(OH)₂(H₂O)₂, Nitrate-free : RuNO(OH)₃(H₂O)₂

硝酸濃度が2倍になったとき、アコ→ニトラトの速度定数は6倍弱になる一方で、ニトラト→アコの速度定数は、ほとんど変化しない。また、硝酸0.95 mol L⁻¹, 20 °Cの6つの速度定数 $k_{TD} \sim k_{NM}$ を用いて各錯体の存在割合の過渡変化を積分計算した。図5. 6-3に示す。Rudstamの実験を良く再現している。

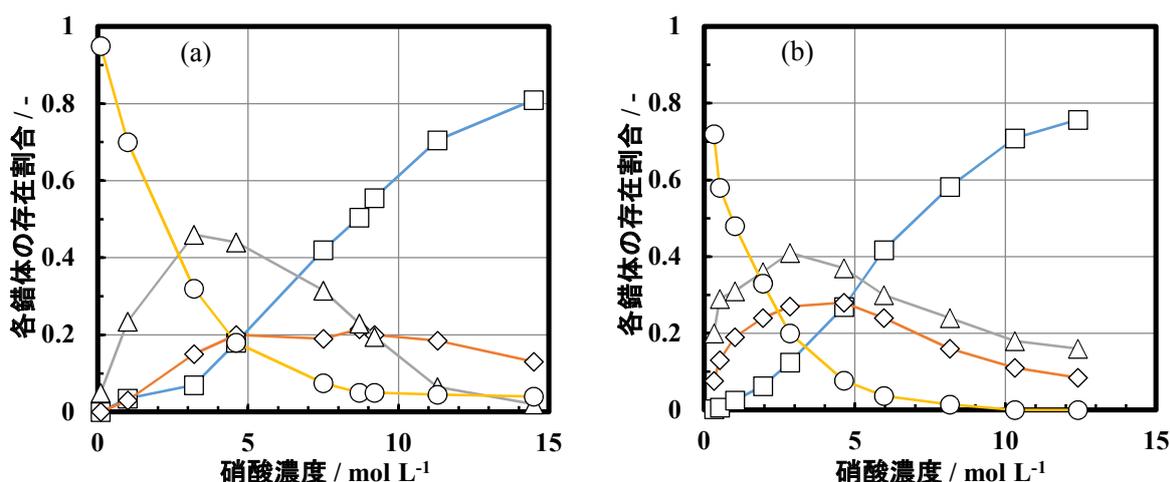


図5. 6-2 硝酸水溶液中の各種ニトラト錯体の存在割合^{2,6)} (Brown, P. G. M., et al., AERE-CR-2260, 1957, Rudstam, G., Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959 に基づく, ○ : ニトラト 0 配位, △ : ニトラト 1 配位, ◇ : ニトラト 2 配位, □ : ニトラト 3 配位, (a) Brown ら, 硝酸 0.1~14.5 mol L⁻¹, Ru : 1.18×10⁻⁴~1.33×10⁻² mol L⁻¹, 25 °C, (b) Rudstam, 硝酸 0.34~14.5 mol L⁻¹, Ru : tracer (<10⁻⁷ mol L⁻¹) , 20 °C)

表5. 6-2 アコ / ニトラト配位子交換の反応速度定数⁶⁾ (Rudstam, G., Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959, 硝酸 : 0.95 mol L⁻¹, Ru-106 : tracer (<10⁻⁷ mol L⁻¹))

(a) 温度依存性, 硝酸濃度 0.95 mol L⁻¹

温度 / °C	k_{TD} / min^{-1}	k_{DT} / min^{-1}	k_{MN} / min^{-1}	k_{NM} / min^{-1}
10	0.0065	0.00096	—	—
20	0.025	0.0024	0.0041	0.0025
30	0.068	0.0058	0.012	0.0085

(b) 硝酸濃度依存性, 20 °C

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	k_{TD} / min^{-1}	k_{DT} / min^{-1}	k_{MN} / min^{-1}	k_{NM} / min^{-1}
0.95	0.025	0.0024	0.0041	0.0025
1.92	0.019	0.0058	0.0046	0.014
3.80	0.018	0.013	—	—
7.11	0.020	0.053	—	—

注) k_{DM}, k_{MD} が示されているのは硝酸 0.95 mol L⁻¹, 20 °C の場合のみ

($k_{DM} = 0.084 \text{ min}^{-1}, k_{MD} = 0.047 \text{ min}^{-1}$)

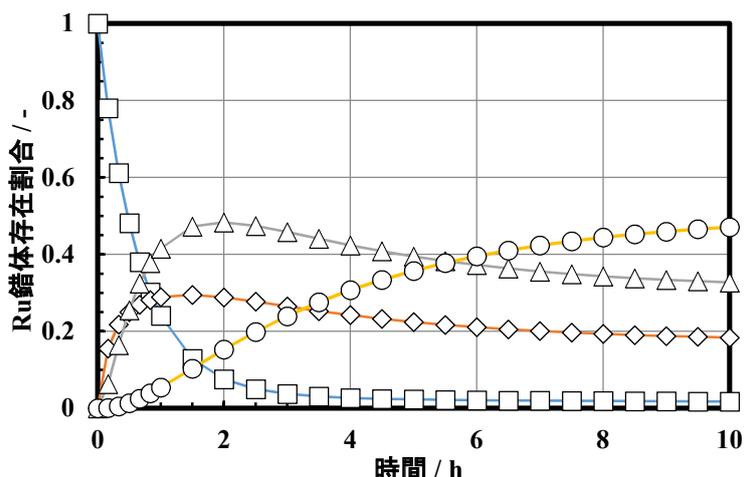
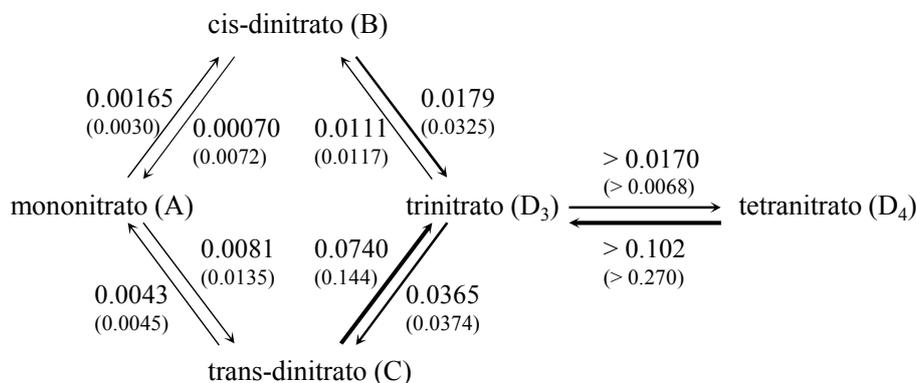


図5. 6-3 硝酸水溶液中の各種ニトラト錯体の存在割合の経時変化⁶⁾ (Rudstam, G., Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959, 示された速度定数に基づいた計算, ○ : ニトラト 0 配位, △ : ニトラト 1 配位, ◇ : ニトラト 2 配位, □ : ニトラト 3 配位, 硝酸 0.95 mol L⁻¹, 20 °C)

Scargill ら⁵⁾ は、mononitrato, 2,3 (cis)-dinitrato, 2,4 (trans)-dinitrato, trinitrato, tetranitrato の 5 種類の錯体について、アコ / ニトラト配位子交換速度について検討している。



- A : 1 配位 [RuNO(NO₃)(H₂O)₄]²⁺, B : 2,3 (cis)-2 配位 [RuNO(NO₃)₂(H₂O)₃]⁺
 C : 2,4 (trans)-2 配位 [RuNO(NO₃)₂(H₂O)₃]⁺, D₃ : 3 配位 [RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂]
 D₄ : 4 配位 [RuNO(NO₃)₄(OH₂)]⁻

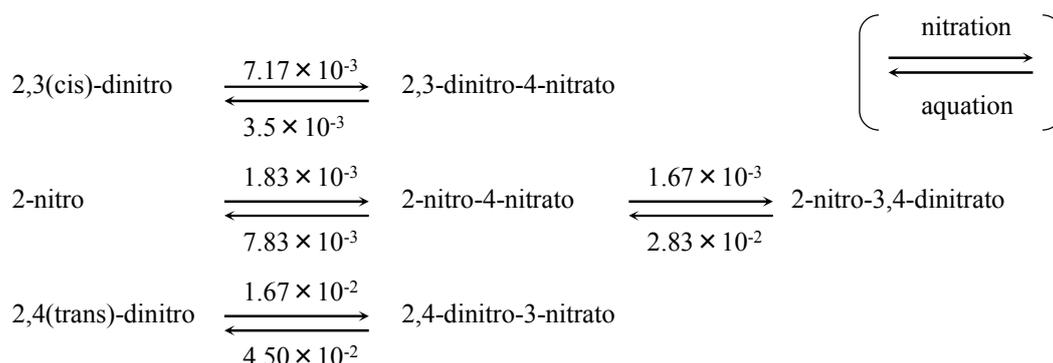
(A~D₄ の記号は原著による。硝酸 : 6.1 mol L⁻¹, カッコ内は 8.1 mol L⁻¹, 25 °C)

プロトン濃度が低い条件ではアコ配位子の一部はヒドロキソ配位子となる。Blasius らの論文⁷⁾ では、トリニトラト RuNO 錯体の水溶液 (硝酸 0.01 mol L⁻¹) を、25 °C で 70 日間保持する試験について報告している。開始から 45 日で平衡に達した。各錯体の存在比を表5. 6-3に示す。

表5. 6-3 各種ニトラト錯体の平衡時の存在割合⁷⁾ (Blasius, E., et al., Radiochimica Acta, 37, 1984 に基づく, 温度: 25°C, 期間: 45 日以上, 硝酸濃度: 0.01 mol L⁻¹, トリニトラト Ru 錯体: 0.01 mol L⁻¹)

錯体	配位子			存在割合 / -
	NO ₃ ⁻	OH ⁻	H ₂ O	
[RuNO(H ₂ O) ₅] ³⁺	0	0	5	0.084
[RuNO(OH)(H ₂ O) ₄] ²⁺	0	1	4	0.200
[RuNO(NO ₃)(H ₂ O) ₄] ²⁺	1	0	4	0.095
[RuNO(OH) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺	0	2	3	0.160
[RuNO(OH)(NO ₃)(H ₂ O) ₃] ⁺	1	1	3	0.145
[RuNO(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺	2	0	3	0.180
その他 (中性またはアニオン錯体)				0.136

亜硝酸が硝酸水溶液中に共存する条件では、ニトラト+ニトロ (nitro : NO₂⁻) 配位子が計 2~4 個配位した錯体が生成する。Joon⁸⁾ は燃料溶解時にニトラト錯体よりもニトロ錯体の方が多く生成する可能性を指摘している。ニトロ錯体は、主に Ru の有機相への抽出を抑制する観点から研究されている³⁾ が、たとえばニトラト / ニトロ配位子交換の反応速度のような、ニトロ錯体そのものについての知見はあまり知られていない。Joon⁸⁾ は、ニトロ錯体についてアコ / ニトラトまたはニトロ / ニトラト交換反応速度定数を実験により得ている。



5. 6. 2 ニトロシルルテニウム(III)錯体の TBP による抽出

ニトロシルルテニウム(III)のニトラト又はニトロ錯体は、配位子の位置や種類によってそれぞれ別の化学種となり、溶媒抽出における分配挙動を考える上では各錯体を個々に扱う必要があると考えられる。前記のように硝酸濃度によってはアコ配位子がヒドロキソ配位子に替る場合もあるが、この項ではヒドロキソ錯体の抽出については扱わない。ニトロシルルテニウム(III)錯体の TBP による抽出挙動の傾向は概して以下のようなものである。

- 分配比はニトラト 3 配位錯体が最も大きい。例えば、30 vol% TBP で抽出する場合、硝酸 0.1 mol L⁻¹, 20 °C での分配比は 100 程度である。
- ニトラト 3 配位錯体に比較すると、ニトラト 2 配位錯体、ニトロ配位錯体等のその他の錯体の分配比はかなり小さい。
- 硝酸濃度の増加に伴って分配比は減少する。
- 温度の上昇に伴って分配比は減少する。

- ・ TBP 濃度の増加に伴って分配比は増加する。

(1) ニトロシルルテニウム(III)ニトрат 3 配位錯体の分配比

ニトрат 3 配位錯体は様々なニトрат、ニトロ配位錯体のうち硝酸水溶液 / TBP 系における分配比が最も大きい。この錯体は立体異性体、すなわち 2, 3, 4- (2, 3, 5-, 2, 4, 5-と同じ) , 2, 3, 6- (4, 5, 6-と同じ) , 2, 4, 6- (3, 5, 6-と同じ) 配位の種々の錯体が存在しうるが、これらを区別した分配挙動の報告はなく、一括してニトрат 3 配位錯体として扱われている。

Rudstam の論文⁶⁾では、硝酸 / 30 vol%TBP - Nysolvin 160/200 (主に炭化水素の混合物) 系, 20 °C, 硝酸 0.0003~13.5 mol L⁻¹ での分配比が示されている (表 5. 6-4)。比較を容易にするため後述の 2 配位錯体のデータ⁶⁾と併せて図 5. 6-4 に示す。硝酸 0.1 mol L⁻¹ 以上の条件では硝酸濃度の増加と共に分配比は低下する。

表 5. 6-4 ニトрат 3 配位錯体の分配比⁶⁾ (Rudstam, G., Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959, 30 vol%TBP - Nysolvin 160/200 系, 20 °C, Ru : tracer (<10⁻⁷ mol L⁻¹))

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.165	120	1.22	27.5	0.0003	24.5	2.28	5.24
0.326	102	1.62	16.7	0.004	63	2.63	3.02
0.506	94	2.06	7.3	0.456	92	3.43	0.84
0.817	62	2.37	3	0.691	79	5.3	0.117
0.937	45	2.79	2.7	1.01	44.7	7.22	0.073
1	39	3.25	2	1.34	25.6	10.3	0.073
1.01	38			1.66	15.6	13.5	0.022
				1.93	7.1		

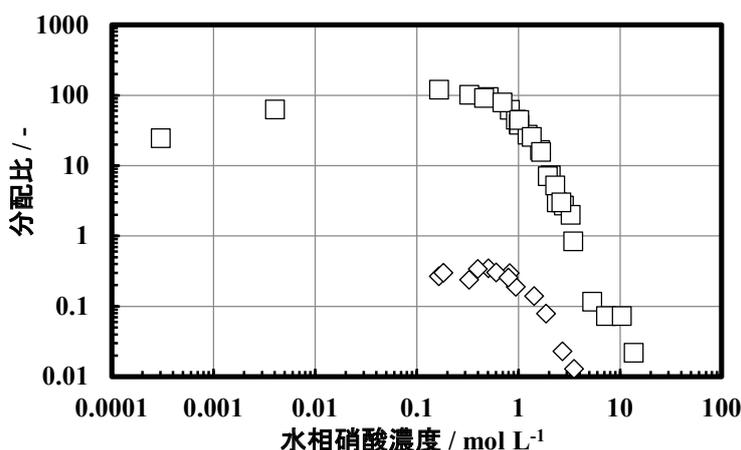


図 5. 6-4 ニトрат 3 配位及び 2 配位錯体の分配比⁶⁾ (Rudstam, G., Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959, 30 vol%TBP - Nysolvin 160/200 系, 20 °C, Ru : tracer (<10⁻⁷ mol L⁻¹) , □ : ニトрат 3 配位錯体, ◇ : ニトрат 2 配位錯体)

ひとつの考え方として、ニトрат 3 配位錯体は全体として電荷を帯びていないため TBP による抽出反応は中性分子同士の錯形成であり、水相の硝酸濃度、イオン強度等は、抽出に直接関係する変数になるとは考えにくい。ただしニトрат 3 配位錯体の活量まで考慮するならば、中性分子といえども硝酸濃度あるいはイオン強度によって活量係数が変化すると考えられる。ここでは簡単に、硝酸の濃度増加にともなう抽出によって有機相のフリーTBP が減少して 3 配位錯体の分配比も減少すると考える。

硝酸 0.165~5.2 mol L⁻¹ の範囲の分配比に関して、まず前節で紹介した Chaiko らの式⁹⁾を用いて有機相の硝酸濃度を算出しフリーTBP 濃度を推定した。Ru は微量でフリーTBP 濃度へは影響しないと仮定した。必要となる硝酸の平均イオン活量係数と解離度の値は Davis によるデータ¹⁰⁾を直線補間して得た。硝酸濃度 0.165~5.3 mol L⁻¹ の 22 個の Ru 分配データについてフリーTBP 濃度との関係を図 5. 6-5 に示す。これを直線近似し、式 5. 6-1 を得た。両者の比較を図 5. 6-6 に示す。

$$D_{\text{trinitrato}} = 81.17 c_{\text{freeTBP, org}}^{2.451} \quad (5. 6-1)$$

$D_{\text{trinitrato}}$: ニトрат 3 配位錯体の分配比 (20 °C, 硝酸 / 30 vol%TBP 系) / -,

$c_{\text{freeTBP, org}}$: 有機相フリーTBP 濃度 / mol L⁻¹

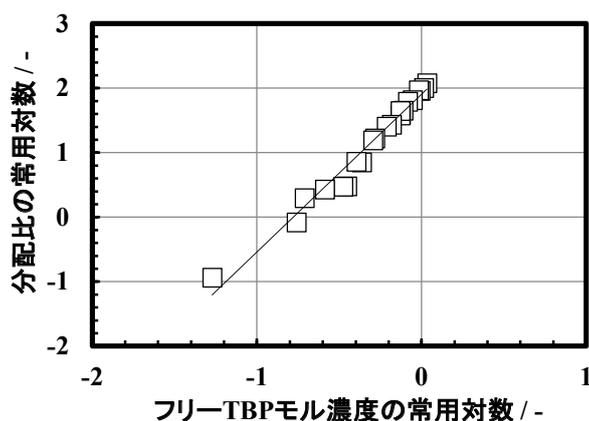


図 5. 6-5 ニトрат 3 配位錯体の分配比とフリーTBP 濃度の関係 (□ : Rudstam⁶⁾ による分配データに基づく, 硝酸 0.165~5.3 mol L⁻¹, 20 °C)

一方 Yamana らの報告¹¹⁾では、Rudstam の分配データに基づいて硝酸根濃度で場合分けをしてモデル化している。

$$D_{\text{trinitrato}} = K \cdot c_{\text{free-TBP, org}}^2 \quad (5. 6-2)$$

i) 硝酸根濃度 1.09 mol L⁻¹ 以下の場合

$$K = \exp(5.35 - 1.3248 \cdot c_{\text{N, aq}} - 0.1687 \cdot c_{\text{N, aq}}^2) \quad (5. 6-3)$$

ii) 硝酸根濃度 1.09 mol L⁻¹ 超の場合

$$K = \exp(3.927 + 2.1327 \cdot c_{\text{N, aq}} - 1.8 \cdot c_{\text{N, aq}}^2) \quad (5. 6-4)$$

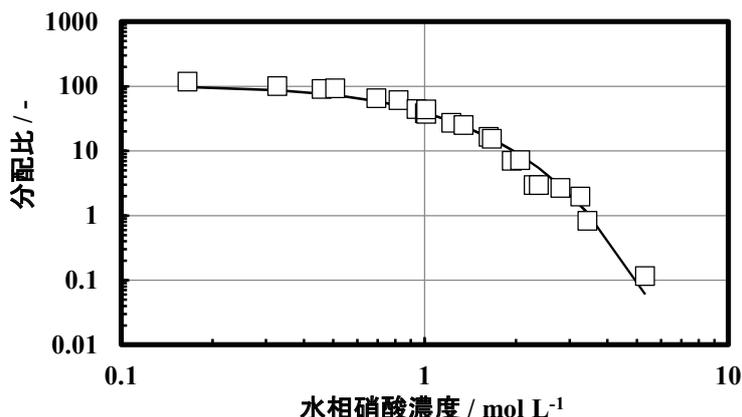


図5. 6-6 ニトラト3配位錯体の分配比の推算式と実験値の比較 (□: Rudstam⁶⁾による分配データに基づく, 硝酸 0.165~5.3 mol L⁻¹, 20 °C)

(2) ニトロシルテニウム(III)ニトラト2配位錯体の分配比

ニトラト2配位錯体についても3配位錯体同様、立体異性体として2,3- (2,5-は同じもの)、2,4-、2,6-配位の錯体が存在し得るが、これらを区別した分配比の報告はなく一括してニトラト2配位錯体として扱われている。Rudstamの論文⁶⁾に、硝酸 / 30 vol%TBP - Nysolvin 160/200系, 20 °C, 硝酸 0.165~7.48 mol L⁻¹の範囲での分配比が掲載されている (表5. 6-5, 図5. 6-4)。

表5. 6-5 ニトラト2配位錯体の分配比⁶⁾ (Rudstam, G., Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959, 30 vol% TBP - Nysolvin 160/200系, 20 °C, Ru : tracer (<10⁻⁷ mol L⁻¹))

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
0.165	0.27	0.182	0.302	1.86	0.079
0.326	0.24	0.396	0.341	2.7	0.023
0.506	0.35	0.602	0.304	3.5	0.013
0.817	0.3	0.794	0.258	5.46	0
0.937	0.19	1.42	0.141	7.48	0

ニトラト2配位錯体は +1 の電荷を持つため、TBP に抽出されるには対アニオンとして硝酸イオンが必要である。それゆえ、分配比はフリーTBP 濃度だけでなく水相中の硝酸イオンの活量にも依存すると考えられる。そこで、ニトラト2配位錯体の分配比を式5. 6-5の形式で近似的に表すことができると仮定する。

$$D_{\text{dinitrato}} = K \cdot c_{\text{freeTBP, org}}^m \cdot a_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}^n \tag{5. 6-5}$$

$$a_{\text{NO}_3^-, \text{aq}} = \alpha \cdot \gamma_{\pm} \cdot c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}$$

$D_{\text{dinitrato}}$: ニトラト2配位錯体の分配比 (20 °C, 硝酸 / 30 vol%TBP系) / -,

K : 分配平衡定数 / (mol L⁻¹)^{-(a+b)},

$c_{\text{freeTBP, org}}$: 有機相フリーTBP濃度 / mol L⁻¹,

$a_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}$: 体積モル濃度で表した水相中硝酸イオンの活量 / mol L⁻¹,
 γ_{\pm} : 硝酸の平均イオン活量係数 / -, α : 硝酸の解離度 / -,
 $c_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}$: 硝酸イオンの量論的濃度 / mol L⁻¹, m, n : 定数

試みに、定数 m, n について最適値を求めてみると $m=1.9, n=0.22$ となり式 5. 6-6 が得られた。これによる計算値の実測値に対する相対偏差は、13 個のデータに対して 0.8~84.1 %、平均 20.2 %である。図 5. 6-7 に実験値と比較して示す。

$$D_{\text{dinitrato}} = 0.4047 \cdot c_{\text{freeTBP,org}}^{1.9} \cdot a_{\text{NO}_3^-, \text{aq}}^{0.22} \quad (5. 6-6)$$

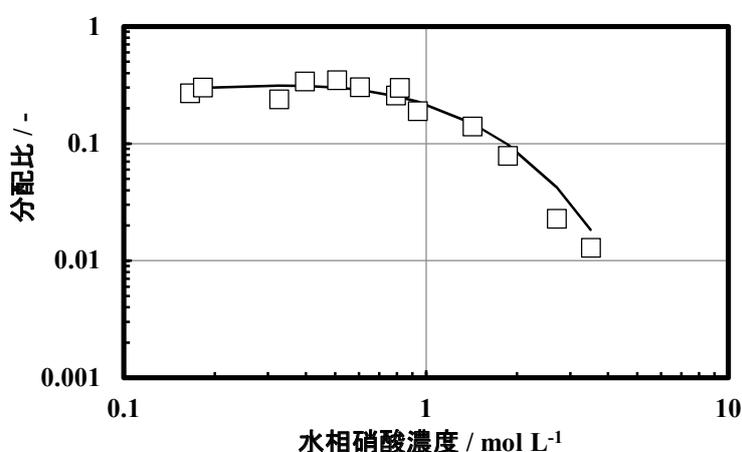


図 5. 6-7 ニトラト 2 配位錯体の分配比の推算式と実験値の比較 (□ : Rudstam⁶⁾ による分配データに基づく, 硝酸 0.165~3.5 mol L⁻¹, 20 °C)

(3) ニトロシルルテニウム(III)ニトラト錯体の分配比の温度依存性

Rudstam の論文⁶⁾には、ニトラト 3 または 2 配位錯体の分配比について、温度に対する依存性のデータが掲載されている (表 5. 6-6)。アレニウスプロットにより次式を得た。実験データと併せて図 5. 6-8 に示す。高温条件では分配比が低下する傾向がある。

これらの近似式による計算値の実験値に対する相対偏差は、ニトラト 3 配位錯体の場合で 11 個の値に対して 0.1~19.4 %, 平均 8.0 %, ニトラト 2 配位錯体の場合で 7 個の値に対して 3.5~33.3 %, 平均 12.7 %である。

$$D_{\text{trinitrato}} = 6.04 \times 10^{-7} \exp \frac{5270}{T} \quad (5. 6-7)$$

$$D_{\text{dinitrato}} = 1.42 \times 10^{-6} \exp \frac{3431}{T} \quad (5. 6-8)$$

$D_{\text{trinitrato}}$: ニトラト 3 配位錯体の分配比 / -,
 $D_{\text{dinitrato}}$: ニトラト 2 配位錯体の分配比 / -, T : 絶対温度 / K

表5. 6-6 ニトрат錯体の分配比の温度依存性⁶⁾ (Rudstam, G., Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959, 30 vol%TBP / Nysolvin 160/200 系, 硝酸濃度 1 mol L⁻¹, Ru : tracer (<10⁻⁷ mol L⁻¹))

温度 / °C	ニトрат3配位 / -	ニトрат2配位 / -
1.0	116	0.37
5.0	94	0.29
9.6	75	0.28
14.0	63	0.24
20.0	48.1	0.22
26.5	29.6	0.10
32.6	19.2	0.11
37.6	14.4	
42.8	10.9	
47.2	7.6	
52.0	6	

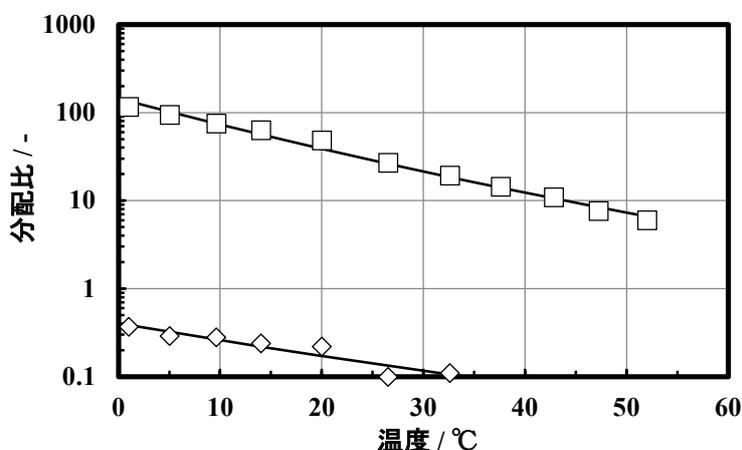


図5. 6-8 ニトрат錯体の分配比の温度依存性⁶⁾ (Rudstam, G., Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959 に基づく, 30 vol% TBP - Nysolvin 160/200 系, 硝酸濃度 1 mol L⁻¹, Ru : tracer (<10⁻⁷ mol L⁻¹), □ : ニトрат3配位錯体, ◇ : ニトрат2配位錯体, 曲線は推算式)

(4) ニトロシルテニウム(III)ニトログルチン錯体の分配比

Joon⁸⁾ はニトロ配位子を含む錯体について立体異性体を区別した分配比の近似式を示した。ニトログルチン、ニトロ配位子は全てニトロシル配位子に対してエクアトリアル位にある (位置番号は図5. 6-1)。例えば2-ニトログルチン錯体、2-ニトロ-4-ニトログルチン錯体は次式のように得られている。

$$D_{2\text{-nitro}} = 3.1 \times 10^{-6} \phi_{\text{eff-TBP}}^3 \quad (5.6-9)$$

$$D_{2\text{-nitro-4-nitrato}} = 3.5 \times 10^{-5} a_{\text{NO}_3^-}{}^{0.5} \phi_{\text{eff-TBP}}^3 \quad (5.6-10)$$

$$\phi_{\text{eff-TBP}} = (\phi_{\text{TBP}})^{1-0.08c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}} \quad (5.6-11)$$

ϕ_{TBP} : TBP の体積百分率 / vol%, $c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}$: 水相中の硝酸濃度 / mol L⁻¹

ここで $\phi_{\text{eff-TBP}}$ は、フリーTBP 濃度と類似の物理的意味を持つ値であると考えられる。 $a_{\text{HNO}_3, \text{aq}}$ は、モル濃度で表した硝酸イオンの活量で、式5. 6-5と同様に水相中の硝酸モル濃度、硝酸の解離度、平均イオン活量係数の積で表される。Joon が示した7種類の錯体の分配比値をプロット

トした (図5. 6-9)。これらニトロ配位子を含む錯体の分配比は、ニترات錯体と比べるとかなり小さい。Purex 再処理での U, Pu 共抽出部の硝酸濃度条件 (3~4 mol L⁻¹) では、いずれの錯体も抽出されずに抽残液へ移行すると考えられる。

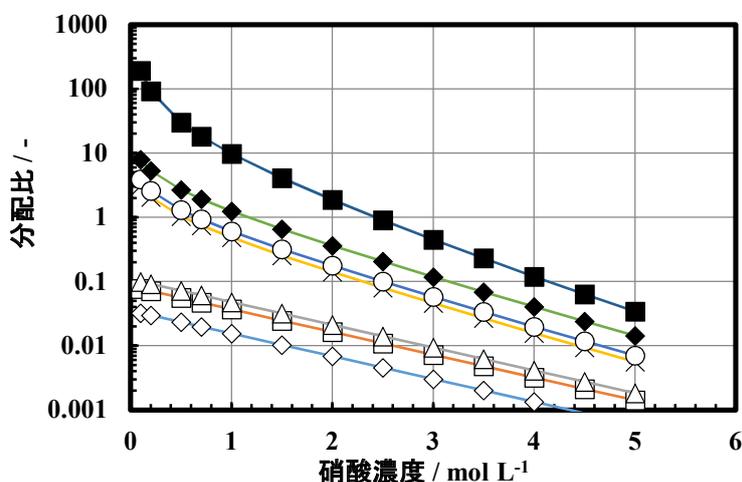


図5. 6-9 その他の Ru 錯体 (ニトロシルに対してエクアトリアル配位) の分配比⁸⁾ (Joon, K., Solvent Extraction Research, 1969 のモデルに基づく, 温度: 20°C, Ru 濃度: 約 5×10^{-6} mol L⁻¹, ◇: 2,3-dinitro, □: 2-nitro, △: 2,4-dinitro, ×: 2-nitro-4-nitrato, ○: 2,3-dinitro-4-nitrato, ◆: 2,4-dinitro-3-nitrato, ■: 2-nitro-3,4-dinitrato, 位置番号は図5. 6-1による)

(5) ニトロシルルテニウム(III)錯体の抽出機構

Diana のレポート³⁾では、化学種を特定しない Ru 全分配比について、溶媒のウラン飽和度の増加にともなって、全分配比が減少することが報告されている。ニトロシルルテニウム(III)錯体の分配比は、フリーTBP 濃度に依存すると考えてよいであろう。

TBP に抽出される場合に、錯体のニتراتまたはニトロ配位子は、そのまま中心の Ru (III)イオンに配位していると考えられる。ただし、水溶液中においては、先に述べたように錯体からニتراتまたはニトロ配位子が脱離する反応は起こりうる。

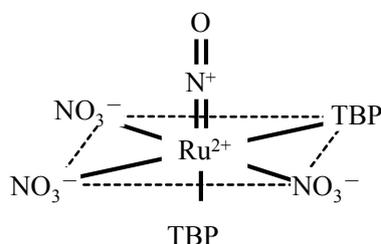


図5. 6-10 ニトロシルルテニウム(III) - 2, 3, 4, -トリニترات - 2 TBP 錯体

錯体への TBP の配位の形については、以下に述べるように二つの仮説が提案されている^{3, 4)}。一つめの仮説では、ウランなどの場合と同様に直接 TBP が錯体中心の Ru と配位結合を形成する

と考える。この仮説のもとでは、TBP 分子が、錯体のアコ配位子と置換される。ニトラト 3 および 2 配位錯体の場合、抽出に関与する TBP 分子の数は、分配比のフリーTBP 濃度依存性に基づき 2 とされている³⁾。これは、前記式 5. 6-1 や 5. 6-6 とさほど離れてはいない。従って本節で扱った範囲のデータは、ニトラト 3 および 2 配位錯体の場合、TBP 2 分子が直接錯体に配位するという考え方で充分説明できる。図 5. 6-10 に考えられる錯体の構造を示す。

一方、Joon が示した $\phi_{\text{eff-TBP}}$ から、抽出に関与する TBP 分子の数は 3 であると推測される。ニトラトまたはニトロ配位子の数の合計が、2 以下の錯体 (4 種類) の場合には矛盾なく説明できるが、合計が 3 の錯体 (3 種類) の場合は TBP と置換できるアコ配位子は 2 個しかいないため、第 1 の仮説では、説明できない。そこで第 2 の仮説として、TBP のうち 1 分子は Ru(III) と直接配位結合するが、残りの 2 分子はアコ配位子との水素結合により間接的にニトロシルルテニウム(III)錯体と結合すると考えることで説明できる。考えられる構造の一例を図 5. 6-11 に示す。

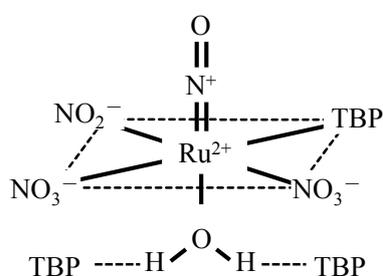


図 5. 6-11 ニトロシルルテニウム(III)-2-ニトロ-3,4-ジニトラト・3TBP 錯体の考えうる構造の例

(6) ルテニウムの抽出の抑制

PUREX プロセスにおいて Ru 抽出の抑制は、重要な課題の一つである。Diana³⁾ は抽出抑制の方法として、抽出フィード液中でより分配比の小さいニトロ錯体を生成させる方法、錯化剤を利用する方法などを検討しているが、抑制効果は充分とは言えないとしている。

5. 6. 3 再処理施設におけるルテニウムの挙動

Yamana ら¹¹⁾ は、東海再処理施設の各抽出サイクルにおける Ru の除染係数の測定値を示している (表 5. 6-7)。また Yamana らは、ニトラト 3 配位錯体の分配比の推算式 (式 5. 6-2 ~ 4) を作成し Revised MIXSET コード¹²⁾ を用いて多段抽出計算を行っている。硝酸濃度 3 mol L⁻¹ のホットフィード中の Ru を、ニトラト 3 配位錯体の割合が 3%、残り 97% が非抽出性と仮定している。計算結果は共除染～洗浄部での Ru 濃度プロファイルを良く再現できるとしている。ただしここで仮定された 3 配位錯体の存在割合は、表 5. 6-1 中で、硝酸濃度が 3 mol L⁻¹ 程度の場合の存在割合よりは少ない。

Phillips¹³⁾ によりイギリス THORP 再処理工場における Ru-106 除染係数の実績値が報告されている。共除染・FP 洗浄工程での除染係数は 1200~7000、プラント全体の全除染係数はウラン製品について $4.32 \times 10^6 \sim 1.33 \times 10^7$ 、プルトニウム製品について 1.04×10^6 である。

表5. 6-7 東海再処理施設における Ru の除染係数¹¹⁾ (Yamana, H., et al., Solvent Extraction 1990, Part A, 1992 に基づく)

	共除染サイクル	第2抽出サイクル	精製サイクル	全除染係数
U	7.6×10 ³	2.2×10 ²	4.1	7.0×10 ⁶
Pu		1.1×10 ²	44	3.5×10 ⁷

(5. 6節の参考文献)

- 1) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 6 Solvent Extraction Technology, pp. 6-1 - 6-208.
- 2) Brown, P. G. M., Fletcher, J. M., Wain, A. G, Nitrate Nitrosylruthenium Complexes and their Extraction from Nitric Acid Systems by Tributyl Phosphate, Part I. Laboratory Studies, AERE-CR-2260, 1957.
- 3) Diana, J. J., Behavior of Ruthenium during Reprocessing of Spent Reactor Fuel, DP-TR-37 (Translated from CEA-R-4813), 1977, 45 p.
- 4) Siczek, A. A., Steindler, M. J., The Chemistry of Ruthenium and Zirconium in the Purex Solvent Extraction Process, Atomic Energy Review, 16, 1978, pp. 575 - 618.
- 5) Scargill, D. Lyon, C. E., Large, N. R., Fletcher, J. M., Nitrateaquo Complexes of Nitrosylruthenium III, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1965, pp. 161 - 171.
- 6) Rudstam, G., Studies on Nitrosylruthenium Complexes in Nitric Acid Using Repeated Extractions, Acta Chemica Scandinavica, 13, 1959, pp. 1481 - 1501.
- 7) Blasius, E., Muller, K., Ruthenium Nitrosyl Complexes in Radioactive Waste Solutions of Reprocessing Plants, Radiochimica Acta, 37, 1984, pp. 217 - 222.
- 8) Joon, K., RuNO-Nitro Complexes. Conversion Rates and Extraction Coefficients, Solvent Extraction Research (Proc. 5th Int. Conf. on Solv. Ext. Chem. (ICSEC), Jerusalem, 1968), Wiley - Interscience, 1969, pp. 323 - 331.
- 9) Chaiko, D. J., Vandegrift, G. F., A Thermodynamic Model of Nitric Acid Extraction by Tri-*n*-butyl Phosphate, Nucl. Technol., 82, 1988, pp. 52 - 59.
- 10) Davis, W., Jr., De Bruin, H. J., New Activity Coefficients of 0 - 100 per cent Aqueous Nitric Acid, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1964, pp. 1069 - 1083.
- 11) Yamana, H., Omori, E., Miura, N., Komatsu, H., Results of ¹⁰⁶Ru and ⁹⁵Zr Decontamination Studies in the Co-decontamination Cycle of the Tokai Reprocessing Plant, Solvent Extraction 1990 (Proc. Int. Solvent Extraction Conf., ISEC '90, Kyoto, 1990), Part A, Elsevier, 1992, pp. 657 - 662.
- 12) 権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二, Purex プロセス計算コード Revised MIXSET, PNC TN841 79-26, 1979, 240 p.
- 13) Phillips, C., The Thermal Oxide Reprocessing Plant at Sellafield: Three Years of Active Operation in the Chemical Separation Plant, Proc. 5th Int. Nuclear Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal (RECOD'98), Nice, 1998, pp. 19 - 26.

5. 7 ジルコニウム及びニオブの挙動

ジルコニウム (Zr) は、核分裂生成物の中で、単一元素としてはキセノン、ネオジムに次いで重量が多い元素である。Zr は燃料組成や溶解条件等により種々の化学種を形成するため、抽出工程での挙動を正確に予測することは容易ではない¹⁾。抽出工程から溶媒再生工程へ送られる使用済溶媒に残留する β γ 放射能として、前記ルテニウムに加えてジルコニウム - ニオブ (Zr-95 - Nb-95) が挙げられる²⁾。核種の除染係数をできるだけ高め、使用済溶媒中の残留放射能を低減することで溶媒の放射線劣化を抑えることができる。ここでは Zr の TBP による抽出挙動について述べる。TBP の劣化生成物との錯体形成や錯体の挙動に関しては次節で述べる。

(1) 水溶液中のジルコニウムの特性

水溶液中の Zr の安定な酸化状態は IV 価である。この Zr(IV) はとりわけ pH 領域では、加水分解を起こしやすい。Zr 濃度と酸濃度の条件によっては、単核の加水分解種だけでなく、Zr ポリマーや Zr オリゴマーなどとも呼ばれる多核の加水分解種も作る。OECD/NEA³⁾ による成書には水溶液中の Zr^{4+} の単核加水分解種、多核加水分解種、様々な錯体について、標準状態 (298.15 K, イオン強度 0 の極限) の安定度定数、ギブスエネルギー等がまとめられている。また ZrO^{2+} のイオンは存在しないとしており、Siczek らのレビュー¹⁾ にも同様の記載がある。

水溶液中の Zr の相図³⁾ によれば、抽出フィード液の硝酸濃度 3 mol L^{-1} 程度は酸濃度としては高い領域であり、かつ Zr 濃度が低い場合には Zr^{4+} の水和イオンが水溶液中の主な化学種になると考えられる。一方、仮に 0.1 mol L^{-1} 程度と Zr 濃度が高い場合には、 $Zr_3(OH)_4^{8+}$, $Zr_3(OH)_9^{3+}$ の 3 核加水分解種が支配的になると考えられる。一例として $Zr_3(OH)_4^{8+}$ の考えられる構造を図 5. 7-1 に示す。

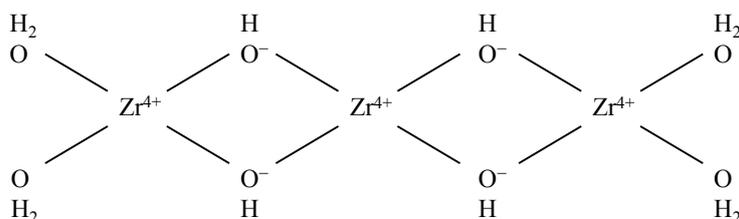


図 5. 7-1 Zr(IV) の 3 核錯体 ($Zr_3(OH)_4^{8+}$) の構造の一例

Siczek ら¹⁾ によると、 OH^- イオンが 2 つの Zr^{4+} イオンの間を橋渡し (bridging) しており、この図でもそれに倣った。単独の Zr^{4+} 水和イオンの配位数については記載がないが、ポリマーやコロイドでは最大 8 配位までとりうる³⁾とされている。図中では、両端の水分子のみを、 OH^- との区別のため明記した。

(2) ジルコニウムの分配比

OECD の成書³⁾ によれば、ニトラト (NO_3^-) 錯体は安定度定数が相対的に弱いとされている。Zr 濃度が十分に低ければ、TBP による抽出反応は次式となると考えられる。



Alcock ら⁴⁾は、トレーサ濃度の Zr-95 ($10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$) を用いて Zr(IV)の分配比を測定している(表5.7-1)。温度 20~23 °C (制御なし)、抽出溶媒 19 vol% TBP - OK (無臭ケロシン, odorless kerosene) の条件である。図5.7-2に分配データのプロットを示す。ここでは縦軸を分配比の常用対数、横軸を硝酸濃度の平方根とした。

Zr(IV)の分配比は硝酸濃度の増加に伴い、単調に増加する。Alcock によるデータは次の式で推算できる。

$$\log D_{\text{Zr(IV),tracer}} = 0.7633 - 7.3644 \cdot c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1/2} + 6.7765 \cdot c_{\text{HNO}_3, \text{aq}} - 2.2509 \cdot c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{3/2} + 0.2676 \cdot c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^2 \quad (5.7-2)$$

$c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}$: 水相硝酸濃度 / mol L⁻¹

表5.7-1 Zr(IV)の分配比⁴⁾ (Alcock, K., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 1957, 硝酸 / 19 vol%TBP - OK, Zr 濃度 : $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$, 20~23 °C)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	0.98	2.02	2.25	3.01	4.01	4.96	5.19	6.04	6.94
分配比 / -	0.015	0.045	0.051	0.120	0.23	0.49	0.53	0.90	1.37
硝酸濃度 / mol L ⁻¹	7.98	8.03	9.1	10.2	10.5	11.2	12.2	13.1	
分配比 / -	2.37	2.02	4.4	8.2	9.8	11.4	40	134	

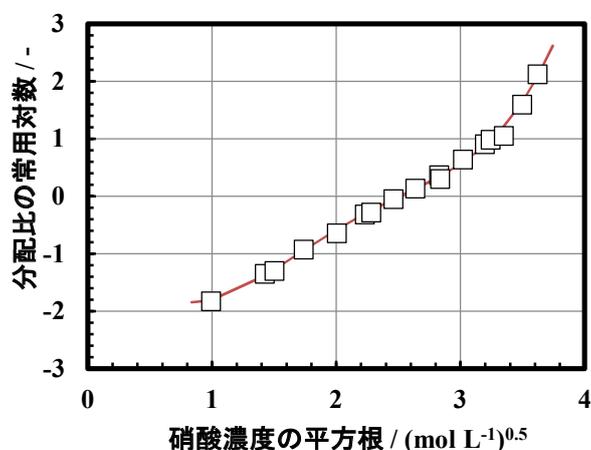


図5.7-2 Zr(IV)の分配比⁴⁾ (Alcock, K., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 1957 に基づく, 硝酸 / 19 vol%TBP - OK, Zr : $10^{-11} \sim 10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$, 20~23 °C, □ : 実験値, 曲線 : 推算モデル)

Svantesson らの論文⁵⁾では、多くの共存元素を含む模擬高レベル廃液を調製し、Di-ethylhexyl phosphoric acid (HDEHP)を用いて元素抽出した後の溶液を、硝酸濃度を 0.8~4.5 mol L⁻¹に再調製して 50 vol%TBP -ケロシンとの間の分配比を測定している。Zr は HDEHP で抽出され、また記載が無いため Zr 濃度は不明であるが、得られた実験値を近似する式として次式を提案している。図5.7-3にプロットを示す。

$$D_{Zr,app} = \frac{0.01123 \cdot c_{HNO_3, aq}^{0.5204} + 8.583 \times 10^{-6} \cdot c_{HNO_3, aq}^{17.52}}{1 + 8.695 \times 10^{-4} \cdot c_{HNO_3, aq}^{14.30}} \quad (5. 7-3)$$

$c_{HNO_3, aq}$: 水相硝酸濃度 / mol L⁻¹

芝原らのレポート⁶⁾によると、Zr(IV)の分配比は有機相の TBP 濃度の増加に伴って増加する。ウランが共存する系では有機相のウラン飽和度が高い、すなわちフリーTBP 濃度が低いほど分配比は小さくなる。Alcock ら⁴⁾ によるウラン共存条件の分配データ (硝酸 / 19 vol%TBP - OK 系) を図 5. 7-4 に示す。

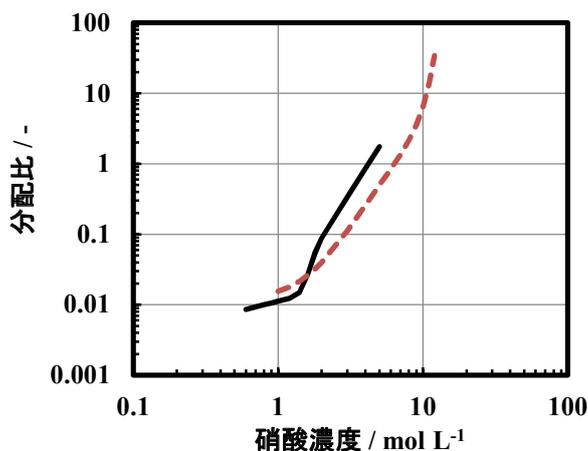


図 5. 7-3 Zr(IV)分配比の推算モデルの比較⁵⁾ (Svantesson, I., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1979 の式に基づく, 実線 : Svantesson ら⁵⁾ の実験値から, 硝酸 / 50 vol%TBP - Nysolvin 75A (ケロシン) 系, 室温, 破線 : Alcock ら⁴⁾ の実験値から, 硝酸 / 19 vol%TBP - OK 系, 20~23 °C)

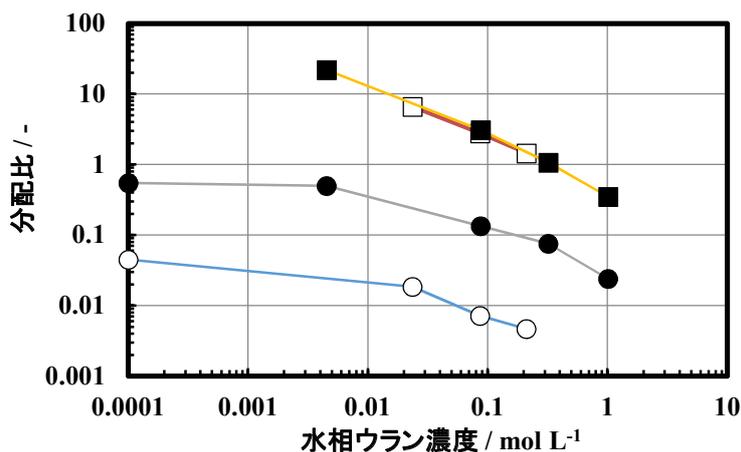


図 5. 7-4 ウラン共存時の Zr 及び U の分配比⁴⁾ (Alcock, K., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 1957 に基づく, 硝酸 / 19 vol%TBP - OK 系, Zr 濃度 : 10⁻¹¹~10⁻¹² mol L⁻¹, 20~23 °C, ○ : Zr, 水相硝酸濃度 1.97~2 mol L⁻¹, ● : Zr, 硝酸 4.95~5.37 mol L⁻¹, □ : U, 同 1.97~1.98 mol L⁻¹, ■ : U, 同 4.95~5.37 mol L⁻¹, U なしの値 (2 点) は U 濃度 0.0001 mol L⁻¹ の位置にプロット)

Rozen らの論文⁷⁾では U, Pu 等と併せて Zr(IV)についても分配比の推算式を提案している。このモデルは芝原ら⁶⁾, Yamana ら⁸⁾の報告でも用いられている。

$$D_{Zr(IV)} = \frac{C_{Zr(IV),org}}{C_{Zr(IV),aq}} = K_{Zr(IV)} C_{N, aq}^4 T_f^2 \quad (5.7-4)$$

$$\ln K_{Zr(IV)} = 11.516 - 28.424 I_c^{1/2} + 17.655 I_c - 4.483 I_c^{3/2} + 0.433 I_c^2 \quad (5.7-5)$$

$C_{N, aq}$: 水相の硝酸根濃度 / mol L⁻¹, T_f : 有機相フリーTBP 濃度 / mol L⁻¹,
 I_c : イオン強度 / mol L⁻¹

イオン強度 I_c は、電解質が完全に解離しているものとして、溶液中にある正負両イオンの全ての濃度と電荷数の総和として定義される。

$$I_c = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (5.7-6)$$

c_i : イオン i の濃度 / mol L⁻¹, z_i : イオン i の電荷数 / -

Mailen ら⁹⁾は、Zr⁴⁺ 水和イオンだけでなく、加水分解種である Zr(OH)³⁺も抽出される化学種として抽出挙動を考察している。ただし OECD の成書³⁾では、Zr(OH)³⁺の安定度定数は小さいとされている。また Kolarik らがその論文¹⁰⁾で述べているように、Zr(IV)の分配比は実験者間の不整合が大きく、信頼できる推算式はまだない、との意見もある。

(3) 再処理施設におけるジルコニウムの挙動

Zr の共存下では、テクネチウム Tc(VII) は Zr と強く共抽出される性質がある^{10,11)}。ただし第1抽出サイクルへのフィード液の濃度条件、Zr は Tc よりも過剰に存在するため、Zr の分配比に対する Tc(VII)の濃度の影響は小さいと考えられる。

Yamana ら報告⁸⁾は、東海再処理施設における Zr 除染係数の実績を示している(表 5.7-2)。共除染サイクルにおいて Zr のほぼ全量が抽残液へ移行し、有機相出口への Zr 移行割合は微量でしかない。Yamana らは Revised-MIXSET コード¹²⁾を用いた多段抽出計算を行い、共除染部～洗浄部の Zr 濃度プロファイルの再現を確認している。

表 5.7-2 東海再処理工場の抽出工程における Zr の除染係数⁸⁾ (Yamana, H., et al., Solvent Extraction 1990, Part A, 1992 に基づく)

	共除染サイクル	第2抽出サイクル	精製サイクル	全除染係数
U	800	2000	> 6	> 1.0 × 10 ⁷
Pu		200	> 200	> 3.0 × 10 ⁷

(4) ニオブの挙動

Moore ら²⁾の報告では、ニオブ (Nb) は Zr と類似した抽出傾向を示し、分配比はジルコニウムより低めの値を示すと報告されている。これは Zr-95 の娘核種として Nb-95 が水相と有機相において生成し、同伴することによるものであり、Nb そのものの抽出性によるものではないと推察

される。なお Svantesson⁵⁾によれば、硝酸濃度によらず、Nb は 50 %TBP -ケロシン系でもほとんど抽出されず、分配比は 0.01 以下（硝酸濃度 0.14~10 mol L⁻¹）と報告されている。

（5. 7 節の参考文献）

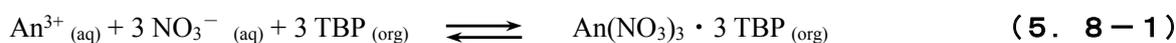
- 1) Siczek, A. A., Steindler, M. J., The Chemistry of Ruthenium and Zirconium in the Purex Solvent Extraction Process, Atomic Energy Review, 16, 1978, pp. 575 - 618.
- 2) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 6 Solvent Extraction Technology, pp. 6-1 - 6-208.
- 3) OECD/NEA, Chemical Thermodynamics of Zirconium (Chemical Thermodynamics Vol. 8), Elsevier, 2005, V Discussion of Data Selection for Zirconium, V.3 Oxygen and Hydrogen Compounds and Complexes, pp. 100 - 133, V.6 Group 15 Compounds and Complexes, pp. 195 - 208.
- 4) Alcock, K., Bedford, F. C., Hardwick, W. H., McKay, H. A. C., Tri-n-butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates - I Zirconium Nitrate, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 1957, pp. 100 - 105.
- 5) Svantesson, I., Hagstrom, I., Persson, G., et al., Distribution Ratios and Empirical Equations for the Extraction of Elements in Purex High Level Waste Solution, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1979, pp. 383 - 389.
- 6) 芝原鉄朗, 権田浩三, Purex プロセスにおけるジルコニウムの分配, PNC TN841 80-03, 1980, 35 p.
- 7) Rozen, A. M., Zel'venskii, M. Ya., Mathematical Model Study of Processes of Extraction Processing of Light-Water Reactor Fuel Cells, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 18, 1976, pp. 495 - 507 (pp. 572 - 586 in Russian Original).
- 8) Yamana, H., Omori, E., Miura, N., Komatsu, H., Results of ¹⁰⁶Ru and ⁹⁵Zr Decontamination Studies in the Co-decontamination Cycle of the Tokai Reprocessing Plant, Solvent Extraction 1990 (Proc. Int. Solvent Extraction Conf., ISEC '90, Kyoto, 1990), Part A, Elsevier, 1992, pp. 657 - 662.
- 9) Mailen, J. C., Horner, D. E., Dorris, S. E., Pih, N., Robinson, S. M., Yates, R. G., Solvent Extraction Chemistry and Kinetics of Zirconium, Sep. Sci. Technol., 15, 1980, pp. 959 - 973.
- 10) Kolarik, Z., Dressler, P., Extraction and Coextraction of Tc(VII), Zr(IV), Np(IV, VI), Pa(V) and Nb(V) with Tributyl Phosphate from Nitric Acid Solutions, Solv. Ext. Ion Exch., 7, 1989, pp. 625 - 644.
- 11) Jassim, T. N., Liljenzin, J. O., Lundqvist, R., Persson, G., Coextraction of Uranium and Technetium in TBP Systems, Solv. Ext. Ion Exch., 2, 1984, pp. 405 - 419.
- 12) 権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二, Purex プロセス計算コード Revised MIXSET, PNC TN841 79-26, 1979, 240 p.

5. 8 アクチノイド及びランタノイド

アメリシウム (Am) 及びそれより重いアクチノイド (An) 元素、及びランタノイド (Ln) 元素は、使用済燃料の溶解液中では、3 価のカチオンの状態として存在する。ランタノイドの諸元素をまとめると、その合計の生成量は全核分裂生成物 (FP) 中で最も多い。その中には γ 放射能の高い核種 (Eu-154 等) や、中性子毒物となる核種 (Gd-155, Gd-157) が含まれる。

アクチノイドのうち、ネプツニウム (Np)、アメリシウム (Am)、キュリウム (Cm) は U, Pu と対比されてマイナーアクチノイド (MA) と呼ばれる。近年では、分離核変換技術 (Partitioning and Transmutation) の開発が進められ、高レベル放射性廃液等の硝酸溶液からの MA 抽出分離について多くの研究が進められている。そこでは多様な新規抽出剤が開発されてきたが、本ハンドブックでは対象外とする。近年の Nash らによる成書¹⁾等を参照頂きたい。

本節では硝酸 / TBP - ドデカン系での An(III), Ln(III)の抽出特性を扱う。TBP による An, Ln の硝酸水溶液からの抽出は、次式で表される平衡反応である。



PUREX 法では U, Pu をこれらの元素から選択的に分離し、製品として回収することを目的とするため、An, Ln の分配比が十分小さくなるような溶液条件が設定される。TBP による分配比としては、硝酸 / 100 vol%TBP 系ではあるが、Best ら²⁾が An(III)について (表 5. 8 - 1, 図 5. 8 - 1)、Scargill ら³⁾, Hesford ら⁴⁾が Ln(III)についてそれぞれ報告している (表 5. 8 - 2, 図 5. 8 - 2)。

TBP による An(III), Ln(III)のカチオンの抽出傾向は、互によく似ている。どちらの元素群も、PUREX 法の標準的な条件よりも硝酸濃度がかなり高い条件でないと分配比が 1 を超えない。その硝酸濃度は、おおむね原子番号順に低くなる傾向にある。Am では 13~14 mol L⁻¹であるが、アインスタイニウム (Es) では 10 mol L⁻¹程度になる。またネオジム (Nd) では 12~13 mol L⁻¹であり、ガドリニウム (Gd) で 9 mol L⁻¹程度、エルビウム (Er) で 5~6 mol L⁻¹になる。

Svantesson ら⁵⁾は硝酸 / 50 vol%TBP - ケロシン系での An, Ln の分配比推算式を硝酸の関数として示している。以下に示す。

$$D_{\text{Am}} = \frac{0.08643c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.586} + 3.932 \times 10^{-8} c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{7.323}}{1 + 0.5803c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{2.123}} \quad (\text{硝酸濃度 } 0.10 \sim 10.2 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5. 8 - 3)$$

$$D_{\text{Cm}} = \frac{0.0401c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.210} + 2.953 \times 10^{-7} c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{6.952}}{1 + 0.02706c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{3.117}} \quad (\text{同 } 0.06 \sim 10.2 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5. 8 - 4)$$

$$D_{\text{La}} = \frac{0.07348c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.362}}{1 + 0.2860c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{2.780}} \quad (\text{同 } 0.15 \sim 9.6 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5. 8 - 5)$$

$$D_{\text{Ce}} = \frac{0.07324c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.382} + 3.093 \times 10^{-7} c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{6.662}}{1 + 0.2071c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{2.884}} \quad (\text{同 } 0.1 \sim 11.6 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5. 8 - 6)$$

$$D_{\text{Pr}} = \frac{0.05500c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.344} + 4.498 \times 10^{-6} c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{5.919}}{1 + 0.0579c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{3.460}} \quad (\text{同 } 0.2 \sim 11.6 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5. 8 - 7)$$

$$D_{Nd} = \frac{0.06271 + c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.362} + 3.672 \times 10^{-12} c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{11.43}}{1 + 0.1163 c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{2.592}} \quad (\text{同 } 0.1 \sim 10.8 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5.8-8)$$

$$D_{Sm} = \frac{0.1228 + c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.692} + 9.456 \times 10^{-8} c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{7.765}}{1 + 0.4810 c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{2.189}} \quad (\text{同 } 0.08 \sim 10.2 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5.8-9)$$

$$D_{Eu} = \frac{0.09705 c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.289} + 2.810 \times 10^{-7} c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{7.016}}{1 + 0.1499 c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{2.179}} \quad (\text{同 } 0.05 \sim 9.4 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5.8-10)$$

$$D_{Gd} = \frac{0.07732 c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.695} + 2.740 \times 10^{-7} c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{7.344}}{1 + 0.2054 c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{2.286}} \quad (\text{同 } 0.11 \sim 9.0 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5.8-11)$$

$$D_{Tb} = \frac{0.06497 c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{1.494} + 5.173 \times 10^{-8} c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{8.015}}{1 + 0.07364 c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}^{2.378}} \quad (\text{同 } 0.098 \sim 11.6 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5.8-12)$$

$c_{\text{HNO}_3, \text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹

TBP を用いた An, Ln の抽出法としては、LiNO₃, NaNO₃, Al(NO₃)₃ 等の非抽出性元素の硝酸塩を水溶液に加えて水相の硝酸根濃度を高めることで An, Ln の分配比を高める方法（塩析効果）⁶⁾、含水溶融塩を用いて大きな分配比を得る方法^{7,8)}などの研究例がある。

Thompson ら⁶⁾による Li 等共存系での各元素の分配推算式を以下に示す。分配実験の濃度範囲は、Cm, Ce, Eu については概ね Al が 2 mol L⁻¹ まで、Li が 6 mol L⁻¹ まで、Na が 5 mol L⁻¹ までであり、Am については Al が 3 mol L⁻¹ まで、Li が 3 mol L⁻¹ まで、Na が 5 mol L⁻¹ までである。

$$D_{\text{HNO}_3} = \exp(-1.08 - 3.63 c_{\text{H, org}} + 0.823 c_{\text{Li, aq}} + 2.54 c_{\text{Al, aq}} + 0.530 c_{\text{Na, aq}}) \quad (5.8-13)$$

$$D_{\text{Cm}} = \exp(-2.56 - 5.12 c_{\text{H, org}} + 1.31 c_{\text{Li, aq}} + 3.98 c_{\text{Al, aq}} + 0.829 c_{\text{Na, aq}}) \quad (5.8-14)$$

$$D_{\text{Am}} = \exp(-1.90 - 5.93 c_{\text{H, org}} + 1.35 c_{\text{Li, aq}} + 3.86 c_{\text{Al, aq}} + 0.747 c_{\text{Na, aq}}) \quad (5.8-15)$$

$$D_{\text{Ce(III)}} = \exp(-2.29 - 4.88 c_{\text{H, org}} + 1.11 c_{\text{Li, aq}} + 3.21 c_{\text{Al, aq}} + 0.682 c_{\text{Na, aq}}) \quad (5.8-16)$$

$$D_{\text{Eu}} = \exp(-2.41 - 5.43 c_{\text{H, org}} + 1.51 c_{\text{Li, aq}} + 4.46 c_{\text{Al, aq}} + 0.923 c_{\text{Na, aq}}) \quad (5.8-17)$$

$c_{\text{H, org}}$: 有機相の硝酸濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{Li, aq}}, c_{\text{Al, aq}}, c_{\text{Na, aq}}$: 水相の Li, Al, Na 濃度 / mol L⁻¹

表5. 8-1 3価アクチノイドの分配比²⁾ (Best, G. F., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 1959, 硝酸 / 100%TBP系, 25 °C)

Am ³⁺		Cm ³⁺		Bk ³⁺		Cf ³⁺	
硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 /-						
0.550	0.073	0.45	0.0486	0.35	0.0526	0.410	0.0872
1.10	0.128	0.92	0.103	0.468	0.0755	0.890	0.187
1.71	0.182	2.4	0.198	0.914	0.165	1.94	0.329
2.35	0.213	3.89	0.280	2.04	0.317	2.93	0.392
2.70	0.227	4.96	0.249	2.81	0.343	4.17	0.488
3.90	0.257	6.2	0.254	3.94	0.410	4.79	0.510
4.70	0.262	7.3	0.231	4.6	0.449	5.82	0.489
5.50	0.220	8.42	0.253	5.18	0.449	6.47	0.520
7.65	0.192	10.1	0.407	6.25	0.465	6.90	0.544
8.90	0.223	11.9	0.812	6.29	0.473	8.07	0.595
10.1	0.261	13.7	1.97	6.97	0.485	8.20	0.84
11.8	0.475	15.2	4.51	7.67	0.507	9.56	0.950
12.7	0.642			7.71	0.517	11.1	1.51
15.3	2.23			8.85	0.562	12.5	3.07
				10.1	0.729	13.1	5.80
				10.5	0.962	13.8	6.20
				11.9	1.89	15.5	15.1
				12.7	2.38		
				13.5	4.84		
				15.1	10.0		
Es ³⁺							
硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 /-						
0.33	0.062						
0.48	0.101						
0.83	0.186						
1.4	0.275						
1.72	0.323						
2.57	0.414						
3.8	0.498						
5.16	0.508						
6.22	0.508						
7.22	0.534						
7.87	0.611						
9.09	0.835						
10.8	1.53						
11	1.60						
12.1	2.90						
12.9	4.23						
13.6	6.06						
13.8	6.48						
15.2	13.2						

表5. 8-2 (1) 3価ランタノイドの分配比^{3,4)} (Scargill, D., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 1957, Hesford, E., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 1959, 硝酸 / 100 %TBP 系, 25 °C, La, Ce, Eu : Scargill ら, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd : Hesford ら)

La ³⁺		Ce ³⁺		Pr ³⁺		Nd ³⁺	
硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 /-						
0.63	0.074	0.27	0.028	0.34	0.041	0.53	0.050
1.21	0.108	0.72	0.099	1.38	0.164	0.86	0.158
2.15	0.123	0.98	0.123	2.58	0.20	1.40	0.23
3.17	0.124	1.82	0.168	3.20	0.22	2.36	0.29
4.27	0.102	2.38	0.172	4.13	0.20	3.12	0.32
6.10	0.076	3.64	0.169	5.20	0.194	4.47	0.33
8.05	0.057	5.2	0.133	6.16	0.167	5.31	0.28
10.2	0.060	6.00	0.110	7.23	0.152	6.22	0.24
12.1	0.088	6.85	0.098	8.54	0.146	7.16	0.24
13.8	0.142	8.15	0.090	9.12	0.159	8.09	0.24
15.0	0.22	8.95	0.096	10.0	0.175	9.53	0.27
		9.88	0.108	11.3	0.23	10.6	0.33
		11.3	0.133	12.4	0.33	11.4	0.42
		12.0	0.137	13.2	0.44	12.4	0.58
		12.9	0.195	13.8	0.56	13.2	0.85
		13.9	0.28	14.7	0.75	14.3	1.25
		14.5	0.36	15.1	0.83	15.1	1.70
		15.0	0.42			15.9	2.3
Pm ³⁺		Sm ³⁺		Eu ³⁺		Gd ³⁺	
硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 /-						
0.36	0.053	0.59	0.077	0.64	0.105	0.72	0.108
0.70	0.127	1.04	0.21	1.67	0.3	1.29	0.193
1.18	0.22	2.24	0.38	2.38	0.39	2.31	0.31
2.16	0.31	3.25	0.42	3.76	0.49	2.94	0.37
2.99	0.36	4.48	0.44	5.38	0.53	3.56	0.42
4.04	0.39	5.06	0.46	6.11	0.54	4.58	0.49
5.37	0.36	5.96	0.45	6.30	0.54	5.47	0.52
6.27	0.34	7.01	0.46	7.27	0.59	6.40	0.63
7.03	0.33	7.97	0.50	7.22	0.58	7.54	0.70
7.94	0.33	9.04	0.60	8.46	0.73	8.67	0.95
9.24	0.37	10.30	0.83	8.54	0.72	9.40	1.14
10.4	0.53	11.0	1.08	8.92	0.76	10.6	1.70
10.8	0.57	11.3	1.16	9.35	0.89	11.2	2.8
12.0	1.03	12.5	2.2	10.1	1.24	12.2	4.6
13.0	1.41	13.3	2.8	10.4	1.26	13.0	7.6
14.1	2.0	13.9	4.1	11.2	1.80	13.7	11.0
14.9	2.8	14.7	5.9	11.6	2.2	14.5	18.5
15.8	4.3	15.7	10.4	12.5	3.4	15.3	25
17.9	11.4			14.6	9.7		
18.4	13.2			16.0	19.9		
				18.7	64		

表5. 8-2 (2) 3価ランタノイドの分配比⁴⁾ (Hesford, E., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 1959, 硝酸 / 100 %TBP 系, 25 °C)

Tb ³⁺		Dy ³⁺		Ho ³⁺		Er ³⁺	
硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -
1.36	0.21	0.30	0.031	0.72	0.071	0.39	0.028
2.55	0.39	0.78	0.084	1.23	0.129	0.79	0.048
4.29	0.57	1.09	0.123	3.31	0.42	1.51	0.149
4.95	0.70	2.05	0.25	4.10	0.60	2.05	0.25
5.80	0.72	2.64	0.35	5.15	0.73	3.46	0.58
5.83	0.73	3.67	0.51	7.47	1.30	4.10	0.70
7.05	0.87	4.90	0.67	8.47	1.99	4.85	0.88
7.10	0.85	5.90	0.83	9.45	3.5	4.89	0.83
8.10	1.19	6.84	0.99	11.1	9.3	5.51	1.00
9.15	1.55	7.78	1.16	12.3	19.1	6.33	1.18
9.77	2.00	9.54	2.3	13.0	24	6.57	1.31
10.6	3.0	10.5	3.7	14.0	47	7.30	1.58
12.3	8.2	11.0	5.3	15.5	117	8.81	2.9
13.0	12.7	12.1	11.1			9.67	4.8
14.1	24	13.1	20			10.1	6.1
15.3	53	14.2	38			11.0	12.2
		14.9	61			12.9	33
		15.6	93			13.5	48
		16.6	174			14.1	68
						14.7	99
						15.3	137
						15.8	186
						18.0	770
Tm ³⁺		Yb ³⁺		Lu ³⁺			
硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	分配比 / -		
0.58	0.027	0.33	0.0087	0.52	0.0133		
1.28	0.076	0.69	0.026	1.03	0.034		
2.43	0.17	1.26	0.073	1.56	0.060		
2.72	0.23	1.95	0.163	2.17	0.075		
3.70	0.39	2.92	0.42	3.23	0.198		
4.74	0.65	2.98	0.41	4.36	0.44		
7.38	2.00	3.90	0.71	4.73	0.63		
8.30	3.20	4.12	0.79	5.08	0.77		
9.22	5.40	5.13	1.20	5.38	0.96		
10.4	10.0	5.34	1.23	5.75	1.17		
11.1	16.2	5.96	1.53	6.16	1.48		
12.1	34	6.21	1.52	7.4	3.1		
12.9	54	6.95	2.1	9.0	8.6		
13.0	52	7.99	3.6	10.8	24		
14.0	97	8.10	4.0	12.8	77		
14.0	100	9.36	8.2	14.4	220		
15.4	210	10.4	15	15.2	420		
15.9	300	10.6	15	15.5	450		
		11.0	22				
		12.3	49				
		12.4	46				
		13.0	74				
		13.9	109				
		14.1	132				
		15.0	220				
		17.3	920				

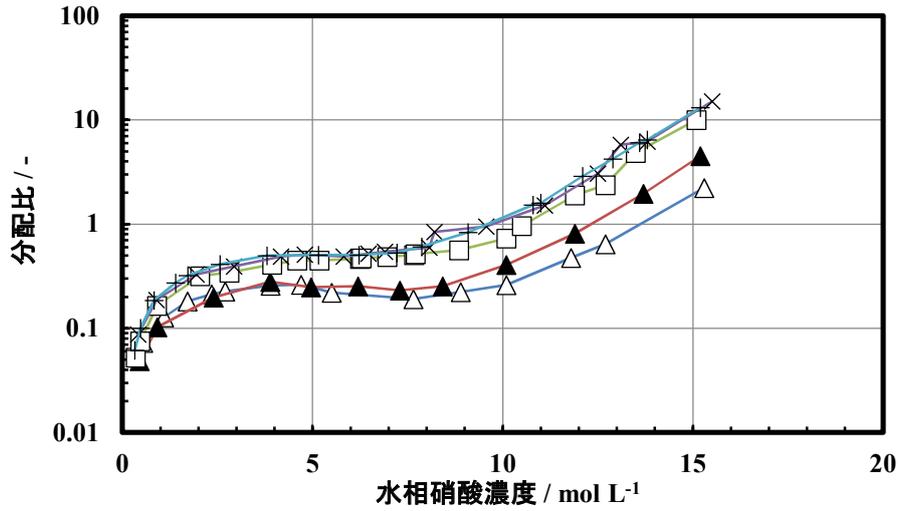


図5. 8-1 3価アクチノイドの分配比²⁾ (Best, G. F., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 1959, 硝酸 / 100 %TBP 系, 25°C, △ : Am, ▲ : Cm, □ : Bk, × : Cf, + : Es)

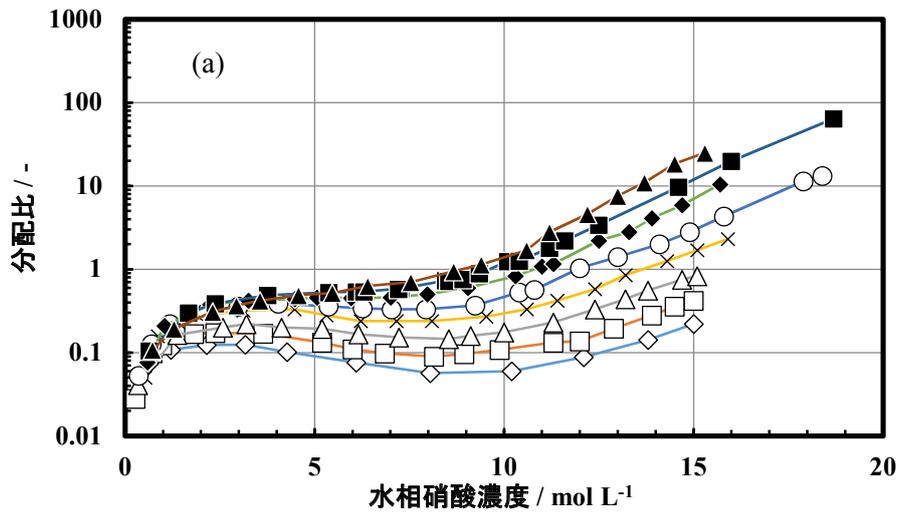


図5. 8-2 (1) 3価ランタノイドの分配比^{3,4)} (Scargill, D., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 1957, Hesford, E., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 1959 に基づく, 硝酸 / 100 %TBP 系, 25 °C, ◇ : La, □ : Ce, △ : Pr, × : Nd, ○ : Pm, ◆ : Sm, ■ : Eu, ▲ : Gd)

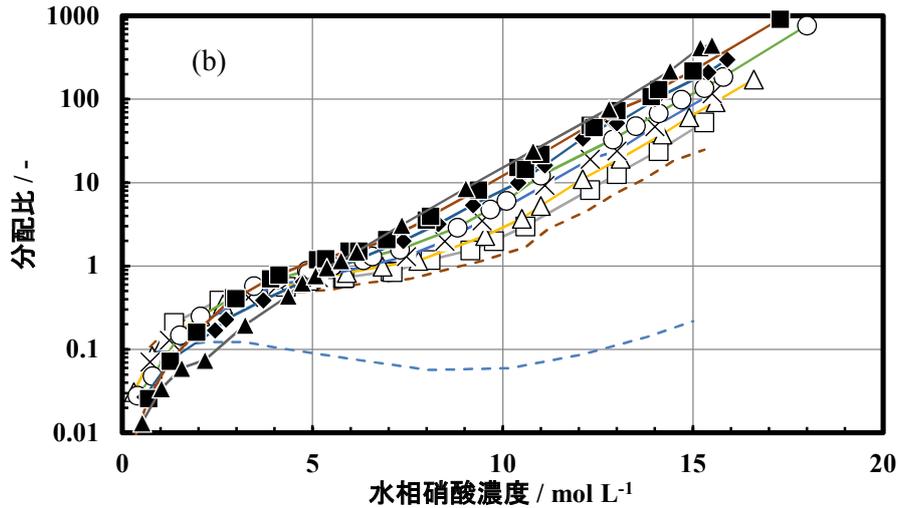


図5. 8-2 (2) 3価ランタノイドの分配比^{3,4)} (Scargill, D., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 1957, Hesford, E., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 1959 に基づく, 硝酸 / 100%TBP 系, 25°C, □ : Tb, △ : Dy, × : Ho, ○ : Er, ◆ : Tm, ■ : Yb, ▲ : Lu, 破線 : La³⁾ 及び Gd)

(5. 8節の参考文献)

- 1) Nash, K. L., Lumetta, G. J., Ed., Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment, Woodhead Publishing, 2011.
- 2) Best, G. F., Hesford, E., McKay, H. A. C., Tri-n-butyl Phosphate as an Extracting Agent for Inorganic Nitrates - VII The Trivalent Actinide Nitrates, J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 1959, pp. 136 - 140.
- 3) Scargill, D., Alcock, K., Fletcher, J. M., Hesford, E., McKay, H. A. C., Tri-n-butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates - II Yttrium and the Lower Lanthanide Nitrates, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 1957, pp. 304 - 314.
- 4) Hesford, E., Jackson, E. E., McKay, H. A. C., Tri-n-butyl Phosphate as an Extracting Agent for Inorganic Nitrates - VI Further Results for the Rare Earth Nitrates, J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 1959, pp. 279 - 289.
- 5) Svantesson, I., Hagstrom, I., Persson, G., et al., Distribution Ratios and Empirical Equations for the Extraction of Elements in Purex High Level Waste Solution, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1979, pp. 383 - 389.
- 6) Thompson, M. C., Distribution of Selected Lanthanides and Actinides between 30% TBP in n-Paraffin and Various Metal Nitrate Solutions, DP-1336, 1973.
- 7) Mitsugashira, T., Kamoshida, M., Suzuki, Y., Satoh, I., Extraction of Americium and Lanthanides with Tributylphosphate from Water-deficient Nitrate Media, J. Alloys Compounds, 213/214, 1994, pp. 347 - 350.
- 8) Mitsugashira, T., Suzuki, Y., Kamoshida, M., Extraction of Trivalent f-elements from Water Deficient Nitrate Melt, Science Report of Research Institute of Tohoku University, Series A, 40, 1994, pp. 21 - 23.

5. 9 クラッド

抽出工程では、ジルコニウム (Zr) , 鉄 (Fe) など種々の金属イオンが、TBP の劣化物と錯体を形成しうる。さらに生成した錯体が、有機相あるいは水相に完全に溶解せず、固体の沈殿物となる現象が知られている。この固体のことをクラッド (Crud) と言う。クラッドとは、一般的にはゴミなどの沈殿物、かたまりのことである。例えば不溶解残渣が抽出フィードへ混入して抽出工程に供給されたならば、字義通りのクラッドである。

また Zr と TBP 劣化物との錯体が、仮にその生成量が少なく全て溶解している場合であっても、水相と有機相が相互に分散して、安定なエマルジョンを形成する現象が知られている。この安定エマルジョンについてもクラッドと呼ばれ、有機相及び水相とも分離した第三の相となることがある。

有機相 / 水相界面が存在する全ての工程では、潜在的にクラッドが生成する可能性がある。各工程におけるクラッド生成に関して一般的な特徴をまとめて表 5. 9-1 に示す。

共除染～分配～精製の各工程では、TBP 劣化物の濃度は抽出・逆抽出操作に支障がない範囲に維持されるものと考えられるので、おそらく溶媒再生工程が TBP 劣化物によるクラッド生成が最も問題になる工程と考えられる。ただし他の工程においても Pu が溶媒へ抽出されたまま長時間停止する等、溶媒が過度に照射されて劣化物濃度が制限範囲を越えるような事象も考えられる。

表 5. 9-1 再処理各工程におけるクラッド生成に関連する一般的な特徴

工程	工程内での溶媒劣化	溶媒中の劣化物濃度	不溶解残渣の混入
共除染工程	強い γ 線による劣化 プルトニウム (Pu) からの α 線による劣化	限界内に制御	多い
分配工程	Pu の α 線による劣化	限界内に制御	共除染よりは少ない
第1溶媒再生工程	劣化は少ない	大	同
プルトニウム精製工程	Pu の α 線による劣化	限界内に制御	少ない
第2溶媒再生工程	劣化は少ない	大	同

5. 9. 1 TBP 劣化物と金属イオンとの錯体による難溶性沈殿

TBP の劣化物であるリン酸ジブチル (HDBP) , リン酸モノブチル (H_2MBP) , リン酸 (H_3PO_4) と Zr が結合して発生する難溶性の沈殿については、Miyake らりによって詳細に研究されている。Miyake らは元素分析、H-核磁気共鳴吸収スペクトル (HDBP 錯体のみ)、赤外吸収スペクトルおよび X 線回折パターンを測定している。

Zr 及び HDBP, H_2MBP から生成する各種沈殿の組成式と沈殿発生条件 (有機相又は水相濃度の最小値) について Miyake らの結果を示す (表 5. 9-2)。ただしこれらの値は、TBP 劣化物がそれぞれ単独で各相に存在する場合のものである。また、劣化物の最低濃度は、水相の Zr 初期濃度が $10^{-3} \sim 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ の範囲では Zr 初期濃度に依存しないこと、Zr は H_2MBP と最も沈殿を作りやすいことが示されている。さらに Miyake らの組成式によれば Zr-HDBP の沈殿では、HDBP は水素イオンを解離せず中性分子のままで Zr(IV) に配位し、電荷は NO_3^- , OH^- 配位子が補償している。一方 H_2MBP 錯体は、 H^+ イオンが一つ取れた $HMBP^-$ イオン 2 個と OH^- 配位子 2 個が電荷を補

償している。生成する沈殿の組成は、リン (P) /Zr のモル比に依存して変化することが報告されている。水相中の硝酸濃度が低い条件では、劣化物の最小濃度が低下する。

Miyake らにより示された Zr-HDBP 錯体沈殿の構造を図 5. 9-1 に示す。前節でも紹介したように、二つの OH-イオンが Zr の間を架橋してポリマーとなっており、Zr は 8 配位となっている。

図 5. 9-2 は、沈殿生成量と劣化物 (P) /Zr のモル比の関係¹⁾を模式的に示したものである。HDBP 系の場合、HDBP と Zr のモル比が約 2 までは沈殿生成量は HDBP /Zr のモル比に比例して増加し、モル比 2~3.5 の間で最大となる。それ以上ではモル比が大きくなるに伴い生成量が減少する。これは、過剰の HDBP が存在して沈殿が有機相に再溶解するため、モル比 10 程度になると沈殿はほぼ全て溶解する。ただし沈殿が溶解した場合であっても、次節で紹介するようにエマルジョン形成は認められる。一方、H₂MBP 系の場合には、H₂MBP /Zr モル比が 1 弱までは、モル比によらず一定量が生成し、それを越えるとモル比の増加に伴って生成量が増加し、約 4 で最大となる。HDBP 系の場合と異なり、モル比がさらに大きくなっても生成量は一定のままで減少しない。

表 5. 9-2 沈殿の組成式と沈殿生成が確認された TBP 劣化物の最小初期濃度¹⁾ (Miyake, C., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 27, 1990 に基づく, HDBP 及び H₂MBP は有機相濃度, H₃PO₄ は水相濃度, 水相 Zr 初期濃度は 10⁻³~0.1 mol L⁻¹, 劣化物濃度値はグラフから読取)

TBP 劣化物	生成する沈殿		最低濃度	
	対 Zr のモル比	組成式	硝酸水溶液 0.01 mol L ⁻¹	硝酸水溶液 2.0 mol L ⁻¹
HDBP	2	Zr (NO ₃) ₂ (HDBP) ₂ (OH) ₂	4×10 ⁻³ mol L ⁻¹ (org)	2×10 ⁻² mol L ⁻¹ (org)
	2	Zr (HMBP) ₂ (OH) ₂	3×10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	3×10 ⁻³ mol L ⁻¹
H ₂ MBP	2	Zr (HMBP) ₂ (OH) ₂ (H ₂ MBP) _{0.5}	(org)	(org)
	10	Zr (HMBP) ₂ (OH) ₂ (H ₂ MBP)	2×10 ⁻³ mol L ⁻¹	4×10 ⁻³ mol L ⁻¹
H ₃ PO ₄	—	—	(aq)	(aq)

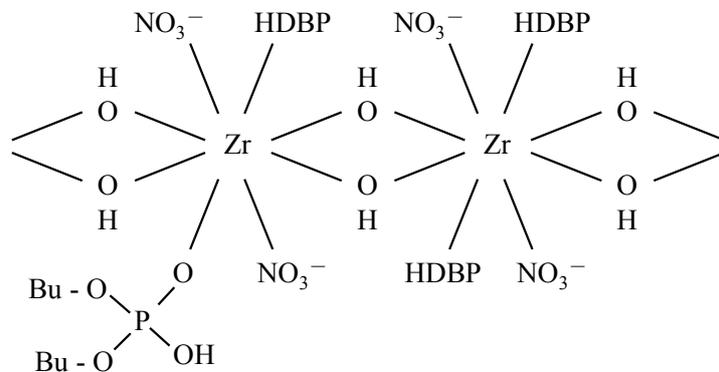


図 5. 9-1 Zr(NO₃)₂(HDBP)₂(OH)₂ 錯体の構造¹⁾ (Miyake, C., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 27, 1990)

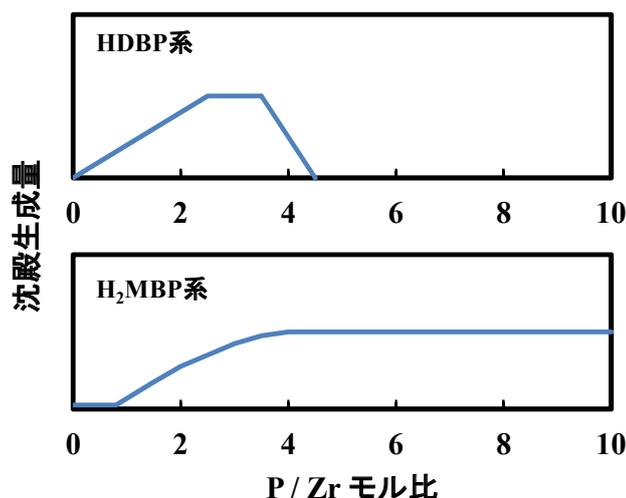


図5. 9-2 HDBP 及び H₂MBP 系での P/Zr モル比と沈殿生成量の関係模式図¹⁾ (Miyake, C., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 27, 1990)

Davis^{2,3)} は TBP 劣化物と金属との固体錯体として $\text{UO}_2(\text{DBP})_2$, UO_2MBP , $\text{Fe}(\text{DBP})_3$, $\text{Fe}_2(\text{MBP})_3$, $\text{Zr}(\text{DBP})_2(\text{NO}_3)\text{OH}$ の各々について、有機溶媒及び硝酸水溶液への溶解度を得ている。固体状の化合物を各種の液体に溶解する実験を行った。結果を表5. 9-3~4に示す。また実験結果から、錯体の平均的な溶解度を図5. 9-3のようにまとめている。温度は 24 ± 2 °C, 有機溶媒は 30 vol%TBP - Amsco 125-82 である。

Davis が検討した錯体の中で、有機溶媒に溶解しやすいのは $\text{UO}_2(\text{DBP})_2$ である。有機溶媒への溶解度は、硝酸水溶液への溶解度よりもかなり高く、その比は 250~3600 である。 UO_2MBP も、 $\text{UO}_2(\text{DBP})_2$ ほどではないものの、有機溶媒へ溶解しやすい。データのばらつきが大きく $\text{UO}_2(\text{DBP})_2$ ほど正確な値ではないが、溶解度の比は、2.5~(<)100 としている。

これに対し $\text{Fe}(\text{DBP})_3$ の各相への溶解度はきわめて小さく、有機相へ 5×10^{-4} 未満~ 4×10^{-3} gFe L⁻¹、水相へ 1×10^{-3} 未満~ 0.03 gFe L⁻¹ である。 $\text{Fe}_2(\text{MBP})_3$ については、データにばらつきはみられるが、 $\text{Fe}(\text{DBP})_3$ よりも溶解度が高く、また U 錯体と傾向が異なり、有機溶媒よりも硝酸水溶液への溶解度が高い。

Davis は、各錯体の特徴を次のようにまとめている。

- ① $\text{UO}_2(\text{DBP})_2$, UO_2MBP … 水溶液中で活発に発泡する (特に後者)²⁾。
- ② $\text{Fe}(\text{DBP})_3$ … 水溶液では攪拌を止めるとフロック状固体となって液表面に集まる。有機溶媒では沈降がみられる²⁾。
- ③ $\text{Fe}_2(\text{MBP})_3$ … 水溶液ではフロック状固体で、液表面で発泡する。有機溶媒ではゆっくりと沈降し嵩のある固体となる²⁾。
- ④ $\text{Zr}(\text{DBP})_2(\text{NO}_3)\text{OH}$ … 有機溶媒では数時間で溶液中へ分散していくのに対し、水溶液へは簡単に溶解せず、固体が溶液表面に浮いた状態になる³⁾。

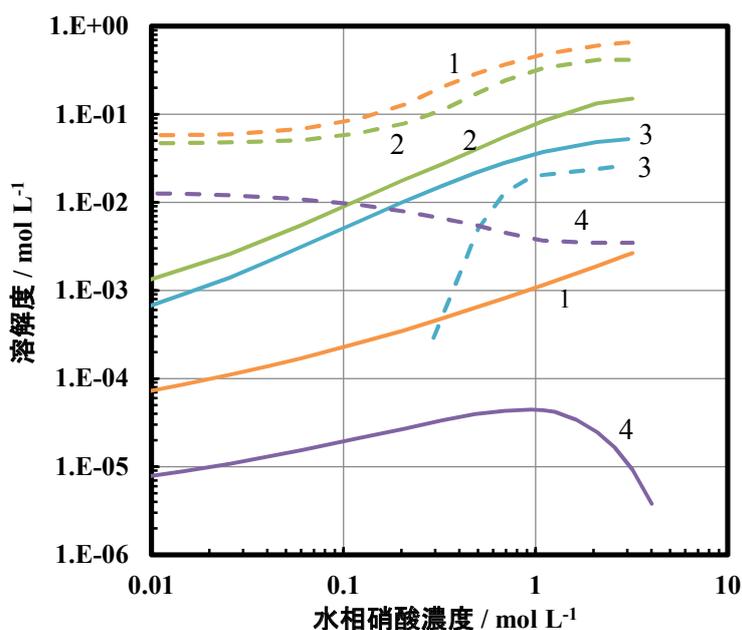


図5. 9-3 TBP 劣化物錯体の水相及び有機相への溶解度²⁾ (Davis, Jr., W., ORNL-3084, 1961, 1 : $\text{UO}_2(\text{DBP})_2$, 2 : UO_2MBP , 3 : $\text{Fe}_2(\text{MBP})_3$, 4 : $\text{Zr}(\text{DBP})_2(\text{NO}_3)(\text{OH})$, 実線 : 硝酸水溶液への溶解度, 破線 : 有機相 30 vol%TBP - Amsco への溶解度, 横軸は平衡時の水相硝酸濃度)

表5. 9-3 (1) TBP 劣化物錯体の水溶液又は有機溶媒への溶解度²⁾ (Davis, Jr., W., ORNL-3084, 1961)

(a) $\text{UO}_2(\text{DBP})_2$

水溶液			有機溶媒		
攪拌時間 / days	水溶液の硝酸濃度 (平衡時) / mol L ⁻¹	溶解度 / gU L ⁻¹	攪拌時間 / days	有機溶媒の硝酸濃度 (平衡時) / mol L ⁻¹	溶解度 / gU L ⁻¹
7	0.001	0.004	7	0.000	13.8
14	< 0.005	0.004	14	0.005	15.1
7	0.10	0.052	7	0.009	19.7
14	0.10	0.060	14	0.005	20.3
7	0.29	0.098	7	0.038	47.8
14	0.31	0.137	14	0.04	46.9
7	1.06	0.257	7	0.20	116
14	1.13	0.282	14	0.22	117
7	3.21	0.816	7	0.51	168
14	3.20	0.580	14	0.51	163

表 5. 9-3 (2) TBP 劣化物錯体の水溶液又は有機溶媒への溶解度²⁾

(b) UO₂MBP

水溶液			有機溶媒		
攪拌時間	水溶液の硝酸濃度 (平衡時)	溶解度	攪拌時間	有機溶媒の硝酸濃度 (平衡時)	溶解度
/ days	/ mol L ⁻¹	/ gU L ⁻¹	/ days	/ mol L ⁻¹	/ gU L ⁻¹
7	0.009	0.033	7	0.025	11.1
14	0.01	0.043	14	0.006	15.2
28	0.009	0.053	28	0.023	7.9
7	0.113	1.58	7	0.04	13.9
14	0.09	1.90	14	0.003	17.0
28	0.11	3.06	28	0.028	11.2
7	0.32	5.20	7	0.02	29.7
14	0.27	5.78	14	0.08	33.6
28	0.31	7.07	28	0.017	15.3
7	0.96	21.0	7	0.15	58.3
14	0.95	21.2	14	0.01	82.8
28	1.16	26.8	28	0.15	98.5
7	2.90	28.5	7	0.44	66.4
14	2.86	39.4	14	0.01	139
28	3.21	50.7	28	0.15	117

(c) Fe₂(MBP)₃

水相			有機相		
攪拌時間	硝酸濃度 (水相, 初期及び平衡時)	水相への溶解度	攪拌時間	硝酸濃度 (有機相, 初期及び平衡時)	有機相への溶解度
/ days	/ mol L ⁻¹	/ gFe L ⁻¹	/ days	/ mol L ⁻¹	/ gFe L ⁻¹
14	0.000, —	0.001	14	0.000, —	< 0.01
38	0.000, —	0.01	38	0.000, —	< 0.008
14	0.000, —	0.002	14	0.000, —	< 0.002
39	0.000, 0.010	0.002	39	0.000, 0.0033	< 0.01
14	0.10, —	0.089	14	0.006, —	0.01
38	0.10, —	0.44	38	0.006, —	0.01
14	0.10, —	0.368	14	0.006, —	< 0.002
39	0.10, 0.109	0.208	39	0.006, 0.0073	< 0.01
14	0.29, —	0.405	14	0.04, —	0.031
38	0.29, —	1.15	38	0.04, —	0.02
14	0.29, 0.32	1.67	14	0.04, 0.05	0.003
39	0.29, 0.308	0.242	39	0.04, 0.037	< 0.02
14	1.00, —	0.64	14	0.21, —	1.23
38	1.00, —	2.26	38	0.21, —	1.23
14	1.00, 1.03	3.68	14	0.21, 0.24	0.94
39	1.00, 1.03	1.45	39	0.21, 0.214	1.38
41	1.00, —	1.24	-	-	-
14	2.96, —	1.26	14	0.64, —	1.95
38	2.96, —	4.6	38	0.64, —	1.78
14	2.96, —	4.56	14	0.64, 0.66	0.95
39	2.96, 3.01	2.24	39	0.64, 0.65	1.3

表 5. 9-4 Zr(DBP)₂(NO₃)OH 錯体の水溶液又は有機溶媒への溶解度³⁾ (Davis, Jr., W., et al., ORNL-2857, 1960)

Zr(DBP)₂(NO₃)OH

水溶液			有機溶媒		
攪拌時間 / days	水溶液の 硝酸濃度 (初期) / mol L ⁻¹	溶解度 / mgZr L ⁻¹	攪拌時間 / days	有機溶媒の 硝酸濃度 (初期) / mol L ⁻¹	溶解度 / mgZr L ⁻¹
2	0.00	0.22	5	0.004	1.34
15	—	0.35	—	—	—
2	0.26	2.7	5	0.033	0.72
15	—	3.0	—	—	—
2	1.00	4.2	5	0.22	0.36
15	—	4.7	—	—	—
2	3.96	0.31	5	0.82	0.33
15	—	0.42	—	—	—

5. 9. 2 Zr - TBP 劣化物錯体による安定エマルジョンの形成

二相系でのエマルジョン形成は、Zr - TBP 劣化物錯体が有機相又は水相へ溶解し、二相界面の界面張力が低下して相分離が困難になる現象であると考えられる。なお、前節の紹介した難溶性沈殿が、界面付近に共存した場合、そのことも安定エマルジョンの形成に影響があると考えられる。

Zr と TBP 劣化物による安定エマルジョンの形成については、Sugai ら^{4,5)}、Nakamura ら⁶⁾ によって報告されている。これらの研究では、有機相として 30%TBP-ドデカンが設定され、水相としては再処理共除染工程を想定した硝酸水溶液系 (3 mol L⁻¹) 又は溶媒洗浄工程を想定した弱酸性～アルカリ性の水溶液が用いられている。

水相を硝酸水溶液とした場合の安定エマルジョン形成について、Sugai ら⁴⁾ による知見を**表 5. 9-5**に示す。二相の振盪を停止した後、HDBP 系では 1 分間静置、H₂MBP、H₃PO₄ の実験では 5 分間静置した後に残留するエマルジョンについて報告している。エマルジョン型は Zr - TBP 劣化物錯体が親油性であるか親水性であるかに依存し、親油性の場合には W/O (water in oil) 型、親水性の場合には (oil in water) O/W 型のエマルジョンが形成されていると考えられる。

表 5. 9-5 水相が硝酸水溶液の場合の安定エマルジョン形成⁴⁾ (Sugai, H., et al., Proc. RECOD '91, 1991 に基づく、硝酸水溶液 / 30 vol%TBP - ドデカン系、水相 Zr 濃度 : 1 g L⁻¹)

劣化物	U 共存の 影響	安定エマルジョン形成が認められる、 最小の劣化物 / Zr モル比		エマルジョン型	錯体の性質
HDBP	なし	約 1		W/O	親油性
H ₂ MBP	あり	U が非共存 約 0.4	U が共存 約 0.04	W/O	親油性
H ₃ PO ₄	なし	約 0.06		O/W	親水性

劣化物 / Zr モル比は、グラフからの読取

Zr-HDBP 錯体の場合、安定エマルジョン層の厚みは HDBP/Zr モル比とともに大きくなり、約 4 で最大となる。Miyake らの知見 (図 5. 9-2) によれば、モル比が約 4 の場合には、Zr-HDBP 錯体はその大部分が有機相に溶解しており、沈殿の量は少ないと考えられる。約 20 以上の高いモル比では、安定なエマルジョン層の厚さがほぼ 0 となる。この条件下では、沈殿も生成していないと考えられる。

次に Zr - H₂MBP 錯体の場合も、H₂MBP / Zr モル比の上昇とともにエマルジョン層が厚みを増し、モル比約 2 で最大となる。モル比約 2 の条件下では、沈殿は生成しているがその量は最大量ではないと考えられる。モル比約 4 では、エマルジョンの厚さはほぼ 0 となる。この時、沈殿は最大量が生成していると考えられる。

Zr - H₃PO₄ 錯体の場合には、H₃PO₄ / Zr モル比 0.063~0.85 の範囲で、安定エマルジョンの形成が観測された。その厚さはモル比 0.063 付近から急速に増加し、それ以降は増加傾向にあるが変化は小さい。さらにモル比約 2.5 では形成されない。

各々の TBP 劣化物について、安定エマルジョンが形成される最低濃度と、Zimmer らの結果⁷⁾に基づく PUREX プロセス内での典型的な濃度を、それぞれ、表 5. 9-6 に示す。この表から、PUREX プロセス内におけるエマルジョン生成の主な誘因は、最小濃度が典型濃度に最も近い H₃PO₄ との錯形成であり、加えて U 共存系では H₂MBP との沈殿生成であると考えられる。

次に、水相を弱酸性~アルカリ性水溶液とした場合^{5,6)}について、表 5. 9-7 に示す。

表 5. 9-6 安定エマルジョンを形成するための TBP 劣化物の最小濃度と再処理抽出工程内の典型濃度の比較^{4,7)} (Sugai, H., et al., Proc. RECOD '91, 1991, Zimmer, E., et al., Nucl. Technol., 75, 1986, 硝酸水溶液 / 30 vol%TBP - n-ドデカン系, 水相 Zr 濃度 : 1 g L⁻¹)

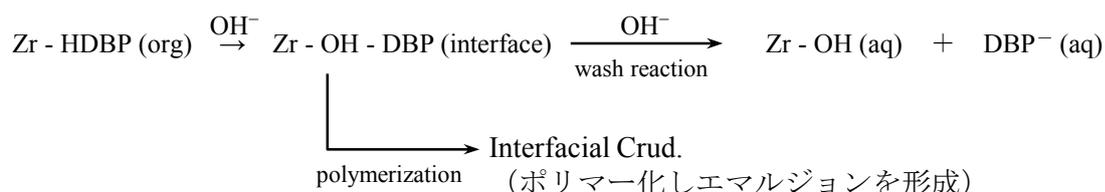
TBP 劣化物		安定エマルジョンを形成する最小濃度	抽出工程内での有機相又は水相中の典型濃度
HDBP	(有機相中)	約 2,000 mg L ⁻¹ (0.01 mol L ⁻¹)	250 ppm ⁷⁾
H ₂ MBP	(有機相中) U 共存	75 mg L ⁻¹	25 ppm ⁷⁾
	U 非共存	750 mg L ⁻¹	
H ₃ PO ₄	(水相中)	70 mg L ⁻¹ (7 × 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹)	50 ppm ⁷⁾

表 5.9-7 安定エマルジョン形成・弱酸性～アルカリ性水溶液^{5,6)} (Sugai, H., et al., Proc. RECOD '94, 1994, Nakamura, T., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 28, 1991 に基づく)

劣化物	溶媒洗浄剤	劣化物, Zr 濃度 / mg L ⁻¹	P / Zr の モル比 / -	エマルジョンが 形成される pH 領域	エマルジョン型
HDBP ⁵⁾	— a	100, 120	0.36	< 5 (4.0 で最大)	pH 4.1 : O/W pH 3.1 : W/O
		1000, 120	3.6	4.5~6.5 (5.5 で最大)	W/O
HDBP ⁶⁾	炭酸ヒドラジン	864, 119 ^{b)}	3.3	5~7 (6 で最大)	記載なし
	ホウ酸ナトリウム	864, 119 ^{b)}	3.3	6~8 (7 で最大)	記載なし
H ₂ MBP ⁵⁾	— a	100, 120	0.49	< 8	W/O
		1000, 120	4.9	5~8	O/W

a : 洗浄剤の情報がないが、HDBP の場合でのエマルジョン形成の pH から炭酸系と推察される, b : 有機相中の濃度。

HDBP を含む系について炭酸系溶媒洗浄剤の場合^{5,6)}、pH 5~6 でエマルジョン相の厚さが最大となるのに対し、ホウ酸系洗浄剤の場合⁶⁾は、pH 7 で最大となる。エマルジョン形成の機構としては、OH⁻ 基により架橋した Zr - HDBP ポリマー形成⁶⁾ が考えられる。低 pH では HDBP 錯体の親油性が高いため洗浄効率が低く、有機相に溶解したままとなるため、エマルジョンが形成されない。pH の増加に伴い、OH⁻ が配位して錯体の親水性が上がり、また OH⁻ によって架橋されてポリマー化し界面に存在するようになるため、エマルジョンが形成される。さらに pH が高くなると錯体は解離して水相に溶解するため、エマルジョンが形成されない。



Sugai ら^{8,9)}は、安定エマルジョンの除去に関して、硝酸 (3 mol L⁻¹) , U (0 or 224.5 g L⁻¹) , Zr (1.0 g L⁻¹) , H₂MBP (1 g L⁻¹) , リン酸 (1 g L⁻¹) を含む系の実験を行っている。二相系とし、有機相は 30 vol%TBP-ドデカンである。安定エマルジョンに水酸化ナトリウム (NaOH) , 炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) あるいはシュウ酸 (H₂C₂O₄) を添加し、ある程度以上になるとエマルジョン中の液滴系が大きくなり、やがてエマルジョン体積が減少することが観察された。リン酸 - NaOH 系及び H₂MBP - NaOH 系⁸⁾では、それぞれ Na / NO₃ モル比約 0.7 及び 1 程度で減少したが完全な除去には到らなかった。一方リン酸 - Na₂CO₃ 系及び H₂MBP - Na₂CO₃ 系⁸⁾では、それぞれ Na / NO₃ 比が 1.1 及び約 2 でエマルジョンは完全に除去された。これら 4 つの系ではいずれも同時にウラン沈殿が観察された。

一方シュウ酸系の場合⁹⁾では、シュウ酸 / Zr モル比 4 程度の場合にエマルジョンが除去され、10 程度になると再び発生することを報告している。この場合、ウラン沈殿は観察されていないことからシュウ酸が有望であると考えられる。

5. 9. 3 不溶解残渣の共除染工程への混入

共除染工程への不溶解残渣の混入が抽出操作に与える影響に関して、権田ら¹⁰⁾による報告がある。実液を用いた試験であり貴重な報告である。東海再処理施設の共除染工程への供給液を採取し、付設された OTL 試験施設 (Operation Testing Laboratory) において小型ミキサセトラを用いた試験に供した。再処理施設での採取液は、燃料溶解液を 3 μm パルスフィルタで濾過したもので、フィルタを通過した微細な懸濁物が含まれる。PWR 照射燃料 (燃焼度 28 GWd t^{-1} , 1,000 日冷却) を溶解した液を用いた。小型ミキサセトラ試験で観察されたエマルジョンの特徴を以下に列記する。

- ① 黒褐色 (blownish-black) のスポンジ状物質で、粘性があり、水相はほとんど含まれない。セトラ部の界面で観察される。O/W 型と考えられる。
- ② 実液とエマルジョンをそれぞれ採取し放射能分析を行った結果、Ru-106 がエマルジョンに多く集まる性質があり Cs-137, Ce-144 とは明らかに異なる傾向にある。不溶解残渣に含まれる微粒子状の非抽出性 Ru がエマルジョン発生要因の一つとみられ、不溶解残渣の主成分である Mo, Tc, Rh, Pd も併せてエマルジョンに含まれると推察される。権田らはミキサセトラ試験の結果から、フィード中の Ru のうち非抽出性のものが 76%, イオン状で抽出性のものが 24% と推定している。
- ③ エマルジョンは有機溶媒より電気抵抗が小さく水相と有機相の間にあるため、電気抵抗測定によるミキサセトラ界面の位置検出を妨害しうる。
- ④ 実液フィードを開始するとすぐに段から水相の移動方向に向かってエマルジョン発生段が拡大していく。ある段で一旦発生するとエマルジョン自体は他の段へ移動せず同じ段に滞留する。水相の供給を止め、有機相によるフラッシングを行うことで、ミキサセトラから追出すことができる。

Gonda らは Pd コロイド溶液を用いたミキサセトラ試験を行い、実液試験と同様にエマルジョンが発生することを確認した。またエマルジョン発生前後の Pd 粒径分布の変化を別に調べており、0.1 μm 未満の微粒子がエマルジョンに取り込まれやすいことが分かった。これは前記の 3 μm フィルタでは除去できない粒径であり、沈殿操作や遠心分離によって十分に清澄された液でない限り、ミキサセトラ内のエマルジョン形成は避けられない。なお、実液を 5 ヶ月保管した後ミキサセトラへ供給した場合にはエマルジョンが形成されなかったが、これは、微粒子の凝集が進んでエマルジョンが形成されないような大粒子となったためと考察している。

(5. 9節の参考文献)

- 1) Miyake, C., Hirose, M., Yoshimura, T., Ikeda, M., Imoto, S., Sano, M., "The Third Phase" of Extraction Processes in Fuel Reprocessing, (I) Formation Conditions, Compositions and Structures of Precipitates in Zr-Degradation Products of TBP Systems, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 27, 1990, pp. 157 - 166.
- 2) Davis, Jr., W., Solubilities of Uranyl and Iron (III) Dibutyl and Monobutyl Phosphates in TBP Solvent Extraction Solutions, ORNL-3084, 1961, 17 p.
- 3) Davis, Jr., W., Carmichael, H. H., Solubility of Zirconium Dibutyl Phosphate in Solvent Extraction Solutions, ORNL-2857, 1960, 13 p.
- 4) Sugai, H., Idegami, A., Tanaka, C., Miyachi, S., Yasu, S., Akiyama, T., Study on the Crud Formation in Purex Process, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '91), Sendai, 1991, pp. 786 - 789.
- 5) Sugai, H., Shimauchi, H., Toyabe, K., Crud in Solvent Extraction Process for Nuclear Fuel Reprocessing, Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '94), Vol. III, London, 1994.
- 6) Nakamura, T., Fukasawa, T., Sasahira, A., Ozawa, M., Tamura, N., Kawata, T., Formation Mechanism of Interfacial Crud in Solvent Cleanup Process for Fuel Reprocessing, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 28, 1991, pp. 255 - 257.
- 7) Zimmer, E., Borchardt, J., Crud Formation in the Purex and Thorex Process, *Nucl. Technol.*, 75, 1986, pp. 332 - 337.
- 8) Sugai, H., Munakata, K., Destruction of Emulsions Stabilized by Precipitates of Zirconium and Tributyl Phosphate Degradation Products, *Nucl. Technol.*, 99, 1992, pp. 235 - 241.
- 9) Sugai, H., Alternative Destruction Method for Emulsions Stabilized by Precipitates of Zr and TBP Degradation Products, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 29, 1991, pp. 92 - 94.
- 10) Gonda, K., Oka, K., Nemoto, T., Characteristics and Behavior of Emulsion at Nuclear Fuel Reprocessing, *Nucl. Technol.*, 57, 1982, pp. 192 - 202.

5. 10 第3相

金属イオンや鉍酸の溶媒抽出において、有機相に2成分以上の系すなわち抽出剤と希釈剤を用いた場合に、有機相中の金属イオンあるいは鉍酸の濃度が限界値より大きくなると、固体物質の飽和・析出と同様の現象により、有機錯体と希釈剤がそれぞれの相に分離する場合がある。この相分離を起こした有機錯体相のことを「第3相」と定義する。既往文献で、前節で述べたクラッドやエマルジョンのことを3つめの相という意味で第3相と呼んでいる場合もあり得るが、ここでは上に定義したものについて、第3相という名称を用いる。第3相は水相にも溶解せず、単独で相を形成する。この相はTBPと金属イオンまたは硝酸の錯体を主成分とし、さらに希釈剤を含む溶液となる。

第3相が生成する理由は、TBP錯体の極性が希釈剤のそれに比べてある程度高いために、ほぼ無極性の希釈剤とはある組成の範囲でしか相互溶解しないためである、と説明できる。ただしTBP錯体を単離し希釈剤への溶解度を測定するような厳密な実験の報告は見られない。これは、実際の系では、フリーTBPが共存して錯体と希釈剤の物性の差を若干補償するため実験をする意味が薄いことや、また主な対象がプルトニウム(Pu)であるため、単離操作の間に錯体中のTBPが放射線により劣化することも理由としてあるかもしれない。この節では、現象を抽象化して、若干のTBPを含む希釈剤主体の有機相を「希釈剤相」と呼び、これに対するU, PuのTBP錯体の溶解度、を第3相生成の指標と整理して述べる。再処理プロセスにおいて取り扱われる様々な金属イオンのうち、第3相を生成し得る最も代表的なものはPu(IV), U(IV)であり、これらによる第3相を中心として述べる。

(1) プルトニウム(IV)錯体に係る第3相

Kolarik¹⁾はPu(IV) - 硝酸水溶液 - 30 vol%TBP - ドデカン系, 25~40 °C, 水相硝酸濃度 0.3~7.5 mol L⁻¹の条件でのPu錯体の希釈剤相への溶解度を報告している。水相の硝酸濃度約 1.5~2 mol L⁻¹付近で、Pu錯体の溶解度は極小となる。25 °Cの場合、極小値は約 0.16 mol L⁻¹ (有機相Pu濃度), 40 °Cの場合には約 0.35 mol L⁻¹である。硝酸 2 mol L⁻¹以上では、温度に関わらず溶解度は単調に増加する傾向にある。Kolarikは併せてTh(IV), U(IV)系についても溶解度の変化傾向を示している。Kolarikの実験データ(25, 30, 40 °C)を多項式近似すると次式が得られる。グラフプロットを図5. 10-1に示す。

$$S_{\text{Pu},25} = 8.98 \times 10^{-5} c_{\text{H}}^4 - 0.00321 c_{\text{H}}^3 + 0.0307 c_{\text{H}}^2 - 0.0794 c_{\text{H}} + 0.220$$

(25 °C, 水相硝酸濃度 0.6~7.5 mol L⁻¹) (5. 10-1)

$$S_{\text{Pu},31} = 9.01 \times 10^{-4} c_{\text{H}}^4 - 0.0171 c_{\text{H}}^3 + 0.109 c_{\text{H}}^2 - 0.238 c_{\text{H}} + 0.355$$

(31 °C, 同 0.6~6.9 mol L⁻¹) (5. 10-2)

$$S_{\text{Pu},40} = -0.00485 c_{\text{H}}^2 + 0.0678 c_{\text{H}} + 0.219$$

(40 °C, 同 2.3~4.4 mol L⁻¹) (5. 10-3)

$S_{\text{Pu},25}, S_{\text{Pu},31}, S_{\text{Pu},40}$: Pu-TBP錯体の希釈剤相への溶解度 / mol L⁻¹,
 c_{H} : 水相硝酸濃度 / mol L⁻¹

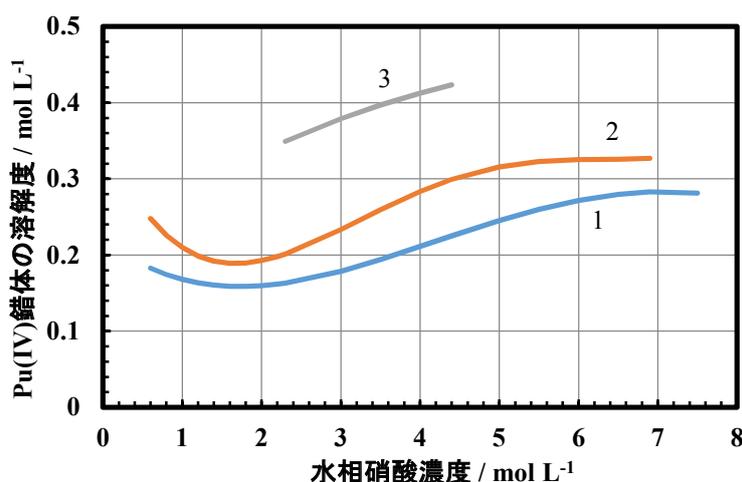


図5. 10-1 Pu(IV)-TBP 錯体の希釈剤相への溶解度¹⁾ (Kolarik, Z., Proc. ISEC 77, 1979 に基づく近似式, 1 : 25 °C, 2 : 31 °C, 3 : 40 °C)

Wilson ら²⁾は、Kolarik と同様の硝酸 Pu(IV) - 30 vol% TBP - ドデカン系で、より広い範囲の水相硝酸濃度 (0.5~15 mol L⁻¹) での実験を行い、第3相生成境界の有機相 U(IV), Pu(IV)濃度 (有機相への溶解度) を報告している。水相硝酸 7 mol L⁻¹ 以下での傾向は、2 mol L⁻¹ 付近に境界線の極小がある等、Kolarik が得た溶解度と同様の傾向にある。水相硝酸 7~8 mol L⁻¹ あたりで境界の有機相 Pu 濃度は最大となり、さらに 10 mol L⁻¹ 以上では境界濃度は大きく低下する。20 °C の場合、最終的に水相硝酸濃度が 13.5 mol L⁻¹ を超えると境界 Pu 濃度は 0 mol L⁻¹ となり、すなわち Pu の有無にかかわらず硝酸のみによる第3相を生成する。20 °C での境界濃度の近似式は次式となる。

$$S_{\text{Pu}} = 1.66 \times 10^{-6} c_{\text{H}}^6 - 5.59 \times 10^{-5} c_{\text{H}}^5 + 6.53 \times 10^{-4} c_{\text{H}}^4 - 0.00345 c_{\text{H}}^3 + 0.00840 c_{\text{H}}^2 + 0.0163 c_{\text{H}} + 0.0902 \quad (20 \text{ }^\circ\text{C}, \text{水相硝酸濃度 } 1.3 \sim 13.4 \text{ mol L}^{-1}) \quad (5.10-4)$$

S_{Pu} : Pu-TBP 錯体の希釈剤相への溶解度 / mol L⁻¹, c_{H} : 水相硝酸濃度 / mol L⁻¹

Pu - TBP 錯体の希釈剤相への溶解度についてまとめると、概ね次のようになる。この硝酸濃度との関係について十分な説明はまだ与えられていない。

- ① 水相の硝酸濃度 2 mol L⁻¹ 程度以下では、硝酸濃度の増加に伴って Pu 錯体の希釈剤相への溶解度は小さくなる。硝酸 2 mol L⁻¹ 前後で溶解度は極小となり、第3相が生成しやすい条件となる。
- ② 硝酸濃度が 2 mol L⁻¹ を超えると、硝酸濃度の増加に伴い Pu 錯体の希釈剤相への溶解度は大きくなり約 6~8 mol L⁻¹ で最大値 (極大) となる。
- ③ 硝酸濃度が 6~8 mol L⁻¹ を超えると、再び硝酸濃度の増加に伴い Pu 錯体の希釈剤相溶解度は低くなる。
- ④ 溶液温度の上昇に伴って Pu 錯体の希釈剤相に対する溶解度は大きくなる傾向にある。

Mason ら⁴⁾も Kolarik, Wilson らと同様に、水相硝酸 2 mol L^{-1} 付近で Pu 錯体の有機相への溶解度が極小となることを報告している。また、第3相中の各成分濃度を測定している。20 vol% TBP - OK (odorless kerosene) 系、 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ での第3相中の各成分濃度を図5. 10-2に示す。

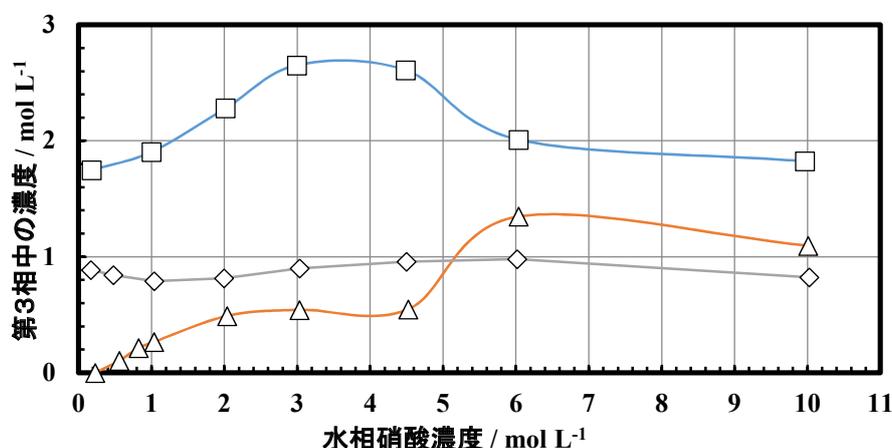


図5. 10-2 第3相中の Pu(IV), 硝酸及び TBP 濃度⁴⁾ (Mason et al., Proc. Extraction '87, 1987, Copyright The Institution of Chemical Engineers, 硝酸水溶液 / 20 vol% TBP-OK 系, $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, □ : 第3相の TBP 濃度, △ : 同 硝酸濃度, ◇ : 同 Pu 濃度)

Mason らによる考察⁴⁾を参考として、第3相中の各成分濃度の変動に関して定性的には次のような仕組みが考えられる。

水相硝酸濃度が $0 \sim 0.5 \text{ mol L}^{-1}$ と低い条件、すなわち有機相へ抽出される硝酸の量をほぼ無視できる場合、有機相の成分は希釈剤、フリーTBP, $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{ TBP}$ 錯体の3つである。 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{ TBP}$ 錯体の濃度がある限界値を越えることによって、飽和、析出に似た現象によって有機相が2つに分離して第3相が生成する。図5. 10-2によれば、第3相中の TBP と Pu のモル濃度比は、約2であることから、第3相中にフリーTBP はほとんど含まれず、 $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{ TBP}$ 錯体が希釈剤と混合し相を形成していると考えられる。一方、相分離した希釈剤相にはフリーTBP が含まれる。水相硝酸濃度がより増加した場合、有機相への硝酸抽出量が増加し、有機相成分としてさらに硝酸-TBP 錯体に加わり、Pu と硝酸について TBP との錯形成の競争反応を考える必要がある。

水相の硝酸濃度が 2 mol L^{-1} までは競争反応は硝酸が優位であり、水相硝酸濃度の増加に伴って Pu は水相へ追い出され第3相中の Pu の濃度は低下する。このとき第3相中の硝酸が増加すると共に、第3相の TBP の濃度が同じ程度増加する(図5. 10-2)。硝酸と TBP の1:1錯体が第3相中で増加すると考えられる。

水相の硝酸濃度が 2 mol L^{-1} を越えると、硝酸根濃度が増加する効果によって Pu の抽出が促進され、第3相中の $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2 \text{ TBP}$ 錯体濃度がいくらか増加する。このとき第3相中の硝酸濃度はほぼ一定の値を保つ。第3相中の TBP 濃度はさらに増加を続け、硝酸濃度 3 mol L^{-1} では TBP は全て第3相に含まれ Pu および硝酸と錯体を形成し、希釈剤相中のフリーTBP 濃度がわずかとなる。硝酸濃度が $4 \sim 5 \text{ mol L}^{-1}$ になると、硝酸と TBP の2:1錯体が増加して、再び第3相中の硝酸濃度は増加する。このとき第3相中で硝酸と結合している TBP は希釈剤側へ移動し、希釈剤相

フリーTBP濃度が上昇する。

飽和炭化水素系の希釈剤であっても、その種類によりPu錯体の希釈剤相への溶解度はかなり異なる。Wilsonら²⁾は、希釈剤の選択が第3相生成に及ぼす影響について実験結果を報告している。第3相生成の傾向は、TPH（又はハイフラン-120、様々なドデカン異性体の混合物）＜無臭ケロシン＜ドデカンの順に高まることを述べている。

またSrinivasanら³⁾は、硝酸-TBP-ドデカン系の場合、アルコールや芳香族炭化水素（キシレン等）の添加によってPuの溶解度が高くなることを報告している。水相硝酸濃度1～5 mol L⁻¹、有機相30 vol% TBP-nDD-2.5%オクタノールの例（30℃）では、Pu溶解度は20%程度高まる。

(2) ウラン(IV)錯体に係る第3相

U(IV)錯体もPuと同様に硝酸濃度、温度条件に依存して第3相を形成しうる。Kolarik¹⁾、Wilsonら²⁾の報告によれば、Pu(IV)と同様に水相硝酸濃度約2～3 mol L⁻¹の付近で希釈剤相へのU(IV)錯体の溶解度に極小値が現れる。ただしPu(IV)ほど顕著ではない。温度依存性に関してはPu(IV)錯体と同様、高温条件で溶解度が上昇する。Wilsonらによる実験データ（硝酸U(IV)-30 vol%TBP-ドデカン系）を多項式近似すると次式となる。グラフプロットを図5. 10-3に示す。

$$S_{U,20} = 2.82 \times 10^{-4} c_H^4 - 0.00599 c_H^3 + 0.0456 c_H^2 - 0.143 c_H + 0.224$$

(20℃, 水相硝酸濃度 0.9～6.9 mol L⁻¹) (5. 10-5)

$$S_{U,40} = 1.47 \times 10^{-4} c_H^4 - 0.00378 c_H^3 + 0.0337 c_H^2 - 0.114 c_H + 0.260$$

(40℃, 水相硝酸濃度 1.2～7.5 mol L⁻¹) (5. 10-6)

$S_{U,20}, S_{U,40}$: U(IV)-TBP 錯体の希釈剤相への溶解度 / mol L⁻¹,
 c_H : 水相硝酸濃度 / mol L⁻¹

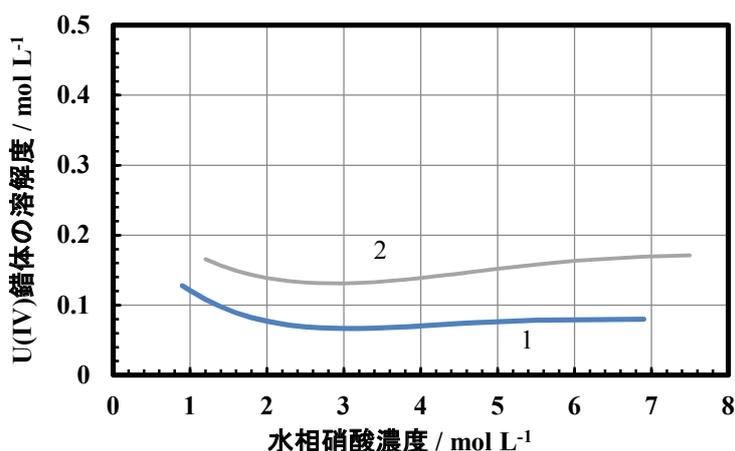


図5. 10-3 U(IV)-TBP 錯体の希釈剤相への溶解度²⁾ (Wilson, P. D., et al., Proc. ISEC '86, 1986 に基づく近似式, 1 : 20℃, 2 : 40℃)

阿見ら⁵⁾は、硝酸 - U(IV) - TBP - ドデカン系の場合について実験を行い、第3相の体積並びに第3相及び希釈剤相中の各々の成分濃度を平衡時水相硝酸濃度の関数として報告している。第3相の体積推算式を以下に示す。ここで2相混合前(初期)の水相はU(IV)を含む硝酸水溶液で、有機相は30 vol% TBP - ドデカン溶液である。体積は共に10 mLである。各成分の濃度条件を変化させて両相を混合し第3相を生成させたところ、水相体積は9.4~9.8 mL、希釈剤相(軽有機相)は7.2~9.2 mL、第3相は1.3~3.6 mLとなった。軽有機相と第3相の合計体積は10.3~10.5 mLの狭い範囲であり、水相体積、全有機相体積の変化は共に小さいといえる。

$$V_{\text{third}} = 2.581 - 0.514c_{\text{H}^+, \text{aq}} + 0.0382\gamma_{\text{U}, \text{aq}} - 7.32 \times 10^{-4}c_{\text{H}^+, \text{aq}}\gamma_{\text{U}, \text{aq}} + 0.0877c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2 - 3.524 \times 10^{-4}\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 + 2.758 \times 10^{-5}c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 \quad (5.10-7)$$

V_{third} : U(IV) 第3相の体積 / mL, $c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 水相の平衡時硝酸濃度 / mol L⁻¹,
 $\gamma_{\text{U}, \text{aq}}$: 水相の平衡時 U 濃度 / gU L⁻¹

阿見らの実験結果によると、U(IV) 第3相生成時の第3相中の TBP 濃度は50~80 vol% に高まり、希釈剤相の TBP 濃度は7~20 vol%に低下した。第3相及び希釈剤相の硝酸, U(IV), TBP 濃度の推算式を示す。

$$c_{\text{H}^+, \text{third}} = -2.2797 + 1.32071c_{\text{H}^+, \text{aq}} + 0.129682\gamma_{\text{U}, \text{aq}} - 0.04844c_{\text{H}^+, \text{aq}}\gamma_{\text{U}, \text{aq}} - 0.08529c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2 - 5.4889 \times 10^{-4}\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 + 8.4864 \times 10^{-5}c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 \quad (5.10-8)$$

$$\gamma_{\text{U}, \text{third}} = 207.61 - 84.59c_{\text{H}^+, \text{aq}} - 4.285\gamma_{\text{U}, \text{aq}} + 3.0515c_{\text{H}^+, \text{aq}}\gamma_{\text{U}, \text{aq}} + 7.87c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2 + 0.01355\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 - 0.005353c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 \quad (5.10-9)$$

$$\phi_{\text{TBP}, \text{third}} = 77.20 - 14.57c_{\text{H}^+, \text{aq}} - 0.2685\gamma_{\text{U}, \text{aq}} + 0.3725c_{\text{H}^+, \text{aq}}\gamma_{\text{U}, \text{aq}} + 1.67c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2 - 4.05 \times 10^{-4}\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 - 6.17 \times 10^{-4}c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 \quad (5.10-10)$$

$c_{\text{H}^+, \text{third}}$: U(IV) 第3相中の硝酸濃度 / mol L⁻¹, $\gamma_{\text{U}, \text{third}}$: 同 ウラン濃度 / gU L⁻¹,
 $\phi_{\text{TBP}, \text{third}}$: 同 TBP 濃度 / vol%

$$c_{\text{H}^+, \text{dil}} = 0.4306 + 0.03637c_{\text{H}^+, \text{aq}} - 0.002502\gamma_{\text{U}, \text{aq}} - 0.003575c_{\text{H}^+, \text{aq}}\gamma_{\text{U}, \text{aq}} + 0.004061c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2 + 9.537 \times 10^{-6}\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 + 6.623 \times 10^{-6}c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 \quad (5.10-11)$$

$$\gamma_{\text{U}, \text{dil}} = 13.72 - 0.277c_{\text{H}^+, \text{aq}} - 0.3052\gamma_{\text{U}, \text{aq}} + 0.1277c_{\text{H}^+, \text{aq}}\gamma_{\text{U}, \text{aq}} - 0.219c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2 + 8.28 \times 10^{-4}\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 - 2.287 \times 10^{-4}c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2\gamma_{\text{U}, \text{aq}}^2 \quad (5.10-12)$$

$$\phi_{\text{TBP, dil}} = 16.07 + 4.04c_{\text{H}^+, \text{aq}} + 0.342\gamma_{\text{U, aq}} - 0.3235c_{\text{H}^+, \text{aq}}\gamma_{\text{U, aq}} - 0.327c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2 - 0.001214\gamma_{\text{U, aq}}^2 + 6.124 \times 10^{-4}c_{\text{H}^+, \text{aq}}^2\gamma_{\text{U, aq}}^2 \quad (5.10-13)$$

$c_{\text{H}^+, \text{dil}}$: 希釈剤相中の硝酸濃度 / mol L⁻¹, $\gamma_{\text{U, dil}}$: 同 ウラン濃度 / gU L⁻¹,
 $\phi_{\text{TBP, dil}}$: 同 TBP 濃度 / vol%

(3) 第3相生成の抑制と対策

第3相生成を抑制するためには、溶液の条件すなわち有機相 Pu 濃度、硝酸濃度、温度の条件を限定してプロセスを運転することが必要である。生成時の対策としては、溶媒流量を増やすことと、水相の硝酸濃度を下げることが考えられる。溶媒流量を増やすことで直接的に、また水相硝酸濃度を下げることによって Pu、硝酸の分配比を低下させることで間接的に、Pu、硝酸の有機相濃度を下げることができる。ただし、水相硝酸濃度を下げ場合には、6章で紹介する Pu ポリマーの生成が懸念されるため、その条件をも避ける必要がある。温度制御は、装置構造にも依存するため必ずしも効果的ではないように思われる。

(5.10節の参考文献)

- 1) Kolarik, Z., The Formation of a Third Phase in the Extraction of Pu(IV), U(IV) and Th(IV) Nitrates with Tributyl Phosphate in Alkane Diluents, Proc. Int. Sol. Ext. Conf. (ISEC 77), Toronto, 1977, CIM Special Volume 21, 1979, pp.178 - 182.
- 2) Wilson, P. D., Smith, J. K., Boundaries of Third-phase Formation by Uranium (IV) and Plutonium (IV) in TBP / Diluent Systems., Proc. ISEC '86 Int. Solv. Ext. Conf. Preprints, Munchen, 1986, pp. I-201 - I-208.
- 3) Srinivasan, T. G., Ahmed, M. K., Dhamodaran, R., Vasudeva Rao, P. R., Mathews, C. K., Third Phase Formation in Diluent-modified Pu(IV) - HNO₃ - 30%TBP Systems, Proc. Radiochemistry and Radiation Chemistry Sympo. Preprints, Tirupati, 1986, pp. 394 - 396.
- 4) Mason, C., Thompson, R., Tolchard, A. C., Third Phase Formation in the Extraction of Plutonium IV and Uranium VI Nitrates with Tri-n-Butyl Phosphate (TBP) in Odorless Kerosene (OK) at Different Diluent Ratios, Temperature and Acidities, Proc. of Extraction '87 : The Recovery of High Value Materials, Dounreay, 1987, pp. 75 - 85.
- 5) 阿見則男, 鈴木伸一, 阿部仁, 館盛勝一, ウラン(IV)-TBP-n-ドデカン系の第三相生成特性と数値計算モデル, JAERI-M 93-014, 1993, 40 p.

5. 1 1 NUCEF における使用済燃料を用いた抽出分離試験

日本原子力研究所（現 原子力機構）燃料サイクル安全工学研究施設 NUCEF（Nuclear Fuel Cycle Safety Engineering Research Facility）の α γ セルでは、平成 10 年度から 17 年度にかけて計 12 回の使用済燃料の溶解液を用いた抽出分離試験を行った。表 5. 1 1 - 1 に各試験の概要をまとめて示す。なお本節では、体積モル濃度の単位 mol L⁻¹を M とも略記する。

表 5. 1 1 - 1 NUCEF での抽出分離試験の概要

試験名称	溶解試験との対応, 燃焼度	実施年度	概要
SFEX 1-1	SFD1-1~1-3, PWR, 8 GWd t ⁻¹	平成 10 (1998)年度	<ul style="list-style-type: none"> 標準 PUREX フローシート NUCEF での初回試験
SFEX 1-2			<ul style="list-style-type: none"> PARC プロセスフローシート Np, Tc 分離について実液で初試験 Np 分離に <i>n</i>-ブチルアルデヒド使用 Pu 分離に <i>iso</i>-ブチルアルデヒド使用
SFEX 2-1	SFD2-1~2-3, PWR, 29 GWd t ⁻¹	平成 11 (1999)年度	<ul style="list-style-type: none"> 標準 PUREX フローシート より高い燃焼度の燃料での試験
SFEX 2-2			<ul style="list-style-type: none"> 標準 PUREX フローシート SFEX 2-2 から溶媒流量を 10 %減少させた条件での試験
SFEX 3-1	SFD3-1~3-3, PWR, 44 GWd t ⁻¹	平成 12 (2000)年度	<ul style="list-style-type: none"> 標準 PUREX フローシート 高燃焼度の燃料での試験
SFEX 3-2			<ul style="list-style-type: none"> PARC プロセスフローシート 高燃焼度での分離試験 Np 分離に <i>n</i>-ブチルアルデヒド使用
SFEX 4-1	SFD4-1~4-3, PWR, 44 GWd t ⁻¹	平成 14 (2002)年度	<ul style="list-style-type: none"> 標準 PUREX フローシート 試験データの充実
SFEX 4-2			<ul style="list-style-type: none"> PARC プロセスフローシート フローシート改良の検討 Np 分離に <i>n</i>-ブチルアルデヒド使用
SFEX 4-3			平成 15 (2003)年度
SFEX 5-1	SFD5-90, SFD5-80, ふげん MOX, 40 GWd t ⁻¹	平成 16 (2004)年度	<ul style="list-style-type: none"> 標準 PUREX フローシート 使用済 MOX 燃料での試験
SFEX 5-2			平成 17 (2005)年度

標準的な PUREX フローシート条件で行った SFEX 1-1, 2-1, 2-2, 3-1 では、用いた使用済燃料の燃焼度を 8, 29, 44 GWd t⁻¹ と段階的に上げた。分離された溶液（フラクション）への主要元素の移行率、抽出器内の濃度プロファイル等の知見を得た。SFEX 4-1 では 44 GWd t⁻¹ の UO₂ 使用済燃料を、SFEX 5-1 では 40 GWd t⁻¹ の MOX 使用済燃料を用いて基盤データを充実させた。

SFEX 1-2, 3-2, 4-2, 4-3, 5-2 は、PUREX 法を高度化した再処理プロセスとして、Np, Tc などの長

寿命の放射能をもつ元素の分離機能を持たせた PARC (Partitioning Conundrum-key) プロセス¹⁻³⁾の開発研究のために実施した試験である。

以下、各試験に共通する内容として、試験装置、分析方法および抽出シミュレーションについて述べたあと、標準的な PUREX 抽出分離の条件である SFEX 3-1, 4-1, 5-1 の結果、PARC 抽出分離の試験条件である SFEX 5-2 の結果について報告する。

5. 1 1. 1 試験装置, 分析手法及び計算解析手法

(1) 試験装置

試験装置には、NUCEF - BECKY の α γ セル内に設置されたアクリル製ミキサセトラ型抽出器²⁾を用いた。抽出器の仕様の概要を、表 5. 1 1. 1-1 に示す。図 5. 1 1. 1-1 に、抽出器 MS-1A の外観及び抽出器 MS-1A, MS-1B, MS-2 が α γ セル内に設置された状態を示す。

表 5. 1 1. 1-1 抽出器の仕様の概要

MS-1A, MS-2		仕様	MS-1B		仕様
寸法	567 w × 110 d × 130 h mm		寸法	567 w × 110 d × 130 h mm	
ミキサ部容積	7.35 mL		ミキサ部容積	7.35 mL	
	1 段, 20 段	41.06 mL		1 段, 20 段	41.06 mL
セトラ部容積	2~3 段, 5~19 段	24.60 mL	セトラ部容積	2~10 段, 12~19 段	24.60 mL
	4 段	29.34 mL		11 段	29.34 mL
攪拌機回転数	1300 rpm		攪拌機回転数	1300 rpm	
溶液取出口	1 段水相, 4 段有機相, 20 段有機相		溶液取出口	1 段水相, 11 段水相, 20 段有機相	
MS-3A, MS-3B 仕様					
寸法	795 w × 170 d × 147 h mm				
ミキサ部容積	14.6 mL				
	1 段, 20 段	175.2 mL			
セトラ部容積	2 段~19 段	87.6 mL			
攪拌機回転数	1300 rpm				
溶液取出口	1 段水相, 5 段有機相, 20 段有機相				

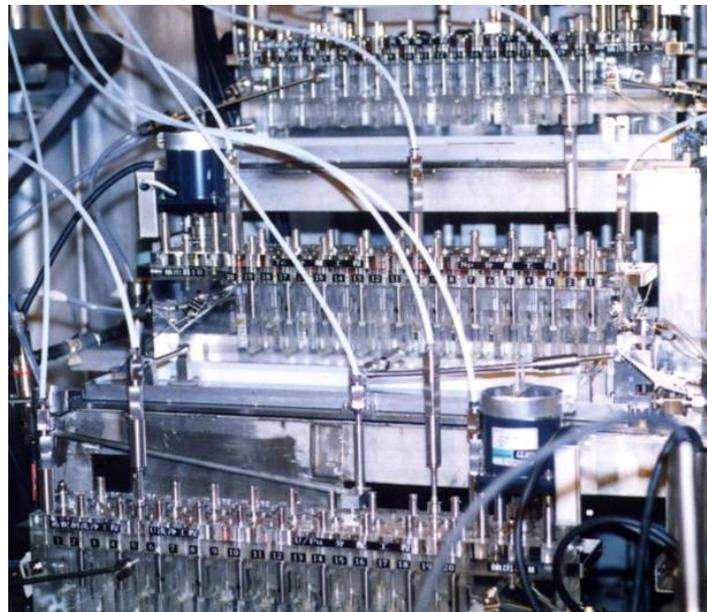


図5. 11. 1-1 ミキサセトラ型抽出器の外観と α γ セル内の設置状態

(2) 分析手法

分析は、 α γ セル、グローブボックスおよびフードに設置された種々の装置により実施した。各成分の分析法と、おおまかな検出下限値を表5. 11. 1-2に示す。

表 5. 1 1. 1-2 分析手法と検出下限値

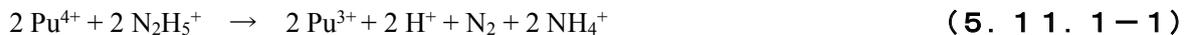
成分	分析法	検出下限値	
硝酸 (H ⁺)	電位差滴定法	0.01 M	
亜硝酸	発色-紫外可視分光光度法	2×10 ⁻⁶ M	
ヒドラジン	発色-紫外可視分光光度法	2×10 ⁻³ M	
U (VI)	電位差滴定法	0.1 g L ⁻¹	
U (元素)	ICP-AES 法	0.1 mg L ⁻¹	
U(IV)	紫外可視分光光度法	1 g L ⁻¹	
Pu(III, IV, VI)	紫外可視分光光度法		
Pu-239 + Pu-240	α線スペクトロメトリー	10~100 Bq mL ⁻¹	(共存核種に依存)
Np-239	γ線スペクトロメトリー	~100 Bq mL ⁻¹	(//)
Np-237	α線スペクトロメトリー	10~100 Bq mL ⁻¹	(//)
	イオン交換分離 + α線スペクトロメトリー	~10 Bq mL ⁻¹	
Am-241	γ線スペクトロメトリー	~100 Bq mL ⁻¹	(//)
アジ化水素	イオンクロマト法		
その他 FP 元素	ICP-AES 法	0.1 mg L ⁻¹	(//)
	γ線放出 RI トレーサー		
	+ γ線スペクトロメトリー	~100 Bq mL ⁻¹	(//)

(3) 計算解析手法

試験結果と比較するための抽出シミュレーション計算は、原子力機構が開発した PARC コード (Program for Advanced Reprocessing Extraction Process with Radiation Effect Calculation) ^{5,6)} を用いた。計算結果は、次節以降の試験結果と共に図示した。分配係数の計算式、水相中および有機相中の反応速度の計算式は、PARC コードに組み込まれたものを用いた他、以下に述べるような式の追加変更を加えた。

① ヒドラジンによる Pu(IV)の還元反応

この反応モデルは PARC コードに実装されていないので、Koltunov らの文献データ⁷⁾に基づいて、次式をインタプリタでコードへ入力した。



$$\frac{d[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}}{dt} = -0.0085 \frac{[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}} [\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}} + 0.14} \quad (5.11.1-2)$$

ここで [Pu(IV)]_{aq}, [N₂H₅⁺]_{aq}, [H⁺]_{aq} は、それぞれ水相中の Pu(IV), N₂H₅⁺, 硝酸の濃度 / M である。時間 *t* の単位は min で以下同様である。式の形は、原著の次式と同じ形である。

$$\frac{d[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}}}{dt} = -k_2 \frac{[\text{Pu(IV)}]_{\text{aq}} [\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}} + K} \quad (5.11.1-3)$$

ここで原著によれば 50 °C, イオン強度 2.0 M の場合、*k*₂ = 0.361, *K* = 0.14 とある。また *k*₂ はイオ

ン強度に依存して増加し、反応の活性化エネルギーは 28.8 kcal mol⁻¹ である。

式 5. 1 1. 1-2 の K は、原著の値 0.14 そのままである。 k_2 については、まず、イオン強度への依存性は、定量的な記載がないので無視した。従って、水溶液中のイオン強度が 2.0 M 以下では反応速度はより高めに、イオン強度が 2.0 M 超の場合にはより低めに算出されるはずである。次に、0.361 を、活性化エネルギー 28.8 kcal mol⁻¹、換算係数約 4.18 J cal⁻¹、気体定数約 8.31451 J K⁻¹ mol⁻¹ を用いて温度 25 °C へ外挿し、下式の通り 25 °C での値 0.0085 を得た。

$$0.361 \times \exp \left\{ \frac{28.8 \times 4.18 \times 1000}{8.31451} \times \left(\frac{1}{273.15 + 25} - \frac{1}{273.15 + 50} \right) \right\} = 0.0085 \quad (5. 1 1. 1 - 4)$$

② 硝酸-亜硝酸水溶液系中の Np(V) と Np(VI) の酸化還元平衡反応

PARC コードには、Np(V) から Np(VI) への酸化反応の式のみが実装されている。すなわち溶液条件によらず、計算では常に酸化反応のみが進行する。ここでは栢山ら^{8,9)}の知見を参考に、双方向の反応速度を表す以下の式を用いた。 $[\text{Np(V)}]_{\text{aq}}$, $[\text{HNO}_2]_{\text{aq}}$ は、Np(V), HNO₂ の水溶液中の濃度 / M である。

$$\frac{d[\text{Np(V)}]_{\text{aq}}}{dt} = -K_f \cdot [\text{Np(V)}]_{\text{aq}} + K_r \cdot [\text{Np(VI)}]_{\text{aq}} \quad (5. 1 1. 1 - 5)$$

$$K_f = 10^{-1.21 \cdot [\text{H}^+]_{\text{aq}} \sqrt{[\text{HNO}_2]_{\text{aq}}}} \cdot 10^{F_1} \quad (5. 1 1. 1 - 6)$$

$$F_1 = -0.00578 \cdot [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2 + 0.31 \cdot [\text{H}^+]_{\text{aq}} - 0.363 \cdot \sqrt{[\text{H}^+]_{\text{aq}}} \quad (5. 1 1. 1 - 7)$$

$$K_r = \frac{K_f \cdot \sqrt{[\text{HNO}_2]_{\text{aq}}}}{K_{\text{app}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2} \quad (5. 1 1. 1 - 8)$$

$$K_{\text{app}} = 10^{-2.77} \cdot 10^{F_2} \quad (5. 1 1. 1 - 9)$$

$$F_2 = -0.01121 \cdot [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2 + 0.4074 \cdot [\text{H}^+]_{\text{aq}} - 0.7187 \cdot \sqrt{[\text{H}^+]_{\text{aq}}} \quad (5. 1 1. 1 - 10)$$

③ ヒドラジンによる Np(VI) の還元反応

この計算式はコードに実装されているが、Koltunov らの文献データ¹⁰⁾によれば、温度が 20 °C の場合なので、25 °C の場合の計算式として $k_1 = 14.0$, $n = 1.24$ の式を用いた。 $[\text{Np(VI)}]_{\text{aq}}$ は Np(VI) の水溶液中における濃度 / M である。イオン強度への依存性については、原著に記述がなかったため考慮しなかった。

$$\frac{d[\text{Np(VI)}]_{\text{aq}}}{dt} = -k_1 \frac{[\text{Np(VI)}]_{\text{aq}} [\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{aq}}}{[\text{H}^+]_{\text{aq}}^n} \quad (5. 1 1. 1 - 11)$$

温度 / °C	20	25	30	40
$k_1 / \text{M}^n \text{min}^{-1}$	8.29±0.14	14.0±0.4	20.6±0.4	51.5±0.8
N	1.29	1.24	1.17	1.10

条件：イオン強度 2.0 M

④ 亜硝酸の分配比

コードに実装されている亜硝酸の分配比の計算式¹¹⁾は、計算してみると、後に述べる使用済燃料試験の結果とは大きく異なってくる。そこで、亜硝酸が主に存在する共抽出～第1洗浄部の濃度プロファイルを表すため、SFEX 4-3 と SFEX 5-2 のデータを用いて作成した下式を、仮の式として計算に用いた。ここで、 D_{HNO_2} は亜硝酸の分配比を、 T_f は溶媒中のフリーTBP濃度 / M, I は水溶液のイオン強度 / M である。

$$D_{\text{HNO}_2} = T_f \exp(10.465 - 5.4851 I^{1/2}) \quad (5.11.1-12)$$

5. 1 1. 2 標準 PUREX フローシート試験 (SFEX 3-1) ¹²⁾

図 5. 1 1. 2-1 に示したのは、パルスカラム (P1~P5) 及びミキサセトラ (M1~M3) で構成される、PUREX 法の第 1 抽出サイクルを想定したフローシートである。この条件では、抽出フィード液中の全 U, Pu が抽出されるとすれば、共抽出塔を出る溶媒の負荷度は約 84 g(U+Pu) L⁻¹ になる。Pu の供給速度に対して、Pu 還元剤である U(IV) の供給速度は、モル比で約 3.5 倍になる。NUCEF では、これらの条件を参考としてミキサセトラ型抽出器による模擬フローシートを設定し抽出試験を実施してきた。U, Pu 等のアクチノイド元素や、FP 元素の工程内の挙動について知見が得られた。以下、使用済 UO₂ 燃料を用いた SFEX 3-1, SFEX 4-1 及び使用済 MOX 燃料を用いた SFEX 5-1 の各試験について、抽出フィード液組成、試験条件、試験手順、試験結果を述べる。

(1) 抽出フィード液の組成

抽出分離試験に用いた抽出フィード液の組成を、表 5. 1 1. 2-1 に示す。このフィード液は、平均燃焼度 44 GWd t⁻¹ の使用済 UO₂ 燃料溶解液である。3 章で紹介した溶解試験 (SFD 3-1~3-3) で溶解し、これら 3 回の試験で得られた溶液を混合し、ヨウ素追出し、濃度調製をした後、工程内挙動を調べるための RI トレーサーとして、Zr-95 を 24.6 MBq, Tc-95m を 14.6 MBq, I-131 を 18.5 MBq 添加した。

表 5. 1 1. 2-1 SFEX 3-1 抽出フィード液の組成

成分	分析値	成分	分析値	成分	分析値
HNO ₃	3.2 M	Np	1.36×10 ⁻¹ g L ⁻¹	Ru	3.95×10 ⁻¹ g L ⁻¹
HNO ₂	5.7×10 ⁻³ M	Am	1.67×10 ⁻¹ g L ⁻¹	Zr	6.82×10 ⁻¹ g L ⁻¹
U	200 g L ⁻¹	Cs	6.69×10 ⁻¹ g L ⁻¹	Eu	1.67×10 ⁻² g L ⁻¹
Pu	2.25 g L ⁻¹	Tc	3.68×10 ⁻¹ g L ⁻¹		

図 5. 1 1. 2-2 に、抽出フィード液の可視光-近赤外線吸収スペクトルを示す。図には、SFEX 1-1 及び 1-2 (8 GWd t⁻¹) , SFEX 2-1 及び 2-2 (29 GWd t⁻¹) のフィード液のスペクトルも併せて示してある。

この図の各スペクトルで、特にきわだっ見える 830 nm 付近のピークは、Pu(VI)による吸収である。ピークの高さは 29 GWd t⁻¹ の場合が一番高く、次が 8 GWd t⁻¹ の場合、44 GWd t⁻¹ の場合が最も低い。また、この図では、Pu(IV), Np(V), Nd(III)によるピークも認められる。500 nm 付近のピークは、8 GWd t⁻¹ の場合では観測されていないが、29 G, 44 GWd t⁻¹ と燃焼度が高い場合に観測され、ピーク吸光度は、44 GWd t⁻¹ の場合の方が大きい。このピークは Am(III)による吸収と考えられる。

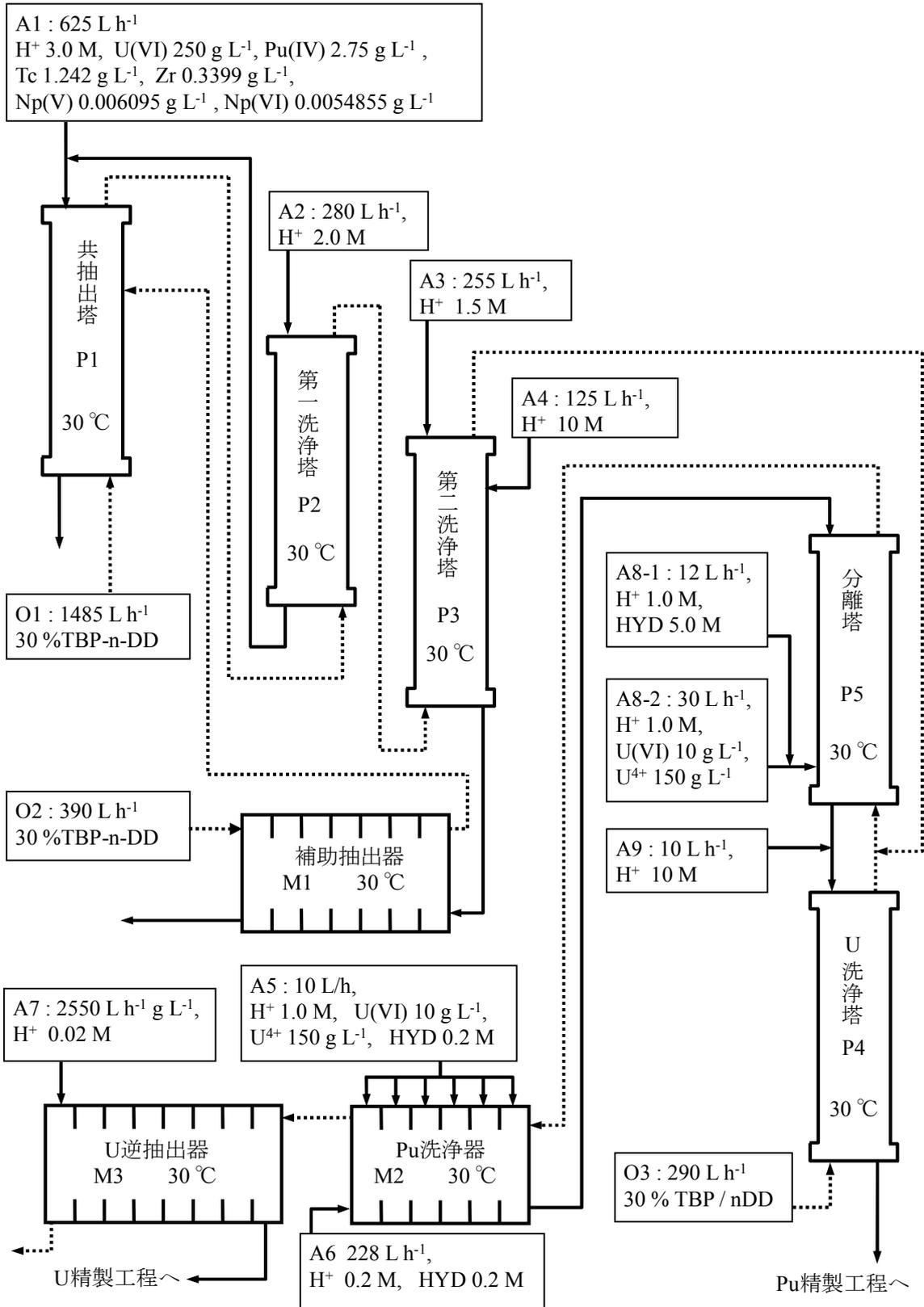


図5. 11. 2-1 大型再処理施設を想定したフローシート (第1抽出サイクル)

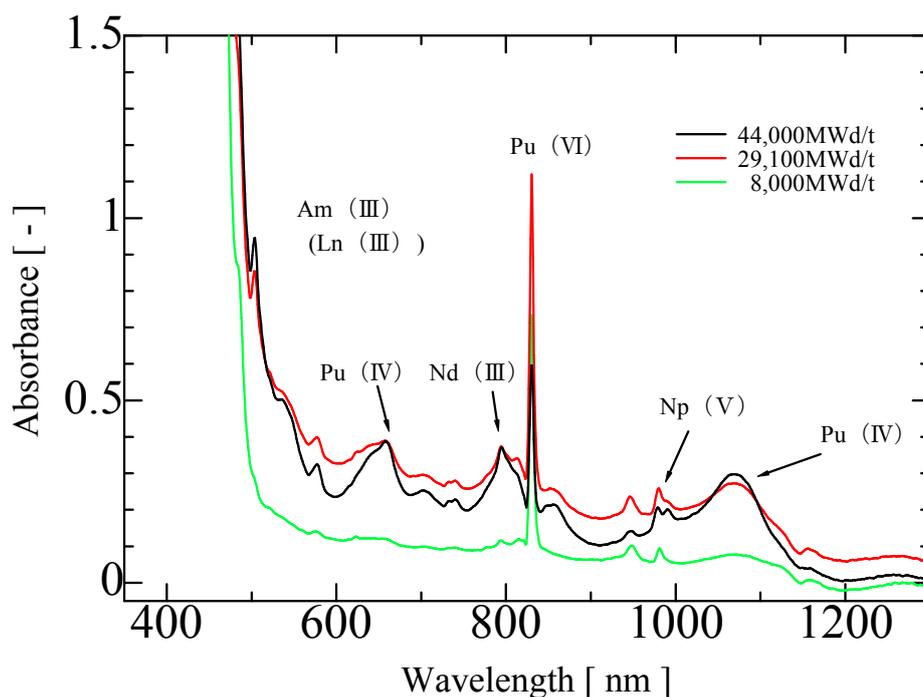


図5. 11. 2-2 抽出器への供給液の可視光-近赤外線吸収スペクトル

(2) 試験条件

試験条件は大型再処理フローシート（図5. 11. 2-1）で想定した条件と、供給する試薬の濃度を可能な範囲で同じにした。各溶液の流量と NUCEF 試験のフィード流量（ 193 mL h^{-1} ）との比率も、想定したプロセスフィード：A1の流量と各溶液の流量との比率と可能な範囲で近い比率とした。NUCEF 試験のフローシート条件を図5. 11. 2-3～4に示す。第1サイクルのうち共抽出からU/Pu分離までをMS-1A, MS-1B, MS-2により模擬し、またU逆抽出をMS-3Bにより模擬した2つの試験に分けた。これは試験設備の都合による。U逆抽出試験での有機相U濃度は、大型再処理フローシートから想定される値よりはかなり低い条件となると予想された。

図5. 11. 2-3に示す試験条件では、フィード液中の全HM (U, Pu)が抽出されるとして、抽出器1A出口での溶媒の負荷度は約 81 gHM L^{-1} となる。抽出器1Bに供給する補助抽出溶媒を抽出器1Aに戻していないので、第2洗浄以降での溶媒の負荷度は、大型再処理フローシートの条件よりは低くなる。Pu還元剤であるU(IV)の供給速度は、Pu供給速度に対してモル比約2.3倍で、大型再処理フローシートで想定した約3.5倍より低い条件となる。

(3) 試験手順

抽出器MS-1A, MS-1B, MS-2各々に液張りした後、フィード液の代わりに3Mの硝酸とU(IV)溶液以外の所定の溶液を抽出器へ供給する酸平衡運転を約1時間行った。その後3M硝酸をフィード液へ切換え、同時にU(IV)溶液の供給も始め、10時間の運転を行った。試験開始後約100, 160, 220, 340, 465 minの時点で、MS-2の1段目から流出する水相、20段目から流出する有機相をサンプリングした。10時間経過後、フィード液と各溶液の供給を停止し、攪拌機を停止した後、各抽出器の全段から水相、有機相をサンプリングした。

U 逆抽出部の試験には MS-3B を用い、上記の共抽出～Pu 洗浄までの試験で得られた U 負荷溶媒をフィードとして使い、試験前に U 濃度、硝酸濃度などの分析後、試験を実施した。

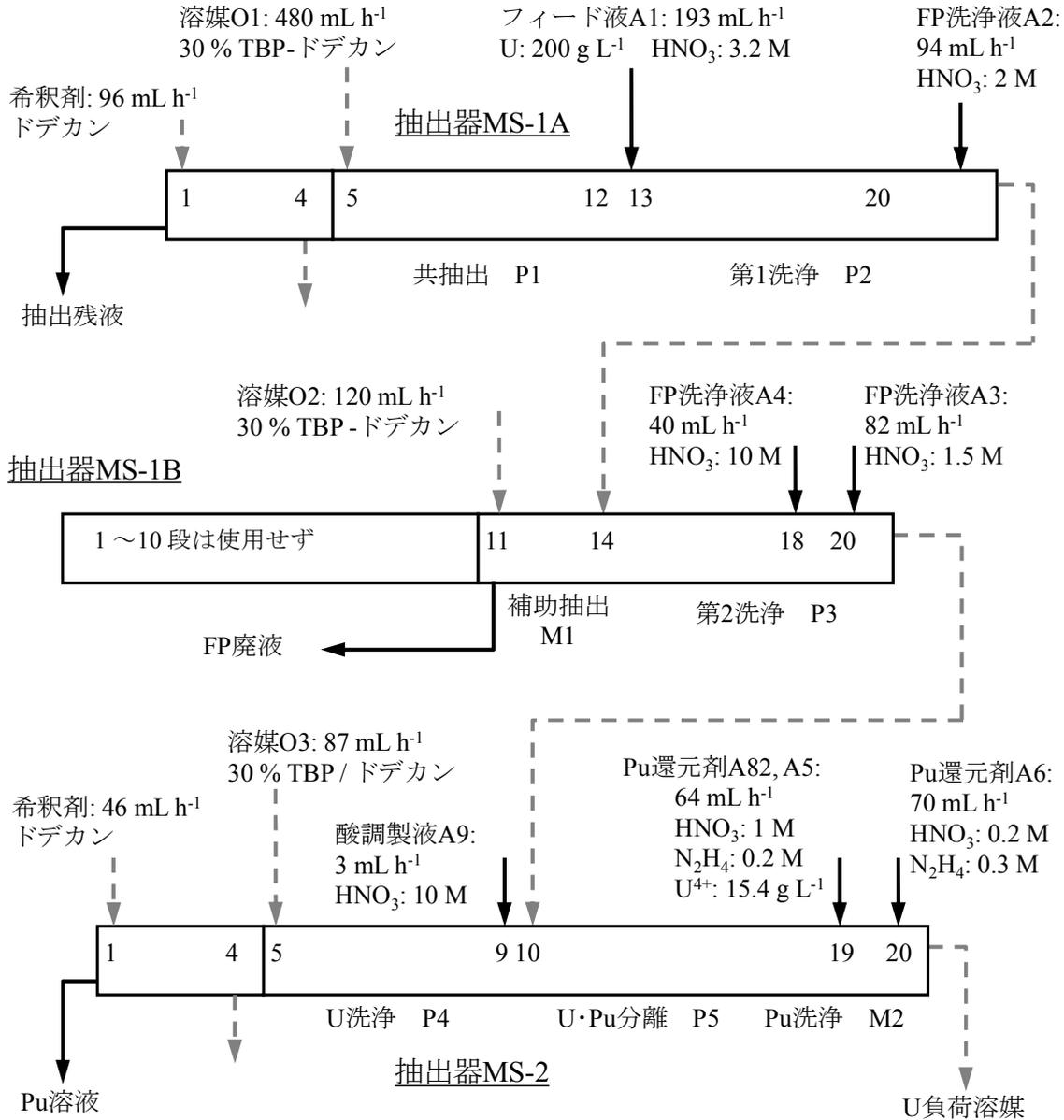


図5. 11. 2-3 SFEX 3-1 第1サイクル試験フローシート (Pu 洗浄まで)

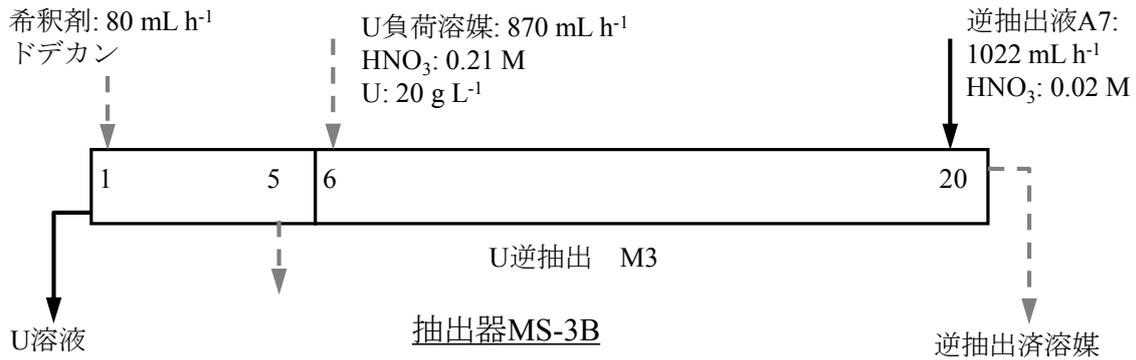


図 5. 1 1. 2-4 SFEX 3-1 ウラン逆抽出試験フローシート

(4) 試験結果

① 抽出器 MS-2 の出口溶液中濃度の時間変化

図 5. 1 1. 2-5 に MS-2 の 20 段から流出した有機相中の U 濃度の経時変化を示す。なお、1 段から流出する水相中の Pu 濃度は測定しなかった。U 濃度が十分高くなるまでに 6 時間弱かかったこと、その後、濃度は変動していたことがわかる。

図 5. 1 1. 2-6 は MS-2 の出口段から流出した水溶液 (1 段)、溶媒 (20 段) 中の、添加したトレーサーを含む放射能濃度の時間変化である。各放射能濃度が十分高くなるまでに、U と同様、6 時間弱を要した。

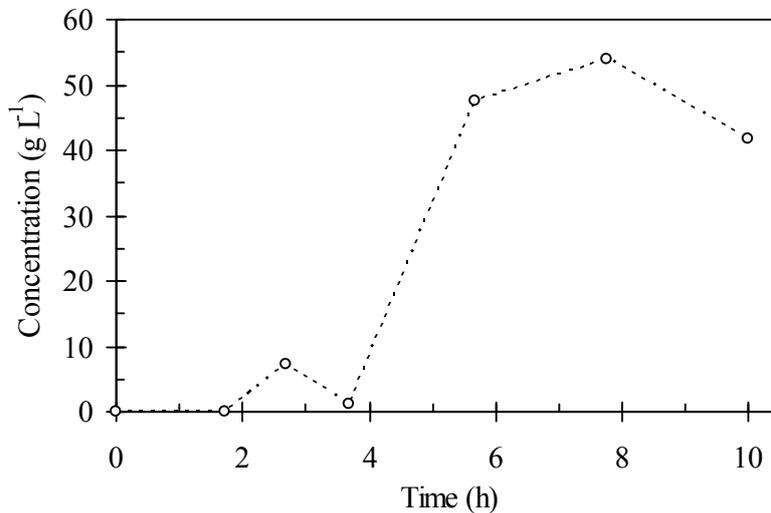


図 5. 1 1. 2-5 MS-2 有機相出口における U 濃度の時間変化

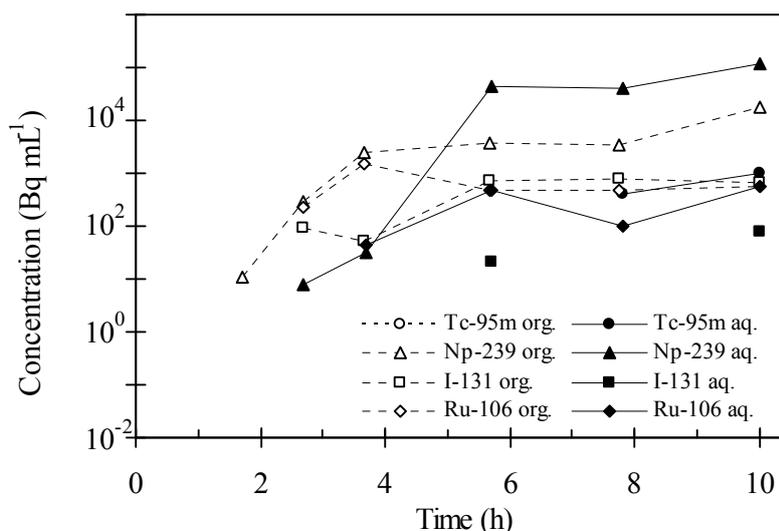


図5. 11. 2-6 MS-2 水相出口及び有機相出口のマイナー成分濃度の時間変化

② 硝酸, U, Pu の挙動

a. 抽出器 MS-1A

U, Pu 及び硝酸の MS-1A 内の濃度プロファイルについて、実験結果と PARC コードを用いた計算結果を図5. 11. 2-7に示す。計算では、抽出フィード液中の Pu を全て Pu(IV)と仮定した。共抽出部において、殆どの U, Pu がフィード液から溶媒に抽出されたことを示す。抽出率は U が 99.98%超, Pu が 99.94%超であった。第1洗浄部の水相には、分配平衡により、U が約 10 g L⁻¹, Pu が約 1 g L⁻¹ の濃度で存在した。計算結果は、第1洗浄部での U 濃度や水相中の Pu 濃度の値に差がある点を除くと、ほぼ実験結果と一致した。5~10 段の硝酸の分配比およそ 0.2 は、Richardson のみかけの平衡定数に基づいた硝酸の分配係数の値とも一致し、共抽出部で硝酸が蓄積パターンを示す点も再現した。

抽出残液の可視光-近赤外線吸収スペクトルを図5. 11. 2-8に示す。抽出フィード液のスペクトル(図5. 11. 2-2)と比較すると、特に Pu(VI), Pu(IV)のピークが認められず、抽出残液に Pu はほとんど残っていないことが分かる。また 980 nm 付近には、Np(V)による吸収ピークが認められる。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B 各段の U, Pu 及び硝酸濃度を図5. 11. 2-9に示す。11~13 段の有機相の U 濃度は、滴定法の検出下限未満となった。分配平衡で 14~20 段の第2洗浄部の水相には、U が約 2 g L⁻¹, Pu が約 0.2 g L⁻¹ 逆抽出されて存在するが、これらは 11~13 段の補助抽出部で溶媒に回収され、FP 溶液出口への移行は抑制された。

この試験のように補助抽出部が 3 段でも、FP 溶液への移行率は U が 0.001%, Pu が 0.13%となった。補助抽出部の段数を増やすことで、移行率をさらに下げることができると考えられる。計算によるプロファイルの形は、傾向は実験結果と一致しているものの値の一致はあまりよくない。

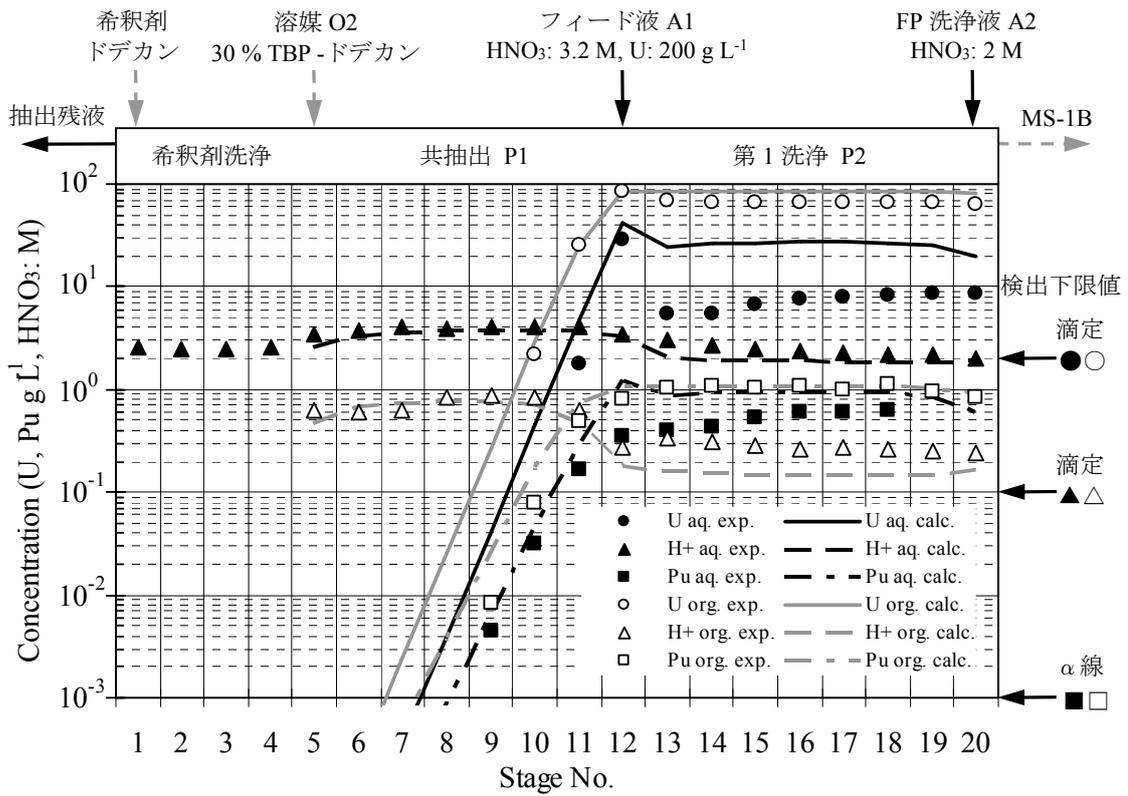


図5. 11. 2-7 MS-1Aの硝酸, U, Pu 濃度プロフィール

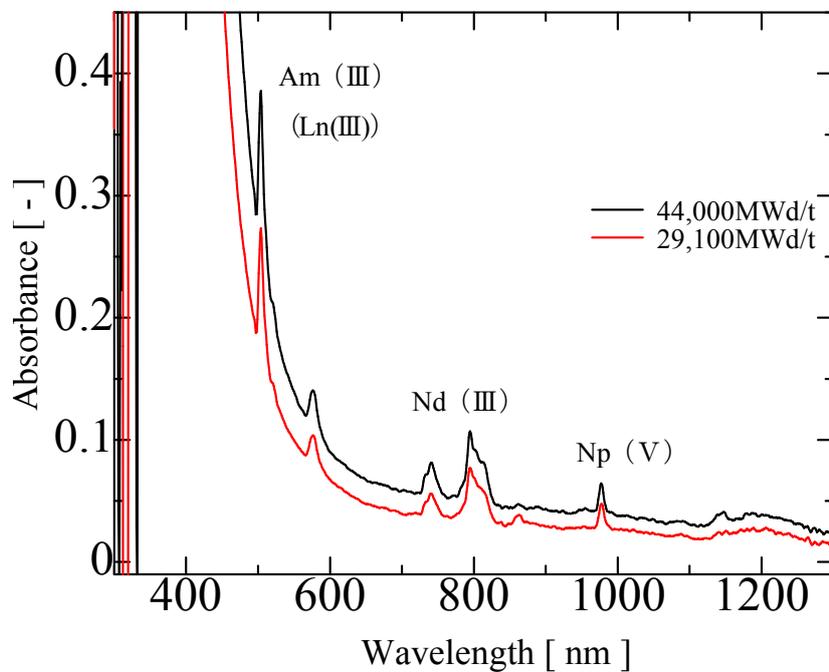


図5. 11. 2-8 MS-1A 抽出残液の可視光-近赤外線吸収スペクトル

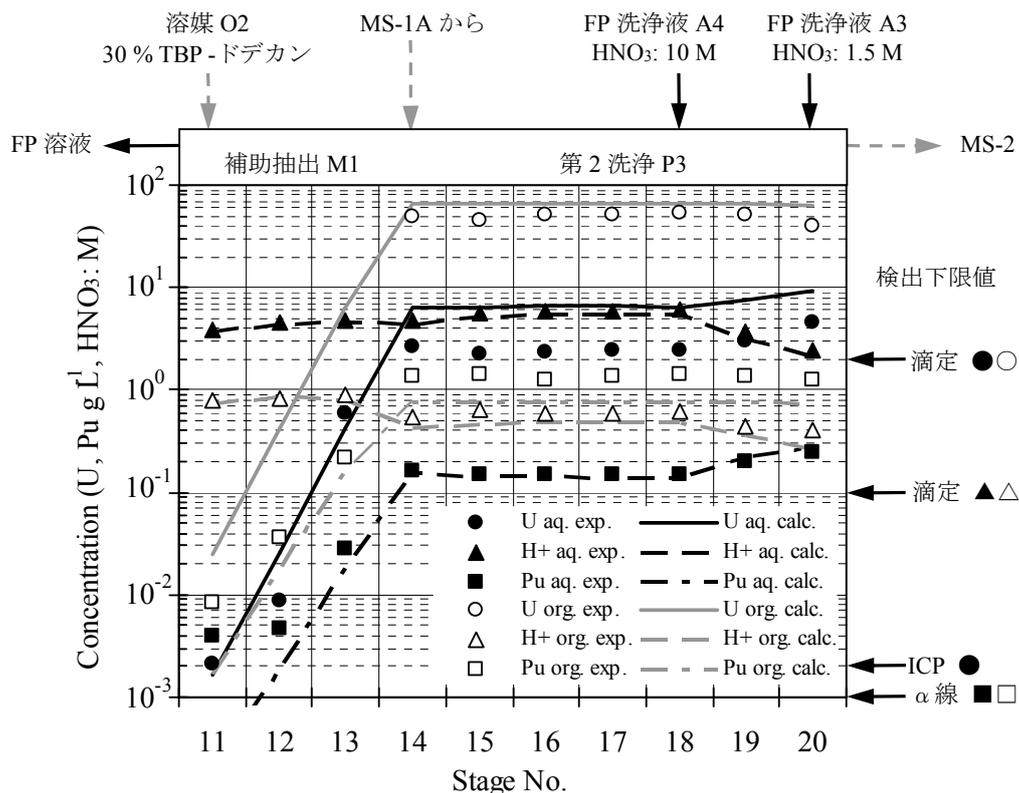


図5. 11. 2-9 MS-1Bの硝酸, U, Pu 濃度プロファイル

c. 抽出器 MS-2

U, Pu 及び硝酸の MS-2 内の濃度プロファイルを図5. 11. 2-10に示す。実験結果のうち有機相の値は滴定法分析によるため U(VI)のみの濃度である。水相濃度は ICP-AES による分析のため U(IV)と U(VI)の合計となる。1~7段の水相 U 濃度は、ICP-AES の検出下限付近となった。

溶媒中の Pu の殆どが、U/Pu 分離~Pu 洗浄部で溶媒から逆抽出されて Pu 溶液として回収された。U(IV)によって Pu(IV)が難抽出性の Pu(III)に還元されたためである。Pu 回収率は 99.82%となった。

この図から、U/Pu 分離~Pu 洗浄部では一定程度の U が水相に存在するが、U 洗浄部で溶媒に抽出されて Pu 溶液側へは殆ど移行しなかったことがわかる。これは、還元剤として供給した U(IV)が、抽出器内でほぼ全て U(VI)に酸化されたことを示している。Pu 溶液への U 移行率は 0.047% 未満となった。計算結果は、実験結果の傾向をおおむね再現してはいるものの、水相に残って Pu 溶液に混入する U 濃度の値に差がみられる。計算結果によると、その殆どは未消費の余剰の U(IV)である。

d. 抽出器 MS-3B

U, Pu 及び硝酸の MS-3B 内の濃度プロファイルを図5. 11. 2-11に示す。およそ 5~6 段で、U の大部分が有機相から水相へ逆抽出された。計算結果は、実験結果の傾向をおおむね再現している。

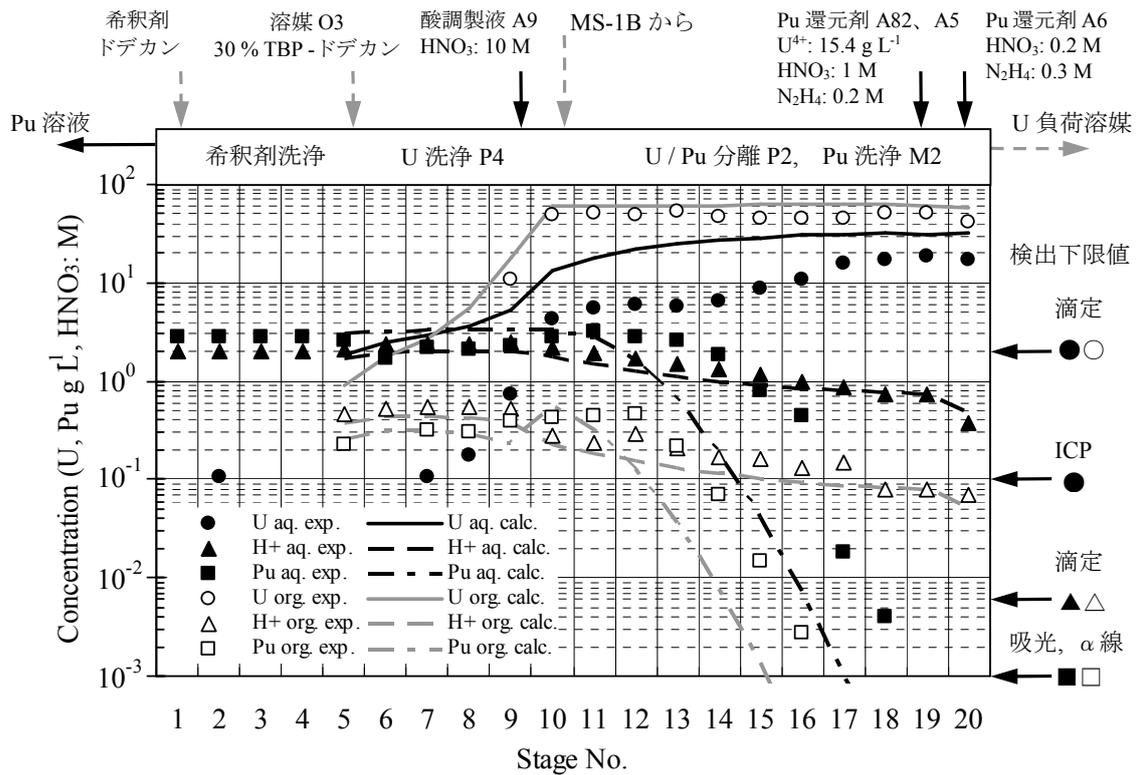


図5. 11. 2-10 MS-2の硝酸, U, Pu 濃度プロファイル

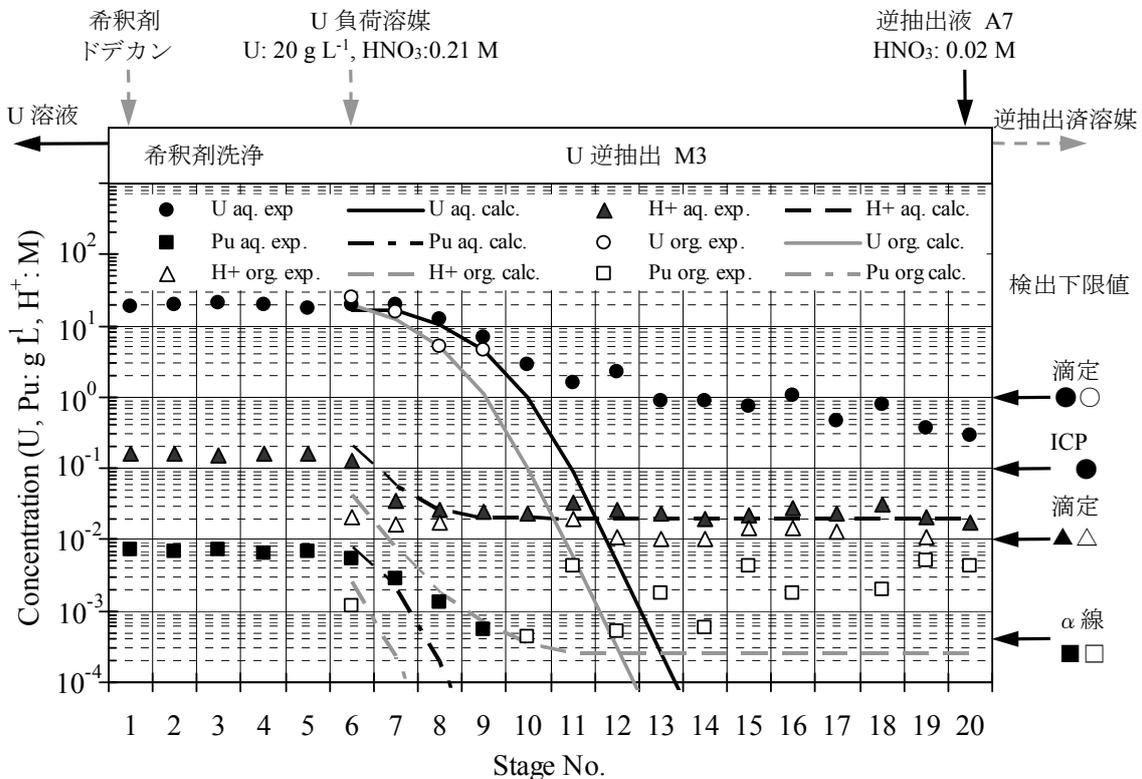


図5. 11. 2-11 MS-3Bの硝酸, U, Pu 濃度プロファイル

③ Np, Am の挙動

a. 抽出器 MS-1A

MS-1A の各段における Np, Am (Am-241, 59.54 keV の γ 放射能濃度から換算) 濃度を、**図 5. 11. 2-12** に示す。Np は一部が共抽出部で有機相へ抽出されるが、9 段目を境に傾向が変化して一部が抽出残液に移行した。抽出残液の吸収スペクトルでは Np(V) のピークが観測されており (**図 5. 11. 2-8**)、Np は主に難抽出性の Np(V) の状態で抽出残液に移行したと考えられる。

計算では、フィード液中の Np を全て Np(V) と仮定したが、Np が一部抽出される計算結果となった。硝酸 - 亜硝酸溶液中の Np の酸化還元平衡により Np(V) の一部が Np(VI) に酸化され抽出されるモデルを用いたためである。計算では 20 段から流出する有機相中の Np は、ほぼ 100 % が Np(VI) となった。

Am は共抽出部での分配比が約 0.01 であり、ほとんど抽出されず抽出残液へ移行した。13~20 段の第 1 洗浄部で、水相濃度は段番号とともに減少しているが (右下がり)、有機相濃度がほぼ一定となっている。Am-241 の分析では 59.54 keV の γ 線を測定して濃度値を得たが、一方で U 中に極微量存在する U-237 から同じエネルギーの γ 線が放出されるため、その影響が現れたものである。ただし分配比相当分の Am-241 が、痕跡量程度にはなるが、U, Pu に随伴して下流の抽出器 MS-1B に移行することは考慮しておく必要がある。

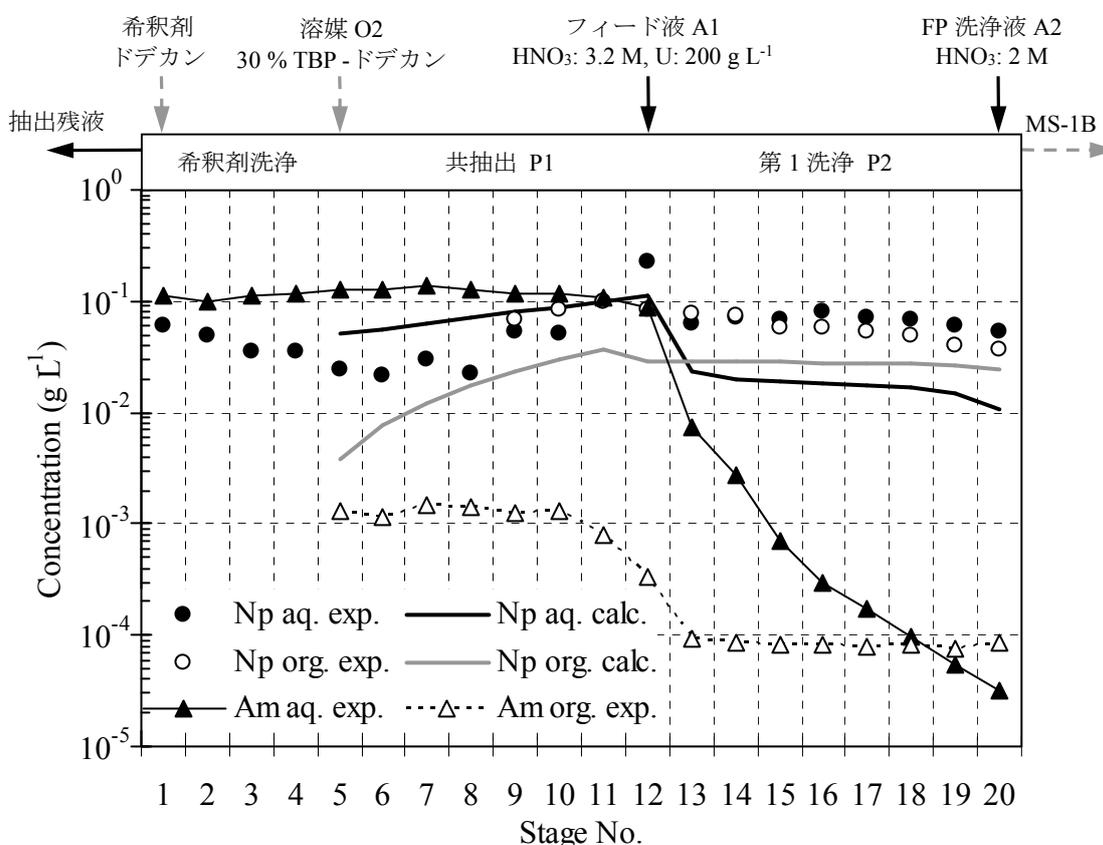


図 5. 11. 2-12 MS-1A の Np, Am 濃度プロファイル

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B の Np, Am (Am-241) 濃度を図 5. 11. 2-13 に示す。Np は水相中濃度はおおむね一定であるが、有機相濃度は補助抽出部では抽出される傾向があり、第 2 洗浄部ではほぼ一定である。計算結果はあまり一致していないものの、補助抽出部で有機濃度と水相濃度の大小関係が逆転した点、第 2 洗浄部で有機相、水相とも濃度がほぼ一定な点、これらの傾向は再現している。

すでに述べたように γ 線測定による Am 分析には U-237 の影響が考えられ、第 2 洗浄部、補助抽出部の有機相での傾向は U によるものみられる。一方、補助抽出部の水相では U と傾向が異なり Am 濃度が一定となっている。この部分は、微量の Am-241 によるものと考えられる。

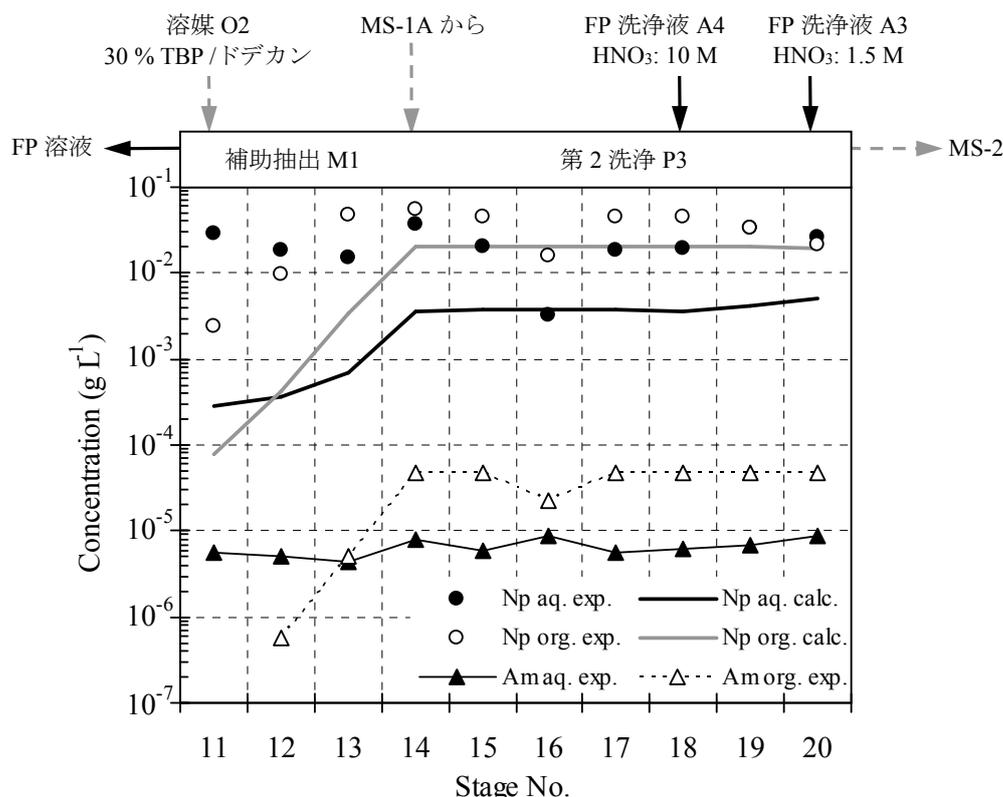


図 5. 11. 2-13 MS-1B の Np, Am 濃度プロファイル

c. 抽出器 MS-2

MS-2 の Np 濃度を図 5. 11. 2-14 に示す。ここでは Np は主に Pu 溶液側へ移行し、移行率は 23.47%であった。濃度プロファイルは、U 洗浄部と、U/Pu 分離～Pu 洗浄部に、それぞれ濃度のピークがある蓄積型である。この傾向は計算でもほぼ再現されている。

計算による、全 Np 濃度及び Np(IV), Np(V), Np(VI) の原子価毎の濃度を図 5. 11. 2-15 に示す。有機相の Np は殆どが Np(IV) で、一部の段、10～12 段では Np(VI) も有意量共存する。水相は、13～20 段では Np(IV) が主であるが、5～12 段では Np(V) も共存する。水相の Np(VI) 濃度は極めて低い 10^{-12} ～ 10^{-13} のオーダーであり、この図には表れていない。

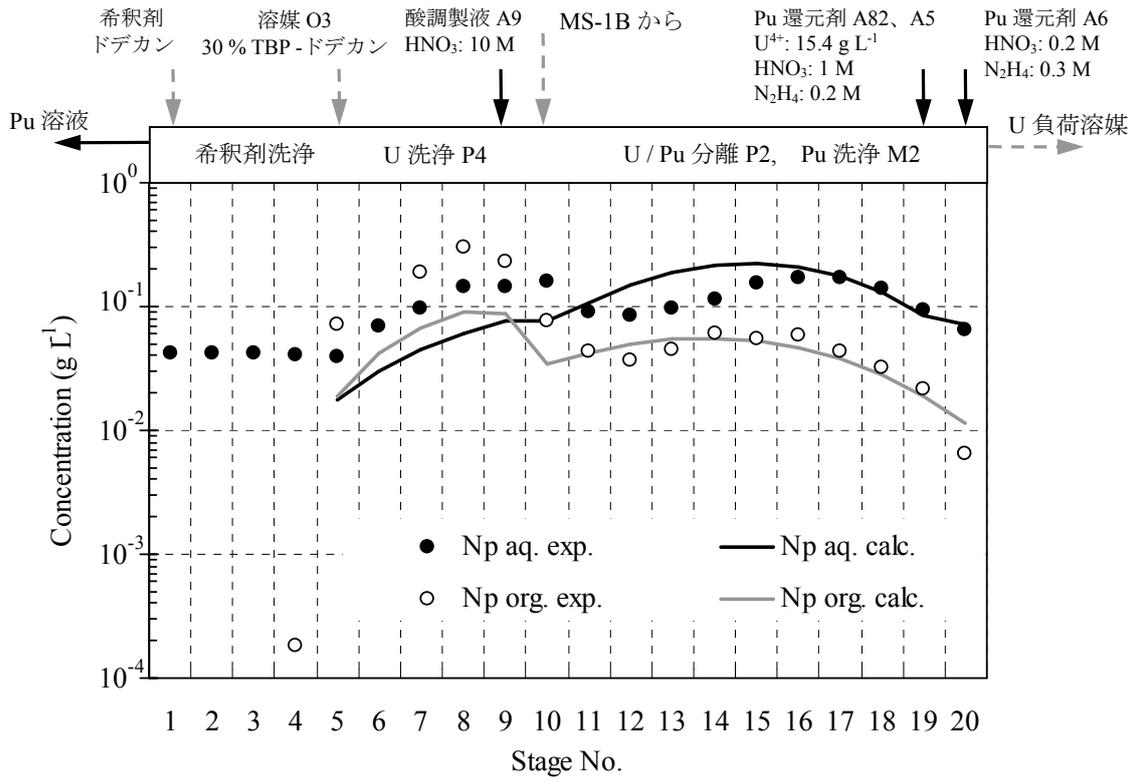


図5. 11. 2-14 MS-2のNp濃度プロファイル

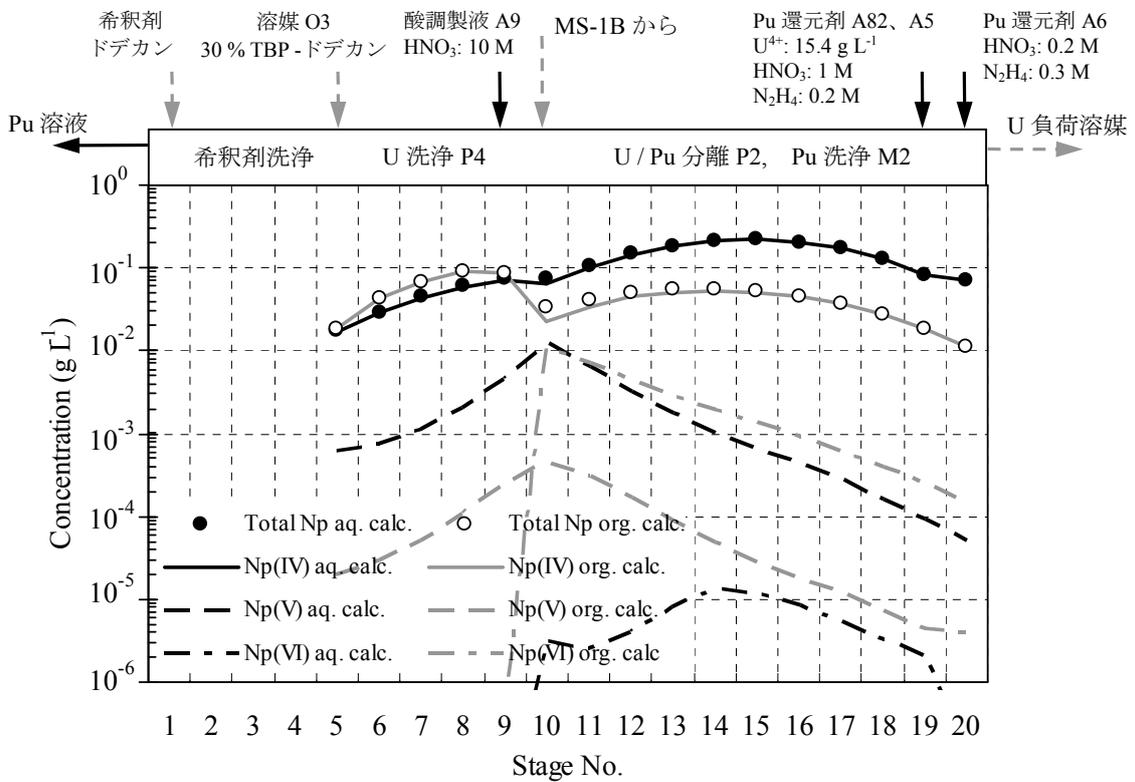


図5. 11. 2-15 MS-2のNp(IV), (V), (VI)濃度プロファイル (計算値)

④ Tc, Zr, Ru の挙動

FP 元素のうち TBP に抽出される可能性がある Tc, Zr, Ru について以下に述べる。Tc は溶媒中で U, Pu, Zr と、Zr は溶媒劣化物とそれぞれ錯体を形成することも考えられる。

a. 抽出器 MS-1A

MS-1A の各段での、Tc, Zr, Ru 濃度を図 5. 11. 2-16 に示す。Tc のほとんどが溶媒に抽出されて第 1 洗浄部を通過し、U, Pu に随伴して MS-1B へ移行した。抽出残液への移行率は約 0.7% と微量であった。Zr は共抽出部で抽出される一方、第 1 洗浄部では逆抽出されるため、共抽出部で、蓄積パターンを示している。Ru は共抽出部であまり抽出されず、抽出された部分も、多くは第 1 洗浄部で水相に逆抽出されている。Tc とは異なり、Zr, Ru ともそのほぼ全量が抽出残液に移行したことを示している。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B における Tc, Zr, Ru の濃度を図 5. 11. 2-17 に示す。Tc は第 2 洗浄部において逆抽出され、FP 溶液側へ移行した。Zr, Ru について、16 段の濃度値は他の段と明らかに傾向が異なるため省いて考察する。Zr は 19, 20 段で水相濃度が高く、分配比が小さい。Zr は主にこれら水相の硝酸濃度が低い段で洗浄されたと考えられる。Ru は 1~18 段で有機相中の濃度が減少しており、これら水相の硝酸濃度が高い段で洗浄されたと考えられる。

図 5. 11. 2-16 と比べて、FP 溶液に含まれる Zr 濃度 2.2 mg L^{-1} は、MS-1A 抽出残液濃度の $1/240$ 程度、Ru 濃度約 12 mg L^{-1} は $1/24$ 程度に相当する。

c. 抽出器 MS-2

MS-2 の Tc, Zr, Ru 濃度を図 5. 11. 2-18 に示す。Tc は有機相からほとんど検出されず、大部分が逆抽出されて Pu 溶液側に移行した。Pu 溶液への Tc の移行率は 15.48% である。Zr は主に Pu 溶液側へ移行したと推察されるが、18 段有機相でも検出されており微量の Zr が U 負荷溶媒側へも移行する可能性があるといえる。Ru は U 負荷溶媒側、Pu 溶液側双方へ移行した。

MS-1A での挙動と比較すると、Pu 溶液に含まれる Zr 濃度約 2.2 mg L^{-1} は、MS-1A 抽出残液中の濃度の $1/420$ 程度に相当する。Ru の場合は、Pu 溶液, U 負荷溶媒ともに濃度は約 0.3 mg L^{-1} で抽出残液の $1/800$ 程度に相当する。

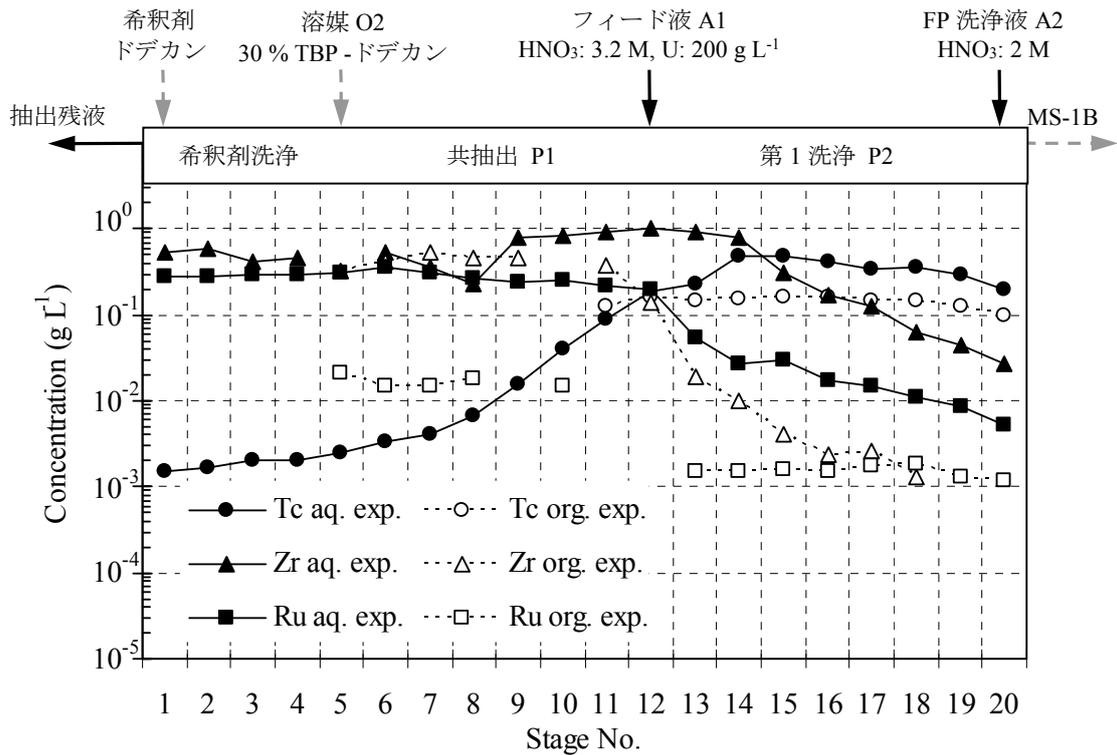


図5. 11. 2-16 MS-1A の Tc, Zr, Ru 濃度プロファイル

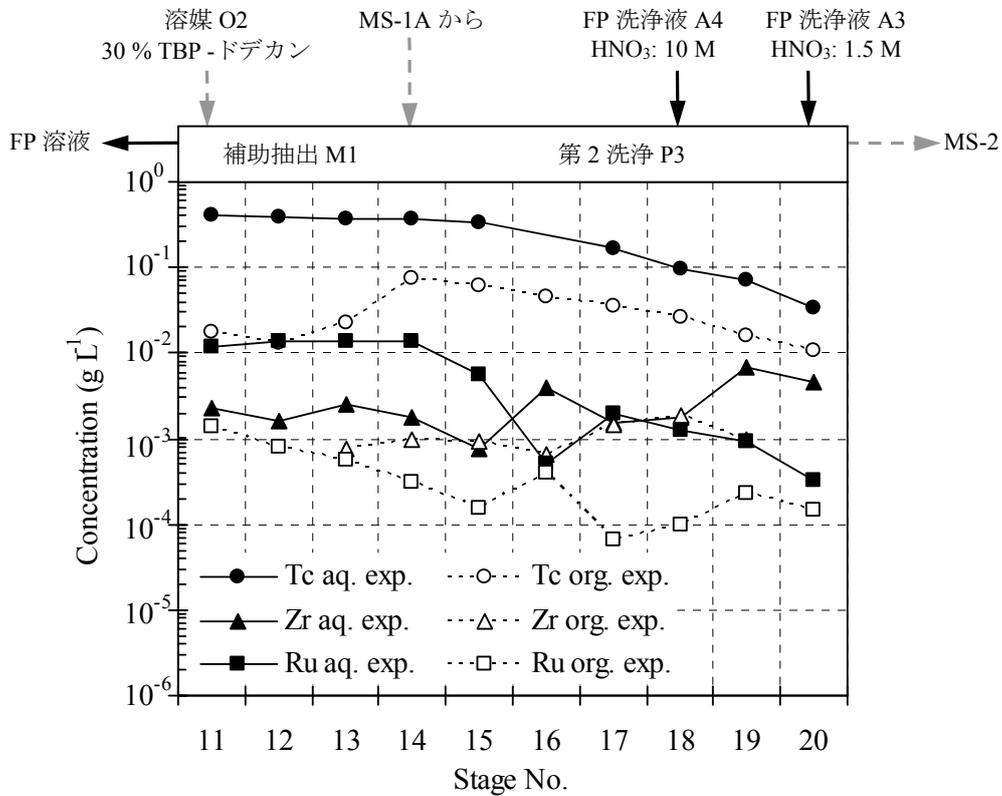


図5. 11. 2-17 MS-1B の Tc, Zr, Ru 濃度プロファイル

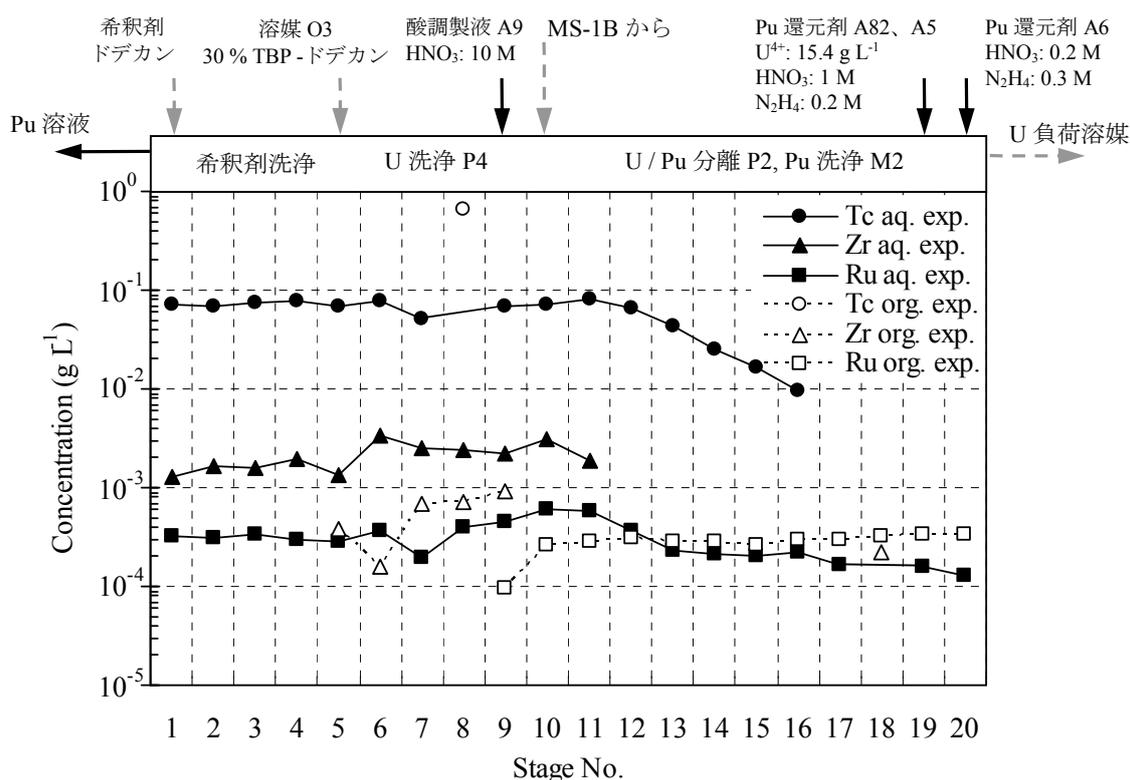


図5. 11. 2-18 MS-2 の Tc, Zr, Ru 濃度プロファイル

⑤ Cs, Eu の挙動

非抽出性 FP 元素の中で、 γ 線により容易に測定できた Cs, Eu について以下に述べる。

a. 抽出器 MS-1A

MS-1A での Cs, Eu の濃度プロファイルを図5. 11. 2-19に示す。第1洗浄部で Cs, Eu は洗浄されて有機相濃度は低下し、有機相出口 (20段) では検出限界未満となった。Cs, Eu は TBP 系では殆ど抽出されず、ほぼ全量が抽出残液へ移行した。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B での濃度プロファイルを図5. 11. 2-20に示す。MS-1A よりもかなり低濃度であり、各段の水相からは Cs, Eu が概ね検出できたが、有機相からは一部の段のみでの検出となった。11段水相 (FP 溶液出口) での濃度は、MS-1A の抽出残液と比べると、Cs で4桁以上、Eu でほぼ4桁低い濃度となる。

c. 抽出器 MS-2

MS-2 の Cs の濃度プロファイルを図5. 11. 2-21に示す。Eu は全段が検出限界未満であった。主に水相試料から Cs が検出できたが濃度値は小さく、1段水相 (Pu 溶液出口) の濃度は、MS-1A の抽出残液より、6桁以上低い値である。

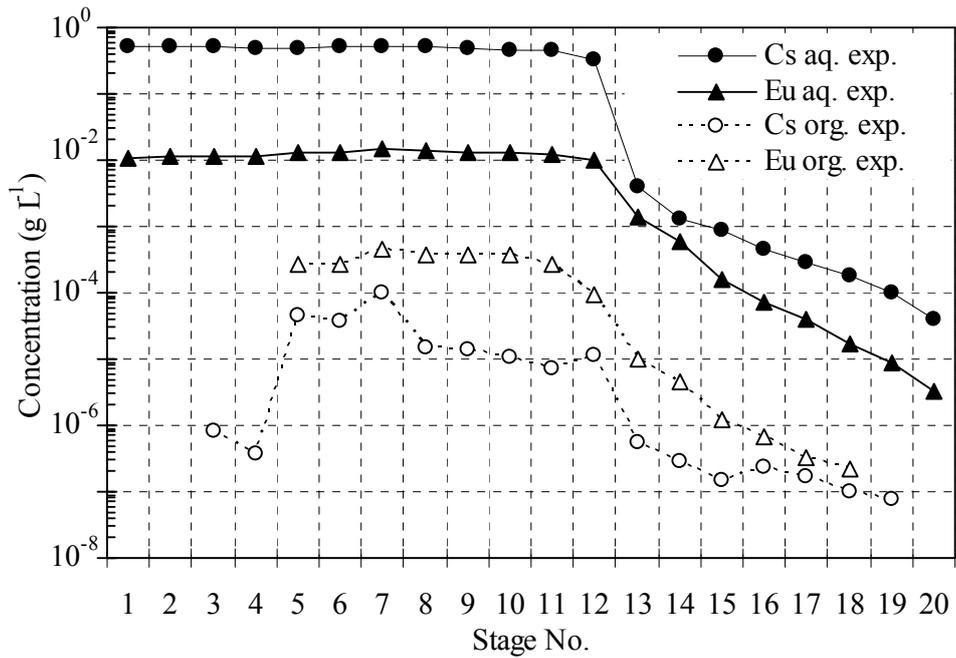


図5. 11. 2-19 MS-1AのCs, Eu濃度プロファイル

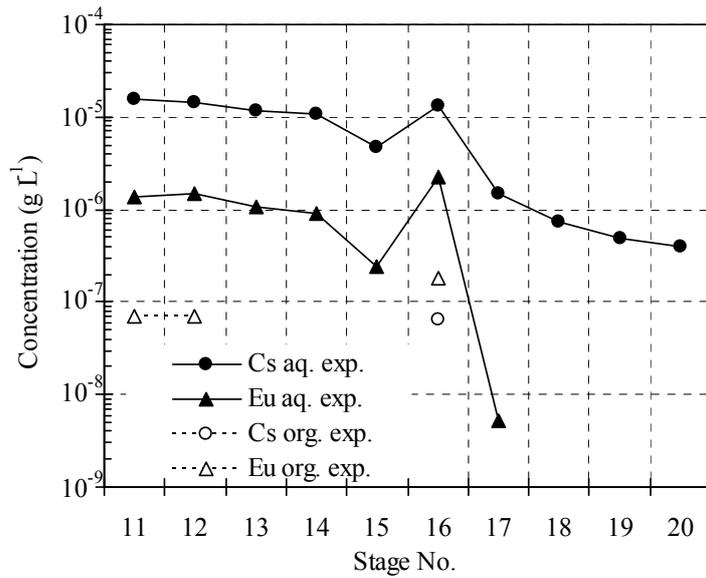


図5. 11. 2-20 MS-1BのCs, Eu濃度プロファイル

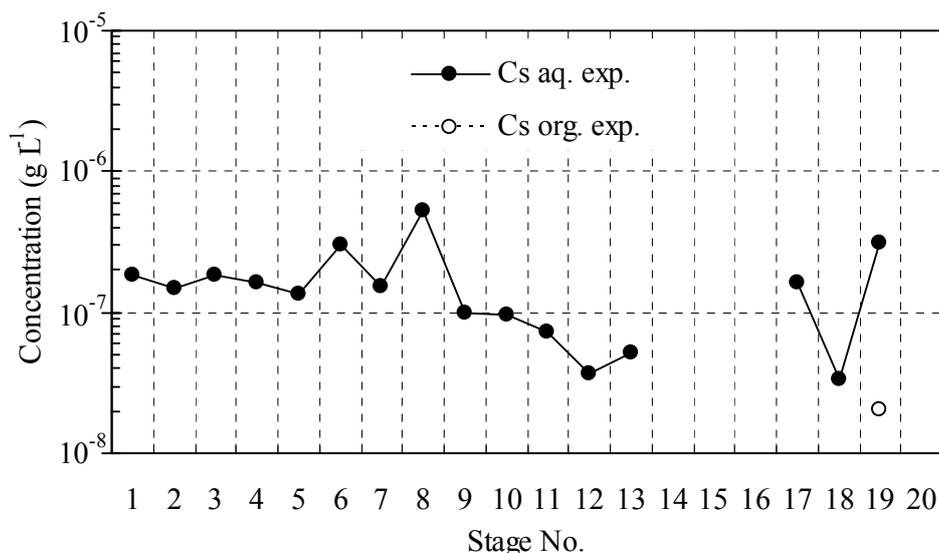


図5. 11. 2-2.1 MS-2のCs濃度プロファイル

⑥ その他の化学種の挙動

MS-2における挙動が重要視されるU(IV)、ヒドラジン、アジ化水素酸、亜硝酸について、各段の濃度を図5. 11. 2-2.2に示す。U(IV)はPu還元剤として消費され、U(VI)へ酸化されて有機相へ抽出された。本試験条件では、19段から供給されたU(IV)が15段までの5段でほぼ全量が消費された。ただし計算では再現できていない。

ヒドラジンは1段の濃度が0.19 Mと、Pu溶液側ほど濃度の値がやや小さくなる傾向が認められたが、供給液中の濃度(0.2, 0.3 M)と大きな差はなかった。アジ化水素酸は、ヒドラジンと亜硝酸の反応によって生成するが、本試験では濃度は低く最大で約 6×10^{-3} Mであった。爆発下限濃度(4 M)に比べると、かなり低い値となった。実験値にばらつきはあるが、計算値は実験値とおおむね一致した。

亜硝酸に関しては、水相からは検出できなかった。ヒドラジンによって水相中で速やかに分解されたためと考えられる。MS-1Bからのフィード段付近の9~12段の有機相では、 10^{-4} Mオーダーの濃度で存在した。

⑦ 各元素の移行挙動のまとめ

SFEX 3-1 試験結果のまとめとして、各元素の抽出器からの流出量の合計を100%とした移行率、除染係数(DF, Cs, Eu)、物質収支を表5. 11. 2-2に示す。

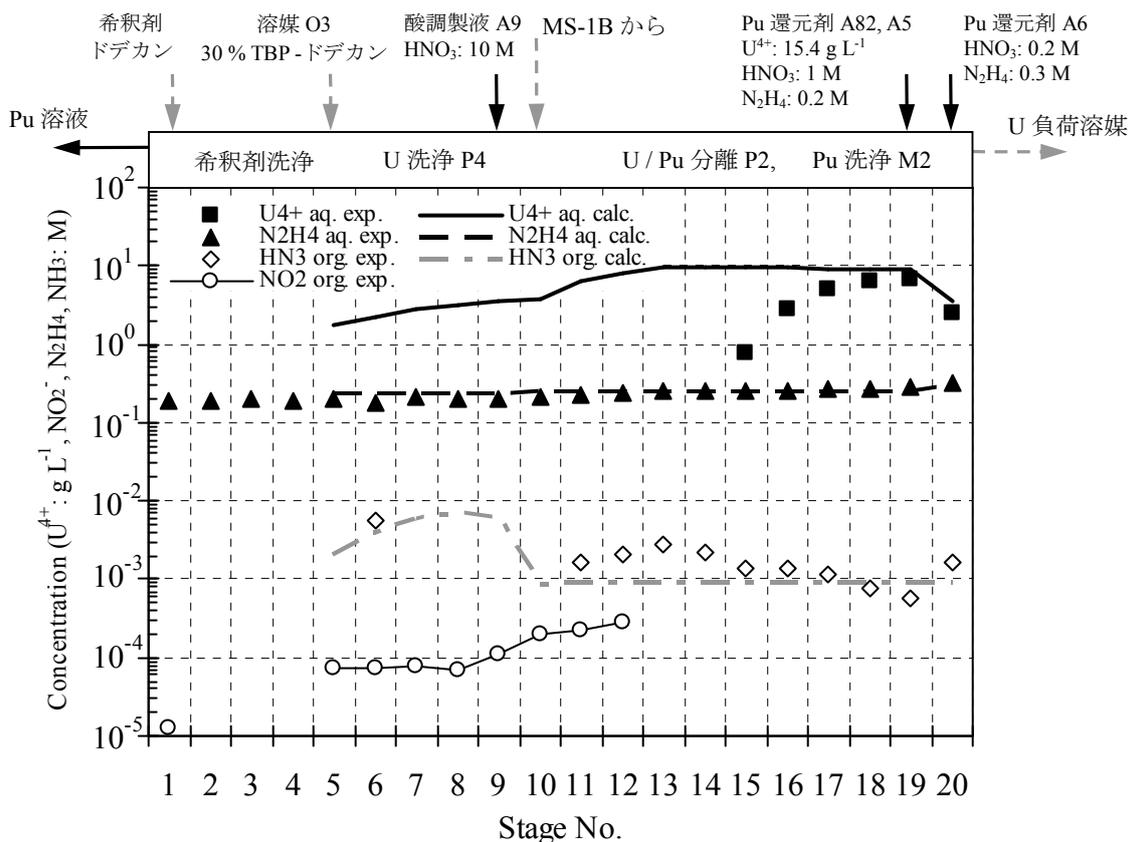


図5. 11. 2-22 MS-2のU(IV), ヒドラジン, HN₃, 亜硝酸濃度プロフィール

表5. 11. 2-2 SFEX 3-1 試験における各元素の移行率, 除染係数と物質収支

	抽出残液	FP 溶液	Pu 溶液	U 負荷溶媒	物質収支
U *	<0.02 %	0.0009 %	0.05 %	99.94 %	72.9 %
Pu	<0.05 %	0.13 %	99.82 %	0.002 %	88.7 %
Np	44.7 %	14.0 %	23.5 %	17.8 %	94.5 %
Am	99.998 %	0.002 %	—	—	101.4 %
Tc	0.7 %	77.5%	15.5 %	<6.3 %	88.7 %
Zr	96.2 %	0.6 %	1.7 %	<1.4 %	120.3 %
Ru	97.6 %	1.6 %	0.5 %	0.3 %	107.5 %
Cs	99.999 %	0.001%	4.5 × 10 ⁶ (DF)	>1.7 × 10 ⁷ (DF)	115.3 %
Eu	99.993 %	0.005 %	>2.4 × 10 ⁶ (DF)	>1.1 × 10 ⁵ (DF)	96.1 %

* 抽出フィード中のUに加えてPu還元剤としてU(IV)を供給していることを考慮した値

5. 1 1. 3 標準 PUREX フローシート試験 (SFEX 4-1)

(1) 抽出フィード液の組成

SFEX 4-1 試験の抽出フィード液は、平均燃焼度 44.3 GWd t⁻¹ の使用済 UO₂ 燃料を溶解し (溶解試験 SFD 4-1~4-3)、3 回分の溶解液を混合してヨウ素追出し操作を行い、濃度調整をしたものである。加えて、短半減期の放射性トレーサー、Zr-95 6.4 MBq, Tc-95m 11.4 MBq, I-131 11.0 MBq を添加した。

ヨウ素追出し後の燃料溶解液の吸収スペクトルの経時変化を図 5. 1 1. 3-1 に示す。吸収ピークから確認できたイオン種は、Am(III) (504 nm) , Pu(IV) (659, 795, 1069 nm) , Pu(VI) (830 nm) , Np(V) (980 nm) である。ヨウ素追出し直後では、溶解液中に Pu(VI) が多く存在していたのに対し、24 時間後にはほとんどが Pu(IV) に還元された。その後は Pu(IV) 以外のイオン種も含めて、吸収スペクトルに大きな変化は認められない。Pu が 4 価へ還元された理由としては、溶解液中に亜硝酸が生成し還元剤として働いたことが考えられる。2 ヶ月以上の期間を置いて溶解液のスペクトルに変化がほぼ認められなくなってから、抽出試験を行った。

フィード液の分析値と ORIGEN-II コードによる計算値を表 5. 1 1. 3-1 に示す。また表 5. 1 1. 3-2 には、ORIGEN-II の計算結果とウラン濃度を基準とした換算値を示す。

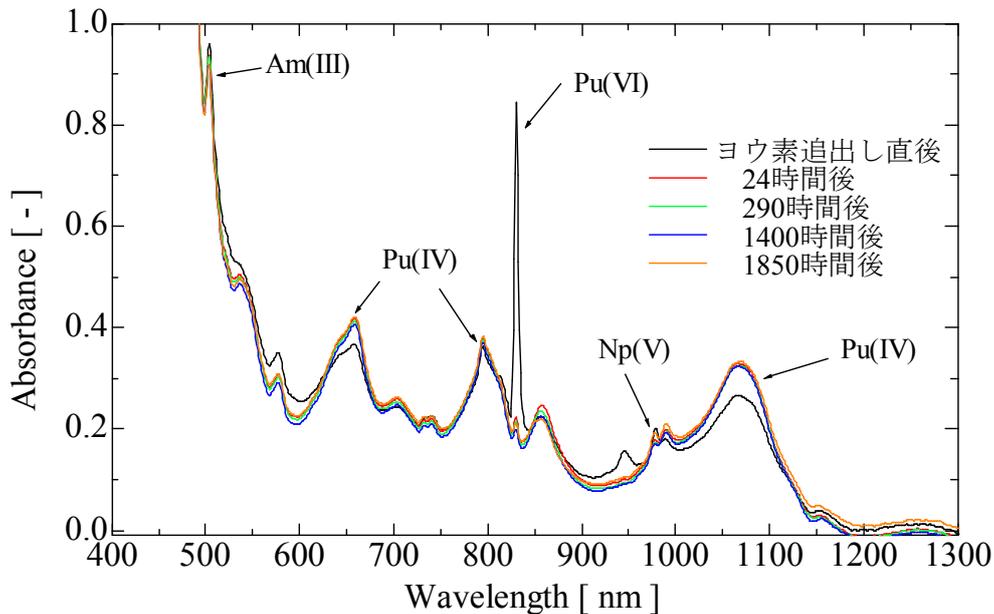


図 5. 1 1. 3-1 使用済燃料溶解液の吸収スペクトルの変化 (ヨウ素追出し後)

表5. 11. 3-1 SFEX 4-1 抽出フィード液の組成

成分	SFEX4-1 分析値	ORIGEN-II 計算値	SFEX 3-1	単位
HNO ₃	2.97	—	3.2	M
HNO ₂	4.25×10 ⁻³	—	5.7×10 ⁻³	
U	196	(196)	200	
Pu	1.86	(2.19)	2.25	
Np	0.107	(0.132)	0.136	
Am	0.186	(0.247)	0.167	
Tc	0.188	(0.201)	0.368	g L ⁻¹
Ru	0.338	(0.647)	0.395	
Zr	0.639	(0.964)	0.682	
Cs	0.597	(0.625)	0.669	
Eu	0.173	(0.0403)	0.0167	

(2) 試験条件

抽出第1サイクル試験のフローシートを図5. 11. 3-2~3に示す。フィード液中の全HM (U, Pu)が抽出されるとすれば、共抽出部での溶媒の負荷度は約82 gHML⁻¹となる。Puの供給速度に対するU(IV)供給速度は、モル比約4.4倍で、大型再処理フローシート（前節図5. 11. 2-1）の約3.5倍よりやや多い条件である。

(3) 試験手順

各抽出器に液張りした後、SFEX 3-1と同様に3Mの硝酸と所定の溶液を用いる酸平衡運転を約1時間行った。その後3M硝酸をフィード液へ切り換え、10時間の運転を行った。運転の間、MS-2から流出する水相のサンプルを1, 2, 4, 6時間後の時点で、有機相のサンプルを1, 2, 3, 4, 6, 8時間後の時点で採取した。試験終了後、各抽出器の全段のセトラ部から、水相、有機相を採取し各成分を分析した。

U逆抽出部の試験はMS-3Bを用いて行った。上記の共抽出~Pu洗浄までの試験で得られたU負荷溶媒のU及び硝酸濃度の確認の後、それをフィードとして用いた。

表5. 1 1. 3-2 (1) ORIGEN-II の計算結果と本試験条件への換算

元素	質量数	ORIGEN-II 計算値 g tU ⁻¹	換算値 g L ⁻¹	存在比 %
U	232	2.555E-03	5.315E-07	2.71E-07
	233	3.653E-03	7.600E-07	3.88E-07
	234	6.025E+01	1.253E-02	6.40E-03
	235	5.162E+03	1.074E+00	5.48E-01
	236	4.296E+03	8.937E-01	4.56E-01
	237	2.820E-05	5.867E-09	2.99E-09
	238	9.326E+05	1.940E+02	9.90E+01
	240	1.583E-12	3.293E-16	1.68E-16
	合計	9.421E+05	1.960E+02	
Np	235	8.657E-10	1.801E-13	1.36E-10
	236	7.501E-04	1.561E-07	1.18E-04
	237	6.361E+02	1.323E-01	1.00E+02
	238	2.862E-07	5.954E-11	4.50E-08
	239	1.992E-04	4.144E-08	3.13E-05
	240m	1.384E-14	2.879E-18	2.38E-16
	合計	6.361E+02	1.323E-01	
Pu	236	7.027E-05	1.462E-08	6.67E-07
	237	1.841E-38	3.830E-42	1.75E-40
	238	2.750E+02	5.721E-02	2.61E+00
	239	5.814E+03	1.210E+00	5.52E+01
	240	2.638E+03	5.488E-01	2.50E+01
	241	9.109E+02	1.895E-01	8.65E+00
	242	8.940E+02	1.860E-01	8.49E+00
	243	3.597E-13	7.483E-17	3.42E-15
	244	8.274E-02	1.721E-05	7.86E-04
	246	2.277E-18	4.737E-22	2.16E-20
合計	1.053E+04	2.191E+00		
Am	241	9.557E+02	1.988E-01	8.04E+01
	242m	1.526E+00	3.175E-04	1.28E-01
	242	1.286E-05	2.675E-09	1.08E-06
	243	2.318E+02	4.822E-02	1.95E+01
	245	4.153E-19	8.640E-23	3.49E-20
	246	3.643E-21	7.579E-25	3.06E-22
	合計	1.189E+03	2.474E-01	
Cm	242	3.698E-03	7.693E-07	5.82E-03
	243	8.980E-01	1.868E-04	1.41E+00
	244	5.710E+01	1.188E-02	8.98E+01
	245	4.775E+00	9.934E-04	7.51E+00
	246	7.632E-01	1.588E-04	1.20E+00
	247	1.009E-02	2.099E-06	1.59E-02
	248	7.198E-04	1.497E-07	1.13E-03
	250	5.421E-12	1.128E-15	8.53E-12
合計	6.355E+01	1.322E-02		

使用済燃料の組成は、燃焼度 44.3GWd t⁻¹, 14.3 年冷却として計算

表5. 11. 3-2 (2) ORIGEN-II の計算結果と本試験条件への換算

元素	質量数	ORIGEN-II 計算値 g tU ⁻¹	換算値 g L ⁻¹	存在比 %	
Zr	90	2.239E+02	4.658E-02	4.83E+00	
	91	7.236E+02	1.505E-01	1.56E+01	
	92	7.965E+02	1.657E-01	1.72E+01	
	93	9.020E+02	1.877E-01	1.95E+01	
	94	9.531E+02	1.983E-01	2.06E+01	
	95	2.093E-23	1.990E-09	2.06E-07	*
	96	1.036E+03	2.155E-01	2.24E+01	
	合計	4.635E+03	9.643E-01		
Tc	95m	0.000E+00	3.377E-09	1.68E-06	*
	98	1.194E-02	2.484E-06	1.23E-03	
	99	9.668E+02	2.011E-01	1.00E+02	
	合計	9.668E+02	2.011E-01		
Ru	99	5.224E-02	1.087E-05	1.68E-03	
	100	1.886E+02	3.924E-02	6.07E+00	
	101	1.028E+03	2.139E-01	3.31E+01	
	102	1.083E+03	2.253E-01	3.49E+01	
	103	6.449E-39	1.342E-42	2.08E-40	
	104	8.079E+02	1.681E-01	2.60E+01	
	106	1.104E-02	2.297E-06	3.55E-04	
	合計	3.108E+03	6.465E-01		
Cs	133	1.394E+03	2.900E-01	4.64E+01	
	134	1.578E+00	3.283E-04	5.25E-02	
	135	4.847E+02	1.008E-01	1.61E+01	
	137	1.125E+03	2.340E-01	3.74E+01	
	合計	3.005E+03	6.252E-01		
Eu	150	3.139E-07	6.530E-11	1.62E-07	
	151	1.858E+00	3.865E-04	9.59E-01	
	152	2.286E-02	4.756E-06	1.18E-02	
	153	1.671E+02	3.476E-02	8.63E+01	
	154	2.129E+01	4.429E-03	1.10E+01	
	155	3.414E+00	7.103E-04	1.76E+00	
	合計	1.937E+02	4.029E-02		

* : 添加したトレーサーの量から換算した値

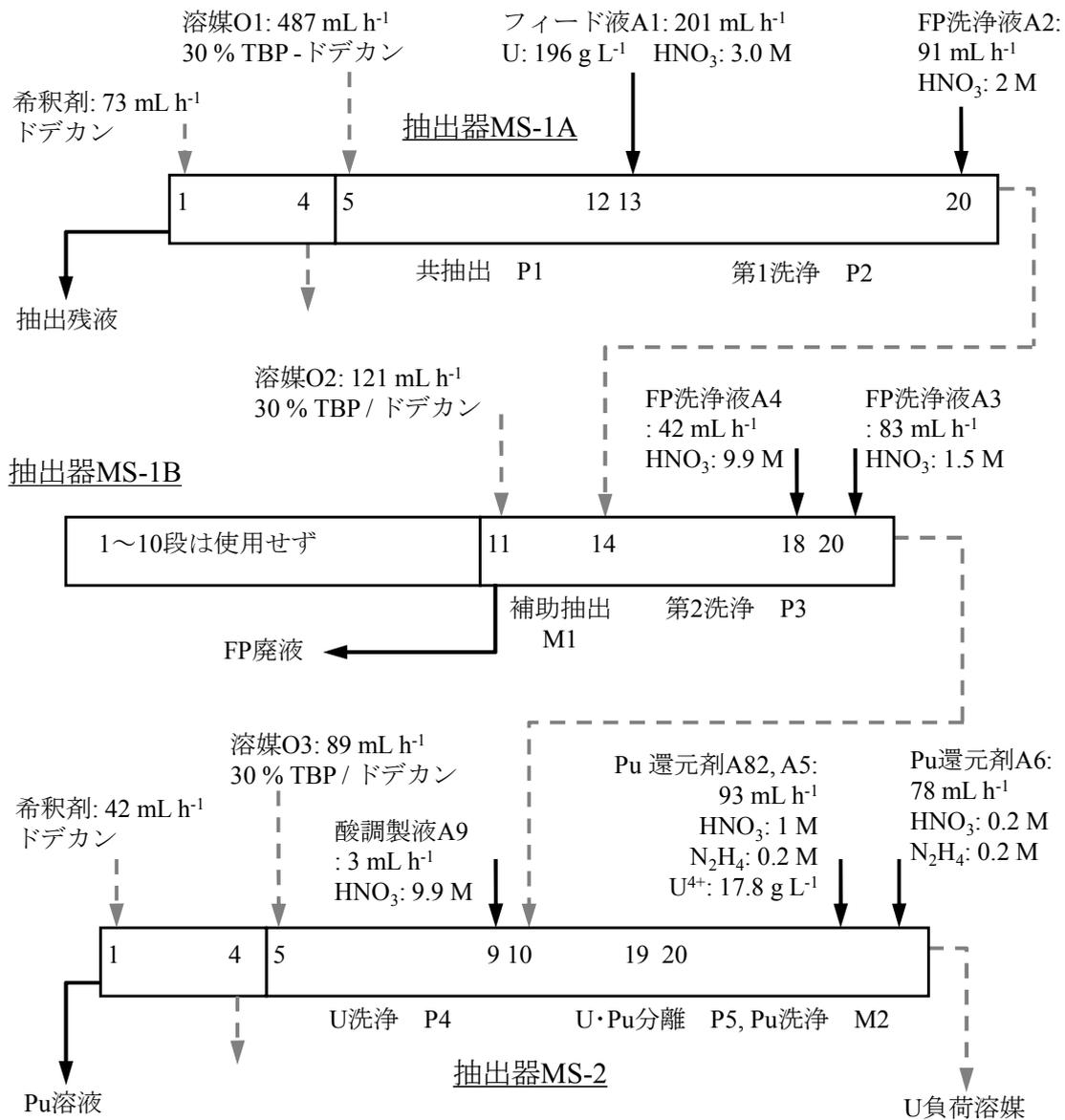


図5. 11. 3-2 SFEX 4-1 第1サイクル試験フローシート (Pu 洗浄まで)

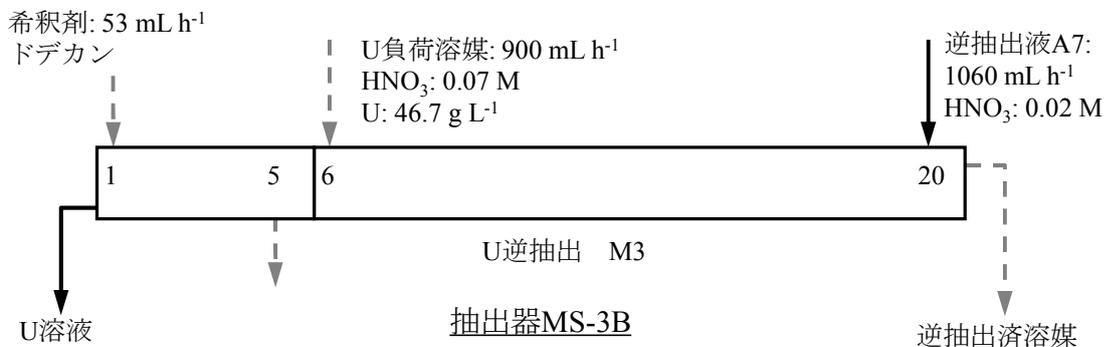


図5. 11. 3-3 SFEX 4-1 ウラン逆抽出試験フローシート

(4) 試験結果

抽出器 MS-1A の 12 段（フィード段）の付近、及び MS-2 の 10 段（装荷溶媒の供給段）の付近の運転状態を図 5. 11. 3-4~5 に示す。

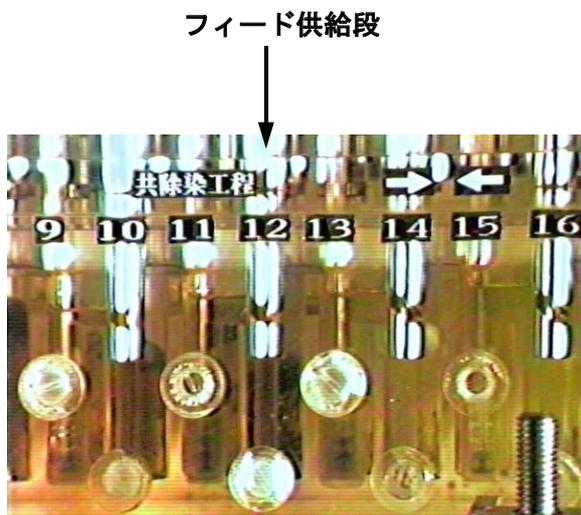


図 5. 11. 3-4 MS-1A の運転状態
(共抽出～第 1 洗浄部)

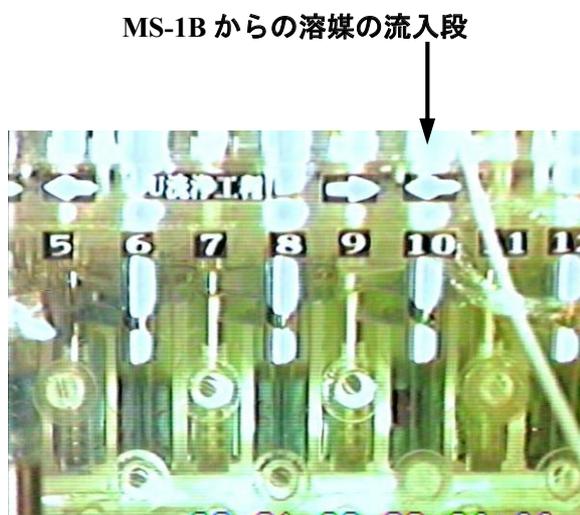


図 5. 11. 3-5 MS-2 の運転状態
(U 洗浄～U/Pu 分離部)

① 抽出器 MS-2 の出口溶液中濃度の時間変化

図 5. 11. 3-6 に MS-2 の 20 段から流出した有機相中の U 濃度、1 段から流出した水相中の Pu 濃度の時間変化を示す。流出する濃度がほぼ一定になるまでに U は 3 時間、Pu は 6 時間かかったことが分かる。

図 5. 11. 3-7 は MS-2 の出口段から流出した水相（1 段）、有機相（20 段）中の、マイナー成分の放射能濃度の時間変化である。Np-239 が水相と有機相から、I-131 が有機相から検出された。Ru-106, Tc-95m（トレーサーとして添加）は検出できなかった。Np-239 の水相濃度は 6 時間でほぼ一定となった。一方有機相では、Np-239, I-131 濃度が 10 時間経過時点でも上昇傾向であった。

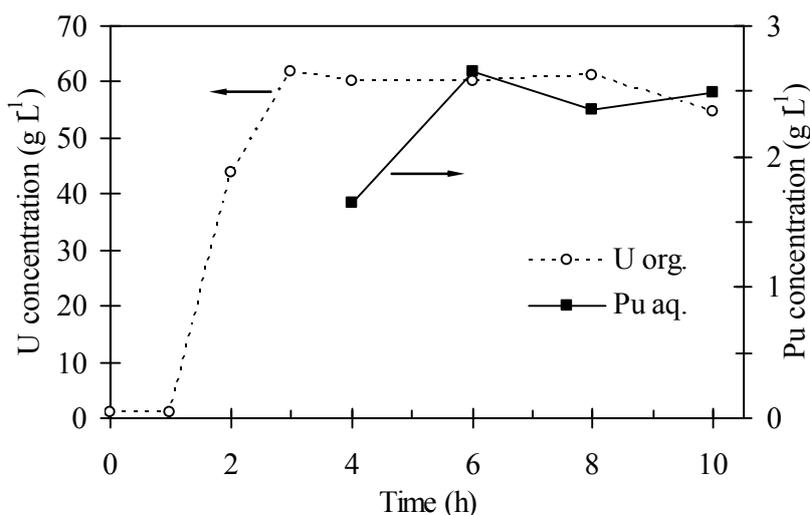


図5. 11. 3-6 MS-2 水相出口の Pu 濃度, 有機相出口の U 濃度の時間変化

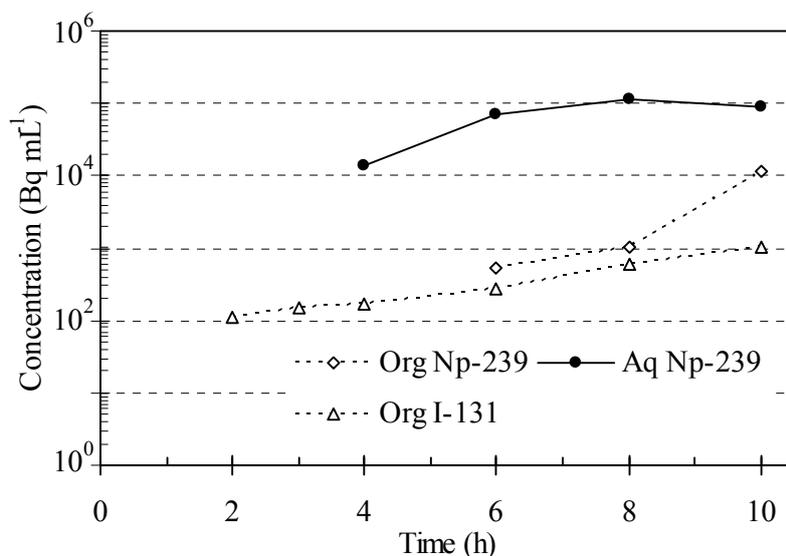


図5. 11. 3-7 MS-2 水相出口及び有機相出口のマイナー成分濃度の時間変化

② 硝酸, U, Pu の挙動

a. 抽出器 MS-1A

U, Pu 及び硝酸の MS-1A 内の濃度プロファイルを図5. 11. 3-8に示す。前節で紹介した SFEX 3-1 と同様、共抽出部において殆どの U, Pu が有機相へ抽出された。ただしこの試験の場合、共抽出部の水相試料が高線量のため、セルから搬出するにあたり希釈、分取操作を行った。そのため検出下限値が U で 20 mg L⁻¹, Pu で 110 mg L⁻¹ となった。SFEX 3-1 と比較して、特に Pu の低濃度領域での測定が十分ではない。そこで、1 段の水相サンプルについて、イオン交換法による元素分離を行って測定した結果、Pu 濃度は約 0.12 mg L⁻¹ となった。

計算結果は、第 1 洗浄部水相の U, Pu 濃度の値を除いて実験結果と良く一致している。SFEX 3-

1 と比べてみると、第 1 洗浄部の有機相 U 濃度、12 段水相の Pu 濃度等は、本試験の方が良く一致している。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B 各段の U, Pu 及び硝酸濃度を図 5. 11. 3-9 に示す。第 1 洗浄部での U, Pu の分配と水相への移行、補助抽出部での U, Pu の抽出と硝酸の蓄積による濃度プロファイルの傾向は、SFEX 3-1 と同様である。計算結果は、実験結果とかなり良く一致している。

c. 抽出器 MS-2

U, Pu 及び硝酸の MS-2 内の濃度を図 5. 11. 3-10 に示す。U/Pu 分離～Pu 洗浄部の水相 U 濃度については、硝酸濃度が低めのため、U(IV)に加えて U(VI)の分配平衡分も水相に存在していたと考えられる。U 洗浄では、U(VI)は溶媒に抽出・回収されたと考えられる。Pu 還元剤の U(IV)は、U(VI)に酸化されて溶媒に抽出される。本試験では、Pu 溶液中の U は約 1 g L^{-1} であった。この U は、主に余剰分の U(IV)と考えられる。Pu は U / Pu 分離部において極微量の Pu が有機相出口でも認められるが、ほぼ全量が水相に逆抽出された。

計算結果は実験結果とおおむね一致しているものの、水相に残って Pu 溶液へ混入する U の濃度値について、計算値の方が実験値より大きい。その差は SFEX 3-1 より小さい。一方、有機相の U 濃度は、実験結果の方が計算結果より大きめとなっている。

d. 抽出器 MS-3B

共抽出～Pu 洗浄部までの試験で得られた U 負荷溶媒（硝酸濃度：0.07 M, U 濃度：47.7 g L^{-1} ）を用いて U の逆抽出を行った。MS-3B の U と硝酸の濃度プロファイルを図 5. 11. 3-11 に示す。本試験では U の逆抽出が十分ではなく、20 段の有機相で 1.8 g L^{-1} の U が残留する結果となった。その理由として、ポンプの不調・調整不良のため、溶媒の流量が計画より過大となったことが挙げられる。

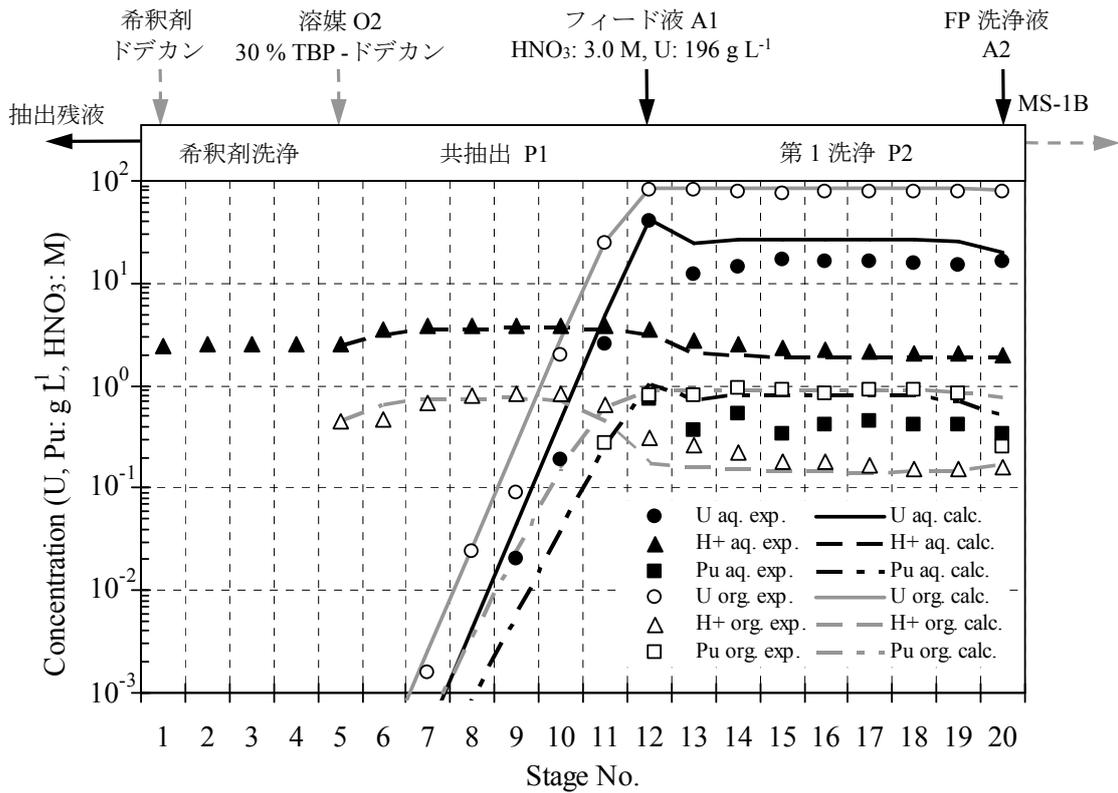


図5. 11. 3-8 MS-1A の硝酸, U, Pu 濃度プロファイル

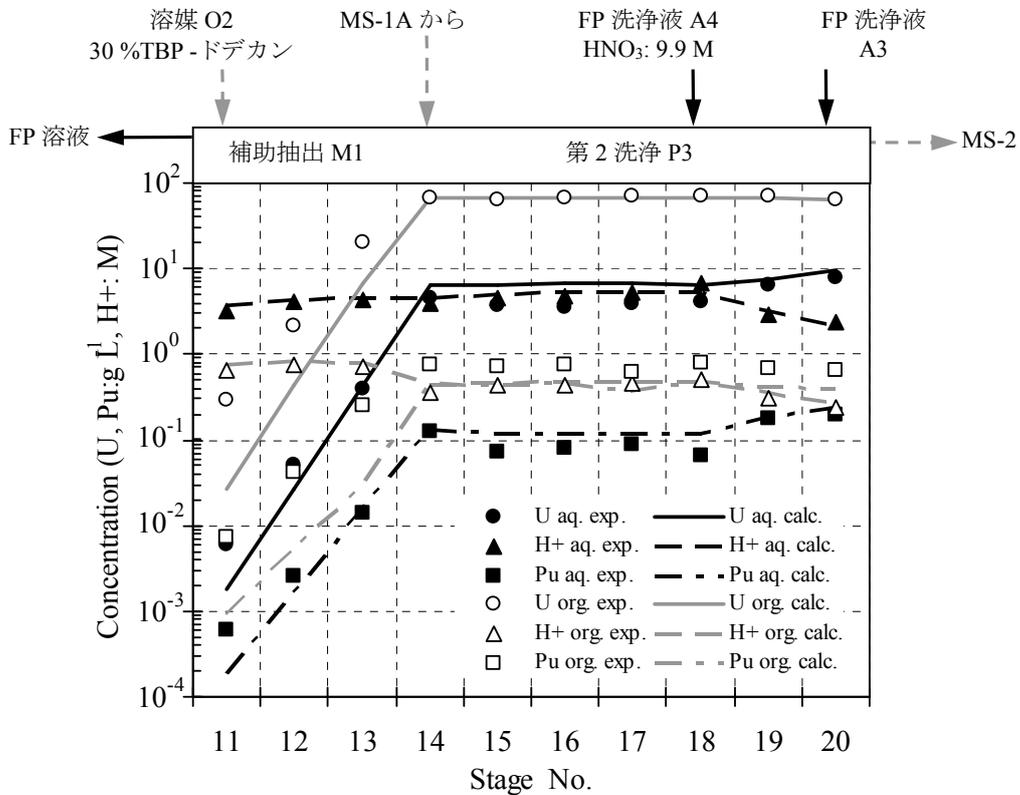


図5. 11. 3-9 MS-1B の硝酸, U, Pu 濃度プロファイル

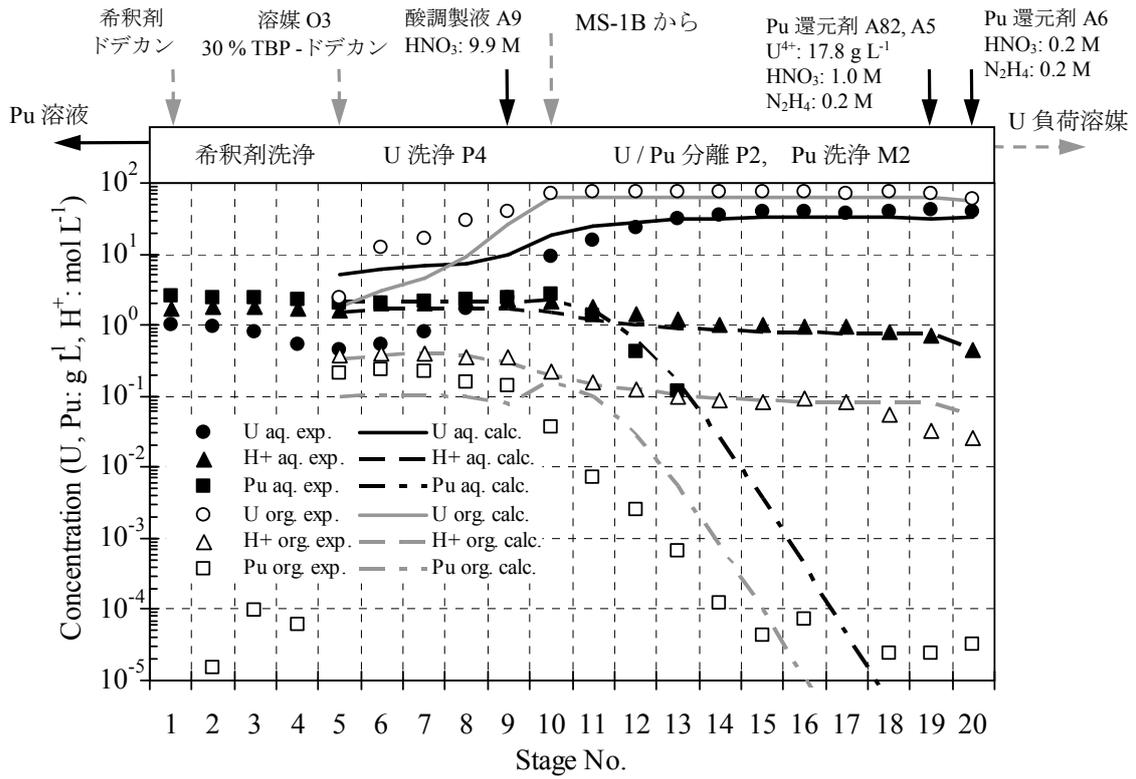


図5. 11. 3-10 MS-2の硝酸, U, Pu 濃度プロファイル

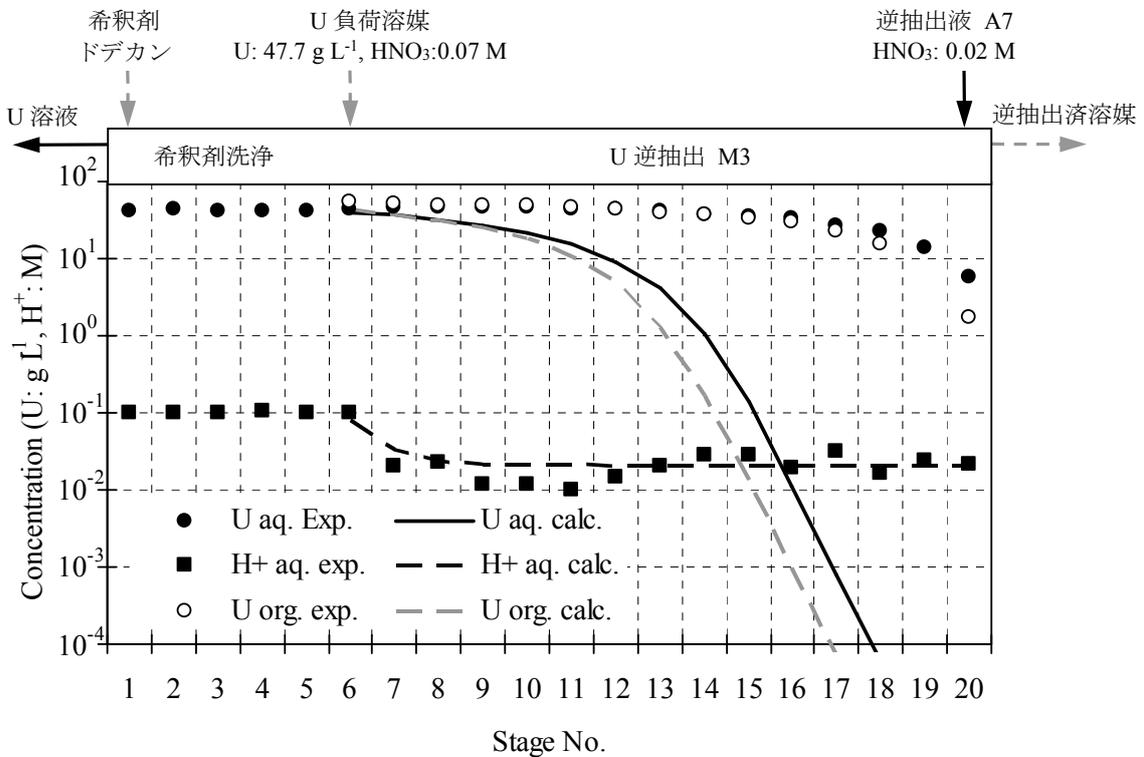


図5. 11. 3-11 MS-3Bの硝酸, U 濃度プロファイル

③ 亜硝酸の抽出器内濃度プロファイル

亜硝酸はその濃度によっては、Pu, Np の原子価を変化させる酸化還元反応に影響する。抽出工程内での亜硝酸濃度は、これら元素の移行挙動に影響する重要な因子の一つである。以下に MS-1A, MS-1B の亜硝酸濃度の測定結果を示す。MS-2 内では SFEX 3-1 と同様に、Pu 還元剤と共に用いるヒドラジンによって、水相の亜硝酸の大部分は分解される。

a. 抽出器 MS-1A

MS-1A の亜硝酸濃度を図 5. 11. 3-12 に示す。亜硝酸は多くが抽出残液側へ移行する傾向で、MS-1B へ移行する割合が少ない結果となった。フィード液中の亜硝酸濃度 4.25×10^{-3} M に対し、共抽出部の水相濃度は $3 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3}$ M にあり (7 段除く)、希釈剤洗浄部の水相濃度は約 2×10^{-3} M であった。また 12 段から 1 段に向かって、単調にわずかに濃度が下がる傾向があるように見える。第 1 洗浄部の水相の亜硝酸の濃度は、共抽出部の 1/10 程度、 $1 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4}$ M であった。有機相の U, Pu 濃度が低い 5~10 段では、有機相の亜硝酸濃度は $3 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-4}$ M で相対的に高め、第 1 洗浄部では 20 段を除き、おおよそ 6×10^{-5} M で一定である。

計算結果については、亜硝酸分配比の計算式は仮に設定したものをを用いたが、実験結果の傾向、すなわち水相濃度は共抽出部の方が第 1 洗浄部より高いことを再現している。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B 内の亜硝酸濃度を図 5. 11. 3-13 に示す。MS-1A から流入した亜硝酸が、MS-1B の補助抽出部で有機相へ抽出され、第 2 洗浄部を通過して後段の MS-2 へ移行した。18 段の有機相の亜硝酸濃度が隣接段よりも低下した原因として、9.9 M 硝酸の供給段であり硝酸濃度が高いことが考えられる。

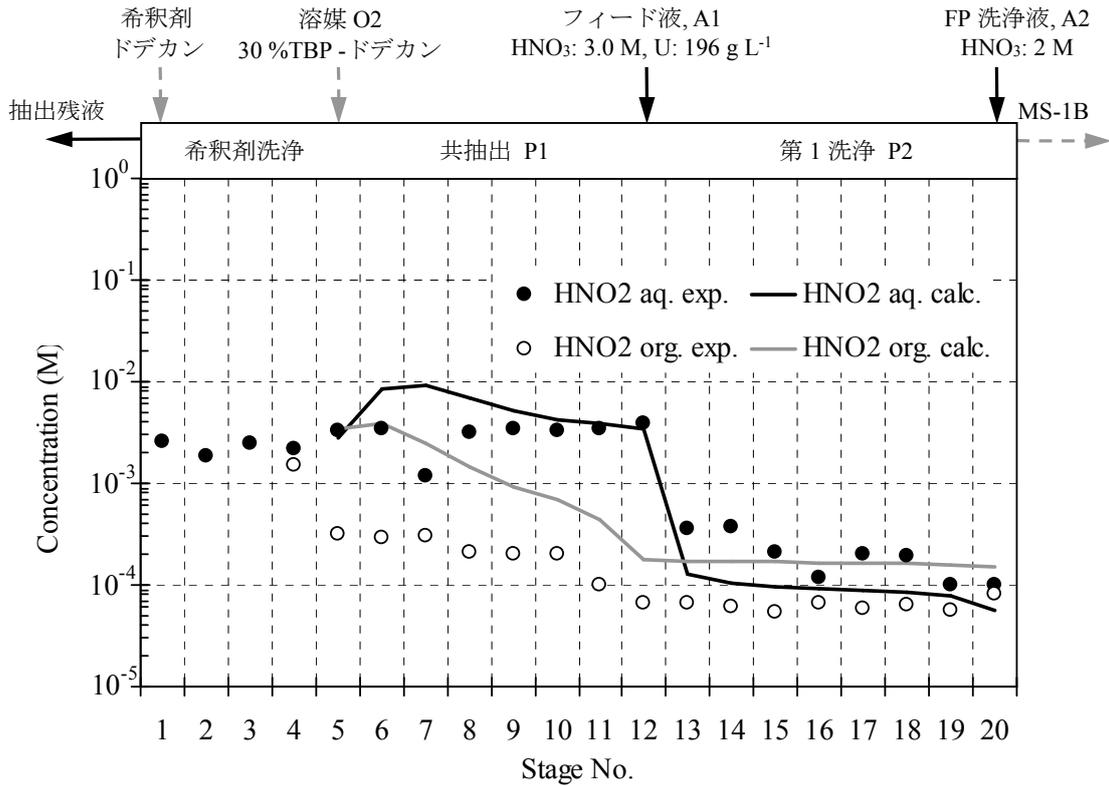


図5. 11. 3-12 MS-1Aの亜硝酸濃度プロファイル

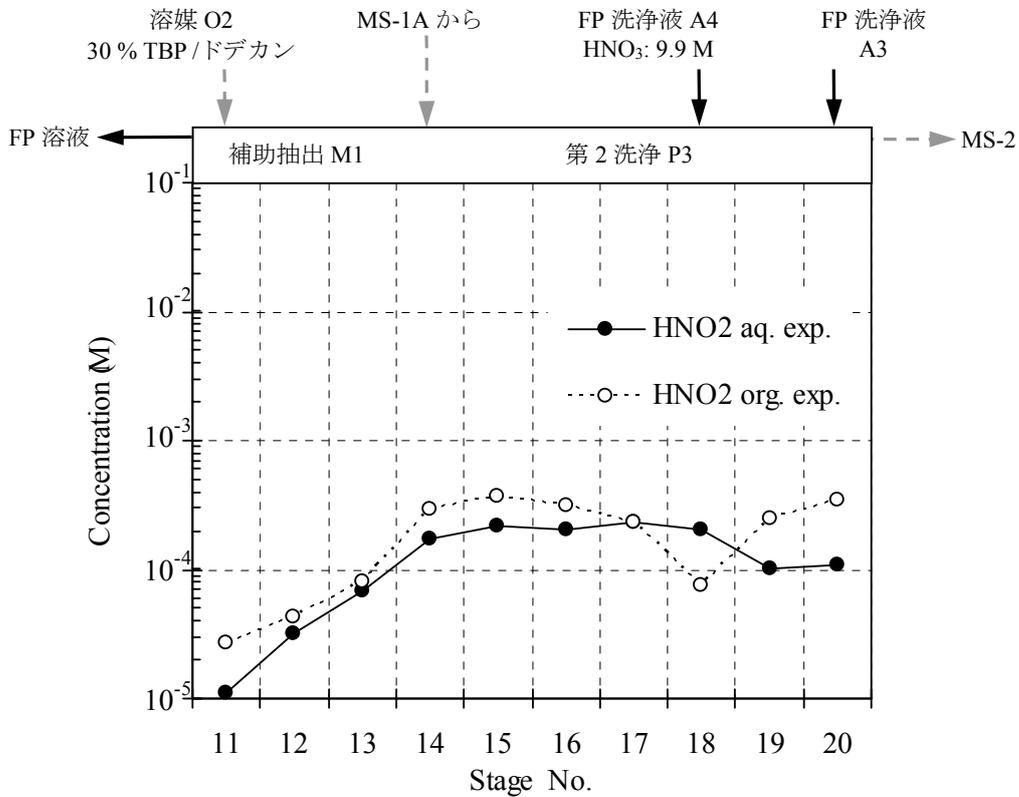


図5. 11. 3-13 MS-1Bの亜硝酸濃度プロファイル

④ 亜硝酸及びその他の化学種の挙動

MS-2 における亜硝酸, U(IV), ヒドラジンの濃度を図 5. 11. 3-14 に示す。U(IV)の水相濃度は、供給段の 19 段から 13 段まで約 12.7~16.2 g L⁻¹ とおおむね一定の値で、計算結果とほぼ一致している。12 段から 10 段にかけては、実験結果では速やかに約 1.5g L⁻¹ と 1/10 程度に減少した。これらの段で濃度が減少する傾向は、計算結果にも表れているが差が大きい。

ヒドラジンについては、19, 20 段の水相濃度が 0.19, 0.18 M で供給液の濃度と変わらない。10, 9, 5 段では 0.13 M, 1 段では 0.09 M と Pu 溶液出口に向かって濃度が 1/2 に低下した。

アジ化水素酸の有機相濃度は、爆発下限濃度 4 M よりは低いものの、5 段で約 1 M, 20 段で 0.09 M と SFEX 3-1 の結果に比べるとかなり高めであった。この実験値は計算値より 2~3 桁高い。

水相試料から亜硝酸が検出され 0.04~0.1 mM、有機相濃度は 20 段での値しかないが、約 0.3 mM で、オーダーとしては SFEX 3-1 と同じであった。

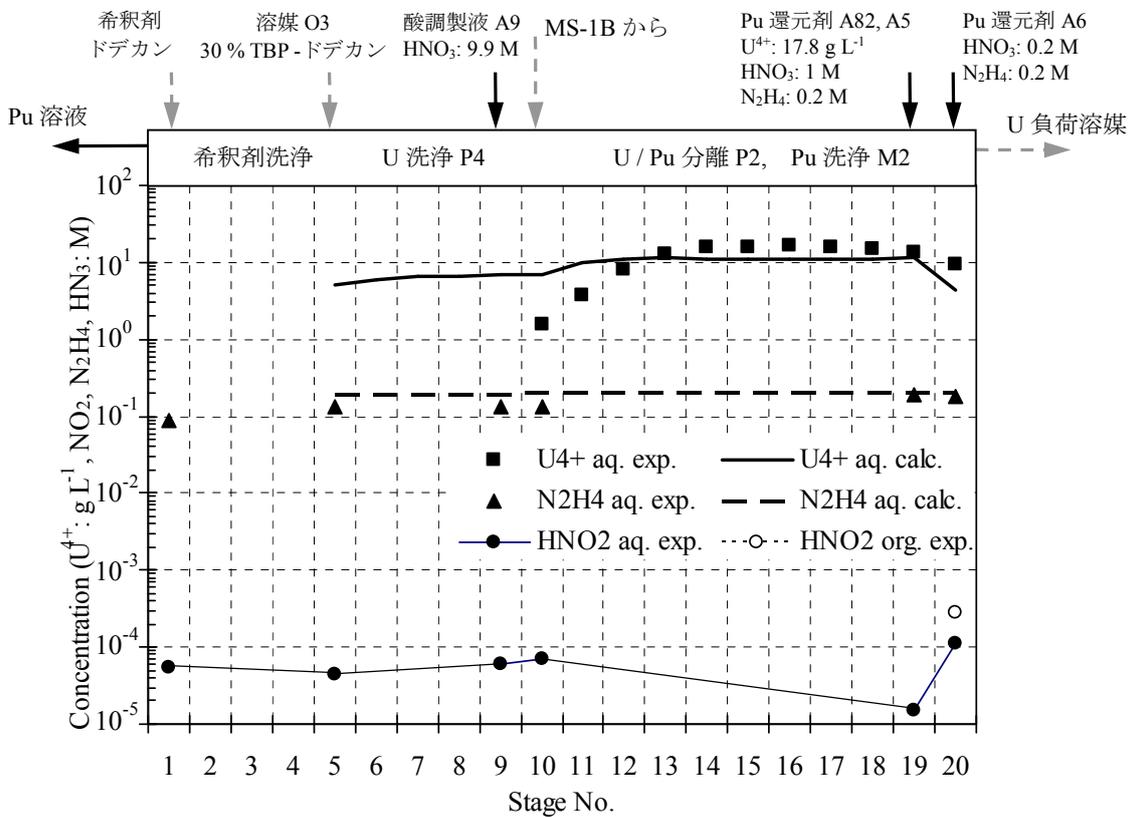


図 5. 11. 3-14 MS-2 の U(IV), ヒドラジン, 亜硝酸濃度プロフィール

⑤ Np, Am, Cm の挙動

a. 抽出器 MS-1A

MS-1A の Np, Am, Cm の濃度を図 5. 11. 3-15 に示す。計算では SFEX 3-1 と異なり Np の初期の原子価割合を Np(V), Np(VI)がそれぞれ 50%ずつと仮定した。実験結果では、Np は 1 段水相と 20 段有機相の両出口の濃度がほぼ同じであった。本試験では有機相流量は水相の約 1.7 倍なので、第 1 洗浄部を通過して U, Pu とともに MS-1B への移行する割合が高いことになる。計算

結果は実験結果とはあまりプロファイルが似ていないが、両出口における濃度はほぼ同じであった。

Am, Cm は、SFEX 3-1 と同様にほぼ全量が抽出残液側へ移行した。共抽出部での分配比は、Am が SFEX3-1 と同様の 0.01 程度、Cm は約 6×10^{-7} と非常に小さかった。今回は、第 1 洗浄部の水相では Am は検出できなかった。第 1 洗浄部で Am の有機相濃度がほぼ一定の結果となっているのは SFEX3-1 と同様、U-237 に起因すると推定される。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B の各段の Am, Np 濃度を図 5. 11. 3-16 に示す。第 2 洗浄部では、20 段で Np の分配比が最も小さく、次に小さいのが 19 段で、また 14 段から 18 段にかけて順に分配比が大きくなった。この Np の分配比の大小関係は、水相の硝酸濃度の高低と一致している。FP 溶液側への移行が少ない点で SFEX 3-1 と差があるが、第 2 洗浄部の有機相濃度プロファイルはよく似ている。計算結果と実験値は、20 段の濃度は一致しているものの、プロファイルとしては差がある。

Am については、11 段水相の濃度は SFEX 3-1 の場合と同様に、極微量の Am が FP 溶液へ移行しことを示すと考えられる。他の段の値は、ほぼ U-237 によるものと考えられる。

c. 抽出器 MS-2

MS-2 の各段の Np 濃度を図 5. 11. 3-17 に示す。Np は水相 Pu 溶液側への移行割合が高く、U/Pu 分離～Pu 洗浄部では有機相出口（20 段）に向かうにつれて、その濃度が低下した。計算結果とは、定性的な傾向は似ているが、値の一致は良くない。

計算結果について、全 Np 濃度及び Np(IV), Np(V), Np(VI) の原子価毎の濃度を図 5. 11. 3-18 に示す。SFEX 3-1 と異なり、水相、有機相とも全段で、ほぼ全量の Np が Np(IV) であり、Np(V) と Np(VI) は桁違いに少ない。この差異の理由として SFEX 4-1 では SFEX 3-1 よりも、U(IV) の供給量が多く、ほぼ全ての Np が Np(IV) にまで還元されるのに十分な量であったことが考えられる。

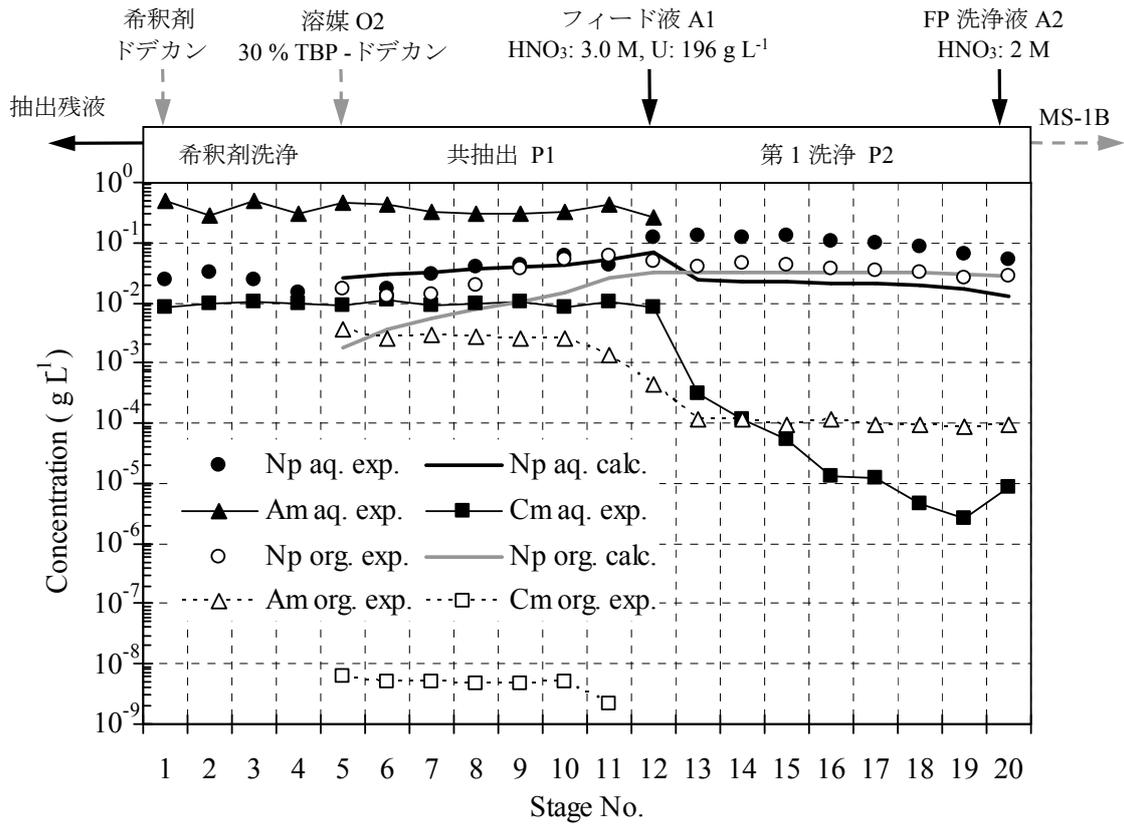


図5. 11. 3-15 MS-1A の Np, Am, Cm 濃度プロファイル

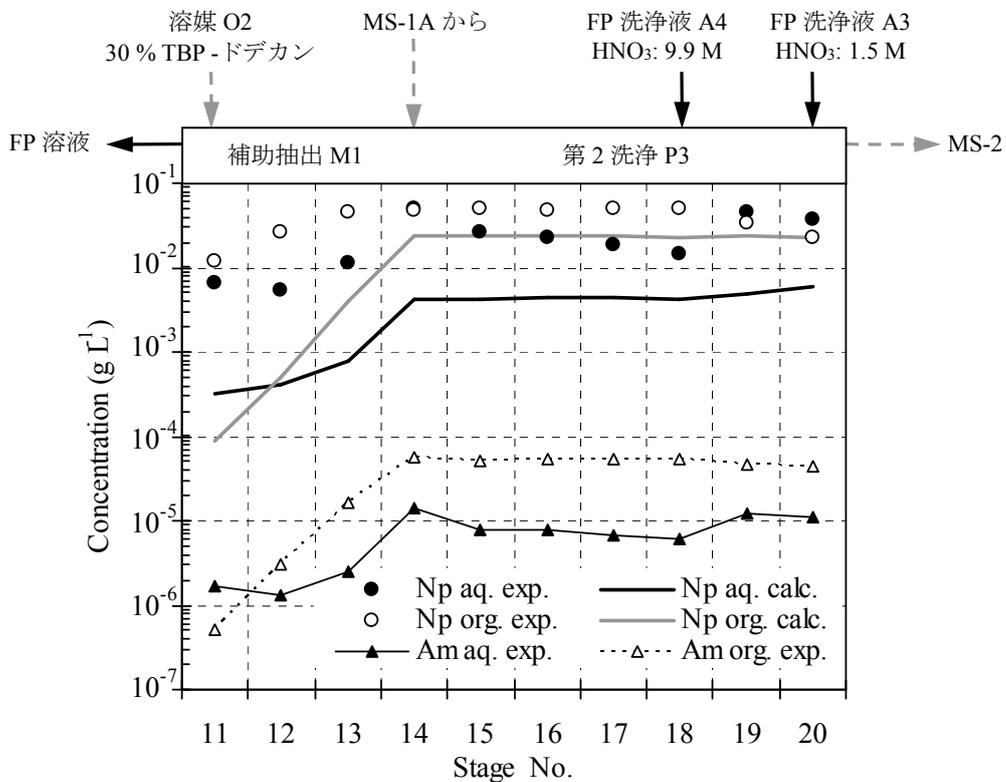


図5. 11. 3-16 MS-1B の Np, Am 濃度プロファイル

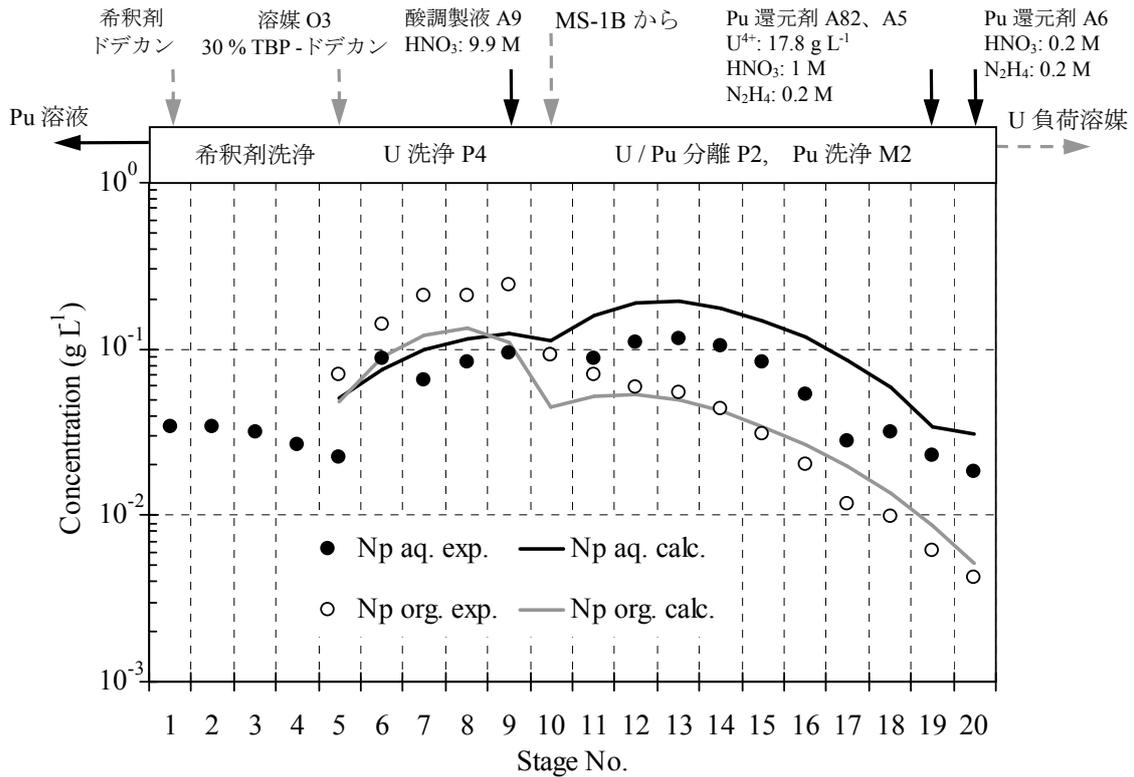


図5. 11. 3-17 MS-2のNp濃度プロファイル

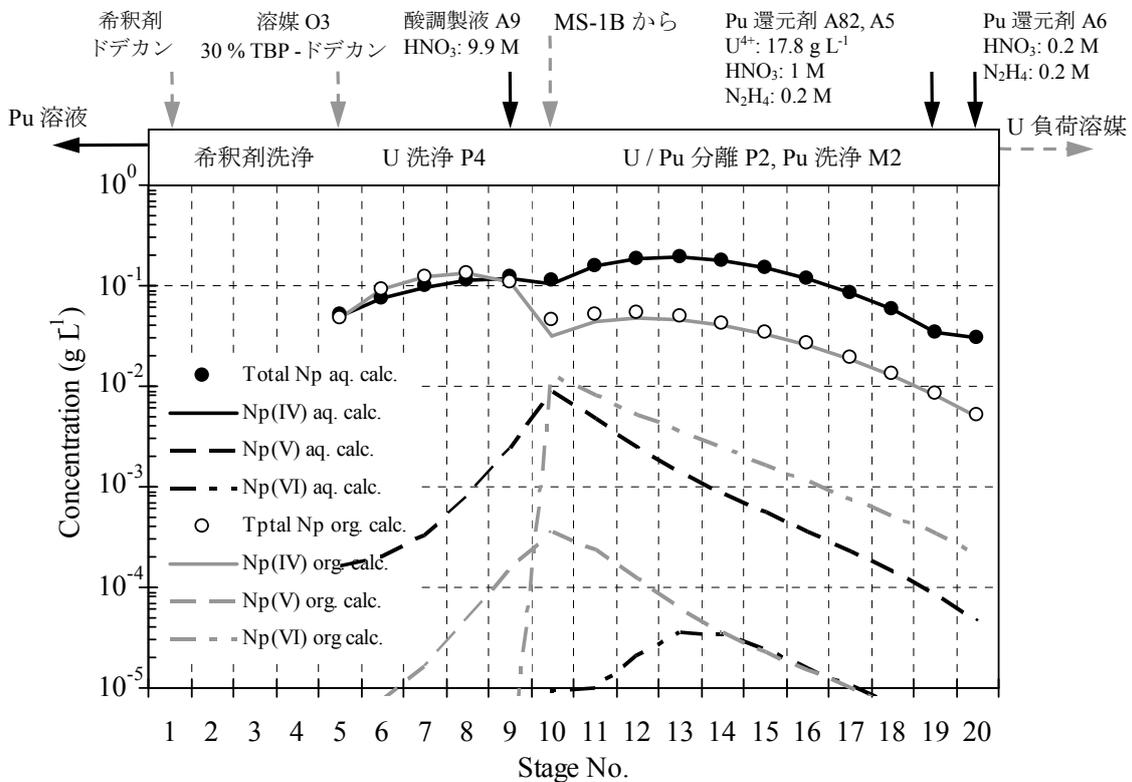


図5. 11. 3-18 MS-2のNp(IV), (V), (VI)濃度プロファイル (計算値)

⑥ Tc, Zr, Ru の挙動

a. 抽出器 MS-1A

MS-1A の各段の Tc, Zr, Ru の濃度を図 5. 11. 3-19 に示す。SFEX 3-1（前節）と同様に Tc の大部分は抽出されて、抽出残液へはほとんど移行しなかった。一方 Zr, Ru は殆どが抽出残液側へ移行し、第 1 洗浄部で良く洗浄された。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B の各段の Tc, Zr, Ru の濃度を図 5. 11. 3-20 に示す。Tc は第 1 洗浄部で水相側へ逆抽出され、FP 溶液側へ分離されている。Zr は水相の結果のみであるが、硝酸濃度が高いと分配係数の値が高くなるため、第 2 洗浄部での水相への移行は少なく、有機相中に留まり、補助抽出部でのそれぞれの段での水相濃度の差が大きくなったと推測される。Ru は水相の硝酸濃度が高い条件で分配係数が小さくなって逆抽出されるため、第 1 洗浄部に供給される 9.9 M 硝酸の効果で水相へ移行したと推測できる。

FP 溶液に含まれる Zr 濃度約 0.8 mg L^{-1} は MS-1A 抽出残液中の濃度の $1 / 330$ 程度、Ru 濃度約 2.5 mg L^{-1} は抽出残液の $1 / 110$ 程度に相当する。

c. 抽出器 MS-2

MS-2 の各段の Tc, Zr, Ru 濃度を図 5. 11. 3-21 に示す。Tc, Zr, Ru とも、水相の結果しか得られていない。Tc はプロファイルの形から、主に Pu 側に移行したと考えられる。Pu 溶液中の Zr 濃度約 1.6 mg L^{-1} は、MS-1A の抽出残液の約 $1 / 160$ に相当する。

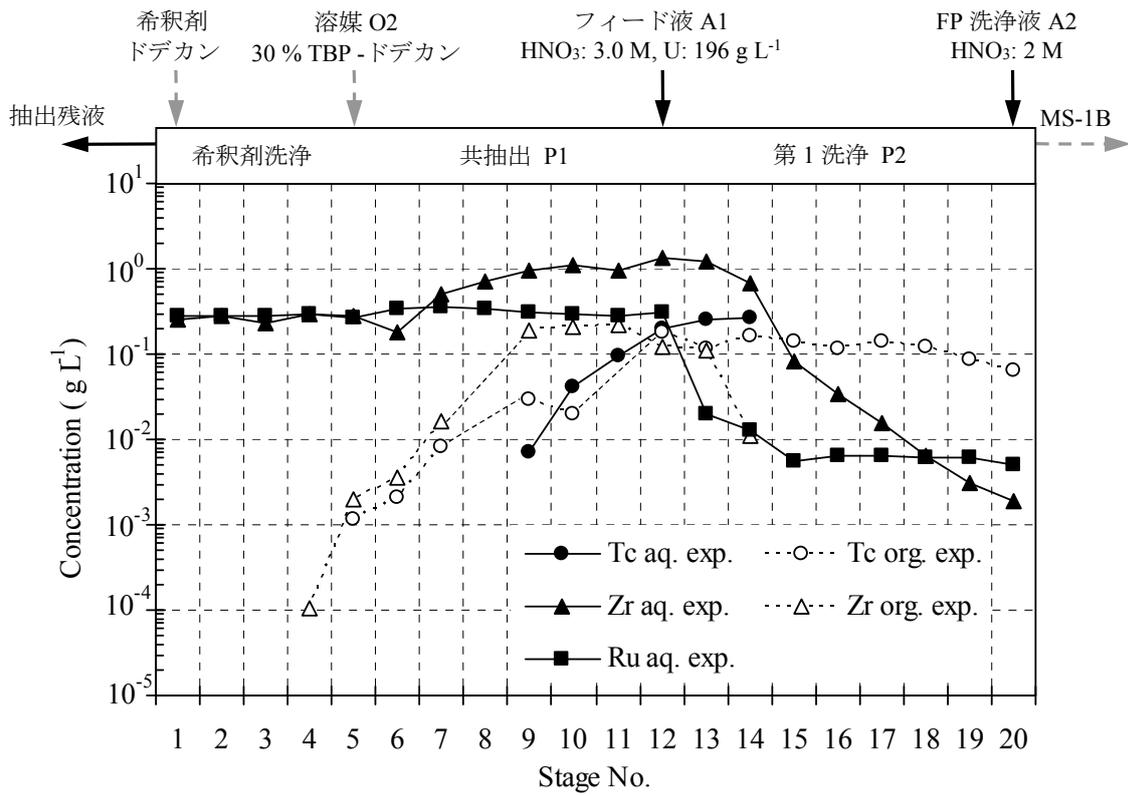


図5. 11. 3-19 MS-1A の Tc, Zr, Ru 濃度プロファイル

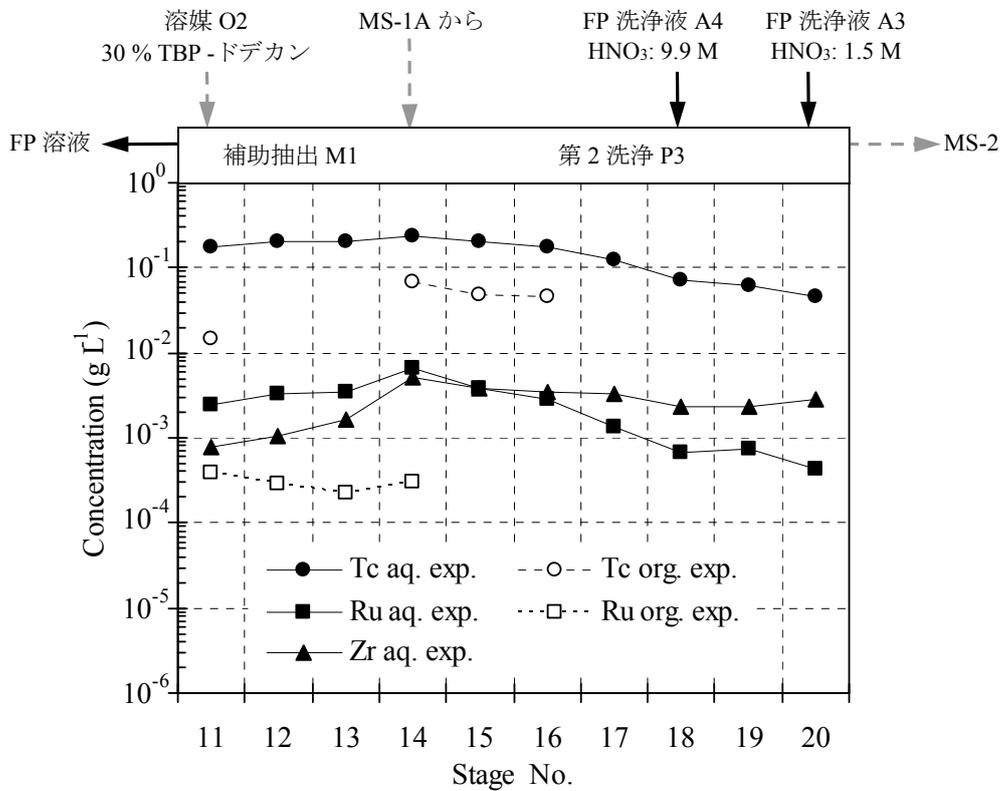


図5. 11. 3-20 MS-1B の Tc, Zr, Ru 濃度プロファイル

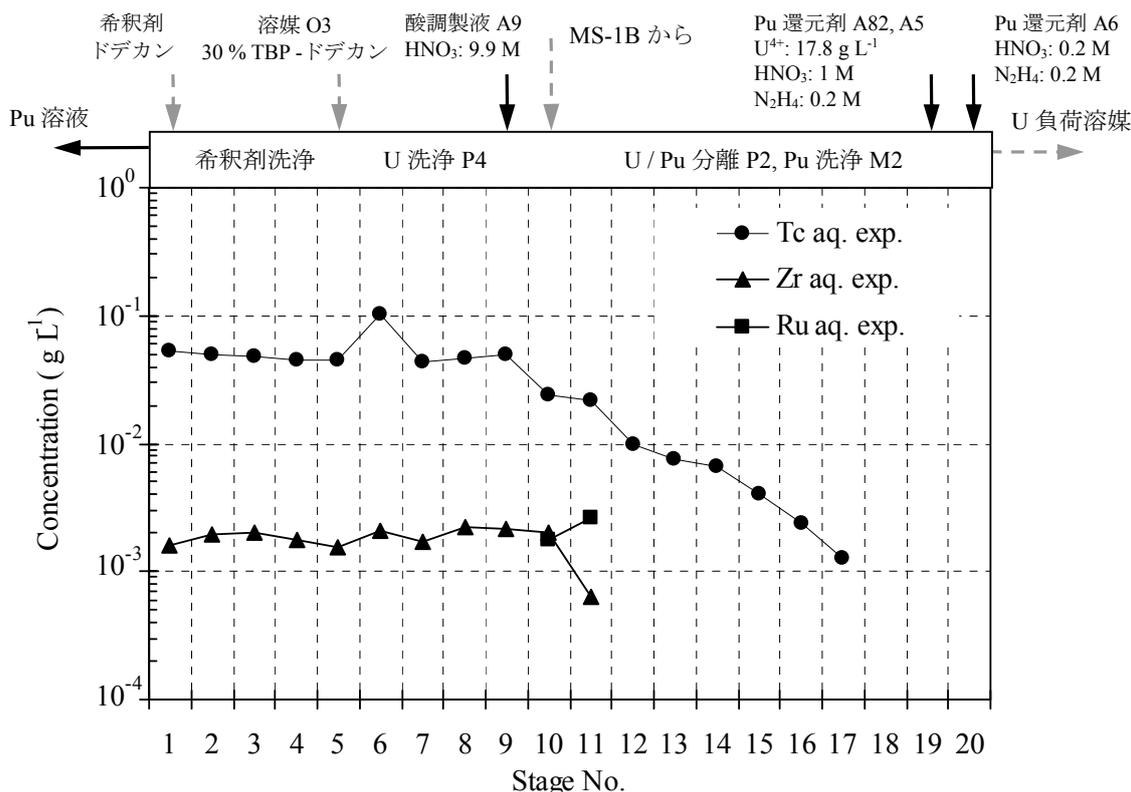


図5. 11. 3-2.1 MS-2の Tc, Zr, Ru 濃度プロファイル

⑦ Cs, Eu の挙動

a. 抽出器 MS-1A

γ線放出核種である Cs-137, Eu-154 を含む Cs, Eu について、MS-1A 各段の濃度を図5. 11. 3-2.2 に示す。第1洗浄部の有機相では検出限界未満となり、Cs, Eu は殆ど有機相に抽出されず、抽出残液へ全量が移行したことが分かる。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B 各段の Cs, Eu の濃度を図5. 11. 3-2.3 に示す。水相では全段で Cs が検出されたが、その他は検出限界未満であった。11段の水相（FP 溶液出口）での濃度は、MS-1A 抽出残液と比べると、Cs で4桁以上、Eu では6桁低い濃度である。

c. 抽出器 MS-2

MS-2 各段の Cs の濃度を図5. 11. 3-2.4 に示す。Eu は全試料が検出限界未満であった。主に水相試料の Cs が検出できたが、値は小さい。Pu 溶液出口の濃度は、MS-1A の抽出残液より6桁以上低い値である。

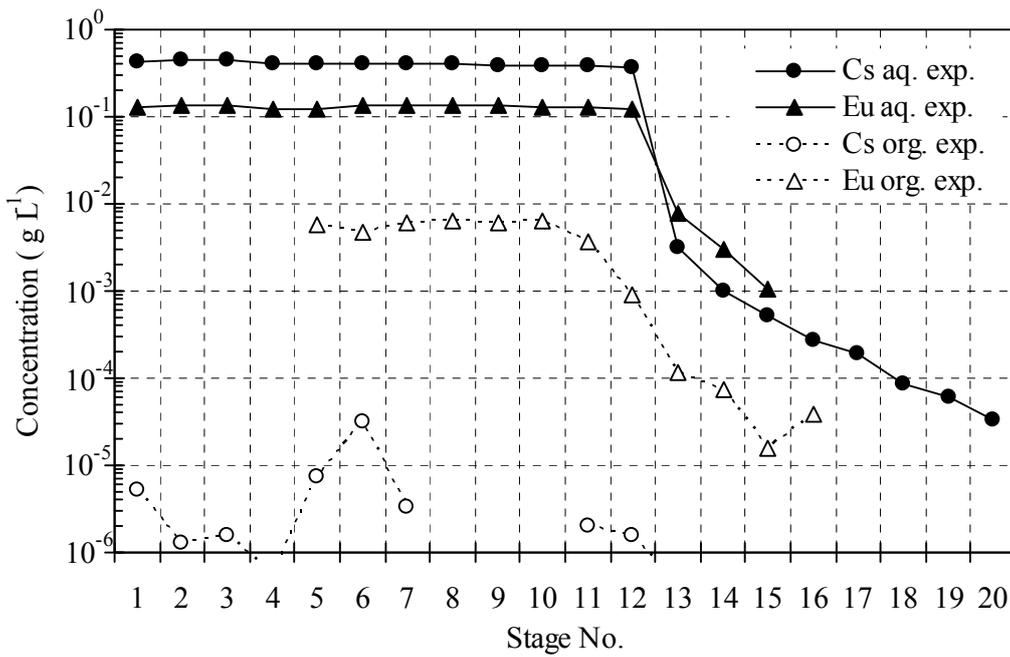


図5. 11. 3-2.2 MS-1AのCs, Eu濃度プロファイル

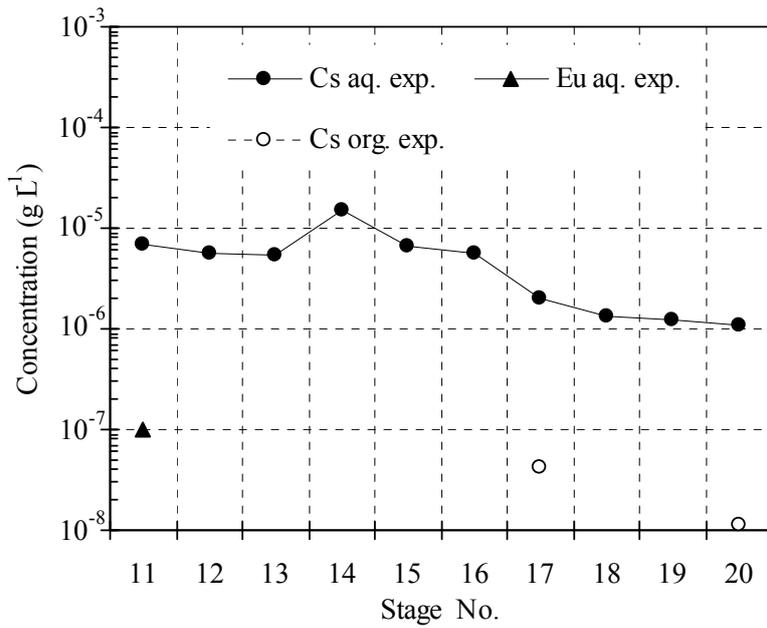


図5. 11. 3-2.3 MS-1BのCs, Eu濃度プロファイル

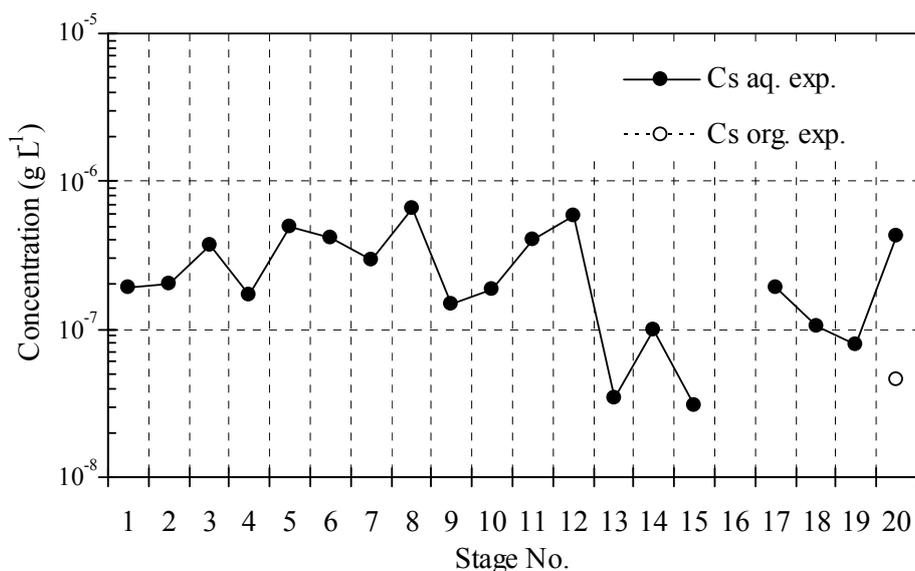


図5. 11. 3-24 MS-2のCs濃度プロファイル

⑧ 各元素の移行挙動のまとめ

SFEX 4-1 試験結果のまとめとして、各元素の抽出器からの流出量の合計を 100%とした移行率、除染係数 (DF)、物質収支を表5. 11. 3-3に示す。

表5. 11. 3-3 SFEX 4-1 試験における各元素の移行率, 除染係数と物質収支

	抽出残液	FP 溶液	Pu 溶液	U 負荷溶媒	物質収支
U*	<0.007 %	0.002 %	<0.4 %	99.6 %	101.8 %
Pu	0.008 %	0.02 %	99.96 %	0.01 %	115.9 %
Np	41.6 %	5.0 %	35.7 %	17.7 %	76.6 %
Am	99.99 %	0.0001 %	—	—	399.9 %
Tc	<1.8 %	68.0%	28.2 %	<2.0 %	85.1 %
Zr	99.43 %	0.13 %	0.36 %	<0.08 %	59.2 %
Ru	94.5 %	0.36 %	0.5 %	<4.9 %	127.0 %
Cs	99.99 %	0.001%	4.1 × 10 ⁶ (DF)	4.0 × 10 ⁶ (DF)	103.4 %
Eu	99.99 %	0.00003 %	>2.4 × 10 ⁶ (DF)	>1.0 × 10 ⁵ (DF)	96.1 %

* 抽出フィード中の U に加えて Pu 還元剤として U(IV)を供給していることを考慮した値

5. 1 1. 4 標準 PUREX フローシート試験 (SFEX 5-1) ¹³⁾

(1) 抽出フィード液の組成

SFEX 5-1 試験のフィード液は、溶解試験 (SFD 5-90, 5-80) で燃料を溶解し、濃縮、再希釈により濃度を調整した平均燃焼度 40 GWd t⁻¹ の使用済 MOX 燃料の溶解液である。主な成分の濃度を表 5. 1 1. 4-1 に示す。また比較のため、SFEX 3-1, SFEX 4-1 のフィード液組成もあわせて示す。この表のうち使用済 MOX 燃料の場合、元素濃度の分析値 (U 除く) とは、溶液の α 又は γ 放射能分析により Pu-239+Pu-240, Np-239, Am-241, Cm-244, Ru-106, Cs-137, Eu-154 の放射能濃度を評価し、ORIGEN-II コードの計算結果で得られる各核種の存在比率 (核種/元素) から換算した値である。また計算値は、溶液の U 濃度の分析値を基準として、ORIGEN-II 計算で得られる元素量から換算された値である。ここでの換算に用いた ORIGEN-II 計算結果 (使用済燃料中の核種の量) と存在比率の値を、表 5. 1 1. 4-2 に示す。

使用済 MOX 燃料と UO₂ 燃料との違いとして、Pu の濃度差の他、MOX 燃料の方が亜硝酸濃度が高いこと、Am 濃度が高いことが指摘できる。

図 5. 1 1. 4-1 に、抽出フィード液の吸収スペクトルを示す。フィード液中の Pu については、観測されたピークが Pu(IV) に帰属される 660, 795, 1070 nm のみで、Pu(VI) に帰属される 830 nm のピークがなかったことから、Pu は、ほぼ全てが Pu(IV) であったことが分かる。

表 5. 1 1. 4-1 SFEX 5-1 抽出フィード液の組成

成分	使用済 MOX 燃料 40 GWd t ⁻¹ SFEX 5-1		使用済 UO ₂ 燃料 44 GWdt ⁻¹ SFEX 3-1 44 GWdt ⁻¹ SFEX 4-1		単位
	分析値	ORIGEN-II 計算値	分析値	分析値	
	HNO ₃	3.1	—	3.2	
HNO ₂	9.29×10 ⁻³	—	5.7×10 ⁻³	4.25×10 ⁻³	
U	243	(243)	200	196	g L ⁻¹
Pu	8.77	(7.24)	2.25	1.86	
Np	0.134	(0.077)	0.136	0.132	
Am	0.617	(0.702)	0.167	0.186	
Cm	0.0709	(0.0948)	—	—	
Tc	—	(0.220)	0.368	0.188	
Ru	0.185	(0.792)	0.395	0.338	
Zr	—	(0.808)	0.628	0.639	
Cs	0.886	(0.815)	0.669	0.597	
Eu	0.250	(0.059)	0.0167	—	

表5. 11. 4-2 ORIGEN-II 計算に基づく使用済燃料中の各核種量と存在比率 (燃焼度 40 GWdt⁻¹, 7年冷却, MOX 燃料 1,812 g)

元素	同位体	ORIGEN-II 計算値 / g tU ⁻¹	換算値 / g	存在 比率	元素	同位体	ORIGEN-II 計算値 / g tU ⁻¹	換算値 / g	存在 比率
U	232	1.286E-03	2.118E-06	0.00%	Ru	99	3.073E-02	5.062E-05	0.00%
	233	1.026E-03	1.690E-06	0.00%		100	1.406E+02	2.316E-01	4.64%
	234	6.385E+01	1.052E-01	0.01%		101	9.234E+02	1.521E+00	30.45%
	235	3.996E+03	6.583E+00	0.43%		102	1.026E+03	1.690E+00	33.83%
	236	1.166E+03	1.921E+00	0.13%		103	1.349E-21	2.222E-24	0.00%
	237	1.074E-04	1.769E-07	1.2E-8%		104	9.420E+02	1.552E+00	31.06%
	238	9.248E+05	1.523E+03	99.44%		106	6.704E-01	1.104E-03	0.02%
	合計	9.300E+05	1.532E+03			合計	3.033E+03	4.996E+00	
Np	235	4.677E-08	7.704E-11	0.00%	Cs	133	1.217E+03	2.005E+00	39.01%
	236	5.808E-04	9.567E-07	0.00%		134	1.196E+01	1.970E-02	0.38%
	237	2.972E+02	4.896E-01	100.00%		135	7.704E+02	1.269E+00	24.70%
	238	2.907E-06	4.789E-09	0.00%		137	1.120E+03	1.845E+00	35.90%
	239	6.576E-04	1.083E-06	0.00022%		合計	3.119E+03	5.138E+00	
	240M	4.508E-14	7.426E-17	0.00%					
合計	2.972E+02	4.896E-01							
Pu	236	2.019E-04	3.326E-07	0.00%	Eu	150	1.931E-06	3.181E-09	0.00%
	238	8.790E+02	1.448E+00	3.17%		151	1.466E+00	2.415E-03	0.65%
	239	1.253E+04	2.064E+01	45.20%		152	1.331E-01	2.193E-04	0.06%
	240	8.900E+03	1.466E+01	32.11%		153	1.783E+02	2.937E-01	78.92%
	241	3.305E+03	5.444E+00	11.92%		154	3.555E+01	5.856E-02	15.74%
	242	2.105E+03	3.468E+00	7.59%		155	1.047E+01	1.725E-02	4.63%
	244	2.694E-01	4.438E-04	0.00%		合計	2.259E+02	3.722E-01	
	合計	2.772E+04	4.566E+01						
Cm	242	3.963E-02	6.528E-05	0.01%	Am	241	1.906E+03	3.140E+00	70.94%
	243	4.701E+00	7.744E-03	1.30%		242M	1.551E+01	2.555E-02	0.58%
	244	3.192E+02	5.258E-01	87.94%		242	1.855E-04	3.056E-07	0.00%
	245	3.436E+01	5.660E-02	9.47%		243	7.652E+02	1.261E+00	28.48%
	246	4.568E+00	7.525E-03	1.26%		245	1.228E-15	2.023E-18	0.00%
	247	8.437E-02	1.390E-04	0.02%		246	1.215E-20	2.001E-23	0.00%
	248	5.951E-03	9.803E-06	0.00%		合計	2.687E+03	4.426E+00	
	250	1.808E-11	2.978E-14	0.00%					
	合計	3.630E+02	5.979E-01						

(2) 試験条件

SFEX5-1 試験のフローシートを図5. 11. 4-2に示す。フィード液中の全 HM (U, Pu)が抽出されるとして、共抽出部での溶媒の負荷度は約 72 gHM L⁻¹となる。Pu 供給速度に対する Pu 還元剤 U(IV)の供給速度は、モル比で約 4.1 倍となる。前節の SFEX 4-1 (平均燃焼度 : 44 GWdt⁻¹)との試験条件の違いは以下のようなものである。

- ① 標準 PUREX フローシート条件の模擬性をより高めるための工夫として、MS-1B の 13 段セトラ部から、ポンプで溶媒を抜き出して MS-1A の 10 段目へ供給した。あわせて溶媒が MS-1B の 14 段へ流入しないようにした。

- ② Tc の洗浄効果を高めるため、MS-1B の第 2 洗浄部に供給する 10 M 硝酸の流量を標準的な PUREX プロセスのフローシートでのフィード液に対する流量比の 2 倍にした。
- ③ Pu 還元剤として供給する U(IV)の濃度を 17.8 g L^{-1} から 60 g L^{-1} へ高めた。U(IV)の供給速度とフィード液の Pu 供給速度とのモル比は、SFEX 4-1 の場合の約 4.4 倍とほぼ近い 4.1 倍とした。

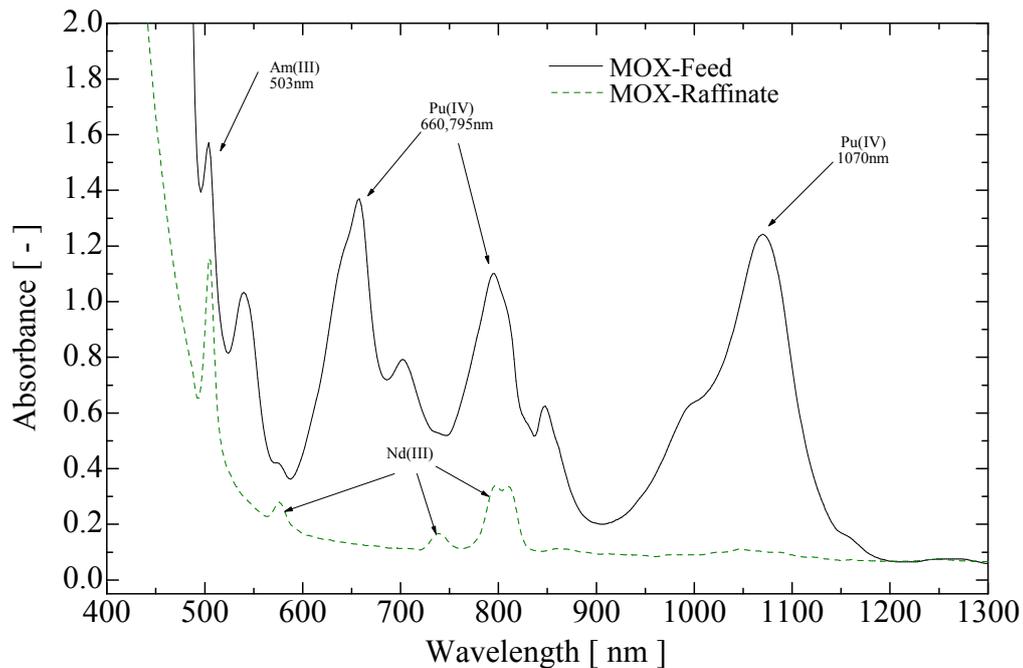


図5. 11. 4-1 SFEX 5-1 フィード液及び抽出残液の吸収スペクトル

(3) 試験手順

各抽出器に液を満たした後、抽出器内の界面の安定を確認しながら約 2 時間の酸平衡運転を行った。酸平衡運転では、フィード液の代わりに 3 M 硝酸、その他の試薬供給段には所定の試薬を抽出器に供給した。

抽出フィード液は、予め残渣を除去するため $0.45 \mu\text{m}$ メンブレンフィルタでろ過を行った。酸平衡運転後、抽出フィード液を 16 時間 40 分 (1000 分) 供給した。運転中に定常到達を確認するため、MS-2 の 1 段からの水相、20 段からの有機相を約 2 時間ごとに採取した。所定時間経過後、運転を停止し、各抽出器のセトラ部から水相、有機相を採取し分析した。

(4) 試験結果

本試験では、MS-1A フィード供給段 (12 段目) の界面に、黒色の固形物が滞留、蓄積して、抽出器内が閉塞が発生した。このとき第 1 洗浄部で一時的に水相の界面位置が上昇して有機相が消失するとともに、20 段から水相が有機相ラインを経由して MS-1B へ流入した。閉塞発生後、滞留物を除去して流れを回復させた。このような現象を避けるために、フィード液のより入念な濾過が必要である。

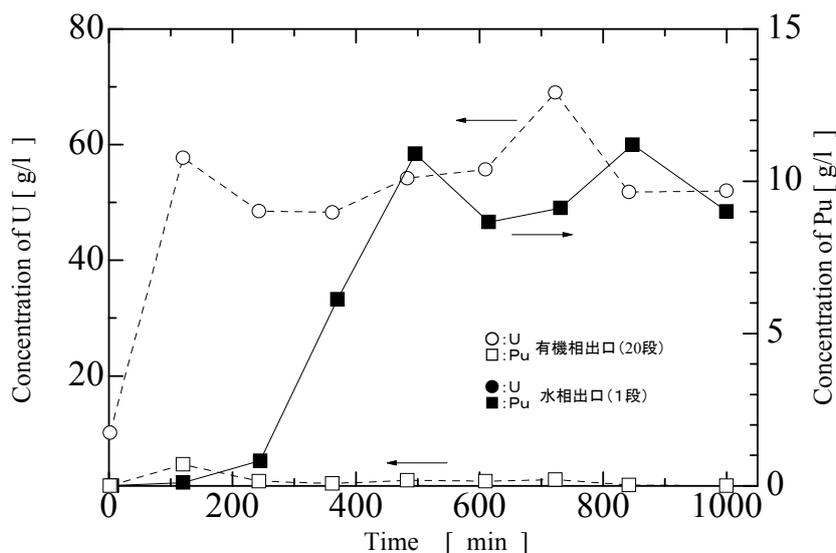


図5. 11. 4-3 MS-2 出口段における U, Pu 濃度の経時変化

② 抽出器 MS-1A

a. 硝酸, U, Pu の挙動

MS-1A の各段での U, Pu, 硝酸濃度の実験値をプロットで、計算値を線で、それぞれ図5. 11. 4-4 に示す。U, Pu の大部分は共抽出部で溶媒に抽出され、第1洗浄部を通過して MS-1B に流入した。第1洗浄部における U, Pu 濃度の計算値は実験値とほぼ一致している。共抽出部における U, Pu 濃度の変化（右上がり）は、実験結果の方が計算結果よりかなり緩やかである。

b. 亜硝酸の挙動

MS-1A の各段の亜硝酸濃度を図5. 11. 4-5 に示す。比較のため前節 SFEX 4-1 の結果も併記する。本試験のフィード液中の亜硝酸濃度は、SFEX 4-1 での濃度の約 3.5 倍（表5. 11. 4-1）であり、他の試薬供給流量にも多少の違いがある。共抽出部における有機相中の亜硝酸は 10^{-4} M オーダーでわずかに抽出されたが、大部分の亜硝酸の抽出残液側に移行した。

c. Am, Cm の挙動

MS-1A の各段の Am, Cm の濃度を図5. 11. 4-6 に示す。Am の濃度値は 59.54 keV の γ 線分析の結果に基づいて濃度換算する際、ORIGEN-II の計算結果（表5. 11. 4-2）に基づいて U-237 の寄与を差し引いて補正した値である。

共抽出部について前節 SFEX 3-1, SFEX 4-1 と比較すると、Am の分配比は 0.01 を超える程度でさほど差はないが、Cm の分配比が 0.01 程度と、SFEX 4-1 の 6×10^{-6} と比べて明らかに大きくなった。また Am, Cm 濃度プロファイルは、水相、有機相とも水相出口に向かって濃度が高まる傾向となった（右下がり）。SFEX 3-1, SFEX 4-1 では共除染部での濃度はほぼ一定で、異なった傾向となった。加えて第1洗浄部の Am, Cm のプロファイルには、14~19 段に平坦な部分がある。これも SFEX 3-1, SFEX 4-1 とは異なっている。

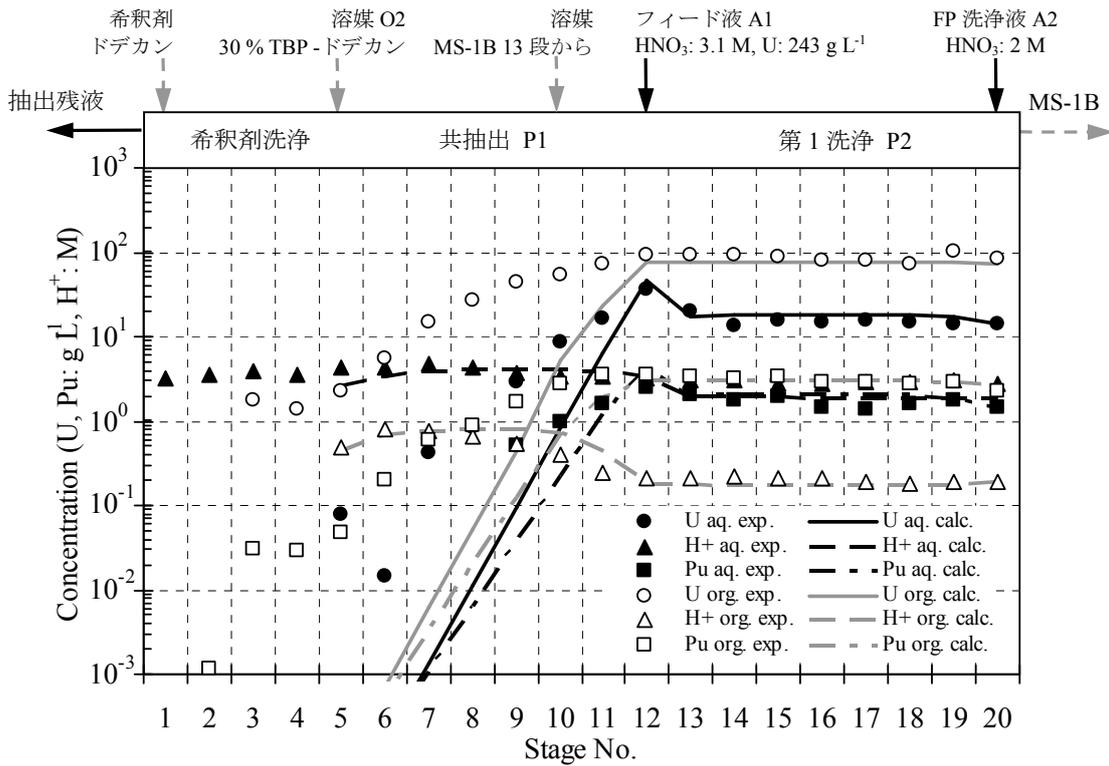


図5. 11. 4-4 MS-1A の硝酸, U, Pu 濃度プロフィール

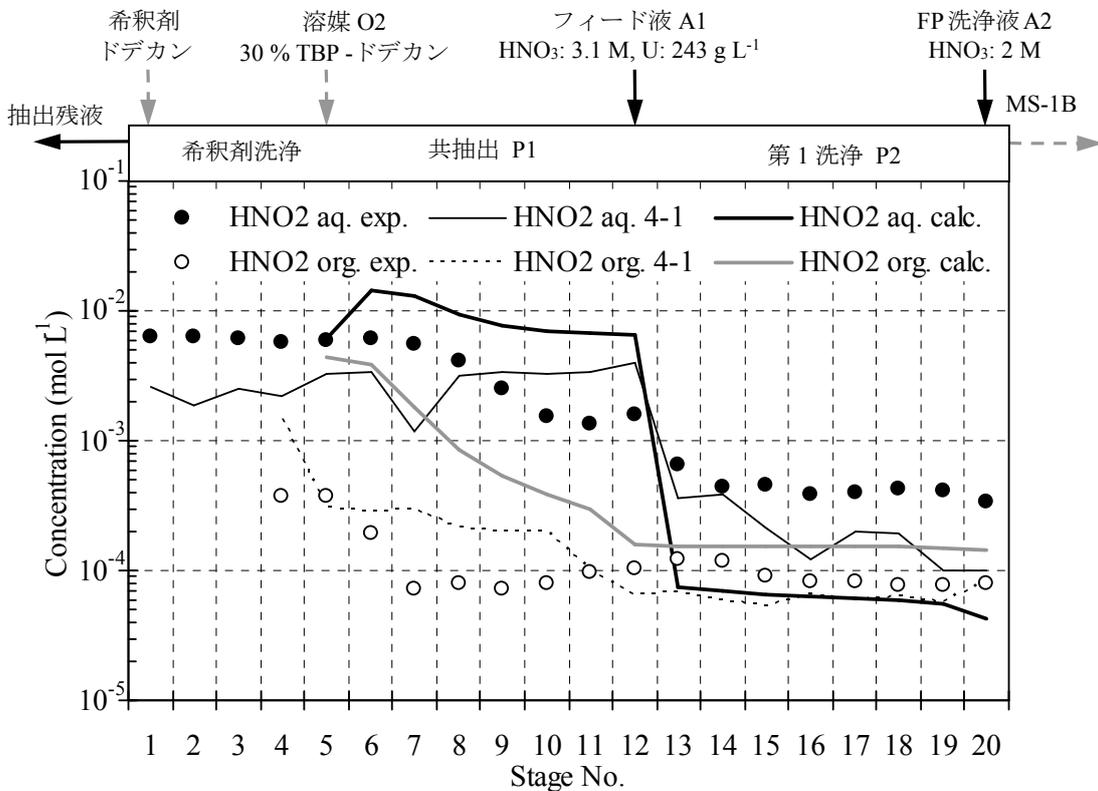


図5. 11. 4-5 MS-1A の亜硝酸濃度プロフィール

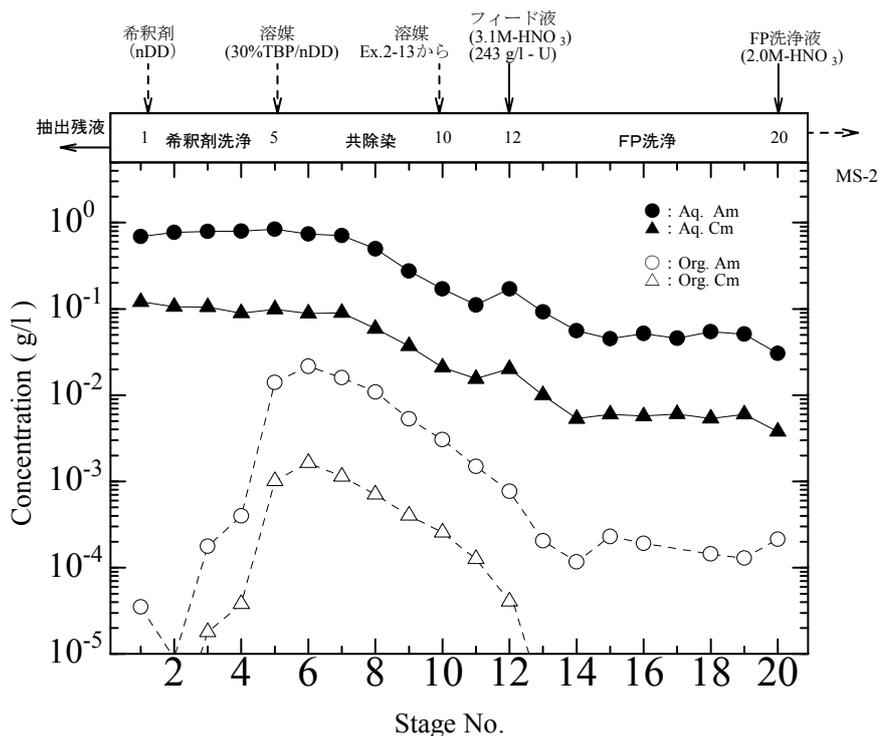


図5. 11. 4-6 MS-1A の Am, Cm 濃度プロファイル

d. γ 線放出核種の抽出器内濃度プロファイル

MS-1A の主な γ 線放出核種 Ru-106, Cs-137, Eu-154, Pu-241, Np-239 及び Am-241 の放射能の濃度プロファイルを図5. 11. 4-7に示す。比較のため SFEX 4-1 でのプロファイル（有機相：破線，水相：実線）を併せて示す。第1洗浄部 13～20段の水相の放射能濃度が、SFEX 4-1 と比べて明らかに高い。これは先に述べた抽出器内の閉塞によって高放射能のフィード液が第1洗浄部へ流入した影響が残ったままとなっており、前の Am, Cm の結果と合わせて、第1洗浄部のプロファイルは、洗浄機能を回復する途中段階と考えられる。

e. MS-1A 抽出残液の吸収スペクトル

抽出残液の吸収スペクトル（図5. 11. 4-1）により確認できた核種は Nd(III)及び Am(III)であった。Np(V)のピーク（980 nm）は観測されなかった。

③ 抽出器 MS-1B

a. 硝酸, U, Pu の挙動

MS-1B 内の硝酸, U, Pu, の濃度プロファイルを図5. 11. 4-8に示す。第2洗浄部の水相に分配した U, Pu の大部分が補助抽出部で有機相側に回収され、MS-1A の10段に戻っている。

第2洗浄部では、MS-1A からのフィード段である14段を除いて、計算結果は実験結果とほぼ一致している。補助抽出部11, 12段の有機相中のU濃度、13, 14段の水相中のPu濃度は、計算結果と実験結果との差が大きい。

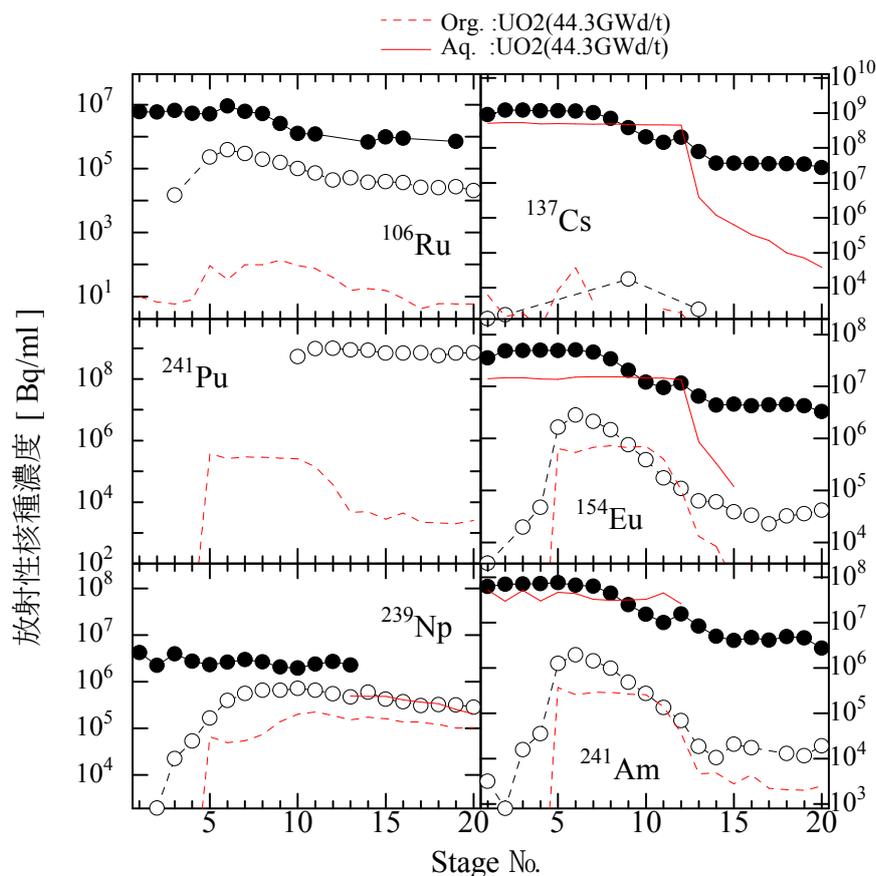


図5. 11. 4-7 MS-1Aの γ 線放出核種の濃度プロファイル (●○: SFEX 5-1, 折線: SFEX 4-1)

b. 亜硝酸の挙動

亜硝酸のMS-1B内の濃度プロファイルを図5. 11. 4-9に示す。11~14段では水相濃度の方が有機相濃度より高めである。既に述べた閉塞によって、MS-1Aからの有機相ラインを經由して水相が流入した影響がまだ残っている可能性がある。15~20段では、有機相の濃度の方が水相濃度より高い。この点では前節SFEX 4-1とおおむね同様に見えるが、分配比と水相の硝酸濃度とが相関している傾向は見られない。

c. γ 線放出核種の挙動

MS-1Bの γ 線放出核種の分析結果を、SFEX 4-1の場合と併せて図5. 11. 4-10に示す。特に11~14段の水相ではCs-137, Eu-154, Am-241の放射能濃度が、SFEX 4-1の場合より高いことがわかる。これも閉塞によってMS-1Aから流入した水相の影響と考えられる。

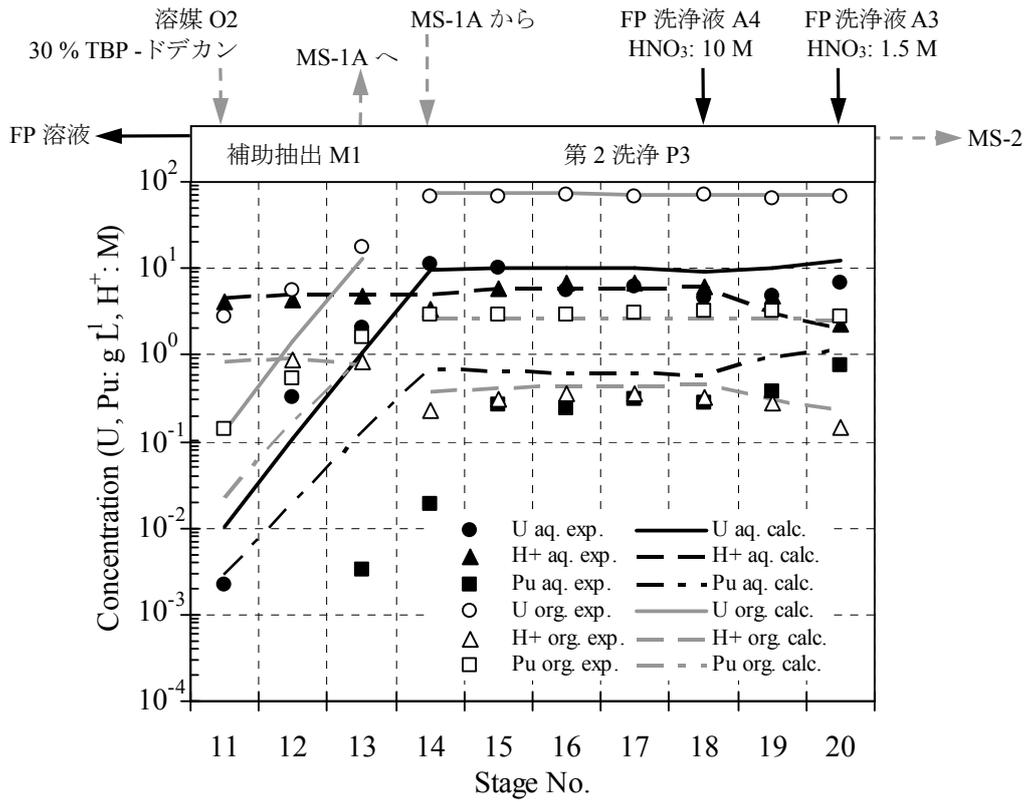


図5. 11. 4-8 MS-1Bの硝酸, U, Pu 濃度プロファイル

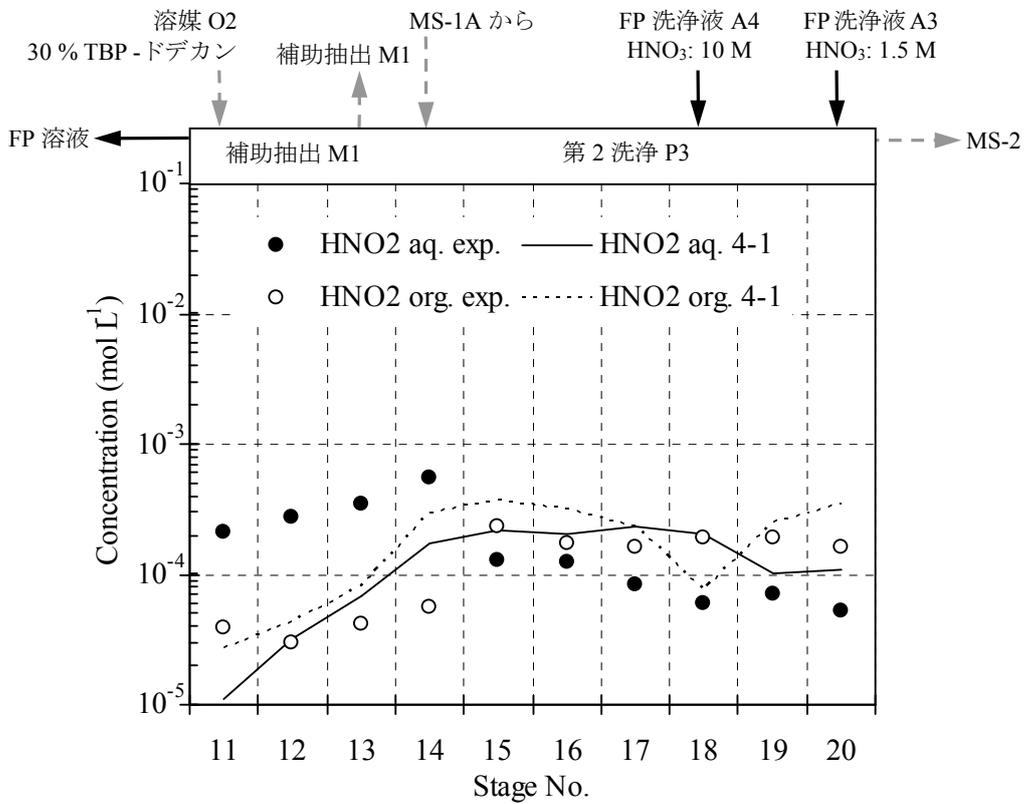


図5. 11. 4-9 MS-1Bの亜硝酸濃度プロファイル

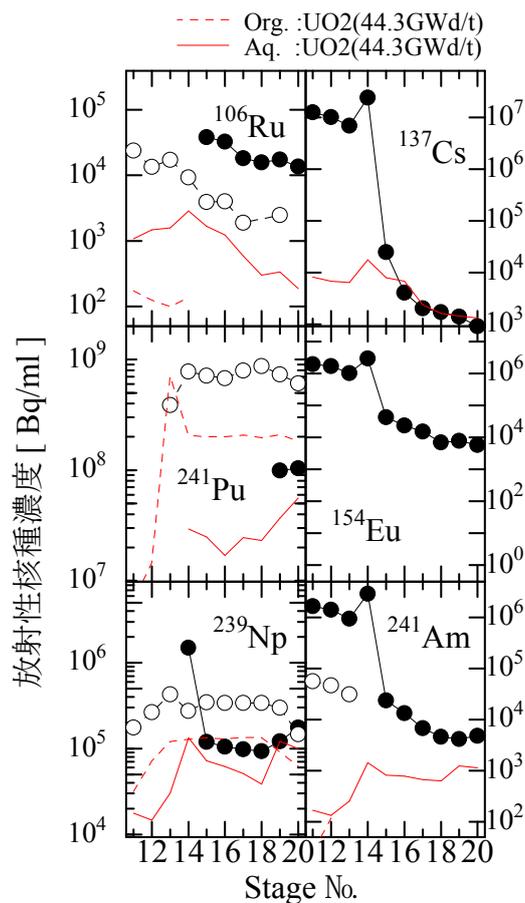


図5. 11. 4-10 MS-1B の γ 線放出核種の濃度プロファイル (●○ : SFEX 5-1, 折線 : SFEX 4-1)

④ 抽出器 MS-2

a. 硝酸, U, Pu の挙動

MS-2 の各段の U, Pu, 硝酸濃度を図5. 11. 4-11に示す。U 負荷溶媒側への Pu の移行、Pu 溶液側への U の移行が共に少ない結果となった。移行率は U 側への Pu が 0.036 %, Pu 側への U が 0.004 %以下であった。この試験では Pu に対して供給される U(IV)のモル比を 4.1 倍とした。比が 4.4 倍の SFEX 4-1 の場合と比べると、U 側への Pu 移行率は多くなり、Pu 側への U 移行率は少なくなった。

計算結果と実験結果を比べると、有機相の U 濃度はほぼ一致している一方で、水相 U 濃度は、U 洗浄部において差が大きい。計算結果では、主に余剰の U(IV)が Pu 溶液へ同伴して移行している。また U / Pu 分離～Pu 洗浄部の Pu 濃度の変化（右下がり）について、実験結果は計算結果よりも緩い。

b. U / Pu 分離部の各段の水相試料の吸収スペクトル

MS-2 の U / Pu 分離部（11～20 段）の水相試料の吸収スペクトルを図5. 11. 4-12に示す。この図から、Pu(III)及び U(IV)の各段における濃度の変化、19 段に供給した U(IV)が Pu の還元消費されている様子、Pu(III)の濃度が増加している様子がわかる。

c. γ 線放出核種の挙動

MS-2 内の γ 線放出核種の放射能分析結果を図5. 11. 4-13に示す。明確に SFEX4-1 の試験結果との比較ができるのは Np-239 のみであるが、全体として、今回の試験での検出された核種及びその濃度が明らかに高くなっている。

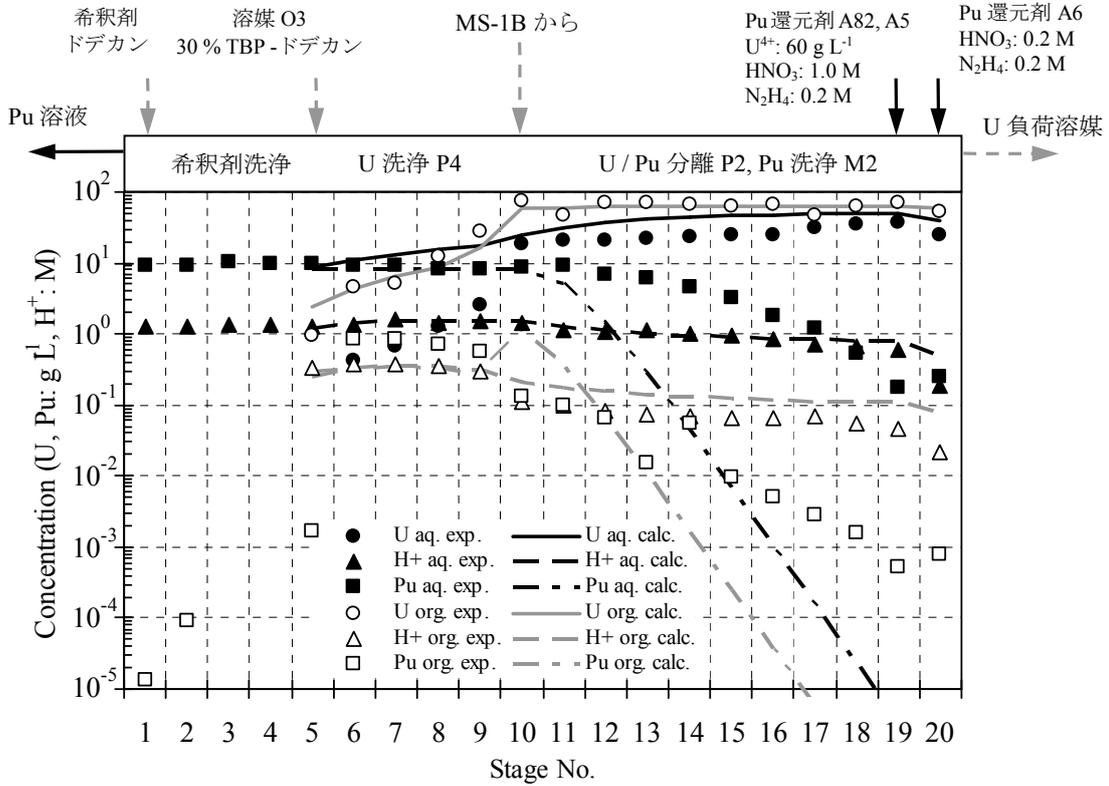


図5. 11. 4-11 MS-2の硝酸, U, Pu濃度プロファイル

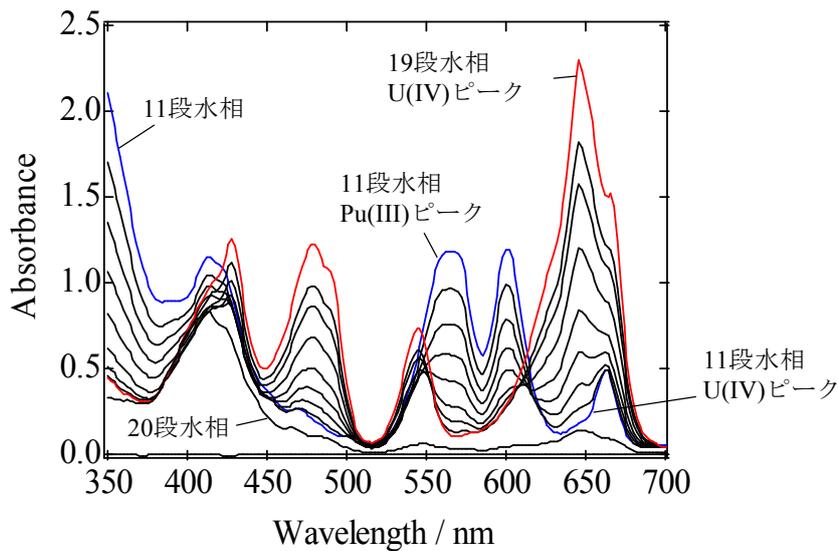


図5. 11. 4-12 MS-2のU/Pu分離部の各段水相試料の吸収スペクトル

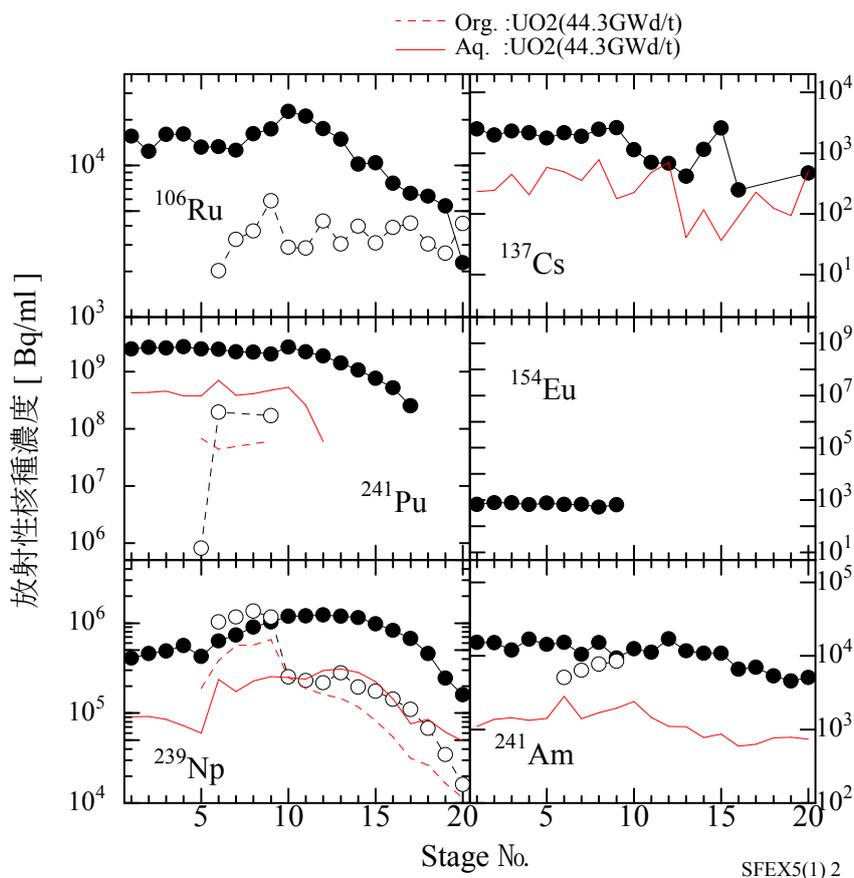


図5. 11. 4-13 MS-2のγ線放出核種の濃度プロファイル (●○:SFEX 5-1, 折線:SFEX 4-1)

⑤ 各元素の移行挙動のまとめ

SFEX 5-1 試験結果のまとめとして、各元素の抽出器からの流出量の合計を100%とした移行率及び物質収支（各製品出口の流出量とフィード量との比）を表5. 11. 4-3に示す。

表5. 11. 4-3 アクチノイド元素の各溶液への移行率及び物質収支

単位：%

	U *	Pu	Np	Am	Cm
抽出残液	< 0.054	< 0.048	92.4	98.49	99.99
FP 溶液	0.001	< 0.003	< 0.004	1.50	0.014
Pu 溶液	< 0.004	99.91	6.50	0.017	
U 負荷溶媒	113.3	0.036	1.07	< 0.001	
物質収支	98.04	112.9	99.1	173.0	259.2

* 抽出フィードに加えて Pu 還元剤として U(IV)を供給していること（増分 13.4%）を考慮した値

Uは大部分が共除染工程で有機相へ抽出されて、製品であるU負荷溶媒まで移行した。他のフラクションへの移行は検出下限付近か、下限値以下となった。(表に示した移行率はPu還元剤として使用したU(IV)13.4%を含んだ移行率となっている。)Puも製品であるPu溶液側に99.9%以上が移行しており、抽出残液及びFP溶液への移行は検出下限値以下であった。またU負荷溶媒への移行は0.036%と極微量であった。

Npの抽出残液への移行率は92.4%としているが、抽出残液の吸収スペクトル(図5.11.4-1)ではNp(V)の存在が確認されていないため、分析方法について検討が必要と思われる(Np-239の γ 線ではなく、Np-237の α 線での評価とする等)。

Am, Cmについては、その大部分が抽出残液に移行したが、MS-1Aでの閉塞と界面消失によって、MS-1Bへ水相の一部が流入、その分の微量がFP溶液側へ混入した。

物質収支については、U, Pu, Npはほぼ100%に近い値であったが、Am, Cmについては収支が取れなかった。

5. 1 1. 5 PARC プロセスフローシート試験 (SFEX 5-2)

PARC プロセス開発に関して Tc 分離機能¹⁴⁾については、ほぼ十分な成果が得られたものと考えられる。本節では Np 分離に重点を置き、使用済 MOX 燃料を用いた抽出分離試験、SFEX 5-2 の結果¹⁵⁾を述べる。

(1) 抽出フィード液の組成

SFEX 5-2 試験のフィード液は溶解試験 (SFD 5-80, 5-90) で得た平均燃焼度 40 GWdt⁻¹ の使用済 MOX 燃料の溶解液で、SFEX 5-1 で用いたのと同じの溶液 (前節 **表 5. 1 1. 4-1**) である。試験に先立って 0.45 μm のメンブレンフィルタにより不溶解残渣を除去したものである。溶解から抽出試験までには、約 1 年が経過した。この溶液を、抽出試験の直前に化学実験用ろ紙 (No. 5C, 粒子径 1 μm) でろ過を行い、γ線測定のためのトレーサーとして Zr-95 約 37 MBq を加えて使用した。フィード液の主な組成を**表 5. 1 1. 5-1**に示す。参考として SFEX 5-1 のフィード液組成を併記する。

分析値のうち Pu, Am, Cm, Ru, Cs, Eu の元素濃度は、αまたはγ放射能分析による Pu-239 + Pu-240, Am-241, Cm-244, Ru-106, Cs-137, Eu-154 の各放射能濃度の分析結果を、ORIGEN-II 計算結果から算出した各元素中の各同位体の存在比率 (前節 **表 5. 1 1. 4-2**) を用いて元素濃度に換算した値である。Np 元素濃度は、フィード液試料から Np をイオン交換分離し、α放射能分析で得た Np-237 のα放射能濃度から元素濃度に直接換算した値である。

Pu について、フィード液試料から Pu をイオン交換により分離精製し、表面電離質量分析計を用いて各同位体の存在率を分析した。その結果と ORIGEN-II の計算結果をあわせて**表 5. 1 1. 5-2**に示す。この表から、Pu-239 + Pu-240 合計の存在率の分析値 (75.5 %) は、ORIGEN-II 計算値 (77.3 %) と良く一致しており、Pu の濃度換算は充分妥当であることを確認した。

フィード液の吸収スペクトルを、SFEX 5-1 試験のものと併せて**図 5. 1 1. 5-1**に示す。SFEX 5-1 と SFEX 5-2 とでピーク波長の変化はほとんどなかった。溶液中の Pu は、ほぼ全て Pu(IV) であった。

(2) 試験条件

試験フローシートを**図 5. 1 1. 5-2**に示す。本試験では、MS-1B に Np 分離機能を設けた。有機相中の Np は Np(VI)であると想定して、その Np(VI)を Np(V)に還元して U 及び Pu から水相へ分離することを試みた。Np の還元剤としては、これまでの再処理試験において、Pu 還元剤であり U(IV)の安定剤として使用実績のあるヒドラジンを用いた。この条件では全 HM (U, Pu)が抽出されるとして、MS-1A 出口での溶媒の負荷度は約 63.7 gHML⁻¹となる。この試験条件は、Np の逆抽出の実証に重点をおいて設定した。MS-1B の Np 洗浄部では、過半量の Pu が Np 溶液に移行すると想定されたが、それを許容した条件である。U / Pu 分離以前に Pu が Np 溶液へ移行するため、Pu 供給速度に対する Pu 還元剤 (U(IV)) の供給速度は、モル比で約 1.6 倍と小さくした。

表 5. 1 1. 5-1 SFEX 5-2 抽出フィード液の組成

成分	SFEX5-2 分析値	ORIGEN-II 計算値	SFEX 5-1	単位
HNO ₃	3.0	—	3.1	M
HNO ₂	1.03×10 ⁻²	—	9.29×10 ⁻³	
U	237	(237)	243	g L ⁻¹
Pu	8.43	(7.06)	8.77	
Np	0.122	(0.076)	0.134	
Am	0.635	(0.685)	0.617	
Cm	0.0671	(0.092)	0.0709	
Tc	—	(0.215)	—	
Ru	0.165	(0.773)	0.185	
Zr	—	(0.788)	—	
Cs	0.865	(0.795)	0.888	
Eu	0.239	(0.056)	0.250	

表 5. 1 1. 5-2 SFEX 5-2 抽出フィード中の Pu 同位体の存在割合

	分析値	ORIGEN-II 計算値
²³⁸ Pu	3.9213 %	3.17 %
²³⁹ Pu	31.4667 %	45.20 %
²⁴⁰ Pu	44.0217 %	32.11 %
²⁴¹ Pu	8.7381 %	11.92 %
²⁴² Pu	11.8522 %	7.59 %

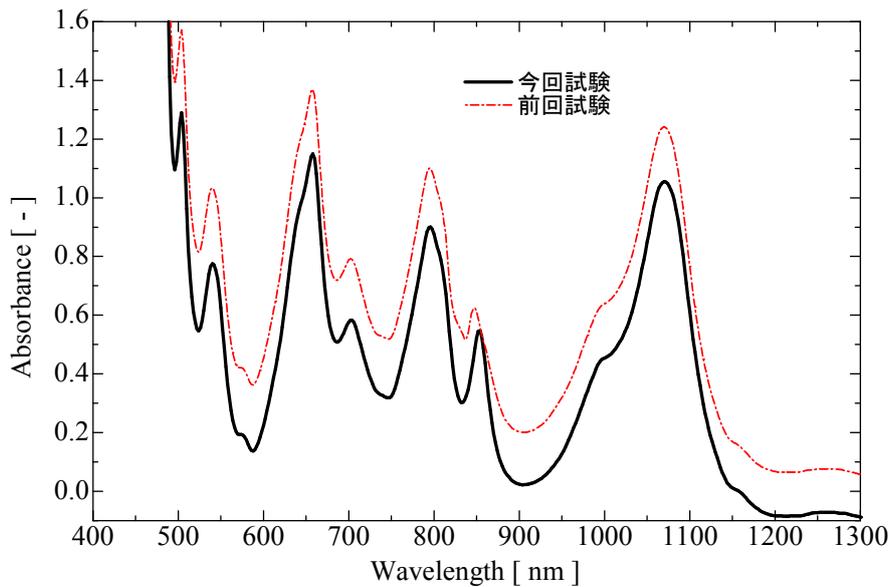


図 5. 1 1. 5-1 抽出フィード液の吸収スペクトル (太線 : SFEX5-2, 鎖線 : SFEX5-1)

滞留物は全く観察されなかった。

① 硝酸, U, Pu の挙動

a. 抽出器 MS-1A

MS-1A の各段の U, Pu, 硝酸濃度を図 5. 11. 5-3 に示す。20 段有機相中の U, Pu 濃度の実験値は計算値とほぼ一致し、フィード液から U, Pu は十分に抽出されたことがわかる。一方、共抽出部での U, Pu の濃度の変化が、特に有機相について、実験結果の方が計算結果よりも緩やかなこともわかる。

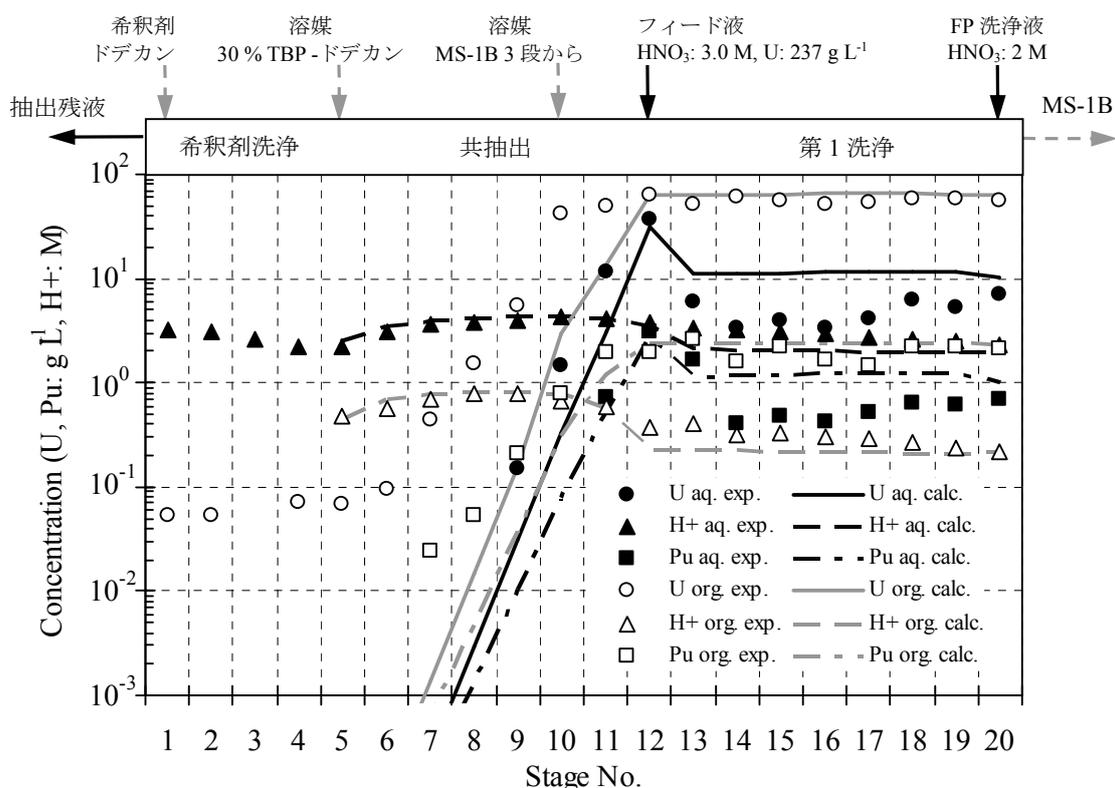


図 5. 11. 5-3 MS-1A の硝酸, U, Pu 濃度プロフィール

抽出残液 (1 段) の吸収スペクトルを図 5. 11. 5-4 に示す。特に Pu(IV) のピークがほぼ認められず、Pu が十分に抽出されたことが分かる。主に観測された吸収ピークとして、Nd(III) による 575, 740, 790 nm の吸収ピーク、Am(III) による 503, 810 nm の吸収ピークがある。図右上に拡大したように、強度はわずかであるが Np(V) による 980 nm の吸収ピークも認められる。

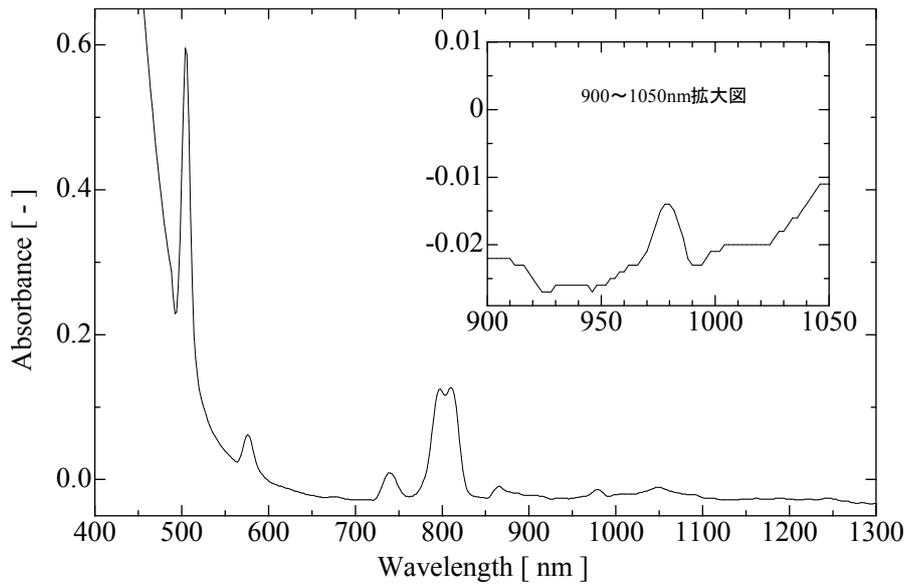


図5. 11. 5-4 MS-1A 抽出残液の吸収スペクトル

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B の各段の U, Pu, 硝酸濃度を図5. 11. 5-5に示す。U は、Tc 洗浄部（4～10 段）、Np 洗浄部（11～20 段）では、有機相の各段では一定濃度で保持され、そのまま MS-2 へ流出したことがわかる。Tc 洗浄部で、水相に存在した分配平衡分の U は、補助抽出部（1～3 段）にて有機相に回収され、Tc 溶液への U の移行が十分に抑制されたことも分かる。Np 分離のための補助抽出部は装置設計上困難なため設けていない。このため Np 溶液へ分配平衡分の水相の U が移行した。これらの実験結果は、計算で良く再現されている。

Pu に関しては、まず Tc 溶液への移行は、U と同様に補助抽出部で回収されて抑制された。計算でも良く再現されている。次に Np 洗浄部では、補助抽出部がなく、また Pu がヒドラジンにより Pu(III)へ還元されるため、Np 溶液側へ Pu の過半量が移行した。Np 溶液への Pu 移行率は、実験結果では 55.7%であり、計算からも 59.7%となり、ほぼ一致し再現した。計算評価による Pu(III)と Pu(IV)の濃度割合を実験値に当てはめると、Np 溶液へ移行する 55.7%の Pu のうち 13.7%は Pu(III)、42.0%が Pu(IV)である。なお、Np 洗浄部の有機相 Pu 濃度の実験値は、計算結果よりかなり低い。運転終了から試料採取までに長時間を要したため、水相内で Pu(III)への還元が進んで Pu が有機相から水相に移動してしまったために、このような結果になったと考えられる。

Tc 溶液（1 段目）の吸収スペクトルを図5. 11. 5-6に示す。この吸収スペクトルで U, Pu の共存を示す有意なピークは認められない。補助抽出部の効果によって、U と Pu は十分に有機相へ分離されたことを示す。

Np 溶液（11 段）の吸収スペクトルを図5. 11. 5-7に示す。共存イオン種の定性のため、U(VI)及び Pu(III)のスペクトルを併せて示した。Np 溶液には、U(VI)及び Pu(III)が共存したことが分かる。図右上の拡大図では 980 nm 付近に Np(V)のピークが確認できる。

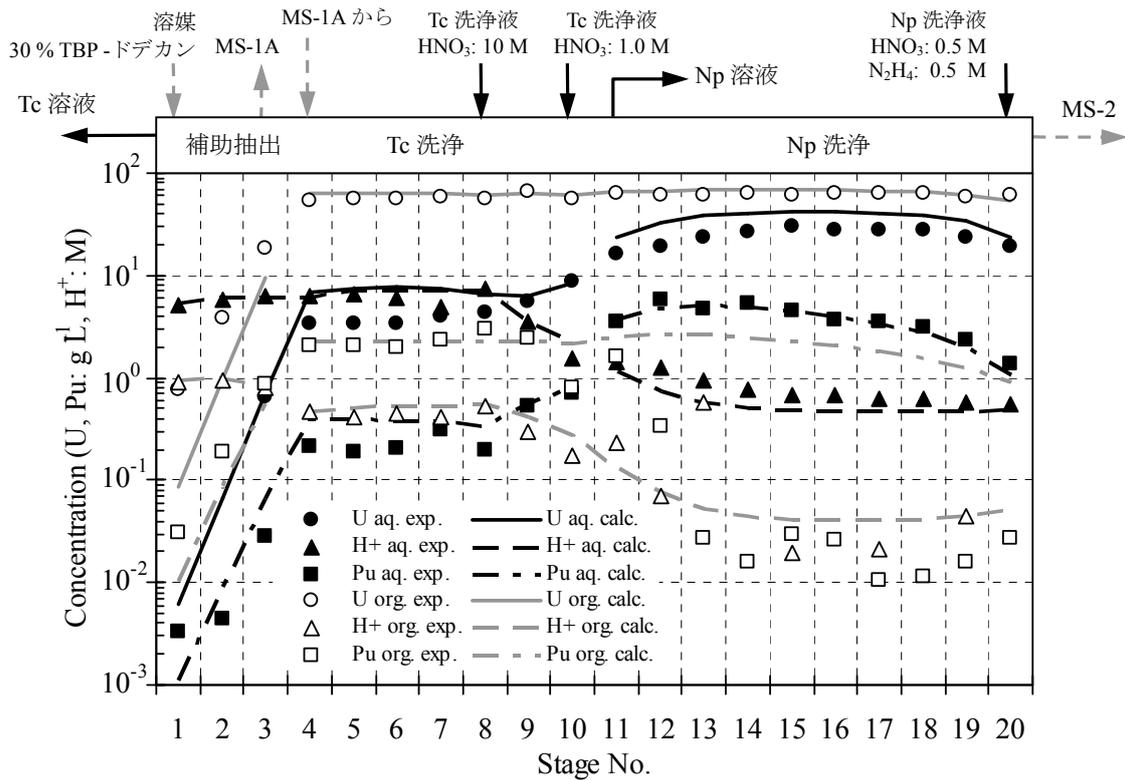


図5. 11. 5-5 MS-1Bの硝酸, U, Pu 濃度プロファイル

c. 抽出器 MS-2

MS-2の各段でのU, Pu, 硝酸濃度を図5. 11. 5-8に示す。Puは、U/Pu分離～Pu洗浄部で有機相から水相へ逆抽出されて、Pu溶液として1段から流出したことが分かる。一方、Pu溶液のPu濃度については、計算結果は実験結果を良く再現しているものの、U/Pu分離～Pu洗浄部での濃度変化（右下がり）は、実験結果の方が計算より緩やかであることもわかる。

Uについては、この図から、U洗浄部において有機相へ抽出されてU負荷溶媒へ移行する一方、一部はPu溶液へ移行したことが分かる。1段の水相U濃度が約6 g L⁻¹である。これらの結果は、計算によりほぼ再現されている。

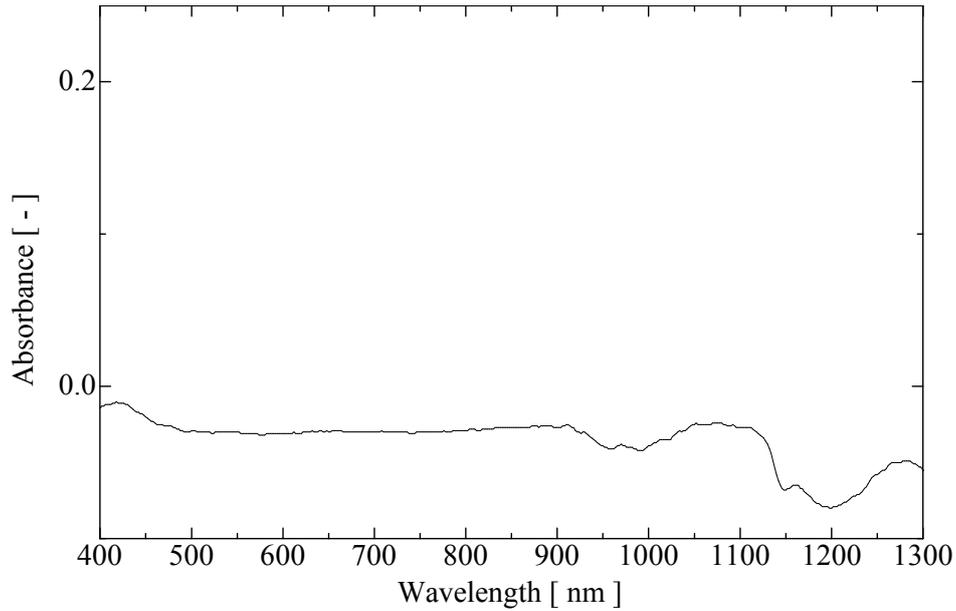


図5. 11. 5-6 MS-1BからのTc溶液の吸収スペクトル

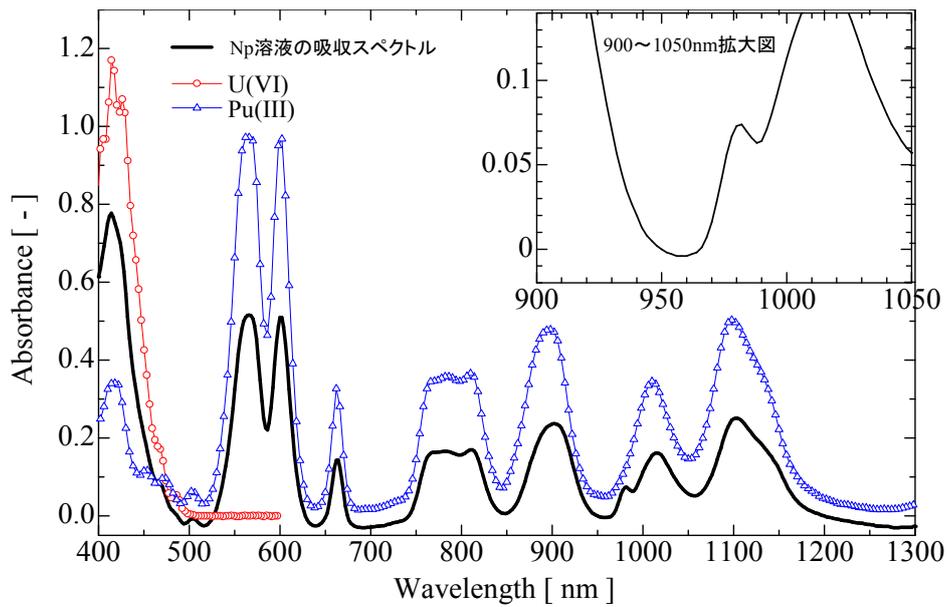


図5. 11. 5-7 MS-1BからのNp溶液の吸収スペクトル

MS-2内でのU(IV)の濃度プロファイルを図5. 11. 5-9に示す。12段でのU(IV)の濃度は 7 g L^{-1} で、出口段のU濃度 6 g L^{-1} とほぼ同じであった。また、Pu溶液の吸収スペクトルを、U(IV)及びPu(III)の吸収スペクトルと併せて図5. 11. 5-10に示す。Pu溶液には、Pu(III)及びU(IV)が存在していることが分かる。但しU(IV)の吸収がPu(III)の吸収と重複するため、 7 g L^{-1} 以下の濃度のU(IV)は、吸光光度法では定量できなかった。

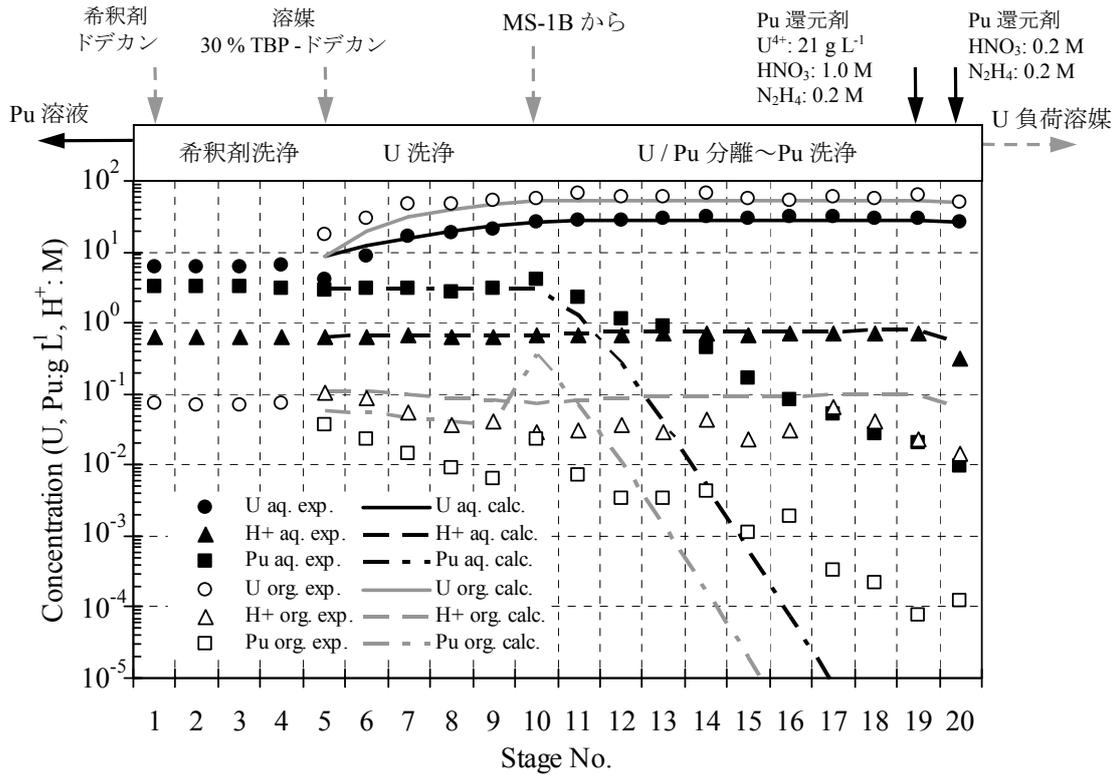


図5. 11. 5-8 MS-2の硝酸, U, Pu 濃度プロフィール

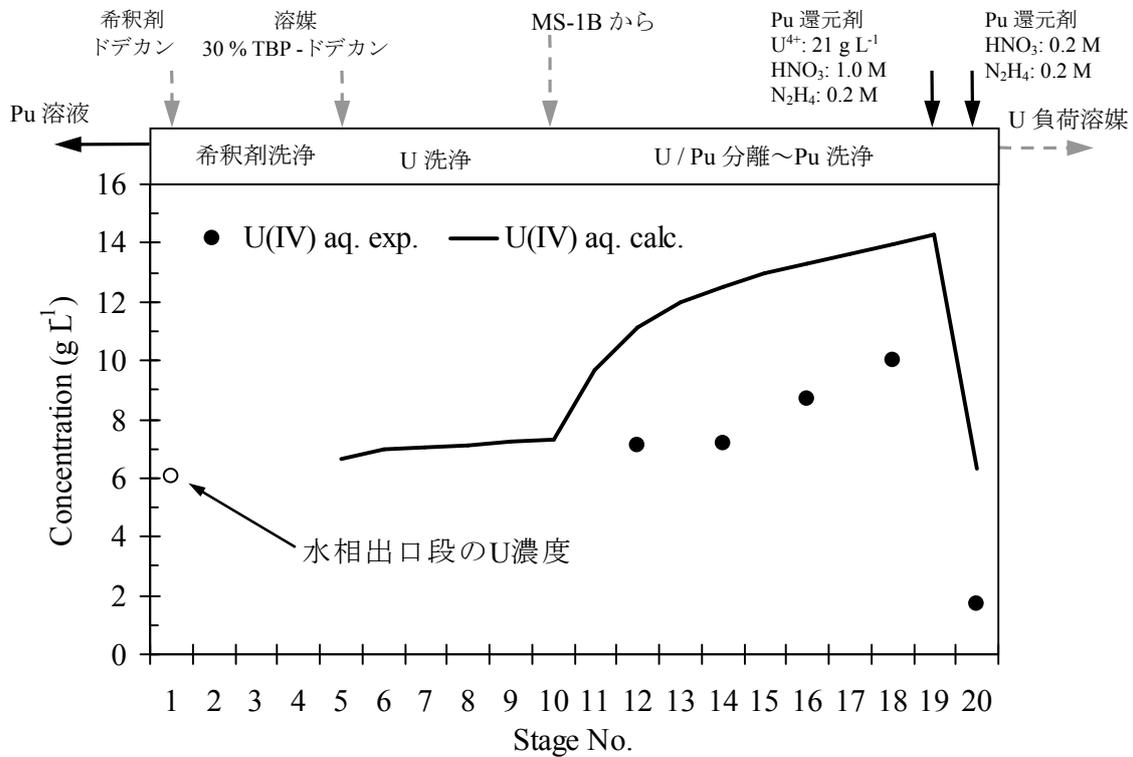


図5. 11. 5-9 MS-2のU(IV)濃度プロフィール

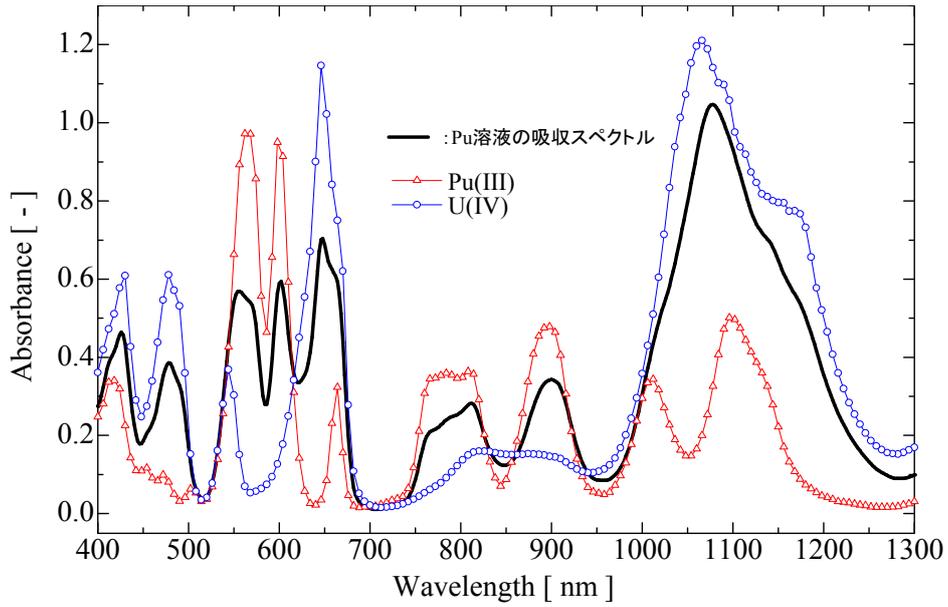


図5. 11. 5-10 MS-2からのPu溶液の吸収スペクトル

② 亜硝酸の挙動

a. 抽出器 MS-1A

工程内においてPuとNpの原子価状態に影響を与える亜硝酸濃度について、実験値をプロットで、計算結果を線で、図5. 11. 5-11に示す。

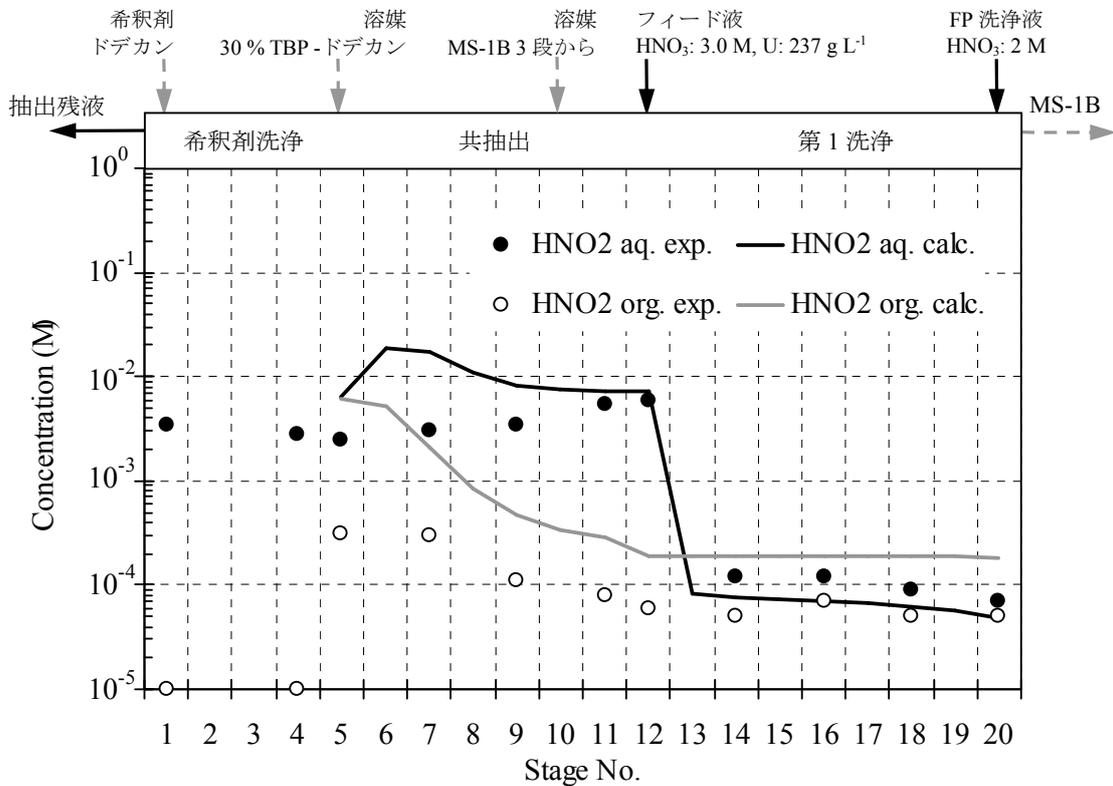


図5. 11. 5-11 亜硝酸のMS-1A内濃度プロファイル

③ Np, Am, Cm の挙動

a. 抽出器 MS-1A

MS-1A 内の Np, Am, Cm の濃度プロファイルを図 5. 11. 5-12 に示す。Np は 1 段目の濃度が $2.04 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ で、この値はフィードした Np に対して 24.9% に相当する。残りの Np は抽出されて MS-1B へ流出したと考えられる。Am, Cm とも、第 1 洗浄部の有機相からはほとんど検出されおらず、共抽出部での水相濃度はほぼ一定で、ほとんどが抽出残液に移行したことがわかる。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B の各段について Np, Am, Cm の濃度を図 5. 11. 5-13 に示す。Np は、Tc 洗浄部内では分配平衡分が水相に存在するが、補助抽出部で有機相へ回収され、Tc 溶液への移行が抑制された。一方 Np 分離部においては、Np 洗浄液の効果によってうまく水相へ逆抽出された。Np 溶液中の Np 濃度は $7.08 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ である。また、微量移行してきた Am, Cm が、水相に乗って Tc 溶液へ移行した。

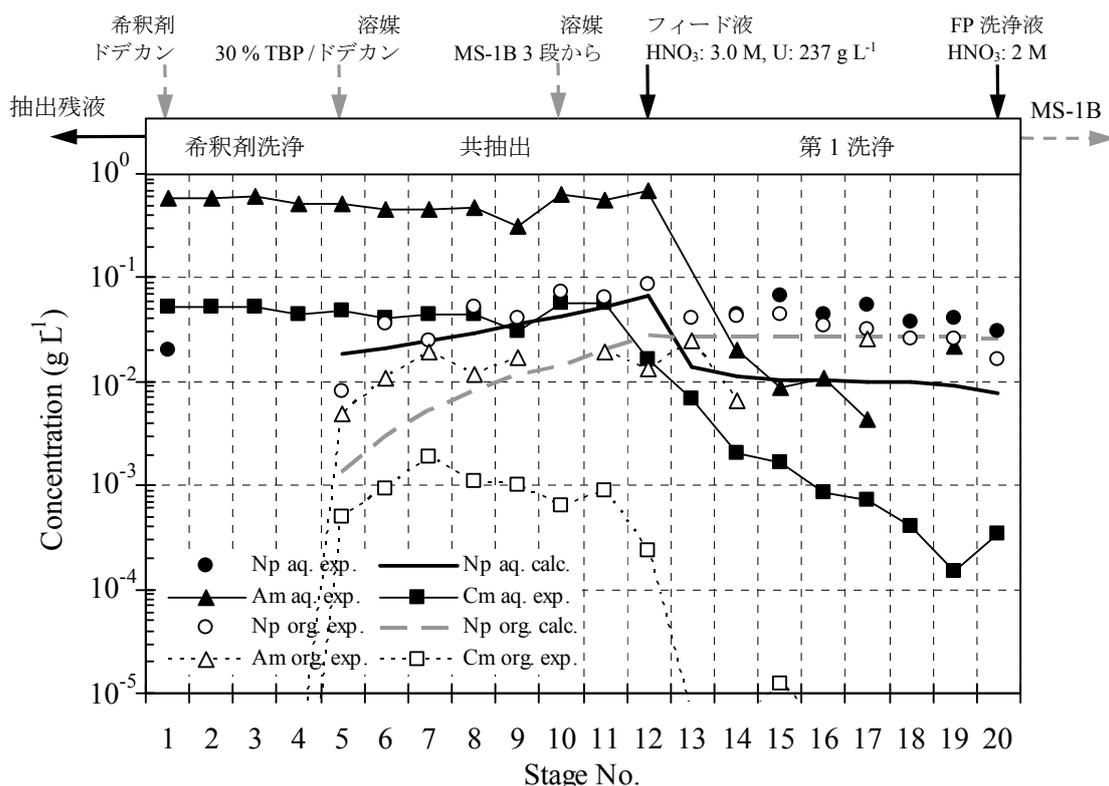


図 5. 11. 5-12 MS-1A の Np, Am, Cm 濃度プロファイル

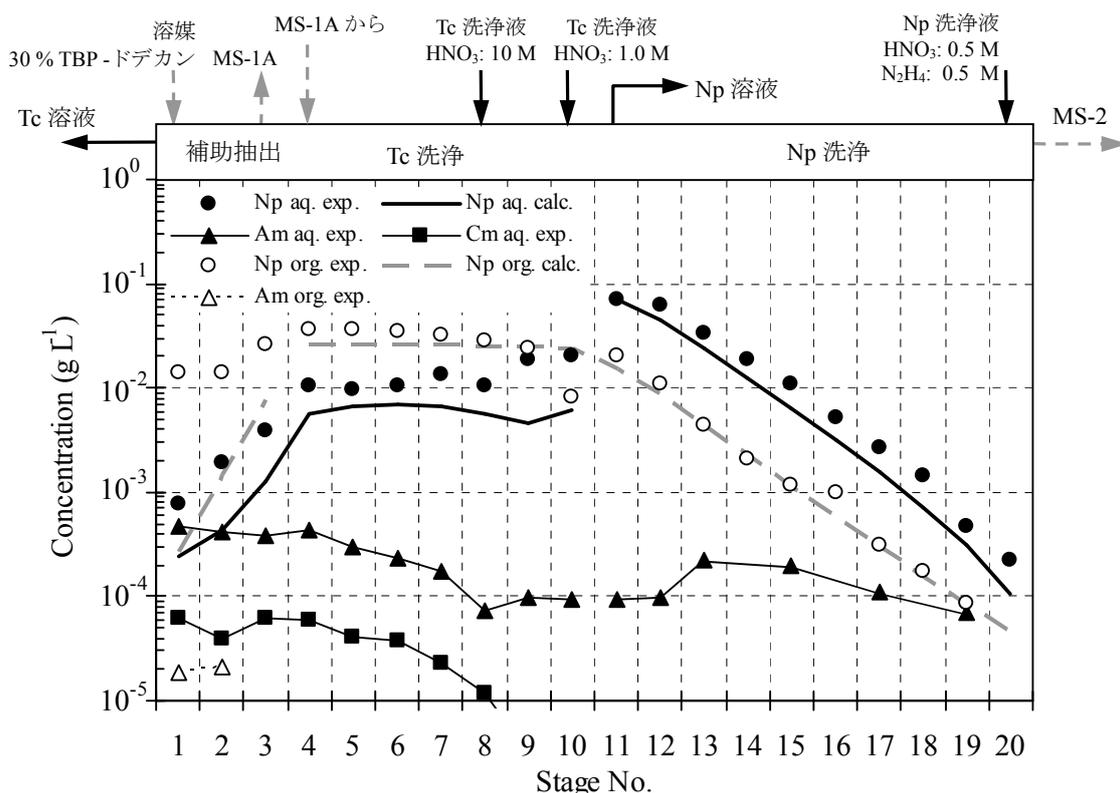


図5. 11. 5-13 MS-1B の Np, Am, Cm 濃度プロファイル

c. 抽出器 MS-2

MS-2 の各段について、Np 濃度を図5. 11. 5-14に示す。有機相に微量残留した Np が MS-2 内で水相へ移行して、主に Pu 溶液に移行したことを示す。

④ Ru, Cs, Eu の挙動

a. 抽出器 MS-1A

MS-1A 内での Ru, Cs, Eu について、濃度プロファイルを図5. 11. 5-15に示す。Ru, Cs, Eu の殆どは、抽出残液側に移行した。20 段の有機相では、Ru, Eu が微量検出された。なお、RI トレーサーとしてフィード液に添加した Zr-95 は、他の γ 線核種による妨害のため有意な分析値が得られなかった。

b. 抽出器 MS-1B

MS-1B 内での Ru, Cs, Eu の濃度プロファイルを図5. 11. 5-16に示す。20 段有機相出口では Ru は微量が残留するが、Cs, Eu が検出できなかった。MS-1A と比較して Ru については、1 段水相の Tc 溶液中での濃度が抽出残液中の 1 / 60 程度、11 段水相の Np 溶液中での濃度が抽出残液の 1 / 280 程度と、あまり低くないことが分かる。Eu は、Tc 溶液中濃度が抽出残液の 1 / 320 程度、Np 溶液中濃度が 1 / 5300 程度である。Cs は、Tc 溶液中濃度が抽出残液より 5 桁近く、Np 溶液中濃度がほぼ 5 桁低い。

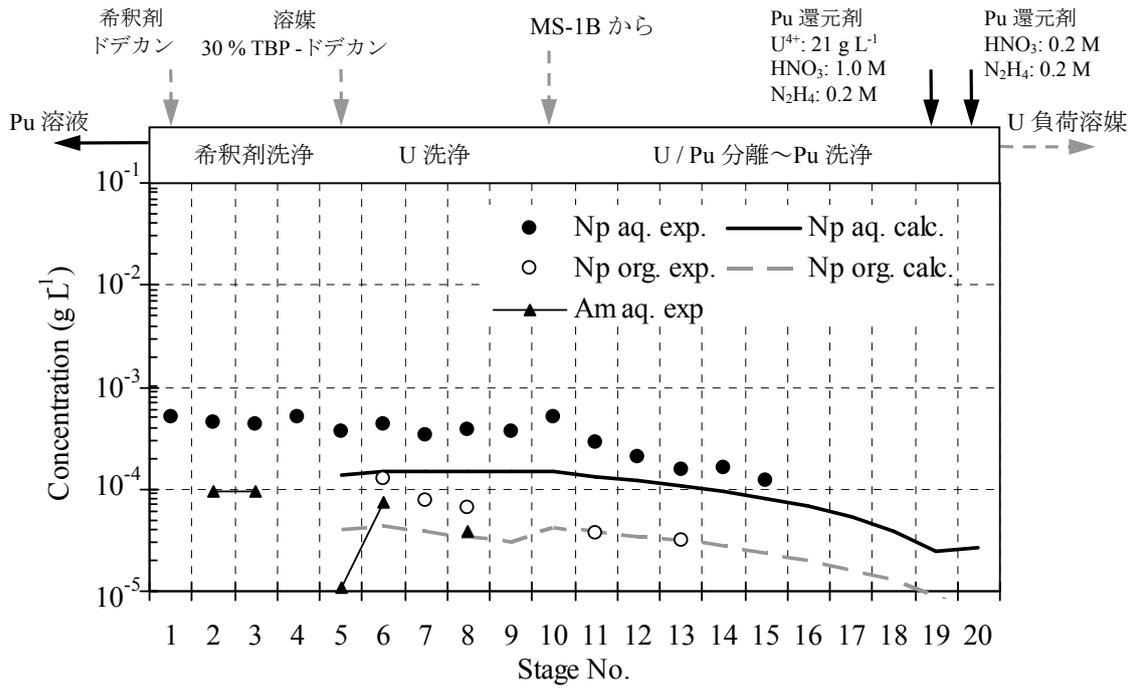


図5. 11. 5-14 MS-2 の Am, Np 濃度プロフィール

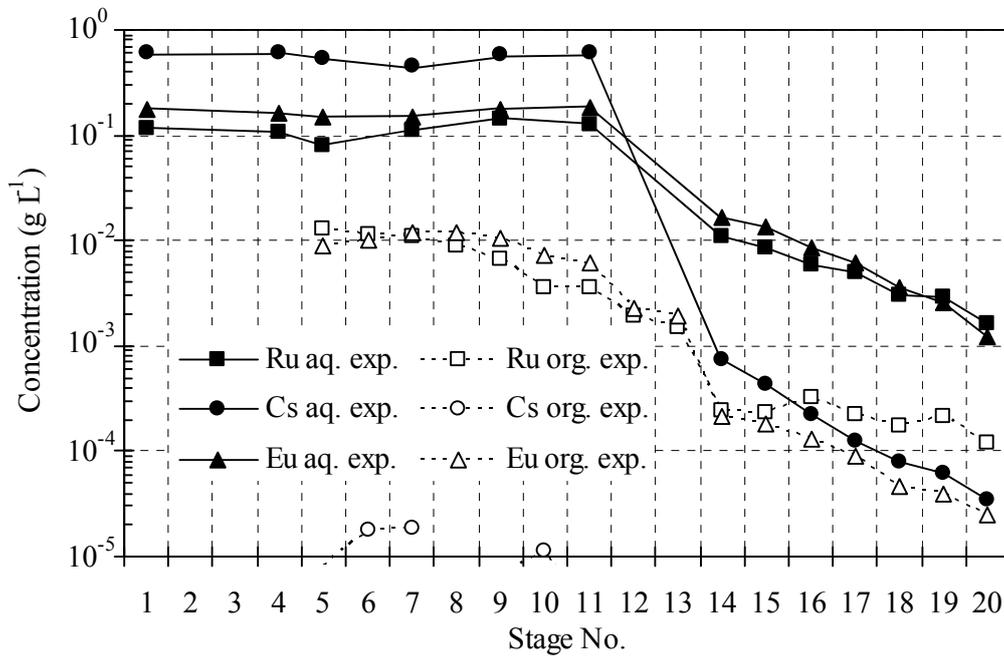


図5. 11. 5-15 MS-1A の Ru, Cs, Eu 濃度プロフィール

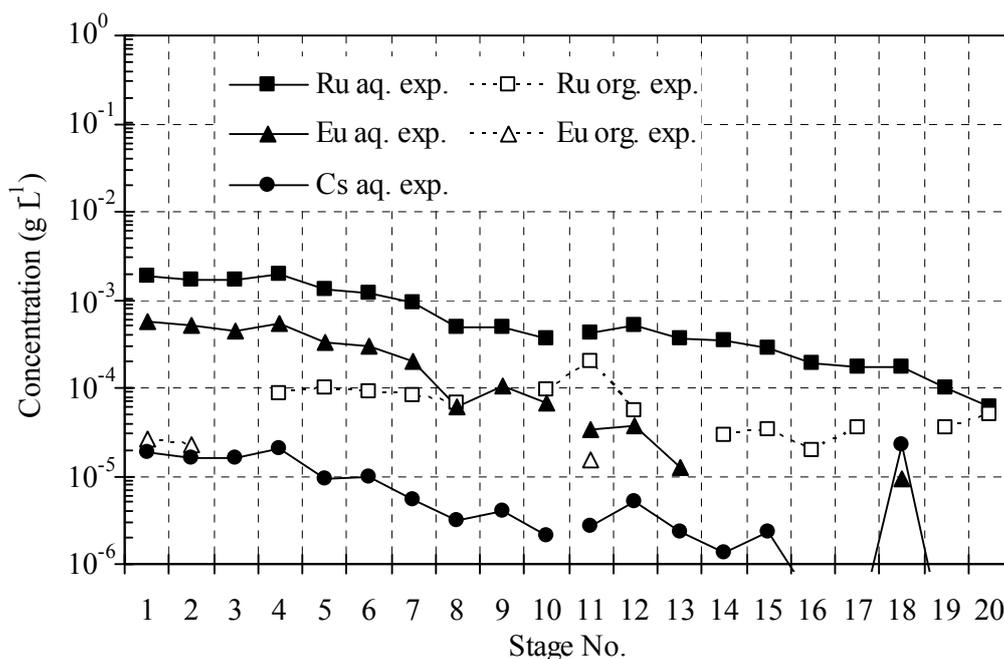


図5. 11. 5-16 MS-1BのRu, Cs, Eu濃度プロファイル

c. 抽出器 MS-2

MS-2 内での Ru, Cs, Eu の濃度プロファイルを図5. 11. 5-17に示す。Cs, Eu は1及び20段の両出口で検出できない程度の濃度であった。Ru は、Pu 溶液に抽出残液の約 1/1000 の 0.1 mg L⁻¹、U 負荷溶媒にも約 1/4000 の 2.9×10^{-2} mg L⁻¹ が残留したことがわかる。

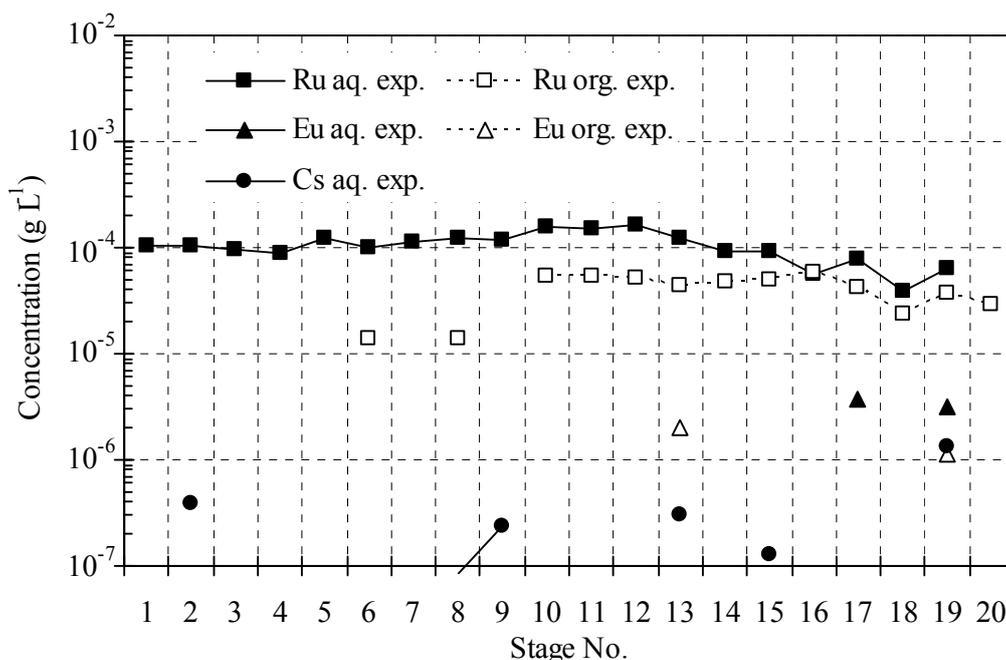


図5. 11. 5-17 MS-2のRu, Cs, Eu濃度プロファイル

⑤ 各元素の挙動

SFEX 5-2 試験結果のまとめとして、各元素の抽出器からの流出量の合計を 100%とした移行率、除染係数 (DF)、物質収支を表 5. 1 1. 5-3 に示す。

表 5. 1 1. 5-3 SFEX 5-2 試験における各元素の移行率、除染係数と物質収支

	抽出残液	Tc 溶液	Np 溶液	Pu 溶液	U 負荷溶媒	物質収支
U*	<0.0007 %	<0.004 %	9.6 %	2.9 %	87.5 %	96.5 %
Pu	<0.01 %	0.23 %	55.7 %	44.1 %	0.006 %	102.0 %
Np	24.0 %	0.33 %	75.4 %	0.23 %	0.004 %	103.8 %
Am	99.93 %	0.05 %	0.01 %	—	—	138.8 %
Cm	99.92 %	0.08 %	—	—	—	115.4 %
Ru	98.5 %	1.1 %	0.3 %	0.07 %	0.07 %	104.6 %
Cs	99.998 %	0.002%	0.0004 %	>1.8×10 ⁶ (DF)	>4.0×10 ⁶ (DF)	105.6 %
Eu	99.8 %	0.2 %	0.02 %	>2.4×10 ⁵ (DF)	>2.5×10 ⁵ (DF)	110.0 %

* 抽出フィードに加えて Pu 還元剤として U(IV)を供給していることを考慮した値

5. 1 1. 6 NUCEF での抽出分離試験のまとめ

NUCEF α γセル内に設置した小型ミキサセトラ試験装置を用いて使用済 UO₂ 燃料 (8~44 GWd t⁻¹)、使用済 MOX 燃料 (40 GWd t⁻¹) を用いた抽出分離試験を行った。ミキサセトラは所定時間の運転を行った後、全段の水相と有機相から分析試料を採取し、元素濃度と核種濃度のデータを得た。

物質上上の主要成分であるウランに関しては、MS-1A 共抽出部の濃度プロファイルは使用済 UO₂ 燃料を用いた SFEX 3-1 (図 5. 1 1. 2-7)、SFEX 4-2 (図 5. 1 1. 3-8) の場合には実験結果と計算結果とが良く一致し、ほぼ理想的に予測通りに抽出された。対して SFEX 5-2 (図 5. 1 1. 5-3) の特に有機相濃度は実験と計算とで明らかな違いがみられた。フローシートにも差はあるが、このプロファイルの差の原因の一つとして、SFEX 5-1 で閉塞トラブルを引き起こした不溶解物による影響も考えられる。あるいは、Pu 負荷度が高いことによる溶媒劣化物の寄与もありうる。MS-2 での Pu (図 5. 1 1. 5-8) についても、同様のことが考えられる。

MS-2 において U 洗浄部での U のプロファイルは、SFEX 3-1 (図 5. 1 1. 2-10 及び 22)、SFEX 4-1 (図 5. 1 1. 3-10 及び 14) の場合には、実験結果と計算結果とはあまり一致せず、U(IV)が予想より過剰に酸化され U(VI)となった。対して SFEX 5-2 (図 5. 1 1. 5-8 及び 9) では、実験と計算がよく一致した。この差の理由としては、SFEX 5-2 では U/Pu 分離の前に Np 洗浄部を置いたことが考えられる。Np の存在が MS-2 での U(IV)の過剰酸化に大きく影響することは考えにくいだが、現段階で否定はできないであろう。一方、Np 還元剤として用いたヒドラジンが、例えば亜硝酸を分解して MS-2 への移行を抑制したことが有効であった可能性はあるだろう。MS-2 での U(IV)の酸化については今後の検討課題として残る。

Tc, Zr, Ru のうち Tc については、SFEX 3-1 (表 5. 1 1. 2-2)、SFEX 4-1 (表 5. 1 1. 3-3) から、MS-1A の共抽出部でほとんどが抽出されて MS-1B に移行し、第 2 洗浄で U, Pu から

分離されることが明らかになったと考える。Zr, Ru については、SFEX 3-1, SFEX 4-1, SFEX 5-1 から、Cs, Eu 等の他の FP 元素と比べると、NUCEF 試験の条件では、U, Pu 製品側に移行し易いことが分かった。

(5. 1 1 節の参考文献)

- 1) Maeda, M., Fujine, S., Uchiyama, G., Kihara, T., Asakura, T., Sakurai, T., Tsujino T., A Process Conception of an Advanced Reprocessing Based on PUREX Process Incorporating the Partitioning Function, Proc. Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems (GLOBAL 1995), Versailles, 1995, pp. 556 - 563.
- 2) Uchiyama, G., Asakura, T., Hotoku, S., Mineo, H., Kamei, K., Watanabe, M., Fujine, S., Solvent Extraction Behavior of Minor Nuclides in Nuclear Fuel Reprocessing Process, J. Radioanal. Nucl. Chem., 246, 2000, pp. 683 - 688.
- 3) Uchiyama, G., Mineo, H., Asakura, T., Hotoku, S., Iizuka, M., Fujisaki, S., Isogai, H., Itoh, Y., Sato, M., Hosoya, N., Long-lived Nuclide Separation for Advancing Back-end Fuel Cycle Process, J. Nucl. Sci. Technol., Sup. 3, 2002 (Proc. Actinide 2001 Int. Conf., Hayama, 2001), pp. 925 - 928.
- 4) Asakura, T., Uchiyama, G., Kihara, T., Hotoku, S., Takahashi, A., Watanabe, M., Nakano, Y., Kamei, K., Kimura, S., Yagi, T., Fujine, S., A Test Line Newly Installed in NUCEF and Research Program on Advanced Reprocessing Process by Utilizing It, Proc. 5th Int. Nuclear Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal (RECOD '98), Nice, 1998, pp. 746 - 753.
- 5) 津幡靖宏, 朝倉俊英, 森田泰治, 再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発, JAEA-Data/Code 2008-010, 2008, 145 p.
- 6) 津幡靖宏, 朝倉俊英, 森田泰治, 再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発, 日本原子力学会和文論文誌, 8, 2009, pp. 211 - 220.
- 7) Koltunov, V. S., Zhuravleva, G. I., Kinetics of Reduction of Plutonium by Hydrazine II. Reduction of Pu(IV), Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 16, 1974, pp. 80 - 83 (pp. 84 - 88 in Russian Original).
- 8) Tochiyama, O., Nakamura, Y., Katayama, Y., Inoue, Y., Equilibrium of Nitrous Acid - Catalyzed Oxidation of Neptunium in Nitric Acid - TBP Extraction System, J. Nucl. Sci. Technol., 32, 1995, pp. 50 - 59.
- 9) Tochiyama, O., Nakamura, Y., Hirota, M., Inoue, Y., Kinetics of Nitrous Acid - Catalyzed Oxidation of Neptunium in Nitric Acid - TBP Extraction System, J. Nucl. Sci. Technol., 32, 1995, pp. 118 - 124.
- 10) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F., Kinetics of Reduction of Neptunium by Hydrazine II. Reduction of Np(VI) to Np(V) in Nitric Acid, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 15, 1973, pp. 190 - 194 (pp. 194 - 199 in Russian Original).
- 11) 宝徳忍, 木原武弘, 内山軍藏, 藤根幸雄, 前田充, 亜硝酸の再処理溶液中での分配平衡, JAERI-M 93-095, 1993, 19 p.
- 12) Hotoku, S., Asakura, T., Mineo, H., Uchiyama, G., Extraction Behavior of TRU Elements in the

- Nuclear Fuel Reprocessing, J. Nucl. Sci. Technol., Sup. 3, 2002 (Proc. Actinide 2001 Int. Conf., Hayama, 2001), pp. 313 - 316.
- 13) 宝徳忍, 朝倉俊英, 佐藤真人, 伴康俊, 森田泰治, 使用済 MOX 燃料による抽出分離試験, 日本原子力学会 2005 年秋の大会予稿集, 2005, J21, p. 482.
- 14) Asakura, T., Hotoku, S., Ban, Y., Matsumura, M., Morita, Y., Technetium Separation for Future Reprocessing, J. Nucl. Radiochem. Sci., 6, 2005, pp. 271 - 274.
- 15) 宝徳忍, 朝倉俊英, 佐藤真人, 伴康俊, 森田泰治, 高度化再処理プロセス研究 (3) 使用済 MOX 燃料による Np の抽出分離試験, 日本原子力学会 2006 年春の年会要旨集, 2006, I31, p. 321.

5. 1 2 CPFにおける使用済 MOX 燃料を用いた抽出分離試験

動力炉・核燃料開発事業団（現 原子力機構）の高レベル放射性物質研究施設 CPF（Chemical Processing Facility）は、高速炉等の新型炉燃料の再処理技術及び高レベル放射性廃液の処理処分技術の研究のために設置された施設である^{1, 2)}。CPF のホットセルを用いて昭和 58 年度から平成 2 年度にかけて計 13 回の高速炉照射済 MOX 燃料を用いた抽出分離試験が行われた（表 5. 1 2 - 1）。各文献³⁻¹⁷⁾では抽出器の詳細な運転記録や溶液状態の観察スケッチが示されている。前節で紹介した NUCEF 試験では Pu 還元剤として U(IV)を用いたのに対し、CPF 試験では硝酸ヒドロキシルアミン等を用いている。これらの試験結果は、プロセス解析コードの検証に利用する等、今後の活用が望まれる。ここでは CPF 試験のうち、主に共除染工程～分配工程について紹介する。

表 5. 1 2 - 1 CPF で実施された抽出分離試験の概要

試験	燃料, 燃焼度, 冷却期間	実施年	概要	文献
1	常陽 Mk-I, 4.4 GWd t ⁻¹ , 430 d	昭和 58 (1983)	常陽 Mk-I 型低燃焼度燃料。共除染と分配を別サイクルとした。HAN, ヒドラジンを用いて U/Pu 分離。Pu/(U+Pu) = 0.077	3
2	常陽 Mk-I, 32 GWd t ⁻¹ , 654 d	〃	高い燃焼度の燃料を使用。Pu/(U+Pu) = 0.073	4
3	常陽 Mk-I, 40.1 GWd t ⁻¹ , 684 d	〃	高い燃焼度の燃料を使用。TBP 溶媒のアルカリ洗浄の有無、及び HAN/Pu フィード比の効果の確認。Pu/(U+Pu) = 0.073~0.081	5, 6
4	常陽 Mk-I, 40.1 GWd t ⁻¹ , 830 d	昭和 59 (1984)	Zr 除染効果の向上のため共除染と分配を 1 サイクルに統合し、共除染～分配工程を同時に運転。Pu/(U+Pu) = 0.077	7, 8
5	常陽 Mk-I, 40.1 GWd t ⁻¹ , 2.7 y	〃	Pu/U 比の効果の確認のため高速炉燃料棒の炉心 MOX 部 (Pu/(U+Pu) = 0.168) と軸方向ブランケット部 (同 0.009) を別に処理。	9
6	常陽 Mk-II, 13.8 GWd t ⁻¹ , 1.1 y	昭和 60 (1985)	常陽 Mk-II 型燃料を使用。共除染工程の硝酸濃度を高めと設定。Pu/(U+Pu) = 0.267	10
7	常陽 Mk-II, 13.8 GWd t ⁻¹ , 1.4 y	〃	前回使用した溶媒を洗浄せずに再使用。Pu/(U+Pu) = 0.264	11
8	常陽 Mk-II, 31.7 GWd t ⁻¹ , 1.1 y	〃	単体パルスカラムを用いた試験。Pu/(U+Pu) = 0.051	12
9	イギリス DFR, 52.6 GWd t ⁻¹ , 13.1 y	昭和 61 (1986)	海外高速炉燃料の再処理試験。Pu/(U+Pu) = 0.175	13
10	常陽 Mk-II, 31.7 GWd t ⁻¹ , 1.8 y	〃	U 濃度を高めに設定した試験。Pu/(U+Pu) = 0.076	14
11	フランス Phenix (FBR), 94 GWd t ⁻¹ , 2.5 y	昭和 62 (1987)	U/Pu 分配部で HAN に替り乳酸を使用。Pu/(U+Pu) = 0.251	15
12	フランス Phenix (FBR), 94 GWd t ⁻¹ , 4 y	〃	RETF フローシート確認。U 飽和度の影響、TRU 等の挙動確認。Pu/(U+Pu) = 0.194	16
13	常陽 C 型特殊, 54.1 GWd t ⁻¹ , 2.0 y	昭和 63 (1988)	RETF フローシート確認。洗浄硝酸 2 種類。Np の挙動確認。Pu/(U+Pu) = 0.278	17

DFR : Dounreay Fast Reactor, RETF : リサイクル機器試験施設, Recycle Equipment Test Facility

CPF 試験フローシートのうち共除染工程を**図5. 12-1**に、分配工程を**図5. 12-2**に示す。これらの他、U 精製工程、Pu 精製工程を構成するフローシートがある。試験装置は、小型のミキサセトラ型多段抽出器でありミキサ部 6 mL、セトラ部 17 mL である¹⁾。第1サイクル（共除染工程）はミキサセトラ 2 基（MS-1201, MS-1202）からなる。

ミキサセトラ MS-1201 では、照射済燃料の溶解液から U, Pu を 30 vol%TBP - ドデカン溶液を用いて有機相へ抽出して核分裂生成物（FP）と分離する。高速炉照射済 MOX 燃料棒の溶解試験で得られた溶解液から不溶解残渣を除去し、亜硝酸ナトリウム添加により Pu の原子価を調整したものである。MS-1202 では、溶媒中の U, Pu を共に水相へ逆抽出する。

続く第2サイクル（分配工程）はミキサセトラ 3 基（MS-1204, MS-1205, MS-1206）からなる。第1サイクルから得られた U, Pu 硝酸溶液を調整した後 MS-1204 へフィードし、U, Pu を再び抽出する。次の MS-1205 では硝酸ヒドロキシルアミン（HAN）を Pu 還元剤として使用する。ここで Pu(IV)は Pu(III)へ還元され、水相へ移行する。一方 U は有機相に残り、次の MS-1206 において水相へ逆抽出される。

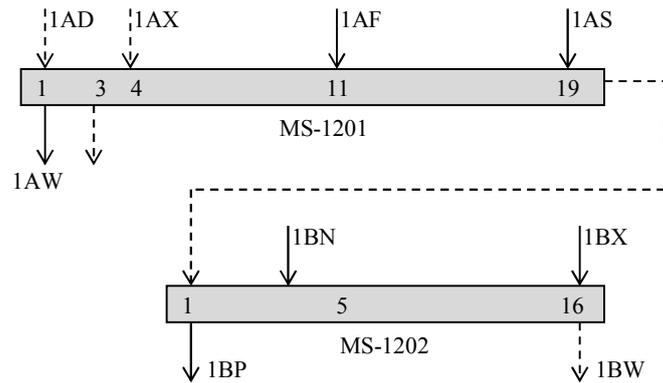
第3サイクルは U 精製工程及び Pu 精製工程であり、それぞれミキサセトラ 2 基からなる。両精製工程においても HAN が用いられる。

共除染工程と分配工程は、第1～3回試験では独立したサイクルを構成していたが、第4回試験以降ではミキサセトラ間の送液ラインを変更し、一つのサイクルに統合して試験を行っている（**図5. 12-4**）。

ここで紹介した一連の抽出分離試験では、各工程での硝酸, U, Pu, FP の抽出器内移行挙動、除染係数（DF）、U, Pu の回収率、さらに後期の試験では Np 等 TRU 元素の挙動評価がなされている。DF の評価では、共除染工程に限定した評価では**式5. 12-1**により（Zr-95 の例）、分配工程以降を含めて U, Pu 別に DF を算出する場合は**式5. 12-2**によっている。

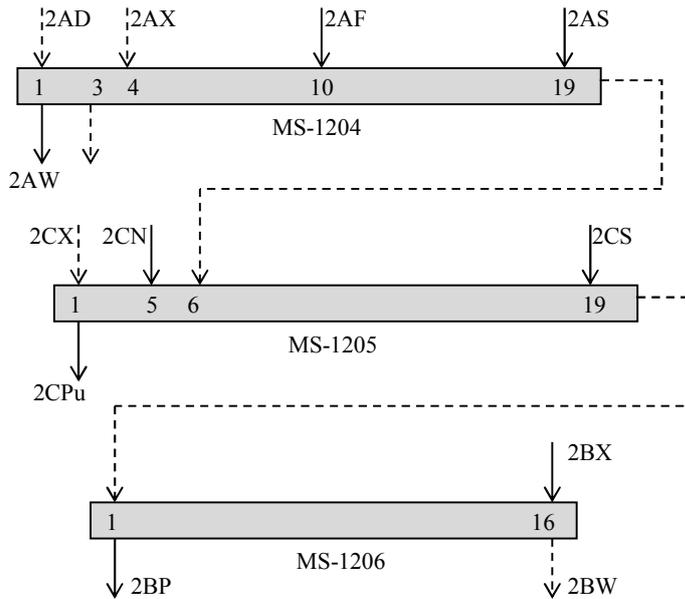
$$DF_{Zr-95} = ([Zr-95]/[U+Pu])_{feed} / ([Zr-95]/[U+Pu])_{out} \quad (5. 12-1)$$

$$DF_{Zr-95} = ([Zr-95]/[U \text{ or } Pu])_{feed} / ([Zr-95]/[U \text{ or } Pu])_{out} \quad (5. 12-2)$$



1AD：ドデカン, 1AX：抽出溶媒（30 vol%TBP - ドデカン）,
 1AF：抽出フィード液（溶解液）, 1AS：洗浄液, 1AW：抽残液,
 1BN：酸濃度調整用硝酸, 1BX：逆抽出液, 1BP：製品溶液, 1BW：使用済溶媒

図5.12-1 CPF 抽出分離試験のフローシート(第1~3回試験, 第1サイクル, 共除染工程)



2AD：ドデカン, 2AX：抽出溶媒（30 vol%TBP - ドデカン）,
 2AF：抽出フィード液, 2AS：洗浄液, 2AW：抽残液,
 2CX：30 vol%TBP - ドデカン, 2CN：酸濃度調整用硝酸, 2CS：Pu還元逆抽出液,
 2CPu：Pu製品溶液, 2BX：U逆抽出液, 2BP：U製品溶液, 2BW：使用済溶媒

図5.12-2 CPF 抽出分離試験のフローシート(第1~3回試験, 第2サイクル, 分配工程)

(1) 第1回試験

第1回試験³⁾は、溶解試験において常陽照射済燃料の炉心 MOX 部と軸方向ブランケット部を混合して溶解して得られた溶液を用いた。共除染工程は約 30 時間、分配工程は約 36.2 時間の試

験が実施された。フィード組成 (1AF) は, U 183 gU L⁻¹, Pu 15.3 gPu L⁻¹, 硝酸 3 mol L⁻¹、洗浄液 (scrub, 1AS) は硝酸 3 mol L⁻¹である。

共除染工程 MS-1201 では、U, Pu は数時間で定常に到達したのに対し Zr-95 は蓄積傾向がみられ、出口製品濃度の上昇が継続した。最終的な Zr-95 の移行割合は、MS-1201 水相出口 (1AW) へ 50 %、MS-1202 (1BP) への移行が 14 %で出口の合計が 64 %にとどまり収支が取れていない。また MS-1201 内の界面に黒色の異物が観察された。これについては溶媒抽出に起因して発生したものではなく、燃料溶解後の清澄操作を通過した粒子と推定されている。FP の DF (式 5. 1 2 - 1) は、Zr-95 が 7.3, Nb-95 が 84, Ru-106 が 940, Cs-137 が 2700, Ce-144 が 2200, Total γ が 140 であった。

分配工程 (MS-1204) においても Zr-95 の蓄積傾向がみられ、U と共に有機相へ抽出されている。ここで異物は確認されなかった。U と Pu の分配を行う MS-1205 では Zr-95 は Pu と共に水相へ移行した。DF_{Zr-95} (式 5. 1 2 - 2) は、Pu について 2.6, U について 690 と報告されている。また発泡が観察されており Pu 還元反応に伴う N₂ ガス発生とみられる。

Pu 精製工程においても Zr-95 の DF は 3.9 と低い値が報告されている。U 精製工程では FP は検出されなかった。

(2) 第 2 回試験

第 1 回試験より燃焼度が高い使用済燃料を使用した⁴⁾。フローシートの構成は第 1 回と同様である。1AF 組成は U 183 g L⁻¹, Pu 14.4 gPu L⁻¹, 硝酸 3 mol L⁻¹, 1AS は硝酸 3 mol L⁻¹である。

共除染工程での Zr-95 は MS-1201 への 1AF フィード段付近に蓄積がみられ、また物質収支が取れない点は前回同様であった。DF_{Zr-95} は共除染工程において 4.9, 分配工程では Pu について 4, U について 92 と報告されている。なお Pu 精製工程での DF_{Zr-95} はセル内試験で 90, グローブボックス試験で 239 であった。共除染工程での黒色異物は観察されたがその量は前回試験より少なかった。

(3) 第 3 回試験

第 3 回試験では共除染工程に関して、TBP (1AX) の調整 (アルカリ洗浄の有無) 及び洗浄液 (1AS) の硝酸濃度が FP 挙動へ与える影響を観察するため、Run A, B, C の 3 条件で実施された (表 5. 1 2 - 2)。試験時間はいずれも約 15 時間である。フローシート構成は第 1 回と同様とした。

Run A ではアルカリ洗浄済の溶媒を使用し (1AX)、1AS は硝酸 3.0 mol L⁻¹とした。Run B では未洗浄の溶媒を使用し、1AS は 1.5 mol L⁻¹とした。Run C ではアルカリ洗浄した溶媒を使用し、1AS は同じく 1.5 mol L⁻¹とした。これら 3 ケースいずれも MS-1201 において Zr-95 は蓄積傾向を示し、Zr-95 の物質収支は取れなかった。Run A, B, C の DF_{Zr-95} は、各々約 100, 約 50, 約 9700 であった。

分配工程については HAN と Pu のフィード比を変化させた 3 ケースが実施された。フローシート構成は第 1 回と同様である。Run A ではフィード mol 比 HAN / Pu = 2 (22 時間), Run B では HAN / Pu = 4 (22 時間), Run C では HAN / Pu = 3 (17 時間) とした。U 及び Pu の相互分離は良

好であった。試験条件と結果の概要を表5. 12-2~3及び図5. 12-3に示す。

表5. 12-2 第3回試験の概要(共除染工程)^{5,6)} (大内 他, PNC TN841 84-24, 1984, PNC TN841 84-25, 1984 に基づく, 一部編集)

	Run A	Run B	Run C
フィード液 (1AF)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹	183, 14.5	196, 15.6	200, 17.7
硝酸 / mol L ⁻¹	3.2	3.3	3.2
FP (γ) / Bq L ⁻¹	2.23 × 10 ¹²	2.34 × 10 ¹²	2.39 × 10 ¹²
流量 / mL h ⁻¹	101.9	101.9	101.9
抽出剤 (1AX)	アルカリ洗浄済	未洗浄	アルカリ洗浄済
流量 / mL h ⁻¹	223.2	223.2→230	230.0→260
洗浄液 (1AS)			
硝酸 / mol L ⁻¹ , 流量 / mL h ⁻¹	3, 40.8	1.5, 80→50→75	1.5, 55
除染係数 (DF)			
Gross γ, Zr-95, Nb-95,	35300, 125, 1440,	15000, 49.8, 275,	66000, 9700, 7500,
Ru-106,	7130,	3800,	7500,
Cs-137, Ce-144	4.43 × 10 ⁵ , 5.21 × 10 ⁵	2.35 × 10 ⁵ , > 5 × 10 ⁵	3.3 × 10 ⁵ , > 5 × 10 ⁵

表5. 12-3 第3回試験の概要(分配工程)^{5,6)} (大内 他, PNC TN841 84-24, 1984, PNC TN841 84-25, 1984 に基づく, 一部編集)

	Run A	Run B	Run C
フィード液 (2AF)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹	63.0, 4.49, 3	63.0, 4.49, 3	63.0, 4.49, 3
硝酸 / mol L ⁻¹	1.01 × 10 ⁸	1.01 × 10 ⁸	1.02 × 10 ⁸
total γ / Bq L ⁻¹	217	219	222
流量 / mL h ⁻¹			
抽出溶媒 (2AX) 流量 / mL h ⁻¹	187	187	187
洗浄液 (2AS)			
硝酸 / mol L ⁻¹ , 流量 / mL h ⁻¹	1.5, 61.5	1.5, 62.6	1.5, 65.1
抽出溶媒 (2CX) 流量 / mL h ⁻¹	91.5	91.0	91.0
調整硝酸 (2CN)			
硝酸 / mol L ⁻¹ , 流量 / mL h ⁻¹	6, 12.9	6, 13.5	6, 13.1
還元剤 (2CS)			
硝酸, HAN, HDZ / mol L ⁻¹	0.15, 0.092, 0.2	0.15, 0.183, 0.2	0.15, 0.138, 0.2
流量 / mL h ⁻¹	103	108	107
抽残液 (2AW)			
U, gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹	<0.03, 0.0045	<0.03, 0.0039	<0.03, 0.0064
Pu 製品 (2CPu)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹	< 0.03, 7.24	<0.03, 7.58	<0.03, 8.20
U 製品 (2BU)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹	43.7, 0.0003	44.3, <0.00005	47.9, 0.00006
廃溶媒 (2BW)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹	<0.03, <0.00005	<0.03, <0.00005	<0.03, 0.00005

HAN: 硝酸ヒドロキシルアミン, HDZ: ヒドラジン

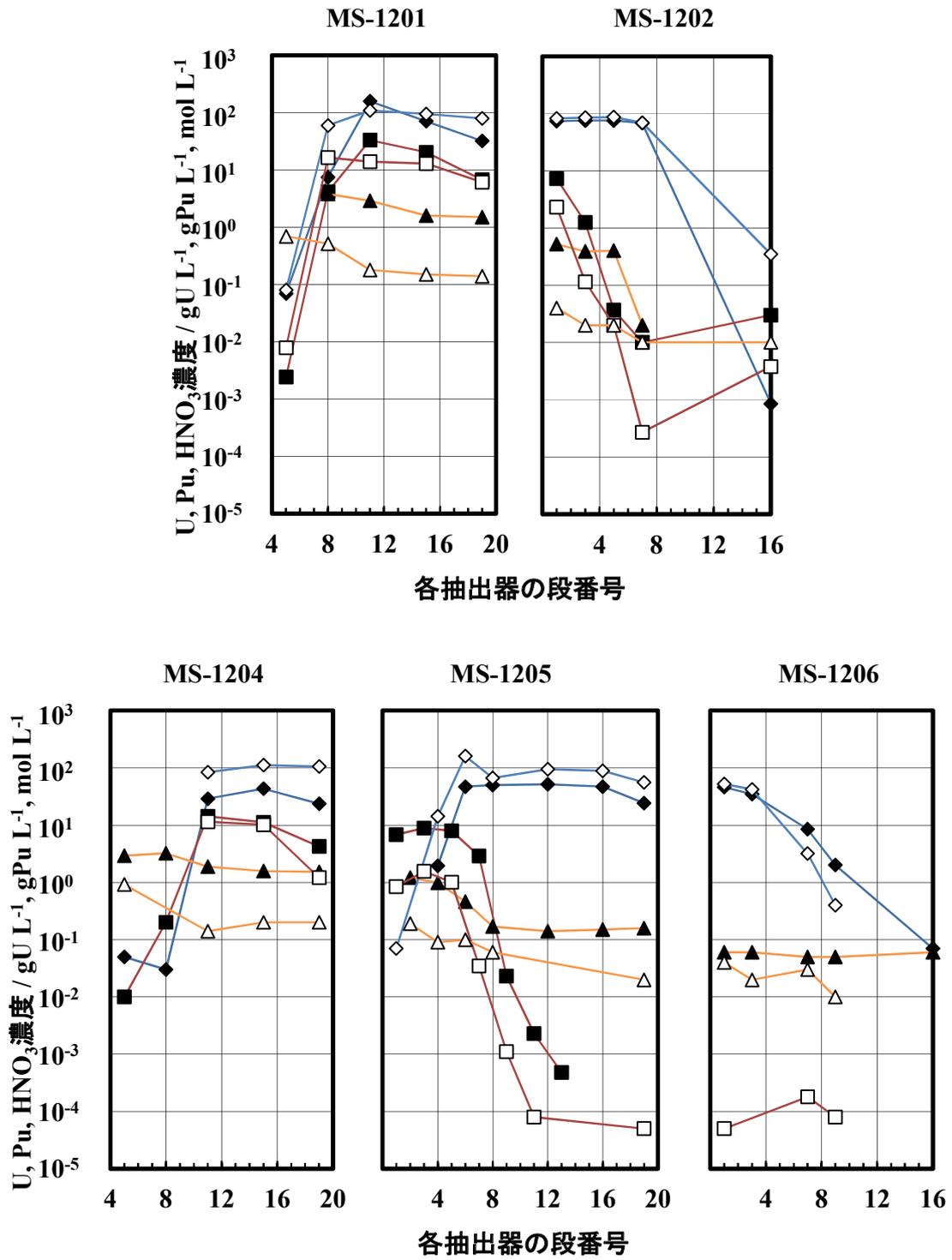


図5. 12-3 (1) 第3回試験の濃度プロファイル (Run C, 共除染～分配工程) (大内 他, PNC TN841 84-24, 1984, PNC TN841 84-25, 1984 に基づく, ◆◇ : U_{aq}, U_{org}, ■□ : Pu_{aq}, Pu_{org}, ▲△ : HNO_{3aq}, HNO_{3org})

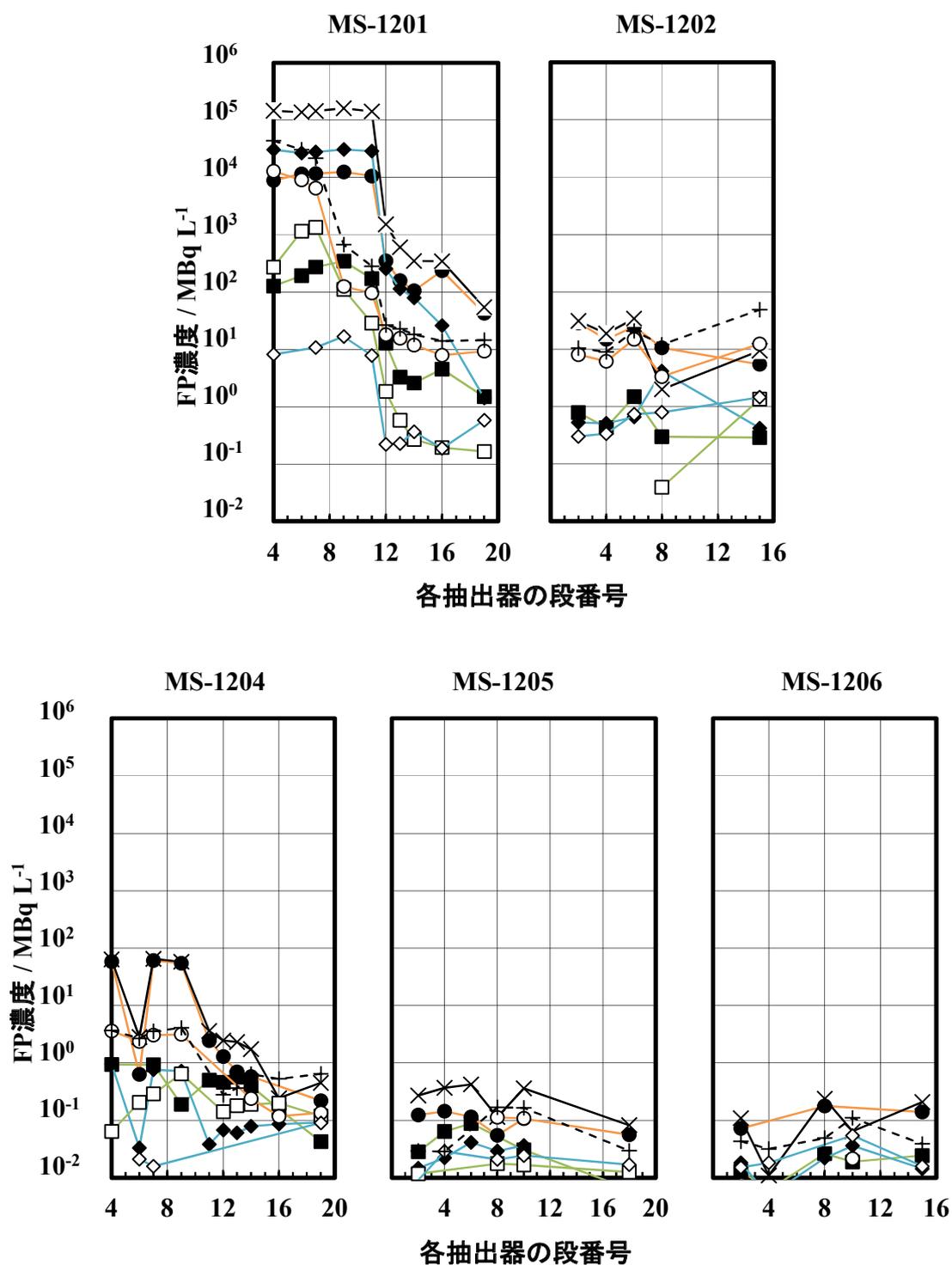
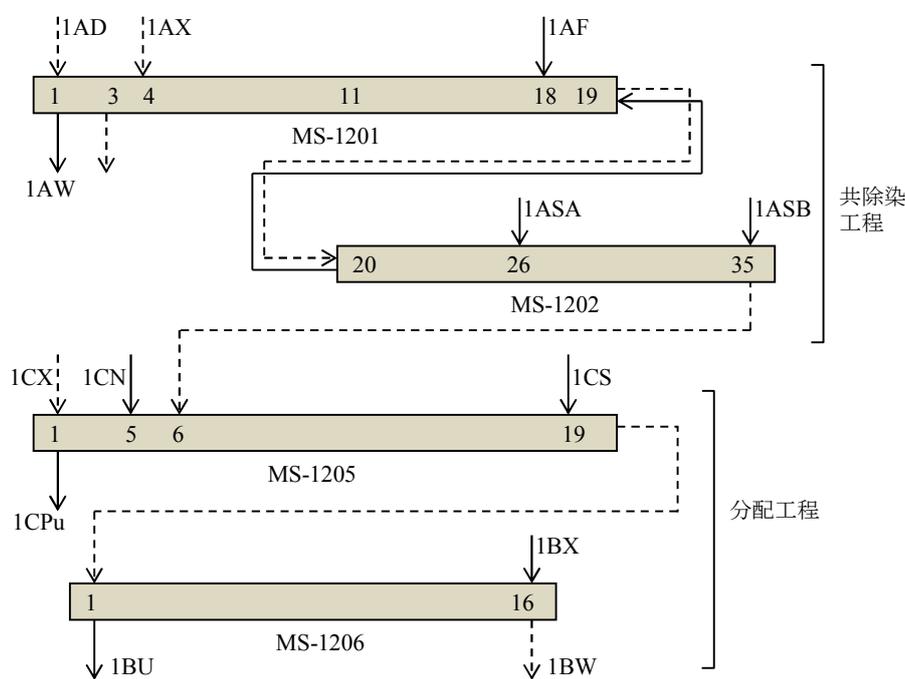


図5. 12-3 (2) 第3回試験の濃度プロファイル (Run C, 共除染～分配工程) (大内 他, PNC TN841 84-24, 1984, PNC TN841 84-25, 1984 に基づく, ◆◇ : Cs-137_{aq}, Cs-137_{org}, ■□ : Zr-95_{aq}, Zr-95_{org}, ●○ : Ru-106_{aq}, Ru-106_{org}, ×+ : gross γ_{aq}, gross γ_{org})

(4) 第4回試験

第4回試験^{7,8)}からは、Zrの除染係数を高める目的でミキサセトラの連結構成を変更した。共除染工程のMS-1201のほぼ全体を抽出部(15段)、MS-1202全体(17段)を洗浄部とした。洗浄部は2つに分割し2種類の濃度の硝酸(1.5及び3 mol L⁻¹)を供給した。また抽出されたU, Pu溶媒は逆抽出せず、有機相に装荷したまま連続的に分配工程(MS-1205, MS-1206)へ供給した。試験時間は60時間とした。1AFの組成は、U 94.1 gU L⁻¹, Pu 7.81 gPu L⁻¹, 硝酸 3.31 mol L⁻¹である。

試験の結果、共除染工程ではZr-95の蓄積傾向は見られず、ここでのDF_{Zr-95}は約5000であり、第1~3回試験に比較して改善の傾向がみられた。ただし洗浄部(MS-1202)の有機相ではZr, Ruがテイリングする傾向にあり、洗浄液の硝酸濃度を2種類とした効果は明らかではなかった。



1AD: ドデカン, 1AX: 抽出溶媒 (30 vol%TBP - ドデカン),
 1AF: 抽出フィード液 (溶解液), 1ASA/1ASB: 洗浄液, 1AW: 抽残液,
 1CX: 30 vol%TBP - ドデカン, 1CN: 酸濃度調整用硝酸, 1CS: Pu還元逆抽出液,
 1CPu: Pu製品溶液, 1BX: U逆抽出液, 1BU: U製品溶液, 1BW: 使用済溶媒

図5. 12-4 CPF抽出分離試験のフローシート(第4回試験以降, 共除染~分配工程)

(5) 第5回試験

第5回試験⁹⁾では、高速炉燃料棒の炉心MOX部分と軸方向ブランケット部分を分別して硝酸へ溶解し、抽出分離する試験を行った。フローシートは第4回試験と同じで共除染工程の抽出部と洗浄部の段数を増やした構成とした(図5. 12-4)。洗浄液の硝酸濃度は3 mol L⁻¹の1種類とした。試験時間は炉心MOXが約34時間、ブランケットが約21時間である。

炉心MOX処理での1AF組成はU 151 gU L⁻¹, Pu 30.4 gPu L⁻¹であり、それまでの試験よりもUに対するPu割合が高い。軸方向ブランケット部の処理ではU 185 gU L⁻¹, Pu 1.66 gPu L⁻¹である。

硝酸濃度は双方とも約 3.5 mol L^{-1} である。

炉心 MOX 処理試験の結果、共除染工程では Zr-95 の顕著な蓄積傾向はなく、また洗浄部 (MS-1202) の Zr-95, Ru-106 濃度は水相、有機相共に有機相出口へ向かって単調に低下しテイリング傾向は見られなかった。共除染工程の DF は Zr-95 が 1000, Nb-95 が 900, Ru-106 が 4400, Cs-137 が $> 7.1 \times 10^6$, Ce-144/Pr-144 が $> 4.6 \times 10^6$ と報告されている。

(6) 第 6 回試験

第 6 回試験¹⁰⁾では、フローシートは前回と同じとして 1AF の硝酸濃度を高めとした試験 (約 12 時間) を実施した。1AF 組成は, U 64.5 gU L^{-1} , Pu 23.5 gPu L^{-1} , 硝酸 4.72 mol L^{-1} である。共除染工程の洗浄液の硝酸濃度は 3 mol L^{-1} の 1 種類とした。

共除染工程では Zr-95 の蓄積傾向がみられ、高い DF は得られなかった。1AF 硝酸濃度が高めであったためとしている。共除染工程の DF は Zr-95 が 400, Nb-95 が 1000, Ru-106 が 30000, Cs-137 が 2×10^5 と報告されている。抽残液 (1AW) への U, Pu のロス は各々 $< 0.06 \%$, 0.14% 、分配工程の U 逆抽出後の廃溶媒 (1BW) へのロス は各々 0.29% , $< 0.00036 \%$ と報告されている。

(7) 第 7 回試験

第 7 回試験¹¹⁾では、フローシートは前回と同じとして、1AF 組成は U 71.1 gU L^{-1} , Pu 25.5 gPu L^{-1} , 硝酸 3.96 mol L^{-1} であり、洗浄液は硝酸 1.5 mol L^{-1} とした。試験時間は約 16 時間である。抽出溶媒は前回 (第 6 回) で使用したものを洗浄せずに用いた。この溶媒は 0.67 Wh L^{-1} の照射を受けたと推定されている。

抽残液 (1AW) での Zr 以外の FP の濃度は 2~3 時間で定常に達したのに対し、Zr-95 は継続的に緩慢に上昇する傾向がみられた。共除染工程の DF は Zr-95 が 300, Nb-95 が 30, Total γ が 1600 と報告されている。1AW への U, Pu のロス は各々 $< 0.1 \%$, 0.2% 、分配工程の U 逆抽出後の廃溶媒 (1BW) へのロス は各々 $< 0.1 \%$, 0.002% と報告されている。溶媒中の DBP 濃度は、第 7 回試験でフィードする前は 150 ppm 、試験後の測定では 300 ppm であった。

(8) 第 8 回試験

第 8 回試験¹²⁾はそれまでとは異なり、初めて小型パルスカラム (1 基) による抽出分離試験を実施した。パルスカラムは、カラム長さ 1 m 、内径 3.5 cm 、目皿については孔径 3 mm 、間隔 5 cm 、開口率 23% である。フィード中の U, Pu 濃度を変えた 2 ケースが実施された。

ケース 1 (U 飽和度 55%) では、カラム上部へのフィード液は U 148 gU L^{-1} , Pu 8 gPu L^{-1} , 硝酸 3.23 mol L^{-1} 等であり流量は 2.7 L h^{-1} である。抽出溶媒はカラムの下部より 5.7 L h^{-1} で供給した。共除染工程 (抽出部のみ) の DF は Zr-95 が 20, Nb-95 が 40, Ru-106 が 20, Cs-137 が > 2000 , Ce-144/Pr-144 が 100, Total γ が 80 等と報告されている。相当理論段高は U, Pu について各々 60 cm / 段 , 80 cm / 段 であった。

ケース 2 (U 飽和度 1.8%) ではフィード濃度は低めとし、U 3.0 g L^{-1} , Pu 1.4 g L^{-1} , 3.0 L h^{-1} であり、抽出溶媒は 5 L h^{-1} である。共除染工程の DF は Zr-95 が 30, Nb-95 が 30, Ru-106 が 7, Cs-137 が > 2000 , Ce-144/Pr-144 が 30, Total γ が 20 等が報告されている。相当理論段高は U, Pu について

各々130 cm / 段, 140 cm / 段であった。

(9) 第9回試験

第9回試験¹³⁾はイギリスの高速炉 Dounreay Fast Reactor (DFR) の照射済燃料(燃焼度 52.6 GWd t⁻¹)を用いた。フローシートは第7回までと同様のミキサセトラを用いるもので、1AF 組成は U 33.1 gU L⁻¹, Pu 7.03 gPu L⁻¹, 硝酸 3.51 mol L⁻¹、洗浄液は硝酸 3.0 mol L⁻¹とした。試験時間は約 17 時間である。

共除染工程～分配工程での DF は Zr-95 が > 400, Nb-95 が > 700, Ru-106 が 7000, Cs-137 が 1.8×10^6 , Total γ が 3.5×10^5 等と報告されている。ここでの DF は U 製品側の値であり、Zr-95 の場合 $DF_{Zr-95} = ([Zr-95]/[U+Pu])_{1AF} / ([Zr-95]/[U+Pu])_{1BU}$ である。抽残液 (1AW) への U, Pu のロス は各々 0.4 %, 0.006 %, 分配工程の U 逆抽出後の廃溶媒 (1BW) へのロス は各々 < 0.18 %, 0.0008 % と報告されている。

(10) 第10回試験

第10回試験¹⁴⁾では常陽の照射済燃料を用いた。前回と同様のフローシートとし、1AF 組成は U 88.15 gU L⁻¹, Pu 7.29 gPu L⁻¹, 硝酸 2.84 mol L⁻¹、洗浄液は硝酸 3.0 mol L⁻¹とした。試験時間は約 29 時間である。

共除染工程～分配工程での DF は Zr-95 が > 1890, Nb-95 が > 1950, Ru-106 が 88500, Cs-137 が 50500, Total γ が 95000 等と報告されている。1AW への U, Pu のロス は各々 < 0.05 %, 0.07 %, 1BW へのロス は各々 < 0.06 %, 0.01 % と報告されている。

(11) 第11回試験

第11回試験¹⁵⁾ではフランスの高速炉 Phenix の照射済燃料(燃焼度 94 GWd t⁻¹)を用いた。前回と同様のフローシートとし、1AF 組成は U 65.5 gU L⁻¹, Pu 21.9 gPu L⁻¹, 硝酸 2.96 mol L⁻¹であり、洗浄液は硝酸 3 mol L⁻¹とした。試験時間は約 27 時間である。これまで分配工程では Pu 還元剤として HAN を用いていたが、第11回では乳酸 2.0 mol L⁻¹ 及び硝酸 0.2 mol L⁻¹ の混合液に替えた。また二相界面のクラッド発生を確認するため清澄度の低いフィード液を用いた。

共除染工程のみの DF として Ru-106 が 2700, Cs-137 が 1.5×10^6 , Total γ が 1.6×10^5 等が報告されている。1AW への U, Pu のロス は各々 0.259 %, 0.036 % であった。また分配工程 MS-1205 の有機相出口 (1CU, U 製品側) への Pu ロスは 5.7×10^{-4} %, U 製品中の Pu は 1.8 ppm 以下であり分配工程における乳酸の効果は HAN と比較して遜色ないとしている。また界面クラッドの発生は確認されなかった。

(12) 第12回試験

第12回試験¹⁶⁾は、リサイクル機器試験施設 (RETF)¹⁸⁾ の基本フローシートの確証を目的としたものである。溶媒飽和度が DF に与える影響、Pu 還元剤としてヒドラジン無しで HAN のみとできる可能性、Np 等 TRU 元素の挙動、トリチウムの挙動把握を行った。共除染工程のフローシートは **図5. 12-4** のとおりで、かつ分配工程では Pu 洗浄部の段数を 2 段増とした (MS-1205

の 1CN 供給を 7 段目とし、8 段目に MS-1202 からの有機相を入れた)。1AF の組成は、U 81.0 gU L⁻¹, Pu 19.5 gPu L⁻¹, 硝酸 2.92 mol L⁻¹ であり、洗浄液は硝酸 3 mol L⁻¹ とした。飽和度の変化は 1AF 流量変化で与えており、飽和度 59.2 % のケースでは 129.83 mL h⁻¹、飽和度 68.5 % のケースでは 148.25 mL h⁻¹ とした。

共除染工程のみの DF は Ru-106, Cs-137, Total γ について報告されており、飽和度 59.2 % の場合には各々 47000, 7.7×10⁶, 1.7×10⁶ であり、同 68.5 % の場合には各々 68000, 6.2×10⁶, 2.1×10⁶ であった。次に U, Pu の 1AW へのロスに関しては、飽和度 59.2 % の場合には U 0.35 %, Pu 0.01 % であり、同 68.5 % の場合 U 0.49 %, Pu 0.02 % であった。1BW へのロスはいずれの飽和度でも U < 0.06 %, Pu < 0.0004 % であった。トリチウム, Np, Am, Cm の挙動については表 5. 12-4 に示す。トリチウムは共除染工程でほぼ全量が 1AW へ移行した。Np は抽残液 (1AW) 及び Pu 製品側 (1CPu) へ移行した。

表 5. 12-4 第 12 回試験でのトリチウム, TRU 核種の挙動¹⁶⁾ (山本 他, PNC TN8410 90-032, 1990 に基づく、一部編集)

	H-3	Np-237	Pu-238+Am-241	Cm-244	Cm-242
フィード量 / Bq h ⁻¹	4.3×10 ⁶ (100%)	1.1×10 ⁵ (100%)	1.0×10 ¹³ (100%)	6.7×10 ¹¹ (100%)	5.2×10 ¹¹ (100%)
各核種の移行割合					
・抽残液 (1AW)	95.6 %	46.7 %	83.9 %	94.4 %	114 %
・Pu 製品 (1CPu)	分析せず	14.1 %	47.5 %	< 0.7 %	< 0.9 %
・U 製品 (1BU)	—	< 1.7 %	< 9.6×10 ⁻⁷ %	< 1.4×10 ⁻⁵ %	< 1.9×10 ⁻⁵ %
・廃溶媒 (1BW)	分析せず	分析せず	分析せず	分析せず	分析せず

(13) 第 13 回試験

前回に続いて第 13 回試験¹⁷⁾ も RETF の基本フローシートの確認を目的としたものである。フローシート構成は第 12 回と同じである。共除染工程へのフィード 1AF 組成は U : 95.5 gU L⁻¹, Pu : 36.8 gPu L⁻¹, 硝酸 : 3.14 mol L⁻¹ である。洗浄液は 2 種類供給し (ダブルスクラブ, 1ASA, 1ASB)、硝酸 9.0 mol L⁻¹ 及び 0.5 mol L⁻¹ とした。Pu 還元剤はヒドラジン無しの HAN を使用した。試験時間は約 14.5 時間である。

共除染工程の DF は Zr-95 : > 33000, Nb-95 : > 79000, Ru-106 : 4.1×10⁵, Cs-137 : 3.8×10⁶, Total γ : 5.9×10⁵ 等が報告されている。抽残液 (1AW) への U, Pu のロスは各々 0.1 %, 0.0008 %, 分配工程の U 逆抽出後の廃溶媒 (1BW) へのロスは各々 < 5.7×10⁻⁴ %, 6.3×10⁻⁴ % と報告されている。また Np はフィード量の 33 % が 1AW へ、14.3 % が Pu 製品 (1CPu) へ移行しており、第 12 回試験と同様の傾向となった。共除染工程 (MS-1201~MS-1202) の試験条件と試験結果を表 5. 12-5 及び図 5. 12-5 に示す。

表5. 12-5 第13回試験の概要（共除染工程）¹⁷⁾（山本 他, PNC TN8410 90-030, 1990 に基づく, 編集）

運転条件及び分析結果			
フィード液 (1AF)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹ , HNO ₃ / mol L ⁻¹ , Total γ / Bq L ⁻¹ , 流量 / mL h ⁻¹	95.5,	36.8,	3.14, 3.2×10 ¹² , 80.86
抽出溶媒 (1AX) 流量 / mL h ⁻¹	141.5		
洗浄液 (1ASB)			
硝酸 / mol L ⁻¹ , 流量 / mL h ⁻¹	9,	12.0	
洗浄液 (1ASA)			
硝酸 / mol L ⁻¹ , 流量 / mL h ⁻¹	0.5,	33.32	
抽出溶媒 (1CX) 流量 / mL h ⁻¹	59.0		
調整硝酸 (1CN)			
硝酸 / mol L ⁻¹ , 流量 / mL h ⁻¹	7.8,	13.8	
還元剤 (1CS)			
硝酸, HAN / mol L ⁻¹ , 流量 / mL h ⁻¹	0.2,	0.268,	146.38
U 逆抽出液 (1BX)			
硝酸 / mol L ⁻¹ , 流量 / mL h ⁻¹	0.02,	224.76	
抽残液 (1AW)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹ , Total γ / Bq L ⁻¹	0.18,	0.00417,	2.7×10 ¹²
Pu 製品 (1CPu)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹ , Total γ / Bq L ⁻¹	6.49,	18.3,	1.3×10 ⁶
U 製品 (1BU)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹ , Total γ / Bq L ⁻¹	26.6,	6×10 ⁻⁵ ,	1.2×10 ⁶
廃溶媒 (1BW)			
U / gU L ⁻¹ , Pu / gPu L ⁻¹ , Total γ / Bq L ⁻¹	<0.03,	9×10 ⁻⁵ ,	1.2×10 ⁶

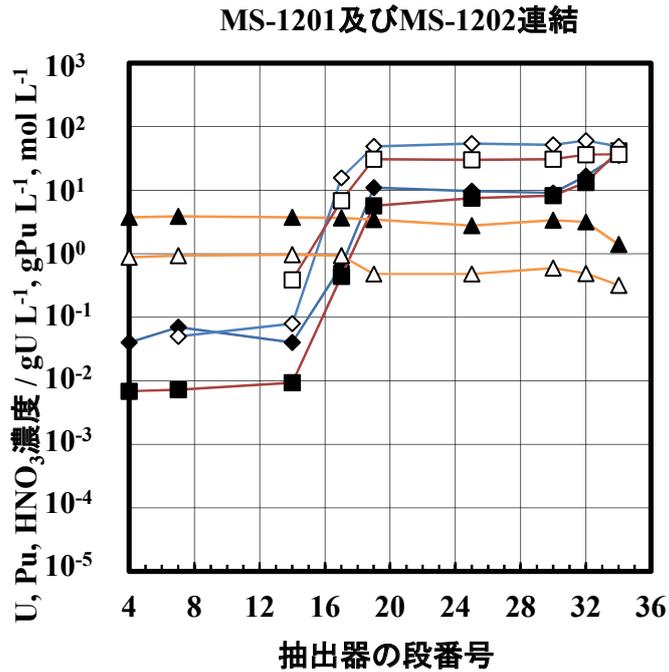


図5. 12-5 (1) 第13回試験の濃度プロファイル (共除染工程)¹⁷⁾ (山本 他, PNC TN8410 90-030, 1990 に基づく, ◆◇ : U_{aq}, U_{org} , ■□ : Pu_{aq}, Pu_{org} , ▲△ : HNO_{3aq}, HNO_{3org})

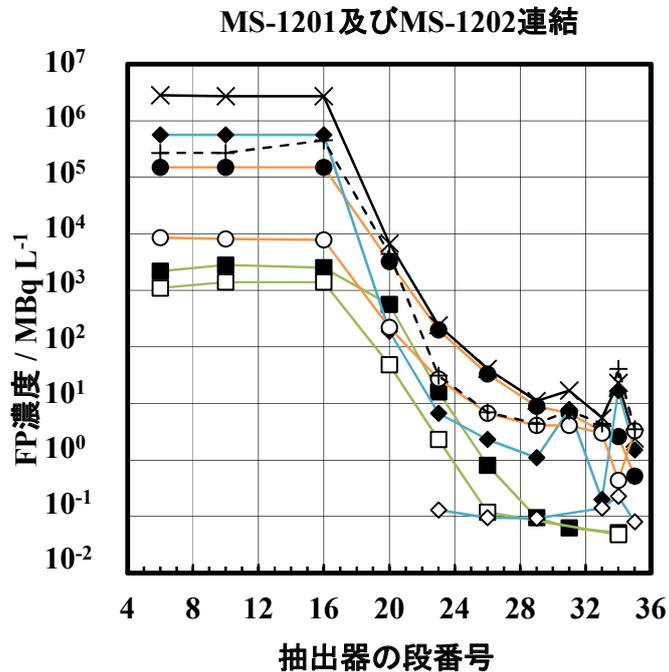


図5. 12-5 (2) 第13回試験の濃度プロファイル (共除染工程)¹⁷⁾ (山本 他, PNC TN8410 90-030, 1990 に基づく, ◆◇ : $Cs-137_{aq}, Cs-137_{org}$, ■□ : $Zr-95_{aq}, Zr-95_{org}$, ●○ : $Ru-106_{aq}, Ru-106_{org}$, ×+ : $gross\ \gamma_{aq}, gross\ \gamma_{org}$)

(5. 1 2 節の参考文献)

- 1) 「遠隔操作技術」研究専門委員会, 高放射性物質取扱い施設とロボット, 日本原子力学会, 1983, 第1編 II.1 東海・高レベル放射性物質研究施設 (CPF), pp. 181 - 199.
- 2) 小山智造, 篠崎忠宏, 野村和則, 駒義和, 宮地茂彦 他, 高レベル放射性物質研究施設 (CPF) における先進的高速炉燃料再処理技術開発に関する試験研究課題とフィールド整備, サイクル機構技報, 17, 2002, pp. 31 - 39.
- 3) 篠原輝寿, 大内仁, 根本慎一, 橋本力雄, 出光一哉, 高速炉燃料リサイクル試験 (1) 第1回ホット試験, PNC TN841 83-80, 1983, 142 p.
- 4) 大内仁, 根本慎一, 橋本力雄, 出光一哉, 高速炉燃料リサイクル試験 (2) 第2回ホット試験, PNC TN841 83-88, 1983, 119 p.
- 5) 大内仁, 根本慎一, 橋本力雄, 田中幸一, 出光一哉, 高速炉燃料リサイクル試験 (3) 第3回ホット試験 (その1), PNC TN841 84-24, 1984, 297 p.
- 6) 大内仁, 堀井信一, 出光一哉, 算用子裕孝, 高速炉燃料リサイクル試験 (4) 第3回ホット試験 (その2), PNC TN841 84-25, 1984, 175 p.
- 7) 大内仁, 堀井信一, 橋本力雄, 田中幸一 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (6) 第4回ホット試験 (その1), PNC TN845 84-03, 1984, 68 p.
- 8) 大内仁, 堀井信一, 橋本力雄, 田中幸一 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (7) 第4回ホット試験 (その2), PNC TN845 84-07, 1984, 103 p.
- 9) 大内仁, 上田和隆, 田中幸一, 出光一哉 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (9) 第5回ホット試験, PNC TN845 85-02, 1985, 204 p.
- 10) 大内仁, 橋本力雄, 出光一哉, 算用子裕孝 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (10) 第6回ホット試験, PNC TN845 85-08, 1985, 153 p.
- 11) 大内仁, 田中幸一, 出光一哉, 算用子裕孝 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (11) 第7回ホット試験, PNC TN8450 86-01, 1985, 167 p.
- 12) 大内仁, 算用子裕孝, 鹿志村卓男, 葉賀徹 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (13) 第8回ホット試験, PNC TN8410 87-011, 1987, 224 p.
- 13) 大内仁, 田中幸一, 出光一哉, 小泉務 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (14) 第9回ホット試験, PNC TN8410 87-012, 1986, 98 p.
- 14) 大内仁, 山田雅人, 算用子裕孝, 鹿志村卓男 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (15) 第10回ホット試験, PNC TN8410 88-004, 1987, 115 p.
- 15) 大竹茂, 沢田稔, 大内仁, 豊田修 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (16) 第11回ホット試験, PNC TN8410 88-026, 1988, 192 p.
- 16) 山本隆一, 安聡宏, 大竹茂, 仁科博 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (17) 第12回ホット試験, PNC TN8410 90-032, 1990, 131 p.
- 17) 山本隆一, 大竹茂, 豊田修, 山田雅人 他, 高速炉燃料リサイクル試験 (18) 第13回ホット試験, PNC TN8410 90-030, 1990, 136 p.
- 18) 小島久雄, 高速炉燃料の再処理技術開発 リサイクル機器試験施設 (RETF) の建設, 日本原子力学会誌, 36, 1994, pp. 911 - 918.

6 プルトニウムの特異挙動

この章では、**5章**で紹介した抽出挙動だけでは説明できないプルトニウムの特異な挙動について述べる。

6.1 プルトニウムのテイリング

5章で紹介したように、溶媒抽出における Pu(IV)の分配挙動は、Pu 濃度、水相の硝酸濃度、有機相のフリー-TBP 濃度、溶液温度、共存種の濃度等に依存するとしてモデル化される。例えば抽出装置としてミキサセトラを用いる場合、理論的には抽出段数を増やしていくことで抽残液（水相出口）の Pu(IV)濃度を限りなく小さくできることになる。しかし実際に抽出試験を行うと、期待通りに水相の Pu 濃度が下がりきらず、極微量ではあるものの Pu が抽残液へ移行する場合がある。この現象をテイリング (tailing) と呼んでいる。Pu のテイリングは普遍的な現象ではないため、再現することは困難な場合が多い。

Lloyd¹⁾ は、7 段の抽出器を用いて硝酸 3 mol L⁻¹ / 30 %TBP -ドデカン系で Pu 抽出試験を行ったところ、Pu 分配比は 17 を最高に、段を追うごとに 0.2 まで低下したことを報告している。分配比低下の原因は不明としている。

Ochsenfeld ら^{2,3)} は、ドイツ MILLI 実験施設での FBR 照射済 MOX 燃料 (50~60 GWdt⁻¹) の再処理試験の結果を報告している。抽出溶媒 30%TBP -alkan を用いた多段抽出操作では、水相出口付近 (1~4 段) において有機相 Pu 濃度が低下する一方で、水相 Pu 濃度の十分な低下が観察されなかった。すなわち Pu 分配比の低下が観察された (**図 6. 1-1**)。

テイリングの再現のため Baumgartner ら⁴⁾ によって硝酸水溶液 1 mol L⁻¹ / 30 vol%TBP -ドデカン系による Pu(IV)の多段抽出試験 (6 段抽出) が行われた。供給液は Pu 1.26×10⁻⁴ mol L⁻¹ の水溶液とした。試験の結果、水相出口の Pu 濃度は約 10⁻⁶ mol L⁻¹ まで低下した。この時の各段の Pu 分配比は 1.11±0.04 で、ほぼ一定値で安定した。すなわちテイリングの再現は成らなかった。

Baumgartner ら⁴⁾ は、硝酸濃度が比較的低い条件 (0.1 mol L⁻¹) の場合に、Pu(III)あるいは Pu(IV)ポリマーの存在をレーザー誘起光音響分光法により示している。確かにこれらの化学種の共存を考えることで分配比の低下を説明することができる。

また Baumgartner らの同じ報告⁴⁾ では、Pu 濃度に着目し、硝酸 / 30 vol%TBP -ドデカン系での様々な初期 Pu(IV)濃度のバッチ抽出実験について述べられている。水相 Pu 濃度が低下すると共に Pu 分配比が低下することが示されている。例えば水相の硝酸濃度 2 mol L⁻¹ の例では、水相 Pu 初期濃度が高めの 10⁻⁴ ~0.1 mol L⁻¹ では分配比は約 6.5~7.5 の範囲にあり、一方、同 10⁻⁶ mol L⁻¹ では約 3.5~5.5, さらに同 10⁻⁸ mol L⁻¹ では 2.5~3 と徐々に低下する傾向がみられた。水相の硝酸濃度が 1 mol L⁻¹ の場合も同様の傾向にある。これらの実験条件では水相の硝酸濃度が十分高く、分配比の小さな化学種の存在は確認されていない。

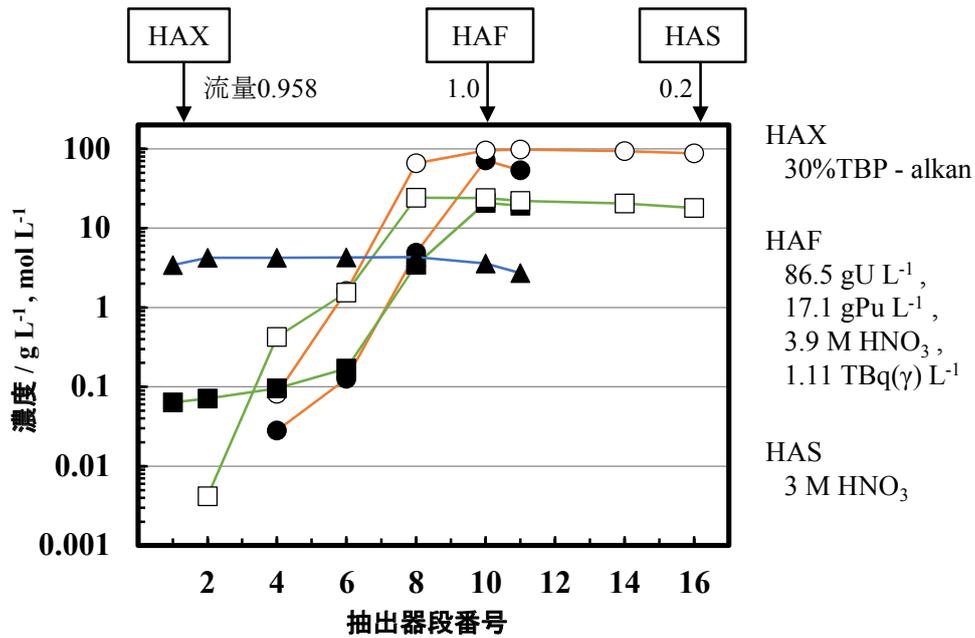


図6. 1-1 ドイツ MILLI 施設における FBR 照射済燃料を用いた抽出分離試験 (第1サイクル)²⁾ (Ochsenfeld, W., et al., KfK-2558, 1977, Dounreay Fast Reactor 照射 MOX 燃料, 61 GWd t⁻¹, 8 年冷却, 流量は相対値, ●○ : U, ■□ : Pu, ●■ : 水相濃度, ○□ : 有機相濃度, ▲ : 水相硝酸)

(6. 1 節の参考文献)

- 1) Lloyd, M. H., Chemical Behavior of Plutonium in LWR Fuel Reprocessing Solutions, Proc. ANS Topical Meet. on the Plutonium Fuel Cycle, Bal Harbour, 1977, pp. VI.5-1 - VI.5-12.
- 2) Ochsenfeld, W., Baumgartner, F., Bauder, U., Bleyl, H. -J., Ertel, D., Koch, G, Experience with the Reprocessing of LWR, Pu Recycle, and FBR Fuel in the MILLI Facility, KfK-2558, 1977.
- 3) Baumgartner, F., Das Purex-Verfahren zur Wiederaufarbeitung von plutoniumreichen Kernbrennstoffen mit hohem Abbrand (The Purex Process for the Reprocessing of Nuclear Fuels with High Pu Content and High Burn-up), Kerntechnik, 18, 1976, pp. 245 - 252.
- 4) Baumgartner, F., Stephan, K., Kanellakopulos, B., Kim, J. I., Analysis of the Extraction Tailing in Purex Process, Proc. ISEC '86 Int. Solv. Ext. Conf. Preprints, Munchen, 1986, pp. I-293 - I-300.

6. 2 プルトニウムポリマー

プルトニウムポリマーの生成反応は、PUREX 法再処理の溶液条件では硝酸濃度が低めの水溶液中で起こるリスクがある。ポリマー生成の防止はプロセス設計や運転管理上の重要な課題である。生成したポリマーが沈降して局所的な高 Pu 濃度領域が発生すると臨界安全上の問題となる他、ポリマーは TBP によって抽出されないため共抽出工程での Pu 損失につながりうること、さらに沈殿生成による配管閉塞の原因にもなりうる。一旦生成したポリマーを分解してイオンに戻すことは容易ではないことも報告されている。従って再処理施設は、ポリマーが生成しない条件範囲で設計・運転されねばならない。

Puポリマーとは、主にPu(IV)の加水分解反応によって生成するPu水酸化物の重合体とその沈殿のことと考えられている。それはPuの多核ヒドロクソ (OH⁻) 錯体、あるいは二酸化プルトニウム水和物と言い換えることができる。ポリマーが生成し始めるとやがて凝集し、コロイド粒子となって挙動する。生成が進むにつれ、非晶質あるいは結晶性沈殿を生ずる。ポリマーの生成反応に影響を与える因子としては、硝酸濃度、Pu濃度、Pu / 硝酸濃度比、温度、共存イオンの種類と濃度、イオン強度をあげることができる。

プルトニウムポリマーの生成反応は、2段階に分けることができる。

- ① Pu(IV)アコ錯体がプロトンを放出してPu(IV)ヒドロクソ錯体が生成する加水分解反応
- ② Pu(IV)ヒドロクソ錯体の重合反応

Pu(IV)とポリマーの吸光スペクトル¹⁾を図6. 2-1に示す。

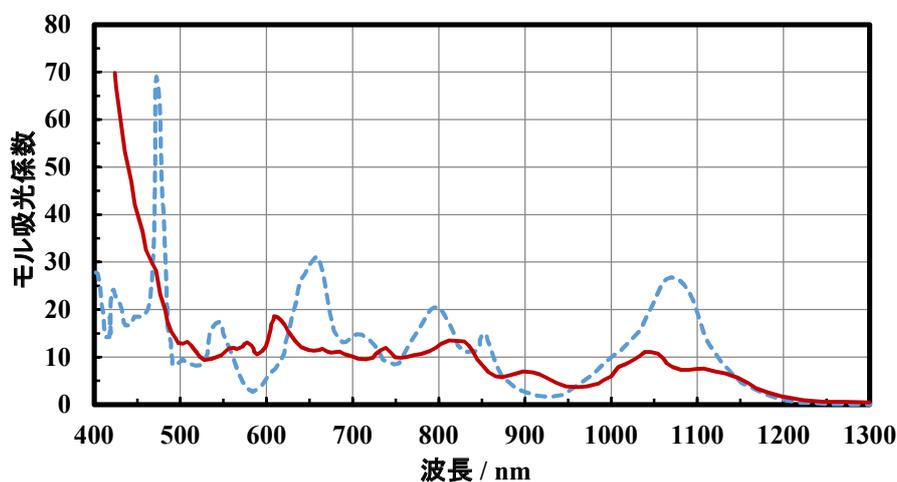


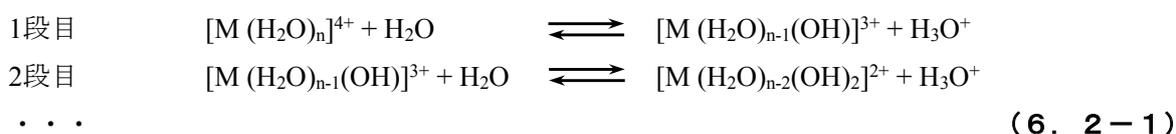
図6. 2-1 Pu(IV)及びポリマーの吸光スペクトル¹⁾ (Lloyd, M. H., et al., CONF-730927-2, 1973, 破線 : Pu(IV), 実線 : Polymeric Pu(IV))

6. 2. 1 プルトニウムポリマーの生成反応

(1) 加水分解反応

水溶液中で4価のアクチノイドはアコ錯体 $[M(H_2O)_n]^{4+}$ (M : Th, Pa, U, Np, Pu) として存在している。アコ錯体は中心にあるアクチノイドイオンの電荷密度が高くまたイオン半径が小さいため、

酸としての性質が強く、プロトンを放出してヒドロクソ錯体を生成する。すなわち、水溶液中では、下式に示す平衡が成立している。



1段目の平衡反応について、モル濃度を用いた平衡式は次式となる。Pu⁴⁺についての K_{h1} は、NaClO₄ - HClO₄ - H₂O系, 25 °C, イオン強度 0, 0.5, 1, 2 mol L⁻¹の場合、それぞれ0.18, 0.025, 0.031, 0.054 が報告されている。また昇温条件として、34.35 °C, イオン強度 2 mol L⁻¹ では0.088が報告されている²⁾。

$$\frac{c_{[M(H_2O)_{n-1}(OH)]^{3+}} \cdot c_{H_3O^+}}{c_{[M(H_2O)_n]^{4+}}} = K_{h1} \quad (6. 2-2)$$

アクチノイド4価カチオンの酸としての強さは、強い順にPa⁴⁺, U⁴⁺, Pu⁴⁺, Np⁴⁺, Th⁴⁺の順である。Weigel²⁾, Ahrlund³⁾がまとめた K_h 値によれば、Pu⁴⁺の加水分解反応の平衡定数は、温度の上昇とともに大きくなる傾向にあり、また必ずしも明らかではないがイオン強度の低下とともに平衡定数が大きくなる傾向にある。まとめると、Pu⁴⁺の水溶液中のヒドロクソ錯体は、Pu濃度の上昇、酸濃度の低下、温度の上昇、イオン強度の低下に伴って濃度が高まると推察される。

(2) 重合反応

プルトニウムヒドロクソ錯体がある濃度以上になると、重合反応が開始すると考えられる。Puのオリゴマー種は知られておらず、[Pu(H₂O)_{n-1}(OH)]³⁺ モノマーの存在のみが確認されている。Puの場合、[Pu(H₂O)_{n-1}(OH)₂]²⁺ 以上のヒドロクソ錯体は不安定で、生成すると直ちに重合反応が生じるためと考えられる。Puポリマーは隣接する2個のPu原子が2個のOH⁻配位子のO原子によって橋架けされた構造を持ち、直鎖、分岐鎖、2次元あるいは3次元の網目構造を形成すると考えられる。Puポリマーは時間経過と共にagingが進むと、その性質が変化していくことが報告されている。

Puポリマーの平均電荷は、Scoazecら⁴⁾により報告されている。Pu濃度1 gPu L⁻¹, 硝酸0.05 mol L⁻¹, 75 °Cの条件で調整したPu(95%がポリマー化)へHDBPを添加し沈殿を生成させる方法で測定したもので、Pu原子1個あたり+0.27eと評価している。

Puポリマーはコロイド粒子(分散系)となり、さらに重合・凝集が進むと沈殿(相分離系)を形成する。生成する沈殿は、非晶質またはPuO₂酸化物水和物結晶²⁾となる。Lloydらはコロイド粒子を分離し、電子顕微鏡観察と電子線回折による分析を行って確認しており^{1,5)}、また粒子径は最大2 nmと報告している。またLloydらは、ポリマーのagingは、非晶質から結晶質への転換であると説明している。

Ockendenら⁶⁾は、硝酸0.1 mol L⁻¹中のPu価数の変化について報告している。実験では、Puコロイドは濃度調整後、急速に生成し30分以内でPuの40%がコロイド状となった。Pu(IV)のPu(III), Pu(VI)への不均化も観察された。数時間後にはPuの55%、最終的には75%がコロイド状となった(図6.

2-2)。またPu溶液へ硝酸アンモニウムを添加する実験を行い、明緑色 (bright green) への溶液色の变化と緑色の沈殿 (green solid) を確認している。加えて、硝酸濃度が4 mol L⁻¹以上ではコロイドは発生しないこと、コロイドの分子量に関しては、最小4,000~最大10¹⁰オーダと評価している。

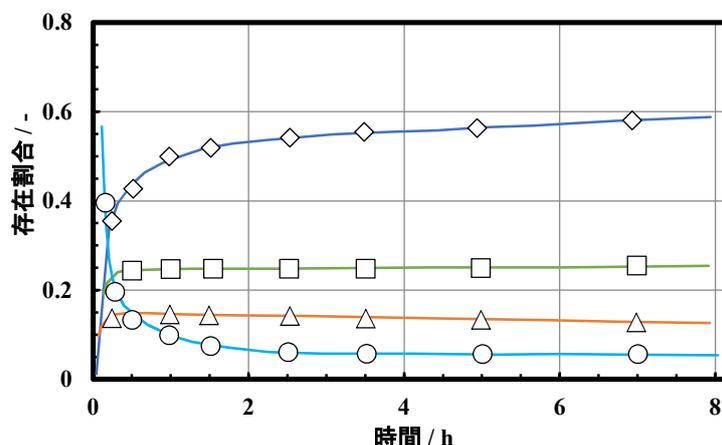


図6. 2-2 Pu ポリマーの生成挙動⁶⁾ (Ockenden, D. W., et al., J. Chem. Soc., 1956, 硝酸 0.1 mol L⁻¹, ◇ : Colloidal Pu(IV), □ : Pu(III), △ : Pu(VI), ○ : Pu(IV))

Brunstad^{7,8)} がまとめたポリマー生成のためのPu濃度、硝酸濃度及び温度条件を図6. 2-3に示す。硝酸濃度 0.1 mol L⁻¹以下, 25 °C以上ではPu濃度に関わらずポリマーが生成する。硝酸Pu溶液のPu濃度を下げる作業では、水を直接添加すると溶液中で過渡的に低硝酸濃度の領域ができてポリマー生成が想定されるため、希釈操作には硝酸が用いられる^{8,9)}。Schuelein¹⁰⁾による結果を併せて図6. 2-4に示す。Schueleinによれば、ポリマー生成に伴って酸濃度が増加するため測定誤差が大きく、データを利用するときには不確実性を考慮すべきとしている。

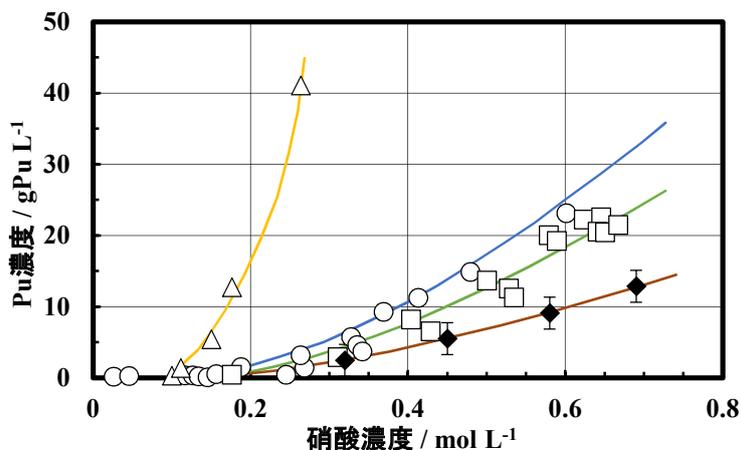


図6. 2-3 Pu ポリマー生成条件 (Brunstadによる)⁸⁾ (Brunstad, A., Ind. Eng. Chem., 51, 1959, 温度 △ : 25°C, ○ : 80°C, □ : 90°C, ◆ : 100°C, 各曲線の上あるいは左の領域でポリマーが生成)

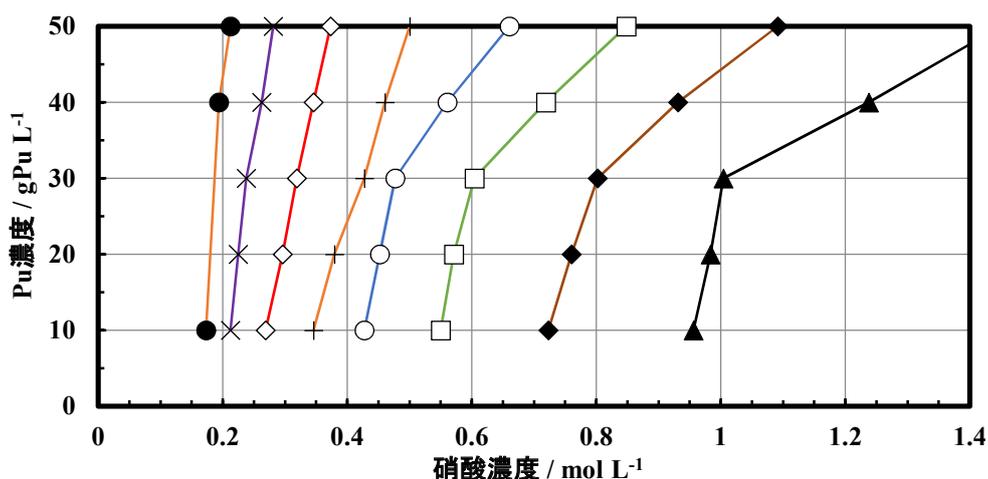


図6. 2-4 Pu ポリマー生成条件 (Schuelein による)¹⁰⁾ (Schuelein, V. L., ARH-SA-233, 1975 に基づく, 温度 ● : 40 °C, × : 50 °C, ◇ : 60 °C, + : 70 °C, ○ : 80 °C, □ : 90 °C, ◆ : 100 °C, ▲ : 110 °C, 各曲線の上あるいは左の領域でポリマーが生成)

Costanzoら¹¹⁾ による各溶液条件でのPu原子価の経時変化を図6. 2-5~6に示す。硝酸濃度への依存性については、0.04 mol L⁻¹と0.075 mol L⁻¹の条件で急速にポリマーの割合が高まり、また温度依存性については、昇温条件50 °C, 75 °Cでポリマーの生成が促進される結果となった。

硝酸根 (NO₃⁻) がポリマーの沈殿に及ぼす影響についても調べており、HNO₃ - Al(NO₃)₃ - NaNO₃ 水溶液系 (25 °C) では硝酸根 4 mol L⁻¹ 以上の場合沈殿が生成しないことを報告している。

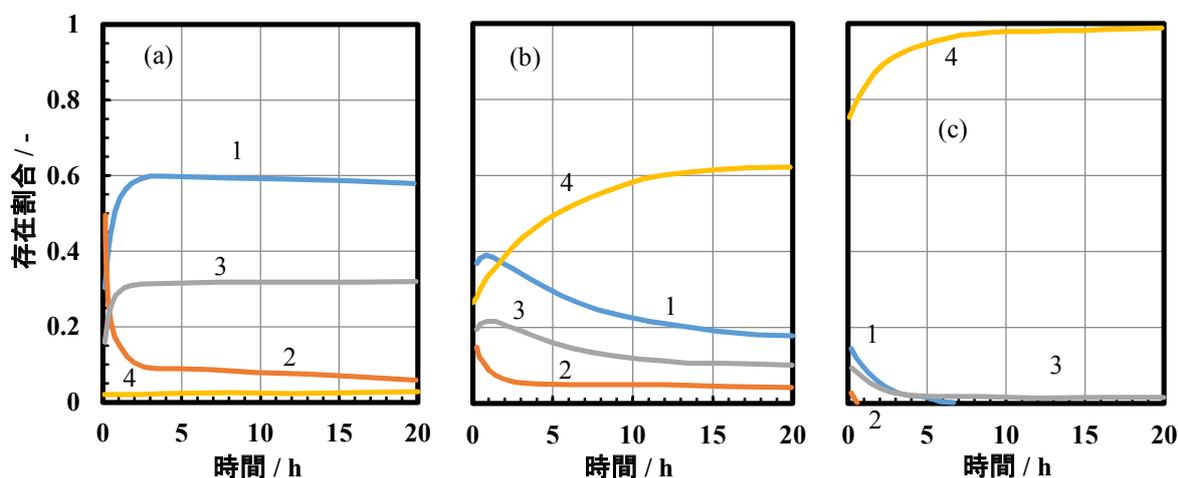


図6. 2-5 Pu ポリマーの生成挙動 (硝酸濃度依存性)¹¹⁾ (Costanzo, D. A., et al., ORNL-TM-585, 1962, 温度 : 25 °C, (a) 硝酸濃度 0.15 mol L⁻¹, (b) 同 0.075 mol L⁻¹, (c) 同 0.04 mol L⁻¹, 1 : Pu(III), 2 : Pu(IV), 3 : Pu(VI), 4 : ポリマー)

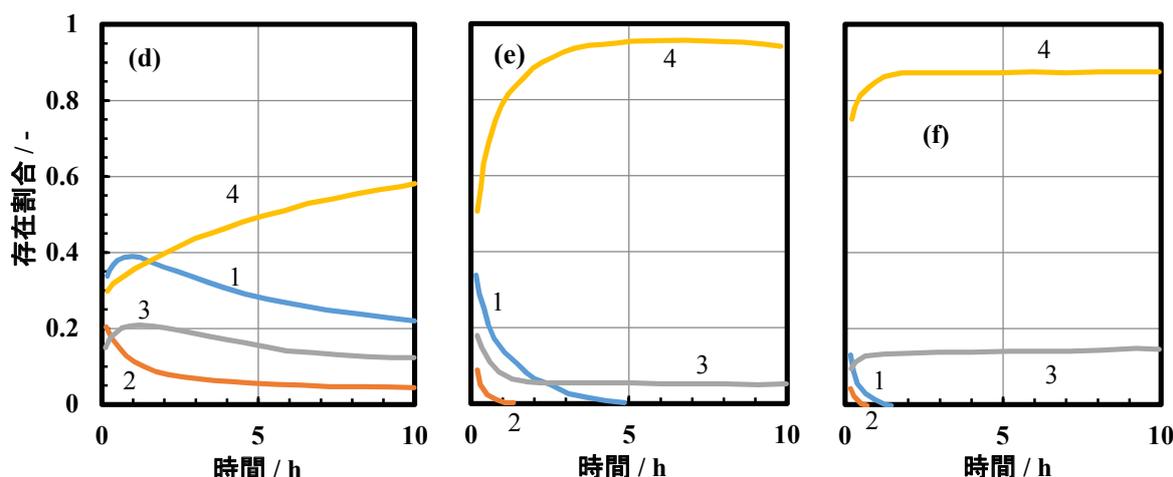


図6. 2-6 Pu ポリマーの生成挙動 (温度依存性)¹¹⁾ (Costanzo, D. A., et al., ORNL-TM-585, 1962, 硝酸濃度 : 0.075 mol L⁻¹, (d) 25 °C, (e) 50 °C, (f) 75 °C, 1 : Pu(III), 2 : Pu(IV), 3 : Pu(VI), 4 : ポリマー)

Ichikawaら^{12, 13)}はPuコロイドの粒径分布を遠心沈降実験により評価し報告している。Pu濃度を1.7×10⁻⁵ mol L⁻¹, 硝酸濃度 0.1 mol L⁻¹とし、調整してから7~11日間のfreshコロイドと、1年経過したagedコロイドを用いた。Ichikawaらの解析モデルに基づいた推定によれば、両者の粒径分布の傾向には明らかな違いがあり、freshコロイドは小粒径に集中する一方、agedコロイドの粒径は比較的広く分布しているものの主に大粒径に偏っていることが確認された。

硝酸ウラニル U(VI)の共存は Pu ポリマーの生成を抑制する効果があることが知られている。Tothら^{14, 15)}は、硝酸ウラニルがPu重合反応へ及ぼす影響を実験によって確認している。U(VI)はポリマーの成長末端と直接結合反応し、Puポリマーの成長を停止させる。一方、ウランに同伴して硝酸根の濃度が増加すると、次式の不均化反応の平衡が左へシフトし、溶液中プロトン濃度が低下する結果、重合反応を間接的に加速する効果がある。Tothらはこれら相反する2つの効果が加わった結果、ポリマー生成が抑制される傾向が観察されたと考察している。



重合反応速度は、酸濃度や温度に依存する他、Pu(IV)濃度の3次に依存することがTothら^{13, 14)}により報告されている。さらにTothら¹⁶⁾は、溶液中のPu(IV)の2%がポリマーになるまでの時間を予測するための経験式として次式を提案している。

$$t = 7.66 \times 10^{-16} \exp \frac{12300}{T} c_{\text{Pu, total}}^{1.6} \cdot c_{\text{HNO}_3, \text{init}}^{4.6} \quad (6. 2-4)$$

t : 時間 / h, $c_{\text{Pu, total}}$: 全Pu濃度 / mol L⁻¹,
 $c_{\text{HNO}_3, \text{init}}$: 初期硝酸濃度 / mol L⁻¹, T : 絶対温度 / K

(3) 解重合反応

Puポリマーは、溶液の酸濃度が高くなると解重合反応を起こし、アコ錯体に戻る。Ockendenら⁶⁾は、コロイド化したPuがイオン状態へ戻るには相当に時間を要することを報告している(表6. 2-1)。

表6. 2-1 コロイドからイオンへの転換速度⁶⁾ (Ockenden, D. W., et al., J. Chem. Soc., 1956)

	硝酸 1 mol L ⁻¹	3 mol L ⁻¹	5 mol L ⁻¹			
温度	—	—	18 °C	50 °C	70 °C	90 °C
Fresh colloid	120 h	90 h	24 h	—	—	—
Aged colloid	沈殿	沈殿	> 200 h	10 h	4 h	2.5 h

Costanzo ら¹¹⁾による実験結果を以下に示す。Freshなポリマーの場合(図6. 2-7)、酸濃度が高いほど解重合反応速度は速い。ポリマーの50%がイオンへ戻る時間は、硝酸濃度が10 mol L⁻¹の場合は1.2 h, 5 mol L⁻¹の場合2.5時間, 1 mol L⁻¹の場合20.1 hとなった。またagingを経たポリマーの場合(図6. 2-8)では相当の長時間を要し、硝酸5 mol L⁻¹, 25 °Cの条件では320 hである。溶液を加熱(95 °C)あるいはフッ化物や硫化物の添加によって熟成ポリマーの解重合を促進させることができることを報告している。

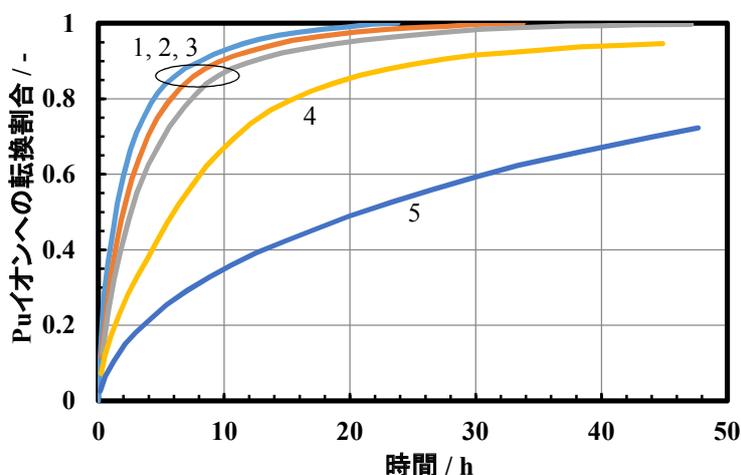


図6. 2-7 Puポリマー解重合率の時間変化 (Freshly prepared polymer)¹¹⁾ (Costanzo, D. A., et al., ORNL-TM-585, 1962, 初期Puポリマー濃度 1.85 gPu L⁻¹ (沈殿していない), 25 °C, 1: 硝酸 10 mol L⁻¹, 2: 7.5 mol L⁻¹, 3: 5 mol L⁻¹, 4: 2.5 mol L⁻¹, 5: 1.0 mol L⁻¹)

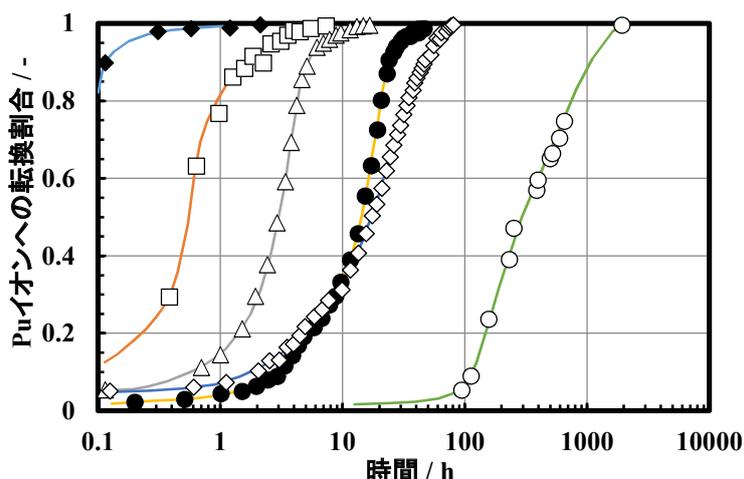


図 6. 2 - 8 Pu ポリマー解重合率の時間変化 (Aged polymer) ¹¹⁾ (Costanzo, D. A., et al., ORNL-TM-585, 1962, 硝酸 5 mol L⁻¹ (ポリマーは沈殿していない), ◆ : F⁻ 0.05 mol L⁻¹ + Al(NO₃)₃ 0.20 mol L⁻¹ 添加, 25 °C, □ : 添加なし, 95 °C, △ : F⁻ 0.001 mol L⁻¹ 添加, 25 °C, ● : F⁻ 0.001 mol L⁻¹ + Al(NO₃)₃ 0.004 mol L⁻¹ 添加, 25 °C, ◇ : SO₄²⁻ 0.10 mol L⁻¹ 添加, 25 °C, ○ : 添加なし, 25 °C)

6. 2. 2 プルトニウムポリマー生成の抑制

ポリマーの生成反応速度は速いため、生成を抑制した状態を維持するには、Pu 加水分解反応の平衡が常に Pu アコ錯体の側に偏った状態とする必要がある。溶媒抽出や溶液濃縮等の工程では、Pu 水溶液の濃度、温度を非生成条件側に常に維持する必要がある。また Pu 水溶液を希釈するときには、溶液内で局所的、一時的に低酸濃度部分が生じないように希硝酸を用いるべきであろう。ただし使用済燃料の溶解液等、硝酸ウラニルが大量に共存する場合には、共存しない場合よりもポリマー生成の条件範囲が狭いため、水で希釈することも考えられる。

(6. 2 節の参考文献)

- 1) Lloyd, M. H., Haire, R. G., Studies on the Chemical and Colloidal Nature of Pu(IV) Polymer, CONF-730927-2, AED-CONF-73-407-010, 1973.
- 2) Weigel, F., Katz, J. J., Seaborg, G. T., The Chemistry of the Actinide Elements 2nd Ed. (Katz, J. J., Seaborg, G. T., Morss, L. R., Ed.), Vol. 1, Chapman and Hall, 1986, Chapter 7 Plutonium, pp. 499 - 839.
- 3) Ahland, S., The Chemistry of the Actinide Elements 2nd Ed. (Katz, J. J., Seaborg, G. T., Morss, L. R., Ed.), Vol. 2, Chapman and Hall, 1986, Chapter 21 Solution Chemistry and Kinetics of Ionic Reactions, pp. 1480 - 1538.
- 4) Scoazec, H., Pasquiou, J. Y., Germain, M., Some Plutonium IV Polymers Properties in Purex Process, Proc. Extraction '90, Rugby, 1990, pp. 221 - 233.
- 5) Lloyd, M. H., Haire, R. G., The Chemistry of Plutonium in Sol-Gel Processes, Radiochimica Acta, 25, 1978, pp. 139 - 148.
- 6) Ockenden, D. W., Welch, G. A., The Preparation and Properties of Some Plutonium Compounds,

- Part V. Colloidal Quadrivalent Plutonium, J. Chem. Soc., 1956, pp. 3358 - 3363.
- 7) Brunstad, A., Polymerization and Precipitation of Plutonium(IV) in Nitric Acid, HW-54203, 1957.
 - 8) Brunstad, A., Polymerization and Precipitation of Plutonium(IV) in Nitric Acid, Ind. Eng. Chem., 51, 1959, pp. 38 - 40.
 - 9) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 7 Uranium and Plutonium Solutions Concentration Technology, pp. 7-1 - 7-21.
 - 10) Schuelein, V. L., Parameters for Plutonium Polymer Formation in Nitric Acid, ARH-SA-233, 1975.
 - 11) Costanzo, D. A., Biggers, R. E., A Study of Polymerization, Depolymerization, and Precipitation of Tetravalent Plutonium as Functions of Temperature and Acidity by Spectrophotometric Methods : Preliminary Report, ORNL-TM-585, 1962.
 - 12) Ichikawa, F., Sato, T., On the Particle Size Distribution of Hydrolyzed Plutonium(IV) Polymer, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 84, 1984, pp. 269 - 275.
 - 13) Ichikawa, F., Sato, T., Department of Chemistry Progress Report (January 1984 - December 1985), JAERI-M 85-213, 1986, 13. Solution Chemistry of Radioactive Elements, pp. 301 - 310.
 - 14) Toth, L. M., Friedman, H. A., Osborne, M. M., Polymerization of Pu(IV) in Aqueous Nitric Acid Solutions, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1981, pp. 2929 - 2934.
 - 15) Toth, L. M., Friedman, H. A., Osborne, M. M., Aspects of Plutonium(IV) Hydrous Polymer Chemistry, Plutonium Chemistry, ACS Symposium Series No. 216 (ACS Sympo., Kansas City, 1982, Carnall, W. T., Choppin, G. R., Ed.), 1983, pp. 231 - 240.
 - 16) Toth, L. M., Dodson, K. E., Plutonium(IV) Hydrous Polymer Chemistry, CONF-850610-43, 1985.

7 高レベル放射性廃液

再処理工場で発生する高レベル放射性廃液（high level liquid waste, HLLW あるいは high active liquid waste, HALW）は、主に PUREX 法による抽出工程の第 1 サイクル（共除染工程）からの抽出残液、又はそれを濃縮した硝酸溶液である。使用済燃料に含まれる核分裂生成物（FP）の大部分、ウランとプルトニウムの一部、ネプツニウム、アメリシウム、キュリウム等マイナーアクチノイドの大部分を含む溶液であり、使用済燃料がもつ放射能の大部分を含んでいる。また、再処理工程内で添加された薬品類、有機溶媒成分の分解から生じる劣化生成物、及び塔槽類や配管から発生した腐食生成物を含んでいる。我が国の高レベル放射性廃液は脱硝濃縮された後、不溶解残渣及び溶媒洗浄工程から発生するアルカリ廃液と混合され、ガラス固化された後、最終的に地中埋設処分される。

高レベル放射性廃液に関連して、使用済燃料の組成（ORIGEN コードによる計算評価）については **2 章** で扱う。溶液からの固体析出、沈殿に関しては、**3 章**（不溶解残渣）も併せて参照頂きたい。廃液の濃縮及びガラス固化の工程では、ルテニウム等一部の FP 元素に揮発挙動が見られるが、これについては **4 章** で扱う。

7. 1 高レベル放射性廃液の組成

再処理工場で発生する高レベル放射性廃液には、極めて多くの種類の元素が含まれている。その元素組成は、処理する燃料、材料の組成（被覆材や取扱設備等）、燃焼度、脱被覆・溶解方法、中性子吸収剤や Pu 還元剤等の添加物質、抽出分離・溶媒洗浄等の処理方法及び廃液の貯留方法（中和剤添加の有無）に依存して変化する。IAEA の報告書^{1,2)} では各国の再処理施設の実際の高レベル放射性廃液について、また廃液のガラス固化技術開発において想定された廃液組成^{3,4)} について比較されている。本節では PUREX 法による再処理工程から発生した廃液を対象とし、国内外の工場での実際の廃液組成、及び廃液関連研究において想定された組成について紹介する。

(1) 東海再処理施設

石川ら⁵⁾ は、東海再処理施設の高レベル放射性廃液のガラス固化に備えて廃液組成の分析を行い報告している。**表 7. 1-1~2** に示す。**表 7. 1-1** をグラフとしたものを **図 7. 1-1** に示す。高レベル放射性廃液の保管量（体積）の変遷に関しては文献⁶⁾ 等に記載があり、平成 23 年度末では 392 m³ である。

表7. 1-1 東海再処理施設の高レベル放射性廃液の組成(元素組成)⁵⁾ (石川 他, PNC TN8410 97-015, 1997)

	元素組成 ^a / g L ⁻¹					
	V31-6	V31-7	V31-10	V34-8	V34-9	V34-11
Li	0.29	0.20	0.15	0.15	0.35	0.35
B	0.071	— ^b	—	—	0.30	0.13
Na	21	23	21	25	28	25
Al	0.063	0.049	0.038	0.098	0.076	0.043
Ca	0.39	0.64	0.12	0.11	0.19	0.81
Cr	1.3	1.3	1.2	1.2	1.5	1.3
Fe	7.9	7.9	6.9	6.6	6.1	5.6
Ni	1.4	1.3	1.2	1.2	1.4	1.3
Zn	1.0	1.0	0.71	1.0	0.70	1.2
Sr	1.1	1.0	0.97	0.84	1.2	0.83
Y	0.46	0.55	0.48	0.51	0.48	1.0
Zr	1.9	0.79	2.0	1.8	1.5	0.86
Mo	2.1	0.90	1.9	2.3	1.8	0.86
Tc	1.1	0.93	0.82	0.87	1.1	0.76
Ru	3.9	1.9	1.8	1.8	2.0	2.0
Pd	1.1	1.1	1.2	1.1	1.3	0.99
Ba	1.3	2.1	1.8	1.8	1.6	2.0
La	1.2	1.7	1.2	1.4	1.3	1.3
Ce	2.8	2.9	3.1	2.5	3.5	2.8
Pr	0.85	1.4	1.1	1.1	1.0	1.2
Nd	3.1	4.8	4.1	4.3	3.7	4.3
Sm	0.76	1.0	0.87	0.9	0.81	0.94
Eu	0.17	0.23	0.17	0.17	0.18	0.19
U	5.0	3.3	3.3	4.4	4.1	3.5
Pu	0.036	<0.019	0.15	<0.016	0.11	0.096
Total oxides	74	79	89	87	91	94

a : 軽水炉及び新型転換炉ふげん燃料の再処理廃液(東海再処理施設内で貯留)。1991～1994年に採取され高レベル放射性放射性物質研究施設(CPF)において分析がなされた。V31, V34は貯槽番号。文献⁵⁾では、併せて沈殿物の化学分析及び沈降挙動観察の結果が示された(主成分 Zr, Mo, Fe, Ru, Pd)。

b : '—' はデータなしを示す。

表 7. 1 - 2 東海再処理施設の高レベル放射性廃液の組成(放射能組成)⁵⁾(石川 他, PNC TN8410 97-015, 1997)

	放射能組成 ^a / Bq L ⁻¹					
	V31-6	V31-7	V31-10	V34-8	V34-9	V34-11
Zr-95	$<5.1 \times 10^8$	$<6.9 \times 10^8$	$<9.4 \times 10^8$	$<5.7 \times 10^8$	1.4×10^9	$<9.4 \times 10^8$
Nb-95	$<5.1 \times 10^8$	$<6.9 \times 10^8$	$<9.4 \times 10^8$	$<5.7 \times 10^8$	$<8.1 \times 10^8$	$<9.4 \times 10^8$
Ru-103	$<5.1 \times 10^8$	$<6.9 \times 10^8$	$<9.4 \times 10^8$	$<5.7 \times 10^8$	$<8.1 \times 10^8$	$<9.4 \times 10^8$
Ru-106	3.2×10^{10}	2.1×10^{10}	1.2×10^{10}	8.9×10^{10}	8.1×10^{10}	2.1×10^{10}
Sb-125	3.8×10^9	4.1×10^9	$<9.4 \times 10^8$	4.3×10^9	2.2×10^9	$<9.4 \times 10^8$
Cs-134	1.3×10^{11}	1.1×10^{11}	1.2×10^{11}	2.5×10^{11}	2.8×10^{11}	1.3×10^{11}
Cs-137	2.4×10^{12}	2.4×10^{12}	3.1×10^{12}	2.6×10^{12}	3.5×10^{12}	2.5×10^{12}
Ce-144	2.5×10^{10}	1.4×10^{10}	$<9.4 \times 10^8$	7.7×10^{10}	5.9×10^{10}	1.2×10^{10}
Pr-144	2.5×10^{10}	1.4×10^{10}	$<9.4 \times 10^8$	7.7×10^{10}	5.9×10^{10}	1.2×10^{10}
Eu-154	6.0×10^{10}	6.3×10^{10}	6.9×10^{10}	7.4×10^{10}	9.6×10^{10}	6.8×10^{10}
Eu-155	2.1×10^{10}	1.9×10^{10}	2.1×10^{10}	2.9×10^{10}	3.5×10^{10}	1.6×10^{10}
Co-60	1.8×10^9	2.0×10^9	2.0×10^9	2.1×10^9	2.6×10^9	1.8×10^9
Total γ	2.6×10^{12}	2.8×10^{12}	3.3×10^{12}	3.2×10^{12}	4.1×10^{12}	2.8×10^{12}
Total β	5.3×10^{12}	6.9×10^{12}	7.4×10^{12}	6.0×10^{12}	7.4×10^{12}	6.3×10^{12}
Pu-239+Pu-240	1.3×10^8	$<6.9 \times 10^7$	$<9.4 \times 10^6$	$<5.7 \times 10^7$	$<8.1 \times 10^7$	$<9.4 \times 10^7$
Pu-238+Am-241	3.6×10^{10}	3.5×10^{10}	3.3×10^{10}	7.4×10^{10}	3.5×10^{10}	5.3×10^{10}
Cm-242	4.2×10^8	2.0×10^8	4.1×10^8	8.1×10^8	3.9×10^8	7.3×10^8
Cm-244	2.9×10^{10}	2.8×10^{10}	2.5×10^{10}	7.2×10^{10}	3.3×10^{10}	5.3×10^{10}
Np-237	6.0×10^6	5.4×10^6	4.6×10^6	3.2×10^6	5.4×10^6	4.8×10^6
Total α	6.5×10^{10}	6.3×10^{10}	5.9×10^{10}	1.5×10^{11}	6.7×10^{10}	1.1×10^{11}

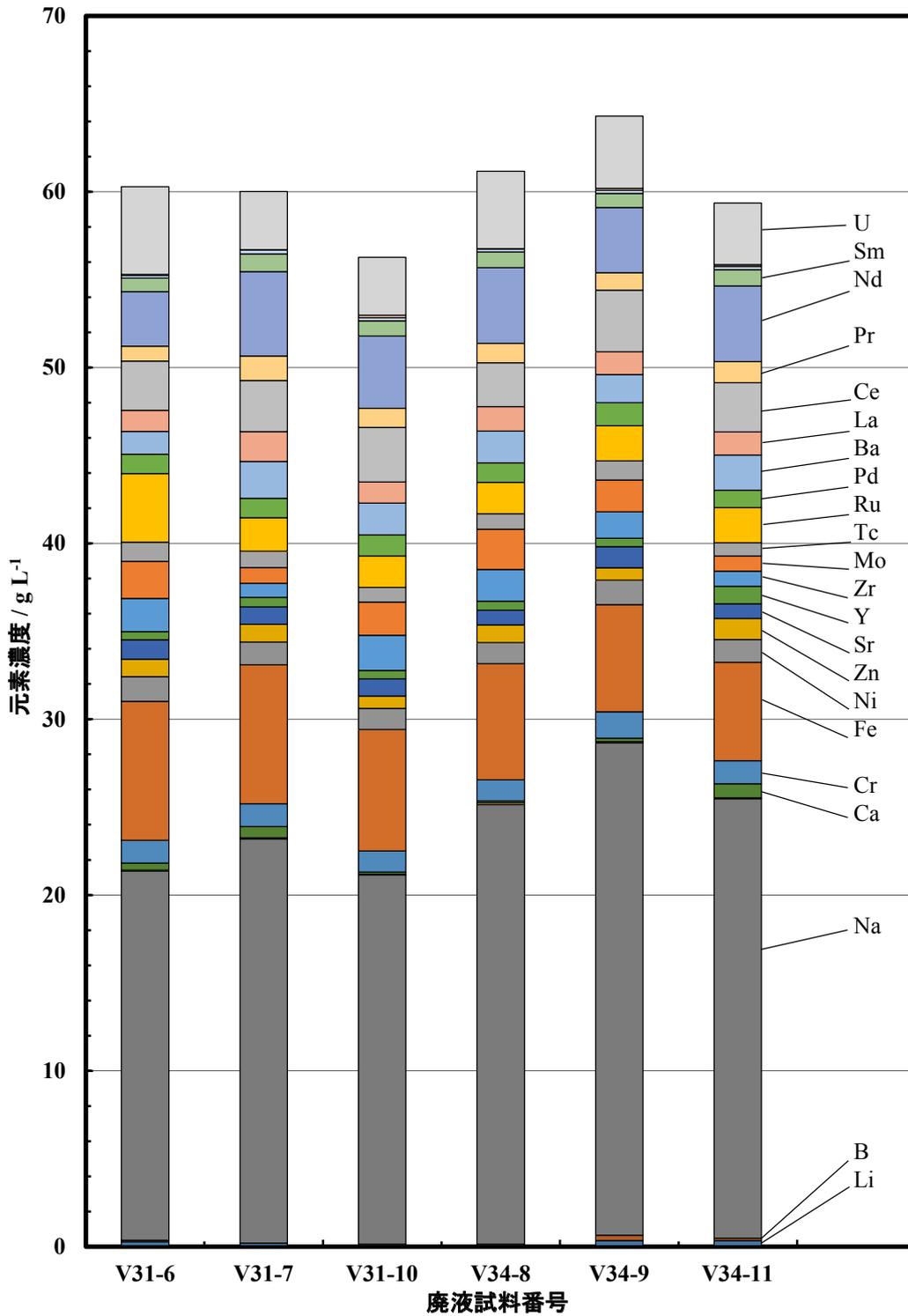


図7. 1-1 東海再処理施設の高レベル放射性廃液の組成(元素組成)⁵⁾(石川 他, PNC TN8410 97-015, 1997 に基づく)

(2) アメリカ

アメリカの ERDA レポート^{7,8)}で示された、軽水炉 (LWR) 燃料の再処理で発生する高レベル放射性廃液の組成の例^aを示す。成分の名称 (化学形) と単位は原典のままとしている。

(LWR)^{7, b}

硝酸 : 1~7,	Na : 0~3.0,	Fe : 0.05~1.4,	Cr : 0.01~0.04,
Ni : 0.005~0.02,	PO ₄ ³⁻ : 0.025~0.30,	SO ₄ ²⁻ : 0~0.90,	NO ₃ ⁻ : 2.7~20,
F ⁻ : 0~0.25,	Gd : 0~0.2 ^c ,	B : 0~5.0 ^c ,	Cd : 0~1.5 ^c ,
U : 0.011~0.22,	Pu : 0.0001~0.006		(mol L ⁻¹)

また同レポートでは大型再処理工場 (例えばアメリカ Barnwell 工場) において想定される代表的な組成として次のような組成を示している。核分裂生成物 FP, 超ウラン元素 (TRU) は、生成崩壊計算によるもので、燃焼度によって組成が変化する。

(LWR)^{7, d}

硝酸 : 2.0,	Na : 0.01,	Fe : 0.054,	Cr : 0.0096,
Ni : 0.0034,	PO ₄ ³⁻ : 0.042,	SO ₄ ²⁻ : 0,	NO ₃ ⁻ : 3.6,
F ⁻ : 0,	Gd : 0.150,	B : 0,	Cd : 0,
Sr : 0.017,	Y : 0.0095,	Zr : 0.074,	Mo : 0.071,
Tc : 0.017,	Ru : 0.044,	Rh : 0.011,	Pd : 0.030,
Te : 0.0078,	Cs : 0.039,	Ba : 0.023,	Nd : 0.055,
Total FP : 0.496,	U : 0.053,	Np : 0.003,	Pu : 0.002 他 (mol L ⁻¹)

Freeby ら⁹⁾は、廃液煅焼の技術開発のための想定組成として、アメリカ West Valley 工場および Barnwell 工場廃液の組成を以下のように想定した。

(LWR, West Valley 工場想定)^{9), e}

硝酸 : 7 mol L ⁻¹ ,	Fe : 36.9,	Cr : 1.04,	PO ₄ ³⁻ : 2.38,
Sr : 1.25,	Zr : 4.94,	Mo : 4.88,	Tc : 1.09,
Ru : 3.07,	Pd : 1.69,	Cs : 3.72,	Ba : 1.93,
Y+R.E. : 15.05,	Transuranics : 6.19,	他	(g L ⁻¹)

(LWR, Barnwell 工場想定)^{9), f}

硝酸 : 1 mol L ⁻¹ ,	Na : 13.2,	Fe : 5.29,	Cr : 0.53,	PO ₄ ³⁻ : 5.29,
Gd : 24.13 ^g ,	Sr : 2.19,	Zr : 9.81,	Mo : 11.59,	Tc : 11.45,
Ru : 6.16,	Pd : 4.02,	Cs : 6.88,	Ba : 4.63,	
Y+R.E. : 28.89,	Transuranics : 29.37,	他	(g L ⁻¹)	

a : アメリカの PUREX 高レベル放射性廃液の大部分は中和されアルカリ性とされており我が国の廃液と性状が大きく異なることから、ここでは中和済廃液については記載していない。

b : 使用済燃料の処理量 1 t あたり 378 L (100 ガロン) の濃縮廃液が発生すると想定。

c : 中性子吸収剤として想定したもの。燃料溶解工程で用いられる。

- d : 燃焼度 25 GWd tU⁻¹ 想定組成から抜粋した。文献⁷⁾では、上記以外の FP 元素についても記載がある。
 e : 処理量あたり発生量 794 L tU⁻¹ を想定した組成。
 f : 処理量あたり発生量 378 L tU⁻¹ を想定した組成。
 g : 燃料溶解工程での使用が想定される可溶性中性子毒物。例えば Benedict ら¹⁰⁾は、溶解工程で Gd を用いる Barnwell 工場のフローシート (燃焼度 40 GWd tU⁻¹) を示している。

(3) フランス

AVM ガラス固化施設^aにおける技術開発に関連して Bonniaud ら¹¹⁾は Marcoule サイトにおける商用ガス冷却炉燃料の再処理廃液について、また Merlin¹²⁾は、同サイトでの PWR 及び FBR の再処理廃液について組成を示している。La Hague サイトでの廃液組成については、IAEA 報告書²⁾に示されたほか、同サイトでのガラス固化施設の開発に関連して Sombret ら¹³⁾、Fournier ら¹⁴⁾が廃液組成を示している。

(Magnox, Marcoule)^{11), b}

硝酸 : 1.0 mol L⁻¹, Na : 4~6, Mg : 2~3, Al : 8~12,
 Fe : 6~10, Ni : 約 0.3, Cr : 約 0.4, FP : 35~40,
 U : 2.5~3.5, Np : 約 0.2, Pu : 約 0.02 (g L⁻¹)
 Total activity : 5.9×10¹³~6.3×10¹³ Bq L⁻¹ (2 年冷却時)

(PWR, Marcoule)^{12), c, d}

硝酸 : 1.5 mol L⁻¹, Na : 32, Fe : 20, Ni : 3,
 Cr : 3~4, FP, U and actinides : 92 (g L⁻¹)

(FBR, Marcoule)^{12), c, e}

硝酸 : 1.0~1.5 mol L⁻¹, Na : 20, Fe : 15~20, Ni : 1~3,
 Cr : 2~3, FP, U and actinides : 25~28 (g L⁻¹)

(La Hague)^{2), f}

硝酸 : 2.0 mol L⁻¹, Fe : 20.0, Ni : 3.2, Cr : 3.4,
 FP : 87.0, TRU : 5.1, Other : 1.2 (g L⁻¹)

(La Hague, UP-2)^{13), g}

硝酸 : 2.0 mol L⁻¹, Fe : 20, P, Ni, Cr 等 : 7.7, FP : 87,
 U : 2.2, Np : 1.4, Pu : 0.17, Am : 1.1,
 Cm : 0.10 (g L⁻¹)
 Total α : 3.5×10¹¹ Bq L⁻¹, Total β : 6.5×10¹³ Bq L⁻¹

(La Hague, UP-2)^{14), h}

Na : 12.8, Al : 3.5, Fe : 1.8, Ni : 0.6,
 Cr : 0.3, FP oxides : 60 (g L⁻¹)
 Total activity : 1.85×10¹³ Bq L⁻¹

また Phillipe ら¹⁵⁾は、高レベル放射性廃液冷却系の機能喪失に関する研究に関連し、使用済 MOX 燃料を実験室規模で再処理した際の廃液組成を以下のように示している。

(LWR, 実験室規模)^{15),i}

硝酸 : 1.8,	NO ₃ ⁻ : 8.1,	PO ₄ : 0.24,	Ru : 約 0.04	(mol L ⁻¹)
Fe : 13.8,	Zr : 6.6,	Mo : 2.4		(g L ⁻¹)
Total α : 3.80 × 10 ¹² ,		Cs-134 : 3.72 × 10 ¹²		
Cs-137 : 1.13 × 10 ¹³ ,		Total β γ : 2.55 × 10 ¹³		(Bq L ⁻¹)

a : Atelier de Vitrification Marcoule

b : Magnox 燃料, 燃焼度 4~5 GWd t⁻¹, 処理量あたり発生量 約 100 L tU⁻¹。軽水炉燃料とは異なるが、参考のため掲載した。

c : 文献では施設名の明示がないが、Marcoule AVM 施設でガラス固化されたとあるので Marcoule の APM 再処理施設ではないかと推察される。

d : 燃焼度 33 GWd tU⁻¹, 処理量あたり発生量 300 L tU⁻¹。

e : 燃焼度 60 GWd tU⁻¹, MOX 燃料, 処理量あたり発生量 1200 L tU⁻¹。

f : 文献²⁾において Actual composition of HLLW (in feed to waste treatment plant) として示された組成。

g : 文献¹³⁾記載値を単位換算した。処理量あたり発生量 300L tU⁻¹。溶媒洗浄で発生するアルカリ廃液 (198 L tU⁻¹)、不溶解残渣 (135 L tU⁻¹) と混合されガラス固化される。

h : La Hague ガラス固化プラント (R7) の初期運転での組成。平均燃焼度 23 GWd tU⁻¹, 冷却期間 5~15 年, 処理量あたり発生量 380 tU L⁻¹。

i : 軽水炉 MOX 燃料, 燃焼度 30 GWd tU⁻¹, 1550 日冷却, Pu 含有率 5%, 処理量あたり発生量 315 L tU⁻¹。濃縮時にホルムアルデヒドを添加。放射能については上記の他、Ru-106, Ce-144, Eu-154 について記載がある。

(4) イギリス

Sellafield サイトの廃液に関して IAEA 報告書²⁾で示されている他、Morris ら¹⁶⁾が Dounreay 及び Sellafield について、Graham¹⁷⁾が Dounreay の廃液組成を示した。

(Magnox, Sellafield)²⁾

硝酸 : 1 mol L ⁻¹ ,	Mg : 20~40,	Al : 26,	Cr : 1.6,	
Fe : 13,	Ni : 1.4,	PO ₄ : 1.9,	NO ₃ : ~11 mol L ⁻¹ ,	
Zr : 11.8,	Mo : 10.8,	Tc : 0.8,	TRU : ~2	(g L ⁻¹)

(LWR, Sellafield, THORP)^{2),a}

硝酸 : 2 mol L ⁻¹ ,	Na : 0.1,	Fe : 3~5,	SO ₄ : 0.02,	
PO ₄ : 0.5,	Zr : 20.1,	Mo : 18.3,	Tc : 4.8,	
TRU : 4.5				(g L ⁻¹)

(高速炉, PFR^b再処理理想組成)¹⁶⁾

Na oxides : 22.7,	Cr oxides : 3.2,	Fe oxides : 44.6,	Ni oxides : 2.2,	
Total FP (oxides) : 25.9,	Total actinides (oxides) : 1.4,	Phosphate : 1.0		(wt%)

(Magnox, 想定組成) ¹⁶⁾

Mg oxides : 24.8, Al oxides : 20.0, Cr oxides : 2.2, Fe oxides : 10.6,
 Ni oxides : 1.4, Zn oxides : 1.7, Total FP (oxides) : 39.1,
 Total actinides (oxides) : 0.2, Phosphate : 1.2 (wt%)

(LWR, Sellafield, THORP 想定組成) ¹⁶⁾

Cr oxides : 0.7, Fe oxides : 2.7, Ni oxides : 0.5, Gd oxides : 31.3^e,
 Total FP (oxides) : 63.4, Total actinides (oxides) : 1.4, Phosphate : 0.2 (wt%)

(高速炉, Dounreay, PFR 再処理) ^{17), d)}

Na : 2.00^e, Cr : 0.16, Mn : 0.02, Fe : 2.60^f,
 Ni : 0.13, Cu : 2.10, Zn : 0.96, Cd : 1.40^e,
 Sr : 0.02, Y : 0.10, Zr : 0.07, Mo : 0.20,
 Ba : 0.03, Pu : 0.004, Am-241 : 0.012 (g L⁻¹)
 α 放射能 : 1.7×10^{10} , β 放射能 : 2.3×10^{11} ,
 γ Co-60 : 2.1×10^8 , γ Zr-95 : 3.8×10^8 , γ Ru-106 : 5.8×10^{10} ,
 γ Cs-134 : 5.4×10^9 , γ Cs-137 : 1.2×10^{11} (Bq L⁻¹)

a) : Thermal Oxide Reprocessing Plant

b) : Prototype Fast Reactor (Dounreay サイト)。燃料は U-Pu 混合酸化物, ステンレス被覆。

c) : 臨界事故防止のための中性子吸収剤。

d) : 1989 年分析。文献 ¹⁷⁾ には上記の他、Nb-95, Sb-125, Ce-144, Eu-154, Eu-155 の放射能濃度について記載。また Dounreay サイトの材料試験炉用の再処理施設 (MTR plant) 及び金属燃料高速炉用の再処理施設 (DFR plant) の高レベル放射性廃液について併せて記載。

e) : Pu 原子価調整に用いられる亜硝酸ナトリウムを含むと考えられる ¹⁸⁾。

f) : Pu 還元剤として用いられるスルファミン酸鉄(II)を含むと考えられる。

(5) ベルギー

Mol サイト Eurochemic 再処理施設の LEWC ^{a)} の組成を紹介する。廃液組成は、IAEA 報告書 ²⁾ や Wolff ¹⁹⁾ により示されているほか、ガラス固化技術開発に関連して Witte ²⁰⁾, Kuhn ら ²¹⁾, Wiese ら ²²⁾ が以下のように組成を示している。

(Eurochemic, LEWC) ²⁾

F : 14.1^b, Na : 45.9^{b, c}, Al : 9.2, Cr : 3.5,
 Mn : 7.3, Fe : 22.0^d, Ni : 6.3, SO₄ : 12.2^{b, d},
 FP : 36.5, TRU : 1.7, Other : 0.4 (g L⁻¹)

(Eurochemic) ¹⁹⁾

硝酸 : 7 mol L⁻¹, Na : 5.5^{b, c}, Fe : 0.23^d, SO₄ : 0.0079 mol L⁻¹ ^{b, d},
 Zr : 2.9^f, Mo : 2.3^f, U : 0.9, Pu : 0.018 (g L⁻¹)
 全 β : 1.2×10^{13} Bq L⁻¹, Volume : 61 m³

(Eurochemic, Tank-1A) ^{20), g}

硝酸 : 2.8 mol L ⁻¹ ,	F : 10.2 ^b ,	Na : 36 ^{b, c} ,	Al : 8.25,
Ca : 1.21,	Cr : 0.55,	Mn : 2.05,	Fe : 13.3 ^d ,
SO ₄ : 0.08 mol L ⁻¹ ^{b, d} ,		Sr : 0.4,	Y : 0.24,
Zr : 0.2 ^f ,	Mo : 1.24 ^f ,	Tc : 0.44,	Ru : 1.06,
Rh : 0.2,	Pd : 0.7,	Te : 0.3,	Cs : 1.21,
La : 0.66,	Ce : 1.35,	Pr : 0.63,	Nd : 2.11,
Sm : 0.47,	U : 0.9,	Pu : 0.04	(g L ⁻¹)
H-3 : 1.7 × 10 ⁷ ,	Co-60 : 9.6 × 10 ⁸ ,	Sr-90 : 1.1 × 10 ¹² ,	
Y-90 : 1.1 × 10 ¹² ,	Ru-106 : 5.6 × 10 ⁸ ,	Rh-106 : 5.6 × 10 ⁸ ,	
Cs-134 : 8.5 × 10 ⁹ ,	Cs-137 : 1.1 × 10 ¹² ,	Ce-144 : 1.1 × 10 ⁸ ,	
Pr-144 : 1.1 × 10 ⁸ ,	Eu-154 : 9.6 × 10 ⁸ ,	Pu-α : 5.9 × 10 ⁸ ,	
Am-241 : 7.4 × 10 ⁹ ,	Cm-242 : 1.4 × 10 ³ ,	Cm-243+244 : 2.8 × 10 ⁹ ,	
Total α : 1.1 × 10 ¹⁰ ,	Total β : 3.3 × 10 ¹² ^h		(Bq L ⁻¹)
Volume : 27 m ³ ,	Density : 1.26 (20 °C)		

(Eurochemic, Tank-1B) ^{20), g}

硝酸 : 2.2 mol L ⁻¹ ,	F : 11.7 ^b ,	Na : 57 ^{b, c} ,	Al : 7.6,
Ca : 1.9,	Cr : 2.9,	Mn : 6.0,	Fe : 18 ^d ,
SO ₄ : 0.098 mol L ⁻¹ ^{b, d} ,		Sr : 0.6,	Y : 0.37,
Zr : 0.2 ^f ,	Mo : 1.32 ^f ,	Tc : 0.68,	Ru : 1.7,
Rh : 0.31,	Pd : 1.16,	Te : 0.46,	Cs : 1.9,
La : 1.02,	Ce : 2.23,	Pr : 0.96,	Nd : 3.4,
Sm : 1.72,	U : 1.3,	Pu : 0.091	(g L ⁻¹)
H-3 : 1.5 × 10 ⁷ ,	Co-60 : 2.4 × 10 ⁹ ,	Sr-90 : 1.4 × 10 ¹² ,	
Y-90 : 1.4 × 10 ¹² ,	Ru-106 : 9.3 × 10 ⁸ ,	Rh-106 : 9.3 × 10 ⁸ ,	
Cs-134 : 2.1 × 10 ¹⁰ ,	Cs-137 : 2.0 × 10 ¹² ,	Ce-144 : 4.3 × 10 ⁸ ,	
Pr-144 : 4.3 × 10 ⁸ ,	Eu-154 : 2.5 × 10 ⁹ ,	Pu-α : 1.1 × 10 ⁹ ,	
Am-241 : 1.4 × 10 ¹⁰ ,	Cm-242 : 4.4 × 10 ³ ,	Cm-243+244 : 9.3 × 10 ⁹ ,	
Total α : 2.5 × 10 ¹⁰ ,	Total β : 4.9 × 10 ¹² ^h		(Bq L ⁻¹)
Volume : 32 m ³ ,	Density : 1.27 (20 °C)		

(Eurochemic, LEWC) ²¹⁾

硝酸 : 2.2 mol L ⁻¹ ,	F : 12.4 ^b ,	Na : 40.5 ^{b, c} ,	SO ₄ : 10.7 ^{b, d} ,
FP and Actinides : 28			(g L ⁻¹)
Total β : 6.67 × 10 ¹² Bq L ⁻¹			

(Eurochemic, LEWC) ^{22), i}

硝酸 : 2.0 mol L ⁻¹ ,	Na : 約 5.2 ^{b, c, i} ,	Mg : 約 0.6,	Al : 約 9.9,
Ca : 約 0.6,	Cr : 約 3.6,	Mn : 約 6.1,	Fe : 約 14.6 ^d ,
Ni : 約 5.2,	Hg : 約 0.27,	Sr : 約 0.7,	Zr : 約 3.5 ^f ,
Mo : 約 1.5 ^f ,	Tc : 約 0.1,	Ru : 約 1.2,	Rh : 約 0.4,
Pd : 約 0.2,	Cs : 約 2.2,	La : 約 1.2,	Ce : 約 2.2,
Nd : 約 4.1			(g L ⁻¹)
Total α : 2.7 × 10 ¹⁰ ,	Total β : 5.9 × 10 ¹²		(Bq L ⁻¹)
Volume : 47.2 m ³ ,	Density : 1.371		

- a : Low enriched waste concentrate. 軽水炉, 重水炉, ガス冷却炉等の低濃縮ウラン燃料再処理からの廃液。発生量 500 L tU⁻¹。この他に試験研究炉等の高濃縮ウラン燃料の再処理で発生した HEWC が存在した。文献 ¹⁹⁾ に Eurochemic での処理燃料の詳細、溶媒抽出フローシートについて記載がある。
- b : 燃料溶解工程で化学的脱被覆法を採用しており、被覆材料に応じてフッ化アンモニウム、硫酸、水酸化ナトリウムを使用した ^{19, 23)}。
- c : 溶媒洗浄工程で炭酸ナトリウム、また Pu 酸化剤として亜硝酸ナトリウムを使用した ²³⁾。
- d : Pu 還元剤であるスルファミン酸鉄(II)が含まれたと考えられる。
- e : 再処理運転終了直後 (1974 年 7 月) の組成。文献記載値を単位換算した。
- f : 文献 ²³⁾ の情報から FP の他、燃料被覆材、合金母材に由来すると考えられる。
- g : 文献 ²⁰⁾ では廃液貯槽 2 基 (1A, 1B) の各々について、上記以外の元素も含めて分析値が記載された。分析は 1979~1980 年。放射能は測定値に基づき 1985 年時点での値を減衰補正して推定した値が記載された。
- h) トリチウムを除いた放射能。
- i) 文献 ²²⁾ 記載のグラフから読み取った値。1985~1986 年にガラス固化された。Na 濃度は別文献 ²⁰⁾ との差が大きい。

(6) ドイツ

本節では WAK 再処理施設の HAWC^a 廃液について紹介する。IAEA 報告書 ²⁾ の他、Kuhn ら ²¹⁾, De ら ²⁴⁾, Luckscheiter ら ²⁵⁾ が組成を紹介している。

(WAK, HAWC) ²⁾

硝酸 : 5.3 mol L ⁻¹ ,	F : 0.06,	Na : 16.0,	Mg : 0.2,
Al : 0.2,	Cl : 0.04,	K : 0.4,	Cr : 1.3,
Mn : 0.17,	Fe : 5.2,	Ni : 1.2,	FP : 40.5,
TRU : 6.86,	Other : 2.1		(g L ⁻¹)

(WAK, HAWC) ²¹⁾

硝酸 : 5.9 mol L ⁻¹ ,	F : 0.05,	Na : 10,	FP + Actinides : 30,
固体成分 : 6.8 ^b			(g L ⁻¹)
β activity : 1.203 × 10 ¹³ Bq L ⁻¹			

(WAK) ^{24), c}

Na : 約 16~21,	P : 約 1,	Corr. elem. : 約 11~14,	
Zr : 約 1~3,	Mo : 約 3~4,	Cs : 約 3~4,	Sr : 約 1,
Ba : 約 2~3,	N. metal : 約 3~5,	Rare earth : 約 8~19,	
TRU : 約 6~7			(g L ⁻¹)
Activity : 1.41×10^{13} Bq L ⁻¹ ,		Volume : 63 m ³	

(WAK, 想定組成) ^{25), d}

Na : 18.730,	Mg : 0.419,	Al : 0.058,	K : 0.222,
Ca : 0.361,	Cr : 1.947,	Mn : 1.257,	Fe : 7.549,
Ni : 1.335,	P : 0.948,	Zr : 2.782,	Mo : 3.452,
Ru : 2.282,	Rh : 0.592,	Pd : 1.324,	Cs : 3.208,
Sr : 0.480,	Ba : 2.380,	La : 2.097,	Nd : 6.391,
Rare earth : 13.853 ^d ,	FP : 31.564 ^d ,	U : 6.194	(g L ⁻¹)

a : High active waste concentrate

b : ZrO₂ 50 wt%, (Cs,Rb)₃[P(Mo₁₂O₄₀)] 20 wt%, Ru-Pd 2~3wt%, Actinides 2~3 wt%

c : 文献のグラフから読み取ったもの。分析誤差及び溶液の不均一性を考慮した変動範囲としている。

d : 文献 ²⁵⁾ では Rare earth と FP について元素毎の想定濃度を記載。

(7) 中国

中国での高レベル放射性廃液組成は、IAEA 報告書 ²⁾ において蘭州 (Lanchow) 再処理施設の廃液組成が示されている他、Tronche ²⁶⁾ ら、Song ら ^{27, 28)}、Liang ら ²⁹⁾ が示している。

(蘭州) ²⁾

硝酸 : 1~2 mol L ⁻¹ ,	Na : 28.54~33.22,	Al : 4.17~4.90,	K : 0.50~0.66,
Cr : 1.18~1.30,	Fe : 12.52~14.47,	Ni : 2.74~2.97,	Zr : 0.73,
Mo : 0.65~0.68,	FP : 2.68~2.75,	TRU : 16.10~19.60,	
SO ₄ : 4.55~5.07			(g L ⁻¹)

(蘭州) ^{26), a}

硝酸 : 1.5 mol L ⁻¹ ,	Na : 33.22,	Al : 4.9,	K : 0.5,
Ti : 0.19,	Cr : 1.3,	Fe : 14.47,	Ni : 2.97,
Sr : 0.2,	Y : 0.08,	Zr : 0.73,	Mo : 0.68,
Tc : 0.1,	Ru : 0.14,	Rh : 0.01,	Pd : 0.01,
Cs : 0.72,	Ba : 0.12,	La : 0.18,	Ce : 0.28,
Pr : 0.17,	Nd : 0.59,	U : 16.14,	SO ₄ : 5.09,
PO ₄ : 0.61,			(g L ⁻¹)

(サイト不詳, Saline HLLW) ^{27, 28), b}

硝酸 : 2.63 mol L ⁻¹ ,	Na : 51.2,	Al : 16.5,	Cr : 2.0,
Fe : 17.4,	Ni : 8.2,	Sr : 0.62,	Zr : 0.01,
Tc : 0.26,	Ru : 0.62,	Rh : < 0.3,	Pd : < 0.03,
Cs : 1.76,	Rare earth : 4.6,	Total salts : 373,	Total oxides : 208 (g L ⁻¹)
Np : 8.1×10 ⁵ ,	Pu : 1.1×10 ⁸ ,	Am : 2.6×10 ⁸ ,	
Total α : 3.7×10 ⁸ ,	Sr-90 : 9.3×10 ¹¹ ,	Cs-137 : 1.3×10 ¹² ,	
Tc-99 : 1.6×10 ⁸ ,	Total β : 5.81×10 ¹² ,	Total γ : 1.6×10 ¹²	(Bq L ⁻¹)

(施設不詳, Saline HLLW) ^{29), b, c}

硝酸 : 2.1 mol L ⁻¹ ,	Tc : 0.26,	U : 5.54	(g L ⁻¹)
Np : 7.74×10 ⁵ ,	Am : 2.9×10 ⁸ ,	Total α : 3.74×10 ⁸ ,	
Sr-90 : 7.71×10 ¹¹ ,	Cs-137 : 1.13×10 ¹² ,	Total β : 2.71×10 ¹² ,	
Total γ : 1.14×10 ¹²			(Bq L ⁻¹)
Density : 1.39			

- a : 文献では施設名が明示されていないが、上記左列の蘭州の組成と一致することから同じ廃液と思われる。
 b : 低燃焼度燃料と推察される。中国の再処理施設については情報が少なく炉型、燃料等の詳細は明らかではないが、参考として掲載した。
 c : 貯留する間に硝酸が分解し、また放射能が減衰したとしている。

(7. 1 節の参考文献)

- 1) IAEA, Design and Operation of Off-gas Cleaning Systems at High Level Liquid Waste Conditioning Facilities, IAEA Technical Reports Series No.291, STI-DOC-10-291, 1988.
- 2) IAEA, Design and Operation of High Level Waste Vitrification and Storage Facilities, IAEA Technical Reports Series No.339, STI-DOC-10-339, 1992.
- 3) IAEA, Techniques for the Solidification of High-Level Wastes, IAEA Technical Reports Series No.176, STI-DOC-10-176, 1977.
- 4) IAEA, Characteristics of Solidified High-Level Waste Products, IAEA Technical Reports Series No.187, STI-DOC-10-187, 1979.
- 5) 石川博久, 石黒勝彦, 山田一夫, 清宮弘 他, 高レベル放射性廃液組成分析結果 (II), PNC TN8410 97-015, 1997.
- 6) 日本電気協会新聞部, 原子力ポケットブック 2013 年版, 電気新聞, 2013, 第 7 章 バックエンド対策, pp. 261 - 297.
- 7) USERDA, Alternatives for Managing Wastes from Reactors and Post-Fission Operations in the LWR Fuel Cycle, Vol.2 Alternatives for Waste Treatment, ERDA-76-43, 1976, Section 6 High-Level Liquid Waste Solidification, pp. 6-1 - 6-99.
- 8) 動力炉・核燃料開発事業団, 軽水炉燃料サイクルにおいて、原子炉及びそのバックエンド (再処理及び燃料加工など) より生ずる廃棄物の各種管理方法 (第 2 巻), PNC TN851 77-02, 1977. (前記 ERDA-76-43 の和訳)

- 9) Freeby, W. A., Fluidized-bed Calcination of Simulated Commercial High Level Radioactive Wastes, *Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle*, AIChE Symposium Series, Vol. 72, No. 154, 1976, pp. 140 - 144.
- 10) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., *Nuclear Chemical Engineering*, Second Edition, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 10 Fuel Reprocessing, 4.14 Barnwell Nuclear Fuel Plant, pp. 491 - 501, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), *燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学*, 日刊工業新聞社, 1983, 第 10 章 燃料再処理, 4.14 Barnwell 再処理工場, pp. 59 - 71.
- 11) Bonniaud, R. A., Jouan, A. F., Sombret, C. G., Status of the French AVM Vitrification Facility, *Proc. Waste Management '79*, Tucson, 1979, pp. 263 - 295, CEA-CONF-4873, CONF-790204.
- 12) Merlin, S., The La Hague Vitrification Facilities, *Proc. Waste Management '86*, Tucson, 1986, Vol. 2, pp. 421 - 425.
- 13) Sombret, C. G., Vitrification Experience and Projects in France, *Proc. of ANS Int. Topical Meet. on Fuel Reprocessing and Waste Management*, Jackson, 1984, pp. 1-92 - 1-100, CEA-CONF-7389.
- 14) Fournier, W., Alexandre, D., Leroy, P., Hugony, P., Sombret, C., Jouan, A., Bernard, C., Start-up of Commercial High Level Waste Vitrification Facilities at La Hague, *Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91)*, Sendai, 1991, pp. 278 - 282, CEA-CONF-10557.
- 15) Philippe, M., Mercier, J. P., Gue, J. P., Behavior of Ruthenium in the Case of Shutdown of the Cooling System of HLLW Storage Tanks, *Proc. of the 21st DOE/NRC Nucl. Air. Clean. Conf.*, San Diego, 1990, NUREG-CP-0116, Vol. 1, 1991, pp. 831 - 843.
- 16) Morris, J. B., Chidley, B. E., Off-gas Behavior in the HARVEST Pot Vitrification Process, *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, 3, 1983, pp. 347 - 370.
- 17) Graham, D., Incorporation of Reprocessing Raffinates and High Level Solids in Cement, *Proc. Int. Topical Meet. on High Level Radioactive Waste Management (HLRWM)*, Las Vegas, 1990, Vol.2, pp. 1381 - 1388, CONF-900406.
- 18) Anderson, B., The Dounreay Fuel Cycle Facilities of AEA Fuel Services, *Atom*, 419, 1992, pp. 18 - 20.
- 19) Wolff, J. M., *Eurochemic (1956 - 1990) - Thirty-five Years of International Co-operation in the Field of Nuclear Engineering - The Chemical Processing of Irradiated Fuels and the Management of Radioactive Wastes*, OECD Historical Series, OECD, 1996.
- 20) Witte, H., Vitrification of High Level Wastes in Borosilicate Glass Using the PAMELA Ceramic Melter, *Proc. of Waste Management '83*, Tucson, 1983, Vol. 2, pp. 189 - 193.
- 21) Kuhn, K. D., Bahr, W., Treatment and Solidification of High Active Fission Product Solutions, *The Treatment and Handling of Radioactive Wastes (ANS Topical Meet. on the Treatment and Handling of Radioactive Wastes, Richland, 1982)*, Springer-Verlag, 1983, pp. 54 - 58.
- 22) Wiese, H., Ewest, E., Demonic, M., Industrial Vitrification of High Level Liquid Wastes in the PAMELA Plant, *Proc. of Waste Management '88*, Tucson, 1988, Vol. 2, pp. 173 - 179, CONF-

880201.

- 23) Joseph, C. J., Detilleux, E., Centeno, J., Eschrich, H., et al., Operating Experience and Planned Improvements in the Eurochemic Reprocessing Plant, Peaceful Uses of Atomic Energy (Proc. 4th Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1971), 1972, Vol. 8, pp. 349 - 366.
- 24) De, A. K., Verachtert, W., Recent Results of the Characterization of Borosilicate Glass Products for WAK-HLLW Vitrification, Proc. 5th Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM '95), Berlin, 1995, Vol. 1, pp. 353 - 356, CONF-950917.
- 25) Luckscheiter, B., et al., Development of Glasses for the Vitrification of High Level Liquid Waste (HLLW) in a Joule Heated Ceramic Melter, Waste Management, 16, 1996, pp. 571 - 578.
- 26) Tronche, E., Lacombe, J., Ledoux, A., et al., Vitrification in a Cold Crucible Melter of HLLW Surrogate Solution Containing Sulfates : Demonstration of a Continuous Process at Semi-Industrial Scale, Proc. GLOBAL 2009 - The Nuclear Fuel Cycle : Sustainable Options & Industrial Perspectives, Paris, 2009, pp. 366 - 374, Paper 9338.
- 27) Song, C., Partitioning of TRU Elements from Chinese HLLW, CNIC-00834, TSHUNE-0074, 1994.
- 28) Song, C, Treatment of High Saline HLLW by Total Partitioning Process, Proc. Int. Conf. Future Nuclear Systems - Challenge towards Second Nuclear Era with Advanced Fuel Cycles (GLOBAL '97), Yokohama, 1997, pp. 475 - 480.
- 29) Liang, J.F., Study on the Properties of Saline HLLW in China, Solvent Extraction - Fundamentals to Industrial Applications (Proc. Int. Solvent Extraction Conf., ISEC2008, Tucson, 2008), 2008, Vol. 1, pp. 641 - 646.

7. 2 沈殿生成

硝酸濃度 $2\sim 3 \text{ mol L}^{-1}$ 程度の高レベル放射性廃液を、常圧下で蒸発濃縮させると、ジルコニウム (Zr) とモリブデン (Mo) との化学反応により、結晶性のモリブデン酸ジルコニウム (ZM) の沈殿が生成することは以前から知られていた。Lloyd¹⁾ は沈殿生成に影響する要因として、溶液温度、酸濃度、Zr 濃度及びイオン強度を挙げている。近年の再処理施設における高レベル放射性廃液の濃縮操作は、減圧条件でより低い温度で行われ、沈殿生成の抑制が可能となっている。ただし条件によっては別種の沈殿が生成する場合があります、ストロンチウム・バリウム硝酸塩の共晶沈殿、またリン酸が廃液中に含まれる場合には Mo との反応によるモリブドリン酸の沈殿がある。本節では、減圧濃縮時のこれらの沈殿生成と生成抑制についてまとめた。

7. 2. 1 高レベル放射性廃液の減圧濃縮にともなう沈殿生成

高レベル放射性廃液を減圧濃縮する場合の沈殿生成について、Izumida ら²⁾ は廃液の元素組成を模擬した溶液 (模擬溶液) を用いた加熱試験について報告している。模擬溶液 (0.5 L) の元素組成は、燃焼度 33 GWd t^{-1} の燃料に含まれる核分裂生成物 (FP) の組成とし、再処理量 1 tU あたり 800 L の廃液が発生すると想定したものである。硝酸濃度 3 mol L^{-1} とし、U, Pu 等の放射性元素は含めていない。FP 元素として Zr ($4.88 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) , Mo ($4.60 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) , Sr ($1.04 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) 等、セレン (Se) からガドリニウム (Gd) までを含め、腐食生成元素として鉄 (Fe, $1.11 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) , クロム (Cr) , ニッケル (Ni) , マンガン (Mn) を含む。

模擬溶液を約 $2.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ (200 Torr, 0.264 atm) の減圧条件で蒸発缶溶液温度を $80 \text{ }^\circ\text{C}$ として 1 時間あたり 3 倍濃縮 (濃縮前後の体積比) とした。40 倍まで濃縮した場合の沈殿生成の状況を **図 7. 2-1** に示す。リン酸共存条件についても併せて示す。40 倍濃縮の場合では、模擬溶液 1 L あたりの沈殿生成量は、リン酸が共存しない場合に約 3 g, リン酸が 10 ppm 共存する場合に約 9 g であった。

硝酸濃度の変化に関しては、5 倍まで濃縮された時点で 9 mol L^{-1} 程度まで上昇したのち、徐々に低下して 40 倍濃縮の時点では 7.5 mol L^{-1} 程度になる。濃縮操作時に硝酸濃度が低下する理由は、不揮発性である塩の濃度が増加し硝酸根濃度が高くなって、より硝酸が揮発しやすくなるためである。

リン酸が共存しない条件で生成する沈殿は、X 線光電子スペクトル (XPS) , X 線回折, 誘導結合プラズマ・原子発光スペクトル (ICP-AES) 分析の結果から、組成式が $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{NO}_3)_2$ で表される硝酸バリウム・ストロンチウムの共晶と同定された。この共晶が生成する理由は、基本的に硝酸バリウム (Ba) の溶解度が低く、飽和して析出するためである。さらに硝酸ストロンチウム (Sr) は、硝酸バリウムと同じ結晶構造を持ち、イオン半径もさほど違わないため、結晶が析出する際に Sr^{2+} と Ba^{2+} が区別されない ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$: 立方晶系, 6 配位時のイオン半径 : Ba^{2+} 1.49 Å, Sr^{2+} 1.32 Å)。それゆえ硝酸ストロンチウム自体の溶解度は高いにもかかわらず、溶液中の濃度比と同じ原子数比の 1 : 1 で Ba と Sr が結晶に含まれると考えられる。硝酸バリウムの溶解度は硝酸濃度に依存し、一定温度のもとでは硝酸濃度の増加にともない溶解度は減少する傾向にある²⁾。

Izumida ら²⁾ はリン酸が共存する条件では、バリウム・ストロンチウム共晶に加えて、リン酸とモリブデンが化学反応したモリブドリン酸 $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 24 \text{ MoO}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ が沈殿することを確認した。

SEM 観察によれば粒径は 20~40 μm であった。また Cs の共沈が見られた。

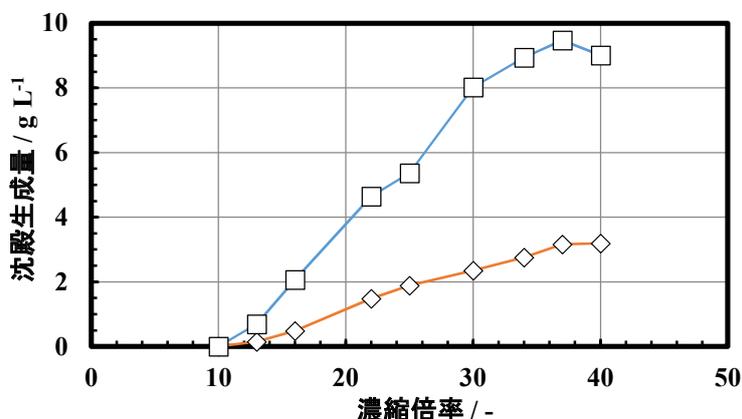


図 7. 2-1 模擬溶液の減圧濃縮時の沈殿生成²⁾ (Izumida, T., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 27, 1990, 硝酸 3 mol L⁻¹, 圧力 約 2.7×10^4 Pa (200 Torr), 温度 80 °C, 1 時間あたり 3 倍濃縮 (体積比), ◇: リン酸なし, □: リン酸 10 ppm)

7. 2. 2 濃縮廃液の硝酸濃度低下と加温による沈殿生成

濃縮された高レベル放射性廃液 (濃縮廃液) は、前節の Izumida による濃縮試験によれば、濃縮倍率により 7.5~9 mol L⁻¹ の高い硝酸濃度の水溶液となる。濃縮廃液はガラス固化されるまでの間貯留されるが、貯槽材料の腐食を抑制するために硝酸濃度はより低い方が望ましい。しかし硝酸濃度を低下させた場合、前節で述べたものとは異なる沈殿が生成する場合^{2,4-7)} がある。

Izumida らは前記の試験で得た 20 倍濃縮した濃縮溶液について、硝酸濃度を低下させて継続的に加温し沈殿発生状況を観察した²⁾。図 7. 2-2 に結果を示す。硝酸濃度 2~6 mol L⁻¹, 温度 30~100 °C, 加温時間は 10 時間である。生成した沈殿は、XPS, X 線回折の結果から、結晶性のモリブデン酸ジルコニウム (ZM, $\text{ZrMo}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$) と同定された。

Clearfield ら³⁾ は ZM 結晶について、単結晶の X 線回折によって構造を同定している。Zr を中心とした構造を図 7. 2-3 に示す。4 つの Mo は互いに等価である。酸素原子は、結合距離と結合のなす角度から O₁~O₆ の 6 種類に分類される。Zr と結合している 7 つの酸素のうち 5 つが 2 つの五角錐の底面をなし Mo と結合している。残りの 2 つの酸素は各五角錐の頂点にある。各 Mo と結合している 6 つの酸素は、八面体構造をなしているが全て非等価である。

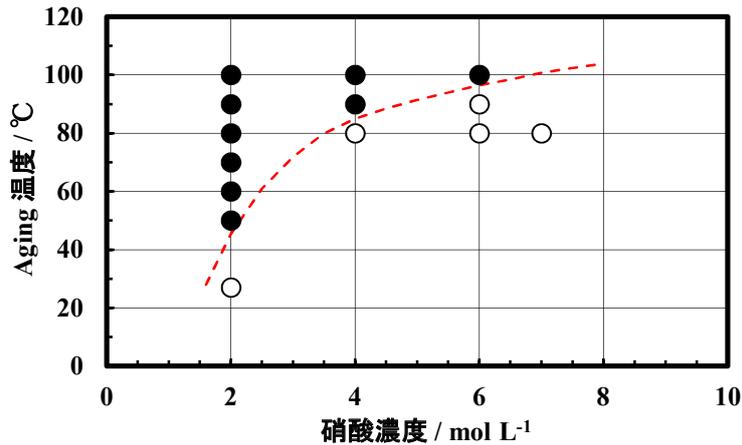


図7. 2-2 濃縮溶液（20倍濃縮）を加熱した時の沈殿生成状況²⁾ (Izumida, T., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 27, 1990 に基づく, 加熱時間: 10 h, ●: 沈殿あり, ○: 沈殿なし)

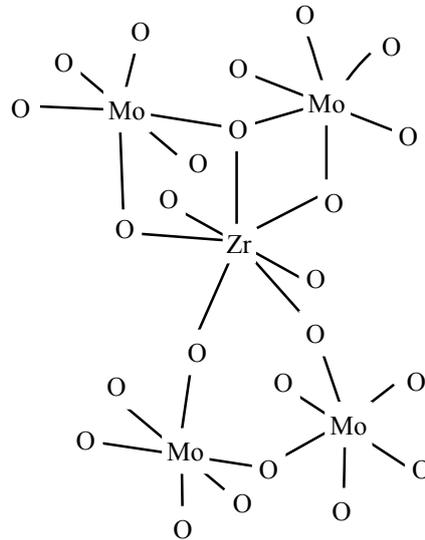


図7. 2-3 モリブデン酸ジルコニウムの構造

Kondo ら^{4,5)}も模擬溶液の加熱時の沈殿生成について報告している。硝酸 2.0 mol L⁻¹の模擬濃縮溶液 (Mo, Zr 等 11 種の FP 金属元素 (燃焼度 28 GWd tU⁻¹相当), Na, Fe 等腐食生成物元素を含む) を加熱還流した。加熱前 Mo / Zr モル濃度比は ORIGEN 計算に基づいて約 1 とした。時間経過とともに Mo, Zr, Te の沈殿割合が増加し、これら 3 元素の沈殿割合の増加は定性的には概ね同じ傾向であった。ここで沈殿割合は、溶液中初期量と加熱後の溶液中濃度から算出した。Mo は 60 分後までに 80 % が沈殿し、450 分後までに 90 % が沈殿した。Zr は 60 分後までに 50 % が沈殿しその後の増加は小さい。Te は 150 分後までに 35 % が沈殿しその後は増加しない。Nd, Ru はそれぞれ初期の段階で数%が沈殿した。加熱後の溶液の硝酸濃度は 0.5 mol L⁻¹ となった。

高レベル放射性濃縮廃液の Mo / Zr 濃度比が仮に大きく変化する場合を考えると、生成する沈殿は濃度比に依存して違いがあり得る。Rao ら⁶⁾の実験によれば、Mo / Zr モル濃度比が 2 より大きい場合には、ZM に加えて MoO₃ も沈殿する。MoO₃ の生成については良く知られていない。Mo

と Zr, U, Pu が共存する条件では、過剰な Mo が存在しない限り、Mo は Zr と優先的に沈殿を形成し U, Pu とは形成しない。また Zr が存在せず、Mo が U, Pu と共存する場合には、Mo は U, Pu と沈殿 ($\text{UO}_3 \cdot 2 \text{MoO}_3 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Pu}(\text{MoO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) を生成する。

7. 2. 3 沈殿生成の抑制と沈殿の再溶解

バリウム・ストロンチウム共晶は溶解度に依存して生成するため、生成を抑制するには濃縮倍率を制限する必要がある。仮にこの共晶が生成した場合、いくつかの方法により再溶解できる。

- ・ 低硝酸濃度の水溶液あるいは水を供給して蒸発運転を行い、濃縮廃液の硝酸濃度を下げる。
- ・ 上澄みを沈殿から分離し、適当な濃度の硝酸水溶液または水を供給する。

モリブドリン酸は酸濃度が高い場合に生成するため、生成を抑制するには酸濃度を低く、例えば 3 mol L^{-1} 程度に制限する必要がある。この沈殿はアルカリ水溶液に溶解させることができる。

モリブデン酸ジルコニウムは、酸濃度が低い場合に生成するため、生成を抑制するには酸濃度を高く、例えば 6 mol L^{-1} 程度に制限する必要がある。この沈殿は、強アルカリ水溶液と酸性水溶液で溶解させることができる。この結晶を強アルカリ水溶液と接触させると、Mo が MoO_4^- として溶解し、Zr は水酸化ジルコニウムのゲル状沈殿となる。このゲルは酸性水溶液に溶解する。

(7. 2 節の参考文献)

- 1) Lloyd, M. H., Instabilities and Solids Formation in LWR Reprocessing Solutions, Trans. Am. Nucl. Soc., 24, 1976, pp. 233 - 234.
- 2) Izumida, T., Kawamura, F., Precipitates Formation Behavior in Simulated High Level Liquid Waste of Fuel Reprocessing, J. Nucl. Sci. Technol., 27, 1990, pp. 267 - 274.
- 3) Clearfield, A., Blessing, R. H., The Preparation and Crystal Structure of a Basic Zirconium Molybdate and its Relationship to Ion Exchange Gels, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1972, pp. 2643 - 2663.
- 4) Kondo, Y., Matsumura, M., Kubota, M., Solid Formation Behavior during the Conditioning of Simulated High Level Liquid Waste for Transuranic Elements Extraction, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 177, 1994, pp. 311 - 320.
- 5) 近藤康雄, 使用済燃料の再処理に伴い生成する高レベル放射性廃液からの沈殿生成に関する研究, 大阪大学博士論文, 1994.
- 6) Rao, B. S. M., Gantner, E., Reinhardt, J., Steinert, D., Ache, H. J., Characterization of the Solids Formed from Simulated Nuclear Fuel Reprocessing Solutions, J. Nucl. Mater., 170, 1990, pp. 39 - 49.
- 7) Kubota, M., Fukase, T., Formation of Precipitate in high-Level Liquid Waste from Nuclear Fuel Reprocessing, J. Nucl. Sci. Technol., 17, 1980, pp. 783 - 790.

7. 3 短寿命核種

使用済燃料は炉心から取り出された後、保管プール等で冷却保管される。近年は冷却期間が長期化する傾向にあるため、炉内で核分裂によって直接的に生成した短寿命核種は冷却保管中に十分に減衰している。一方、燃料の高燃焼度化やプルトニウムの高次化傾向に伴って、キュリウム (Cm) 等の自発核分裂 (spontaneous fission) やプルトニウム (Pu) 等の中性子捕獲核分裂によって新たに生成する核種 (I-131, Kr-83 等) があり、短寿命核種としてはそれらの寄与が支配的になる傾向にある。

(1) 自発核分裂による I-131 の生成

自発核分裂崩壊定数の大きさ及び使用済燃料中の含有量から、高燃焼度燃料 (高次化 Pu を含む) において支配的な影響を及ぼす核種は、Cm 及び Pu の下記の同位体元素である。

Pu-238, Pu-240, Pu-242, Cm-242, Cm-244, Cm-246

高燃焼度燃料では Cm-244 の影響が最も支配的であり、燃焼度 45 GWd tU^{-1} の燃料の場合、再処理施設内で生成する I-131 の 98 %程度を占めると評価されている¹⁾。自発核分裂におけるヨウ素の収率は 2~3%の範囲にあり、例えば Cm-244 の場合 3.15%と報告されている²⁾。一方 Cm-244 の自発核分裂による半減期は 1.345×10^7 年³⁾、崩壊定数 $1.63 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$ であるので $3.7 \times 10^{10} \text{ Bq (1 Ci)}$ の Cm-244 からの I-131 の生成速度は、約 130 Bq/日程度と計算される。同様の計算で 1 g の Pu から生成する I-131 量は 0.5 Bq/日程度と見積もられる。

(2) 中性子捕獲核分裂による I-131 の生成

自発核分裂反応にともなって中性子が放出される。また Pu をはじめとする TRU 核種が放出する α 線は、再処理工程内に存在する窒素、酸素、炭素等の軽元素との (α, n) 反応の原因となって中性子を放出させる。これらの高速中性子は溶液中で減速されつつ核分裂性物質によって吸収され、比較的小さな寄与ではあるが、中性子捕獲核分裂 (n, f) を起こす。この (n, f) 反応からの I-131 生成量は、Cm 等自発核分裂性核種の濃度、 α 崩壊核種濃度及び軽元素濃度、中性子の実効増倍率 (U-235, Pu-239 等核分裂性核種の濃度や機器の寸法形状、配置、減速条件等) に依存する。

(3) 再処理施設における I-131 の生成と気相移行

再処理施設での自発核分裂と (n, f) 反応に起因する I-131 生成量の評価が行われている⁴⁾。使用済燃料の組成、工程内の Cm 及び Pu 存在量、設備の年間稼働日数等の想定に依存しており、表 7. 3-1 のようにまとめられている。自発核分裂からの I-131 が、全 I-131 の 90.9%を占め、そのうちの 98%は Cm-244 の自発核分裂によるものである。従って Cm を最も多く貯留している高レベル廃液貯蔵建家、特に高レベル廃液濃縮液貯槽における生成量が支配的である。溶解槽では自発核分裂に比較して中性子捕獲核分裂による生成の割合が大きい。

表で示した例によると、I-131 の年間生成量は約 $1.9 \times 10^{11} \text{ Bq/年}$ 程度であり、これは I-129 に比べ約 1 桁大きな値となっている。

表7. 3-1 再処理施設各工程における I-131 の生成量 (日本原燃(株)他, JNFS-R-91-003 改1, J/M-1003 改1, 1996 に基づく)

発生源	Cm (SF)から / Bq y ⁻¹	Pu (SF)から / Bq y ⁻¹	(n, f) から / Bq y ⁻¹	全生成量に 対する割合
前処理				
剪断機, 溶解槽等	2.1×10 ⁸	2.6×10 ⁶	1.5×10 ⁹	3.0 %
塔槽類	3.3×10 ⁹	4.1×10 ⁷	7.9×10 ⁹	5.8 %
				4.3 %
分離				
塔槽類	2.8×10 ⁹	2.5×10 ⁷	2.2×10 ⁹	—
高レベル廃液濃縮	3.0×10 ⁹	—	—	—
高レベル廃液ガラス固化				
ガラス溶融炉	2.0×10 ⁹	—	—	1.1 %
高レベル濃縮廃液貯槽	1.1×10 ¹¹	3.4×10 ⁶	4.9×10 ⁹	64 %
不溶性残渣廃液貯槽	3.9×10 ⁸	4.7×10 ⁶	3.6×10 ⁷	0.23 %
アルカリ濃縮廃液貯槽	1.6×10 ¹⁰	1.3×10 ⁵	4.4×10 ⁷	8.5 %
その他の塔槽類	2.2×10 ¹⁰	—	—	12 %
Pu 精製				
Pu 濃縮液一時貯槽等	—	1.6×10 ⁸	1.3×10 ⁹	0.80 %
その他の塔槽類等	—	1.2×10 ⁸	1.0×10 ⁹	0.58 %
U, Pu 混合脱硝				
塔槽類	—	8.1×10 ⁷	5.1×10 ⁸	0.33 %
合計	1.6×10 ¹¹	4.4×10 ⁸	1.9×10 ¹⁰	100 %

Herrmann ら⁴⁾は、ドイツ WAK 再処理施設におけるオフガス中の I-131 の測定について結果を報告している。WAK では最後の燃料溶解は 1990 年 12 月に行われ、その後は運転していない。以下に紹介するオフガスの試料は、いずれも機器・貯槽とヨウ素吸着塔の間で採取されたものである。

まず溶解オフガスについては、WAK 溶解槽では 1 バッチ 170 kgU の燃料が溶解され、1987 年の 3 か月間に行った溶解運転 15 回では、燃焼度 33.29~36.96 GWd tU⁻¹, 3 年冷却の軽水炉使用済燃料を処理した。溶解オフガスを採取して分析を行い、溶解 1 回あたり 1.3~1.7 MBq の I-131 の放出を確認した。次に WAK の PUREX 法抽出~抽残液蒸発濃縮工程では、溶解 1 回あたり 13~23 kBq の I-131 を確認した。中レベル廃液貯槽オフガス分析では、多くの捕集試料が検出限界以下であり、1 か月あたり 1600~8500 Bq の I-131 放出と評価されている。

最後に高レベル放射性濃縮廃液であるが、20 年間の運転の間に 206 t の燃料を処理して蓄積したもので、当時 25~30 °C に維持されて貯留されていた。オフガス中の I-131 の測定値 (1 か月あたり) は、1990 年は 6.10 MBq, 1991 年は 2.75 MBq, 1992 年は 1.23 MBq であった。1990 年の値が大きいのはヨウ素の気相移行を促進するために非放射性的の I-127 を添加したのが原因としている。別に廃液の α 測定 (1992 年) から溶液中の Cm 濃度が 4.96×10¹⁵ Bq とされ、これに基づいて廃液 (59.56 m³) 中の I-131 は 1.88×10⁸ Bq, 濃度は 3.15 kBq L⁻¹ であると評価された。

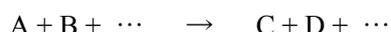
(7. 3節の参考文献)

- 1) 日本原燃株式会社, 三菱重工業株式会社, 核分裂により生成する短半減期の放射性物質の評価について, JNFS-R-91-003 改1, J/M-1003 改1, 1996.
- 2) Flynn, K. F., Srinivasan, B., Manuel, O. K., Glendenin, L. E., Distribution of Mass and Charge in the Spontaneous Fission of ^{244}Cm , Physical Review C, 6, 1972, pp. 2211 - 2214.
- 3) Lederer, C. M., Shirley, V. S. (Ed), Table of Isotopes, Seventh Edition, John Wiley & Sons, Inc., 1978, p. 1484.
- 4) Herrmann, B., Herrmann, F. J., Knoch, W., Stollenwerk, A., ^{131}I Iodine in the Off-gas of Karlsruhe Reprocessing Plant (WAK), Proc. 4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '94), Vol. III, London, 1994.

8 放射線分解

再処理工程では、硝酸水溶液はウラン、プルトニウム、核分裂生成物（FP）等放射性物質から放射線の照射を受ける。硝酸水溶液の放射線分解により生成する水素（H₂）ガス、各種のラジカル、イオンなどの活性種、および亜硝酸、過酸化水素などの反応性の高い分子は、安全管理や工程管理上重要である。

本章で頻用する G 値についての説明を記す。A+B+… からなる系について、放射線化学反応を考える。反応の進行度、すなわち原料物質 A, B, … の個数の減少、C, D, … の個数の増加が、吸収した放射線エネルギーに比例すると仮定する。吸収エネルギー 100 eV (= 1.602×10⁻¹⁷ J) あたりの生成物 C, D, … の個数（あるいは分子数）増加を、各々の生成 G 値、同じく原料物質 A, B, … の個数減少を、各々の分解 G 値という。



A, B, … : 分子、イオンなど反応の原料物質, C, D, … : 分子、イオンなど反応の生成物

本章において G 値を表す記号のうち、G_x (X は分子、ラジカル、イオン等) あるいは g(X) は、放射線が溶液中を通過した際に生じる化学種のうち最も初期に検出されるもので、スパーク (spurs, 数 10 Å の球状の空間, 図 8-1) やトラック (tracks, スパークが複数連なったもの) 内での反応が終わってバルクの液体中へ拡散するときの生成物の収率 (primary yield, 初期 G 値) を表す。これに対し記号 G(X) は、放射線分解反応が終わった後の生成物の収率 (final yield) を表す。

初期 G 値 g(X) は、最終生成物の生成 G 値 G(X) から推定評価される。

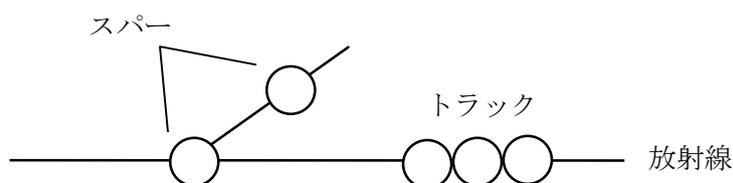


図 8-1 スパーク、トラックの模式図

8.1 水の放射線分解

水の放射線分解に関しては、古くから研究されており多くのレビューがある¹⁻⁶⁾。放射線が水中へ入射したときに起きる現象は、① 物理過程, ② 物理化学過程, ③ 化学過程に分類される。Spinks ら^{3, 6)}は、既往研究をまとめ、それぞれの現象の時間スケールを①が 10⁻¹⁸ ~ 10⁻¹⁴ s, ②が 10⁻¹⁴ ~ 10⁻¹⁰ s, ③が 10⁻¹⁰ ~ 1 s オーダーとしている。

(1) 物理過程

放射線が水に入射したときに最も初期に起こる現象は、水分子の軌道電子に対する放射線から

研究初期では、Allen ら⁸⁾が γ 線及び速い電子による $g(\text{H}_2)$, $g(\text{H}_2\text{O}_2)$, $g(\text{H}\cdot)$, $g(\cdot\text{OH})$ としてそれぞれ0.42, 0.71, 2.80, 2.22と得ている。以降、G値の列記はこの順序とする。またHochanadel¹⁾のまとめでは、0.4 mol L⁻¹ 硫酸水溶液 (pH 約 0.5) からの初期生成G値はそれぞれ0.45, 0.79, 3.63, 2.95 (Sworski⁹⁾の公表値を補正したもの)である。その後、研究の進捗に伴って e_{aq}^- の初期生成G値が示されるようになり、化学便覧⁷⁾では1 MeV前後の γ 線, X線, 電子線による各化学種の初期生成G値としてそれぞれ0.4, 0.7, 0.6, 2.7, 2.7が紹介されている。近藤ら⁵⁾も同様の値を紹介しており、0.45, 0.75, 0.60, 2.6 ± 0.3 , 2.6 ± 0.3 としている。

Spinks ら⁶⁾は、中性の水の γ 線及び速い電子線 (0.1~20 MeV) による各化学種の初期生成G値を0.5, 0.7, 0.6, 2.8, 2.6、酸性水溶液 (pH 0.5) の場合は0.4, 0.8, 3.7, 2.9, 0 (共にグラフ読取値)と推定している。水溶液が中性から酸性へ変化すると、 $\text{H}\cdot$ の初期生成G値が大きく増加するのに対し、 H_2O_2 , $\text{H}\cdot$, $\cdot\text{OH}$ の初期生成G値はほとんど変化しない⁶⁾。水和電子 e_{aq}^- は、低pH条件下では速やかに水素原子へ転換されるため $g(e_{\text{aq}}^-)$ は0に近づく。

γ 線及び速い電子に対する水の初期分解G値 $g(-\text{H}_2\text{O})$ は、Spinks ら^{1,3,8)}のまとめでは、中性の場合には3.64であり、0.4 mol L⁻¹ 硫酸水溶液では4.5である。各G値の関係は次式となる。

$$g(-\text{H}_2\text{O}) = 2g(\text{H}_2) + g(\text{H}\cdot) + g(e_{\text{aq}}^-) = 2g(\text{H}_2\text{O}_2) + g(\cdot\text{OH}) \quad (8.1-11)$$

次に α 線照射時の挙動については、Spinks ら³⁾は研究初期の文献から α 線による初期生成G値をまとめている。酸性水溶液 (pH 0.5) の場合、 α 粒子 (Po-210, 5.3 MeV) に対する $g(-\text{H}_2\text{O})$ は3.62であり、 $g(\text{H}_2)$, $g(\text{H}_2\text{O}_2)$, $g(\text{H}\cdot)$, $g(\cdot\text{OH})$ はそれぞれ1.57, 1.45, 0.60, 0.50である。 γ 線等の場合と比べると、 H_2 , H_2O_2 の初期生成G値は大きめ、 $\text{H}\cdot$ と $\cdot\text{OH}$ の初期生成G値は小さめである。水の初期分解G値もやや小さい。後年のレビュー⁶⁾では水和電子に関しては $g(e_{\text{aq}}^-) = 0$ としている。

Bibler¹⁰⁾は、Cm同位体を用いた α 線照射時 (Cm-244が83%)の H_2 , O_2 ガス発生量評価を行っている。硫酸水溶液 (0.4 mol L⁻¹) , 23 °Cの場合、最終生成物のG値 $G(\text{H}_2) = 1.27 \pm 0.07$, $G(\text{O}_2) = 0.17 \pm 0.06$ を得ている。

水からの分解生成物の発生傾向として、 γ 線等の場合はラジカル種が比較的によく生成し分子種は少なく、 α 線の場合は逆の傾向がある。両者の違いは、LET (Linear Energy Transportation, 線エネルギー付与) 効果と呼ばれる。

8. 2 硝酸水溶液の放射線分解

(1) 水素ガスの生成と気相への放出

硝酸水溶液の放射線分解の結果、様々な物質が生成して気相にガスとして出てくる。水素 (H_2) ガスの生成G値 (あるいは放出G値, $G(\text{H}_2)$) は、水溶液中の硝酸濃度, Pu濃度, 液深に依存することが報告されている。

中吉ら¹¹⁾は硝酸水溶液を γ 線照射したときの H_2 ガス生成G値 ($G(\text{H}_2)$) の硝酸濃度依存性を報告している (図8.2-1)。硝酸濃度が高い条件では $G(\text{H}_2)$ は低下する傾向にある。硝酸濃度が0, 1, 3, 5 mol L⁻¹の場合にそれぞれの $G(\text{H}_2)$ は0.44, 0.079, 0.033, 0.019であった。硝酸1 mol L⁻¹以下の範囲では硝酸濃度の1/3乗との間に直線関係があること、また $G(\text{H}_2)$ の線量率依存性は無いこと

が報告されている。

次に α 線照射時^{10, 12, 13)}の $G(\text{H}_2)$ を図8. 2-2に示す。 γ 線の場合と同様に硝酸濃度が高い条件で $G(\text{H}_2)$ が低下する傾向がある。

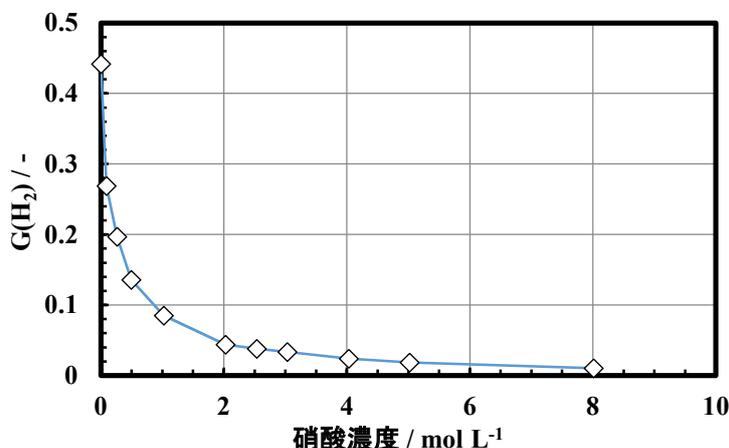


図8. 2-1 γ 線照射時の H_2 ガス生成 G 値の硝酸濃度依存性¹¹⁾(中吉 他, 日本原子力学会誌, 36, 1994, γ 線 (Co-60), 硝酸液量 4 L, Ar 雰囲気, 攪拌あり)

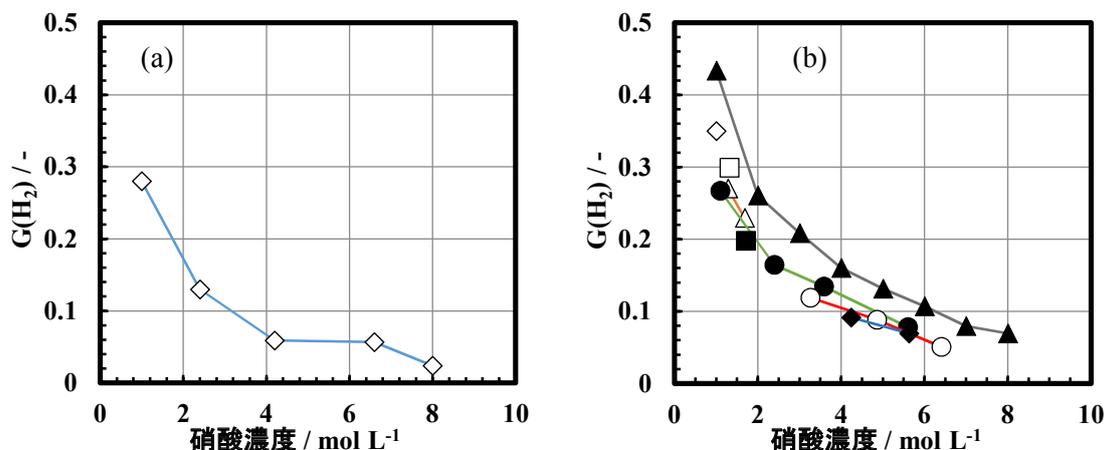


図8. 2-2 α 線照射時の H_2 ガス生成値の硝酸濃度依存性^{12, 13)}(Sheppard, J. C., BNWL-751, 1968に基づく, Kuno, Y., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 30, 1993, (a) Sheppardによる, Pu濃度 0.244~0.487 g L⁻¹, (b) Kunoらによる, ▲: Cm-244 硝酸水溶液 (Biblerら¹⁰⁾), □: 9.3 gPu L⁻¹, 硝酸水溶液, ◇: 13 gPu L⁻¹, △: 18.5 gPu L⁻¹, ●: 30 gPu L⁻¹, ■: 37 gPu L⁻¹, ○: 100 gPu L⁻¹, ◆: 160 gPu L⁻¹)

$G(\text{H}_2)$ と硝酸濃度との関係は、単に硝酸と水の間のエネルギー分配を考えるだけでは説明できない。硝酸濃度の1/3乗との間におおよそ直線関係がある^{10, 11)}ことから、スーパー内で硝酸と反応して H_2 生成が抑制される機構が考えられている。

硝酸水溶液の $G(\text{H}_2)$ は、 γ 線よりも α 線による値のほうが大きい。これは水の $g(\text{H}_2)$ が γ 線よりも α 線で照射したときの方が大きいことと符合する。また Kunoら¹³⁾の報告では、 α 線源が Cm

の場合よりも Pu の方が $G(H_2)$ は小さい傾向にある (図 8. 2-2)。これは、硝酸の場合と同様、Pu(IV)イオンがスパー内で H_2 生成を抑制する化学反応を起こすことが理由である。Pu 濃度の 1/3 乗と $G(H_2)$ との間にも直線関係が見いだされている。

中吉ら¹⁴⁾は、高レベル廃液貯槽からの水素放出挙動の評価を行い、貯槽の溶液の深さが水素放出 G 値 $G(H_2)'$ に与える影響 (液深効果) を検討している。ここで、放出 G 値の語は、液面から放出した気体成分について用いる。硝酸水溶液の液深を様々に変化させて γ 線を照射した。

$G(H_2)'$ の液深依存性を図 8. 2-3 に示す。液深が小さい (浅い) 条件では $G(H_2)'$ は大きく、深くするにつれ H_2 放出が抑えられ $G(H_2)'$ は低下する。液深が約 10 cm までは $G(H_2)'$ はおよそ一定であるが、10 cm を越えると急激に減少し、 $G(H_2)'$ の対数と液深の対数との間に直線関係が現れる。液深効果は、硝酸濃度、線量率の増加とともにわずかに強くなる。 α 線の場合¹³⁾にも液深効果が報告されているが、 γ 線の場合に比べると効果は小さい。

また中吉ら¹⁴⁾は γ 線照射の場合について、昇温時に $G(H_2)'$ が大きくなることを示している。中吉らは、昇温時の水中の分子拡散係数の増大と、水溶液の粘性低下の寄与について考察している。

(2) 過酸化水素及びラジカル種の生成

Vladimirova¹⁵⁾は、硝酸水溶液から放射線作用によって発生する過酸化水素や亜硝酸の生成挙動とそれらがPuの酸化還元反応に及ぼす効果について計算評価を行い、実験的知見との比較を行っている。推定計算に当たって諸反応のモデルを検討し (反応モデルは後述する)、各種の初期生成 G 値をパラメータとして仮定している。硝酸濃度 $0.3 \sim 3 \text{ mol L}^{-1}$, α 線照射の場合では $g(H_2O_2) = 1.5 \sim 1.8$, $g(\cdot OH) = 0.85 \sim 2.1$, $g(e_{aq}^-) = 3.0 \sim 5.9$, $g(NO_3) = g(NO_2) = 0.06 \sim 0.7$ としている。また同じ硝酸濃度の範囲で γ 線照射の場合は、各々 $0.8 \sim 1.3$, $2.8 \sim 3.5$, $4.5 \sim 6.2$, $0.06 \sim 0.7$ と仮定している。

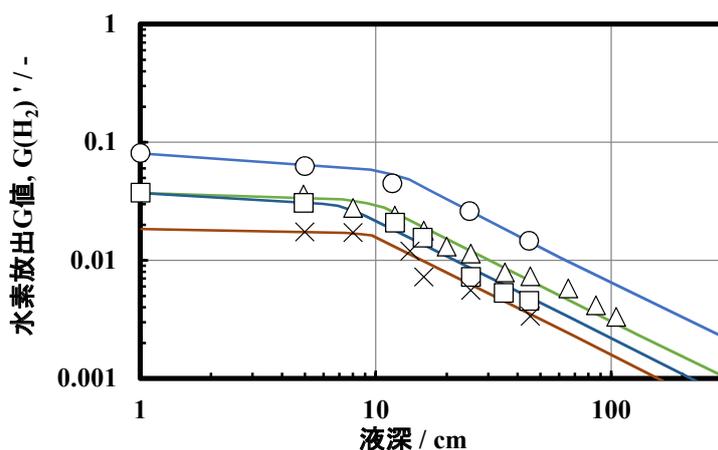


図 8. 2-3 γ 線照射時の H_2 ガス放出 G 値 ($G(H_2)'$) の液深効果¹⁴⁾ (中吉 他, 日本原子力学会誌, 37, 1995, γ 線源: Co-60, 30 °C, ○: HNO_3 1 mol L^{-1} , 1.9 kGy h^{-1} , △: 同 2.5 mol L^{-1} , 1.8 kGy h^{-1} , □: 同 2.5 mol L^{-1} , 5.0 kGy h^{-1} , ×: 同 5.0 mol L^{-1} , 2.7 kGy h^{-1})

(3) 亜硝酸の生成

Miner ら¹⁶⁾、Kazanjian ら¹⁷⁾は α 線、 β 線、 γ 線照射時の亜硝酸（未解離 HNO_2 あるいは NO_2^- イオン）の生成 G 値 $G(\text{NO}_2^-)$ を報告している。整理して図 8. 2-4 に示す。

α 、 β 、 γ 線による吸収線量は、各々 $5\sim 7 \times 10^{18} \text{ eV mL}^{-1}$ 、 $19 \times 10^{18} \text{ eV mL}^{-1} \times 10^{18} \text{ eV mL}^{-1}$ 、 $2\sim 4 \times 10^{18} \text{ eV mL}^{-1}$ である。硝酸濃度は $0.01\sim 10 \text{ mol L}^{-1}$ である。 α 線、 β 線の照射試験では、硝酸濃度に関わらず、吸収線量にほぼ比例して亜硝酸の発生蓄積が観察され、すなわち照射開始時と終了時で G 値は一定であった。これに対し γ 線の場合は、硝酸濃度 $1\sim 10 \text{ mol L}^{-1}$ の場合では、 α 、 β 線と同様に亜硝酸濃度は吸収線量に比例して増加したが、一方 0.1 mol L^{-1} 以下の場合では照射が進むにつれて亜硝酸の増加速度が弱まった。硝酸 0.01 mol L^{-1} の場合には、吸収線量が $1.4 \times 10^{18} \text{ eV mL}^{-1}$ 以上になると亜硝酸濃度が一定となった。図 8. 2-4 に示した γ 線による G 値は照射初期段階の G 値とみられる。

G 値と硝酸濃度の関連性については、硝酸 1 mol L^{-1} 以下の範囲では硝酸濃度の増加にともなって亜硝酸の生成 G 値は増加し、より高い硝酸濃度の条件では、逆に生成 G 値はやや減少する傾向にある（図 8. 2-4）。この他に中性の NaNO_3 水溶液を γ 線照射したときの亜硝酸の生成 G 値は、 NaNO_3 が 5 及び 8 mol L^{-1} の場合には、それぞれ 3.1 及び 3.8 と酸性水溶液よりも高めでかつ単調増加の傾向がある。硝酸根濃度が同じ条件を比較すると、水素イオン濃度が高いケースで生成 G 値は小さくなっている。

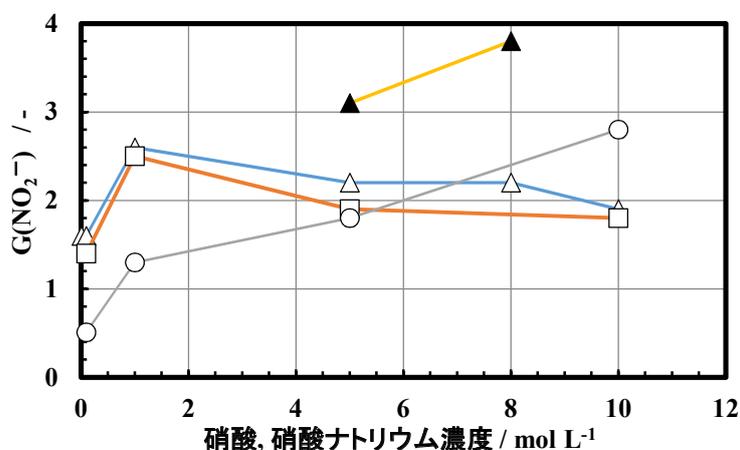


図 8. 2-4 α 線、 β 線、 γ 線照射時の亜硝酸生成 G 値¹⁷⁾ (Kazanjian, A. R., et al., Trans. Farad. Soc., 66, 1970 に基づく, ○: 硝酸水溶液, α 線照射, PuO_2 (主に Pu-238), □: 同, β 線照射, $\text{Sr-90}/\text{Y-90}$, △: 同, γ 線照射, Co-60 , ▲: NaNO_3 水溶液, γ 線照射, Co-60)

Savel'ev ら¹⁸⁾による α 線照射時の亜硝酸生成 G 値を図 8. 2-5 に示す。亜硝酸の生成 G 値は γ 線照射時の値より小さく、また硝酸濃度の増加に伴い単調に増加する傾向にある。また、硝酸イオン濃度を 6 mol L^{-1} 一定となるよう硝酸 (HNO_3) と硝酸ナトリウム (NaNO_3) の混合割合を変化させた水溶液の α 線照射試験では、 HNO_3 割合が高い場合に $G(\text{HNO}_2)$ が小さくなる結果が得られている。例えば $\text{HNO}_3 1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NaNO}_3 5 \text{ mol L}^{-1}$ の場合には $G(\text{HNO}_2) = 1.76$ である。Miner ら、Kazanjian らの γ 線の試験と定性的には同じ傾向である。

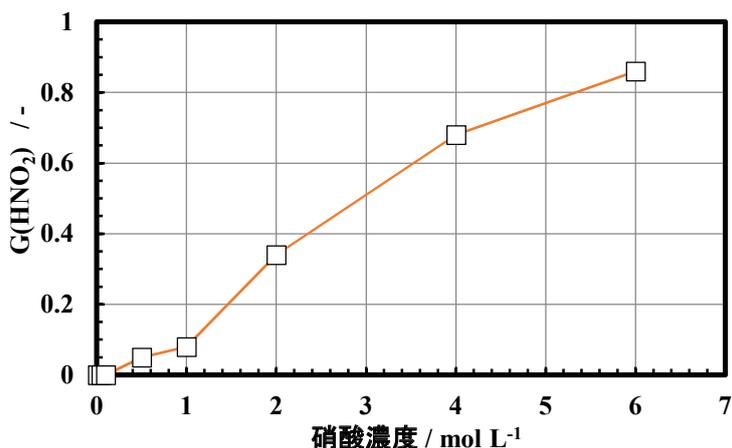


図 8. 2-5 α 線照射時の亜硝酸生成 G 値¹⁸⁾ (Savel'ev, Yu. I., et al., Soviet Radiochem., 9, 1967, に基づく, □ : α 線, Po-210)

① 亜硝酸の生成機構 (硝酸濃度 < 1 mol L⁻¹ の場合)

硝酸濃度が十分低い場合、放射線エネルギーのほとんどは水によって吸収される。この条件下での亜硝酸の生成については、水の放射線分解により生成する H・ラジカル、・OH ラジカルと硝酸イオンとの化学反応によって間接的に生成する機構が提案されている^{16, 17)}。

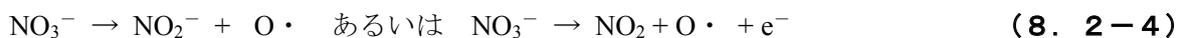


この機構に基づけば、 α 線による生成 G 値が γ 線による値より小さいことは、LET 効果、すなわち α 線の場合にはラジカル種の生成が少ないということで説明できる。また、亜硝酸生成 G 値の硝酸イオン濃度に対する依存性は、硝酸イオン濃度が増加すると反応(式 8. 2-1)が進行する、と説明される。ただし低硝酸濃度の γ 線照射の場合、照射の進捗と共に亜硝酸生成が抑制される傾向があることから、これら以外の反応も存在することも考えられる。

② 亜硝酸の生成機構 (硝酸濃度 ≥ 1 mol L⁻¹ の場合)

硝酸濃度が 1 mol L⁻¹ 以上の場合には、上で述べた間接反応に加えて、NO₃⁻イオンまたは HNO₃ 分子の放射線分解によって亜硝酸が直接的に生成する。とくに高い硝酸濃度、例えば 10 mol L⁻¹ の場合には非解離の硝酸分子は 48 %であり、式 8. 2-5 の反応がより支配的になるとみられる^{16, 17)}。

(硝酸イオンの反応)



(非解離硝酸分子の反応)



(4) 酸素ガス

Miner ら¹⁶⁾, Kazanjian ら¹⁷⁾ は、硝酸水溶液を γ 線照射 (Co-60) したときの酸素 (O_2) ガスの生成 G 値を得ている。硝酸濃度 0.1, 1, 10 mol L⁻¹ の条件で、それぞれ $G(O_2) = 0.01, 0.04, 0.7$ であった。また中吉ら¹¹⁾ は、硝酸濃度 1 及び 3 mol L⁻¹ の条件で、それぞれ $G(O_2) = 0.079, 0.19$ を報告している。これらの値から生成 G 値の近似式を求めると次式のようなになる。

$$G(O_2) = 0.069 c_{HNO_3} \quad (8. 2-6)$$

c_{HNO_3} : 硝酸のモル濃度 / mol L⁻¹

α 線照射時の $G(O_2)$ 値は、 γ 線の場合と同様に、硝酸濃度の増加に伴って大きくなる。Savel'ev ら¹⁸⁾ の結果 (図 8. 2-6) では、硝酸濃度が 0.01, 1, 2, 6 mol L⁻¹ のときの G 値はそれぞれ $G(O_2) = 0.214, 0.142, 0.241, 0.752$ である。

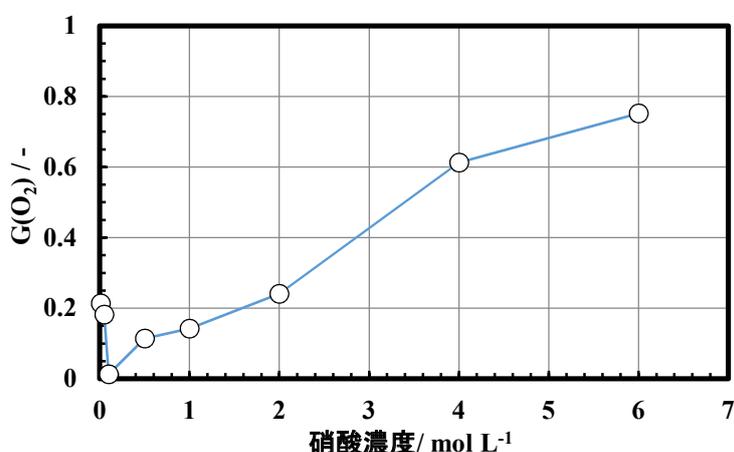


図 8. 2-6 硝酸水溶液への α 線照射時の酸素ガスの生成 G 値¹⁸⁾ (Savel'ev, Yu. I., et al., Soviet Radiochem., 9, 1967 に基づく)

Bibler¹⁰⁾ は、硝酸分子と水分子への α 線エネルギーの分配が電子個数割合 (系内に存在する全電子のうち、ある分子、イオンなどに属する電子の比率) に比例するとの仮定のもとで、任意組成の硝酸水溶液からの $G(O_2)$ 値の近似式を検討している。ここで硝酸 100 % からの O_2 ガス生成 G 値を 2.0、水 100 % からの O_2 ガス生成 G 値を 0.2 としている。

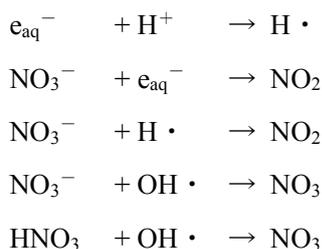
$$G(O_2) = 0.2 f_{H_2O} + 2.0 f_{NO_3} \quad (8. 2-7)$$

f_{H_2O} : 水の電子分率 / -, f_{NO_3} : NO_3^- の電子分率 / -

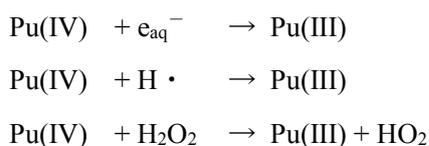
8. 3 放射線分解生成物とプルトニウムの酸化還元反応

再処理プロセスにおける元素挙動、とりわけ Pu の酸化還元反応に関して、放射線分解生成物や二次的に生成する化学種との多数の諸反応が Vladimirova¹⁵⁾ によって検討されている。うちラジカル等が直接関与する反応を以下に示す。

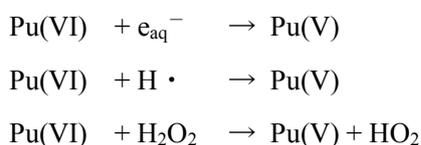
① ラジカルと硝酸の反応



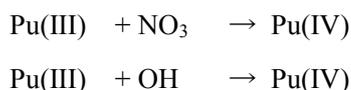
② Pu(IV)の還元



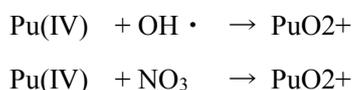
③ Pu(VI)還元



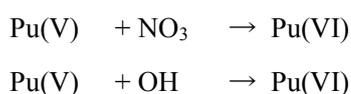
④ Pu(III)の酸化



⑤ Pu(IV)の酸化



⑥ Pu(V)の酸化



⑦ その他

**(8章の参考文献)**

- 1) Hochanadel, C. J., Radiation Chemistry of Water, Comparative Effects of Radiation (Report of a Conf., Puerto Rico, 1960, Burton, M., et al. Ed.), John Wiley & Sons, 1960, pp. 151 - 189.
- 2) 藤原鎮男, 渡部力, 平野豊, 放射線化学入門 上 (雨宮綾夫 編), 丸善, 1962, 6章 放射線の化学作用とその測定法, pp. 276 - 342.
- 3) Spinks, J. W. T., Woods, R. J., An Introduction to Radiation Chemistry, John Wiley & Sons, 1964, Chapter 8 Water and Aqueous Solutions, pp. 237 - 308, Spinks, J. W. T., Woods, R. J. (阿部俊彦, 後藤田正夫 他 共訳), 放射線化学入門, 産業図書, 1967, 第8章 水および水溶液, pp. 203 - 264.
- 4) 田畑米穂, 放射線化学, 原子力工学シリーズ 7, 東京大学出版会, 1978, 9章 水の放射線化学, pp. 87 - 96.
- 5) 近藤正春, 篠崎善治, 放射線化学, 基礎原子力講座 7, コロナ社, 1980, 8章 放射線化学反応, pp. 196 - 263.
- 6) Spinks, J. W. T., Woods, R. J., An Introduction to Radiation Chemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, 1990, Chapter 7 Water and Inorganic Aqueous Systems, pp. 243 - 313.
- 7) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編 II, 丸善, 1993, 11 化学反応, pp. II-343 - II-441.
- 8) Allen, A. O., Schwarz, H. A., Decomposition of Water under High Energy Radiation, Proc. of the Second United Nations Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 29

- Chemical Effects of Radiation, 1958, pp. 30 - 37, P/1403.
- 9) Sworski, T. J., Yields of Hydrogen Peroxide in the Decomposition of Water by Cobalt γ -Radiation, I. Effect of Bromide Ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1954, pp. 4687 - 4692.
 - 10) Bibler, N. E., Curium-244 α Radiolysis of Nitric Acid. Oxygen Production from Direct Radiolysis of Nitrate Ions, *J. Phys. Chem.*, 78, 1974, pp. 211 - 215.
 - 11) 中吉直隆, 宮田定次郎, 高レベル廃液からの放射線分解発生水素量の評価, (I) 各種濃度の硝酸水溶液の γ 線分解, *日本原子力学会誌*, 36, 1994, pp. 744 - 751.
 - 12) Sheppard, J. C., Alpha Radiolysis of Plutonium (VI) - Nitric Acid Solutions, BNWL-751, 1968.
 - 13) Kuno, Y., Hina, T., Masui, J., Radiolytically Generated Hydrogen and Oxygen from Plutonium Nitrate Solutions, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 30, 1993, pp. 919 - 925.
 - 14) 中吉直隆, 宮田定次郎, 高レベル廃液からの放射線分解発生水素量の評価, (II) 静置状態の硝酸水溶液から放出される水素量の液深依存性, *日本原子力学会誌*, 37, 1995, pp. 1119 - 1127.
 - 15) Vladimirova, M. V., Mathematical Modeling of Radiation - Chemical Processes in HNO₃ Solutions of Pu, 5. Effect of [HNO₃] on Rate Constants of Radiation - Chemical and Chemical Reactions of Pu Ions, *Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya)*, 34, 1992, pp. 731 - 740 (pp. 116 - 127 in Russian Original).
 - 16) Miner, F. J., Kazanjian, A. R., Brown, A. K., Hagan, P. G., Berry, J. W., Radiation Chemistry of Nitric Acid Solutions, RFP-1299, 1969.
 - 17) Kazanjian, A. R., Miner, F. J., Brown, A. K., Hagan, P. G., Berry, J. W., *Trans. Farad. Soc.*, 66, 1970, pp. 2192 - 2198.
 - 18) Savel'ev, Yu. I., Ershova, Z. V., Vladimirova, M. V., Alpha-Radiolysis of Aqueous Solutions of Nitric Acid, *Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya)*, 9, 1967, pp. 221 - 225 (pp. 225 - 230 in Russian Original).

9 溶媒劣化

溶媒劣化は「化学的劣化」と「放射線化学的劣化」とに分けて考えることができる。この章では、主に放射線化学的劣化を扱う。まず溶媒劣化物とそれらがプロセスに及ぼす影響、 γ 線による劣化物生成 G 値、 α 線による劣化物生成 G 値、TBP 劣化生成物の分配係数について知見を紹介する。TBP の化学的劣化については **10章**、TBP 劣化生成物と金属イオンとの錯形成反応については **5章**でも紹介する。

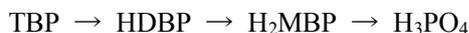
9.1 再処理プロセスへの影響

PUREX 法を採用した商業再処理施設では、使用済燃料を溶解した硝酸溶液から U, Pu を分離するためにリン酸トリブチル (TBP) を抽出剤とする溶媒抽出法が採用されている。TBP は通常ドデカンや OK (odourless kerosene) 等の希釈剤と混合され、軽水炉燃料の場合では TBP 割合が約 20～30 vol%となるよう調整され各抽出器に供給される。抽出溶媒の劣化については、PUREX の研究開発の初期段階より多くの研究がなされ、今日においても除染性能への影響、安全性の確保等の点で重要な問題と認識されている¹⁻⁶⁾。Stieglitz ら⁷⁾は、劣化生成物の過度の蓄積が抽出工程へ与える影響として以下の点を挙げている。

- ・核分裂生成物 (Zr, Nb, Ru) の有機相内残留による除染係数 (DF) の低下
- ・廃液への U, Pu の損失
- ・溶液各相の物理化学的性状の変化
 - 二相間の界面張力の低下、分相時間の増大、それらの結果としてエンTRAINメントやエマルジョンの発生
 - パルスカラムの内部プレートに対する濡れ性の変化
- ・強固な錯体の形成による二相間の物質移動速度の変化
- ・クラッドの生成、それに伴う流動状態の変化、放射性物質の蓄積
- ・濃縮缶、脱硝装置でのレッドオイルの生成

(1) 溶媒劣化生成物

化学的劣化の反応は、酸、アルカリ、重金属イオンなどが触媒となって起こる TBP の加水分解反応である。主な生成物は、TBP のリン酸エステル結合が一つ開裂したリン酸ジブチル (dibutylphosphoric acid, $(\text{HO})(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PO}$, HDBP) やブチル基から生成する硝酸ブチル、1-ブタノールなどである^{5, 8)}。加水分解がさらに進むとリン酸モノブチル (monobutylphosphoric acid, $(\text{HO})_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})\text{PO}$, H_2MBP) やリン酸 (H_3PO_4) が下記のように生成される。ただし現行の再処理プロセスのように、温度が常温付近の場合には、これら加水分解反応の反応速度はさほど速いものではない^{7, 9, 10)}。



一方、放射線化学的劣化は、再処理プロセスにおいて不可避な現象である。放射線のエネルギーを有機溶媒が吸収することで、TBP 分子や希釈剤分子の化学結合が開裂して多様な化学反応が起きると考えられる。抽出プロセスにおける溶媒劣化は、主にこの放射線化学的劣化に起因する。劣化生成物として TBP が変化した HDBP, H₂MBP, H₃PO₄ の他、ドデカン等の希釈剤や硝酸、亜硝酸が関与して生成する多様な劣化物が知られている。

HDBP 及び H₂MBP はともに金属イオンと錯体を形成し、それらの抽出挙動に影響を与えうる。HDBP 錯体は主に有機相へ、H₂MBP 錯体は主に水相へ移行する傾向がある¹⁰⁾。Naylor¹¹⁾によれば、HDBP は溶液中の放射能濃度が最も高い分離第 1 抽出器で生成し ($10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)、U(VI)及び Pu(IV)との錯体を形成する。また HDBP 濃度が比較的低い条件では Zr, Nb と、高い条件では Ru とも錯体を形成する。錯体は主に有機相中に留まることから、これらがプロセスに与える影響として、U 及び Pu の廃液へのロス、除染性能の低下、相分離性の低下、沈殿生成が考えられる。劣化生成物の濃度にある管理値を定めて維持することが必要である。再処理施設¹¹⁾では、HDBP 等の有機相内蓄積と FP の残留を抑制するために、溶媒再生工程を設けており、ミキサセトラ等を用いて使用済溶媒を酸とアルカリで洗浄する対策をとっている。

Stieglitz ら¹²⁾によれば、TBP からは、ブチル基が離脱した HDBP, H₂MBP, H₃PO₄に加えて TBP 同士が結合した分子が、また炭化水素系希釈剤 (C_nH_{2n+2}) からは、分子の分裂から生成する低分子量の炭化水素の他に、C_{2n}H_{4n+2}等のより大きな分子、更にカルボニル化合物 (R-CO-R')、カルボン酸 (R-COOH)、アルコール (R-OH)、硝酸が共存する場合にはニトロ化合物 (R-NO₂)、硝酸エステル (R-ONO₂)等の生成の可能性を紹介している。Huggard ら¹³⁾はヒドロキサム酸に着目しており、とりわけドデシルヒドロキサム酸 (C₁₁H₂₃CONHOH) が他の物質と比較して Zr を有機相に残留させる効果が大いという結果を得た。ヒドロキサム酸に関しては、後に TBP-硝酸系で、条件によって有機相中に有意な濃度で発生しうることが報告されている^{14, 15)}。

希釈剤劣化物は、アルカリ洗浄のみでは容易に除去できない疎水性の化合物であり、これらは溶媒のリサイクル使用に伴って有機相中に徐々に蓄積されていく¹⁾。再処理工場ではリサイクルされる溶媒から水分を除去した後、減圧蒸留によって分留、精製しリサイクル使用する¹¹⁾。TBP 希釈剤であるドデカン (C₁₂H₂₆) の劣化生成物としてラウリル酸 (C₁₁H₂₃COOH) を想定すると、溶媒洗浄剤すなわちアルカリとの反応で界面活性作用のある物質となる。溶媒洗浄工程における正常な相分離を妨げ、界面でのクラッド形成の原因となりうるもので、Zr, Ru 等と強固に結合し界面に蓄積させる¹⁶⁾。Hyder らは、希釈剤劣化物は 50 °C 以上で多く発生するとしている⁹⁾。

各種劣化生成物の生成挙動は、放射線の線質、線エネルギー付与 (LET)、吸収線量 (率)、温度、雰囲気ガス、硝酸濃度、ウラン等の共存物質の種類と濃度、希釈剤の種類等多くの要因に左右されると考えられる。

(2) 劣化生成物がプロセスへ及ぼす影響

Siddall^{17, 18)} 及び辻野²⁾ は、溶媒の吸収線量とプロセス性能（特に Zr 及び HDBP による影響）の関係について、粗い分類の目安として各々**表 9. 1-1~2**のように整理している。Siddall によれば、PUREX 法再処理での溶媒吸収線量は 0.1 Wh L⁻¹ 程度以下に該当するとしているが、将来想定される高燃焼度燃料や MOX 使用済燃料の再処理での吸収線量はより大きくなると考えられる。溶媒相の密度を 0.8 kg L⁻¹ とすれば 1 Wh L⁻¹ = 4500 Gy である。

表 9. 1-1 溶媒吸収線量とプロセスへの影響のまとめ (Siddall による)¹⁷⁾ (Siddall, III, T. H., Chemical Processing of Reactor Fuels, 1961)

溶媒吸収線量		プロセスへの影響
0.1	Wh L ⁻¹ *	Process performance is unimpaired.
1	Wh L ⁻¹ *	Noticeable but not too serious effects may be observed.
10	Wh L ⁻¹ *	There may be a catastrophic loss in decontamination.

* 第 1 サイクル U,Pu 共除染部における線量

表 9. 1-2 溶媒吸収線量とプロセスへの影響のまとめ (辻野による)²⁾ (辻野, JAERI-memo 3299 (公開), 1968)

溶媒吸収線量		プロセスへの影響
~ 0.01	Wh L ⁻¹	みかけ上影響は現れない。
0.5	Wh L ⁻¹	Zr, Ru の除染係数 (DF) が低下。
~ 数	Wh L ⁻¹	DF 低下および Pu 損失がわずかに増加。
~ 数十	Wh L ⁻¹	さらに U の損失増加及び乳化物が生成しはじめる。
数百	Wh L ⁻¹	乳化物あるいは沈殿が生成、抽出分離不可能。

辻野ら^{2, 19, 20)} は、ガンマ線吸収線量に対する U, Pu, FP 各元素の分配比及び水相への逆抽出割合の変化を報告している。分配比は各元素とも吸収線量の増加に従って大きくなる傾向にあり特に Zr の変化が大きい。線量増加に伴って有機相から水相への逆抽出操作が困難になることを示している (**図 9. 1-1~2**)。

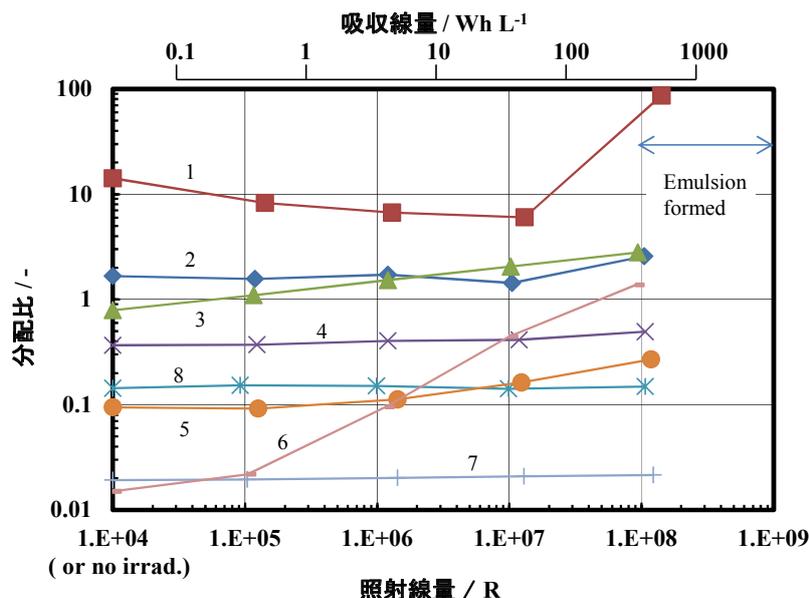


図9. 1-1 γ 線照射が U, Pu, FP の分配比に与える影響²⁾ (辻野, JAERI-memo 3299 (公開), 1968, 有機相: 30 vol%TBP-kerosene, 水相: 硝酸水溶液 3 mol L⁻¹, 1: Pu traces, 2: U 1 mol L⁻¹, 3: I traces, 4: Th 1 mol L⁻¹, 5: Ru traces, 6: Zr traces, 7: Ce traces, 8: 硝酸 3 mol L⁻¹), 1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C kg⁻¹

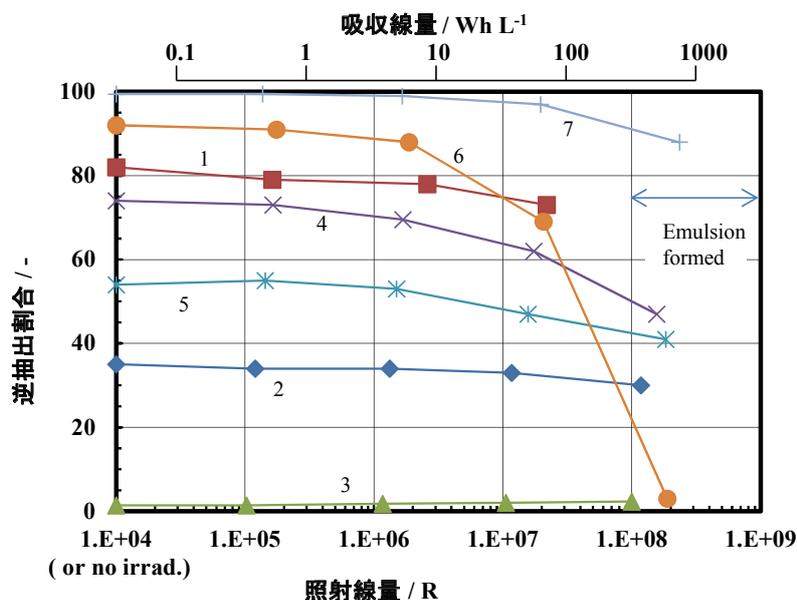
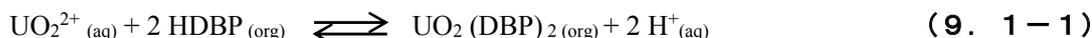


図9. 1-2 γ 線照射が U, Pu, FP の逆抽出に与える影響²⁾ (辻野, JAERI-memo 3299 (公開), 1968, 有機相: 30 vol%TBP-kerosene, 水相: 硝酸水溶液 0.01 mol L⁻¹, 1: Pu, 2: U, 3: I, 4: Th, 5: Ru, 6: Zr, 7: Ce), 1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C kg⁻¹

* 低線量部でのウラン逆抽出率 (グラフ 2) がさほど高くないのは、ウラン濃度高の条件のためと考えられる。

(3) U(VI)の分配挙動

HDBP による有機相へのウラン抽出反応は以下のものである。Wagner ら^{21,22)} は分配実験から、希釈剤中では HDBP は二量体を形成せず単量体として存在するとしている。



Burger²²⁾ による HDBP 共存時のウラン分配実験の結果を図 9. 1-3 に示す。HDBP 存在量が少ない場合、図示した条件ではウラン分配比は 1 より小さくなるためウランは逆抽出される。HDBP 量が大きくなるにつれウラン分配比が大となる。この傾向はウラン濃度、硝酸濃度に依存して変化する。硝酸濃度が小さい条件では HDBP がウラン分配比に及ぼす影響は大きくなる傾向にある。

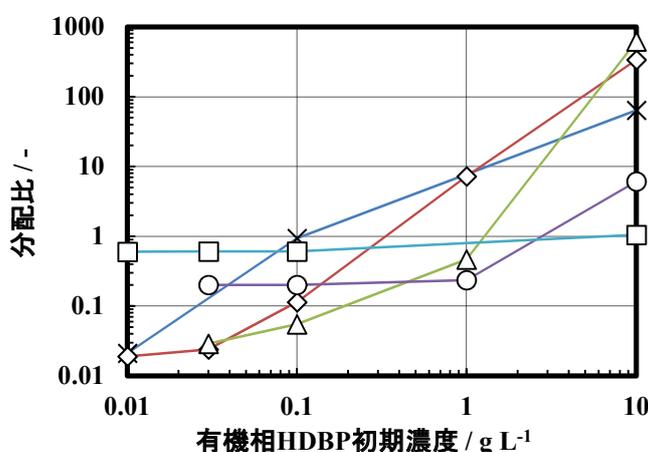


図 9. 1-3 HDBP がウラン分配比に与える影響²²⁾ (Burger, L. L., HW-33682, 1954, 有機相 : 20 vol% TBP-希釈剤, 混合前の水相の硝酸及びウランの濃度 × : 硝酸 $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, U $6 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1}$, ◇ : $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 0.6 g L^{-1} , △ : $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 3 g L^{-1} , ○ : 0.01 mol L^{-1} , 12 g L^{-1} , □ : 0.05 mol L^{-1} , 60 g L^{-1} , HDBP を添加, 照射なし)

Nowak ら²³⁾ は、 γ 線照射した溶媒を用いてウランの抽出・逆抽出を行い、逆抽出されずに有機相に残留するウランの量を測定した。照射時に金属成分 (U, Pd, Zr, Mo) が共存する場合に有機相中の残留ウラン濃度が上昇することを報告している。有機相を 30 vol% TBP-ドデカン、水相硝酸濃度を $0.5 \sim 3 \text{ mol L}^{-1}$ (二相接触前濃度) とし、 γ 照射条件を Co-60, 460 kGy, 0.5 or 2.2 Gy s^{-1} , 二相照射、温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ とした。照射時に金属を含んでいる系 (U 82, Zr 3.6, Mo 4.8, Pd 2.9 mmol L^{-1} , いずれも硝酸塩) では、逆抽出後の有機相ウラン濃度 $6 \sim 9 \text{ g U L}^{-1}$ であり、金属を含まない場合には約 $4 \sim 5 \text{ g U L}^{-1}$ である。金属の有無にかかわらず、硝酸濃度が高いほど残留ウラン量が上昇する傾向がみられた。Nowak らが得た TBP 劣化物の生成 G 値については次節で紹介する。

市毛ら²⁴⁾ は、劣化溶媒を用いて U の抽出 (1 回) 及び逆抽出 (繰返し) を行い、水相への U 逆抽出割合 (回収割合) を報告している。有機相 (30 vol% TBP-ドデカン) を $0 \sim 13.4 \text{ mol L}^{-1}$ の硝酸水溶液と混合した後、Co-60 の γ 線を照射して劣化溶媒を得た。溶媒への吸収線量が大きくなるに従い、最終的な U 回収割合の低下がみられた。またアルカリ洗浄により逆抽出性能が良好に回復

することを確認している（図9. 1-4）。

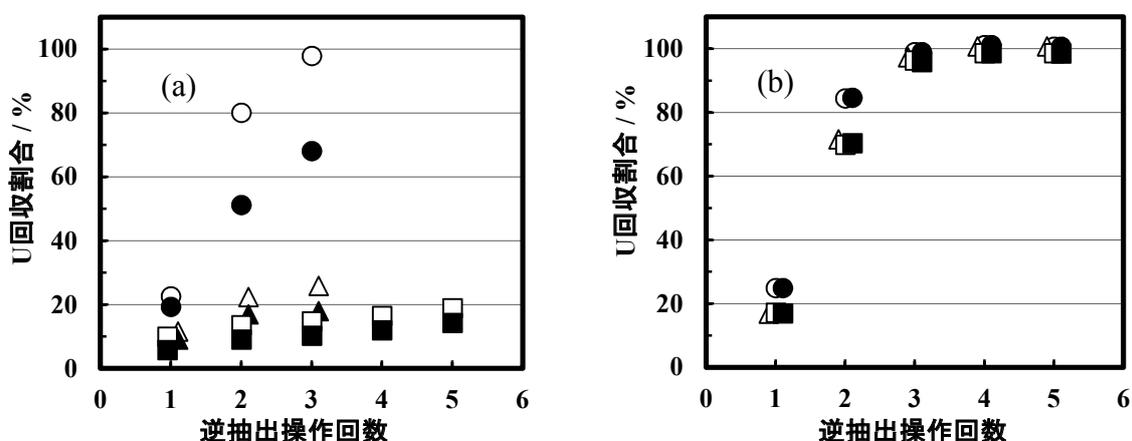


図9. 1-4 逆抽出操作後の水相へのウラン回収割合²⁴⁾ (市毛 他, PNC TN8410 94-254, 1994 に基づく, (a) アルカリ洗浄前, (b) アルカリ洗浄後, 有機相: 30 vol%TBP-ドデカン, γ 線源: Co-60, ○●: 照射なし, △▲: 吸収線量 10^5 Gy, □■: 吸収線量 2×10^5 Gy, ○△□: 硝酸と接触なし, ●▲■: 照射前に 3 mol L^{-1} 硝酸水溶液と振盪 (振盪後の有機相の硝酸濃度は $0.5 \sim 0.6 \text{ mol L}^{-1}$), 約 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 一相で照射, 全ウラン量 $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, 逆抽出液: 硝酸水溶液 0.02 mol L^{-1})

(4) Pu(IV)の分配挙動

共存する HDBP 量の増加に伴って Pu(IV)の分配比が上昇することが知られている。Reilly²⁵⁾ による HDBP 添加試験の結果を表9. 1-3に示す。Reilly は、Pu(IV)と HDBP の反応を次式のように記述している。

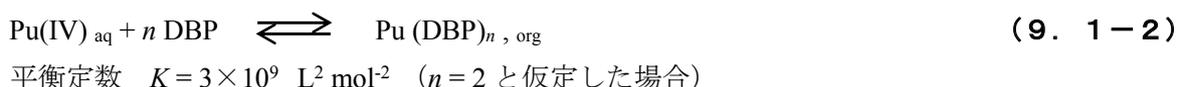


表9. 1-3 HDBP が Pu 分配比に与える影響²⁵⁾ (Reilly, V. J., ORNL-1138, 1951, 有機相: 30 %TBP - 70 %Amsco123-15, HDBP 添加, 水相: 脱塩水, 接触時間 2 分, 照射なし)

DBP 濃度 / vol%	Pu 濃度 / counts min ⁻¹ mL ⁻¹			Pu 分配比	Pu loss / %
	有機相 (逆抽出操作前)	有機相 (6 回目逆抽出時)	水相 (6 回目逆抽出時)		
0.0	6.5×10^5	850	120	7	0.13
0.0001	6.5×10^5	565	50	11	0.09
0.001	6.5×10^5	5.03×10^4	744	68	7.7
0.01	3.6×10^5	2.2×10^5	1.4×10^3	157	61.1
0.001	6.87×10^7	6.14×10^5	8.76×10^3	70	0.9
0.01	6.87×10^7	5.33×10^6	2.86×10^5	18.5	7.8

Pasquiou ら²⁶⁾ も、DBP の添加が Pu 分配比に与える影響について報告している。有機相を 30vol%TBP-hyfrane (C₁₀₋₁₃ 炭化水素)、HDBP を添加した時の分配比を図9. 1-5に示す。実

験結果から次式の関係を描き、有機相中では $\text{Pu}(\text{DBP})_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBP})_x$ として存在する可能性を述べている。ここでの $[\text{HDBP}]_{\text{org}}$ は二相接触前の有機相濃度（添加時の濃度）とみられる。

$$D_{\text{Pu}} = \text{const.} + ([\text{HDBP}]_{\text{org}} / 2) / [\text{Pu}^{4+}]_{\text{aq}} \quad (9. 1-3)$$

また、硝酸ヒドロキシルアミン（HAN）を Pu 還元剤として用いて水相へ逆抽出する工程では、DBP の存在によって Pu 還元反応速度が低下すること、また同時に供給するウラナス U(IV)の増量によってその速度低下を防止できることを示した。さらに Pu 洗浄工程（U に含まれる微量 Pu を除去する）を模擬した試験において、有機相 30 vol%TBP-TPH に HDBP を添加したときの各段の DF を得ている（表 9. 1-4）。Pasquiou らは、この知見がフランス La Hague 再処理工場の設計（UP2-800 及び UP3 プラントへの Pu 洗浄用ミキサセトラの追加）で考慮されたと報告している。

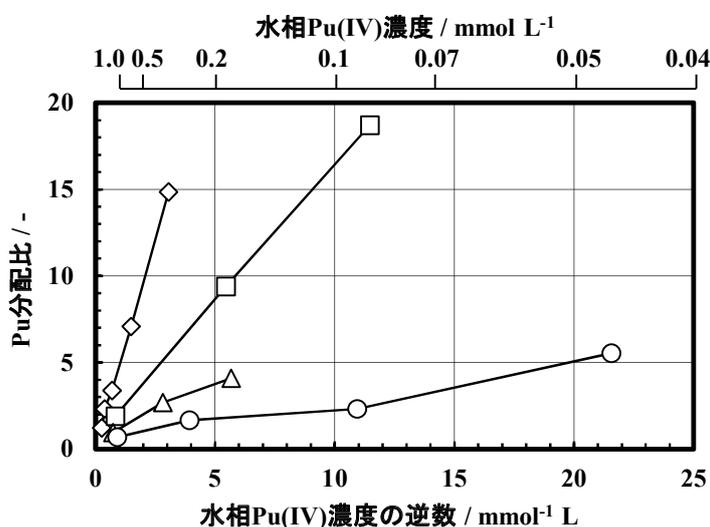


図 9. 1-5 HDBP が Pu 分配比に与える影響²⁶⁾ (Pasquiou, J. Y., et al., Proc. of Extraction '87, 1987, Copyright The Institution of Chemical Engineers, 有機相 : 30 vol%TBP - hyfrane, ○ : DBP 0.48 mmol L⁻¹, △ : DBP 1.66 mmol L⁻¹, □ : DBP 3.05 mmol L⁻¹, ◇ : DBP 8.57 mmol L⁻¹, DBP 添加, 温度 : 不明)

注 : 硝酸濃度が示されていないが、Pu 分配比の値から 0.3~0.5 mol L⁻¹ 程度と推察される。各濃度は初期濃度。

表 9. 1-4 HDBP が Pu 多段逆抽出に与える影響²⁶⁾ (Pasquiou, J. Y., et al., Proc. of Extraction '87, 1987, Copyright The Institution of Chemical Engineers, 30 vol%TBP in TPH / HNO₃ 水溶液系, 水相 U(IV)濃度 : 5 gU L⁻¹, 温度 : 不明, ミキサセトラ段数 : 不明)

試験条件	Pu _{org} / mg L ^{-1b}	10	10	10	1.2	224	970	10	10	10
	HDBP _{org} / mg L ^{-1b}	200	500	2000	100	100	100	50	50	50
	HNO ₃ _{org} / mol L ^{-1b}	a	a	a	a	a	a	0.004	0.08	0.3
	Pu 逆抽出, 段あたり DF	5.1	2.8	1	>> 2.3	6.4	1.8	5.5	3.9	3.2

a : 文献では硝酸濃度が示されていないが、水相 0.3 mol L⁻¹ 程度と推察される, b : ミキサセトラへの供給濃度。

Tripathi²⁷⁾らは、抽出溶媒に対し γ 線照射を行い、そのPu分配比への影響について検討した。吸収線量の増大に伴ってPu分配比が上昇することを示すとともに、照射24時間(77 kGy)毎にアルカリ洗浄を行う場合と行わない場合での分配比の変化を比較した(図9. 1-6)。洗浄を行う場合、分配比の変動は緩やかなものとなっている。

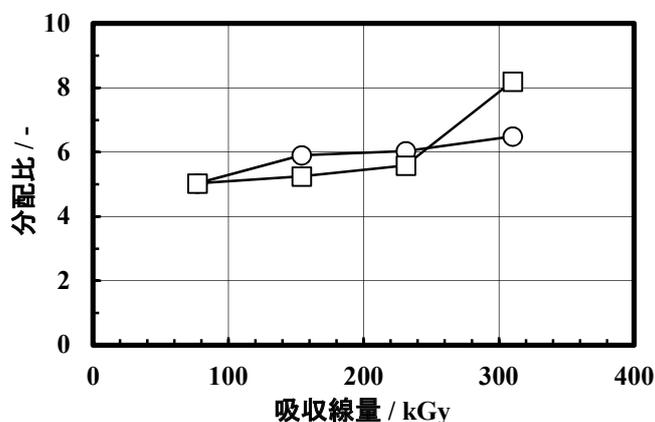


図9. 1-6 γ 線照射によるPu分配比の変化²⁷⁾ (Tripathi, S. C., et al., Sep. Sci. Technol., 34, 1999, 有機相: 30 vol%TBP - *n*-パラフィン, γ 線源: Co-60, 0.889 Gy s⁻¹, 温度: 約24 °C, アルカリ洗浄 ○: あり, □: なし, 分配比測定時水相: 硝酸 2 mol L⁻¹, Pu-239 1 mg L⁻¹, 一相照射と思われる)

(5) Pu(III), U(IV)等の分配挙動

劣化物共存時のPu(III)の挙動についてはReilly²⁵⁾が報告しており、HDBPがPu(III)の分配に大きな影響を与えないこと(HDBP 0.001 vol%のときPu(III)分配比 0.008, 0.01 vol%のとき 0.025)、またH₂MBPがPu(III)の分配比を僅かに上昇させるとしている(H₂MBP 1 vol%のとき分配比 0.25)。

次にU(IV)について、Wagner²¹⁾は、大量にHDBPが存在する条件でU(IV)の分配比が上昇することを報告している。

またHyderら⁹⁾は、HDBPがアルミニウム(Al)、鉄(Fe)とも固体化合物を形成し、抽出器界面に滞留しエマルジョン生成に寄与すること、HDBP及びH₂MBPがNpと強固な錯体を形成しNpの分離性能に影響することを報告している。

(6) 連続プロセスの挙動

Huggardら¹³⁾は実施設を模擬した多段抽出器による連続リサイクル試験を行った。連続試験フローシートによればU, Zrを含む硝酸溶液をU抽出器(小型ミキサセトラ)へフィードして20 vol%TBP-OKによりUを抽出、続いて逆抽出を行い、さらに溶媒を炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム(共に0.1 mol L⁻¹)を用いて洗浄した後、U抽出器へ再びリサイクルした。ここで1サイクル毎にSr-90による β 照射を行った。長時間試験として640サイクルの運転を行っており(約200日間と推察される)、時間経過とともに有機相中にZr-Nbが次第に蓄積していく様子が観察された。得られた除染係数を表9. 1-5に示す。Huggardらは試験結果を基にイギリスの再処理施設の除染性能の推定を行っている。

表 9. 1-5 第 1 サイクルにおける溶媒劣化が Zr-Nb 除染係数に及ぼす影響¹³⁾ (Huggard, A. J., et al., Nucl. Sci. Eng., 17, 1963, 連続試験, フィード組成 U : 300 gU L⁻¹, 非放射性 Zr : 5 × 10⁻³ mol L⁻¹, 放射性 Zr : 3.7 × 10⁸ Bq L⁻¹ (10 mCi L⁻¹), 有機相 : 20 vol% TBP-OK, 補充 : 0.5% cycle⁻¹, 温度 : 23 °C, アルカリ洗浄部 60 °C, 照射条件 : 密封 Sr-90 (β), 約 2.59 × 10¹¹ Bq (7 Ci))

有機相	Zr-Nb 除染係数				溶媒中の放射能 ^a	
	①ウラン抽出	②FP洗浄	③ウラン逆抽出	①×②×③	洗浄前 / %	洗浄後 / %
未照射溶媒による試験	900	5	2.5	12000	0.03	0.004
連続試験, 600 サイクル (60 Wh L ⁻¹) 経過後	70	4.6	13.7	4400	0.3	0.2
					~0.6	~0.4

a : フィードした放射能量 (放射能濃度 × 流量) に対する比

Orth ら²⁸⁾ は、アメリカ Savannah River Plant 第 1 サイクル運転時の Zr, Ru 放射能の溶媒内蓄積について報告している。溶媒再生工程は炭酸ナトリウム及び硝酸水溶液による洗浄である。図 9. 1-7 に結果を示す。洗浄工程において溶媒から除去できた Zr, Ru は、有機相中で DBP 等と結合して存在したと考察している。フィード溶液の放射能は時期により上下しているが (破線)、溶媒洗浄によって除去されなかった Zr, Ru 放射能は継続的に溶媒内に残留している。溶媒洗浄の効果は、Zr の方が Ru より高い結果となっている。

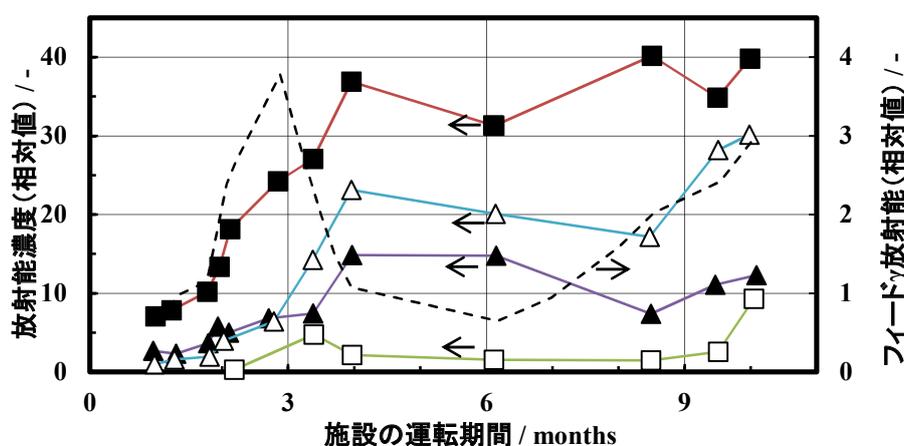


図 9. 1-7 Savannah River Plant 溶媒中の Zr, Ru の残留²⁸⁾ (Orth, D. A., et al., Nucl. Sci. Eng., 17, 1963, 有機相 : 30 vol% TBP -Adakane, 破線 : フィード放射能 (相対値), ■ : 洗浄により除去された Zr-95, □ : 除去されなかった Zr-95, ▲ : 除去された Ru-103 及び 106, △ : 除去されなかった Ru-103 及び 106)

注 : Zr, Ru 核種は半減期が短く比放射能は時間とともに変化するため、縦軸の放射能濃度は元素濃度に一意に対応しない。

(7) 界面張力等の溶液物性の変化

Stieglitz ら²⁹⁾ は、TBP - アルカン混合物を β 線照射し炭酸ナトリウム水溶液又は硝酸ウラニル水溶液との間の界面張力を測定した。炭酸ナトリウム水溶液との間の界面張力は、吸収線量の増加と共に直線的に低下する傾向がみられ、未照射では約 13 mNm^{-1} 、吸収線量 10 Wh L^{-1} のとき $10 \sim 11 \text{ mNm}^{-1}$ である。また硝酸ウラニル水溶液との間の界面張力は大きく変化せず、吸収線量 $0 \sim 13 \text{ Wh L}^{-1}$ の範囲で $12 \sim 13 \text{ mNm}^{-1}$ である (図9. 1-8)。また Stieglitz らは劣化物としてジラウリルリン酸 (HDLP) に着目し、有機相へ HDLP を添加した時の界面張力を報告している。HDLP $0.1, 0.25, 0.5, 1 \text{ mmol L}^{-1}$ を添加した $30 \text{ vol}\% \text{ TBP} - \text{ドデカン}$ と 0.5 mol L^{-1} 炭酸ナトリウム水溶液の界面張力は各々、 $8.1, 6.4, 5.5, 4.6 \text{ mN m}^{-1}$ である。

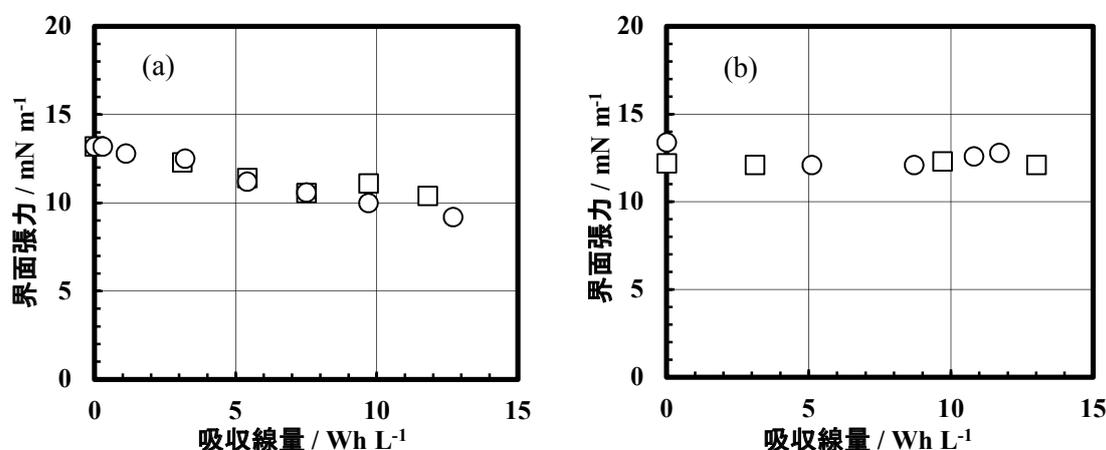


図9. 1-8 二相間の界面張力の照射時変化²⁹⁾ (Stieglitz, L., et al., KfK-2873, 1979, 有機相 : $30 \text{ vol}\% \text{ TBP} - \text{n-alkane}$, 照射条件 $\text{Sr-90}, 0.0667 \text{ Gy s}^{-1}$, 二相を攪拌しながら照射, (a) 照射時の水相 □ : 硝酸 0.5 mol L^{-1} , 120 gU L^{-1} 水溶液, ○ : 同 3 mol L^{-1} , 120 gU L^{-1} 水溶液, 界面張力測定時の水相 : 0.5 mol L^{-1} 炭酸ナトリウム水溶液, (b) 照射時、界面張力測定時共に水相は硝酸ウラニル水溶液 (□ ○の別は同じ), 滴数計測法による測定)

ガンマ線によるドデカンの劣化に関して Ikeda ら³⁰⁾ は、 $0.12 \sim 10.06 \text{ Wh L}^{-1}$ ($0.58 \sim 48 \text{ kGy}$ に相当) の範囲で照射したドデカン (TBP, 硝酸なし) の分析を行い、多様な劣化物が生成したことを報告している。ガスクロマトグラフ分析によると未照射ドデカンの成分は3化学種 (ドデカンの他にウンデカン (C_{11})、トリデカン (C_{13}) がわずかに含まれる) であるのに対し、 1.01 Wh L^{-1} 及び 10.06 Wh L^{-1} (4.8 kGy 及び 48 kGy) の照射後には各々50種及び127種に増加した^{30, 31)}。また照射済ドデカンの密度、粘度、炭酸ナトリウム水溶液と混合した時の相分離時間の変化の測定を行っている (図9. 1-9)³²⁾。吸収線量 10 Wh L^{-1} を超えると各物性値の変化が顕著になっており、前述の Siddall による抽出性能悪化の目安とも整合するようと思われる。

Ikeda らは、密度変化の要因として1-ドデカノール等アルコール類の生成による密度増加、気体の発生による密度減少、また粘度変化の要因として二量化等による重い化合物の生成による粘度増加、不飽和炭化水素の生成による粘度減少を考察している³⁰⁾。実験値から導出された各物性値の相関式を以下に示す。これらの相関式によれば、吸収線量 $0.1, 1, 10, 100 \text{ Wh L}^{-1}$ のとき、ドデカ

ン密度は各々747.3, 747.4, 747.9 752.4 kg m⁻³であり、粘度は各々1.46, 1.47, 1.48, 1.59 mPa s, 相分離時間は各々58.9, 59.4, 63.9, 127.7s となる。

密度 / kg m⁻³

$$\rho = 747.3101 \pm 3.6700 + 0.0548 D - 4.0399 \times 10^{-5} D^2 \quad (9. 1-4)$$

粘度 / mPa s

$$\mu = 1.4644 \pm 0.0064 + 0.0013 D - 0.2941 \times 10^{-7} D^2 \quad (9. 1-5)$$

相分離時間 / s

$$t_{ps} = 58.8605 \pm 0.2532 + 0.4880 D + 0.0020 D^2 \quad (9. 1-6)$$

D : 吸収線量 / Wh L⁻¹

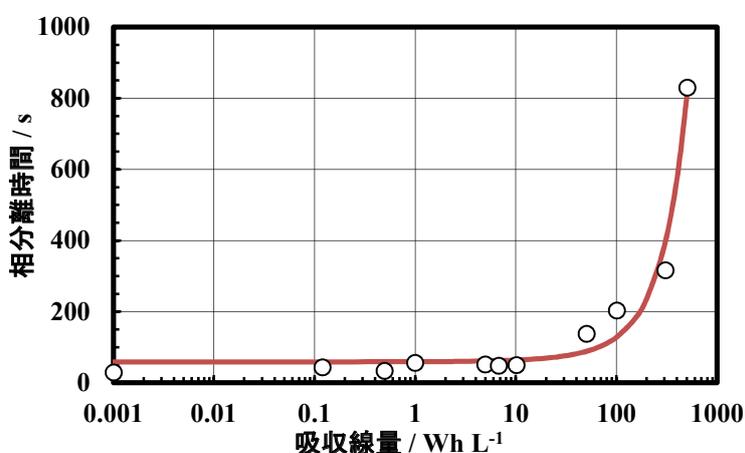


図9. 1-9 γ 線照射に伴うドデカン / 0.5 mol L⁻¹炭酸ナトリウム水溶液の相分離時間の変化³²⁾ (Ikeda, H., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 38, 2001, TBP なし, 照射条件: Co-60, 温度: 25 °C, 一相照射)

(8) 吸収線量の推定

洗浄後の劣化溶媒の界面張力の測定によって吸収線量を推定する方法が Stollenwerk ら³³⁾ によって報告されている。ラウリルブチルリン酸およびラウリル酸の生成量に着目したモデルである。まず実験により α 線エネルギー吸収時のラウリルブチルリン酸 (LPB) およびラウリル酸 (LS) の濃度を個別に次式とした。

$$c_{LPB} = 8 \times 10^{-6} D, \quad c_{LS} = 1.6 \times 10^{-5} D \quad (9. 1-7)$$

c : 濃度 / mol L⁻¹, D : 吸収線量 / Wh L⁻¹

両者がともに有機相中に存在するときの界面張力の低下の推算式を次式のように表現している。

$$S_{LBP,LS} = 1.0 C_1 + 2.5 C_2 + (10 C_1 + 9 C_2) \exp(-3300 c_{LPB} C_1 - 1750 c_{LS} C_2)$$

$$C_1 = c_{LPB} / (c_{LPB} + c_{LS}), \quad C_2 = c_{LS} / (c_{LPB} + c_{LS}) \quad (9. 1-8)$$

S : 界面張力 / mN m⁻¹

以上を整理すると次式となる。この推算モデルは低線量部分で過小評価しているものの概ね実測値と一致している。Stollenwerk らは、この推算モデルと LBP, LS 濃度分析値、界面張力測定値を用いて WAK 再処理施設での溶媒への α 吸収線量を推定している³³⁾。

$$S_{LBP,LS} = 2.0 + 9.333 \exp(-0.027466 D) \quad (9.1-9)$$

市毛ら²⁴⁾は、TBP-ドデカン溶液を γ 線照射しリン酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル、リン酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル、リン酸ジブチル 3 ニトロオキシブチルが生成することを見出している。これらの物質は、未照射溶媒中に存在せず、線量上昇と共に有機相中濃度が単調に上昇することに加え、アルカリ洗浄を行っても大半が有機相に留まり (図 9.1-10)、それらの存在はウラン挙動 (逆抽出) には関与しないことから溶媒の照射線量を推定するための指標物質となりうると報告している。

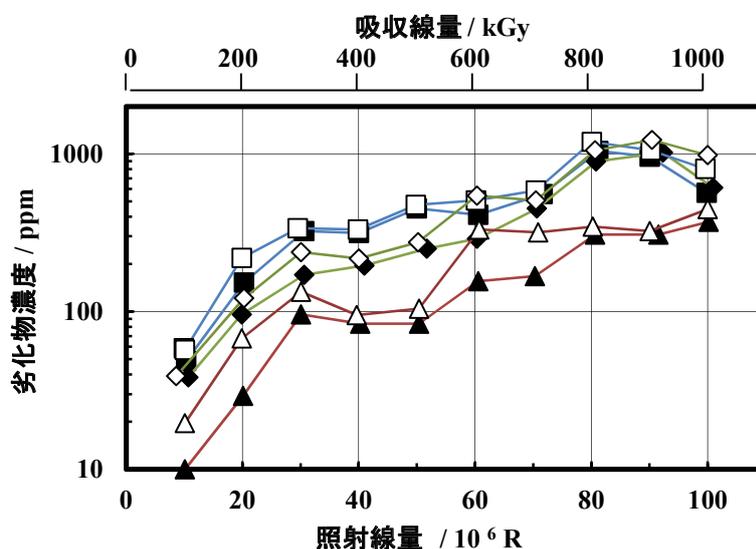


図 9.1-10 γ 線照射による溶媒劣化物の生成²⁴⁾ (市毛 他, PNC TN8410 94-254, 1994, γ 線源: Co-60, 温度: 30 °C, 一相照射, □■: リン酸ジブチル 3 ヒドロキシブチル, △▲: リン酸ジブチル 2 ニトロオキシブチル, ◇◆: リン酸ジブチル 3 ニトロオキシブチル, □△◇: 洗浄前, ■▲◆: アルカリ及び硝酸洗浄後)

(9) 劣化溶媒の再生

アメリカの再処理工場の溶媒再生工程に関して Hyder ら (Savannah River Plant)⁹⁾, Moore ら (Hanford Plant)¹⁰⁾ の報告がある。炭酸ナトリウム等を用いたアルカリ洗浄 (例えば 45~50 °C⁹⁾) により有機相中の TBP 劣化生成物が除去される。HDBP, H₂MBP の除去に関する反応式としては、Purex Technical Manual³⁴⁾ に以下のものが示されている。DBP 除去試験の例を表 9.1-6 に示す。

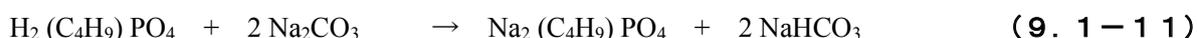
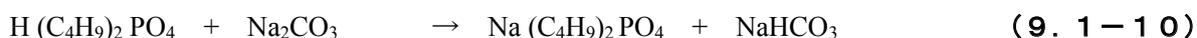


表 9. 1-6 炭酸ナトリウムを用いた有機相からの HDBP 除去³⁴⁾ (Hanford Atomic Products Operation, HW-31000, 1955, 有機相 : 30 vol%TBP-Amsco, 水相 : 炭酸ナトリウム水溶液 0.1 mol L⁻¹, 接触時間 1 分)

洗浄回数	HDBP 濃度 / ppm
1	800
2	5.7
3	1.0
4	検出限界以下

Healy ら³⁵⁾ は、硝酸共存条件で有機溶媒を照射し、劣化生成物のアルカリ洗浄の効果について検討を行っている。溶液条件は有機相を 20 vol%TBP - OK, 水相を硝酸水溶液とし、2 相を攪拌しながら照射した (溶液量と温度は不明)。照射条件は Co-60, 50 Wh L⁻¹, 180 kGy とした。照射後及び洗浄後の有機硝酸化合物 (-ONO₂)、カルボニル化合物 (-C=O)、ニトロ化合物 (-ONO) を測定した。劣化物発生量の硝酸濃度依存性では、水相濃度が高い (3 mol L⁻¹) 場合に有機硝酸化合物、ニトロ化合物の発生量が増加し、一方カルボニル化合物の発生量は低下した。アルカリ洗浄の効果に関しては、カルボニル化合物及びニトロ化合物は顕著な減少傾向がみられたが、有機硝酸化合物は殆ど低下がみられず、アルカリ洗浄効果が小さいことを報告している。

炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムを用いる従来からの溶媒洗浄法はソルト法と呼ばれ、これまで再処理工場において採用されている。洗浄効率が良いこと、試薬が低価格であること、生物・化学的毒性が低いこと、既往の廃棄物処理プロセスに適合する等の利点がある³⁶⁾。小沢は、溶媒洗浄廃液の処理・処分の負担軽減を目的として炭酸ヒドラジン等のソルトフリー (salt free) 洗浄剤について検討を行っている³⁶⁾。炭酸ナトリウム、炭酸ヒドラジン、シュウ酸ヒドラジンをを用いた照射済溶媒のバッチ洗浄試験 (図 9. 1-11)、及び東海再処理施設の高レベル放射性廃液と長時間接触させて得た劣化溶媒 (Pu, FP 含む) の洗浄試験について報告している。いずれの洗浄剤も有機相残留 FP 核種の洗浄効果が十分に高く、特にシュウ酸ヒドラジンは Pu の洗浄効果が高いという結果となった (表 9. 1-7)。

内山ら³⁷⁻³⁹⁾ は炭酸ブチルアミン、シュウ酸ブチルアミンによるソルトフリー溶媒洗浄法について研究を行っている。

他の溶媒処理方法としてアルミナや活性炭⁴⁰⁾、鉛化合物 (PbO₂, (CH₃COO)₄Pb)⁴¹⁾ を用いた劣化生成物の吸着処理、あるいは過マンガン酸塩⁴²⁾、エタノールアミンによる洗浄⁴⁰⁾ も研究され、提案されている。

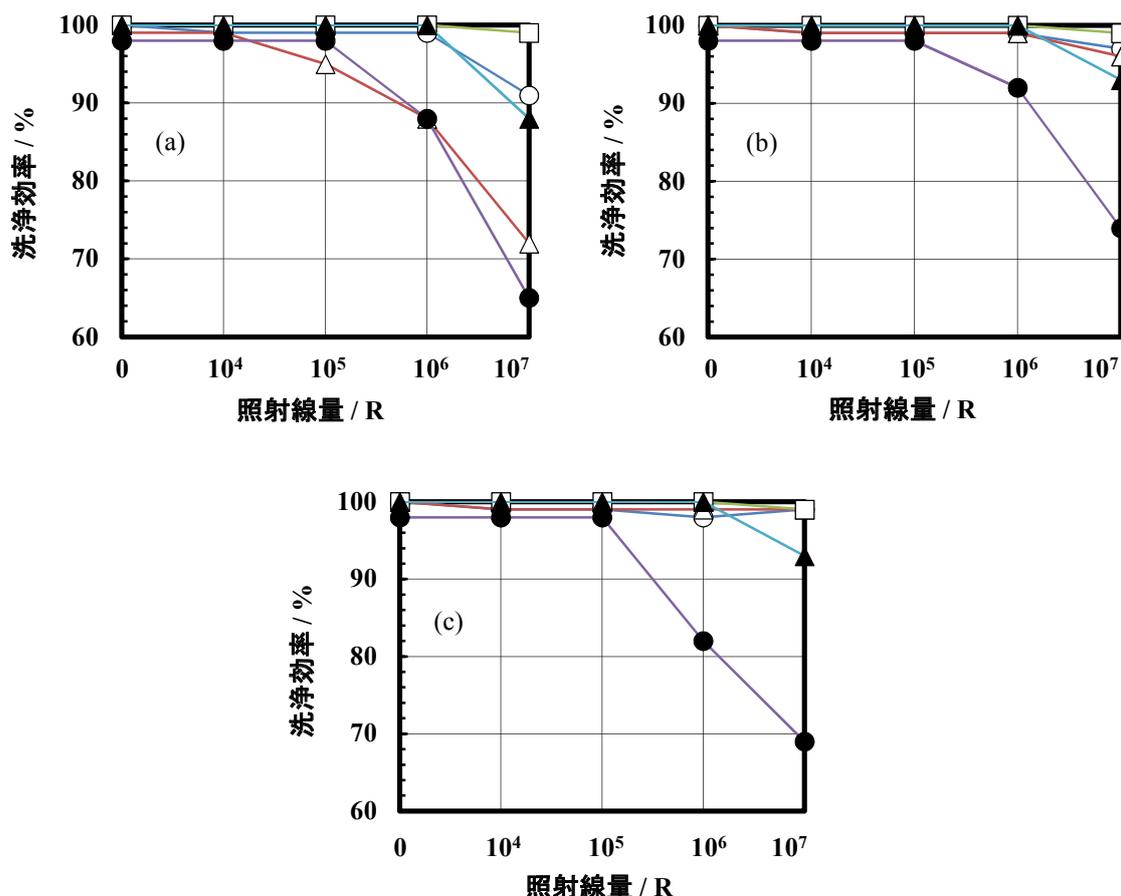


図9. 1-11 シュウ酸ヒドラジン, 炭酸ヒドラジン, 炭酸ナトリウムの溶媒洗浄効率³⁶⁾ (小沢, 再処理プロセスの廃棄物低減化に関する研究, 1993, 洗浄剤 (a): シュウ酸ヒドラジン, (b): 炭酸ヒドラジン, (c): 炭酸ナトリウム, 洗浄剤濃度 0.2 mol L⁻¹, 常温, 攪拌時間 5 分, ○: Zr, △: Ru, □: U, ●: HDBP, ▲: HNO₃, 有機相は 30 vol%TBP-ドデカンと硝酸水溶液を二相平衡とし、 γ 線照射した後、U, Zr, Ru, HDBP を添加, 1 R = 2.58 × 10⁻⁴ C kg⁻¹)

表9. 1-7 劣化溶媒に含まれる不純物核種の洗浄効率³⁶⁾ (小沢, 再処理プロセスの廃棄物低減化に関する研究, 1993)

核種	濃度 / Bq L ⁻¹	洗浄効率 ^a / %		
		シュウ酸ヒドラジン	炭酸ヒドラジン	炭酸ナトリウム
Pu	11.19 mg L ⁻¹	61	<9	0
Ru-106	1.4 × 10 ⁹	20	18	7
Cs-137	3.9 × 10 ⁷	100	100	100
Ce-144	1.7 × 10 ⁹	65	94	95
Pr-144	1.7 × 10 ⁹	65	94	95
Eu-154	3.0 × 10 ⁸	26	80	96
total γ	6.7 × 10 ⁹	46	78	76
H ⁺	1.02 mol L ⁻¹	—	—	—

a: 洗浄試薬濃度 0.12 mol L⁻¹, 攪拌時間: 10 分, 室温, 平衡時 pH < 約 2, PUREX 試験で発生した使用済溶媒を高レベル廃液に二相接触 (1 ヶ月間) させて劣化溶媒を調整, HDBP は高線量のため分析していない。

Reif⁴³⁾ は、アルカリ洗浄で除去しきれない疎水性の生成物を除去するために、活性アルミナカラムをアメリカ Savannah River Plant における溶媒処理に適用した。第1サイクルの使用済溶媒を通常法の炭酸塩及び硝酸により洗浄した後、アルミナカラム（114 L）に流量 15 L min⁻¹ で通過させることで、溶媒中に残留する Zr, Nb が 90 %, Ru が 50 % 減少し、低下した界面張力が回復したこと（表9. 1-8）、また製品 U 中の Zr 放射能が顕著に低下したことを報告している。

表9. 1-8 Savannah River Plant における使用済溶媒の再生試験⁴³⁾(Reif, D. J., Sep. Sci. Technol., 23, 1988)

	未使用溶媒 ^b	アルミナ洗浄前	アルミナ洗浄後	DF
界面張力 ^a / mN m ⁻¹	14.7	11.2	13.9	—
全 γ 放射能 / dis min ⁻¹ mL ⁻¹	0	86.7×10 ³	29.2×10 ³	3.0
Ru-103 / dis min ⁻¹ mL ⁻¹	0	2.7×10 ³	1.0×10 ³	2.7
Ru-106 / dis min ⁻¹ mL ⁻¹	0	46.8×10 ³	23.8×10 ³	2.0
Zr-95 / dis min ⁻¹ mL ⁻¹	0	33.0×10 ³	3.6×10 ³	9.2
Nb-95 / dis min ⁻¹ mL ⁻¹	0	4.2×10 ³	0.8×10 ³	5.2

a : 2.5wt%炭酸ナトリウム水溶液との間の界面張力, b : 7.5% TBP-n-パラフィン (C₁₂₋₁₄)

(9. 1 節の参考文献)

- 1) Naylor, A., Reprocessing of Fuel from Present and Future Power Reactors, Advanced Course Organized by the Netherlands' - Norwegian Reactor School, KR-126, 1967, TBP Extraction Systems, TBP and Diluent Degradation, pp. 120 - 142.
- 2) 辻野毅, 再処理溶媒の化学損傷および放射線損傷, JAERI-memo 3299 (公開), 1968.
- 3) McKay, H. A. C., Scargill, D., Wain, A. G., Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Transurane, Teil A1, II, Die Elements, Springer-Verlag, 1974, 5 Recovery and Separation Processes, 5.1 Recovery of Plutonium by Aqueous Processing of Irradiated Fuels, pp. 177 - 240.
- 4) McKay, H. A. C., Extractants and Diluents for Fast Reactor Fuel Reprocessing, Fast Reactor Fuel Reprocessing (Proc. of a Symposium, Dounreay, 1979), 1980, pp. 105 - 121.
- 5) Davis Jr., W., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), CRC press, 1984, Chapter 7 Radiolytic Behavior, pp. 221 - 265.
- 6) Mincher, B.J., Modolo, G., Mezyk, S. P., Review Article : The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction : 1. Conditions in Acidic Solution and a Review of TBP Radiolysis, Solv. Ext. Ion Exch., 27, 2009, pp. 1 - 25.
- 7) Stiegliz, L., Becker, R., Chemical and Radiolytic Solvent Degradation in the Purex Process, Nukleare Entsorgung, Band 2, Verlag Chemie, 1983, pp. 333 - 350.
- 8) 再処理劣化溶媒対策ワーキンググループ, 劣化溶媒試験及び再処理工場内劣化挙動調査報告書, PNC TN8420 94-016, 1994.
- 9) Hyder, M. L., Perkins, W. C., Thompson, M. C., et al., Processing of Irradiated Enriched Uranium Fuels at the Savannah River Plant, DP-1500, 1979.
- 10) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter

- 4 Process Description, pp. 4-1 - 4-257.
- 11) 日本原燃（株），再処理事業所 再処理事業指定申請書 添付書類六, 1989.
 - 12) Stieglitz, L., Becker, R., Chemische und radiolytische Solventzersetzung im Purex-Prozeß, Atomkernenergie Kerntechnik, 46, 1985, pp. 76 - 80.
 - 13) Huggard, A. J., Warner, B. F., Investigations to Determine the Extent of Degradation of TBP / Odorless Kerosene Solvent in the New Separation Plant, Windscale, Nucl. Sci. Eng., 17, 1963, pp. 638 - 650.
 - 14) Zaitsev, V. D., Karasev, A. L., Egorov, G. F., Formation of Hydroxamic Acids in the Radiolysis of Tri-n-butyl Phosphate Containing Nitric Acid, Soviet Atomic Energy (Translated from Atomnaya Energiya), 63, 1987, pp. 524 - 527 (pp. 26 - 29 in Russian Original).
 - 15) Ohwada, K., On the Identification of Hydroxamic Acids Formed by Nitric Acid Degradation of Kerosene and i-Dodecane, J. Nucl. Sci. Technol., 5, 1968, pp. 163 - 167.
 - 16) Neace, J. C., Diluent Degradation Products in the Purex Solvent, Sep. Sci. Technol., 18, 1983, pp. 1581 - 1594.
 - 17) Siddall, III, T. H., Chemical Processing of Reactor Fuels (Flagg, J. F., Ed.), Academic Press, 1961, Chapter V Solvent Extraction Processes Based on Tri-n-butyl Phosphate, pp. 199 - 248.
 - 18) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W., Nuclear Chemical Engineering, Second Edition, McGraw-Hill Book, 1981, Chapter 10 Fuel Reprocessing, pp. 457 - 564, Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. (清瀬量平 訳), 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学, 日刊工業新聞社, 1983, 第 10 章 燃料再処理, pp. 1 - 161.
 - 19) 石原健彦, 辻野毅, 山本寛, TBP/ケロシン溶媒の放射線損傷 核分裂生成物及び硝酸の挙動に及ぼす影響, 日本原子力学会誌, 2, 1960, pp. 659 - 670.
 - 20) Tsujino, T., Iihara, T., Radiation Damage to TBP/Kerosene Solvent, (II) Effect on Extraction Behavior of Uranium and Thorium and on their Loading Effect, J. Nucl. Sci. Technol., 3, 1966, pp. 144 - 149.
 - 21) Wagner, R. M., The Hydrolysis Products of Tributyl Phosphate and Their Effect on the Tributyl Phosphate Process for Uranium Recovery, HW-19959, 1951.
 - 22) Burger, L. L., Partition of Dibutyl Phosphate, HW-33682, 1954.
 - 23) Nowak., Z., Nowak., M., Seydel, A., The Radiolysis of TBP-Dodecane-HNO₃ Systems, Radiochem. Radioanal. Letters, 38, 1979, pp. 343 - 354.
 - 24) 市毛良明, 菅沼隆, 岡本文敏 他, 溶媒劣化に関する基礎研究 (I), PNC TN8410 94-254, 1994.
 - 25) Reilly, V. J., The Hydrolysis of Tributyl Phosphate and its Effect on the Purex Process, ORNL-1138, 1951.
 - 26) Pasquiou, J. Y., Livet, J., Germain, M., et al., Pu(IV)-Dibutylphosphate Complexes in the Purex Process, Proc. of Extraction '87 : The Recovery of High Value Metals, Dounreay (The Institute of Chemical Engineering Symposium Series No.103), 1987, pp. 207 - 216.
 - 27) Tripathi, S.C., Sumathi, S., Ramanujam, A., Effects of Solvent Recycling on Radiolytic

- Degradation of 30% Tributyl Phosphate - n-Dodecane - HNO₃ System, Sep. Sci Tech., 34, 1999, pp. 2887 - 2903.
- 28) Orth, D. A., Olcott, T. W., Purex Process Performance versus Solvent Exposure and Treatment, Nucl. Sci. Eng., 17, 1963, pp. 593 - 612.
- 29) Stieglitz, L., Becker, R., Bautz, H., Der Einfluß chemischer und radiolytischer Veränderungen auf die Grenzflächenspannung des Purex-Systems, KfK-2873, 1979, Stieglitz, L., Becker, R., Bautz, H., Influence of Chemical and Radiolytic Changes on the Interfacial Tension of the Purex System, DP-TR-27 (Translated from KfK-2873), 1979.
- 30) Ikeda, H., Suzuki, A., Radiolysis of n-Dodecane and its Physical Property Change Based on the Dose in One Pass through a Reference HA Column, J. Nucl. Sci. Technol., 35, 1998, pp. 697 - 704.
- 31) 池田秀松, 核燃料再処理溶液の放射線分解と物性値変化, 第 8 回原総センターシンポジウム, 1999, pp. 97 - 99.
- 32) Ikeda, H., Suzuki, A., Empirical Correlations for Radiolytic Degradation of n-Dodecane, Density, Viscosity and Phase Separation Time, J. Nucl. Sci. Technol., 38, 2001, pp. 1138 - 1140.
- 33) Stollenwerk, A. H., Weishaupt, M., Stieglitz, L., et al., Is Solvent Radiolysis a Safety Problem for Purex Plant Performance ?, Safety of the Nuclear Fuel Cycle (The Seminar in Austria in 1987, Ebert, K., von Ammon, R., Ed.), VCH Verlagsgesellschaft, 1989, pp. 85 - 106.
- 34) Hanford Atomic Products Operation, Purex Technical Manual, HW-31000, 1955, Chapter IX Solvent Treatment, pp. 901 - 920.
- 35) Healy, T. V., Fuel Reprocessing Solvent Tributyl Phosphate, Its Degradation, Clean-up and Disposal, Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle (Proc. of a Symposium, Vienna, 1976), IAEA-SM-207/23, 1976.
- 36) 小沢正基, 再処理プロセスの廃棄物低減化に関する研究, 東京大学博士論文, 1993.
- 37) Uchiyama, G., Fujine, S., Maeda, M., Solvent-washing Process Using Butylamine in Fuel Reprocessing, Nucl. Technol., 120, 1997, pp. 41 - 47.
- 38) 亀井一成, 伊東芳紀, 宝徳忍, 朝倉俊英 他, 劣化溶媒に対するブチルアミン洗浄剤の性能試験, JAERI-Research 2001-026, 2001.
- 39) 今泉浩文, 伴康俊, 佐藤真人, 朝倉俊英, 森田泰治, シュウ酸ブチルアミン洗浄剤の劣化溶媒洗浄特性 (融合研究), JAERI-Research 2005-025, 2005.
- 40) Blake, C. A., Davis, W., Schmitt, J. M., Properties of Degraded TBP-Amsco Solutions and Alternative Extractant-Diluent Systems, Nucl. Sci. Eng., 17, 1963, pp. 626 - 637.
- 41) Stieglitz, L., Method for Increasing the Lifetime of Organic Extractants, ORNL-TR-4275 (Translated from German Patent Disclosure No. 2358688), 1975.
- 42) Richardson, G. L., Purex Solvent Washing with Basic Potassium Permanganate, HW-50379, 1957.
- 43) Reif, D. J., Restoring Solvent for Nuclear Separation Process, Sep. Sci. Technol., 23, 1988, pp. 1285 - 1295.

9. 2 ガンマ線照射時の劣化物生成

Ladrielle ら¹⁾は、様々な割合で混合した TBP 及びドデカン (0~100 vol%TBP) を γ 線 (Co-60) で照射し、HDBP, H₂MBP 及び炭化水素 (C_nH_{2n+2}) の生成 G 値 (吸収エネルギー100 eV あたりの生成分子数, 物質 X の生成 G 値を G(X)と記す) を得ている。いずれの生成物質についても TBP 体積分率への依存性がみられた。ただし分子の種類によって異なる傾向がみられた (表 9. 2-1)。

HDBP, H₂MBP, ブタン (C₄H₁₀) の 3 物質については、TBP が 0 vol% (すなわちドデカンのみ) の場合にはいずれも生成 G 値は 0 であり発生しない。また生成 G 値は TBP 体積分率にほぼ比例して上昇した。これらは TBP からのみ生成する劣化物であると考えられる。Ladrielle らの実験では TBP 100 vol% のとき、G(HDBP)は約 2.2, G(H₂MBP)は 0.443±0.112, G(C₄H₁₀)は約 0.55 であった (HDBP, C₄H₁₀ はグラフから読取)。実験値を直線近似すると、以下のようになる。

$$G(\text{HDBP}) = 2.2 \cdot \phi_{\text{TBP}} \quad (9. 2-1)$$

$$G(\text{H}_2\text{MBP}) = 0.40 \cdot \phi_{\text{TBP}} \quad (9. 2-2)$$

$$G(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 0.55 \cdot \phi_{\text{TBP}} \quad (9. 2-3)$$

ϕ_{TBP} : TBPの体積分率 /-

次にヘプタン C₇H₁₆, オクタン C₈H₁₈については、いずれの TBP 体積分率においても生成がみられ、0 vol%TBP (ドデカンのみ) の場合でも、また 100 vol%TBP (TBP のみ) の場合でも有意な発生がみられた。従ってこれらは TBP とドデカンの両者から生成する劣化物であると考えられる。TBP 100%の条件で、G(C₇H₁₆)が約 0.028, G(C₈H₁₈)が約 0.014 であったことから、ブタンよりも高級なアルカンが TBP から生成したことになる。これは、TBP から脱離したブチルラジカル同士の反応によると考えられる。これら C7~8 アルカンの生成 G 値は、0 vol%TBP すなわち純粋なドデカンからの生成が最も大きい傾向にある。ドデカンからのヘプタン及びオクタンの生成 G 値は G(C₇H₁₆)が約 0.08, G(C₈H₁₈)が約 0.05 である。

続いてペンタン, ヘキサン, ノナン, デカン, ウンデカンに関しては、これらの生成 G 値は、TBP 体積分率と単純な比例関係にはないものの、100 vol%TBP ではいずれも 0 であったことからドデカンからのみ生成したとみられる。ドデカンからの場合、各アルカン (C5, 6, 9, 10,11) の生成 G 値は、G(C₅H₁₂)が約 0.2, G(C₆H₁₄)が約 0.11, G(C₉H₂₀)が約 0.07, G(C₁₀H₂₂)が約 0.08, G(C₁₁H₂₂)が約 0.035 である。これらはいずれも 0~10 vol%TBP の範囲で TBP 濃度上昇と共に生成 G 値が大きく変化 (低下) し、10~100 vol%TBP の範囲ではおおむね直線比例して低下する傾向にある。

表 9. 2-1 TBP-ドデカン混合液を γ 線照射したときの劣化物生成 G 値¹⁾ (Ladrielle, T., et al., Radiochem. Radioanal. Letters, 59, 1983 に基づく, グラフからの読取値)

	0 vol%TBP	50 vol%TBP	100 vol%TBP
G(HDBP)	0	1.3	2.3
G(H ₂ MBP)	0	0.22	0.45
G(C ₄ H ₁₀)	0	0.37	0.54
G(C ₅ H ₁₂)	0.19	0.026	0
G(C ₆ H ₁₄)	0.11	0.013	0
G(C ₇ H ₁₆)	0.078	0.023	0.028
G(C ₈ H ₁₈)	0.052	0.030	0.014
G(C ₉ H ₂₀)	0.071	0.020	0
G(C ₁₀ H ₂₂)	0.083	0.021	0
G(C ₁₁ H ₂₄)	0.035	0.005	0

Holland ら²⁾ も同様に 0~100 vol%TBP - ドデカンからの H₂ 生成 G 値, メタン生成 G 値, 酸性物質生成 G 値を報告している。照射条件は、Co-60 を使用し、100 %ドデカンの実験では 977~28,035 J kg⁻¹ (6.6~7.8 J kg⁻¹min⁻¹) , 100 %TBP の実験では 3,524~28,035 J kg⁻¹ (8.3~9.6 J kg⁻¹ min⁻¹) , 混合溶媒については 1,602~8,010 J kg⁻¹ (6.6~9.6 J kg⁻¹ min⁻¹) とした。

実験の結果、100 vol%TBP の場合、G(H₂)が 2.02±0.13, G(CH₄) が 0.032±0.008, G(acid)が 3.71±0.21 であった。また 100 vol%ドデカンの場合、G(H₂)は 6.71±0.23 でありその吸収線量依存性は僅かであった。100 vol%ドデカンについて G(CH₄)は 0.051±0.017 であった (表 9. 2-2)。

G 値の TBP 体積分率への依存性では、G(H₂), G(acid)ともに、分率に対し単純な比例関係にはなかった。TBP 体積分率が小さな範囲において、分率に対する依存性が大きい傾向がみられた。全体を通じて酸性物質のうち H₂MBP の割合は 10 %未満であると報告している。

表 9. 2-2 TBP-ドデカン混合液を γ 線照射したときの各物質の劣化物生成 G 値²⁾ (Holland, J. P., et al., Nuclear Instruments and Methods, 153, 1978 に基づく, 一部グラフからの読取値)

	0 vol%TBP	55 vol%TBP	100 vol%TBP
G(H ₂)	6.71	約 3.2 ^a	2.02
G(CH ₄)	0.051	no data	0.032
G(acid)	no data	約 3.1 ^a	3.71

a : 原典は TBP 電子個数割合で記載。ここでは TBP 体積分率へ換算。

Brodda ら³⁾ は有機相に γ 線照射を行い、HDBP 生成 G 値を得ている (一相照射)。有機相を TBP- *n*-パラフィン, 25 °Cとし、約 0.8 MeV の γ 線を照射し吸収線量 0.52~12.9 Wh L⁻¹ (1.9~470 kGy) とした。有機相 TBP 5 vol%の場合では、G(HDBP)は 0.13~0.35、TBP 30 vol%の場合では G(HDBP)は 0.49~0.73 であった。この場合では、HDBP 生成 G 値の TBP 体積分率への比例傾向はみられなかった。

TBP の包水の程度が増加した場合には、 γ 線劣化の程度が低下することが報告されている。Burger ら^{4,5)}は、100 vol%無水 TBP からの G(HDBP)を 1.8, 100 vol%水飽和 TBP については 1.2 (共に吸収線量 250 Wh L⁻¹) を報告している。

TBP を希釈溶解する希釈剤の種類によっても HDBP の生成 G 値が変わることが知られている^{6,7)}。生成 G 値に差が現れる理由として、希釈剤が安定であるほどより高い比率で TBP にエネルギーが吸収されるためであると考えられている⁷⁾。McKay⁸⁾によると、ドデカン希釈剤とした場合、無臭ケロシン (OK) に比べて Zr 除染性能が優れる一方で HDBP 発生量が增大する。OK に含まれるシクロパラフィンがエネルギーシンクとして働き、その影響で TBP の分解が少なくなると考察している。Burger ら^{4,5)}は、TBP 体積分率を 30 vol%TBP、希釈剤を四塩化炭素 (CCl₄) とした場合、HDBP 生成 G 値がドデカン等に比べて高くなり、逆にベンゼンを希釈剤とした場合には生成 G 値が小さくなることを報告している。

Stieglitz ら⁷⁾は再処理施設で使用されている種々の希釈剤に関して DBP 生成 G 値をまとめている。TBP 体積分率が 20 vol%TBP で (以降同じ) かつ希釈剤が n-ドデカンの場合、G(HDBP)は 1.53、希釈剤を替えてイギリス Magnox Plant で用いられる OK の場合 0.49、ドイツ WAK で用いられる n-アルカンの場合 0.78、アメリカ Savannah River 施設で用いられる Adakane 12 の場合 0.93 である。これらの希釈剤は、一般に直鎖状炭化水素が主成分であり、分岐を持つものや環状のもの、さらに芳香族も数%程度含まれる。フランス施設で用いられる HPT (Hydrogenated propylene tetramer)では G 値が高めで、G(HDBP)が 3.63 と報告されている。HPT は分岐のある炭化水素が主成分である。希釈剤の成分に関しては Naylor⁹⁾、McKay ら¹⁰⁾ のレビューがある。

再処理の溶媒抽出工程は TBP、ドデカンと共に硝酸が共存する系であるため、硝酸の存在が劣化物の生成 G 値に与える影響について多くの研究がなされている。硝酸共存系での照射実験では、水相 (硝酸水溶液) と有機相 (TBP-ドデカン) が 2 相をなす状態で照射される実験と、照射前に水相と有機相を接触させ分配平衡としたあと、有機相のみ分離して 1 相の状態での照射実験がある。硝酸が共存する系では、硝酸分子に由来するニトロ基を持つ劣化物の発生が報告されている。

Kulikov ら¹¹⁾は、2 相系での γ 照射 (Co-60) 時の HDBP 等劣化物の発生量を測定しており、攪拌操作が劣化物生成に与える影響についても調べている。有機相は 30 vol%TBP-パラフィン (C₁₂₋₁₅)、水相は硝酸濃度 3 mol L⁻¹とした。温度 20 °C、1 相または 2 相の状態での照射を行った。照射後、劣化生成物が両相に分配した時の各相の生成物濃度を測定し、G 値に換算して整理した。

2 相照射で攪拌なし、酸素雰囲気の場合、TBP の分解 G 値である G(-TBP) は 1.00 であった。さらに各相の劣化物量の内訳から、有機相中では G(HDBP)が 0.70, G(H₂MBP)が 0.10, また水相中では G(HDBP)が 0.05, G(H₂MBP)が 0.20, G(H₃PO₄)が 0.06 であった (両相を合計すると G(-TBP)に概ね一致する)。

2 相照射で攪拌あり、酸素雰囲気の場合、G(-TBP)は 1.70 と攪拌なしに比べて高めとなった。TBP の直接の劣化物の内訳 (G 値換算) は有機相中に G(HDBP)が 1.10, G(H₂MBP)が 0.11、水相中に G(HDBP)が 0.07, G(H₂MBP)が 0.20, G(H₃PO₄)が 0.10 であった。この他、有機相にニトロ基をもつ化合物の G(NO₂)が 0.65, カルボニル基をもつ化合物の G(C=O)が 1.20, 水相中の亜硝酸に関して G(HNO₂)が 0.15 と報告されている。有機相のみで攪拌なし、酸素雰囲気の場合では、G(-TBP)

は 1.50 で、有機相中において G(HDBP)が 1.35, G(H₃PO₄)が 0.15 であった。

雰囲気の種類では、酸素と窒素の場合を比較しており、とくにニトロ化合物は窒素雰囲気、カルボニル化合物は酸素雰囲気での発生が相対的に多いことが分かった。

以上の他、気相を真空とした照射実験により、気体成分 (H₂, CH₄+C₂H₆, O₂, N₂) の発生量についても測定され、G(H₂)が 2.70, G(CH₄+C₂H₆)が 0.10, G(O₂)が 0.30 と報告されている。

Brodde ら³⁾ は有機相に γ 線照射を行い、有機相中の硝酸の有無が HDBP 生成 G 値に与える影響を評価している (一相照射)。有機相を TBP-*n*-パラフィン, 25 °C とし、約 0.8 MeV の γ 線を照射し吸収線量 0.52~12.9 Wh L⁻¹ (1.9~470 kGy) とした。有機相の硝酸の有無の他、TBP 割合を 5 又は 30 vol% とした。TBP 30 vol% の場合では、有機相に硝酸を含まない条件での G(HDBP) は 0.49~0.73、硝酸 0.12 mol L⁻¹ を含む場合は 0.21~0.35 となった。ここで吸収線量が高い条件では硝酸を含まない場合に HDBP 濃度が高まるという結果となっている。

Krishnamurthy ら¹²⁾ は硝酸を含む 100 vol% TBP を γ 線照射し、DBP, MBP の発生 G 値、有機相中硝酸の分解 G 値を得ている。有機相を照射する前に等量の硝酸水溶液と接触させ分配平衡とした後、2 相を分離し有機相のみを照射した。DBP, MBP の発生とともに硝酸濃度の減少が確認された。DBP 及び MBP の発生 G 値、硝酸分解 G 値を表 9. 2-3 に示す。実験結果では、硝酸濃度が高い 5 mol L⁻¹ の場合に DBP の発生がより多く、また吸収線量の増加に伴い DBP 分子数が増加した。吸収線量との関係は正比例ではなく、線量上昇に伴って G 値が増加した。一方 MBP は、DBP とは逆に、吸収線量が小さい範囲では MBP 分子発生数は吸収線量にほぼ比例し、低線量域では分子増加が抑制される傾向がみられた (G 値の減少)。Krishnamurthy らは DBP, MBP の生成 G 値評価に当たって、低線量部における単位吸収線量あたりの分子数増加数により生成 G 値を評価している。

表 9. 2-3 TBP 劣化物の発生 G 値及び硝酸分解 G 値 ¹²⁾ (Krishnamurthy, M. V., et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 166, 1992 に基づく, 100 vol% TBP, γ 線 : Co-60, 0.806 Gy s⁻¹, 温度 : 不明, 一相照射)

予め平衡とした 硝酸の濃度 / mol L ⁻¹	硝酸を含ま ない TBP	3	5
G(DBP)	0.59	0.78	1.38
G(MBP)	0.15	0.17	0.13
G(-HNO _{3, org})	—	5.19	6.15

抽出工程内には硝酸に加えて多様な金属元素が共存する。Nowak ら^{13, 14)} は、ウラン (U) , パラジウム (Pd) 等の金属成分が DBP, MBP の発生に与える影響について検討している。溶液条件は有機相を 30 vol% TBP-ドデカンとし、有機相中の金属の有無、水相部の硝酸濃度、温度 (25, 50 °C)、線量率 (0.5, 2.2 Gy s⁻¹) を変化させ、2 相 (O/A = 2/1) のまま Co-60 により 460 kGy の照射を行った。金属濃度は U 82, Zr 3.6, Mo 4.8, Pd 2.9 mmol L⁻¹ (いずれも硝酸塩) とした。

実験の結果、有機相に金属 (前記 4 元素) を含むケースで有機相の劣化物濃度が上昇した。例として水相の硝酸濃度 3 mol L⁻¹ の場合には、金属を含む場合 DBP+MBP 濃度は 12~15 g L⁻¹、含まない場合 7~9 g L⁻¹ であった。温度、線量率の影響は顕著ではなかった。なお金属を含まない条

件での劣化物発生量を G 値に換算すると約 0.5~1.0 となる。ニトロ基、カルボニル基をもつ成分に関しては、水相部硝酸濃度の高い系で発生量の増加がみられ、温度への依存性は顕著ではなかった。

ニトロ化合物、カルボニル化合物の発生に関しては、有機相中の金属成分を Mo のみ、Pd のみ、4 元素 (U, Zr, Mo, Pd) とした実験を行った結果、Pd の存在がニトロ化合物の発生を抑え、一方でカルボニル化合物の発生を促す傾向がみられること、U についてはその影響は小さいことを考察している。

Vladimirova ら¹⁵⁾ は、Pu(IV)を含んだ 30 vol%TBP - ドデカン溶液を γ 線照射し、Pu 沈殿の発生量の知見を得ている。有機相溶液の条件は 22 °C、Pu 濃度 4~20 mmol L⁻¹ であり、硝酸 Pu 水溶液から Pu を溶媒へ抽出して調製したため硝酸も含まれている。照射条件を Co-60, 吸収線量 200~2600 kGy, 線量率 1.4 Gy s⁻¹ で一相照射とした。照射後に遠心分離し沈殿物を洗浄した。沈殿物は照射初期には微粒子状であり、照射が進捗するにつれゼラチン状となった。また色の変化も確認された。

照射前の有機相が 2 mL の場合、沈殿物体積は約 0.3~0.5 mL, 母液は 1.5~1.7 mL であった。初期溶液中の Pu のほぼ全量 (約 80 %以上) が沈殿へ移行した。また沈殿物の HDBP / Pu モル比は 700 kGy では 2.4, 2200 kGy では 2.9, 2600 kGy では 2.9 及び 3.1 (2 ケース) となり線量に依存した。沈殿物の H₂MBP / Pu モル比は前記の吸収線量に対しそれぞれ 0.3, 0.5, 0.5 (2 ケースとも) と報告されている。

Kulikov ら^{11, 16)} は Nowak らに続き、金属 (U, Pu) が同伴する 2 相系を γ 線又は α 線で照射し HDBP, H₂MBP, リン酸の発生についてデータを得ている。有機相を 30 vol%TBP - 希釈剤、水相を硝酸水溶液とし、両相合計を 50 mL として攪拌しながら照射した。希釈剤はパラフィン (C₁₂₋₁₅, 僅かに芳香族を含む) とした¹¹⁾。空気雰囲気中で 16~20 °C とし、 γ 線源は Co-60, 1.4 Gy s⁻¹ とした¹⁶⁾。有機相の金属は、U が 30~300 mmol L⁻¹, Pu-239 が 3~80 mmol L⁻¹ と変化させた。Pu 有機相の吸収線量は、2 相全体の吸収線量を電子個数割合で案分して評価した。照射の後、水相と有機相を分離し劣化物濃度を分析している。

TBP 劣化物の γ 照射による生成 G 値は U, Pu 濃度の上昇と共に増加した。有機相の劣化物濃度からの推定により Pu 濃度 3 mmol L⁻¹ のケースで G(HDBP) が 1.30, 80 mmol L⁻¹ では 2.20 であり、また H₂MBP と H₃PO₄ 合計での G(H₂MBP+H₃PO₄) は、前記の Pu 濃度の条件で 0.14 及び 0.40 である。これらの G 値は概ね Pu 濃度の対数に比例している。HDBP 生成 G 値は共存元素が U の場合と Pu の場合では傾向の差は見られなかった。また金属の濃度に関わらず、高線量条件で G(HDBP) は低下し、有機相 HDBP 濃度の上昇が抑えられる傾向にあった。水相の TBP 劣化物の濃度は Pu 量にかかわらず小さく、G 値換算で 0.05 以下であった。

Kulikov らは、併せて α 照射 (Pu-239) からの劣化物生成についても評価を行っている。TBP 分解 G 値 G(-TBP) (= G(HDBP) + G(H₂MBP+H₃PO₄)) は、Pu 量にかかわらず、 α 照射と γ 照射では顕著な差はみられなかった。 α 照射に関しては次節で紹介する。

Adamov ら¹⁷⁾ は、ドデカン以外の希釈剤の種類に着目し、30 vol%TBP-ウンデカン(C11) - 3 mol L⁻¹ 硝酸水溶液系での γ 線照射による劣化物発生 G 値を得ている。2 相分離の状態とし、照射条件を Co-60, 1.7~2.0 G s⁻¹, 0.05~2.8 MGy とした実験を行った。有機相の分析から、ウンデカンの二

量体化によって生成したドコサン $C_{22}H_{46}$ (U を含まない場合の生成 G 値 0.3) , 硝酸ウンデシル (同 0.3) , ニトロウンデカン (同 0.8) , ウンデカノール (同 0.8) , ウンデカノン (同 0.7) の生成が報告されている。

TBP の劣化生成物としては、HDBP の他に水素, 1-ブタノール (C_4H_9OH) を含め様々な炭化水素が考えられる。また TBP と硝酸が共存する場合、さらに様々な含窒素有機化合物¹⁸⁾ が生成する。Krishnamurthy ら¹⁹⁾ は、TBP からの 1-ブタノール C_4H_9OH 及び 1-ニトロブタン $C_4H_9NO_2$ の生成量について検討した。ほぼ乾燥した 100%TBP と硝酸水溶液 (3 or 5 mol L⁻¹) を混合して TBP 中へ有機相へ硝酸を抽出した後、2相を分離して照射した。有機相中の硝酸濃度は水相 3 mol L⁻¹ の場合 1.3 mol L⁻¹、水相 5 mol L⁻¹ の場合 2.1 mol L⁻¹ である。照射条件は Co-60, 2.2 kGy h⁻¹ で 9~119 時間とした。ブタノール、ニトロブタンは共に線量上昇に従って分子濃度が上昇した。ブタノールは高線量域では濃度上昇が抑制され、ニトロブタンは約 100 kJ L⁻¹ 以上では濃度低下が観察された。これらの劣化物生成 G 値は低線量域での劣化物分子数により評価した。両者の生成 G 値は TBP 相中に硝酸が共存しない条件よりも共存する条件のほうが大きくなる傾向にある。ブタノール生成に関しては、照射により乾燥 TBP から分離したブチル基が空気中の水分と結合することが理由であると考察している。

ブタノール生成量は、硝酸濃度 3 mol L⁻¹ の方が 5 mol L⁻¹ のケースより大きい結果となった。硝酸なしでの $G(C_4H_9OH)$ は 0.28 であり、硝酸 3 mol L⁻¹ のとき 0.77, 5 mol L⁻¹ のとき 0.47 である。ニトロブタンについて $G(C_4H_9NO_2)$ は、硝酸 3 mol L⁻¹ の場合で 0.55、5 mol L⁻¹ 場合で 1.09 である。Krishnamurthy らは高線量照射時ではブタノール生成量がより大となる分、ニトロブタン生成が抑制されたと考察している。なお硝酸の分解 G 値, $G(-HNO_3)$ は硝酸濃度にあまり依存せず、3 mol L⁻¹ の場合 5.9、5 mol L⁻¹ の場合 6.2 である。

Kulikov ら¹⁶⁾ はウランが同伴する 2 相系での水素等の気体状生成物についてデータを得ている。有機相一相での照射実験で 30 vol%TBP - *n*-パラフィン, 気相は真空とした。ウラン濃度小の条件では水素が主体であり、ウラン濃度が増加するに従い水素発生量が減少し、メタンとエタンの発生量増加がみられた。ウランなしの条件では $G(H_2)$ は 2.6, $G(CH_4+C_2H_6)$ は 0.2 であり、有機相 U 濃度 0.03 mol L⁻¹ の場合各々 2.0 及び 0.8、同 U 濃度 0.3 mol L⁻¹ 場合各々 0.9 及び 2.7 と報告している。

表 9. 2-4 に諸文献の G 値をまとめて示す。

表9. 2-4 γ 線照射時の劣化物生成 G 値 (100 vol%TBP)

	劣化生成物	生成G値 /-	出典	
硝酸非共存	HDBP	2.3 ^a	1)	
	HDBP	1.25 ^b	6)	
	HDBP	0.59	12)	
	H ₂ MBP	0.443±0.112	1)	
	H ₂ MBP	0.15	12)	
	H ₂	2.02±0.13 ^c	2)	
	H ₂	2.5	4)	
	メタン	0.032 ^c	2)	
	酸性物質	3.71 ^c	2)	
	ブタン	0.54 ^a	1)	
	1-ブタノール	0.28	19)	
	ヘプタン	0.028 ^a	1)	
	オクタン	0.014 ^a	1)	
	水相 硝酸 3 mol L ⁻¹	HDBP	0.78	12)
		H ₂ MBP	0.17	12)
1-ニトロブタン		0.55	19)	
水相 硝酸 5 mol L ⁻¹	HDBP	1.38	12)	
	H ₂ MBP	0.13	12)	
	1-ニトロブタン	1.09	19)	

a : 原著のグラフから読み取った値, b : 水飽和,

c : 線源 Co-60, 3,524~28,035 J kg⁻¹ (8.33~9.61 J kg⁻¹min⁻¹)

(9. 2節の参考文献)

- 1) Ladielle, T., Wanet, P., Lemaire, D., et al., Alpha and Gamma Induced Radiolysis of Tributylphosphate, Radiochem. Radioanal. Letters, 59, 1983, pp. 355 - 364.
- 2) Holland, J. P., Merklin, J. F., Razvi, J., The Radiolysis of Dodecane - Tributylphosphate Solutions, Nuclear Instruments and Methods, 153, 1978, pp. 589 - 593.
- 3) Brodda, B. G., Heinen, D., Solvent Performance in THTR Nuclear Fuel Reprocessing. Part II : On the Formation of Dibutyl Phosphoric Acid by Radiolytic and Hydrolytic Degradation of the TBP-n-Paraffin Extractant, Nucl. Technol., 34, 1977, pp. 428 - 437.
- 4) Burger, L. L., McClanahan, E. D., Gamma Radiolysis of Tributyl Phosphate and Tributyl Phosphate Diluent Systems, HW-52943, 1957.
- 5) Burger, L. L., McClanahan, E. D., Tributyl Phosphate and its Diluent Systems, Ind. Eng. Chem., 50, 1958, pp. 153 - 156.
- 6) Davis Jr., W., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), 1984, Chapter 7 Radiolytic Behavior, pp. 221 - 265.
- 7) Stiegliz, L., Becker, R., Chemical and Radiolytic Solvent Degradation in the Purex Process, Nukleare Entsorgung, Band 2, Verlag Chemie, 1983, pp. 333 - 350.
- 8) McKay, H. A. C., Extractants and Diluents for Fast Reactor Fuel Reprocessing, Fast Reactor Fuel Reprocessing (Proc. of a Symposium, Dounreay, May 1979), 1980, pp. 105 - 121.

- 9) Naylor, A., TBP Extraction Systems, TBP and Diluent Degradation, Reprocessing of Fuel from Present and Future Power Reactors, Advanced Course Organized by the Netherlands' - Norwegian Reactor School, KR-126, 1967, pp. 120 - 142.
- 10) McKay, H. A. C., Scargill, D., Wain, A. G., Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Transurane, Teil A1, II, Die Elements, Springer-Verlag, 1974, Section 5.1 Recovery of Plutonium by Aqueous Processing of Irradiated Fuels, pp. 177 - 240.
- 11) Kulikov, I. A., Kermanova, N. V., Sosnovskii, O. A., et al., Effect of α - and γ - Radiations on the Decomposition of Tributylphosphate and the Distribution Coefficients of Pu^{4+} and Zr^{4+} , Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 23, 1981, pp. 664 - 669 (pp. 825 - 831 in Russian Original).
- 12) Krishnamurthy, M. V., Sampathkumar, R., Radiation-induced Decomposition of the Tributyl Phosphate - Nitric Acid System : Role of Nitric Acid, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 166, 1992, pp. 421 - 429.
- 13) Nowak., Z., Nowak., M., Seydel, A., The Radiolysis of TBP-Dodecane- HNO_3 Systems, Radiochem. Radioanal. Letters, 38, 1979, pp. 343 - 354.
- 14) Nowak, Z., Seydel, A., The Effect of Temperature on the Radiolysis of Extraction Systems Containing TBP, Nukleonika, 26, 1981, pp. 27 - 33.
- 15) Vladimirova, M. V., Dedoseev, D. A., Teterin, E. G., et al., Radiation Chemical Behavior of Actinides in Extraction Systems. III. Pu(IV) Precipitates from Gamma-irradiated 30% TBP + n-Dodecane, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 27, 1985, pp. 748 - 755 (pp. 804 - 812 in Russian Original).
- 16) Kurikov, I. A., Kermanova, N. V., Vladimirova, M. V., Radiolysis of TBP in the Presence of Plutonium and Uranium, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 25, 1983, pp. 310 - 316 (pp. 330 - 336 in Russian Original).
- 17) Adamov, V. M., Andreev, V. I., Belyaev, B. N., et al., Radiolysis of an Extraction System Based on Solutions of Tri-n-butylphosphate in Hydrocarbon Diluents, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 29, 1987, pp. 775 - 781 (pp. 822 - 829 in Russian Original).
- 18) Barelko, E. V., Solyanina, I. P., Radiolysis of Solutions of TBP in Contact with Nitric Acid II. Processes of Oxidation and Nitration, Soviet Atomic Energy (Translated from Atomnaya Energiya), 38, pp. 25 - 29 (pp. 23 - 26 in Russian Original).
- 19) Krishnamurthy, M. V., Sipahimalani, A. T., Radiolytic Degradation of TBP- HNO_3 System : Gas Chromatographic Determination of Radiation Chemical Yields of n-Butanol and Nitrobutane, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 199, 1995, pp. 197 - 206.

9. 3 ベータ線、電子線照射時の劣化物生成

Stieglitz ら^{1,2)} は、Sr-90/Y-90 を照射線源として用いた HDBP 生成実験を報告している。Sr-90/Y-90 はその崩壊の際に殆どγ線を出さないことから、主にβ線による放射線劣化が起これると考えられる。Sr-90/Y-90 7.4×10^{11} Bq (20 Ci) を溶解した硝酸水溶液 / TBP - ドデカン 2 相系での実験の結果を図 9. 3-1~2、表 9. 3-1 にまとめて示す。結果、HDBP 濃度は線量 (~13 Wh L⁻¹ (58.5 kGy)) に比例して高くなった。一方で TBP を予め飽和させた硝酸水溶液 (1 相系) で実験を行ったところ G(HDBP) が 0.28 にとどまった。これらの結果から HDBP の大半は有機相内で生成すると推定している¹⁾。

Becker らは実験値から次のような相関式を得ている²⁾。

① ウランを含まない場合

水相の硝酸濃度が 0.5 mol L⁻¹ のとき $C_{\text{HDBP}} = 80.0 D - 9.54$ (9. 3-1)

3 mol L⁻¹ のとき $C_{\text{HDBP}} = 82.9 D + 10.7$ (9. 3-2)

② ウランを含む場合 (平衡前の水相濃度 120 gU L⁻¹ の場合)

$C_{\text{HDBP}} = 61.9 D + 25.8$ (加水分解及び放射線分解による生成) (9. 3-3)

$C_{\text{HDBP}} = 54.03 D + 26.1$ (放射線分解のみによる生成) (9. 3-4)

Stollenwerk ら^{3,4)} は、ドイツ WAK 再処理施設でリサイクル使用された溶媒を分析し、ラウリルブチルリン酸、ラウリル酸、ニトロアルカン、硝酸アルキルの生成量が吸収線量 (α及びβγ) に比例することを報告している。βγ吸収線量から発生量への換算定数を表 9. 3-2 に示す。

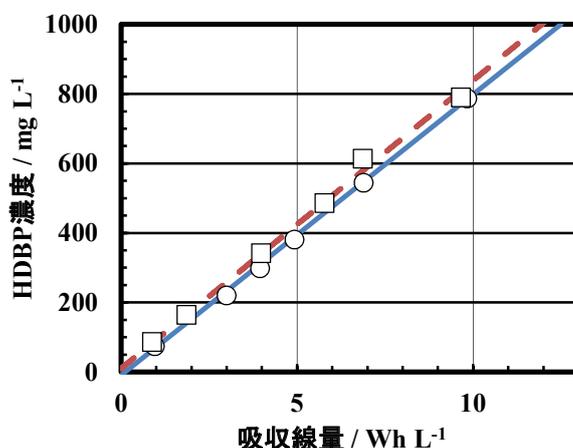


図 9. 3-1 ベータ線照射時の HDBP の発生 (ウランなし)²⁾ (Becker, R., et al., KfK-3639, 1983, 30 vol%TBP - n-アルカン / 硝酸, 線源: Sr-90/Y-90, 20 °C, ウランなし, 水相硝酸濃度 ○: 0.5 mol L⁻¹, □: 3 mol L⁻¹, 体積比 O/A = 3/1, 実線: 式 9. 3-1, 破線: 式 9. 3-2)

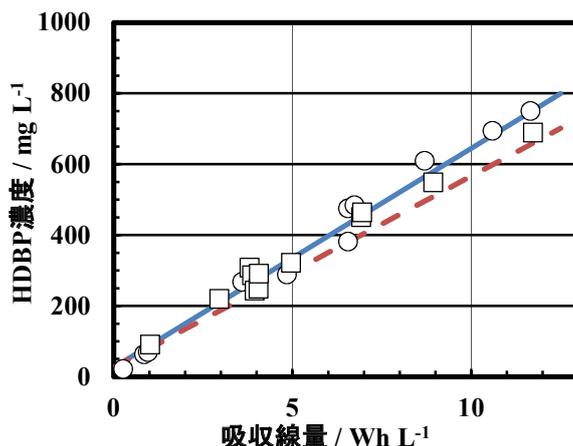


図 9. 3-2 ベータ線照射時の HDBP の発生 (ウランあり) ²⁾ (Becker, R., et al., KfK-3639, 1983, 30 vol%TBP - *n*-アルカン / 硝酸, 線源 : Sr-90 / Y-90, 20 °C, 分配平衡前水相 U 濃度 : 120 gU L⁻¹, 水相硝酸濃度 ○ : 0.5 mol L⁻¹, □ : 3 mol L⁻¹, 実線 : 式 9. 3-3, 破線 : 式 9. 3-4)

表 9. 3-1 ベータ線照射時の HDBP, H₂MBP, リン酸発生量のまとめ (線源 : Sr-90 / Y-90, 30 vol% TBP - *n*-アルカン / 硝酸, 20 °C)

劣化物	平衡前 水相 U / g L ⁻¹	硝酸 / mol L ⁻¹	HDBP 生成量 ^a / mg W h ⁻¹	生成 G 値 ^a / -	HDBP 生成量 ^b / mg W h ⁻¹	生成 G 値 ^b / -
HDBP ²⁾	なし	0.5	78.2 (±2 %)	0.997	77.5	0.99
		3	86.8 (±5.3 %)	1.1	84.8	1.08
	120	0.5	69.5 (±9.2 %)	0.88	62.1	0.79
		3	69.6 (±14 %)	0.88	62.5	0.8
H ₂ MBP ¹⁾	120	3	1.4	0.025	—	—
H ₃ PO ₄ ¹⁾	120	3	0.5	0.13	—	—

a : 加水分解 (化学的劣化) と放射線分解の両方の効果を含む, b : 放射線分解の寄与分

表 9. 3-2 β γ線による劣化物生成速度定数 ³⁾ (Stollenwerk, A. H., et al., Safety of the Nuclear Fuel Cycle, 1989, 30 vol%TBP - ドデカン / 硝酸)

劣化生成物	換算定数 / mol Wh ⁻¹
ラウリルブチルリン酸 (LBP)	3.7 × 10 ⁻⁶
ラウリル酸 (LS)	3.4 × 10 ⁻⁵
ニトロアルカン (NA)	6.3 × 10 ⁻⁵
硝酸アルキル (AN)	2.7 × 10 ⁻⁴

(9. 3節の参考文献)

- 1) Stieglitz, L., Becker, R., Chemical and Radiolytic Solvent Degradation in the Purex Process, Nukleare Entsorgung, Band 2, Verlag Chemie, 1983, pp. 333 - 350.
- 2) Becker, R., Stieglitz, L., Bautz, H., Investigation of the Radiolytic TBP Degradation under Purex Process Conditions, KfK-3639, 1983.
- 3) Stollenwerk, A. H., Weishaupt, M., Stieglitz, L., et al., Is Solvent Radiolysis a Safety Problem for

Purex Plant Performance ?, Safety of the Nuclear Fuel Cycle (The Seminar in Austria in 1987, Ebert, K., von Ammon, R., Ed.), VCH Verlagsgesellschaft, 1989, pp. 85 - 106.

- 4) Stieglitz, L., Becker, R., Chemical and Radiolytic Degradation in the Purex Process, Proc. of ANS Int. Topical Meet. on Fuel Reprocessing and Waste Management, Jackson, 1984, pp. 1-451 - 1-458.

9. 4 アルファ線照射時の劣化物生成

9. 4. 1 アルファ線による放射線化学的劣化

Ladrielle ら¹⁾は、前節で紹介した γ 線に加えて α 線照射時の分解生成物 HDBP, H₂MBP, アルカン (C₅~11) の生成 G 値について報告している。0~100 vol%TBP -ドデカン混合液をサイクロトロンを利用して α 線照射 (推定 10.5 MeV) したときの各生成物の生成 G 値を表 9. 4-1 に示す。ここで温度は、液体窒素温度 (-196.8 °C) である。

実験の結果、 γ 線照射時と同様に、劣化物の生成挙動は劣化物の炭素鎖の長さによって差がみられた。ペンタン (C₅)、ヘキサン (C₆)、ヘプタン (C₇) の生成 G 値は、TBP 体積分率が 0% 及び 100% のときに比較的高い値をとり、中間的な範囲の場合に小さめの値となる。

また 100 vol%TBP すなわちドデカンを含まない場合のオクタン (C₈) 生成 G 値も 0 ではない。 γ 線照射時¹⁾と同様、ブタンよりも高級のアルカンが生成したと推察される。一方、100 vol%TBP からノナン (C₉)、デカン (C₁₀)、ウンデカン (C₁₁) の生成が確認されなかったことから、これらはドデカンの C-C 結合の切断のみによって生成すると考えられる。

表 9. 4-1 TBP-ドデカン混合液をサイクロトロンで α 線照射したときの劣化物生成 G 値¹⁾

(Ladrielle, T., et al., Radiochem. Radioanal. Letters, 59, 1983 に基づく, グラフからの読取値)

	0 vol%TBP	50 vol%TBP	100 vol%TBP
G(HDBP)	0	1.6	1.9
G(H ₂ MBP)	0	0.10	0.16
G(C ₅ H ₁₂)	0.019	0.0043	0.014
G(C ₆ H ₁₄)	0.10	0.030	0.073
G(C ₇ H ₁₆)	0.075	0.046	0.099
G(C ₈ H ₁₈)	0.046	0.060	0.025
G(C ₉ H ₂₀)	0.068	0.030	0
G(C ₁₀ H ₂₂)	0.075	0.027	0
G(C ₁₁ H ₂₄)	0.021	0.013	0

Ladrielle らの結果では、1-ブタノール, HDBP, H₂MBP の生成 G 値は TBP 体積分率におおよそ比例していることから、これらの化合物は TBP からのみ生成すると考えられる。実験値を直線近似すると、以下のようになる。

$$G(\text{HDBP}) = 2.4 \cdot \phi_{\text{TBP}} \quad (9. 4-1)$$

$$G(\text{H}_2\text{MBP}) = 0.17 \cdot \phi_{\text{TBP}} \quad (9. 4-2)$$

ϕ_{TBP} : TBPの体積分率 / -

Ladrielle ら¹⁾は HDBP の生成 G 値は α 線と γ 線との間に差がほとんどないとしている。また、100 vol%TBP での α 線による H₂MBP 生成 G 値 (測定値) は 0.158 ± 0.031 であり、 γ 線 (Co-60) の 0.443 ± 0.112 (測定値) よりも小さい。

9. 4. 2 プルトニウムによる劣化

抽出工程での主要な α 線源はPuである。 α 線の水中飛程は数十 μm と短いことから、そのエネルギーは、全て水溶液や有機溶媒などの媒質に吸収されると考えることができる。単位重量あたりの α 線エネルギーが最大のPu同位体は、半減期が短いPu-238である。Pu-238は燃料燃焼度の2乗に比例して増加することから、使用済高燃焼度燃料やMOX燃料の再処理ではPuによる放射線化学的劣化の寄与は増加する。溶媒が α 線照射を受けるのは、主に①Puが溶媒に抽出された場合、②Pu水溶液中に溶媒が溶解した場合が考えられる。

(1) 溶媒へ抽出されたPuによる照射

Puを抽出したTBP-ドデカン溶媒中には同時に硝酸や水が存在するため、 α 線による放射線化学的劣化に加え、硝酸による加水分解反応(HNO_3 hydrolysis)及び金属イオンによる加水分解反応(metal-ion-induced hydrolysis)によるTBP劣化が同時に起きる。

Lloydら²⁾は、PuとTBP劣化物から成る錯体が有機相に抽出されたまま留まりやすいことから、Pu抽出溶媒中での劣化物生成速度を推定している。硝酸Pu水溶液と30 vol% TBP-ドデカンを接触させ、所定濃度の有機相を得たあと水相から分離し一定温度(25, 50, 80 $^{\circ}\text{C}$)に維持、逆抽出操作後に有機相中に残留するPu濃度を測定している。ただしPu同位体組成は明示されていない。

例えばPu比放射能 $8.92 \times 10^7 \text{ cpm mg}^{-1}$ 、Pu(IV)濃度 26.5 gPu L^{-1} 、硝酸 0.68 mol L^{-1} の有機相は、温度50 $^{\circ}\text{C}$ の場合、HDBP生成速度は $22 \text{ mgHDBP L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (原典記載のPu濃度より換算)であった。この速度に対する α 線照射の寄与分が $7.5 \text{ mgHDBP L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (35%)、 HNO_3 hydrolysisの寄与分が $3.5 \text{ mgHDBP L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (16%)、Pu ion-induced hydrolysisの寄与分が $11 \text{ mgHDBP L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (49%)と評価している。温度上昇により3つの要因によるDBP生成量は各々増加し、寄与割合も変化するが、プロトン触媒反応による寄与が最も大きくなることを報告している(図9.4-1)。

Pasquiouら³⁾は、有機溶媒中へPuが抽出された状態でのHDBP生成G値を得ている。有機相を30 vol% TBP-hyfrane(脂肪族炭化水素, C10~13)とし、Pu-239(Pu-238を0.2 wt%含む)を抽出した状態でHDBPを分析し生成G値を評価した。Pu濃度 $0.119, 0.106, 0.052, 0.02 \text{ mol L}^{-1}$ の4ケースに対し、G(HDBP)はそれぞれ0.65, 0.62, 0.6, 0.53が得られている。平均で0.59となり、これは先述のLadrielleら¹⁾の結果と合致する。

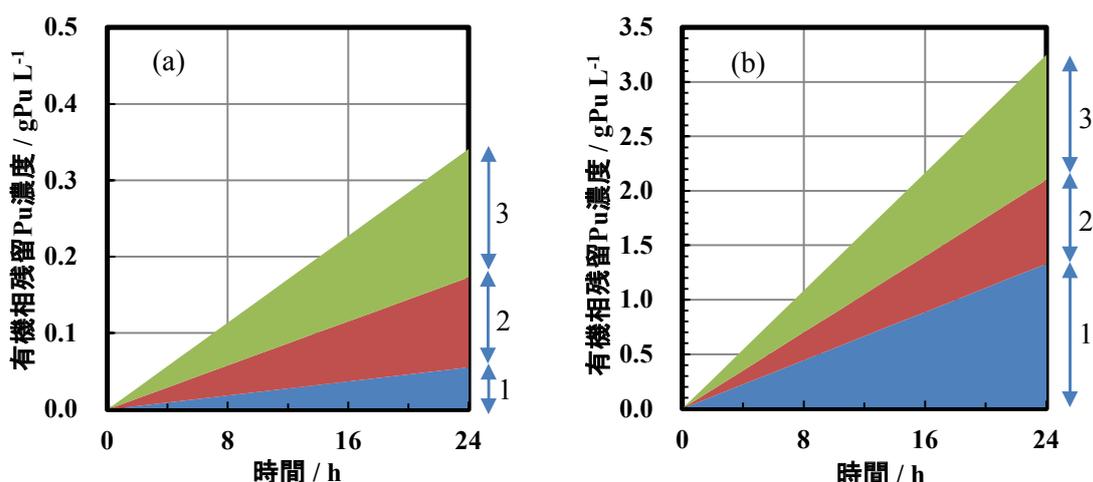


図9. 4-1 3つの劣化要因を考慮した TBP 劣化速度モデル²⁾ (Lloyd, M. H., et al., ORNL-TM-9565, 1985, 実験から得たモデル, (a) 50 °C, 1 : HNO₃ hydrolysis, 2.3 mgPu L⁻¹ h⁻¹, 2 : alpha radiolysis, 4.9 mgPu L⁻¹ h⁻¹, 3 : metal-ion-induced hydrolysis, 7.0 mgPu L⁻¹ h⁻¹, (b) 80 °C, 1 : 同, 55.4 mgPu L⁻¹ h⁻¹, 2 : 同, 32.1 mgPu L⁻¹ h⁻¹, 3 : 同, 47.9 mgPu L⁻¹ h⁻¹)

Kulikov ら⁴⁾ は、単相または2相系での Pu による α 線照射実験を行っている。溶液条件は γ 線照射実験 (前節) と同様である。α 照射には Pu-238 を使用し吸収線量を 0.06~0.5 Gy mL⁻¹ s⁻¹ とした。γ 線実験の結果と同様、両相の生成物濃度を G 値に換算して整理している。

二相照射で攪拌なしの場合、TBP の分解 G 値, G(-TBP) は 1.35 であった。各相の劣化物量の内訳から有機相では、G(HDBP) が 0.90, G(H₂MBP) が 0.15, また水相中は G(HDBP) が 0.08, G(H₂MBP) が 0.10, G(H₃PO₄) が 0.08 であった。前節で紹介した γ 線照射と比べて各生成 G 値は高めであるが、各値の定性的な大小の傾向は同様である。

2相照射、攪拌ありの場合、G(-TBP) は 1.60 と攪拌なしに比べて高めとなった。TBP の直接の劣化物の内訳 (G 値換算) は有機相中に G(HDBP) が 1.10, G(H₂MBP) が 0.09、水相中に G(HDBP) が 0.09, G(H₂MBP) が 0.25, G(H₃PO₄) が 0.06 であった。これも γ 照射と同様な傾向にある。この他、有機相にニトロ基をもつ化合物の G(NO₂) が 0.30, カルボニル基をもつ化合物の G(C=O) が 1.15 と報告されている。有機相のみで攪拌なしの場合は、G(-TBP) が 1.35 で、有機相中に G(HDBP) が 1.00, G(H₃PO₄) が 0.35 であった。

雰囲気を選択とニトロ化合物、カルボニル化合物の発生量の関係は γ 照射時と同様であった。

以上の他、気相を真空とした照射実験から、気体成分の発生に関して G(H₂) が 2.00, G(CH₄+C₂H₆) が G 値 0.10, G(O₂) が 0.39 と報告されている。

(2) プルトニウム水溶液中へ溶解した TBP の分解

硝酸 Pu 水溶液中に溶解している TBP の分解 (劣化) 反応としては、i) α 線吸収による直接的な放射線化学反応、ii) α 線により水や硝酸から生成するラジカルなどとの反応による間接的な放射線化学反応、iii) プロトン触媒による加水分解反応、iv) Pu イオン触媒による加水分解反応などが考えられる。これらの最も支配的なのは、ii) の間接的な放射線化学的反応であると考えられ

る。

Kuno ら⁵⁾ は、硝酸 Pu 水溶液中に TBP を溶解させ (40~150 mgTBP L⁻¹)、一定時間経過後に TBP を抽出分離しその減少量を測定することで TBP の劣化反応速度を評価し報告している。TBP 劣化が 1 次反応速度式に従うとして次式のように表し、測定値から TBP の半減期の推算式を得た。なお次式は、Pu 同位体組成 (重量割合 / wt%) が、Pu-238 : 239 : 240 : 241 : 242 = 1.4 : 55.9 : 24.1 : 13.0 : 5.6 である場合の推算式である。

$$c_{\text{TBP}} = c_{\text{TBP},0} \left(\frac{1}{2} \right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} \tag{9. 4-3}$$

c_{TBP} : TBP 濃度, $c_{\text{TBP},0}$: TBP 初期濃度, t : 時間, $t_{1/2}$: 半減期

$$t_{1/2} = (1.03 \cdot c_{\text{HNO}_3} + 2.0) \cdot \left[\left(1 + \frac{45.1}{E_{\alpha,\beta}} \right)^{0.5} - 1 \right] \tag{9. 4-4}$$

$E_{\alpha,\beta}$: 溶液 1 L 当たりの α 線及び β 線の吸収エネルギー / W L⁻¹,

c_{HNO_3} : 硝酸濃度 / mol L⁻¹, γ_{Pu} : Pu 濃度 / gPu L⁻¹

図 9. 4-2 に硝酸濃度と TBP 量の半減期の関係を示す。ここでの TBP の減少は放射線劣化および化学劣化の両方によるもので分別した解釈はなされていない。TBP の半減期は硝酸濃度に比例して長くなり、硝酸濃度が低いケース、また Pu 濃度が高いケースで半減期が短くなりすなわち TBP の減少が速くなる結果となった。表 9. 4-2 に、硝酸濃度 1 ~ 7 mol L⁻¹、Pu 濃度 10 ~ 235 gPu L⁻¹ の範囲での、TBP 劣化の G 値⁵⁾ を示す。これらは Kuno らが測定値及び硝酸に対する TBP 溶解度から推算評価したものである。硝酸濃度が高いケース、Pu 濃度が高いケースで劣化 G 値が小さくなる。その理由として、硝酸あるいは Pu が放射線化学的に生成した OH ラジカルと反応することによりラジカルと TBP との反応が抑制されるためであると考察している。

また水溶液中に共存する Pu の価数による効果についても知見を得ており、Pu(IV)に比べて Pu(III)イオンのほうが OH ラジカルに対して反応性が高く TBP 劣化反応を抑える効果が大いとしている。

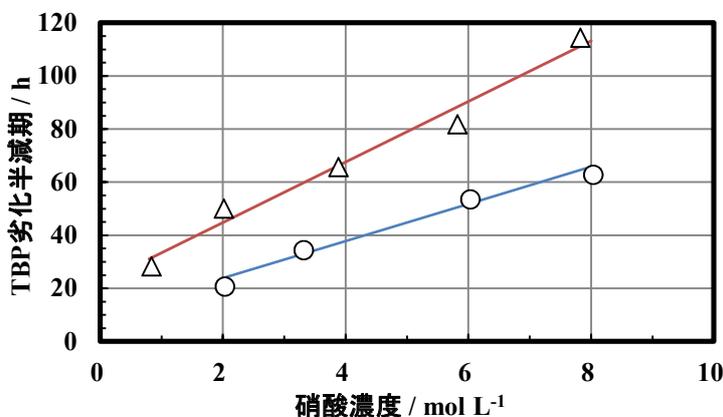


図 9. 4-2 硝酸水溶液中に溶解した TBP の減少⁵⁾ (Kuno, Y., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 29, 1992, 硝酸中 Pu 濃度, △ : 25 gPu L⁻¹, ○ : 75 gPu L⁻¹)

表 9. 4-2 硝酸水溶液中に溶解した TBP の劣化 G 値⁵⁾ (Kuno, Y., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 29, 1992)

硝酸濃度 / mol L ⁻¹	Pu濃度 / g L ⁻¹		
	10	30	235
1.0	0.33	0.13	—
3.0	0.10	0.036	—
5.0	0.044	0.013	0.002
7.0	0.023	0.007	1×10 ⁻⁴

注：ここでの G 値は水溶液への吸収エネルギー100eV に対する値。

Stollenwerk ら^{6,7)} は WAK 再処理施設でリサイクル使用された溶媒を分析し、劣化生成物であるラウリルブチリン酸 (laurylbutylphosphate), ラウリル酸 (lauric acid), ニトロアルカン (nitroalkane), 硝酸アルキル (alkyl nitrate) について知見を得ており、その発生量が吸収線量 (α 及び β γ) に比例することを報告している。30 vol%TBP - ドデカン / 硝酸系において、 α 吸収線量値 / Wh L⁻¹ から 4 種類の生成物の濃度 / mol L⁻¹ への換算定数として、各々 8×10^{-6} , 1.6×10^{-5} , 9.7×10^{-5} , 3.9×10^{-4} を得ている。

(9. 4 節の参考文献)

- 1) Ladielle, T., Wanet, P., Lemaire, D., et al., Alpha and Gamma Induced Radiolysis of Tributylphosphate, Radiochem. Radioanal. Letters, 59, 1983, pp. 355 - 364.
- 2) Lloyd, M. H., Fellows, R. L., Alpha Radiolysis and Other Factors Affecting Hydrolysis of Tributyl Phosphate, ORNL-TM-9565, 1985.
- 3) Pasquiou, J. Y., Livet, J., Germain, M., et al., Pu(IV)-Dibutylphosphate Complexes in the Purex Process, Proc. of Extraction '87 : The Recovery of High Value Metals, Dounreay (The Institute of Chemical Engineering Symposium Series No.103), 1987, pp. 207 - 216.
- 4) Kulikov, I. A., Kermanova, N. V., Sosnovskii, O. A., et al., Effect of α - and γ - radiations on the Decomposition of Tributylphosphate and the Distribution Coefficients of Pu⁴⁺ and Zr⁴⁺, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 23, 1981, pp. 664 - 669 (pp. 825 - 831 in Russian Original).
- 5) Kuno, Y., Hina, T., Degradation of Tributylphosphate in Plutonium Nitrate Solution, J. Nucl. Sci. Technol., 29, 1992, pp. 762 - 767.
- 6) Stollenwerk, A. H., Weishaupt, M., Stieglitz, L., et al., Is Solvent Radiolysis a Safety Problem for Purex Plant Performance ?, Safety of the Nuclear Fuel Cycle (The Seminar in Austria in 1987, Ebert, K., von Ammon, R., Ed.), VCH Verlagsgesellschaft, 1989, pp. 85 - 106.
- 7) Stieglitz, L., Becker, R., Chemical and Radiolytic Degradation in the Purex Process, Proc. of ANS Int. Topical Meet. on Fuel Reprocessing and Waste Management, Jackson, 1984, pp. 1-451 - 1-458.

9. 5 TBP 及び TBP 劣化生成物の水相への溶解と分配

9. 5. 1 水相への TBP の溶解度と分配比

TBP はある程度水溶液中へ溶解し、その結果水相中で放射線化学的あるいは化学的劣化を受ける。純水への TBP の溶解度の温度依存性^{1,2)}を図9. 5-1に示す。温度の上昇に伴って TBP の溶解度は減少する傾向がある。室温での値は $0.42 \pm 0.03 \text{ g L}^{-1}$ ($1.54 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) である¹⁾。

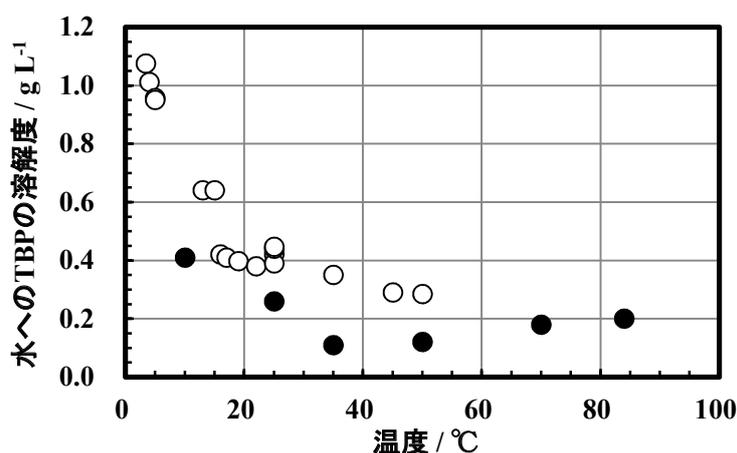


図9. 5-1 純水への TBP の溶解度¹⁾ (Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. I, 1984, Moore, J. D., et al., RHO-MA-116, 1980 に基づく, ○ : Burger¹⁾, ● : Moore²⁾, 温度 : 3.4 ~ 84 °C)

Burger ら³⁾, Alcock ら⁴⁾, Higgins ら⁵⁾ による硝酸水溶液への TBP の溶解度 (25 °C) の硝酸濃度依存性を図9. 5-2に示す。硝酸濃度 3 mol L^{-1} の場合、溶解度は約 0.3 g L^{-1} であり、7~9 mol L^{-1} 付近で最小となる。

有機相 TBP 濃度とした横軸としたプロット⁴⁾を図9. 5-3に示す。100 vol%の TBP が無臭ケロシン (odourless kerosene (OK), イギリスで主に用いられる希釈剤) により希釈され TBP 体積分率が減少するに従って、水相への TBP 溶解度が減少する。硝酸 7.0 mol L^{-1} のケースで、TBP の体積分率によらず硝酸水溶液への溶解度が最も小さくなる。

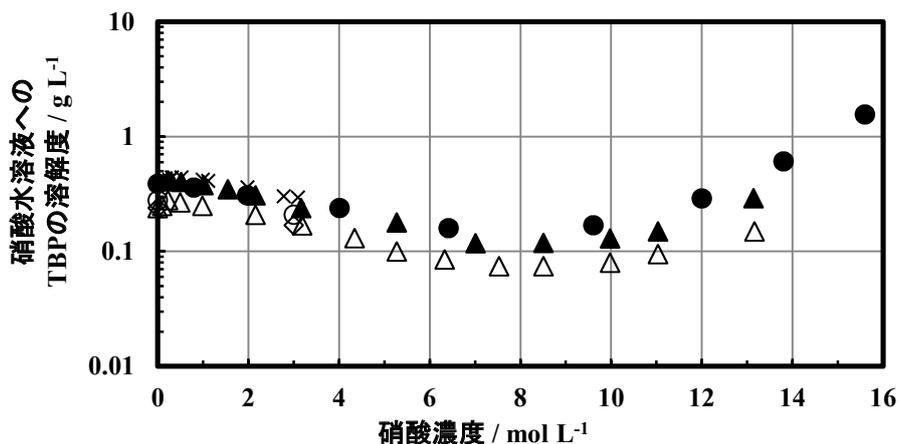


図9. 5-2 硝酸水溶液への TBP の溶解度³⁻⁵⁾ (Burger, L. L., et al., HW-20936, 1951, Alcock, K., et al., Trans. Faraday Soc., 52, 1956, Higgins, C. E., et al., J. Phys. Chem., 63, 1959 に基づく, ● : 100 vol%TBP³⁾, ▲ : 100 vol%TBP, 20~22 °C⁴⁾, × : 100 vol%TBP, 25 °C⁵⁾, ○ : 33.3 vol%-Amsco 125-90W, 25 °C³⁾, △ : 20.6 vol%TBP-kerosene, 20~22 °C⁴⁾, ◇ : 16.6 vol%TBP-Amsco 125-90W, 25 °C³⁾)

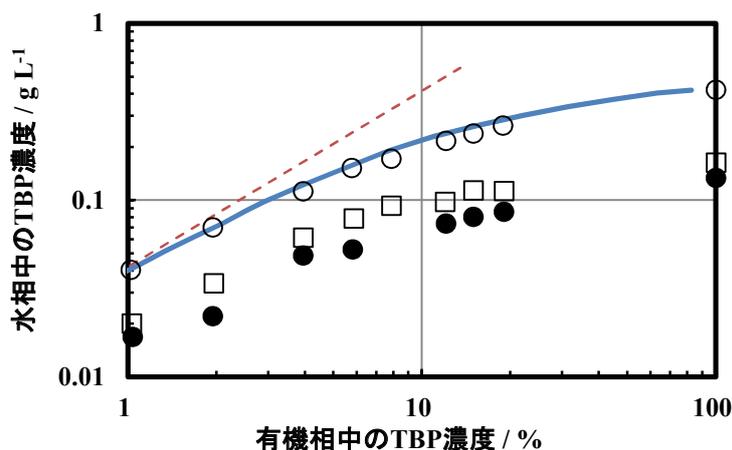


図9. 5-3 硝酸水溶液への TBP の溶解度⁴⁾ (Alcock, K., et al., Trans. Faraday Soc., 52, 1956, 硝酸濃度 実線 : 0 mol L⁻¹, ○ : 1 mol L⁻¹, ● : 7 mol L⁻¹, □ : 11 mol L⁻¹, 温度 20~22 °C, 破線は傾き 1 を示す)

Harmon ら⁶⁾ は、硝酸ウラニル水溶液への TBP の溶解度について報告している。ただし硝酸濃度の明示がない。ウラン濃縮脱硝工程を念頭に置いていることから硝酸濃度が低い条件と推察される。Harmon らの結果によれば、概して有機相中の TBP 濃度が高いほど水相への TBP の溶解度が高まる。また水溶液の U 濃度が高い条件で水溶液への TBP の溶解度が小さくなる傾向がみられた。すなわち水溶液中の電解質イオンは TBP の溶解度を減少させると考えられ、U 濃度 0~200 gU L⁻¹ の範囲では溶解度の減少傾向が顕著である。200 gU L⁻¹ 以上では U が溶解度に与える影響は比較的弱い。有機相 30 vol%TBP - n-paraffin (C13~14)、U なしの場合では、水相 TBP 濃度は 0.2

及び 0.3 g L^{-1} (Phosphate 法及び IR 法、グラフからの読取。以下同じ) であり、 100 gU L^{-1} の場合 0.1 及び 0.13 g L^{-1} 、 200 gU L^{-1} の場合 0.04 及び 0.06 g L^{-1} である。

温度 $25, 45, 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ の実験値の比較によれば、U 濃度 50 gU L^{-1} 以下では温度が高いほど溶解度が小さく、また温度差による溶解度の差は大きい。一方 200 gU L^{-1} 以上では、逆に $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ での溶解度が最も大きい。U 濃度が高く、かつ高温の条件で TBP 溶解度が大きくなる結果について Harmon らは、実験操作に数日要した間に TBP の加水分解が進み、結果的に水相への溶解度の測定値が高まったと考察している。U 濃度 250 gU L^{-1} 以上では温度、U 濃度による溶解度の差は比較的小さい。

Usachev ら⁷⁾ はより高濃度のウラン水溶液への TBP 溶解度を報告している。有機相の希釈剤の記述がないことから実験は $100 \text{ vol}\% \text{ TBP}$ とみられる。ウラン濃度 $200 \sim 400 \text{ gU L}^{-1}$ の範囲ではウラン濃度が上昇するにつれ溶解度が低下する傾向にあり、より高濃度の 600 gU L^{-1} では溶解度は上昇の傾向がみられる。また高温条件で溶解度は高まる (表 9. 5-1)。

表 9. 5-1 硝酸ウラニル水溶液への TBP の溶解度⁷⁾ (Usachev, V. N., et al., Radiochemistry, 46, 2004 に基づく, 有機相 TBP 濃度: $100 \text{ vol}\% \text{ TBP}$ (推定), 一部グラフから読取り)

水相 U 濃度 / gU L^{-1}	TBP の溶解度 / g L^{-1}			
	$25 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$75 \text{ }^{\circ}\text{C}$	$100 \text{ }^{\circ}\text{C}$
200	0.070	0.075	0.093	0.16
300	0.046	0.052	0.070	0.14
400	0.042	0.046	0.059	0.13
600	—	0.113	0.176	0.221

9. 5. 2 水相への TBP 劣化生成物の溶解度と分配比

この節では TBP の劣化物として考えられる HDBP, H_2MBP , 1-ブタノール及び硝酸ブチルについて述べる。

(1) TBP 劣化生成物, HDBP, H_2MBP 及び 1-ブタノールの溶解度

水への HDBP の溶解度は $0.0818 \text{ mol L}^{-1}$ ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) が報告されている⁸⁾。 H_2MBP は有機化合物であるが、水と完全に混合し単一相となる ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)。一方、炭化水素等希釈剤に対する溶解度は小さく、OK への溶解度は $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)⁸⁾ である。1-ブタノールの水への溶解度は、 $6.4 \text{ wt}\%$ ($20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) が報告されている⁹⁾。

Hardy ら⁸⁾ は硝酸水溶液への HDBP の溶解度 ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) を報告している (図 9. 5-4)。硝酸濃度 $1 \sim 8 \text{ mol L}^{-1}$ の範囲では HDBP の溶解度は $0.0346 \text{ mol L}^{-1}$ (7.27 g L^{-1}) でほぼ一定であり、硝酸濃度が 1 mol L^{-1} 以下、又は 8 mol L^{-1} 以上の条件で溶解度が大きくなる。

この挙動について Hardy らは以下のように考察している。HDBP は硝酸水溶液中では下記の 3 つの式で表される化学反応について平衡が成立していると仮定する。

① HDBP の酸解離



② HDBP の二量化



③ HDBP と硝酸の会合



純水に溶解している HDBP $0.0818 \text{ mol L}^{-1}$ の内訳は、HDBP 分子が $0.0227 \text{ mol L}^{-1}$ 、 H^+ イオンと DBP^- イオンが各々 $0.0457 \text{ mol L}^{-1}$ 、 H_2DBP_2 分子（二量体）が $0.0067 \text{ mol L}^{-1}$ である。これらのうち HDBP、 H_2DBP_2 は硝酸濃度に依存せず、ほぼ一定濃度となる。しかし硝酸濃度 $0 \sim 1 \text{ mol L}^{-1}$ では H^+ の増加に伴って DBP^- が減少するために水相への溶解度が下がる。 $1 \sim 8 \text{ mol L}^{-1}$ の範囲では、 DBP^- 濃度は十分小さく、硝酸濃度によるその変化も無視できるほど小さくなるため、ほとんど溶解度が変化しない。硝酸濃度が 8 mol L^{-1} を越えると $\text{HDBP} \cdot \text{HNO}_3$ 会合体の濃度が増加し始めるため溶解度が上昇する。

(2) リン酸ジブチルの分配比

① 有機相が希釈剤のみの場合

有機相が TBP 等の抽出剤を含まない、希釈剤のみの場合でのリン酸ジブチル (HDBP) の分配について述べる。水相を硝酸水溶液 (1 mol L^{-1})、有機相を OK 等の希釈剤としたときの HDBP の分配比 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)⁸⁾ を図 9.5-5(a) に示す。ここでの横軸は初期 (分配操作前濃度) の水相 HDBP 濃度である。ただし初期濃度が前記の溶解度を越える条件では、分配操作前は HDBP の一部が硝酸水溶液に溶解していなかったと考えられる。HDBP の分配比は、初期水相 HDBP 濃度に依存し、初期濃度が高いほど分配比が単調に大きくなる。

水相硝酸濃度 $0 \sim 15 \text{ mol L}^{-1}$ の場合の HDBP 分配比 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)⁸⁾ を図 9.5-5(b) に示す。初期水相 HDBP 濃度は $10^{-5} \sim 0.05 \text{ mol L}^{-1}$ である。

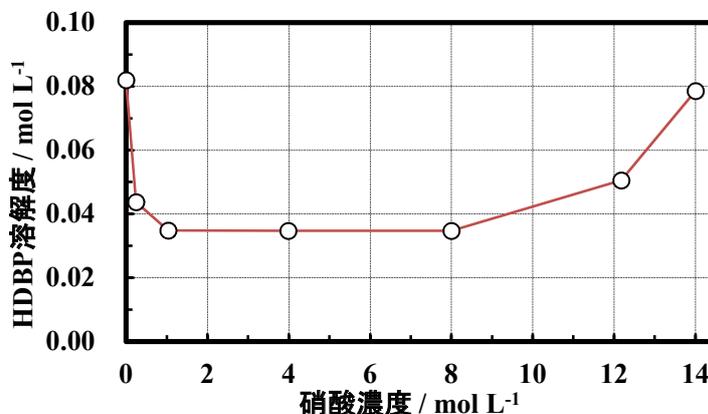


図 9.5-4 硝酸水溶液へのHDBPの溶解度⁸⁾ (Hardy, C. J., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 1959, 硝酸濃度: $0 \sim 14 \text{ mol L}^{-1}$, 温度: $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

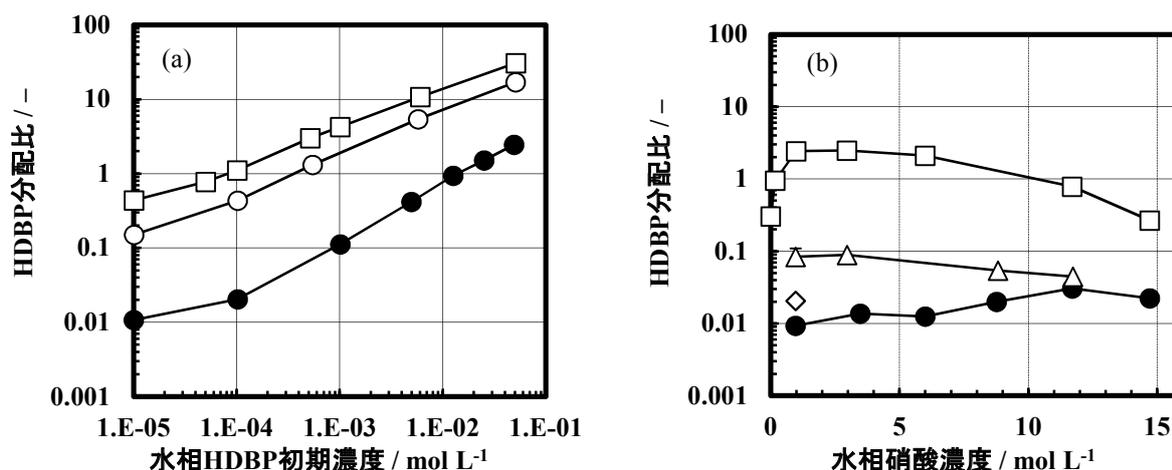


図9. 5-5 HDBPの分配比⁸⁾ (Hardy, C. J., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 1959, TBPなし, 25 °C, (a) 各種希釈剤 / 硝酸水溶液 (1 mol L⁻¹) 系, 有機相 ● : ケロシン, ○ : 四塩化炭素, □ : ベンゼン, (b) OK / 硝酸水溶液 (1 mol L⁻¹) 系, 水相 HDBP 初期濃度 ● : 10⁻⁵ mol L⁻¹, ◇ : 10⁻⁴ mol L⁻¹, △ : 10⁻³ mol L⁻¹, □ : 0.05 mol L⁻¹)

Hardy ら⁸⁾ は、OK / 硝酸水溶液間の HDBP 分配比を、次のようにまとめている。

$$D \cong 2k_2 \cdot (k_d / \varphi)^2 \cdot c_{aq} + k_d / \varphi \quad (9. 5-4)$$

初期水相 HDBP (相当) モル濃度 :	$c_A = c_{org} + c_{aq}$
測定される HDBP 分配比 :	$D = c_{org} / c_{aq}$
測定される有機相 HDBP モル濃度 :	$c_{org} = 2[H_2DBP_2]_{org} + [HDBP]_{org}$
測定される水相 HDBP モル濃度 :	$c_{aq} = 2[H_2DBP_2]_{aq} + [HDBP]_{aq} + [DBP^-]_{aq}$
HDBP の化学量論的解離定数 :	$k_a = ([H^+]_{aq} \cdot [DBP^-]_{aq}) / [HDBP]_{aq}$
HDBP の分配平衡定数 :	$k_d = [HDBP]_{org} / [HDBP]_{aq}$
H ₂ DBP ₂ の分配平衡定数 :	$k_D = [H_2DBP_2]_{org} / [H_2DBP_2]_{aq}$
HDBP の有機相の二量化反応の平衡定数 :	$k_2 = [H_2DBP_2]_{org} / [HDBP]_{org}^2$
HDBP の水相の二量化反応の平衡定数 :	$k'_2 = [H_2DBP_2]_{aq} / [HDBP]_{aq}^2$

この式は以下のように導出できる。ここで $[H_2DBP_2]_{aq} \cong 0$ と仮定する。

$$\begin{aligned} c_{aq} &\cong [HDBP]_{aq} + [DBP^-]_{aq} \\ &= [HDBP]_{aq}(1 + k_a/[H^+]_{aq}) && ([DBP^-]_{aq} = k_a \cdot [HDBP]_{aq}/[H^+]_{aq} \text{ を代入、整理}) \\ &= [HDBP]_{aq} \cdot \varphi && (1 + k_a/[H^+]_{aq} = \varphi) \end{aligned}$$

$$[HDBP]_{aq} \cong c_{aq} / \varphi$$

一方、定義より、次式となり、この式を整理して先の式 9. 5-4 が得られる。

$$\begin{aligned} D &= c_{org} / c_{aq} \\ &= (2[H_2DBP_2]_{org} + [HDBP]_{org}) / c_{aq} && ([HDBP]_{org} = k_d \cdot [HDBP]_{aq} \text{ を代入}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (2[\text{H}_2\text{DBP}_2]_{\text{org}} + k_d \cdot [\text{HDBP}]_{\text{aq}}) / c_{\text{aq}} && ([\text{H}_2\text{DBP}_2]_{\text{org}} = k_2 \cdot [\text{HDBP}]_{\text{org}}^2 \text{を代入}) \\
 &= (2k_2 \cdot [\text{HDBP}]_{\text{org}}^2 + k_d \cdot [\text{HDBP}]_{\text{aq}}) / c_{\text{aq}} && ([\text{HDBP}]_{\text{org}} = k_d \cdot [\text{HDBP}]_{\text{aq}} \text{を代入}) \\
 &= (2k_2 \cdot k_d^2 \cdot [\text{HDBP}]_{\text{aq}}^2 + k_d \cdot [\text{HDBP}]_{\text{aq}}) / c_{\text{aq}} && ([\text{HDBP}]_{\text{aq}} \cong c_{\text{aq}} / \varphi \text{を代入}) \\
 &= (2k_2 \cdot k_d^2 \cdot (c_{\text{aq}} / \varphi)^2 + k_d \cdot c_{\text{aq}} / \varphi) / c_{\text{aq}}
 \end{aligned}$$

OK と硝酸水溶液 (1 mol L⁻¹) の場合で、 k_a を $10^{-1.00 \pm 0.01}$ とすると、以下が得られる。

$$\begin{aligned}
 \log_{10} (k_d / \varphi) &= -2.00, & \log_{10} (2k_2 \cdot k_d / \varphi) &= 4.08, & \log_{10} k_2 &= 5.78 \pm 0.06, \\
 \log_{10} k_d &= -1.96 \pm 0.02, & \log k_D &= 0.75 \pm 0.2
 \end{aligned}$$

② 有機相に TBP が含まれる場合

有機相に TBP を含む場合の HDBP の分配について述べる。Hardy ら⁸⁾ による 20 vol%TBP - OK / 硝酸水溶液系の HDBP 分配比 (25 °C) を図 9. 5-6(a) に示す。初期 HDBP 濃度が分配比に与える影響は小さい。水相の硝酸濃度 0.01 mol L⁻¹ では分配比は約 1, 1 mol L⁻¹ では分配比は約 10 である。

有機相 TBP 濃度への依存性に関して、0.02~100 vol%TBP - OK / 硝酸水溶液 (1 mol L⁻¹) での HDBP 分配比 (25 °C) を図 9. 5-6(b) に示す。有機相の TBP 体積分率が小さい場合には初期 HDBP 濃度依存性が大きい。有機相に TBP が存在する場合には、分配比は次式のように表される。

$$\begin{aligned}
 D &= (k_d / \varphi) [1 + 2 k_2 (k_d / \varphi) c_A / (1 + D) + k_{\text{TBP}} [\text{TBP}]_{\text{org}}] && (9. 5-5) \\
 k_{\text{TBP}} &= [\text{HDBP} \cdot \text{TBP}]_{\text{org}} / ([\text{HDBP}]_{\text{org}} [\text{TBP}]_{\text{org}})
 \end{aligned}$$

k_{TBP} : HDBP と TBP の会合定数

$[\text{TBP}]_{\text{org}}$: フリーTBP の有機相モル濃度 / mol L⁻¹

有機相 TBP 体積分率が 1 vol%未満の場合、前記 k_2, k_d 値を用いてほぼ一定の $k_{\text{TBP}} = 645 \sim 710$ の値が得られる。一方 TBP 体積分率が 10 vol% 以上の場合では、同じ k_2, k_d の値を用いると k_{TBP} は 1,290 (10 vol%TBP) , 16,100 (20 vol%TBP) 等と非常に大きな値となる。

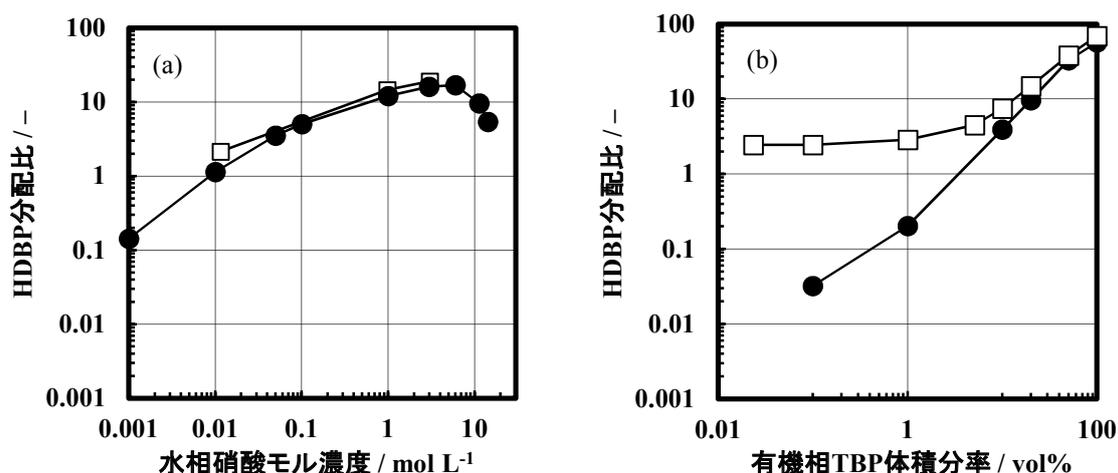


図9. 5-6 HDBPの分配比⁸⁾ (Hardy, C. J., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 1959, 温度: 25 °C, (a) 20 vol%TBP-OK / 硝酸水溶液系, 水相 HDBP 初期濃度 ●: 10⁻⁵ mol L⁻¹, □: 0.05 mol L⁻¹, (b) TBP-OK / 硝酸水溶液 (1 mol L⁻¹) 系, 水相 HDBP 初期濃度は(a)と同じ)

(3) リン酸モノブチルの分配比

リン酸モノブチル (H₂MBP) は水への溶解度から推測されるように、希釈剤と水溶液の間の分配比はきわめて小さく、また初期 H₂MBP 濃度による分配比の依存性も小さい。OK と 1 mol L⁻¹ 硝酸水溶液の間の分配比の値として、水相 H₂MBP 初期濃度が 1.5 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ の場合で 3.1 × 10⁻⁵、0.07 mol L⁻¹ の場合で 8.3 × 10⁻⁵ が得られている。

有機相中に TBP や HDBP が同伴して含まれる場合には H₂MBP の分配比は大きくなる。HDBP-OK / 硝酸水溶液 (1 mol L⁻¹) 系の分配比 (25 °C) を図9. 5-7(a)に示す。HDBP 濃度が 0.005 から 0.5 mol L⁻¹ へ増加するに伴って H₂MBP の分配比は 2~3 × 10⁻⁴ から 0.06~0.07 へ大きく上昇する。次に 0.1~100 vol%TBP/OK と 1 mol L⁻¹ 硝酸水溶液の間の H₂MBP 分配比 (25 °C) を図9. 5-7(b)に示す。有機相の TBP の増加に伴って H₂MBP 分配比は大きく上昇し、100 vol%TBP でほぼ 1 である。

図9. 5-8に 20 vol%TBP/OK と 0.1~14 mol L⁻¹ 硝酸水溶液の間の H₂MBP 分配比 (25 °C) を示す。H₂MBP の分配比については、HDBP の場合の式9. 5-4のような定式化はされていない。

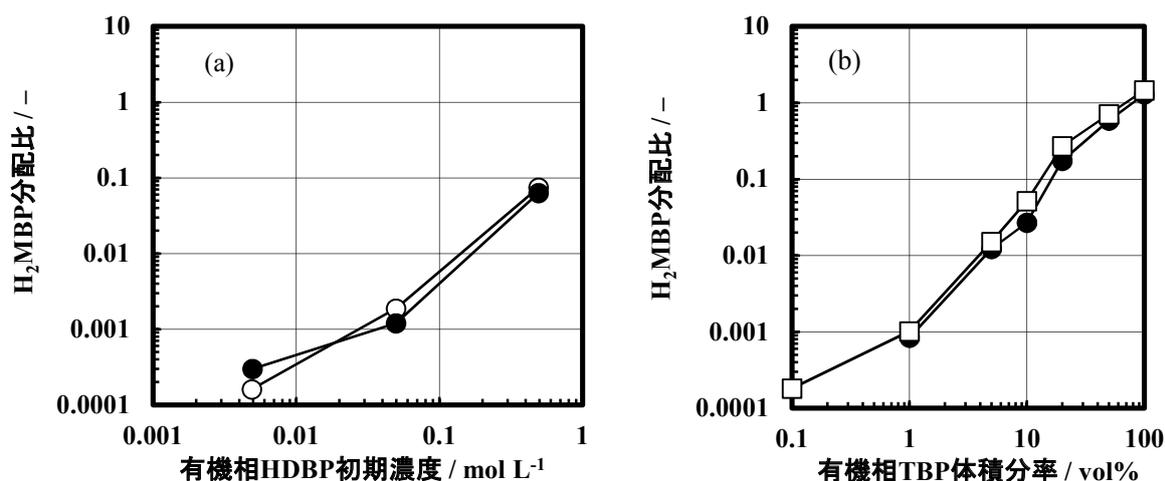


図9. 5-7 H_2MBP 分配比⁸⁾ (Hardy, C. J., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 1959, 温度: 25 °C, (a) HDBP - OK / 硝酸水溶液 (1 mol L⁻¹) 系, TBP なし, 初期水相 H_2MBP 濃度 ○: 10⁻⁴ mol L⁻¹, ●: 0.07 mol L⁻¹, (b) TBP - OK / 硝酸水溶液 (1 mol L⁻¹) 系, 初期水相 H_2MBP 濃度 ●: 1.5×10⁻⁵ mol L⁻¹ (5 vol%TBP の場合のみ 1.5×10⁻³ mol L⁻¹), □: 0.07 mol L⁻¹)

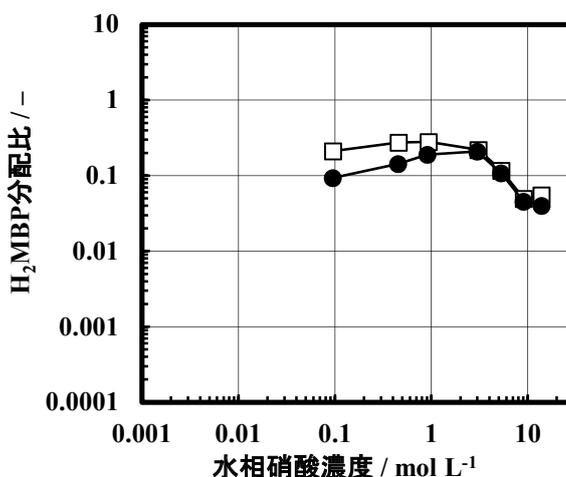


図9. 5-8 H_2MBP 分配比⁸⁾ (Hardy, C. J., et al., J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 1959, 20 vol%TBP - OK / 硝酸水溶液系, 25 °C, 初期水相 H_2MBP 濃度 ●: 1.4×10⁻⁵ mol L⁻¹, □: 0.07 mol L⁻¹)

(4) 1-ブタノール及び硝酸ブチルの分配比

1-ブタノールは先に述べた HDBP とは異なり、TBP と明確な組成の会合体を作るわけではない。しかしフリー-TBP 濃度と分配比の間には、一定の相関が認められる。朝倉ら¹¹⁾によるフリー-TBP の濃度と1-ブタノールの分配比の関係を図9. 5-9(a)に示す。データにばらつきはあるが、フリー-TBP 濃度の増加に伴って分配比も上昇する。フリー-TBP 濃度の計算においては1:1の硝酸-TBP 錯体以外も考慮した。

1-ブタノールの初期濃度と分配比の関係を図9. 5-9(b)に示す。有機相中の硝酸ウランの存在にかかわらず、1-ブタノール初期濃度の増加に伴って分配比も僅かに増加する。

硝酸ブチルは、有機相が 30 vol%TBP - ドデカンの場合、水相にはほとんど分配されない。有機相の硝酸ブチル初期濃度 $7.6 \times 10^{-4} \sim 0.91 \text{ mol L}^{-1}$ とし、水相として、純水、硝酸水溶液 ($0 \sim 4.5 \text{ mol L}^{-1}$)、硝酸 - 硝酸ウラニル水溶液 (硝酸 0.5 mol L^{-1} , U 39 \sim 92 gU L^{-1}) のいずれを用いた実験でも、水相の硝酸ブチル濃度は検出されなかった ($1.6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 未満)。

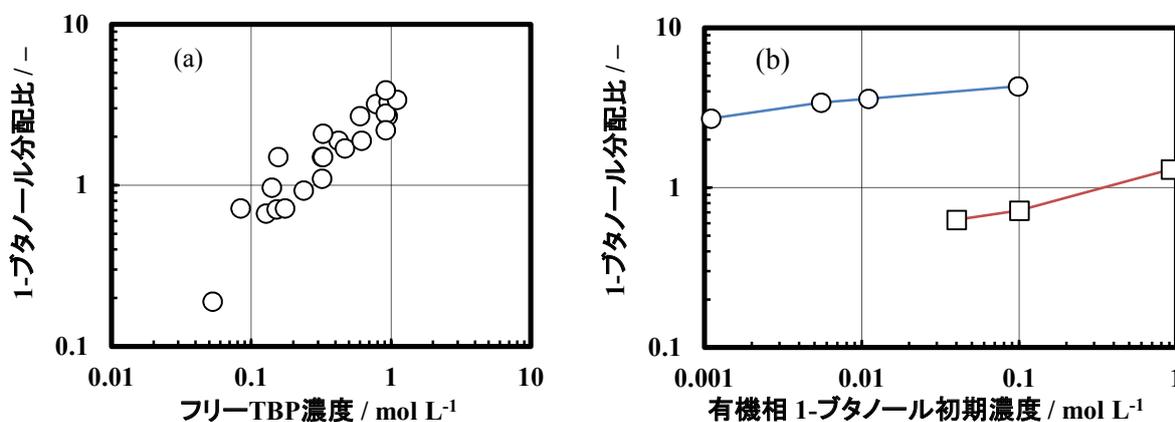


図9. 5-9 ブタノールの分配比¹¹⁾ (朝倉 他, JAERI-Tech 95-027, 1995, (a) TBP-ドデカン / 硝酸水溶液系, 1-ブタノール初期濃度: 0.1 mol L^{-1} , 水相の硝酸初期濃度 $0 \sim 4.6 \text{ mol L}^{-1}$, 分配平衡時の有機相 U 濃度 $0 \sim 120 \text{ gU L}^{-1}$, (b) ○: 30 vol%TBP - ドデカン / 純水系, □: 30 vol%TBP - ドデカン / 硝酸 - 硝酸ウラニル水溶液系, 平衡時の水相硝酸濃度 3.0 mol L^{-1} , 平衡時の有機相ウラン濃度 85 gU L^{-1})

(9. 5節の参考文献)

- 1) Burger, L. L., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), 1984, Chapter 3 Physical Properties, pp. 25 - 67.
- 2) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 6 Solvent Extraction Technology, pp. 6-1 - 6-208.
- 3) Burger, L. L., Forsman, R. C., The Solubility of Tributyl Phosphate in Aqueous Solutions, HW-20936, 1951.
- 4) Alcock, K., Grimley, S. S., Healy, T. V., et al., The Extraction of Nitrates by Tri-n-butyl Phosphate (TBP), Part 1. The System TBP+Diluent+H₂O+HNO₃, Trans. of the Faraday Society, 52, 1956, pp. 39 - 47.
- 5) Higgins, C. E., Baldwin, W. H., Soldano, B. A., Effects of Electrolytes and Temperature on the Solubility of Tributyl Phosphate in Water, J. Phys. Chem., 63, 1959, pp. 113 - 118.
- 6) Harmon, H. D., Hyder, M. L., Tiffany, B., et al., Behavior of Tributyl Phosphate in A-line Processes, DP-1418, 1976.
- 7) Usachev, V. N., Markov, G. S., Solubility of Tributyl Phosphate and its Degradation Products in Concentrated Uranyl Nitrate Solutions and of Uranyl Nitrate in Tributyl Phosphate at Elevated Temperatures, Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 46, 2004, pp. 471 - 474 (pp. 436

- 439 in Russian Original).

- 8) Hardy, C. J., Scargill, D., Studies on Mono- and Di-n-butylphosphoric Acids - II The Solubility and Distribution of Mono- and Di-n-butylphosphoric Acids in Aqueous-Organic Solvent Systems, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 1959, pp. 128 - 143.
- 9) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版, 基礎編 II, 丸善, 1993, 8 相平衡, pp. II-103 - II-194.
- 10) Dyrssen, D., Separation of Strontium-90 and Yttrium-90 and the Preparation of Carrier-free Yttrium-90, *Acta Chemica Scandinavica*, 11, 1957, pp. 1277 - 1278.
- 11) 朝倉俊英, 根本英幸, 内山軍蔵, 藤根幸雄, 前田充, 再処理溶液系における 1-ブタノールの分配挙動, *JAERI-Tech 95-027*, 1995.

10 自己反応性物質等

本章では、自己反応性物質すなわち加熱や力学的衝撃などにより自発的に発熱を伴う分解反応を起こす物質について述べる他、TBP（及びその劣化生成物）やドデカン等の有機溶媒と硝酸との熱分解反応について紹介する。

自己反応性物質は、一般に分子内にある特定の原子団を持つ^{1,2)}。代表的な自己反応性物質とそれらを特徴付ける原子団、および爆発現象が起きる場合のおおまかな危険度を表10-1に示す。

表10-1(1) 代表的な自己反応性物質¹⁾ (化学同人編集部 編, 四訂 実験を安全に行うために, 1989)

結合	名称	危険度
N-O		
C-O-NO ₂	硝酸エステル	A
C-NO ₂	ニトロ化合物	A'
C-N-NO ₂	ニトラミン	A'
C-NH ₂ -HNO ₃	アミン硝酸塩	B'
C-NO	ニトロソ化合物	C'
-O-N=C	雷酸塩	B
N-N		
[Ar-N≡N] ⁺ X ⁻	ジアゾニウム塩	C
N≡N=C …… C=O	ジアゾオキシド	C
N≡N=C …… C=NH	ジアゾイミン	C'
$\begin{array}{c} \text{N} \quad \text{N} \\ \quad \\ \text{Ar}-\text{N}-\text{O}-\text{N}-\text{Ar} \end{array}$	ジアゾ無水物	C
Ar-N=N-C≡N	ジアゾシアニド	C
(ArN ₂) ₂ S	ジアゾチオエーテル	C
HN ₃	アジ化水素	B
MN ₃	金属アジ化物	B
XN ₃	ハロゲンアジド	B
-CN ₃	有機アジド	B
C-CO-N ₃	有機酸アジド	C'
N-X		
NX ₃	ハロゲン化窒素	C
N _m S _m	硫化窒素	C
M ₃ N	金属ニトリド	C
M ₂ NH	金属イミド	C
MNH ₂	金属アミド	C
O-O		
R-OO-H	ヒドロペルオキシド	B
R-OO-R	ジアルキルペルオキシド	C
RCO-OO-H	ペルオキシ酸	C
RCO-OO-R	ペルオキシエステル	C
RCO-OO-COR	ジアシルペルオキシド	C
$\begin{array}{c} \text{O}-\text{O} \\ \diagdown \quad / \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$	オゾンド	B

A : 感度大・威力大, A' : 感度中・威力大, B : 感度大・威力中,
 B' : 感度中・威力中, C : 感度大・威力小, C' : 感度中・威力小

表 10-1 (2) 代表的な自己反応性物質¹⁾

結合	名称	危険度
O-X		
X _n O _m	ハロゲン酸化物	C
N-HClO ₄	アミン過塩素酸塩	B
C-OCIO ₃	過塩素酸エステル	B
C-ClO ₃	ペリクロリル化物	B
N-HClO	アミン塩素酸	B'
C-OCIO ₂	塩素酸エステル	B'
MClO ₂	亜塩素酸塩	C'

10.1 有機溶媒, 劣化生成物と硝酸の発熱反応

再処理工場において用いられる有機溶媒 (TBP 及び希釈剤) から発生する自己反応性物質、その他の劣化生成物及び TBP の分解反応について紹介する。自己反応性物質、有機溶媒と硝酸との化学反応に起因する物質の研究は、過去のいくつかの爆発事故が契機となって進められてきた。

1953 年 1 月にアメリカの Savannah River 再処理工場で発生したウラン溶液蒸発缶の爆発事故³⁾では、硝酸 - 硝酸ウラニル水溶液を加熱濃縮・脱硝する際に、異音とともにオレンジ色のヒュームが蒸発缶上部から多量に発生、爆発し、蒸発缶が大破した。また運転員 2 名が負傷した。爆発後にブタン酸 (butyric acid) の臭いがしたことから TBP が蒸発缶内に存在していたことが推定された。Colven³⁾らの報告では、事故時には蒸発缶内には硝酸ウラン水溶液 230 gal. (870 L) と共に相当量の有機溶媒 (30 vol%TBP - Amsco, TBP 約 80 lbs (36 kg)) が混入していた。加熱濃縮工程における事故防止対策として、① 缶内の溶液温度を一定温度以下に維持、② 加熱速度の抑制、③ 圧力解放機構の設置、④ 溶液取扱量の制限を推奨している。

Savannah River 工場では 1975 年 2 月にも有機溶媒と硝酸の発熱反応が原因とみられる事故が発生した^{4,5)}。再処理で分離されたウラン溶液を加熱脱硝して酸化物へ転換する工程において爆発が発生、建物が損傷し 2 名が負傷した。脱硝器は直径約 6 ft. (1.8 m) の浅底の円筒型で底部をバーナーで加熱する構造である。脱硝器には UO₂(NO₃)₂・6 H₂O 約 1175 kg 及び UO₂(NO₃)₂・2 TBP 約 190 kg が存在していたと推定された。

1993 年 4 月のロシア Tomsk-7 再処理工場における爆発事故は、再処理工場の第 1 サイクルの抽出分離工程へ供給するウラン等溶液の酸濃度を調整するための地下貯槽で発生した。負傷者はなかったが、建物が破壊され、破壊部分および排気筒から放射性物質が放出された。貯槽の爆発前には建物の排気筒から茶褐色のガスの放出が観察されている。貯槽の破裂と同時にセル内の圧力が上昇しセルを閉止する上蓋が吹き飛んだ。さらに上部建屋内で爆発が発生した⁶⁾。

Tomsk 事故に関する国の報告書⁷⁾によれば、貯槽は円筒型 (34.15 m³, 直径 2.8 m, 高さ 6.3 m) で、当時貯槽内にはウラン 8773 kgU, プルトニウム 310 gPu, 全放射能 559 Ci (2.07×10¹³ Bq) を含む溶液、及び有機物が 150~500 L 存在したと推定されている。事故の原因は操作手順の多重違反であり、① 貯槽内に TBP 及びその劣化物が多量に存在した状態であったこと、② 希釈剤には反応性の高い芳香族炭化水素が含まれていた可能性があること、③ 加熱されたままのウラン溶液を当該貯槽へ 2 度移送し、攪拌を実施しなかった可能性が高い、④ その後、濃硝酸を攪拌なしで注入したこと、⑤ 貯槽内の換気が不十分であり内部が加圧されやすい構造のため、加圧によって溶液の沸点が上昇し、溶液状態で温度上昇したこと等が挙げられている。最初の液移送から爆発

までの時間は 10.5 時間であった。

Savannah River での 1953 年の事故では、レッドオイル (Red Oil) と呼ばれる黄橙～赤色を呈する比重 1.1～1.6 の物質⁸⁾ が爆発の原因とされている。レッドオイルは、ウランなどの重金属、TBP 及び TBP 劣化生成物、硝酸、希釈剤と硝酸の反応生成物などを含むことが知られている⁸⁾。

宮田ら⁹⁾は、レッドオイルの合成と化学形の同定を行っている。100 vol%TBP, 100vol%ドデカン, 30 vol%TBP -ドデカン混合液へ硝酸を抽出し水相と分離してから加熱を行った。茶褐色の NO₂ ガスの発生がみられ約 130 °C まで昇温したあと、130～192 °C の範囲で 2～4 時間保持すると溶液が赤色に変色することを確認した (硝化溶媒とも呼んでいる)。分析によりレッドオイルは 150 種類以上の多様な物質の混合物であり、TBP とドデカンの各々のモノ及びジニトロ化物, ドデカノン, 硝酸 *n*-ブチル, DBP, MBP 等が含まれていることが示された。西尾ら⁶⁾はこの赤色物質は熱的には比較的安定であって爆発に至るような急激な熱分解反応の原因にはならないと考察している。

TBP が放射線、酸あるいはアルカリの加水分解により劣化すると、硝酸 *n*-ブチル、1-ブタノールなどが生成することが知られている。これらの物質は、比較的低い温度で硝酸と発熱反応を起こすため、それ自体で圧力上昇の原因になりうる。これらの物質の生成を避けることは本質的に不可能であるため可能な対策としては、蓄積量のある限度未満に保つことになる。加熱工程において加熱蒸気に対し 135 °C の熱的制限値以下で運転すれば自己反応性物質が存在していたとしても、分解速度は小さく加熱工程内に多量に蓄積しないことが実験的に確認されている¹⁰⁾。

定量的な評価としては小池ら¹¹⁾が蒸発缶の自己加速反応温度の計算評価を報告している。その温度は 135 °C の熱的制限値よりも充分高いことが示されている。

安全対策は、加熱装置の起動、停止、製品の抜出、洗浄等は様々な状態を想定して検討を充分行うべきであろう。爆発防止のためには閉塞の防止が重要であり、機器内の充分な換排気、劣化生成物の洗浄、機器の局所高温の防止が考えられる¹²⁾。

10. 1. 1 硝酸 *n*-ブチルに関する発熱反応

Tomsk の事故は、不明点が多いものの溶媒劣化生成物と芳香族化合物の存在が一因と推定されている。西尾ら⁶⁾は、硝酸, TBP, ドデカン, 芳香族 (トリメチルベンゼン, TMB) および環式炭化水素 (トリメチルシクロヘキサン, TMCH)、硝酸ウラニルを様々な混合条件で加熱する試験を行い、溶液の性状観察と発生物質の分析を行っている。確認された発生物質のうち、自己反応性物質に分類できるものを表 10. 1-1 に示す。西尾らは爆発の原因物質として、熱的に不安定な硝酸 *n*-ブチル及び 1-ブタノール (次節で紹介) について着目している。TMB, TMCH に関しては硝酸との発熱反応の開始温度が高く貯槽が開放系でかつ水相が存在する限りある限り急激な熱分解の恐れは無いとしている。

この節では特に、硝酸エステル的一种である硝酸 *n*-ブチル (C₄H₉NO₃, BuNO₃) の発熱反応について紹介する。硝酸 *n*-ブチルの自発分解とは、分子が持つ -NO₃ 部による C₄H₉- 部の酸化反応である。ただし C₄H₉- 部を完全に酸化して CO₂ と H₂O とするには NO₃ が不足しているため、酸化反応は完全には進行せず、CO, C_mH_n 等の様々な中間生成物が生成すると考えられる。

(硝酸 *n*-ブチルの自発分解)



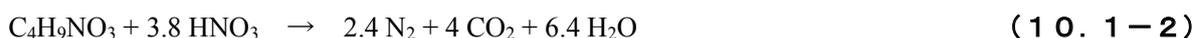
表 10.1-1 硝酸と有機溶媒の反応によって生成する自己反応性物質⁶⁾(西尾 他, JAERI-Tech 95-029, 1995 に基づく)

総称	物質
硝酸エステル	硝酸 <i>n</i> -ブチル 硝酸ドデシル
ニトロ化合物	ニトロドデカン (1-ニトロ~6-ニトロ) ジニトロドデカン ニトロ化 TBP
亜硝酸エステル	亜硝酸 <i>n</i> -ブチル 亜硝酸 <i>n</i> -プロピル 亜硝酸ドデシル

西尾ら⁶⁾の高純度の硝酸 *n*-ブチルの示差走査熱量測定 (DSC : Differential Scanning Calorimetry) の結果によれば、ほぼ単一の発熱ピークが観測される (図 10.1-1)。加えて、わずかではあるが 270~280 °C にもショルダーを認めることができる。発熱ピークの解析から、自発分解反応の開始温度 (発熱ピークの立ち上がり温度) が 203 °C、全反応熱 (全発熱ピークの積分値) として 720 J mol⁻¹, 4,000 kJ kg⁻¹ が得られる。

硝酸 *n*-ブチルは、硝酸と反応させることにより、酸化反応をほぼ完全に進行させることができると考えられる。化学量論反応式は次式となる。

(硝酸による硝酸 *n*-ブチルの完全酸化)



西尾ら^{6, 10)}による硝酸 *n*-ブチルと硝酸水溶液 (13 mol L⁻¹) の混合溶液の示差熱分析 (DTA : Differential Thermal Analysis) の結果を図 10.1-2 に示す。DTA 曲線は、硝酸 *n*-ブチルのみの場合 (図 10.1-1) ほど単純ではなく、少なくとも 3 つの主要なピークがある。最も低温のピークはモル比によって位置が変化し、モル比 1.65 では 163 °C であったものが、モル比 3 以上では 122~135 °C のより低い温度に移っている。これに対し、他のピークは 220 °C 付近及び 270 °C 付近からあまり変化しない。反応の開始温度は、モル比によってあまり変化しておらず、87~98 °C の範囲にある。この温度は、硝酸 *n*-ブチル単独の場合の 202 °C と比べてかなり低い。

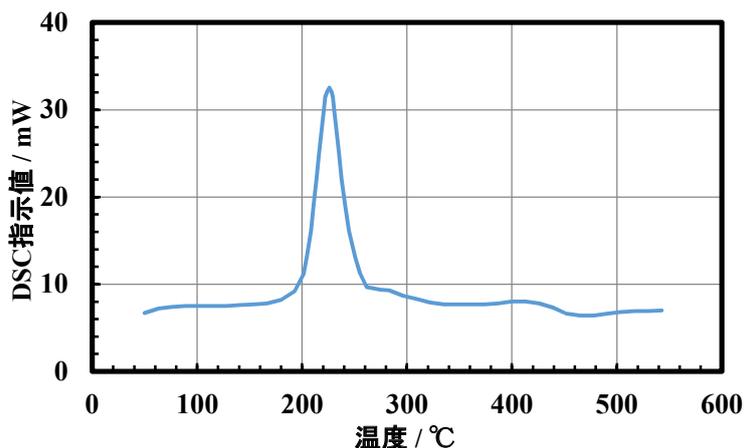


図10. 1-1 高純度の硝酸 *n*-ブチルの DSC 曲線⁶⁾ (西尾 他, JAERI-Tech 95-029, 1995, 硝酸 *n*-ブチル : 1.7 mg, 硝酸なし, 昇温速度 : 10 °C min⁻¹)

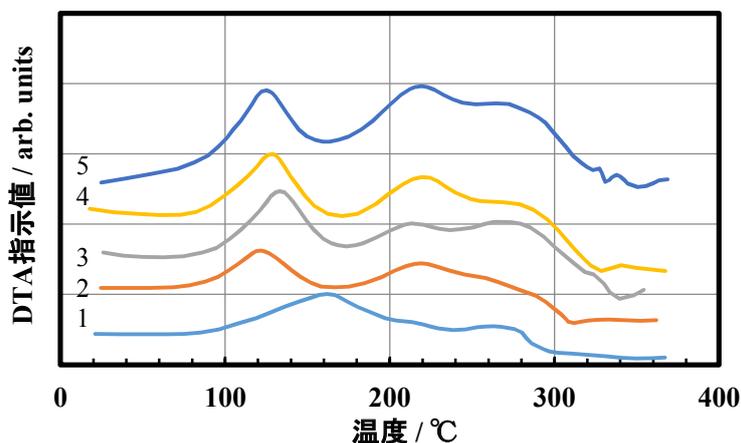


図10. 1-2 硝酸 *n*-ブチル - 硝酸水溶液混合物の DTA 曲線^{6, 10)} (西尾 他, JAERI-Tech 95-029, 1995, 同, JAERI-Tech 96-056, 1996 に基づく, 硝酸 *n*-ブチル : 0.94~1.17 mg, 硝酸水溶液 : 13 mol L⁻¹, 1.0~3.0 μL, 昇温条件 : 10 °C min⁻¹, 硝酸/硝酸 *n*-ブチルのモル比 1 : 1.65, 2 : 3.06, 3 : 3.31, 4 : 3.83, 5 : 4.51)

西尾ら¹⁰⁾は DTA 曲線における最初の発熱ピークの解析から、硝酸 *n*-ブチル - 硝酸水溶液系の反応次数が 1 次であるとして反応速度定数を求めている (表10. 1-2)。ただしこの発熱反応に関して化学反応式等は明らかになっていない。大まかにはモル比が 1.65 から 3 以上に増加することにより反応速度定数も増加する傾向にあるが単調増加とは言えない。

表 10. 1-2 硝酸 *n*-ブチル - 硝酸水溶液混合物の 1 次反応速度定数と活性化エネルギー ¹⁰⁾
 (西尾 他, JAERI-Tech 96-056, 1996, 昇温速度 0.17 °C s⁻¹)

硝酸 <i>n</i> -ブチルと 硝酸のモル比 / -	温度 / °C	反応速度定数 / s ⁻¹	(min ⁻¹)	活性化 エネルギー / kJ mol ⁻¹
1.65	138	0.271342 × 10 ⁻²	(0.163)	66.2
	143	0.342515 × 10 ⁻²	(0.206)	
	148	0.429971 × 10 ⁻²	(0.258)	
	153	0.536884 × 10 ⁻²	(0.322)	
3.06	87	0.532062 × 10 ⁻³	(0.0319)	117
	92	0.908937 × 10 ⁻³	(0.0545)	
	97	0.153046 × 10 ⁻²	(0.0918)	
	112	0.673620 × 10 ⁻²	(0.404)	
3.31	110	0.193016 × 10 ⁻²	(0.0964)	80.0
	115	0.266817 × 10 ⁻²	(0.143)	
	120	0.365811 × 10 ⁻²	(0.211)	
	125	0.497573 × 10 ⁻²	(0.307)	
4.51	100	0.160686 × 10 ⁻²	(0.116)	92.9
	105	0.238826 × 10 ⁻²	(0.160)	
	110	0.351312 × 10 ⁻²	(0.219)	
	115	0.511663 × 10 ⁻²	(0.299)	

硝酸 *n*-ブチル - 硝酸水溶液混合物の DTA 測定で得られた全反応熱(硝酸 *n*-ブチル重量あたり)
⁶⁾ を **図 10. 1-3** に示す。反応式 (10. 1-2) の左辺の量論比に相当する硝酸 *n*-ブチルと
 硝酸のモル比 3.8 付近で反応熱はおおむね最大となり、約 15,000 kJ kg⁻¹ となる。硝酸 *n*-ブチル以
 外の物質として、TBP またはドデカンのニトロ化合物に関しては 135~190 °C の範囲において比
 較的安定とされている一方、亜硝酸エステルはかなり不安定な物質であるとされている。

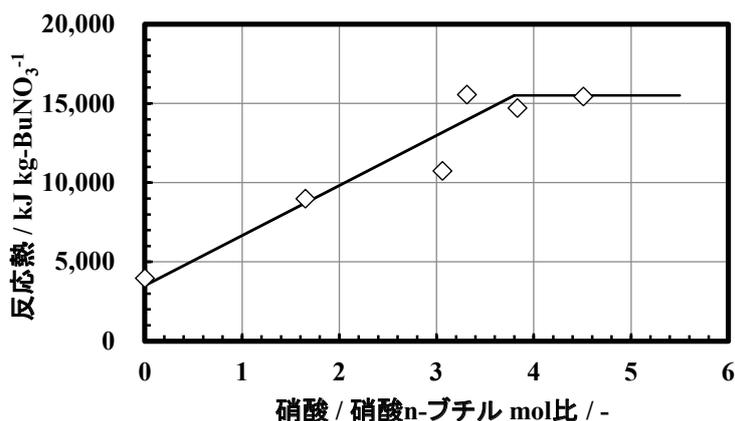


図 10. 1-3 硝酸 *n*-ブチル - 硝酸水溶液混合物の全反応熱 ⁶⁾ (西尾 他, JAERI-Tech 95-029, 1995, DTA 測定, 反応熱は硝酸 *n*-ブチル重量当たり, 硝酸 *n*-ブチル : 0.94~1.17 mg, 硝酸水溶液 : 13 mol L⁻¹, 1~3 μL)

宮田ら¹³⁾は100 vol%TBP - 硝酸系の熱分解試験の結果、プロピオン酸の発生がみられたことから、硝酸 *n*-ブチルと硝酸の反応式として次式が妥当としている。また、SC-DSC 測定では190 °C 及び210 °Cに2つの発熱ピーク（ほとんど重なっている）を観察しており、前者は硝酸と硝酸 *n*-ブチルの反応、後者は硝酸ブチル自身の熱分解によるものと推定している。



10.1.2 1-ブタノールに関する発熱反応

自己反応性物質ではないが、その他の溶媒劣化生成物の中で硝酸との発熱反応が知られている代表的なものとして、1-ブタノールについて述べる。1-ブタノールはTBPの放射線劣化によって生成する。またTBPのアルカリ加水分解反応によっても生成する。

1-ブタノールの硝酸との反応として、硝酸エステルの生成が考えられる。その生成物は、前節で触れた硝酸 *n*-ブチルである。

(硝酸エステルの生成)



また、硝酸による1-ブタノールの完全な酸化反応は次式となる。

(1-ブタノールの硝酸による完全酸化)



西尾ら⁶⁾による1-ブタノールと13 mol L⁻¹硝酸水溶液混合物（硝酸と1-ブタノールのモル比が0.6～6.0）のDTA曲線を図10.1-4に示す。1-ブタノール - 硝酸混合溶液の発熱ピークは、およそ5つあり、ピーク温度は、① 50～60 °C程度（ショルダーのみ）、② 70～98 °C、③ 140 °C付近、④ 208～218 °C、⑤ 266～274 °Cの範囲にある。表10.1-3にまとめて示す。併せて硝酸 *n*-ブチルについてもピークの有無を併記する。

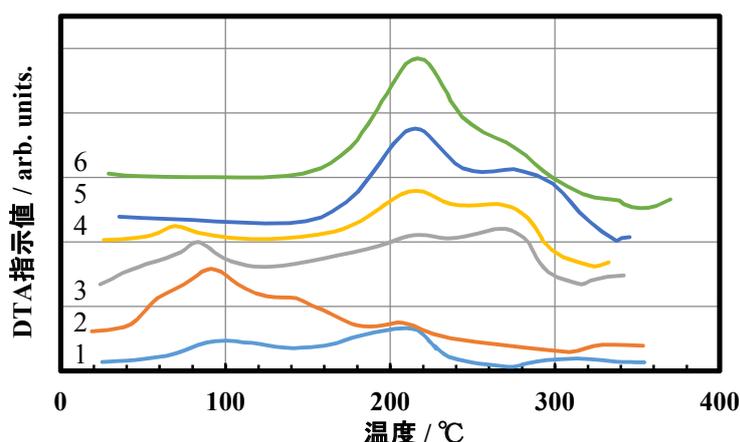


図 10. 1-4 1-ブタノール - 硝酸水溶液混合物の DTA 曲線⁶⁾ (西尾 他, JAERI-Tech 95-029, 1995 に基づく, 1-ブタノール : 0.79~1.79 mg, 硝酸水溶液 : 13 mol L⁻¹, 1.0-5.0 μL, 昇温条件 : 10 °C min⁻¹, 硝酸/1-ブタノールのモル比 : 1 : 0.58, 2 : 1.17, 3 : 2.32, 4 : 3.36, 5 : 4.81, 6 : 6.09)

表 10. 1-3 1-ブタノール - 硝酸水溶液混合物の DTA 曲線⁶⁾ における発熱ピーク温度 (西尾 他, JAERI-Tech 95-029, 1995 に基づく, 実験条件は図 10. 1-4 に同じ)

モル比	発熱ピーク温度				
	①	②	③	④	⑤
0.58	—	98 °C	—	211 °C	—
1.17	50~60 °C	91 °C	141 °C	208 °C	—
2.32	50~60 °C	83 °C	—	218 °C	266 °C
3.36	—	70 °C	—	214 °C	263 °C
4.81	—	—	—	215 °C	274 °C
6.09	—	—	—	213 °C	~270 °C
硝酸 <i>n</i> -ブチル	×	×	×	○	○

ピーク② (温度 70~98 °C) は、モル比の増加 (0.58→3.36) に伴って、ピーク温度は単調に低下 (98→70 °C) している。また、モル比 1.17 以上の場合ではモル比の増加にともなってピークは相対的に小さくなり、モル比 4.81 以上では全く検出されなくなる。このピーク②は、エステル化反応 (式 10. 1-4) に相当すると考えられている^{6,10)}。また 141 °C のピーク③は、モル比 1.17 の場合でのみ観測される。

ピーク④ (208~218 °C) については、ピーク温度はほとんど変化しないが、モル比の増加にともなって、概ねピークが相対的に大きくなる。263~274 °C のピーク⑤は、モル比 2.31 以上の場合で観測されている。ピーク温度は余り変化しないが、モル比の増加と共にピークは相対的に小さくなる。これら 2 つの温度域 ④ ⑤は、硝酸 *n*-ブチルの場合にピークが観測された温度領域 (図 10. 1-2) とほぼ同じである。この他、硝酸 *n*-ブチルの場合に最も低温側に観測された 122~135~163 °C のピークは、1-ブタノールの場合では観測されていない。

ピーク②に相当する反応の開始温度は 60 °C (モル比 0.58) 以下で、モル比の増加とともに低くなる。モル比が 4.81 (化学量論比) 以上では、ピーク自体が観測されない。これは、室温でも反応が始まり、熱分析開始前ですでに反応が終了していたと推測されている⁶⁾。

西尾ら¹⁰⁾は、78~90 °Cのピーク②の解析から、この反応の1次反応速度定数を得ている。表10.1-4に示す。

1-ブタノール - 硝酸水溶液混合物について、DTA 測定で得られた全反応熱（1-ブタノール量基準）の、硝酸と1-ブタノールのモル比に対する依存性¹⁰⁾を図10.1-5に示す。式10.1-5の左辺のブタノールと硝酸の量論比に相当するモル比 4.8 付近で、全反応熱がおおむね一定となり、その時の反応熱は、約 21,000 kJ kg-butanol⁻¹である。

表10.1-4 1-ブタノール - 硝酸水溶液混合物の1次反応速度定数と活性化エネルギー（西尾 他, JAERI-Tech 96-056, 1996, 昇温速度 0.17 °C s⁻¹)¹⁰⁾

硝酸 <i>n</i> -ブチルと 硝酸のモル比 / -	温度 / °C	反応速度定数 / s ⁻¹	(min ⁻¹)	活性化 エネルギー / kJ mol ⁻¹
0.58	68	0.104523 × 10 ⁻²	(0.0627)	87.0
	73	0.162893 × 10 ⁻²	(0.0977)	
	78	0.250670 × 10 ⁻²	(0.150)	
	83	0.381105 × 10 ⁻²	(0.229)	
3.36	47	0.913585 × 10 ⁻³	(0.0548)	89.4
	52	0.153276 × 10 ⁻²	(0.0920)	
	57	0.253157 × 10 ⁻²	(0.152)	
	62	0.411908 × 10 ⁻²	(0.247)	

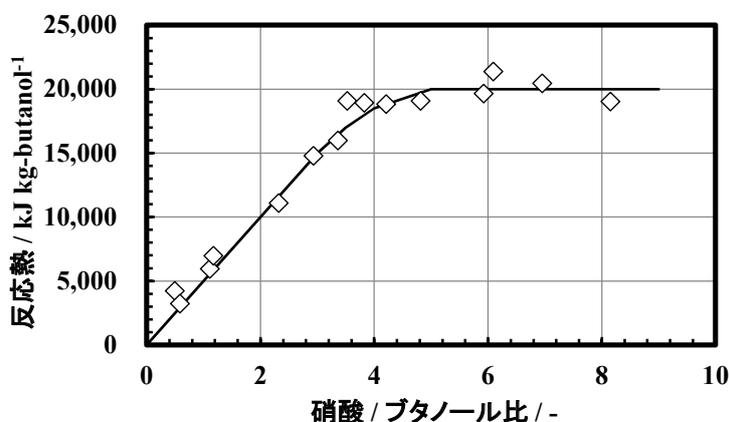


図10.1-5 1-ブタノール - 硝酸水溶液混合物の全反応熱⁶⁾（西尾 他, JAERI-Tech 95-029, 1995, DTA 測定, DTA, 反応熱は硝酸1-ブタノール重量当たり, 1-ブタノール : 0.76~1.67 mg, 硝酸水溶液 : 13 mol L⁻¹, 1~6 μL)

10. 1. 3 TBPの化学反応

硝酸 n-ブチル, 1-ブタノール等の物質は、TBP の化学的または放射線化学的劣化により生成する。ここでは、TBP 自体の化学反応について扱う。放射線化学反応については9章で述べる。

10. 1. 3. 1 TBPの酸またはアルカリ触媒反応

TBP について最も良く知られている化学反応は、触媒として酸またはアルカリが共存する水溶液中における分解反応である。

(1) アルカリ触媒加水分解反応および反応速度

TBP のアルカリ触媒による反応は、SN2 求核置換反応の一種で OH⁻ が求核試薬となる。リン酸エステルの場合、一般に、OH⁻ は、正に帯電した（電子が欠乏した）P, C 原子のいずれの位置にも付加し得る¹⁴⁾。TBP の場合には、**図 10. 1-6** に示すように、主に P 原子の位置に付加し、P-O 結合が開裂する。

この反応は、OH⁻（求核試薬）が P 原子に付加する中間体の生成、この中間体からのリン酸ジブチル (HDBP) 脱離とブトキシアニオン生成の2段階で進む¹⁴⁾。生成したブトキシアニオンは、さらに、大量に存在する水と反応して 1-ブタノールと OH⁻ が生成し、触媒サイクルが完結する。ただし、示した中和反応によって生成した HMBP に相当するモル量の OH⁻ が消費される。

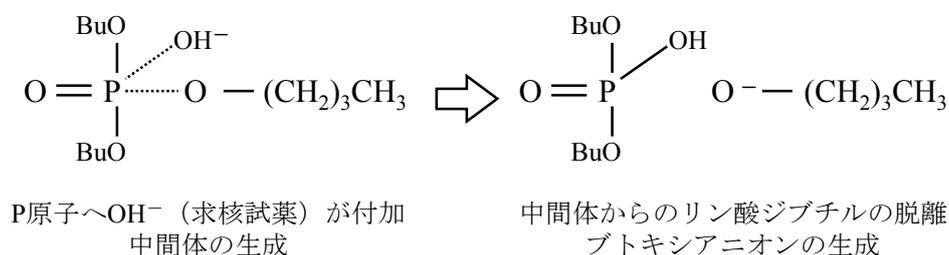
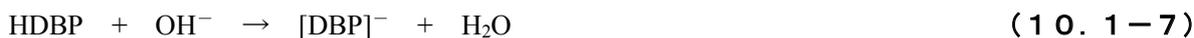


図 10. 1-6 TBP のアルカリ触媒加水分解反応

○ ブトキシアニオンの反応 (1-ブタノール, OH⁻ の生成)



○ HDBP の中和反応 (OH⁻ の消費)



水酸化物イオン OH⁻ 濃度一定条件下で、TBP のアルカリ触媒加水分解の反応速度は、次の TBP 濃度に関する擬一次反応速度式に従う。

$$\frac{dc_{\text{TBP}}}{dt} = -k'_1 c_{\text{TBP}} \quad (10. 1-8)$$

c_{TBP} : TBP のモル濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / h, k'_1 : 擬一次反応速度定数 / h⁻¹

水酸化物イオン濃度 1 mol L^{-1} の場合について、擬一次反応速度定数が報告されており、それを表 10. 1-5 に示す。活性化エネルギーは 75 kJ mol^{-1} (18 kcal mol^{-1})¹⁵⁾ と計算される。希釈剤による影響は無視できる程度である。アルカリ触媒加水分解反応に特徴的なのは、この反応が TBP の場合にのみ起こり、HDBP あるいはリン酸モノブチル (H_2MBP) の場合には起こらないことである。これはリン酸エステル全般にも言える。アルカリ水溶液中ではこれらの分子がアニオン形、すなわち $[\text{DBP}]^-$, $[\text{HMBP}]^-$, $[\text{MBP}]^{2-}$ となるため、同じ負電荷をもつ OH^- がこれらに接近できないためである¹⁴⁾。

表 10. 1-5 NaOH 水溶液中における TBP 加水分解反応の擬一次反応速度定数¹⁶⁾ (Burger, L. L., HW-40910, 1955, NaOH 濃度 : 1 mol L^{-1})

温度 / °C	擬一次反応速度定数 k'_1 / h^{-1}	
	Pure TBP	20 vol%TBP - kerosene
30	5.5×10^{-3}	7.0×10^{-3}
40	1.2×10^{-2}	9.6×10^{-3}
50	2.7×10^{-2}	2.2×10^{-2}
60	6.0×10^{-2}	5.8×10^{-2}
70	0.19	0.12
100	1.78	1.2

(2) 酸触媒反応および反応速度

TBP の酸触媒反応も求核置換反応として理解されるが、その機構はアルカリ触媒反応ほど単純ではない。求核試薬としては、水分子と鉍酸アニオン (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 等) のいずれもが付加することができ、また P 原子, C 原子のどちらの位置にも付加し得る。ただし鉍酸アニオンが P 原子の位置に付加することは報告されていない。ある程度の酸濃度、例えば 1 mol L^{-1} 以上の硝酸水溶液中での反応の場合には図 10. 1-7 に示した NO_3^- イオンが求核試薬として C 原子の位置に付加する反応が主であると考えられている。

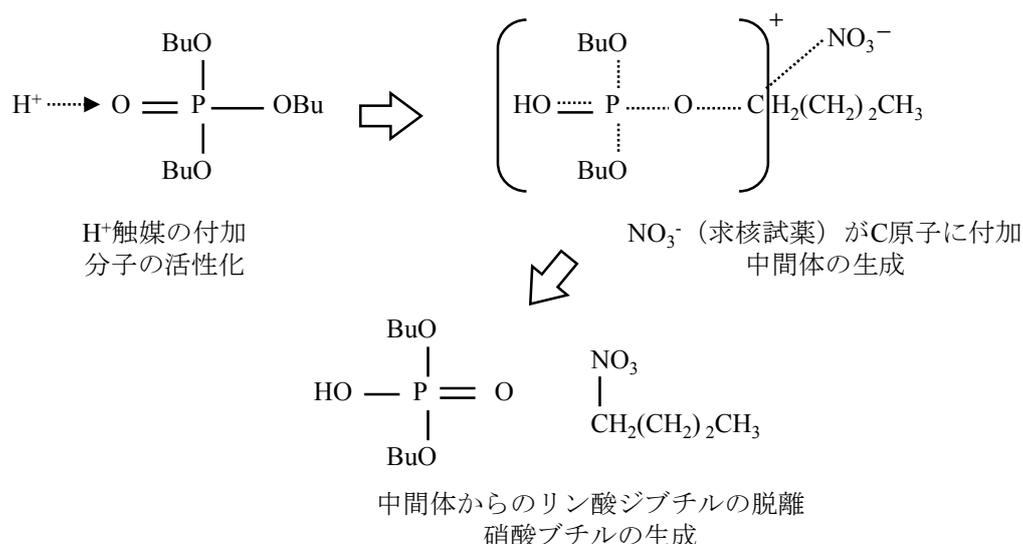


図 10. 1-7 TBP の酸触媒反応

① 硝酸水溶液中における酸触媒反応

硝酸水溶液中での TBP の酸触媒反応速度について、硝酸濃度依存性に関してはまだ定見が得られていない。ここでは少なくとも硝酸濃度が 1 mol L^{-1} 以上の範囲において、反応速度は硝酸濃度に依存しないと仮定し、反応を TBP 濃度に関する真の 1 次反応として扱う。

Davis ら¹⁷⁾ は、Lanham ら¹⁸⁾、Wagner¹⁹⁾、Baldwin ら²⁰⁾ の既往研究のデータを解析し $35 \sim 116 \text{ }^\circ\text{C}$ 、硝酸濃度 $1 \sim 8.6 \text{ mol L}^{-1}$ における 1 次反応速度定数 $k_{1,\text{aq}} / \text{h}^{-1}$ をまとめている (図 10. 1-8)。速度定数の対数 $\log_{10} k_{1,\text{aq}}$ は T^{-1} に対してほぼ直線関係となる。Davis らは近似式として式 10. 1-9 を得ている。見かけ上の活性化エネルギーは、 102 kJ mol^{-1} ($24.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) と計算される。

$$k_{1,\text{aq}} = 1.1 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{1.226 \times 10^4}{T}\right) \quad (35 \sim 116 \text{ }^\circ\text{C}, \text{ 硝酸 } 1 \sim 8.6 \text{ mol L}^{-1}) \quad (10. 1-9)$$

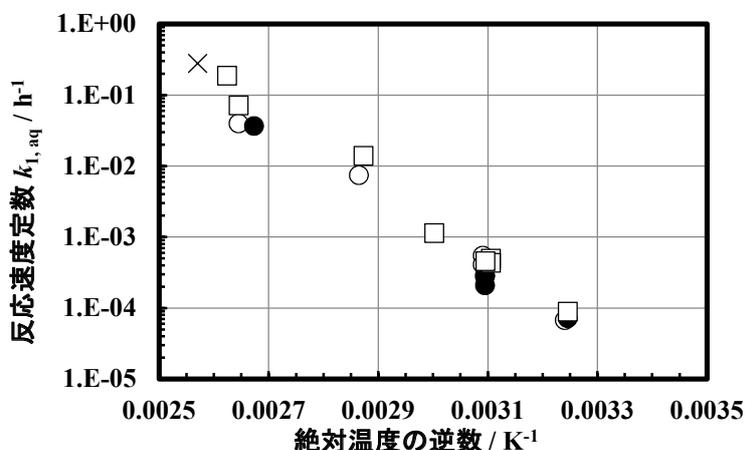


図 10. 1-8 硝酸水溶液中での TBP 酸触媒分解反応の 1 次反応速度定数¹⁷⁾ (Davis, Jr., W., et al., ORNL-TM-3062, 1970, 硝酸濃度 : ● : 1 mol L^{-1} , ○ : 3 mol L^{-1} , □ : $5 \sim 6 \text{ mol L}^{-1}$, × : 8.6 mol L^{-1} , $50 \text{ }^\circ\text{C}$ のプロットは重なるため位置をずらした)

② 有機相中における酸触媒反応

水相 / 有機相の 2 相系では、硝酸と水は共に有機相中にいくらか溶解し、あるいは TBP と錯形成することで有機相中に存在し得る。硝酸による TBP の酸触媒反応は有機相中でも起こり得る。Dukes ら²¹⁾ による $30 \text{ vol}\% \text{ TBP}$ - ドデカン中での 1 次反応速度定数 $k_{1,\text{org}}$ を図 10. 1-9 にまとめた。有機溶媒中における反応速度は、水溶液中に比べてかなり小さい。

なお Burger¹⁶⁾ は、硝酸ではなく純水で飽和させた $100 \text{ vol}\% \text{ TBP}$ 中での $k_{1,\text{org}}$ について、 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ のとき $2 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ 、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ のとき $2 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ と報告している。

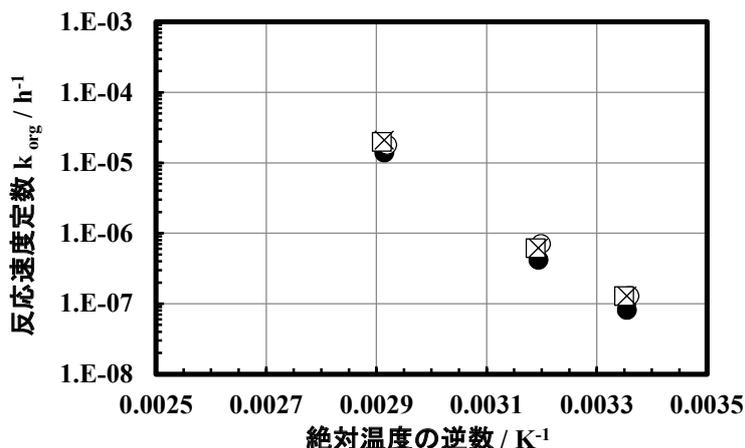


図 10. 1-9 TBP-ドデカン溶液中での TBP 酸触媒分解反応の 1 次反応速度定数²¹⁾ (Dukes, E. K., DP-250, 1957 に基づく, 有機相中硝酸濃度: ●: 0.2 mol L⁻¹, ○: 0.4 mol L⁻¹, □: 0.6 mol L⁻¹, ×: 0.8 mol L⁻¹, 温度 25, 40, 70°C, 原著は 24 h あたり HDBP 生成量を記載, プロットが重なるため位置をずらした)

③ 水溶液 / 有機溶媒 2 相系における酸触媒反応

溶媒抽出操作は、水溶液と有機溶媒の 2 相系で行われる。2 相系における 1 次反応速度定数は Shoun ら¹⁵⁾ が既往研究の知見をまとめている。ここでは Kennedy ら²²⁾ によるデータを紹介する (図 10. 1-10)。

前記、 $k_{1, \text{aq}}$, $k_{1, \text{org}}$ と相互に比較してみると 1 次反応速度定数は、概ね (水溶液系) > (2 相系, 100 vol% TBP) > (2 相系, 20 vol% TBP) ~ (有機溶媒系, 30 vol% TBP) であることがわかる。

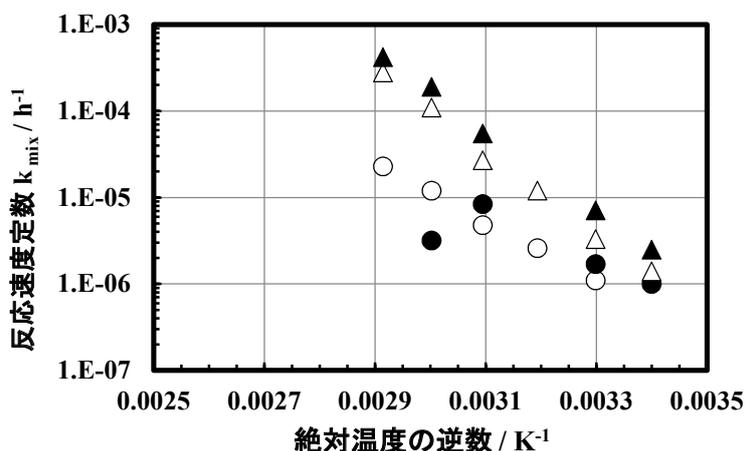
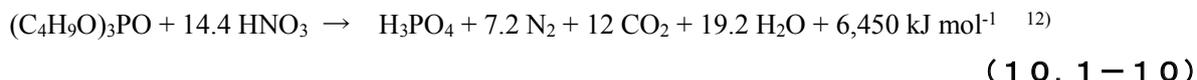


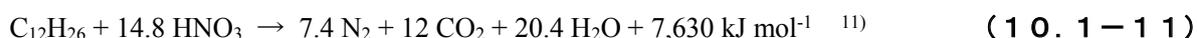
図 10. 1-10 硝酸水溶液 / TBP - 希釈剤 2 相系での TBP 酸触媒分解反応の 1 次反応速度定数¹⁵⁾ (Shoun, R. R., et al., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Vol. I, 1984 に基づく, 有機相中 TBP 濃度及び水相硝酸濃度 ○: 20 vol%TBP, 1 mol L⁻¹, ●: 同, 5 mol L⁻¹, △: 100 vol%TBP, 1 mol L⁻¹, ▲: 同, 5 mol L⁻¹)

10. 1. 3. 2 TBPの硝酸または硝酸塩による酸化分解反応

硝酸または硝酸塩（代表的には硝酸ウラニル）を抽出した TBP は、ある程度の温度以上に加熱すると酸化分解反応が起こりガスを生成する。TBP が硝酸によって完全に酸化される反応を熱化学反応式で表すと次式となる。N₂, CO₂ ガスの合計体積を算出すると、TBP 1 mol 当たり 436 L、硝酸 1 mol 当たり 30.3 L である（0 °C, 10⁵ Pa, 理想気体と仮定）。



ドデカンについても同様に熱化学反応式で表すと次式となる。N₂, CO₂ ガスの合計体積は TBP 1 mol 当たり 440 L、硝酸 1 mol 当たり 29.8 L である（0 °C, 10⁵ Pa, 理想気体と仮定）。



(1) 有機溶媒単相系における酸化分解反応

① 硝酸による酸化分解反応

有機溶媒単相系では、TBP と硝酸のモル比は 1 程度までにしかならず、**式 10. 1-10** の量論的な反応は完結しない。

a. 生成ガス組成

Hou ら²³⁾、小池ら¹¹⁾、Nichols²⁴⁾ は、硝酸を含む有機溶媒を加熱し酸化分解させる試験を行っている。有機溶媒と硝酸を予め接触させて硝酸を抽出した後、二相を分離し有機相側を加熱している。生成ガスの分析結果を**表 10. 1-6**に示す。ここで定積系とは、キャピラリ中に封入して反応させる試験²⁴⁾をいい、また定圧系とは、定圧の反応容器を用いる試験である。蒸留条件とは、冷却、凝縮させた揮発成分を除いて反応容器に戻さない試験^{11, 23)}、還流条件とはそれを反応器に戻す試験²³⁾である。

定積系の試験で生成したガスは大部分が N₂, CO₂ であり、NO, NO₂ はほとんど含まれないと報告されている²⁴⁾。これに対し定圧系では NO_x が最も多く、また N₂ の生成量は報告により差がある。

b. ガス生成量

小池ら¹¹⁾による定圧系での実験では、ガス生成量は概して共存する硝酸濃度に比例し、さらにドデカンによる希釈の影響はないとされている（**図 10. 1-11**）。一方、Nichols²⁴⁾による定積系の場合には、ガスの生成量は硝酸濃度だけではなく温度にも依存傾向がある（**図 10. 1-12**）。また、小池ら¹¹⁾の結果と比較すると、定積系の場合の方が定圧系の場合よりも生成するガス体積が多いことがわかる（ここでの溶媒の密度は約 1 kg L⁻¹）。

表 10. 1-6 硝酸を含む TBP (100 vol%) の加熱時に発生する分解ガスの組成 ^{11, 23, 24)} (Nichols, G. S., DP-526, 1960, Hou, Y., et al., Nucl. Technol., 113, 1996, 小池 他, JAERI-Tech 95-005, 1995 に基づく)

系	硝酸濃度 / mol L ⁻¹	加熱方法		ガス組成 / mol%								文献
				N ₂	N ₂ O	NO	NO ₂	CO ₂	CO	O ₂	その他	
定積	2.8~3.6 ^a	定温	160 °C	48	7.8	0	0	40	—	3	1.2	24)
定圧蒸留	5.8	定温	130 °C	2.7	6.6	49.5	—	30.6	10.5	—	—	23) ^c
			150 °C	4.5	8.7	33.3	—	36.2	17.3	—	—	
			150 °C	3.0	7.9	36.1	—	35.6	17.4	—	—	
			180 °C	4.3	5.8	44.0	—	32.8	13.2	—	—	
定圧蒸留	3.17	昇温	106~200 °C, 45 min	25.0	6.2	9.0	25.8	23.2	10.5	0.4	—	11) ^c
定圧還流	5.8	定温	129~114 °C ^b	3.5	4.8	58.6	—	23.9	9.2	—	—	23) ^c

'—' はデータなし, a: 加熱前に硝酸を有機溶媒 (TBP) へ抽出させる際に用いた水溶液中の硝酸濃度からの推定値, b: 冷却された凝縮相が戻ることによって変動, c: 原典の表とグラフからの読取り値を換算

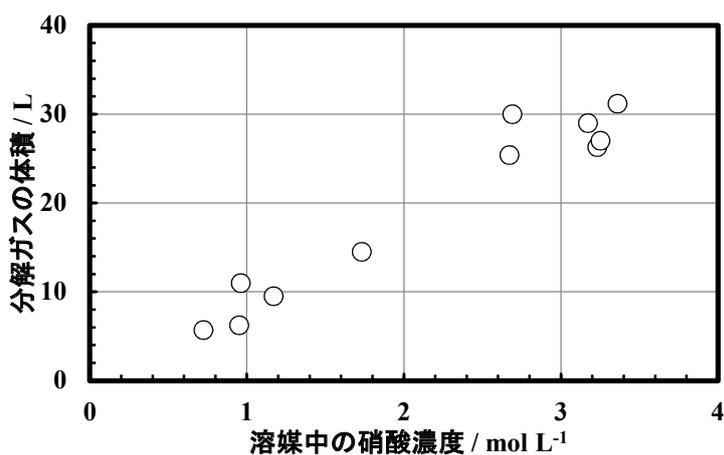


図 10. 1-11 溶媒中の硝酸濃度と熱分解ガスの積算発生量 (小池ら) ¹¹⁾ (小池 他, JAERI-Tech 95-005, 1995 (Run No. NBR-1~3, NCR-1~7, NDR-3), 溶媒 1 L 当たりの生成体積, 有機溶媒の TBP 割合: 17.8~100 vol%, 同 硝酸濃度: 0.723~3.36 mol L⁻¹, 定圧系)

c. ガスの生成速度定数

TBP の酸化分解に伴うガス生成は 1 次速度式に従う。生成するガスの全体積を V_0 , 反応開始時を $t=0$ として時刻 t までに生成する積算体積を V_t , 1 次反応速度定数を $k_{1, gas}$ すれば次式となる。

$$V_t = V_0 \{1 - \exp(-k_{1, gas} t)\} \tag{10. 1-12}$$

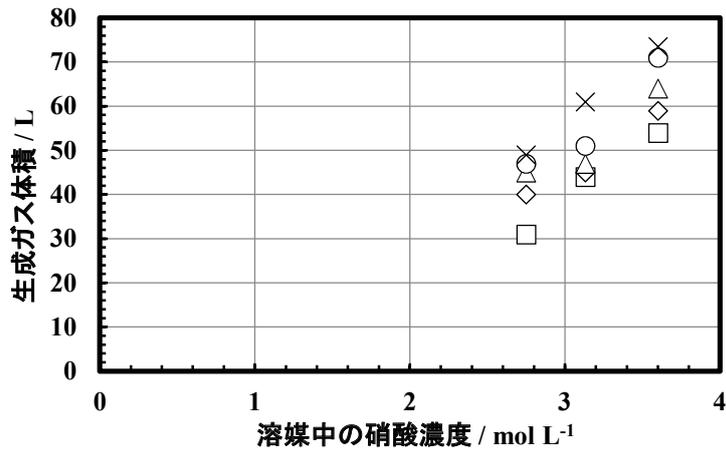


図 10. 1-12 溶媒中の硝酸濃度と熱分解ガスの積算発生量 (Nichols)²⁴⁾ (Nichols, G. S., DP-526, 1960, 溶媒 1 kg 当たりの生成体積, 有機溶媒の TBP の割合: 100 vol%, 同 硝酸濃度: 2.8~3.6 mol L⁻¹, 温度 □: 120 °C, ◇: 130 °C, △: 140 °C, ○: 150 °C, ×: 160 °C, 定積系)

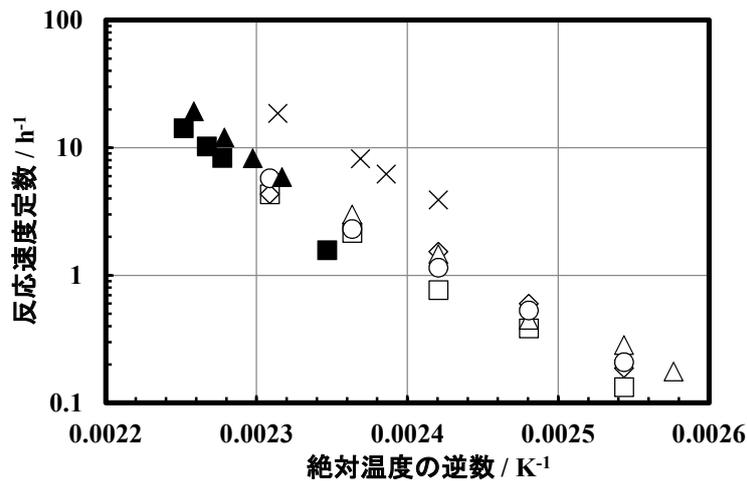


図 10. 1-13 TBP 分解反応におけるガス生成速度定数^{11,24)} (Nichols, G. S., DP-526, 1960, 小池 他, JAERI-Tech 95-005, 1995 (Run No. NDR-1, -2, -3) に基づく, 100 vol% TBP, □: 定積系²⁴⁾, 予め分配平衡とした水相の硝酸濃度 6.3 mol L⁻¹, ◇: 同 8.5 mol L⁻¹, △: 同 9.2 mol L⁻¹, ○: 同 10.7 mol L⁻¹, ■: 定圧系¹¹⁾, 有機溶媒の硝酸濃度 1.0 mol L⁻¹, ▲: 同 3.3 mol L⁻¹, ×: 同 1.0 mol L⁻¹, × のみ有機相が 30 vol% TBP - ドデカン)

ガス生成速度に関して小池ら¹¹⁾, Nichols²⁴⁾による報告値を図 10. 1-13 に示す。ここで、原著において半減期 $t_{1/2}$ / h として速度が示されているものは、反応速度定数 / h⁻¹ へ換算した。有機相を 100 vol% TBP とした結果に関して、速度定数 k は硝酸濃度には大きく依存しない^{11,24)}。また定圧系と定積系の差は有意なほど大きいものではなく、実験値のばらつきの範囲内ではないかと解釈できる。併せて有機溶媒を 30 vol% TBP - ドデカンとした場合について、小池¹¹⁾による報告値を示す。

d. 熱分析

硝酸を含む 100 vol%TBP 及び 10~80 vol%TBP - ドデカンの DSC, DTA 測定で得られた全反応熱¹¹⁾を図 10. 1-14 に示す。DSC は密閉状態での測定であり、反応系としては定積系である。全反応熱は概ね硝酸量に比例する。溶媒に含まれる硝酸の物質あたり全発熱量を求めると 100 vol%TBP の場合で 422 kJ mol⁻¹, 10~80 vol%TBP の場合で 462 kJ mol⁻¹ である。式 10. 1-10 の反応熱は、硝酸 1 mol 当たり 448 kJ mol⁻¹ であり近い値となる。DSC 測定¹¹⁾ では 170 °C と 310 °C 付近で 2 つの大きな発熱ピークがみられる。宮田ら¹³⁾ は、実験結果から前者は硝酸 *n*-ブチル, TBP, ドデカンと硝酸の反応に、後者はニトロドデカン自身の熱分解によるものと推定している。

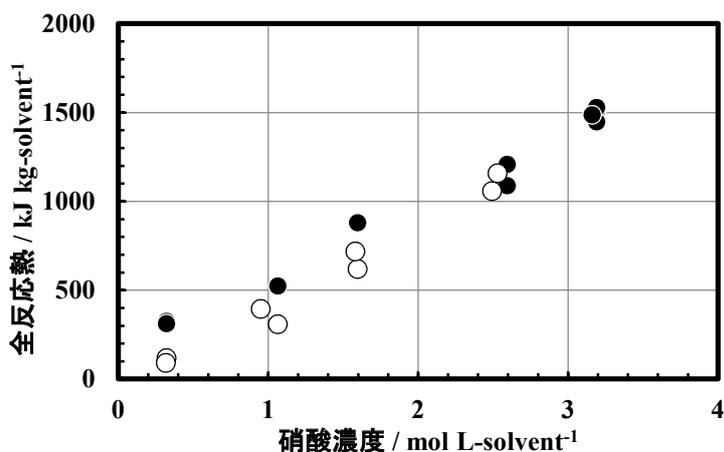


図 10. 1-14 硝酸を含む TBP 及び TBP - ドデカン溶液の酸化分解時の全反応熱¹¹⁾ (小池他, JAERI-Tech 95-005, 1995 (Run No. HOR-8, -9, SOTA-1~5) に基づく, DTA 又は DSC 測定, 定積系, 反応熱は硝酸を含む溶媒重量当たり, 溶媒組成 ● : 100 vol%TBP, ○ : 10~80 vol%TBP - ドデカン)

② 硝酸/硝酸ウラニル共存系

a. ガス生成反応速度定数

次に小池ら¹¹⁾, Nichols²⁴⁾ によるウラン共存系での試験について紹介する。有機溶媒 100 vol% TBP 中に、硝酸と硝酸ウラニルが存在する条件とし速度定数を得ている。まとめて図 10. 1-15 に示す。硝酸及び硝酸ウラニルが共存する場合の反応速度定数の値は、概して硝酸のみ含む場合と硝酸ウラニルのみ含む場合 (硝酸なし) の中間の値となると言える。但し、その反応の経過は単純ではないとみられる。

b. 熱分析

小池ら¹¹⁾ の報告によれば、有機溶媒に硝酸を含まず硝酸ウラニルのみ含む条件では 238 °C に単一の発熱ピークがみられ、硝酸と硝酸ウラニルがともに含まれる場合には 232 °C とほぼ一致することから、この系での反応が主に硝酸ウラニルに起因することを示唆する。

硝酸ウラニル及び硝酸を含む有機溶媒 (100 vol%TBP) の DTA 測定で得られた全発熱量を、図 10. 1-16 に示す。全反応熱は硝酸の有無にかかわらず、概ね硝酸根濃度に比例する。硝酸

根濃度は、硝酸濃度の1倍及び硝酸ウラニル濃度の2倍の和として換算した。

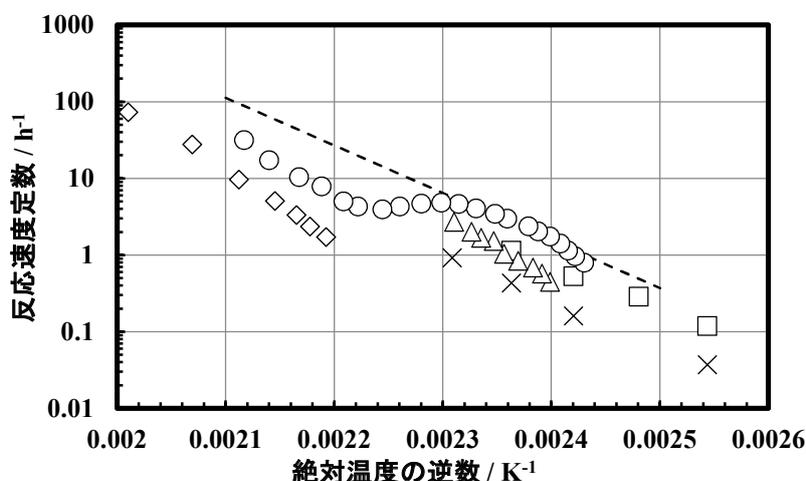


図10.1-15 硝酸及び硝酸ウラニルが有機溶媒(100%TBP)中に共存する条件でのガス生成速度定数^{11,24)}(小池 他, JAERI-Tech 95-005, 1995 (Run No. NDR-6, -7, NFR-2), Nichols, G. S., DP-526, 1960 に基づく, ×□: 定積系²⁴⁾, ◇△○及び破線: 定圧系¹¹⁾, ×: 試験前に分配平衡とした水相の硝酸濃度 3 mol L⁻¹ 及び同水相のウラン濃度 1.5 mol L⁻¹, □: 同 8.9 mol L⁻¹ 及び 0.8 mol L⁻¹, ◇: 有機溶媒中に硝酸含まず U のみ含む, △: 有機溶媒の硝酸濃度 3.4 mol L⁻¹ 及び同ウラン濃度 0.64 mol L⁻¹, ○: 同 3.8 mol L⁻¹ 及び 0.64 mol L⁻¹, 破線: 硝酸を含み U を含まない条件 (図10.1-13のプロットを近似))

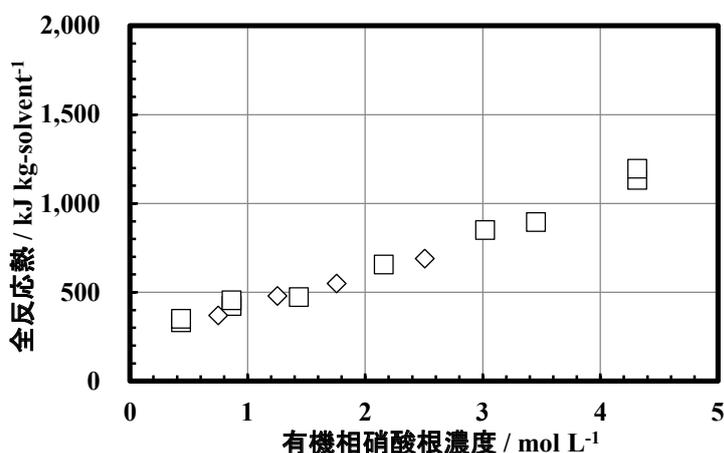


図10.1-16 硝酸及び硝酸ウラニルを含む TBP の酸化分解時の全反応熱¹¹⁾(小池 他, JAERI-Tech 95-005, 1995 (Run No. HOR-4, -6) に基づく, DTA, 定積系, 反応熱は硝酸とウランを含む溶媒重量当たりとみられる, 溶媒組成: 100 vol%TBP, □: TBP 中に硝酸 0.31~3.1 mol L⁻¹ と硝酸ウラニル 0.061~0.605 mol L⁻¹ を含む, ◇: 同 硝酸を含まず硝酸ウラニル 0.374~1.252 mol L⁻¹ を含む)

(2) 有機溶媒 / 水溶液 2 相系

小池ら¹¹⁾は単相の試験に加えて、有機溶媒と水相が 2 相をなす状態での熱分析を行っている。硝酸とウランを含有する有機相を調整し、さらに硝酸水溶液 (13 mol L^{-1}) を所定量添加して 2 相状態とした。小池らが示した DTA 曲線によれば、硝酸ウラニルおよび硝酸を含んだ有機相 (100% TBP) と水相 (硝酸水溶液) の 2 相系でのピーク温度は $210 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で、各単相系におけるピーク温度の中間程度である。有機相が 100 vol%TBP、水相が硝酸水溶液の 2 相系で得られた全反応熱をまとめて図 10. 1-17 に示す。

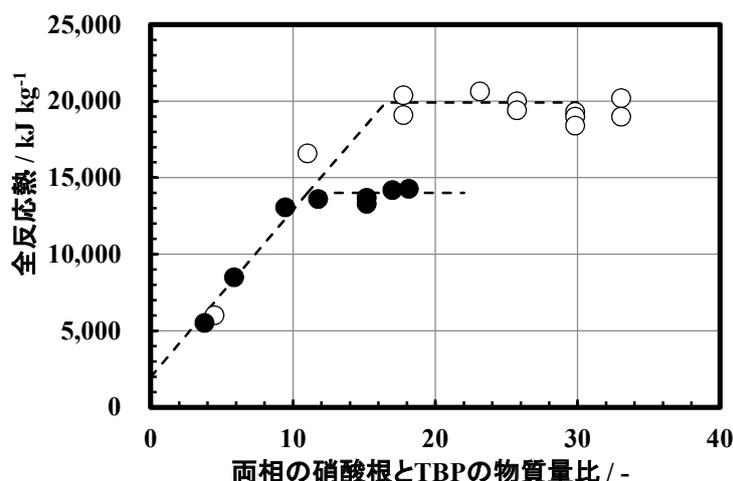


図 10. 1-17 有機相 / 水相 2 相系での全反応熱¹¹⁾ (小池 他, JAERI-Tech 95-005, 1995 (Run No. HOR-3, -5) に基づく, 定積系, 反応熱は全試料重量当たり, ○ : 100 vol%TBP / 硝酸水溶液 2 相系 (U なし), 硝酸の有機相初期濃度 : 3.60 mol L^{-1} , 同 初期水相濃度 : 13 mol L^{-1} , 有機相試料 : $1.2 \sim 1.3 \text{ mg}$, 水相試料 : $1 \sim 9 \text{ } \mu\text{L}$, ● : 100 vol%TBP - 硝酸ウラニル / 硝酸水溶液系, 硝酸ウラニルの有機相初期濃度 0.61 mol L^{-1} , 硝酸の有機相初期濃度 : 3.10 mol L^{-1} , 同 水相初期濃度 : 13 mol L^{-1} , 有機相試料 : $1.9 \sim 2.2 \text{ mg}$, 水相試料 : $1 \sim 7 \text{ } \mu\text{L}$)

試料中の硝酸根と TBP のモル比が増加するのに伴い全反応熱が増加し、モル比がある程度に達するとそれ以上ではほぼ一定となる。

次にドデカンと硝酸水溶液の 2 相系について、硝酸水溶液の量を変えて DTA で得られた全反応熱¹¹⁾ を図 10. 1-18 に示す。硝酸とドデカンのモル比が増加するのに伴い全反応熱が増加し、ある程度以上のモル比では、ほぼ一定となることがわかる。

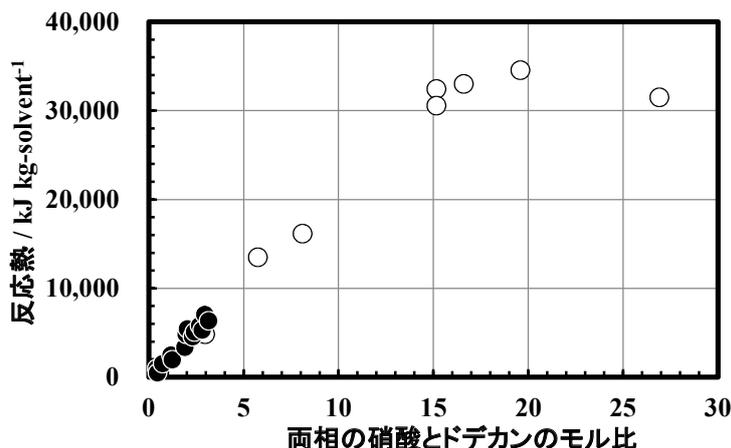


図 10. 1-18 ドデカン / 硝酸水溶液 2 相系での全反応熱¹¹⁾ (小池 他, JAERI-Tech 95-005, 1995 (Run No. HOR-7 他) に基づく, 定積系, 反応熱は全試料重量当たり, ○: ドデカン約 2 μL , 硝酸水溶液 1.8~14 mol L^{-1} , 2 μL , ●: ドデカン約 1 μL , 硝酸水溶液 13 mol L^{-1} , 1~9 μL)

(10. 1 節の参考文献)

- 1) 化学同人編集部 編, 四訂 実験を安全に行うために, 化学同人, 1989, 1 章 危険な物質の取扱い, pp. 3 - 21.
- 2) 吉田忠雄, 爆発, 安全工学講座 2 (安全工学協会 編), 海文堂, 1983, 第 5 章 不安定物質の分解爆発, pp. 99 - 135.
- 3) Colven, Jr., T. J., Nichols, G. M., Siddall, T. H., TNX Evaporator Incident January 12, 1953, DP-25, 1953.
- 4) Gray, L. W., An Explosion and Fire during Conversion of Liquid Uranyl Nitrate to Solid Uranium Oxide, Nuclear Safety, 19, 1978, pp. 91 - 99.
- 5) McKibben, J. M. (Ed.), Explosion and Fire in the Uranium Trioxide Production Facilities at the Savannah River Plant on February 12, 1975, DPSPU-76-11-1, 1976.
- 6) 西尾軍治, 小池忠雄, 宮田定次郎, 高田準一, 渡邊浩二, 再処理施設における溶媒の熱化学反応に関する安全性実証試験, JAERI-Tech 95-029, 1995.
- 7) 科学技術庁, ロシアのトムスク再処理施設の事故に関する調査報告書, 1994.
- 8) Moore, J. D., Walser, R. L., Fritch, J. J., Purex Technical Manual, RHO-MA-116, 1980, Chapter 7 Uranium and Plutonium Solutions Concentration Technology, pp. 7-1 - 7-21.
- 9) 宮田定次郎, 高田準一, 中吉直隆, 小池忠雄, 塚本導雄 他, レッドオイルの合成と化学形同定 (受託研究), JAERI-Tech 99-040, 1999.
- 10) 西尾軍治, 渡邊浩二, 小池忠雄, 宮田定次郎, トムスクー7 再処理施設で発生した反応性物質を含む溶媒と硝酸の熱分解反応に関する反応速度と反応熱 (受託研究), JAERI-Tech 96-056, 1996.
- 11) 小池忠雄, 西尾軍治, 高田準一, 塚本導雄, 宮田定次郎, 渡邊浩二, 再処理施設における溶媒と硝酸の熱分解反応に関する安全性実証試験 (受託研究), JAERI-Tech 95-005, 1995.
- 12) Hyder, M. L, Safe Handling of TBP and Nitrates in the Nuclear Process Industry (U), WSRC-TR-

- 94-0372, 1994.
- 13) 宮田定次郎, 高田準一, 井田正明, 中吉直隆, 小池忠雄 他, 硝酸による再処理溶媒の急激熱分解の反応特性及び反応機構 (受託研究), JAERI-Tech 2000-035, 2000.
 - 14) Morrison, R. T., Boyd, R. N. (中西香爾, 黒野昌庸, 中平靖弘 訳), モリソン ボイド 有機化学 (下) 第6版, 東京化学同人, 1994, 33. 脂質 - 脂肪とステロイド, pp. 1423 - 1454.
 - 15) Shoun, R. R., Thompson, M. C., Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis (Schulz, W. W., Navratil, J. D. (Ed.)), 1984, Chapter 5 Chemical Properties and Reactions, pp. 137 - 160.
 - 16) Burger, L. L., The Chemistry of Tributyl Phosphate, A Review, HW-40910, 1955.
 - 17) Davis, W., Jr., Kibbey, A. H., Aqueous - phase Decomposition of Tributyl Phosphate at 35 to 75 °C in Nitric Acid Solutions, ORNL-TM-3062, 1970.
 - 18) Lanham, W. B., Reilly, V. J., The Hydrolysis of Tributyl Phosphate and its Effect on the PUREX Process, ORNL-1138, 1951.
 - 19) Wagner, R. M., The Hydrolysis Products of Tributyl Phosphate and their Effect on the Tributyl Phosphate Process for Uranium Recovery. HW-19959, 1951.
 - 20) Baldwin, W. H., Higgins, C. E., Chemistry Division Quarterly Progress Report for Period Ending June 30, 1951, 4. Chemistry of Separation Process, Organic Chemistry of Solvents, ORNL-1116, 1952, pp. 57 - 60.
 - 21) Dukes, E. K., The Formation and Effects of Dibutyl Phosphate in solvent Extraction, DP-250, 1957.
 - 22) Kennedy, J., Grimley, S. S., Radiometric Studies with Phosphorus-32 Labeled Tri-n-butyl Phosphate. Part II. Acid-alkali Hydrolysis, AERE-CE-R-1284, 1955.
 - 23) Hou, Y., Barefield, E. K., Tedder, D. W., Abdel-Khalik, S. I., Thermal Decomposition of Nitrated Tributyl Phosphate, Nucl. Technol., 113, 1996, pp. 304 - 315.
 - 24) Nichols, G. S., Decomposition of the Tributyl Phosphate - Nitrate Complexes, DP-526, 1960.

10.2 アジ化水素

抽出工程ではプルトニウム(IV)を還元し逆抽出するために、ウラン(IV)あるいは硝酸ヒドロキシルアミン (HAN) 等が還元剤として用いられる。このとき溶液中に共存する亜硝酸の影響で還元剤が過剰に消費されることを抑えるために硝酸ヒドラジン溶液が併せて用いられる。ヒドラジンと亜硝酸等との反応からの生成物にアジ化水素 (HN₃) がある。アジ化水素は、アンモニア、ヒドラジン等と同じように水素窒化物の中の一つである。

(1) アジ化水素の性質

アジ化水素のいくつかの基本的な性質についてまとめる。アジ化水素の融点は $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁾, 沸点は $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹⁾ あるいは $35.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ²⁾, 比重 $d_4^{25}=1.09$ ²⁾ である。水溶液は酸性を示し、酸解離定数 $pK_a = 4.65$ ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)³⁾ である。

温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ での標準生成エンタルピーは $+2.640 \times 10^5\text{ J mol}^{-1}$, 標準エントロピーは $140.6\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$, 標準生成ギブスエネルギーは $+3.273 \times 10^5\text{ J mol}^{-1}$ である⁴⁾。

蒸気圧は、化学便覧⁵⁾に Antoine 式の形式で報告されている(式10.2-1)。この式による計算値を図10.2-1に示す。

$$\log_{10} p_{\text{HN}_3} = 6.857 - \frac{1066}{232 + \theta} \quad (10.2-1)$$

p_{HN_3} : 蒸気圧 / mmHg (1 mmHg = 133.322 Pa), θ : 温度 / $^{\circ}\text{C}$

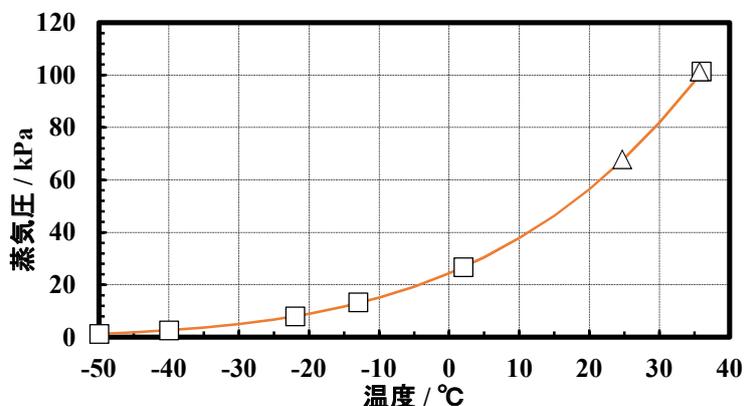


図10.2-1 アジ化水素の蒸気圧^{2,5)} (Ertel, D., et al., Safety of the Nuclear Fuel Cycle, 1989, 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 1993 に基づく, □及び曲線: 化学便覧, △: Ertel, 単位を変換)

(2) アジ化水素の生成と分解

アジ化水素の生成反応は、亜硝酸又は硝酸によってヒドラジンが酸化される反応²⁾ である。





Schlea ら⁶⁾ は硝酸濃度 1.26 mol L⁻¹, 初期ヒドラジン濃度 0.19 あるいは 0.44 mol L⁻¹ とし亜硝酸ナトリウムを様々な割合で添加したときのアジ化水素とヒドラジンの濃度変化を観察している(図 10. 2-2~3)。亜硝酸塩の濃度を増すにつれてヒドラジンが減少すると共にアジ化水素濃度が高まり、亜硝酸塩濃度と初期ヒドラジン濃度のモル比が約 1 の条件でアジ化水素濃度は最大値となった。水相のみの 1 相の試験では、アジ化水素の最大濃度はヒドラジン初期濃度の 12% 程度となった。また、TBP と水溶液の 2 相とした試験では、アジ化水素の最大濃度はヒドラジン初期濃度の 6% 程度であった。

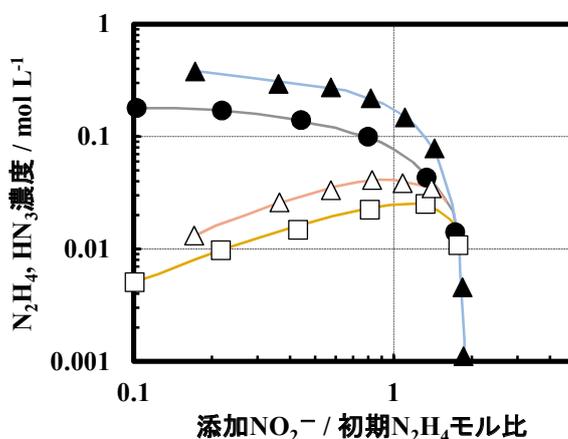


図 10. 2-2 ヒドラジンとアジ化水素の濃度変化(水溶液)⁶⁾ (Schlea, C. S., et al., DP-808, 1963, 初期硝酸濃度 1.26 mol L⁻¹, 温度不明, ●▲: ヒドラジン濃度, ○△: アジ化水素濃度, ●○: 初期ヒドラジン濃度 0.19 mol L⁻¹, ▲△: 同 0.44 mol L⁻¹)

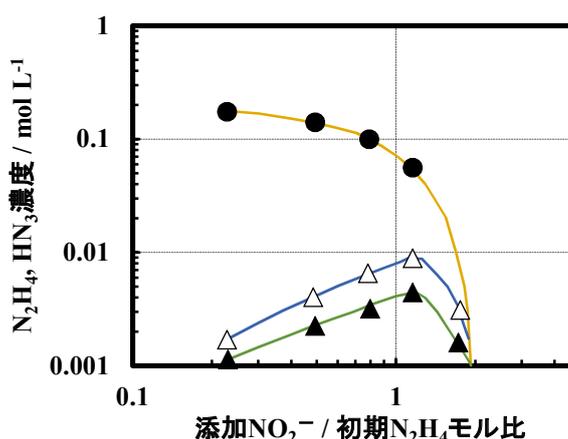


図 10. 2-3 ヒドラジンとアジ化水素の濃度変化(2相条件)⁶⁾ (Schlea, C. S., et al., DP-808, 1963, 水相の初期硝酸濃度 1.25 mol L⁻¹, 水相の初期ヒドラジン濃度 0.22 mol L⁻¹, 有機相の初期 TBP 濃度 29.1 vol%TBP-希釈剤, 25 °C, ●: 水相ヒドラジン濃度, △: 有機相アジ化水素濃度, ▲: 水相アジ化水素濃度)

ヒドラジンと亜硝酸との反応について、Perrott らが得た反応速度式⁷⁾を示す。ここでは単位を変換した。この式は溶媒抽出工程のシミュレーション解析でも用いられている^{8,9)}。

$$-\frac{dc_{\text{HNO}_2, \text{aq}}}{dt} = 36660 \cdot c_{\text{H}^+, \text{aq}} \cdot c_{\text{HNO}_2, \text{aq}} \cdot c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (10.2-6)$$

$c_{\text{HNO}_2, \text{aq}}$: 水相の HNO_2 濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min
 $c_{\text{H}^+, \text{aq}}$: 水相の硝酸濃度 / mol L⁻¹, $c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}$: 水相の N_2H_5^+ 濃度 / mol L⁻¹

硝酸との反応速度は、室温では測定できない程度に小さい。ただし Garraway ら¹⁰⁾は、水溶液中に Tc(VII)が共存した場合に Tc の触媒的効果により反応が進むことを報告している。Garraway らの知見にもとづいて、以下のように反応速度式が得られる⁹⁾。

$$-\frac{dc_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}}{dt} = 2.833 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-71000}{RT}\right) \cdot c_{\text{Tc}, \text{aq}} \left(10 \cdot c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}\right)^{0.66} \quad (10.2-7)$$

$c_{\text{N}_2\text{H}_5^+, \text{aq}}$: N_2H_5^+ の水相モル濃度 / mol L⁻¹, t : 時間 / min,
 R : 気体定数 8.3145 J mol⁻¹ K⁻¹, T : 絶対温度 / K,
 $c_{\text{Tc}, \text{aq}}$: Tc の水相モル濃度 / mol L⁻¹

アジ化水素は、熱力学的に不安定な物質である。その分解反応は次式のとおりである。



Hallman^{11,12)}は硝酸ヒドラジンを使用するプラントの安全評価を行っている。報告¹¹⁾によれば、アジ化水素による事故の防止のための濃度制限値として、例えばアメリカ Savannah River 工場では 1950 年代に硝酸ヒドラジン濃度（フィード前濃度）に対し 0.15 mol L⁻¹が制限値とされたようである。そこではヒドラジンの 1/3 がアジ化水素に変化すると想定しており、すなわちアジ化水素濃度 0.05 mol L⁻¹に対応する。Hallman はかなり保守的な制限値であるとしている。

Schlea ら⁶⁾は、水溶液中のアジ化水素に対する爆発下限濃度は 17 wt% (4.7 mol L⁻¹) としている。少なくとも 0.05 mol L⁻¹のアジ化水素を含む溶液が 20 °C で蒸留され揮発した後でアジ化水素が再凝縮しうることを考えればこのような濃度に至る可能性がある、40 °C 以上の工程では水がより多く揮発するため凝縮液中のアジ化水素濃度は高まらない、ヒドラジン濃度を 0.2 mol L⁻¹未満に希釈して使用することでアジ化水素がこの下限濃度にまで濃縮されることはないと考察している。

加えて Ertel ら²⁾は燃焼速度に関する既往の知見から、爆発するためのアジ化水素の溶液中下限濃度は 7.3 mol L⁻¹であり、4.7 mol L⁻¹ではせいぜい燃焼あるいは爆燃の範囲内であり爆発力は非常に弱いと推定している。

また Schlea ら⁶⁾は、アジ化水素の分解反応は 290 °C でようやく実験的に反応速度が測定可能となる。この反応を連鎖的に起こさせる（いわゆる爆発させる）ため空気を 35 °C から 290 °C までに加熱することを考えると、それに要する空気中のアジ化水素の濃度は、少なくとも 2.5 vol% と推算される。水溶液中にアジ化水素が含まれ気相と気液平衡が成立している状態を想定すると、アジ化水素の蒸気圧から、気相濃度が 2.5 vol% であるときの水溶液中のアジ化水素濃度は 0.2 mol

L⁻¹と推算される (37 °C (沸騰) の場合)。

Ertel ら²⁾は、ヒドラジン濃度 0.4 mol L⁻¹の溶液中にヒドラジンの 12%のアジ化水素が生成するとすれば、その濃度は 0.05 mol L⁻¹であること、実際の PUREX の運転はこれらの濃度を下回る条件であるとしている。

(3) アジ化水素の分配比

アジ化水素は、TBP と錯体を形成して有機相へ抽出される。Schlea ら⁶⁾が得た分配比を図 10. 2-4 に示す。有機相中で錯体を形成していないフリーTBP の濃度増加に伴って、分配比も増加する。Kelmers ら¹³⁾も分配比を得ており、アジ化水素と TBP の結合は 1 : 1 であるとみられる。

$$D_{\text{HN}_3} = k c_{\text{freeTBP, org}} \quad (10. 2-9)$$

D_{HN_3} : アジ化水素の分配比 / - k : 分配平衡定数 / L mol⁻¹

$c_{\text{freeTBP, org}}$: フリーTBP の有機相濃度 / mol L⁻¹

Kelmers ら¹³⁾の分配比データから、式 10. 2-9 の形式の以下の近似式が得られる。分配比の温度依存性については、温度上昇に伴って分配比が低下する傾向にあるが単調な低下でない可能性もある。

$$D_{\text{HN}_3} = 7.80 c_{\text{freeTBP, org}} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (10. 2-10)$$

$$D_{\text{HN}_3} = 10.8 c_{\text{freeTBP, org}} \quad (35 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (10. 2-11)$$

$$D_{\text{HN}_3} = 5.80 c_{\text{freeTBP, org}} \quad (45 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (10. 2-12)$$

$$D_{\text{HN}_3} = 4.90 c_{\text{freeTBP, org}} \quad (55 \text{ }^\circ\text{C}) \quad (10. 2-13)$$

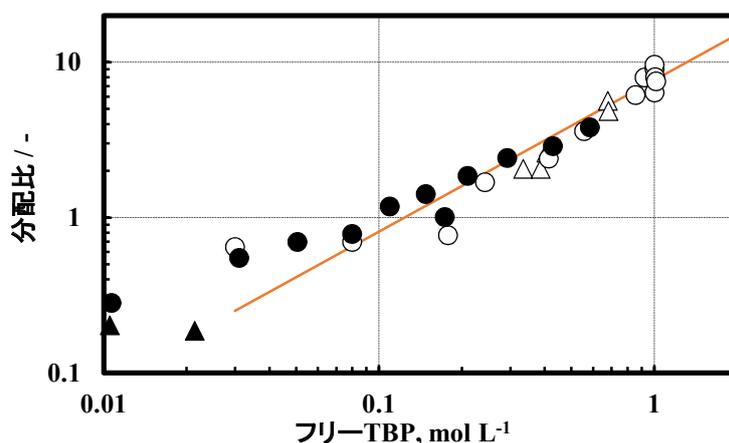


図 10. 2-4 アジ化水素の分配比⁶⁾ (Schlea, C. S., et al., DP-808, 1963, 有機相 TBP 及び水相 U(VI), HNO₃, HN₃ 濃度条件 △ : 29 vol%TBP, 0.3~0.6 mol L⁻¹, 0.3~1.5 mol L⁻¹, 0.015~0.03 mol L⁻¹, ○ : 29 vol%TBP, 0 mol L⁻¹, 0.02~7.6 mol L⁻¹, 0.015~0.02 mol L⁻¹, ● : 2.4~20 vol%TBP, 0 mol L⁻¹, 1.0~4.1 mol L⁻¹, 0.015~0.02 mol L⁻¹, ▲ : 2.4 vol%TBP, 0.004~0.021 mol L⁻¹, 4.1 mol L⁻¹, 0.017 mol L⁻¹)

(4) 抽出工程におけるアジ化水素の挙動

アジ化水素は、その原料であるヒドラジンが供給される工程で生成する。すなわち、第1サイクルのU/Pu分離工程、及びPu精製サイクルのPu還元～逆抽出工程である。これらの工程での溶液条件の下では、アジ化水素の分配比は2を越える。したがって、アジ化水素は溶媒に抽出されて溶媒洗浄工程に移行する。pH4以上におけるアジ化水素の分配比は十分小さく、水相に移行する。

Ertelら²⁾は、ドイツWAK再処理施設におけるアジ化水素の工程内分布を示している(図10.2-5)。WAKではPu還元剤としてU(IV)及びヒドラジンが用いられる。U/Pu分配工程へ供給する前の還元剤溶液中のヒドラジン濃度は0.4 mol L⁻¹であり、同時にアジ化水素が0.009 mol L⁻¹含まれた。分配工程ではUが有機相へ、Puが水相へ移行し相互分離される。まずウラン製品側については、分配工程の有機相出口のアジ化水素濃度は0.0118 mol L⁻¹、続くU逆抽出工程出口のU製品水溶液では0.0058 mol L⁻¹であった。Pu製品側では、U洗浄部を通過した水相、Pu溶液のアジ化水素濃度は0.0058 mol L⁻¹であった。WAKでは、かつてSchleaらがアジ化水素の濃度制限値として検討した0.05 mol L⁻¹を下回っていることが確認された。

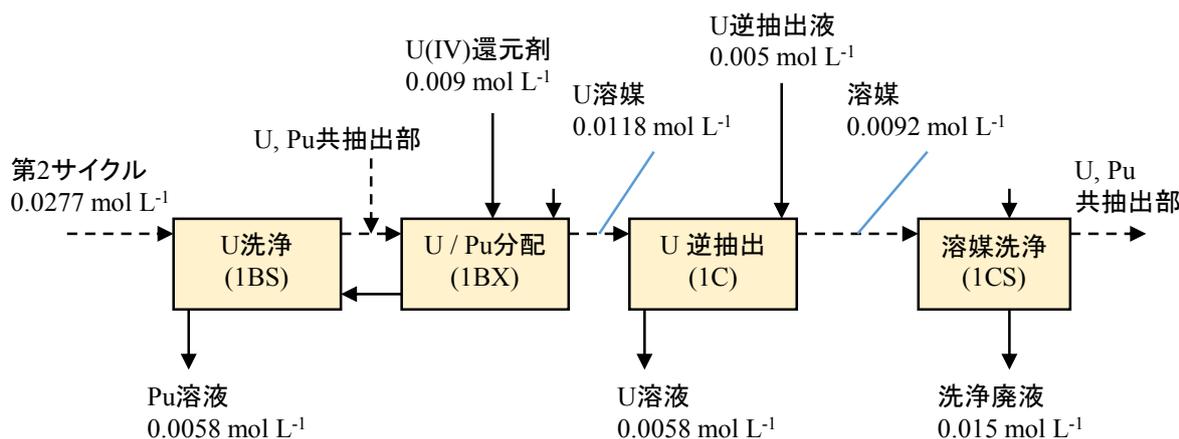


図10.2-5 WAK第1サイクルにおけるアジ化水素の濃度分布²⁾ (Ertel, D., et al., Safety of the Nuclear Fuel Cycle, 1989, pp. 107 - 119に基づく、第1サイクル、抽出器はミキサセトラ型、U洗浄部では第2サイクルで使用した有機溶媒が用いられる。)

(10.2節の参考文献)

- 1) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編I, 丸善, 1993, 3 化合物の性質, pp. I-55 - I-537.
- 2) Ertel, D., Schmieder, H., Stollenwerk, A. H., The Behavior of Hydrazoic Acid in PUREX Process Solutions under Safety Aspects, Safety of the Nuclear Fuel Cycle, VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1989, pp. 107 - 119.
- 3) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993, 10 化学平衡, pp. II-311 - II-340.
- 4) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993, 9 熱的性質, pp. II-197 - II-308.
- 5) 日本化学会 編, 化学便覧 改訂4版 基礎編II, 丸善, 1993, 8 相平衡, pp. II-103 - II-194.
- 6) Schlea, C. S., Caverly, M. R., Henry, H. E., Jenkins, W. J., Uranium(IV) Nitrate as a Reducing

- Agent for Plutonium(IV) in the Purex Process, DP-808, 1963.
- 7) Perrott, J. R., Stedman, G., Uysal, N., Kinetic and Product Study of the Reaction between Nitrous Acid and Hydrazine, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, pp. 2058 - 2064.
 - 8) 権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二, PUREX プロセス計算コード Revised MIXSET, PNC TN841 79-26, 1979.
 - 9) 津幡靖宏, 朝倉俊英, 森田泰治, 再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発, JAEA-Data/Code 2008-010, 2008.
 - 10) Garraway, J., Wilson, P. D., The Technetium - Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid, *J. Less-Common Metals*, 97, 1984, pp. 191 - 203.
 - 11) Hallman, D. F., Hydrazoic Acid Controls and Risks When Processing Plutonium Solutions in HB-Line Phase II, WSRC-TR-2000-00443, 2001.
 - 12) Hallman, D. F., Hydrazoic Acid Controls and Risks When Processing Neptunium Solutions in HB-Line Phase II, WSRC-TR-2003-00317. Rev. 1, 2004.
 - 13) Kelmers, A. D., Browning, D. N., Hydrazoic Acid Distribution Between TBP - Dodecane and Nitric Acid Solutions, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 13, 1977, pp. 505 - 510.

1 1 プロセス解析手法

本章では、燃料溶解～溶解オフガス系、オフガスに含まれるヨウ素のカラム吸着、溶媒抽出法による元素分離の各プロセスに関する解析モデルについて紹介する。

1 1. 1 燃料溶解及び溶解オフガス挙動

本節では、燃料溶解槽及び溶解オフガス系のプロセス解析のため、日本原子力研究所で検討された解析コード (DIGI) の概要を紹介する。DIGI は FORTRAN 言語でプログラムされている。併せて 3～4 章に紹介した溶解挙動やオフガスに関する既往研究、及び使用済燃料の溶解試験についても参照頂きたい。

また近年、アメリカにおけるオフガス処理モデルの検討について報告^{1,2)} されているが、詳細は不明である。

1 1. 1. 1 燃料溶解モデルの概要

未照射燃料や使用済燃料を硝酸で溶解したときのウランと硝酸の濃度変化の算出を目的とする。燃料溶解速度式は、溶解表面の単位面積あたりの溶解速度と溶解が進行する有効表面積の積で得られるものとする。このモデルに関する既往研究や NUCEF での燃料溶解試験との比較の詳細については 3 章に紹介する。

$$\frac{d\phi}{dt} = A \cdot \exp(B/T) \cdot a_0 F(\phi) \cdot (C_H + fC_U)^\alpha \quad (11.1-1)$$

A : 溶解反応定数, B : 活性化エネルギーに関する定数 (負値),
 a_0 : 初期比表面積, C_H : 酸濃度, C_U : ウラン濃度,
 $F(\phi)$: 表面積遷移関数, f : 定数, T : 温度,
 t : 時間, α : 溶解反応次数, ϕ : 溶解率

ペレット形状の燃料に関しては、 $F(\phi)$ 及び ϕ は、Hodgson³⁾ と Taylor⁴⁾ の理論から Ohsaki らが得たモデル⁵⁾ を用いる。

$$F(\phi) = -\frac{f}{1-f} \frac{(1-c)}{c} (\exp(-x) - \exp(-fx)) + \exp(-x) \quad (11.1-2)$$

$$\phi = 1 + \frac{f}{1-f} (1-c) \left(\exp(-x) - \frac{1}{f} \exp(-fx) \right) - c \cdot \exp(-x) \quad (11.1-3)$$

粒状、粉末状の燃料に対しては、一様な球形粒子と仮定し次式を用いる。

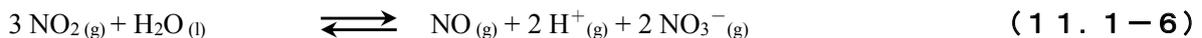
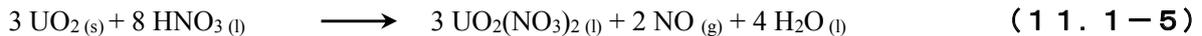
$$F(\phi) = (1 - \phi)^{2/3} \quad (11.1-4)$$

1 1. 1. 2 溶解オフガス挙動モデル

溶解オフガスに含まれる揮発性成分 (I_2 , NO_x 等) の挙動を計算するモデルである。溶解槽, ヨウ素追出槽, 凝縮器, NO_x 吸収塔, ヨウ素追出塔及び配管から構成される工程を対象としている。主要成分として考慮するものは、液相の HNO_3 , HNO_2 , I^- , I_2 , IO_3^- 及び H_2O の 6 成分、気相の NO , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_4 , O_2 , I_2 , H_2O , HNO_3 及び不活性ガスの 9 成分である。加えて、溶液から気相へ移行する放射性核種として Kr , $C-14$, Ru , トリチウムの挙動を共に扱う。うち Kr , $C-14$, Ru の 3 つは不活性ガスとして扱う。

① 溶解槽オフガス発生部

溶解槽で発生するオフガスの発生量とその成分分圧を計算する。燃料の溶解反応及び気液平衡等により NO_x ガスが放出される。本モデルでは、ウラン 1 mol の溶解につき NO 2/3 mol が発生する。ヨウ素の発生速度は、溶解前の使用済燃料に含まれるヨウ素量と燃料 (U) の溶解速度に依存する。ヨウ素の他、 Kr , $C-14$, Ru , トリチウムは、それぞれ被覆材への吸収、剪断工程での気相放出、溶解工程での溶解液への移行、不溶解残渣への移行の割合をユーザが与える。ここでは以下の化学反応を考慮する他、水 (H_2O) と硝酸 (HNO_3) の蒸発速度も考慮する。



② 溶解槽上部空間及びヨウ素追出槽上部空間

溶解槽又はヨウ素追出槽の上部空間を通過するオフガスの流量とその成分分圧を計算する。ここでは以下の化学反応を考慮する。ただし NO_x にまつわる化学反応は複雑であり、実測値の整理も十分ではない。詳細な反応速度式は省略するが 4 章で紹介した文献をもとにしている。



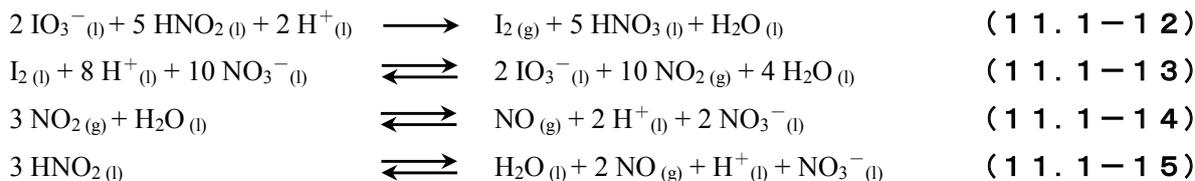
③ ヨウ素追出槽オフガス発生部

ヨウ素追出槽で発生するオフガスの発生量とその成分分圧を計算する。ヨウ素は溶解液中で I^- 及び IO_3^- として溶解している。これらは NO_x ガスの吹き込みで生成した HNO_2 と反応して I_2 ガスとなり気相へ放出される。ここでは 3 つのモデルを検討する。

a. 反応律速モデル

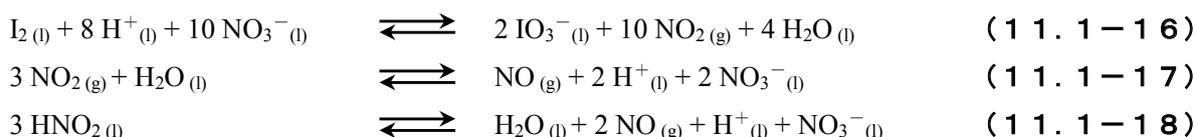
溶液中のヨウ素は亜硝酸と反応して追い出されると考えるモデルである。以下の化学反応が考えられる。この他、水と硝酸の蒸発速度を考慮する。





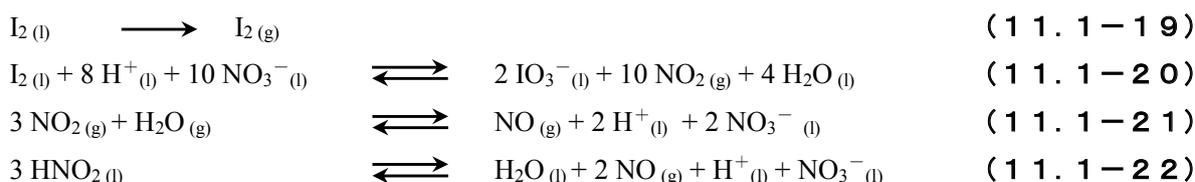
b. 気液平衡モデル

液中のヨウ素は気液平衡で追い出されると考えるモデルである。本モデルでは以下の化学反応が考えられる。この他、水と硝酸の蒸発速度、ヨウ素の気液平衡を考慮する。



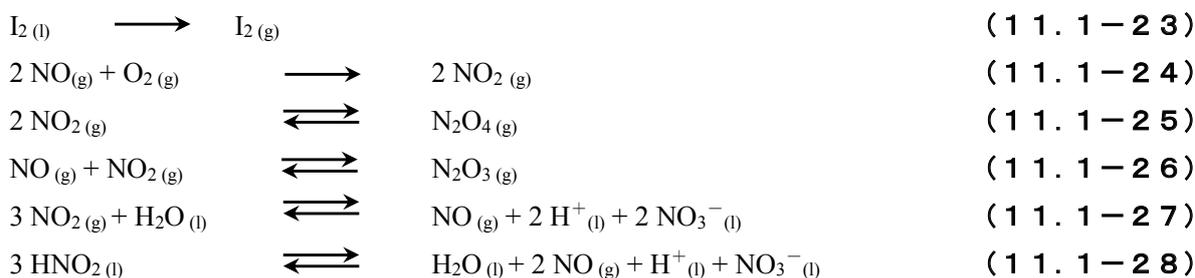
c. 物質移動律速モデル

液中のヨウ素は液相から気相への物質移動で追い出されると考えるモデルである。本モデルでは以下の化学反応が考えられる。



④ 凝縮器

凝縮器での凝縮量、凝縮液の成分濃度及び凝縮後のオフガス流量とその成分分圧を計算するモデルである。気相部の完全混合槽モデルとした。ここでは以下の化学反応が考えられる。この他、水と硝酸の凝縮速度、ヨウ素の気液平衡を考慮する。

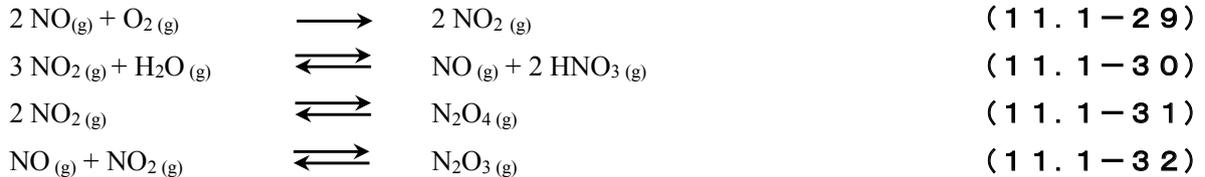


⑤ 配管

溶解槽から NO_x 洗浄塔へ至る配管内では、実際には温度低下のため水蒸気が凝縮すると考えられるが、ここでは凝縮は全て凝縮器において起こるものとし、配管内での凝縮はないものとした。ただし、NO の酸化が進行するため、溶解槽上部空間及びヨウ素追出槽上部空間と同様の反応計算を配管内滞留時間分だけ行う。ヨウ素は配管内に沈着せず単に通過するのみとする。

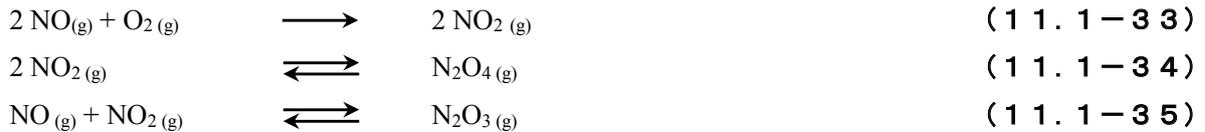
a. 配管（硝酸蒸気あり）

溶解槽上部から凝縮器への配管及びヨウ素追出槽から凝縮器への配管でのオフガス流量と成分分圧を評価する。配管は細長いため長さ方向に複数個のメッシュに等分割し、上流側メッシュから順次計算を行う。上流側メッシュの計算結果を用いて下流側メッシュについて計算する。ここでは以下の化学反応が考えられる。



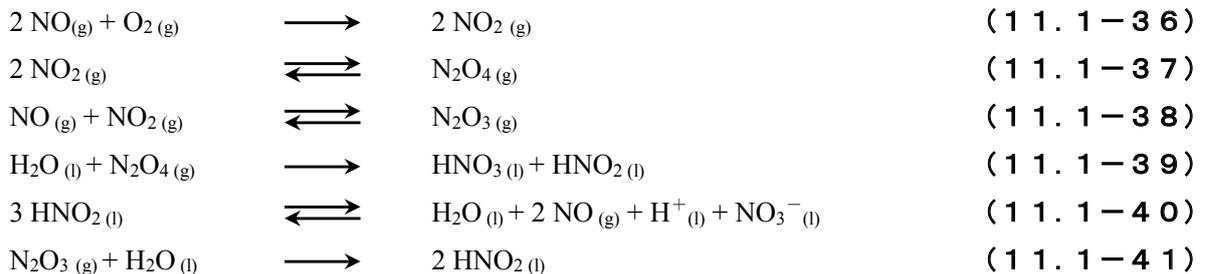
b. 配管（硝酸蒸気無し）

凝縮器より下流側の配管のオフガス流量と成分分圧を計算する。硝酸蒸気分圧は0とする。N個のメッシュに区切った各メッシュでの計算方法は、溶解槽上部空間の計算方法と似ているが、硝酸蒸気、水蒸気、NOとNO₂の平衡はないものとする。ここでは以下の化学反応が考えられる。



⑥ NO_x 吸収塔（ヨウ素追出槽）

NO_x 吸収塔へ供給されたガスは（式11.3-36, 37）の反応平衡が進みながら、N₂O₄として溶液へ物理吸収され、加水分解する（式11.3-39）。充填塔でのNO_x吸収を模擬し、液相成分濃度、オフガス流量とその成分分圧を計算する。ヨウ素I₂の気液平衡を考慮する。充填塔は向流型と並流型を選択する。ここでは、以下の化学反応が考えられる。



11.1.3 溶解オフガス挙動の計算例

想定した溶解槽～オフガス系（図11.1-1）のシミュレーション計算を行った。オフガス系は、溶解槽、凝縮器、NO_x吸収塔、ヨウ素追出槽とそれらを結合する配管から構成される。溶解槽の出口気相部、及びヨウ素追出槽の出口気相部におけるNO、NO₂、N₂O₃、N₂O₄、I₂及びKrの計算結果を図11.1-2～3に示す。

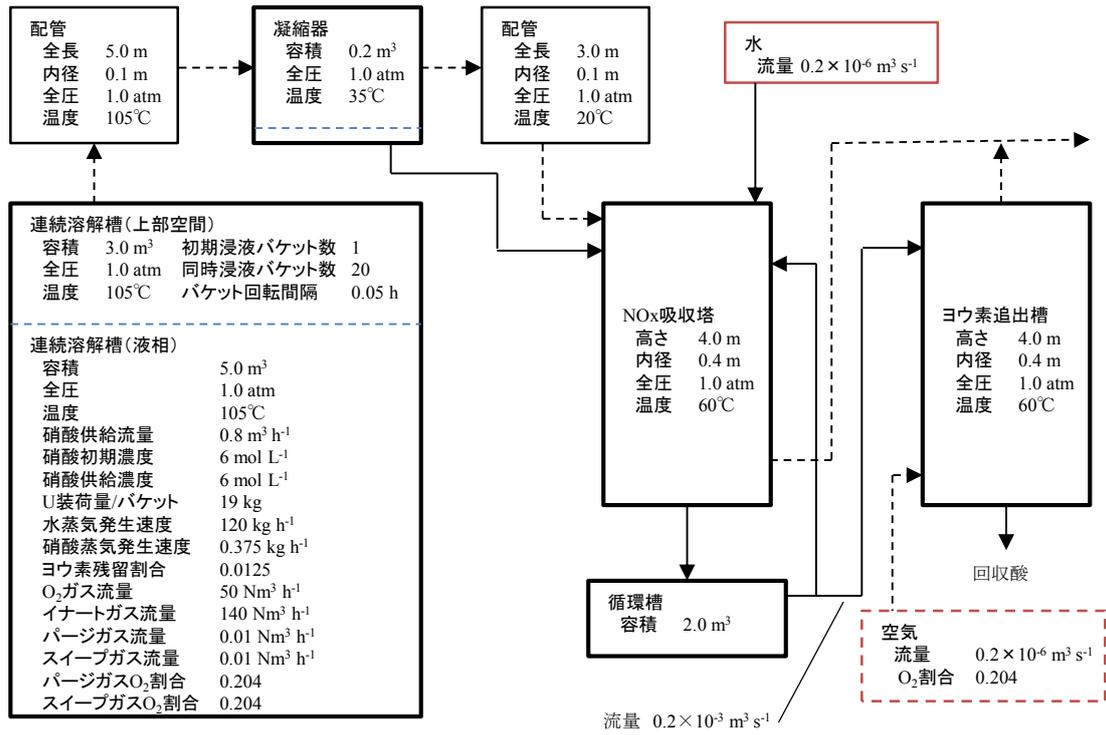


図 1 1. 1-1 想定した溶解槽～オフガス系機器

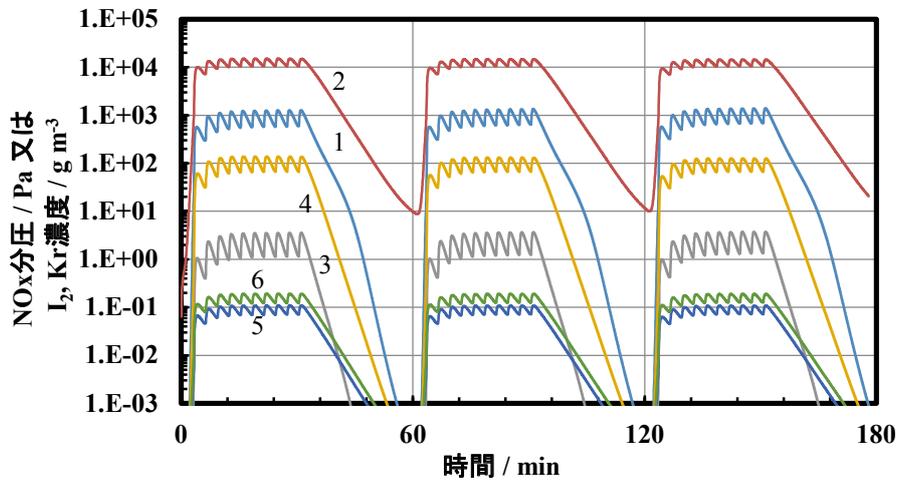


図 1 1. 1-2 溶解槽の上部空間出口の計算結果 (1 : NO, 2 : NO₂, 3 : N₂O₃, 4 : N₂O₄, 5 : I₂, 6 : Kr, ウランが入ったバケツ 10 個及び空バケツ 10 個を繰返し溶解処理する想定, 溶解槽からのヨウ素, Kr の放出割合は一定値を設定)

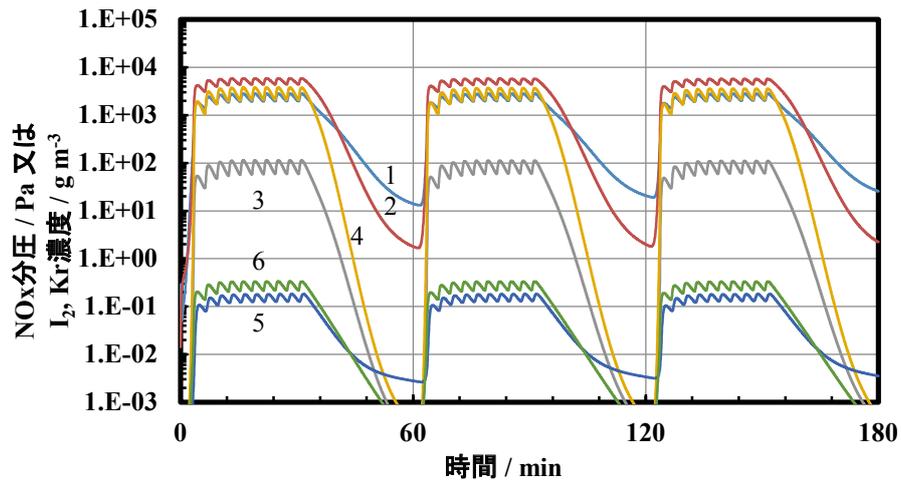


図 1 1. 1-3 ヨウ素追出槽の気相部出口の計算結果 (プロット番号と運転条件想定は 図 1 1. 1-2 に同じ)

(1 1. 1 節の参考文献)

- 1) Ladshow, A., Sharma, K., Yiacommi, S., Tsouris, C., DePaoli, D. W., Adsorption Modeling for Off-gas Treatment, Proc. Int. Nucl. Fuel Cycle Conf., Nuclear Energy at a Crossroads (GLOBAL 2013), Salt Lake City, Sep. 2013, pp. 1573 - 1578.
- 2) Rutledge, V. J., Off-gas Adsorption Model and Simulation - OSPREY, Proc. Int. Nucl. Fuel Cycle Conf., Nuclear Energy at a Crossroads (GLOBAL 2013), Salt Lake City, Sep. 2013, pp. 1579 - 1585.
- 3) Taylor, T. F., Sharratt, E. W., de Chazal, L. E. M., Logsdail, D. H., Dissolution Rates of Uranium Dioxide Sintered Pellets in Nitric Acid Systems, J. Appl. Chem, 13, 1963, pp. 32 - 40.
- 4) Hodgson, T. D., A Model for Fuel Dissolution via Fragmentation, Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '87), Paris, 1987, pp. 591 - 594.
- 5) Ohsaki, H., Fujine, S., Maeda, M., Adachi, T., Sakurai, T., Kudo, H., Simulation of Spent Fuel Dissolution in Reprocessing, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '91), Sendai, 1991, pp. 682 - 686.

11.2 銀シリカ吸着剤へのヨウ素吸着挙動

溶解オフガスに含まれる I-129 等の放射性ヨウ素の環境放出量を低減させるため、銀 - シリカ吸着材 (AgS) を用いて吸着させることが考えられる。本節では Mineo らが検討したヨウ素吸着挙動モデルについて紹介する。

11.2.1 計算モデル

ヨウ素吸着カラムの内部を、気相部と吸着粒子内部に分けてそれぞれのヨウ素の挙動を考える。吸着粒子内部については、吸着粒子内でのヨウ素の拡散移行を考慮する。AgS 等吸着粒子を充填した円筒内を溶解オフガスが空塔速度 u で流れる際に、位置 z においてガスと粒子間の境膜を介してヨウ素が吸着され粒子内部へ拡散移動するという標準的なモデルである (図 11.2-1)。

各々の物質収支式は以下の式で表すことができる。なお、微分方程式の差分化と解法、さらに有効拡散係数等の導出については付録に示す。

① 気相部における移流方程式

$$\varepsilon_b \frac{\partial(CG)}{\partial t} = -u \frac{\partial(CG)}{\partial z} - \rho_b \frac{\partial(\overline{QP})}{\partial t} \quad (11.2-1)$$

CG : 吸着塔気相部ヨウ素濃度 / kg m^{-3}

\overline{QP} : 位置 z における吸着粒子内ヨウ素吸着量 / kg kg^{-1}

ε_b : 吸着カートリッジ空隙率 / -

u : 吸着塔内空塔速度 / m s^{-1}

ρ_b : 吸着材充填密度 / kg m^{-3}

② 吸着粒子内部における拡散方程式

$$\rho_s \frac{\partial(QP)}{\partial t} = D_{ea} \left(\frac{\partial^2(CP)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial(CP)}{\partial r} \right) \quad (11.2-2)$$

CP : 吸着材粒子内気相部ヨウ素濃度 / kg m^{-3}

QP : 吸着粒子内の位置 r におけるヨウ素吸着量 / kg kg^{-1}

ρ_s : 吸着材粒子密度 / kg m^{-3}

D_{ea} : 有効拡散係数 / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

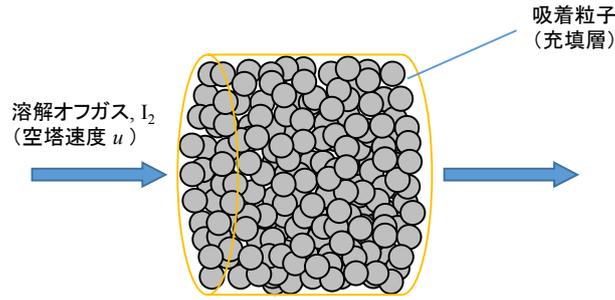


図 1 1. 2-1 ヨウ素吸着の模式図

1 1. 2. 2 ヨウ素吸着試験及び計算例

① AgS を用いたヨウ素吸着試験

Hattori ら²⁾, Sakurai ら³⁾ によって実施された AgS を用いたヨウ素吸着試験の試験条件を表 1 1. 2-1 にまとめた。併せて日本原子力研究所 NUCEF で実施したヨウ素吸着試験の装置概略を図 1 1. 2-2 に示す。なお、NUCEF での試験は Sakurai らの試験とほぼ同様な装置構成と実験条件で行ったものである。

表 1 1. 2-1 AgS を用いたヨウ素吸着試験の操作条件

		Hattori ら ²⁾	Sakurai ら ³⁾	NUCEF
カートリッジ 寸法等	高さ / m	0.01	0.01	0.01
	直径 / m	0.02	0.025	0.025
	段数 / -	10	8	8
AgS 含有量 / kg		$2.16 \times 10^{-3} \text{ a}$	3.38×10^{-3}	3.39×10^{-3}
AgS	細孔径 / Å	100	100	100
	銀添着率 / wt%	12	12	12
	粒子径 / mm	1~2	1~2	1~2
供給流量 / $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$		$1.57 \times 10^{-5} \text{ a}$	1.12×10^{-4}	9.80×10^{-5}
供給ヨウ素濃度 / kg m^{-3}		$6.22 \times 10^{-3} \text{ a}$	$3.38 \times 10^{-4} \text{ a}$	$3.38 \times 10^{-4} \text{ a}$
			$1.53 \times 10^{-3} \text{ a}$	
			$3.06 \times 10^{-3} \text{ a}$	
			$4.60 \times 10^{-3} \text{ a}$	
			$6.13 \times 10^{-3} \text{ a}$	
全供給ヨウ素量 / kg		$1.41 \times 10^{-3} \text{ a}$	3.40×10^{-5}	2.98×10^{-5}
			1.54×10^{-4}	
			3.08×10^{-4}	
			4.62×10^{-4}	
			6.16×10^{-4}	
試験時間 / s		1.44×10^4 (4 h)	900 ^a	900 ^a
温度 / K		423	423	423

a : 推定値

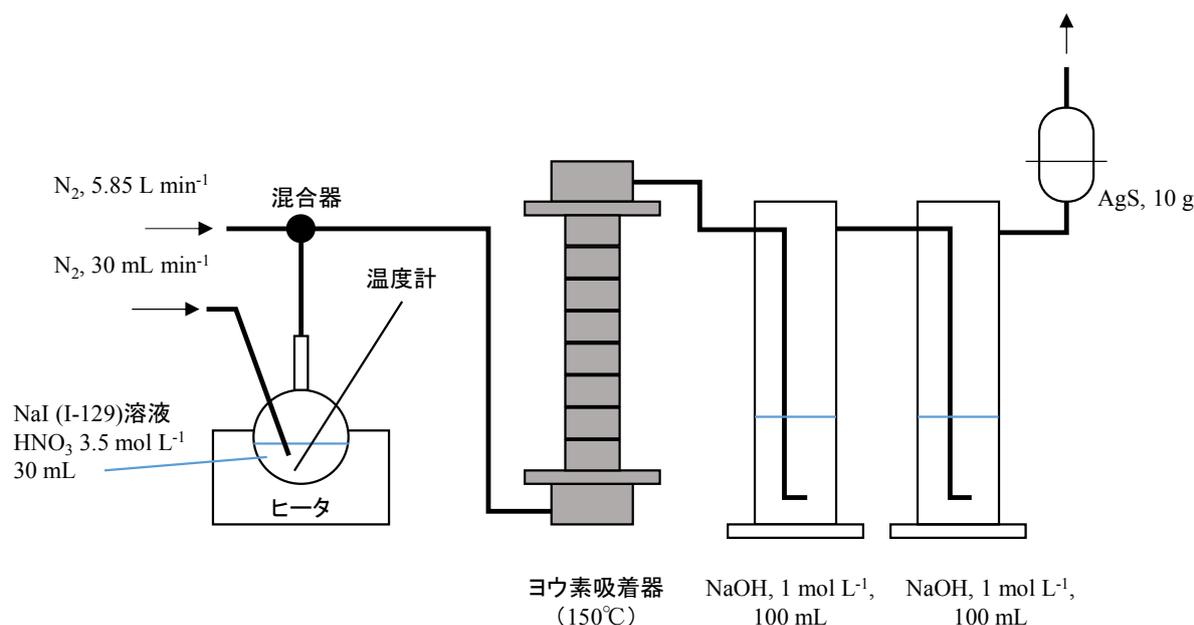


図 1 1. 2-2 ヨウ素吸着試験装置の概略図 (NUCEF での I-129 試験)

② 硝酸銀添着シリカゲル (AgS)

シリカゲルに硝酸銀を添着したものでありドイツで開発された。AC6120 とも呼ばれる。耐酸性に優れており、ドイツ WAK 再処理施設のオフガス系で 20 年以上使用され、その性能が実証されている。大型再処理施設でも使用が予定されている⁴⁾。

AgS の物性値を表 1 1. 2-2 に示す。銀添着率は 12 wt% である。銀の利用率 (ヨウ素と反応する銀の割合) は、60~80 % との報告がある^{5,6)}。

表 1 1. 2-2 AgS 物性値

平均粒子径	1~2 mm
平均細孔径	10 nm
粒子内空隙	4.8 m ³ kg ⁻¹
バルク密度	719 kg m ⁻³
層空隙率	4.04×10 ⁻¹ a
粒子内空隙率	5.79×10 ⁻¹ a
粒子密度	1.21×10 ⁻³ kg/m ³ a

a 推定値

③ 計算条件の設定

基本式に含まれる定数のうち、有効拡散係数と屈曲係数については、その値が不確定である。有効拡散係数については、表面拡散の効果を考慮すると、計算式で求めた値の数倍になることがある。また屈曲係数は、物質により異なる値で、一般的に 1.4~6 の間の値をとる^{7,8)}。

これらの定数は評価結果に大きな影響を及ぼすことから、一つの試験結果を対象として、これらの変数についてパラメータサーベイを行い、妥当な値を検討した上で、その値をその他の試験

のシミュレーション計算に用いることとした。

吸着材粒子内の銀の偏在は、評価結果に大きな影響を及ぼす。吸着材粒子の半径方向に沿って、銀の分布を分析した結果、分布の偏りは認められなかった。試計算では吸着材粒子内の銀の分布は一様であるとした。

④ 計算結果と試験結果の比較

前記の各種ヨウ素吸着試験と計算値の比較を行った。結果を図11. 2-3~5に示す。全ての試験について、計算値は満足できる範囲で試験結果を再現している。これらの他に使用済燃料を硝酸へ溶解し、ヨウ素追出し操作を行った時のオフガス中ヨウ素の吸着試験との比較が Mineo ら⁹⁾によって報告されている(4章)。

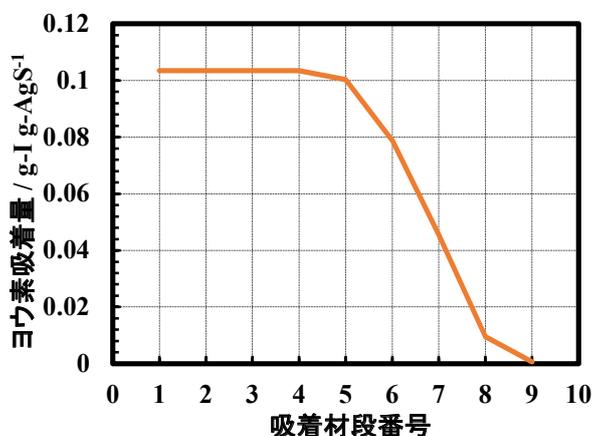


図11. 2-3 ヨウ素吸着試験に基づく計算結果 (Hattori ら) (吸着モデルによる推算値, 全供給ヨウ素量 1.41 g)

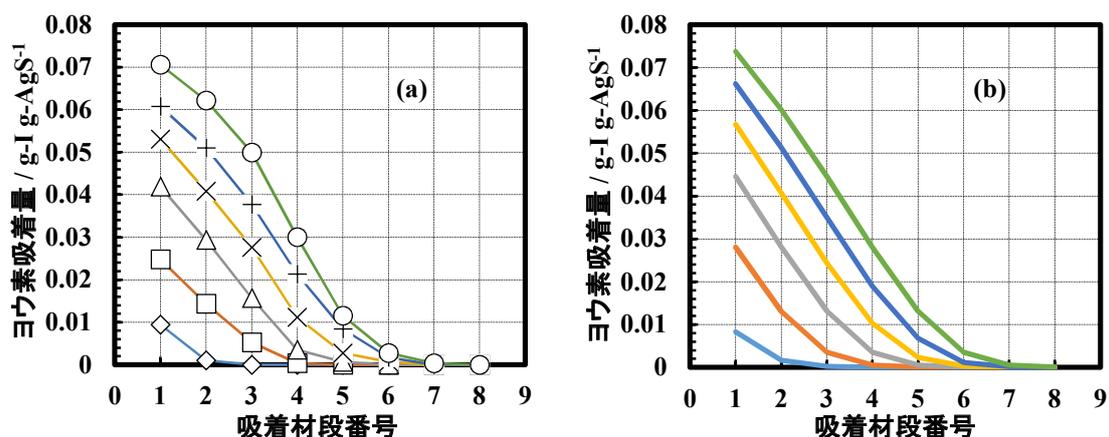


図11. 2-4 によるヨウ素吸着試験結果と計算結果 (Sakurai ら)³⁾ (Sakurai, T., et al., J. Nucl. Sci. Technol., 34, (a) Sakurai らによる実験値, 全供給ヨウ素量 ◇ : 34 mg, □ : 154 mg, △ : 308 mg, × : 462 mg, + : 616 mg, ○ : 768 mg, (b) 吸着モデルによる推算値, それぞれ(a)の条件に対応)

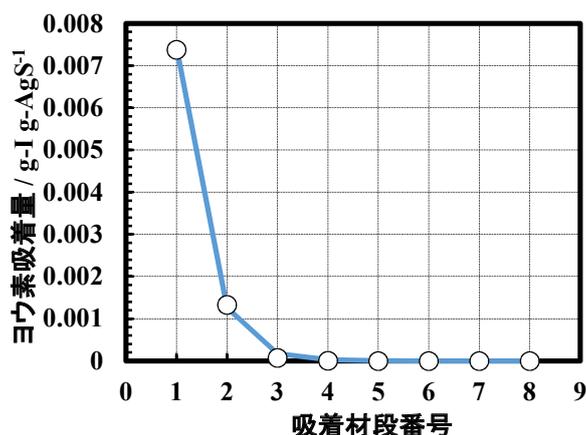


図 1 1. 2-5 NUCEF で実施したヨウ素吸着試験結果と計算結果の比較 (○ : 実験値, 実線 : 吸着モデルによる推算値, 全供給ヨウ素量 29.8 mg)

(1 1. 2 節の参考文献)

- 1) Mineo, H., Gotoh, M., Iizuka, M., Fujisaki, S., Uchiyama, G., A simple Model Predicting Iodine Profile in a Packed Bed of Silica-Gel Impregnated with Silver Nitrate, J. Nucl. Sci Technol., 39, 2002, pp. 241 - 247.
- 2) Hattori, S., Kobayashi, Y., Ozawa, Y., Kunikata, M., Removal of Iodine from Off-gas of Nuclear Fuel Reprocessing Plants with Silver Impregnated Adsorbents, Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference, Baltimore, 1984, CONF-840806, 1985, pp. 1343 - 1360.
- 3) Sakurai, T., Takahashi, A., Ye, M. L., Kihara, T., Fujine, S, Trapping and Measuring Radioiodine (Iodine-129) in Cartridge Filters, J. Nucl. Sci. Technol., 34, 1997, pp. 211 - 216.
- 4) 桜井勉, 高橋昭, 再処理プロセス中のヨウ素の挙動—研究と調査—, JAERI-Review 97-002, 1997.
- 5) Wilhelm, J., Furrer, J., Schultes, E., Head-end Iodine Removal from a Reprocessing Plant with a Solid Sorbent, Proc. 14th ERDA Air Cleaning Conference, Sun Valley, 1976, CONF-760822, 1976, pp. 447 - 477.
- 6) Herrmann, F. J., Herrman, B., Hoeflich, V., Beyer, Ch., Removal Efficiency of Silver Impregnated Filter Materials and Performance of Iodine Filters in the Off-Gases of the Karlsruhe Reprocessing Plant WAK, Proc. 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Portland, 1996, NUREG/CP-0153, CONF-960715, 1997, pp. 609 - 616.
- 7) 桐栄良三, 化学機械の理論と計算 (第 2 版) (亀井三郎 編), 第 8 章 吸着, 産業図書, 1975.
- 8) 橋本健治, 三浦孝一, 吸着技術ハンドブック (清水博 監修), 第 III 編 第 1 章, エヌ・ティー・エス, 1993.
- 9) Mineo, H., Gotoh, M., Iizuka, M., Fujisaki, S., Hagiya, H., Uchiyama, G., Applicability of a Model Predicting Iodine-129 Profile in a Silver Nitrate Silica-Gel Column for Dissolver Off-Gas Treatment of Fuel Reprocessing, Sep. Sci. Technol., 38, 2003, pp. 1981 - 2001.

11.3 抽出挙動

PUREX 法を用いた再処理抽出工程でのウラン及びプルトニウム等の抽出挙動をシミュレートする計算コードとして、これまでに SEPHIS 及びその改良版（アメリカ ORNL, HEDL, 日本原子力研究所（現 原子力機構）¹⁻⁵⁾, Revised-MIXSET（動力炉・核燃料開発事業団（現 原子力機構）⁶⁾, MIXSET-X⁷⁾（同）, PULCO（同）⁸⁾, DYNAC（住友金属鉱山）⁹⁻¹¹⁾, EXTRA-M（日本原子力研究所）^{12, 13)} 等が開発され、いくつかは公開されている。これらのコードの概要をまとめ、表 11.3-1 に示した。

原子力機構では、過去に開発されたコードを参考として ESSCAR を、また ESSCAR モデルを継承し機能拡張した PARC¹⁴⁻¹⁸⁾ を開発している。

11.3.1 抽出計算コードの概要

抽出計算コードは、ミキサセトラを対象としたものとパルスカラムを対象としたものに分けられる。前者の例として SEPHIS, Revised-MIXSET, MIXSET-X 及び EXTRA-M があり、また後者には DYNAC, PULCO 等がある。PARC は複数のパルスカラムとミキサセトラを連結した工程のシミュレーション計算が可能である。

1970 年代以降、実験データの蓄積と計算機能力の向上に伴って計算コードに組み込まれる化学種の種類、反応速度式の個数は増加する傾向にある。

Revised-MIXSET では PUREX 法再処理において重要な 8 化学種、すなわち硝酸, U(VI), Pu(IV), Pu(III), U(IV), 硝酸ヒドロキシルアミン (HAN), 硝酸ヒドラジンを対象としている。後続する MIXSET-X, EXTRA-M, PARC ではこれらに加えてテクネチウム (Tc), ネプツニウム (Np), ルテニウム (Ru) 等の化学種と諸反応を追加している。PARC が対象としている計算成分は、以下の 29 成分が定義されている¹⁷⁾。

硝酸, U(VI), Pu(IV), Pu(III), U(IV), HAN, 硝酸ヒドラジン, 亜硝酸, ジルコニウム (Zr), Tc, Np(IV), Np(V), Np(VI), アジ化水素, *iso*-ブチルアルデヒド, *n*-ブチルアルデヒド, *iso*-酪酸, *n*-酪酸, ヨウ素 (I), セシウム (Cs), Ru(III), Pu(VI), バナジウム(IV), バナジウム(V), リン酸ジブチル (HDBP), リン酸モノブチル (H₂MBP), リン酸, 核分裂生成物 (FP (Zr, Tc, I, Cs, Ru 以外の)), 過酸化水素

11.3.2 抽出計算コードの基本式

(1) はじめに

抽出計算コードに組み込まれている基本式として分配比計算式、化学反応式および化学反応速度式、パルスカラムとミキサセトラの物質収支式を記述する。式中の各変数の意味を以下に記述する。

- x_A : 成分 A の水相濃度（体積モル濃度） / mol L⁻¹,
- y_A : 成分 A の有機相濃度（体積モル濃度） / mol L⁻¹,
- X_A : 成分 A の水相濃度（Solute-free 濃度） / mol L⁻¹,
- Y_A : 成分 A の有機相濃度（Solute-free 濃度） / mol L⁻¹,

- x_N : 硝酸根濃度 / mol L⁻¹,
 F : TBP の体積分率 / vol%TBP,
 T_0 : 有機相中の全 TBP 濃度 / mol L⁻¹, $T_0 = 3.6538 F$,
 T_f : フリーTBP 濃度 / mol L⁻¹,
 $K_{n,A}$: 成分 A の n 次の見かけの平衡定数,
 D_A : 成分 A の分配比 / -,
 τ : 温度パラメータ, $\tau = \frac{1}{T} - \frac{1}{298}$,
 T : 絶対温度 / K

(2) 濃度単位の変換

溶質の濃度単位としては、体積モル濃度（溶液 1 L に含まれる溶質の濃度）と Solute-free モル濃度（溶媒 1 L に含まれる溶質の濃度）のいずれかが用いられる。Solute-free の考え方は溶質濃度の増減に伴って溶液が膨張収縮し体積が変化することを考慮するものである。SEPHIS, Revised-MIXSET 等では Solute-free 濃度が用いられている。ユーザが入力するフィード濃度は体積モル濃度で与えられ、コード内部で Solute-free 濃度に変換され分配計算を行う。MIXSET-X, PARC 等でもこの考え方が引き継がれている。ただし、Solute-free 濃度への変換式は、元々 U, Pu, 硝酸 / TBP 系で検討されたものであり、PARC のように対象とする元素の種類が多い場合には厳密な適用が難しく精度向上も期待できない。現状の PARC では、体積濃度と Solute-free 濃度の単位変換を行うかどうかの選択が可能である。以下に体積濃度と Solute-free 濃度の関係式^{19,20)}を示す。基本的に $x \leq X$, $y \leq Y$ となる。

(水相における体積濃度 x から Solute-free 濃度 X への変換)

$$X_A = \frac{x_A}{1 - 0.0309 \cdot x_{H^+} - 0.0724 \cdot x_U - 0.13 \cdot x_{Pu} - 0.031 \cdot x_R} \tag{11.3-1}$$

$$x_U = x_{U(VI)} + x_{U(IV)}$$

$$x_{Pu} = x_{Pu(IV)} + x_{Pu(III)}$$

$$x_R = x_{NH_3OH^+} + x_{N_2H_5^+}$$

(有機相における体積濃度 y から Solute-free 濃度 Y への変換)

$$Y_A = \frac{y_A}{1 - 0.043 \cdot y_{H^+} - 0.097 \cdot (y_{U(VI)} + y_{U(IV)}) - 0.139 \cdot (y_{Pu(IV)} + y_{Pu(III)}) - 0.0174 \cdot W_{CO}}$$

$$W_{CO} = W_{LT} \cdot F^{1.65} \cdot \left(1 - 0.65 \cdot \frac{y_{H^+}}{H_{OS}} - \frac{y_{U(VI)} + y_{U(IV)}}{U_{OS}} - \frac{y_{Pu(IV)} + y_{Pu(III)}}{P_{OS}} \right) \tag{11.3-2}$$

$$W_{LT} = 3.95 - 0.0144 \cdot (T - 273.15)$$

$$U_{OS} = 0.5 \cdot \frac{T_0}{1 + 0.046 \cdot T_0}, \quad P_{OS} = 0.5 \cdot \frac{T_0}{1 + 0.09 \cdot T_0}$$

$$H_{OS} = (1 - 0.00609 \cdot W_{LT} \cdot F^{1.65}) \cdot \frac{T_0}{1 + 0.043 \cdot T_0}$$

(水相における Solute-free 濃度 X から体積濃度 x への変換)

$$x_A = \frac{X_A}{1 + 0.0309 \cdot X_{H^+} + 0.0724 \cdot X_U + 0.13 \cdot X_{Pu} + 0.031 \cdot X_R} \quad (11.3-3)$$

$$X_U = X_{U(VI)} + X_{U(IV)}$$

$$X_{Pu} = X_{Pu(IV)} + X_{Pu(III)}$$

$$X_R = X_{NH_3OH^+} + X_{N_2H_5^+}$$

(有機相における Solute-free 濃度 Y から体積濃度 y への変換)

$$y_A = \frac{Y_A}{1 + 0.043 \cdot Y_{H^+} + 0.097 \cdot (Y_{U(VI)} + Y_{U(IV)}) + 0.139 \cdot (Y_{Pu(IV)} + Y_{Pu(III)}) + 0.0174 \cdot W_{CO}} \quad (11.3-4)$$

$$W_{ST} = 4.2 - 0.015 \cdot (T - 273.15)$$

$$W_{CO} = W_{ST} \cdot F^{1.69} \cdot \left(1 - \frac{0.6 \cdot Y_{H^+} + 2 \cdot (Y_{U(VI)} + Y_{U(IV)} + Y_{Pu(IV)} + Y_{Pu(III)})}{T_0} \right)$$

(3) フリー-TBP 濃度の計算

フリー-TBP 濃度 (T_f) は、有機相中の全 TBP 量及び有機相中で各化学種と結合している TBP の量から求める。各化学種成分に対し TBP が 1 または 2 個結合するとした場合、 T_f についての 2 次方程式を解くことで得られる。SEPHIS, Revised-MIXSET, MIXSET-X, PARC 等の T_f の計算では、水素イオン, U(VI), Pu(IV), Pu(III), U(IV) の濃度が用いられている。次式は、有機相中で U, Pu は TBP 2 個が結合し、硝酸は 1 または 2 個が結合するとした計算式を示す。ここでの濃度単位は体積濃度とした。

$$T_f = T_0 - 2 \cdot (K_{2,H^+} \cdot x_{H^+} + K_{2,U(VI)} \cdot x_{U(VI)} + K_{2,U(IV)} \cdot x_{U(IV)} + K_{2,Pu(IV)} \cdot x_{Pu(IV)} + K_{2,Pu(III)} \cdot x_{Pu(III)}) \cdot T_f^2 - 1 \cdot (K_{1,H^+} \cdot x_{H^+}) \cdot T_f \quad (11.3-5)$$

(4) 硝酸根濃度の計算

分配比の計算式は水相の硝酸根濃度 (x_N) の関数として整理されることが多い。硝酸根濃度は各成分の水相モル濃度と電荷から算出する。以下に例を示す。

$$x_N = x_{H^+} + 2 \cdot x_{U(VI)} + 4 \cdot x_{U(IV)} + 4 \cdot x_{Pu(IV)} + 3 \cdot x_{Pu(III)} + x_{NH_3OH^+} + x_{N_2H_5^+} \quad (11.3-6)$$

(5) 分配比計算式

SEPHIS 等の多くのコードでは、Richardson による相関式¹⁹⁾を採用あるいは参考にしており、分配平衡定数とフリー-TBP の n 乗との積 (n は TBP 結合個数) で表すモデルを用いている。

Revised-MIXSET では、硝酸, U(VI), Pu(IV), Pu(III) については Richardson 相関式を採用し、また U(IV) については過去の分配試験データから分配比を導出してコードに組み込んでいる。HAN, 硝酸ヒドラジンについては、有機相に分配しない、すなわち分配比は 0 であるとしている。これは

PULCO や PARC でも同様である。

一方 EXTRA-M では、分配比の算出式は、Richardson のモデルを用いず、ユーザが計算モデルを作成して入力することとしている。入力値は DIST コード²¹⁾を用いて導出する。DIST コードはその内部に過去に分配実験で得られたデータ群を内蔵しており、ユーザ入力に従ってカーブフィッティングを行って EXTRA-M に入力可能な形式のデータを出力する。

PARC の分配比の算出式は、U, Pu, 硝酸, 亜硝酸, Np(V), Tc 等は Richardson モデル等、既往文献に記載のあるものを用いている。Zr, Np(IV), Np(VI), Pu(VI)等については、試験データより新たな分配比の算出式を導出して組み込んでいる。ここでは PUREX 法による抽出分離工程の計算で用いられるものを以下に示す。併せて津幡ら¹⁷⁾による報告書を参照頂きたい。

① 硝酸

Richardson によるモデル^{2, 6, 19)}を参考にしている。

$$D_{H^+} = K_{1,H^+} \cdot T_f + K_{2,H^+} \cdot T_f^2 \quad (11.3-7)$$

$$K_{1,H^+} = K_{2,H^+} = (0.135 \cdot x_N^{0.82} + 0.0052 \cdot x_N^{3.44}) \cdot (1 - 0.54 \exp(-15 \cdot F)) \cdot \exp(340\tau)$$

② ウラン(VI)

Richardson によるモデル^{2, 6, 19)}を参考にしている。

$$D_{U(VI)} = K_{2,U(VI)} \cdot T_f^2 \quad (11.3-8)$$

$$K_{2,U(VI)} = (3.7 \cdot x_N^{1.57} + 1.4 \cdot x_N^{3.9} + 0.011 \cdot x_N^{7.3}) \cdot (4 \cdot F^{-0.17} - 3) \cdot \exp(2500\tau)$$

③ プルトニウム(IV)

Richardson によるモデル^{2, 6, 19)}を参考にしている。

$$D_{Pu(IV)} = K_{2,Pu(IV)} \cdot T_f^2 \quad (11.3-9)$$

$$K_{2,Pu(IV)} = (3.7 \cdot x_N^{1.57} + 1.4 \cdot x_N^{3.9} + 0.011 \cdot x_N^{7.3}) \cdot (4 \cdot F^{-0.17} - 3) \cdot (0.2 + 0.55 \cdot F^{1.25} + 0.0074 \cdot x_N^2) \cdot \exp(-200\tau)$$

④ プルトニウム(III)

Richardson によるモデル^{2, 6, 19)}を参考にしている。

$$D_{Pu(III)} = K_{2,Pu(III)} \cdot T_f^2 \quad (11.3-10)$$

$$K_{2,Pu(III)} = 0.04 \cdot x_N^{1.8} + 0.000156 \cdot x_N^7 \cdot F$$

⑤ ウラン(IV)

Revised-MIXSET のモデル^{6, 22)}を参考にしている。

$$D_{U(IV)} = K_{2,U(IV)} \cdot T_f^2 \quad (11.3-11)$$

$$K_{2,U(IV)} = \exp(-3.336 + 1.9331 \cdot x_N)$$

⑦ 亜硝酸

宝徳ら²³⁾による試験データから導出した。

$$D_{HNO_2} = K_{1,HNO_2} \cdot T_f \quad (11.3-12)$$

$$K_{1,HNO_2} = 24.80 \cdot x_{H^+}^{-0.280} - 3.209 \cdot x_{H^+}^{-0.543}$$

⑧ 硝酸ヒドロキシルアミン

$$D_{NH_3OH^+} = 0 \quad (11.3-13)$$

⑨ 硝酸ヒドラジン

$$D_{N_2H_5^+} = 0 \quad (11.3-14)$$

⑩ ジルコニウム

Alcock のデータ等^{24, 25)}から導出した。

$$D_{Zr} = K_{2,Zr} \cdot T_f^2 \quad (11.3-15)$$

$$K_{2,Zr} = \exp(-5.19 + 1.85 \cdot x_N)$$

⑪ テクネチウム

Kolarik によるモデル²⁶⁾を参考とした。

$$D_{Tc} = {}^0D_{Tc} \cdot 0.845 \cdot \exp(-350\tau) \cdot T_f^{1.92 \cdot \exp(3300\tau)}$$

$$+ \frac{y_{U(VI)}}{y_{U(VI)} + y_{Pu(IV)}} \cdot 0.331 \cdot \exp(-1060\tau) \cdot y_{U(VI)} \cdot \left(1 + 4.87 \cdot \exp(980\tau) \cdot x_N^{-1.343}\right)$$

$$+ \frac{y_{Pu(IV)}}{y_{U(VI)} + y_{Pu(IV)}} \cdot 5.0 \times 6.62 \cdot \exp(-1060\tau) \cdot y_{Pu(IV)} \cdot x_N^{-0.707} + 1670 \cdot \exp(2810\tau) \cdot y_{Zr} \cdot x_N^{-0.707}$$

$${}^0D_{Tc} = \frac{2.324 \cdot \exp(8070\tau) \cdot x_N^{0.848 \cdot \exp(230\tau)}}{1 + 0.157 \cdot \exp(3240\tau) \cdot x_N^{4.69 \cdot \exp(410\tau)} + 1.72 \cdot \exp(3150\tau) \cdot x_N^{1.95 \cdot \exp(160\tau)}} \quad (11.3-16)$$

⑫ ネプツニウム(IV)

Petrich による分配データ集²⁷⁾から導出した。

$$D_{Np(IV)} = K_{2,Np(IV)} \cdot T_f^2 \quad (11.3-17)$$

$$K_{2,Np(IV)} = 10^{-1.176724 + 1.055994 \cdot x_N - 0.04123843 \cdot x_N^2}$$

⑬ ネプツニウム(V)

Advanced-MIXSET²⁸⁾のモデルを参考とした。

$$D_{Np(V)} = K_{1,Np(V)} \cdot T_f \quad (11.3-18)$$

$$K_{1,Np(V)} = 0.0234 \cdot x_N^{1.41}$$

⑭ ネプツニウム(VI)

Petrich による分配データ集²⁷⁾ から導出した。

$$D_{Np(VI)} = K_{2,Np(VI)} \cdot T_f^2 \quad (11.3-19)$$

$$K_{2,Np(VI)} = 10^{-0.01279311+0.844549 \cdot x_N - 0.03396187 \cdot x_N^2}$$

⑮ アジ化水素

Kelmers ら²⁹⁾ のデータから導出した。

$$D_{HN3} = 9 \cdot T_f \quad (11.3-20)$$

⑯ プルトニウム(VI)

Kumar ら³⁰⁾ のデータから導出した。

$$D_{Pu(VI)} = K_{2,Pu(VI)} \cdot T_f^2 \quad (11.3-21)$$

$$K_{2,Pu(VI)} = 0.5665 \cdot \exp(1.3324 \cdot x_N)$$

(6) 化学反応式および化学反応速度式

PARC に組み込まれている水相及び有機相中の化学反応式の一部を示す。既存のコードを参考とすると共に、文献調査を行い、反応速度式を組み込んでいる。

a. 水相における反応

① プルトニウム(IV)のウラン(IV)による還元反応^{6,31)}



$$\frac{\partial x_{Pu(IV)}}{\partial t} = -1.5 \times 10^2 \cdot \frac{x_{U(IV)} \cdot x_{Pu(IV)}}{x_{H^+}^2} \quad (11.3-22)$$

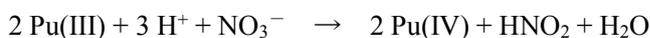
x, y は各々水相中、有機相中の体積モル濃度を表す。

② プルトニウム(IV)の HAN による還元反応^{2,6,32)}



$$\frac{\partial x_{Pu(IV)}}{\partial t} = -2.0 \times 10^{33} \cdot \exp\left(-\frac{22100}{T}\right) \frac{x_{Pu(IV)}^2 \cdot x_{HAN}^2}{x_{Pu(III)}^2 \cdot x_{H^+}^4 \cdot \left(1 + 31650 \cdot \exp\left(-\frac{2625}{T}\right) \cdot x_N\right)^2} \quad (11.3-23)$$

③ プルトニウム(III)の再酸化反応⁶⁾



i) $x_{HNO_2} < 10^{-4}$ のとき

$$\frac{\partial x_{Pu(III)}}{\partial t} = -5.1 \times 10^{-3} \cdot x_{Pu(III)} \cdot x_{H^+}^{1.8}$$

ii) $10^{-4} \leq x_{HNO_2} \leq 2.3 \times 10^{-2}$ のとき

$$\frac{\partial x_{Pu(III)}}{\partial t} = -10^{-(1.3 \log_{10} x_{H^+} + 0.54)} \cdot x_{Pu(III)} \cdot x_{HNO_2}^{0.44 - 0.76 \log_{10} x_{H^+}}$$

iii) $2.3 \times 10^{-2} < x_{HNO_2}$ のとき

$$\frac{\partial x_{Pu(III)}}{\partial t} = -5.5 \times 10^{-2} \cdot x_{Pu(III)}$$

(11.3-24)

④ ウラン(IV)の再酸化反応^{6,33)}



i) $x_{H^+} < 0.8$ のとき

$$\frac{\partial x_{U(IV)}}{\partial t} = -2.5 \times 10^{-2} \cdot x_{U(IV)} \cdot x_{HNO_2}^{0.38} \cdot x_{H^+}^{2.7}$$

ii) $0.8 \leq x_{H^+}$ のとき

$$\frac{\partial x_{U(IV)}}{\partial t} = -1.3 \times 10^{-2} \cdot x_{U(IV)} \cdot x_{HNO_2}^{0.38}$$

(11.3-25)

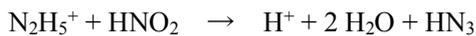
⑤ ウラン(IV)の空気による再酸化反応^{6,22,34)}



$$\frac{\partial x_{U(IV)}}{\partial t} = -2.5 \times 10^{-4} \cdot \frac{x_{U(IV)}}{x_{H^+}}$$

(11.3-26)

⑥ 亜硝酸のヒドラジンによる分解^{6,35)}



$$\frac{\partial x_{HNO_2}}{\partial t} = -3.7 \times 10^4 \cdot x_{H^+} \cdot x_{HNO_2} \cdot x_{N_2H_5^+}$$

(11.3-27)

⑦ 亜硝酸の硝酸ヒドロキシルアミンによる分解^{6,36)}



$$\frac{\partial x_{HNO_2}}{\partial t} = -7.59 \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{6350}{T}\right) \cdot x_{H^+} \cdot x_{HNO_2} \cdot x_{NH_3OH^+}$$

(11.3-28)

⑧ ヒドラジンの分解 (Tc の触媒的作用)^{37,38)}



$$\frac{\partial x_{N_2H_5^+}}{\partial t} = -2.8333 \times 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{71000}{RT}\right) \cdot x_{Tc} \cdot \left(\frac{x_{N_2H_5^+}}{0.1}\right)^{0.66}$$

(11.3-29)

$R = 8.3145$

T : 温度 / K

⑨ ネプツニウム(V)の酸化^{39, 40, 41)}



$$\frac{\partial x_{\text{Np(V)}}}{\partial t} = -1.8 \times 10^{-3} \cdot x_{\text{N}}^2 \cdot \frac{x_{\text{H}^+}^{1.3} \cdot x_{\text{HNO}_2} \cdot x_{\text{Np(V)}}}{x_{\text{HNO}_2} + x_{\text{Np(V)}}} \quad (11.3-30)$$

⑩ ネプツニウム(IV)の酸化^{39, 41)}



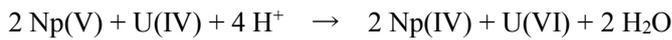
$$\frac{\partial x_{\text{Np(IV)}}}{\partial t} = -1.9 \times 10^{-3} \cdot x_{\text{Np(IV)}} \cdot x_{\text{Np(V)}} \cdot x_{\text{HNO}_2}^{-0.5} \quad (11.3-31)$$

⑪ ネプツニウム(VI)のウラン(IV)による還元⁴²⁾



$$\frac{\partial x_{\text{Np(VI)}}}{\partial t} = -14.4 \cdot x_{\text{Np(VI)}} \cdot x_{\text{U(IV)}} \quad (11.3-32)$$

⑫ ネプツニウム(V)の U(IV)による還元^{43, 44, 45)}



$$\frac{\partial x_{\text{Np(V)}}}{\partial t} = -4.5 \cdot x_{\text{Np(V)}} \cdot x_{\text{U(IV)}} \cdot \left(\frac{1.6}{x_{\text{H}^+}^2} + 1.42 \cdot x_{\text{H}^+} \right) \quad (11.3-33)$$

⑬ ネプツニウム(VI)の HAN による還元⁴⁶⁾



$$\frac{\partial x_{\text{Np(VI)}}}{\partial t} = -92.1 \cdot \frac{x_{\text{Np(VI)}} \cdot x_{\text{NH}_3\text{OH}^+}}{x_{\text{H}^+}} \quad (11.3-34)$$

⑭ ネプツニウム(VI)のヒドラジンによる還元⁴⁷⁾



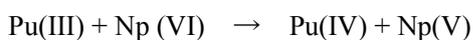
$$\frac{\partial x_{\text{Np(VI)}}}{\partial t} = -8.3 \cdot \frac{x_{\text{Np(VI)}} \cdot x_{\text{N}_2\text{H}_5^+}}{x_{\text{H}^+}^{1.3}} \quad (11.3-35)$$

⑮ プルトニウム(IV)とネプツニウム(IV)の反応⁴⁸⁾



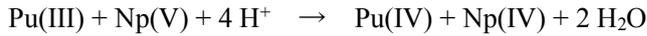
$$\frac{\partial x_{\text{Np(IV)}}}{\partial t} = -70.0 \cdot \frac{x_{\text{Pu(IV)}} \cdot x_{\text{Np(IV)}}}{x_{\text{H}^+}^4} \quad (11.3-36)$$

⑯ プルトニウム(III)とネプツニウム(VI)の反応⁴⁹⁾



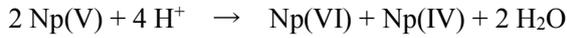
$$\frac{\partial x_{\text{Np(VI)}}}{\partial t} = -1.0 \cdot x_{\text{Pu(III)}} \cdot x_{\text{Np(VI)}} \cdot \left(2130.0 + \frac{186.0}{x_{\text{H}^+}} \right) \quad (11.3-37)$$

- ⑰ プルトニウム(III)とネプツニウム(V)の反応^{39, 43, 44, 50)}



$$\frac{\partial x_{\text{Np(V)}}}{\partial t} = -5.98 \times 10^{-2} \cdot \frac{x_{\text{Pu(III)}} \cdot x_{\text{Np(V)}}}{x_{\text{H}^+}^{1.3}} \quad (11.3-38)$$

- ⑱ ネプツニウム(V)の不均化反応^{48, 51-53)}



$$\frac{\partial x_{\text{Np(V)}}}{\partial t} = -1.6 \times 10^{-3} \cdot x_{\text{H}^+}^2 \cdot x_{\text{Np(V)}}^2 \quad (11.3-39)$$

$$\frac{\partial x_{\text{Np(IV)}}}{\partial t} = -2.5 \cdot x_{\text{Np(IV)}} \cdot x_{\text{Np(VI)}} \cdot (2.16 + 12.5 x_{\text{NO}_3^-})$$

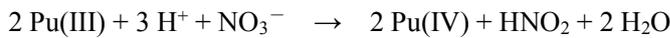
b. 有機相における反応

- ① プルトニウム(IV)の U(IV)による還元反応^{6, 31)}



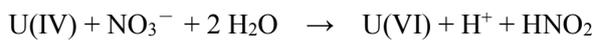
$$\frac{\partial y_{\text{Pu(IV)}}}{\partial t} = -6.5 \frac{y_{\text{U(IV)}} \cdot y_{\text{Pu(IV)}}}{y_{\text{H}^+}^2} \quad (11.3-40)$$

- ② プルトニウム(III)の再酸化反応^{6, 31)}



$$\frac{\partial y_{\text{Pu(III)}}}{\partial t} = -1.5 \times 10^{-1} \cdot y_{\text{Pu(III)}} \cdot y_{\text{HNO}_2} \cdot y_{\text{H}^+}^{3.1} \quad (11.3-41)$$

- ③ U(IV)の再酸化反応^{6, 33)}



i) $y_{\text{H}^+} < 0.34$ のとき

$$\frac{\partial y_{\text{U(IV)}}}{\partial t} = -1.6 \times 10^{-2} \cdot y_{\text{U(IV)}} \cdot y_{\text{HNO}_2}^{0.49} \quad (11.3-42)$$

ii) $0.34 \leq y_{\text{H}^+}$ のとき

$$\frac{\partial y_{\text{U(IV)}}}{\partial t} = -4.0 \times 10^{-2} \cdot y_{\text{U(IV)}} \cdot y_{\text{H}^+}^{0.63} \cdot y_{\text{HNO}_2}^{0.49}$$

- ④ U(IV)の空気酸化反応^{6, 22)}



$$\frac{\partial y_{\text{U(IV)}}}{\partial t} = -3.2 \times 10^{-3} \frac{y_{\text{U(IV)}}}{y_{\text{H}^+}^{0.86}} \quad (11.3-43)$$

(7) パルスカラムとミキサセトラの物質収支式

a. パルスカラム

PULCO, PARC 等では、パルスカラムの物質収支式には分散 (dispersion) モデル、すなわち液滴状での両相の挙動を考慮したモデルを採用している。PARC で用いている物質収支式を以下に示す。水相-有機相間の分配に伴う物質移動量の計算モデルは Petrich⁵⁴⁾ によるものを採用している。

(水相)

$$\frac{\partial x_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(E_{aq} \cdot \frac{\partial x_A}{\partial z} \right) + \frac{1}{\phi_{aq}} \cdot \frac{\partial}{\partial z} (u_{aq} \cdot x_A) + M_{aq} + R_{aq} + \frac{1}{\phi_{aq}} \cdot S_{aq} \quad (11.3-44)$$

(有機相)

$$\frac{\partial y_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(E_{org} \cdot \frac{\partial y_A}{\partial z} \right) - \frac{1}{\phi_{org}} \cdot \frac{\partial}{\partial z} (u_{org} \cdot y_A) + M_{org} + R_{org} + \frac{1}{\phi_{org}} \cdot S_{org} \quad (11.3-45)$$

- | | |
|--------------------|--------------------|
| t : 時間, | M : 物質移動量, |
| z : パルスカラム軸方向座標, | R : 化学反応量, |
| x : 水相濃度, | S : カラム途中からの流入量, |
| y : 有機相濃度, | 添字 aq : 水相, |
| ϕ : ホールドアップ率, | 添字 org : 有機相, |
| E : 逆混合係数, | 添字 A : 成分 A, |
| u : 見かけの流速 | |

b. ミキサセトラ

ミキサセトラの物質収支モデルは、各段をミキサ部とセトラ部に分けてモデル化している点は各コードで共通である。SEPHIS, Revised-MIXSET, EXTRA-M ではミキサ部を平衡モデルとしている。また PARC 等では、ミキサ部での水相-有機相間の物質移動速度を考慮したモデル⁵⁴⁾を採用している。PARC での水相および有機相についての物質収支式を以下に示す。

(ミキサ部水相)

$$\begin{aligned} \frac{\partial x_{A,i}^m}{\partial t} = & -\frac{1}{V_{aq,i}^m} \cdot (F_{aq,i} + F_{aq,i}^r) \cdot x_{A,i}^m + \frac{1}{V_{aq,i}^m} \cdot F_{aq,i}^r \cdot x_{A,i}^s + \frac{1}{V_{aq,i}^m} \cdot F_{aq,i+1} \cdot x_{A,i+1}^s \\ & + M_{aq,i}^m + R_{aq,i}^m + \eta_{aq,i} \cdot \frac{1}{V_{aq,i}^m} \cdot F_{aq,i}^f \cdot x_{A,i}^f \end{aligned} \quad (11.3-46)$$

(セトラ部水相)

$$\frac{\partial x_{A,i}^s}{\partial t} = \frac{1}{V_{aq,i}^s} \cdot (F_{aq,i} + F_{aq,i}^r) \cdot x_{A,i}^m - \frac{1}{V_{aq,i}^s} \cdot (F_{aq,i} + F_{aq,i}^r) \cdot x_{A,i}^s + R_{aq,i}^s \quad (11.3-47)$$

(ミキサ部有機相)

$$\frac{\partial y_{A,i}^m}{\partial t} = -\frac{F_{org,i}}{V_{org,i}^m} \cdot y_{A,i}^m + \frac{F_{org,i-1}}{V_{org,i}^m} \cdot y_{A,i-1}^m + M_{org,i}^m + R_{org,i}^m + \eta_{org,i} \cdot \frac{1}{V_{org,i}^m} \cdot F_{org,i}^f \cdot y_{A,i}^f \quad (11.3-48)$$

(セトラ部有機相)

$$\frac{\partial y_{A,i}^s}{\partial t} = \frac{F_{org,i}}{V_{org,i}^s} \cdot y_{A,i}^m - \frac{F_{org,i}}{V_{org,i}^s} \cdot y_{A,i}^s + R_{org,i}^s$$

(1 1 . 3 - 4 9)

t : 時間,	添字 m : ミキサ,
x : 水相濃度,	添字 s : セトラ,
y : 有機相濃度,	添字 aq : 水相,
V : 体積,	添字 org : 有機相,
F : 流量,	添字 A : 成分 A,
M : 物質移動量,	添字 i : ミキサセトラの段番号,
η : フィードの有無, = 0 / 1 : 無し / 有り	添字 f : フィード, 添字 r : リサイクル

表 1.1. 3-1 (1) 抽出分離工程に関するシミュレーションコード

コード名	SEPHIS	SEPHIS - Richardson Version (MOD2)	SEPHIS MOD4
開発機関	アメリカ・Oak Ridge National Laboratory	アメリカ・Hanford Engineering Development Lab.	アメリカ・Oak Ridge National Laboratory
	Groenier ら ¹⁾ による。	Richardson ら ²⁾ による。	Mitchell ⁴⁾ によるミキサセトラを対象としたもの。
	SEPHIS (Solvent Extraction Processes Having Interacting Solutes)は、高速炉燃料の再処理抽出工程のフローシート検討を目的として開発。特に、起動、シヤットダウン等非常解析を行うことを念頭に作成。Groenier が発表したものは最初期の版とみられる。	物質収支の基本的な考え方は前記 SEPHIS と同様。HAN および Fe による Pu(IV)の還元反応を組み込むことで U/Pu 分配プロセスの計算が可能としている。また U(VI), Pu(IV), HNO ₃ の分配比の相関式 (Richardson モデル)を導入。	物質収支の基本的な考え方は SEPHIS と同様。ミキサセトラ部が分離したモデルであり、各々水相及び有機相の体積が定義される。セトラ部は各相ともに3つのゾーンに分割されている。
	完全混合槽列モデルを採用。各段毎に溶液体積を定義(ミキサ部とセトラ部をまとめて定義)。水相又は有機相の一方あるいは両方の段内リサイクルが考慮可能。非平衡抽出の扱いはしない。	化学種：6 種類 (U(VI), Pu(IV), Pu(III), HNO ₃ , Reductant, Inextractable salts からの NO ₃ ⁻)	化学種：6 種類 (U(VI), Pu(IV), Pu(III), Pu reductant (U(IV)又は硝酸ヒドロキシアルミン(HAN)), Inextractable nitrate, HNO ₃)
概要	分配比: Homer ⁵⁾ が導出したモデル。平衡定数をイオン強度の多項式で表現している。多項式の係数は分配実験から求められている。U(VI)のみ温度補正を考慮できる。	分配比: Richardson 相関式 (Richardson が過去の実験データを整理し、温度依存性も含めて数式化したもので、広く用いられている。)	分配比: U(VI), Pu(IV), HNO ₃ については Richardson 相関式。Pu(III), Pu reductant, Inextractable nitrate については分配比 = 0 と仮定。
	化学反応: 扱わない。	ソースプログラムが公開されている ²⁾ 。	化学反応: Reductant, U(IV)又は HAN による Pu(IV)の還元反応をモデル化している。Reductant による還元は、瞬時反応と仮定している。U(IV)による還元は、Baxter ら ⁶⁾ による反応速度式を使用している。HAN による還元は、Barney ³⁾ による実験結果を基にした反応速度を考慮している。
	ソースプログラムが公開されている ¹⁾ 。		文献 ⁴⁾ ではパルスカラムのモデル化の例がある。
			ソースプログラムが公開されている ⁴⁾ 。

表 1 1. 3-1 (2) 抽出分離工程に関するシミュレーションコード

コード名	Revised-MIXSET	Advanced-MIXSET	MIXSET-X
開発機関	動力炉・核燃料開発事業団(現 原子力機構)	動力炉・核燃料開発事業団(現 原子力機構)	核燃料サイクル開発機構(現 原子力機構)
	権田ら ⁹⁾ による。	根本ら ²⁸⁾ による。	内藤ら ⁷⁾ による。
概要	<p>ミキサセトラ解析用プログラム。物質収支モデルは、ミキサセトラ部とセトラ部が分離され、各々に溶液体積が定義されたモデルとなっている。過渡計算及び定常計算が可能。</p> <p>化学種: 7 化学種 (U(VI), Pu(IV), Pu(III), HNO₃, HAN 又は U(IV), HNO₂, 硝酸ヒドrazin)</p> <p>分配比: U(VI), Pu(IV), HNO₃ については Richardson の相関式による。U(IV), 亜硝酸は文献から導出。HAN, ヒドrazin については分配比=0 と仮定。</p> <p>化学反応: 水相 7, 有機相 4</p> <ul style="list-style-type: none"> • U(IV)による Pu(IV)の還元反応(両相) • HAN による Pu(IV)の還元反応(水相) • Pu(III)の再酸化反応(両相) • HNO₂による U(IV)の酸化反応(両相) • U(IV)の空気酸化反応(両相) • HNO₂とヒドrazinの分解反応(水相) • HAN による HNO₂の分解反応(水相) <p>反応速度モデルは、国内外の文献や実験によって得たものを基にしている。</p> <p>抽出器の運転温度は常温を想定しているため、反応速度式、分配比式は約 25℃前後でのモデルとなっている。</p> <p>ソースプログラムが公開されている⁹⁾。</p>	<p>ミキサセトラ解析用プログラム。Revised-MIXSET に Np の酸化還元及び分配、Am, Cm の分配を扱う機能を追加整備したもの。物質収支モデルは、Revised-MIXSET と同様と考えられる。過渡計算及び定常計算が可能。</p> <p>化学種: Revised-MIXSET の化学種(主成分)に加えて Np(IV), Np(V), Np(VI), Am(III), Cm(III)の 5 化学種(ミクロ成分という)。ミクロ成分の存在は、主成分の分配に影響を与えないと仮定。まず主成分の定常状態を計算し、その結果に基づいてミクロ成分の抽出器内の定常分布を計算する。</p> <p>分配比: Np(IV), Np(V), Np(VI), Am(III)及び Cm(III)については、文献値から各々相関式を導出している。</p> <p>化学反応: Revised-MIXSET での化学反応に加え、亜硝酸による Np(V), Np(VI)の酸化還元反応を考慮(水相)。</p> <p>ソースプログラムが公開されている。</p>	<p>物質収支モデルは、Revised-MIXSET と同様と考えられる。定常計算は行わない。過渡計算が可能。数値解法には陰解法を採用している。</p> <p>化学種: Revised-MIXSET の化学種に加えて Pu(V), Pu(VI), Np(IV), Np(V), Np(VI), Zr(IV), Tc(IV), Tc(V), Tc(VI), Tc(VII), UO₂(NO₃)(TcO₄), PuO₂(NO₃)₃(TcO₄), Zr(NO₃)₃(TcO₄)をマクロ成分とし、また Sr(II), Ru(DI), Ru(TR), Ru(NI), Ru(MO), Cs(I), Ce(III), Gd(III), Am(III), Cm(III)をミクロ成分として扱える。</p> <p>分配比: Revised-MIXSET で用いられてきた Richardson による相関式(U, Pu, HNO₃)の他、Advanced-MIXSET の相関式(Np, Am, Cm), Petrich による分配データ集²⁷⁾等。</p> <p>化学反応: 水相 45, 有機相 10</p> <p>Revised-MIXSET の反応に加え、Np, Tc 等の反応を追加。</p> <p>ミキサセトラの運転温度を設定可能。</p> <p>ソースプログラムが公開されている⁷⁾。</p>

表 1.1. 3-1 (3) 抽出分離工程に関するシミュレーションコード

コード名	Object-DPS	MR TRIOS	PULCO
開発機関	核燃料サイクル開発機構(現 原子力機構)	三菱重工業	動力炉・核燃料開発事業団(現 原子力機構)
概要	<p>溶解、抽出等 PUREX の各工程をモデル化し再処理施設全体をシミュレーションする目的で開発^{57・59}。オブジェクト指向型プラントシミュレーションソフトウェアを利用。</p> <p>オブジェクト指向とは、工程を構成するタンク、バルブ等基本的な要素(小さな事象ごとに分割した小規模なプログラム)を組み合わせ、模擬対象の工程、さらに施設全体のモデルを組み立てていくことが可能であることを指している。構成作業は画面表示されるグラフィックイメージを連結していくことで可能である。抽出工程では、FBR 再処理で用いられる遠心抽出器を模擬したモデルが開発され組み込まれている。</p> <p>混合部、セトラ部、配管は集中数系で表し、動的挙動を表現できるモデル。リフラックス現象の模擬も可能。</p> <p>化学種:MIXSET で可能な U, Pu 以外に Sr, Zr, Tc, Ru, Cs, Ce, Gd, Np, Am, Cm を含む 18 成分</p> <p>モデル内で取り扱う物質は、工程への供給物質に工程内で生成する有機相中の錯体を加えている。</p> <p>分配比、化学反応: Revised-MIXSET のモデルとしている。</p> <p>遠心抽出器でのオーバーフロー、エントレインメントといった異常時挙動の解析がなされている⁵⁸。</p>	<p>MR TRIOS (Mitsubishi Reprocessing plant TRans-ient simulator of Integrated process for Operation Support) は、再処理主工程の教育訓練、外乱シナリオ確認、運転支援を目的とする。剪断、溶解、NOx 吸収、計量・調整、共除染の各工程のモデルを統合している⁶⁰。</p> <p>MR TRIOS は 3 つの工程モデルプログラム及び管理用プログラムで構成されている。各工程の計算を同時に実行、管理し、工程の運転や工程間を統合した全体状況を出力する。各工程のプロセスモデルと制御系モデルとで構成される。</p> <p>プロセスモデルは、化学反応や相変化等を考慮し、塔槽・機器ごとに物質・熱収支を示す基礎式で特性を表現する。運転条件の変化に応じて状態量や組成の変動挙動を計算する。</p> <p>制御系モデルは、コントローラ、タイマ、フィルタ等の制御要素の特徴と相互の接続関係や制御パラメータを設定することで移送機器や制御ループの機能をモデル化するほか、操作条件の設定等も行う。</p> <p>MR TRIOS の操作は、CRT 画面上及びキーボードからのタッチ操作で行う。また警報表示機能がある。画面表示は、実際の再処理制御卓に近いデザインであり、オペレータはコンソールから運転条件の変更等、手動操作によってプロセスに外乱を与えられる。</p> <p>化学種: 溶解工程では U(VI), Pu(IV), HNO₃, H₂O, Kr, Xe, NO, NO₂, N₂O₄, I₂ 等であり、共除染工程では、TBP, Tc, Np, Zr, Ru 等を含む。</p>	<p>権田ら⁸⁾による。</p> <p>パルスカラム型抽出器の定常及び非定常解析を目的とする。</p> <p>シーブプレート型小型円筒パルスカラムを用いた試験を実施して分散相液滴の接触過程(液滴の上昇下降速度)の把握、分散相と連続相の軸方向混合拡散係数、分散相ホールドアップ、液滴径等の特性値を得てプログラムに組み込んでいる。</p> <p>流動モデル: 逆混合モデルは、分散モデルを採用。軸方向実効拡散係数(乱流拡散係数)を考慮。パルスカラム試験で得た実測値から導出した相関式。分散相ホールドアップ、液滴径は、パルスカラム試験で得た実測値から導出した相関式を使用。</p> <p>総括物質移動係数: 単一液滴試験で実測。物質移動過程での拡散過程が重要とし、Lewis の境界説及び Higbie の浸透説に基づき整理。境界物質移動係数と分配比から算出。</p> <p>化学種、分配比、化学反応: Revised-MIXSET と同様のモデル。</p> <p>ソースプログラムが公開されている⁸⁾。</p>

表 1.1. 3-1 (4) 抽出分離工程に関するシミュレーションコード

コード名	DYNAC	VISCO	CUSEP
開発機関	住友金属鉱山	ドイツ・Kernforschungszentrum Karlsruhe	アメリカ・Clemson University
	鍋島 ⁹⁻¹¹⁾ による。	Petrichら ⁶²⁾ による。	Geldard, Beyerlein ⁶³⁻⁶⁵⁾ による。
	複数のパルスカラムを連結した工程の解析(定常、非定常特性)を目的とする。	電解還元パルスカラム用プログラム。機器設計、化学フローシート、プロセス動特性評価、実験データの評価等を利用することを目的とする。抽出、洗浄、U/Pu分配および逆抽出を対象とする。非定常計算が可能。	CUSEP (Clemson University Solvent Extraction Program) はパルスカラム用プログラムで、核物質管理での利用を念頭に開発。
	流動モデル: 長さ方向の混合は、逆混合流(Backflow)モデルを採用(両相各々の一定割合が逆流するとしたモデル)。各相のホールドアップは軸方向ホールドアップの経時変化を考慮可能。液滴径、二相スリップ速度、軸方向混合比は、小型パルスカラム実験(sieve plate 及び baffle plate)により取得。	流動モデル: 分散モデルを採用している。	流動モデル: 逆混合モデルは完全混合槽列モデル。濃度一定であるような体積(region)を仮定して MTU (Mass Transfer Unit)とし、この体積内の物質収支を解いている。MTU のサイズは、実験によって得る必要がある。パルズによる両相の反復的な上昇下降のタイミングに応じて適切にMTUについての物質収支式を選択する。(分散モデルのような拡散係数項はない。)
概要	総括物質移動係数: Petrich による分配平衡曲線の微分形を用いたモデル 化学種: 8 種類 (U(VI), U(IV), Pu(III), Pu(IV), HNO ₃ , HNO ₂ , HAN, 硝酸ヒドレンジン) 分配比: Richardson 相関式 等。 化学反応: 水相 4, 有機相 2 • U(IV)による Pu(IV)の還元(両相) • ヒドレンジンによる Pu(IV)の還元(水相) • Pu(III)の再酸化(両相) • ヒドレンジンによる亜硝酸の分解(水相) 抽出反応からの発熱、対流、放熱の熱収支を考慮可能。	総括物質移動係数: Petrich ^{54, 62)} による分配平衡曲線の微分形表現を用いたモデル 化学種: 10 種類 U(VI), U(IV), Pu(III), Pu(IV), HNO ₃ , HAN, HNO ₂ , 硝酸ヒドレンジン, Np(IV), Np(VI) 分配比: KIK でまとめられたデータ集 ²⁷⁾ をもとに作成した分配比式を使用。 化学反応: 水相 9, 有機相 2。還元剤として U(IV)、HAN、ヒドレンジンを考慮する。また電極での酸化還元を考慮。 • U(IV)による Pu(IV)の還元(両相) • HAN による Pu(IV)の還元(水相) • ヒドレンジンによる Pu(IV)の還元(水相) • Pu(IV)の陰極での反応 • U(IV)の陰極での反応 • Pu(III)の陽極での反応 • 亜硝酸による Pu(III)の酸化(両相) • 亜硝酸とヒドレンジンの反応(水相) • 亜硝酸と HAN の反応(水相)	化学種: 6 化学種。U(VI), Pu(III), Pu(IV), HNO ₃ , reductant (HAN or U(IV)), NO ₃ ⁻ 分配比: Richardson 相関式を採用。 化学反応: 以下のうちいずれか。 • U(IV)による Pu(IV)の還元(水相) • HAN による Pu(IV)の還元(水相) CUSEP の修正版として、実行速度を速めた PULSER (過渡計算及び定常計算)、PULMAT (定常計算)がある ⁶⁴⁾ 。 ソースプログラムが公開されている ⁶⁵⁾ 。

表 1 1. 3-1 (5) 抽出分離工程に関するシミュレーションコード

コード名	SAFE	SOLE	EXTRA-M
開発機関	日本原子力研究所(現 原子力機構)	東京大学	日本原子力研究所(現 原子力機構)
	前田ら ⁶⁶⁻⁶⁸⁾ による。	榎田ら ⁶⁹⁾ による。	館盛 ^{12,13)} による。
	SAFE (Simulation Code of Anticipated Transients Formed in Solvent Extraction Process)はパフフルプレート型パルスカラムとミキサセトラが連結された工程を解析可能。異常運転時の解析、抽出工程の安全性実証を目的として開発。	ミキサセトラのシミュレーションに関して報告がなされている。従来コードにあるような物質収支モデルに加え、金属イオンの抽出反応熱、エンタルピー変化を考慮した熱収支モデルを用いている。従来コードのような分配比計算式に依らずに計算が可能。	ミキサセトラ用解析プログラム。複数のミキサセトラを連結した工程の解析(定常、非定常特性)を目的とする。物質収支の考え方はMIXSET等と同様。セトラ部の水相及び有機相を3つのゾーンに分割。水相のみリアクタースモード運転の計算が可能。
	流動モデル:長さ方向の混合は、逆混合流モデルを採用。水相・有機相ホールドアップ、液滴径、逆混合特性については、実際にウランを使用したパルスカラム試験を実施して知見を得ている。	化学種:硝酸, U(VI), Pu(IV) 分配比:抽出反応時のエンタルピー変化量に基づいて水相・有機相間のU, Puの濃度が変化するモデルを採用している。	化学種:EXTRA-M1では8化学種(U(VI), U(IV), Pu(IV), Pu(III), HAN, ヒドラジン, HNO ₃ , HNO ₂)。EXTRA-M2では13化学種(8化学種, Np(V), Np(VI), Pu(V), Pu(VI))。EXTRA-M3では、13化学種(8化学種, Te(IV), Te(V), Te(VI), Te(VII), Zr(IV))。
概要	総括物質移動係数:乱流循環モデルによる推算式 化学種:11種類(マクロ成分:U(VI), U(IV), Pu(III), Pu(IV), HNO ₃ , HNO ₂ , HAN, ヒドラジン, ミクロ成分:Pu(VI), Te, Zr) 分配比:Richardson 相関式(修正)等。 化学反応:水相 6, 有機相 3 •HANによるPu(IV)の還元(水相) •HANによる亜硝酸の分解(水相) •ヒドラジンによる亜硝酸の分解(水相) •Pu(III)の再酸化(両相) •U(IV)によるPu(IV)の還元(両相) •亜硝酸によるU(IV)の酸化(両相)	化学反応:報告なし	分配比:分配モデルでは、各種溶質の塩析効果を考慮した表現の計算式を使用している。ユーザは別項のDISTプログラムから得られた出力をEXTRA-Mに入力する。Richardsonの算出式は使用していない。分配計算式には温度項が入っていないため、昇温時の計算をする場合には、DISTを利用して温度を考慮したモデルを導出する必要がある。 化学反応:EXTRA-M1では水相 8, 有機相 3で、MIXSET等と同様の考え方による。EXTRA-M2ではNpの諸反応に加え水相 30, 有機相 8。EXTRA-M3ではTeの諸反応に加え水相 18, 有機相 3。活性化エネルギーの考慮が可能。 EXTRA-M1のソースプログラムが公開されている ¹³⁾ 。

表 1.1. 3-1 (6) 抽出分離工程に関するシミュレーションコード

コード名	DIST	REACT, REACT-Mod	PARC
開発機関	日本原子力研究所(現 原子力機構)	日本原子力研究所(現 原子力機構)	日本原子力研究所(現 原子力機構)
	館盛 ²¹⁾ による分配比の推算式導出のためのプログラム。DIST は、EXTRA-M への入力が必要となる分配比算出式を導出する。 各化学種の分配データ集(温度情報も含まれる。)を内部に有しており、ユーザの指定に従って EXTRA-M 形式の推算式を得ることができる。 データ集は、KIK のデータ集 ²⁷⁾ 他を基礎としている。テキストファイルなので、ユーザが新規に実験データを取得した場合等、追加・編集することは容易である。	館盛 ^{43, 44)} による。 速度論的化学反应シミュレーションのための数値モデル。U, Pu, Np が含まれる硝酸水溶液系における原子価変化を計算し、その経時変化を出力する。 化学種 : REACT は、水相 13 化学種 (H ⁺ , U(IV), U(VI), Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI), HNO ₂ , Np(IV), Np(V), Np(VI), NH ₃ OH ⁺ , N ₂ H ₅ ⁺)。 REACT-Mod は、水相 26 化学種 (REACT の化学種及び OH, OH ⁻ , H ₂ O ₂ , HO ₂ , Tc(IV), Tc(V), Tc(VI), Tc(VII), e _{aq} ⁻ , NO, NO ₂ , NO ₃ , HNO ₃)。	PUREX 及び PARC プロセスの特性解析を目的として開発 ¹⁴⁻¹⁸⁾ 。基本的な物質収支の考え方は、PULCO, MIXSET 等と同様。複数のシーブプレート型パルスラムとミキサセトラを相互に連結した工程のシミュレーション計算が可能である。数値解法には陰解法を適用しているため、計算の安定性がタイムステップの影響を受けにくく、安定な計算が可能。過渡計算と定常計算の両方を実行可能。C 言語でプログラムされている。 流動モデル: 分散モデルを採用しており、長さ方向の混合を逆混合係数(拡散係数)で表現するモデルを採用
概要	化学種 : 11 化学種 (U(IV), U(VI), Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), Np(IV), Np(VI), Tc(VII), Zr(IV), 硝酸, 亜硝酸) ソースプログラムが公開されている。	分配比: 2 相系の分配反応は扱わない。 化学反応: REACT は水相中の 27 反応。 REACT-Mod は 68 反応。 いくつかの還元剤も含む酸化還元反応や不均化反応、放射線による亜硝酸の生成と分解反応等が組み込まれている。 ソースプログラムが公開されている ^{43, 44)} 。	総括物質移動係数: Petrich ^{54, 62)} による分配平衡曲線の微分形表現を用いたモデル 化学種: 29 種類。 HNO ₃ , U(VI), Pu(IV), Pu(III), U(IV), HAN, ヒドラジン, HNO ₂ , Zr, Tc, Np(IV), Np(V), Np(VI), アジ化水素, iso-ブチルアルデヒド, n-ブチルアルデヒド, iso-酪酸, n-酪酸, ヨウ素, Cs, Ru, Pu(VI), V(IV), V(V), HDDBP, H ₂ MBP, リン酸, FP, 過酸化水素)。 分配比: Richardson 相関式等、諸文献に基づく。 化学反応: 水相 27, 有機相 5 インタプリタ機能を備えており、ユーザが入力ファイルで指定することによって各反応速度式、分配比式の変更、削除、追加が可能。 実行形式プログラムは(一財)高度情報科学技術研究機構(RIST)より配布されている。

表 1.1. 3-1 (7) 抽出分離工程に関するシミュレーションコード

コード名	ESSCAR	PARC-MA	EXTRA-MR
開発機関	日本原子力研究所(現 原子力機構)	原子力機構	原子力安全基盤機構
概要	<p>PARCの前身のコード¹⁴⁾であり、FORTRAN 77でプログラムされている。硝酸、U、Pu等の分配、化学反応等のPUREXプロセスのためのモデルはまずESSCARとしてプログラム化され、後年PARCへ引き継がれた。</p> <p>ESSCARの計算機能にインタプリタ機能を付加するためにC言語でプログラムしなおしたものがPARCである。</p> <p>流動モデル、総括物質移動係数、分配比、化学反応のモデルはPARCと共通である。</p>	<p>主に高レベル廃液からの元素分離、マイナーアクチノイド(MA)分離の研究開発に活用するために開発したもので、U、Puに加えて様々なTRU、FP元素を対象とする。</p> <p>PARCのインタプリタ機能を強化して、TBP以外の抽出剤、例えばジグリコールアミド(DGA)^{70, 71)}やモノアミド系^{72, 73)}での計算、さらに水相中の錯化剤(水溶性配位子)の考慮を可能としている。⁷¹⁾</p> <p>物質収支及び数値計算の基本モデルはPARCと同じである。</p> <p>化学種:硝酸のみが当初の化学種として定義されている。硝酸以外の金属イオン等の化学種はユーザ入力において全て追加定義する。(化学種の個数は制限なし)</p> <p>分配比:硝酸及びユーザが追加する任意の化学種について分配比の計算式をユーザが全て定義する(計算式の個数は制限なし)。水相中の錯化剤(水溶性配位子)を考慮する。</p> <p>化学反応:分配比と同様、ユーザが全て定義する(計算式の個数は制限なし)。</p> <p>現在整備中であり、将来的にPARCと同様に外部提供を計画している。</p>	<p>鍋島⁷⁴⁾による。</p> <p>前記EXTRA-MにRichardson分配モデルを適用したものの。プログラムの詳細は未公表である。</p> <p>化学種 : HNO₃, U(VI), Pu(IV)</p> <p>分配比:Richardson 相関式による。</p> <p>化学反応:詳細は未公表であるが、EXTRA-M と同等とみられる。</p> <p>化学反応 : 詳細は未公表であるが、EXTRA-M と同等とみられる。</p>

(1 1 . 3 節の参考文献)

- 1) Groenier, W. S., Calculation of the Transient Behavior of a Dilute-Purex Solvent Extraction Process Having Application to the Reprocessing LMFBR Fuels, ORNL-4746, 1972.
- 2) Richardson, G. L., Swanson, J. L., Plutonium Partitioning in the Purex Process with Hydrazine-Stabilized Hydroxylamine Nitrate, HEDL-TME-75-31, 1975.
- 3) Watson, S. B., Rainey, R. H., Modifications of the SEPHIS Computer Code for Calculating the Purex Solvent Extraction System, ORNL-TM-5123, 1975.
- 4) Mitchell, A. D., SEPHIS-MOD4 : A User's Manual to a Revised Model of the Purex Solvent Extraction System, ORNL-5471, 1979.
- 5) 井原均, 西村秀夫, 猪川浩次, 井戸勝, 溶媒抽出器内在庫量計算モデルの検討と溶媒抽出器内在庫量計算プログラム "SEPHIS-J" の開発, JAERI-M 86-168, 1986.
- 6) 権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二, Purex プロセス計算コード Revised MIXSET, PNC TN841 79-26, 1979.
- 7) 内藤大志, 須藤俊幸, 麻川和裕, 柏木栄介, 抽出計算コード (MIXSET-X), JNC TN8400 99-005, 1999.
- 8) 権田浩三, 松田照夫, パルスカラムにおける Purex プロセス計算コード PULCO, PNC TN 841 82-19, 1982.
- 9) Nabeshima, M., Numerical Study of Hydrodynamics in Pulsed Solvent Extraction Columns Using the DYNAC Code, Nucl. Technol., 93, 1991, pp. 362 - 375.
- 10) Nabeshima, M., Prediction of Mass Transfer and Heat Evolution of Purex Pulsed Columns by the DYNAC Computer Model, Nucl. Technol., 95, 1991, pp. 33 - 43.
- 11) Nabeshima, M., Analysis of Cylindrical and Annular Pulsed Columns with Different Internal Plates in the Purex Process, Nucl. Technol., 95, 1991, pp. 207 - 218.
- 12) 館盛勝一, EXTRA-M : 再処理ピュレックス工程 (ミキサセトラ) 解析用過渡計算コードシステム, JAERI 1331, 1994.
- 13) 館盛勝一, ミキサセトラ工程解析コード EXTRA-M, 第 8 回「原子力におけるソフトウェア開発」研究会報告集 1992 年 11 月 11 日～12 日, 東海研究所, 東海村, JAERI-M 93-033, 1993, pp. 183 - 202.
- 14) Goto, M., Motoyama, S., Uchiyama, G., Fujine, S., Iwakami, T., Analysis of Plutonium Purification Process and Restrict Conditions at the Process, Proc. of the 2nd NUCEF Int. Sympo. NUCEF '98, Safety Research and Development of Base Technology on Nuclear Fuel Cycle, Nov. 16 - 17, Hotel Crystal Palace, Hitachinaka, Ibaraki, Japan, JAERI-Conf 99-004, 1999, pp. 536 - 542.
- 15) 伴康俊, 峯尾英章, 朝倉俊英, 宝徳忍, 松村正和, 金聖潤, 森田泰治, アクチノイド元素の物理化学挙動調査研究, 第 7 回 NUCEF セミナー講演報告文集, 2004 年 2 月 20 日, 東海研究所, 東海村, JAERI-Conf 2004-011, 2004, pp. 101 - 102.
- 16) Asakura, T., Sato, M., Matsumura, M., Morita, Y., Simulation Codes of Chemical Separation Process for Spent Fuel Reprocessing - Tool for Process Development and Safety Research -, Proc.

- of the Int. Sympo. NUCEF 2005, February 9 - 10, 2005, Techno Community Square RICOTTI, Tokai-mura, Ibaraki-ken, Japan, JAERI-Conf 2005-007, 2005, pp. 345 - 347.
- 17) 津幡靖宏, 朝倉俊英, 森田泰治, 再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発, JAEA-Data/Code 2008-010, 2008.
 - 18) 津幡靖宏, 朝倉俊英, 森田泰治, 再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発, 日本原子力学会和文論文誌, 8, 2009, pp. 211 - 220.
 - 19) Richardson, G. L., The Effect of High Solvent Radiation Exposures on TBP Processing of Spent LMFBR Fuels, HEDL-TME-73-51, 1973.
 - 20) Groenier, W. S., Rainey, R. H., Watson, S. B., An Analysis of the Transient and Steady-State Operation of a Countercurrent Liquid-Liquid Solvent Extraction Process, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18, 1979, pp. 385 - 390.
 - 21) 館盛勝一, DIST : ピュレックス系分配比計算コードシステム, JAERI 1337, 1996.
 - 22) McKay, H. A. C., Streeton, R. J. W., Wain, A. G., Mixer-Settler Runs to Study Uranium(IV) as a Reductant in Uranium/Plutonium Separation, AERE-R-4381, 1963.
 - 23) 宝徳忍, 木原武弘, 内山軍藏, 藤根幸雄, 前田充, 亜硝酸の再処理溶液中での分配平衡, JAERI-M 93-095, 1993.
 - 24) Alcock, K., Bedford, F. C., Hardwick, W. H., McKay, H. A. C., Tri-n-butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates - I, Zirconium Nitrate, J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 1957, pp. 100 - 105.
 - 25) Hanford Atomic Products Operation, Purex Technical Manual, HW-31000, 1955, Chapter IV Process Chemistry (Solvent Extraction), pp. 401 - 499.
 - 26) Kolarik, Z., Dressler, P., Extraction and Coextraction of Tc(VII), Zr(IV), Np(IV,VI), Pa(V) and Nb(V) with Tributyl Phosphate from Nitric Acid Solutions, Solv. Ext. Ion Exch., 7, 1989, pp. 625 - 644.
 - 27) Petrich, G., Kolarik, Z., The 1981 Purex Distribution Data Index, KfK-3080, 1981.
 - 28) 私信.
 - 29) Kelmers, A. D., Browning, D. N., Hydrazoic Acid Distribution between TBP-Dodecane and Nitric acid Solutions, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 13, 1977, pp. 505 - 510.
 - 30) Kumar, A., Deb, A. C., Mukerjee, S. K., Vaidya, V. N., Sood, D. D., Distribution of Pu(VI) from Nitric Acid to Tri-n-butyl Phosphate Saturated with Uranium(VI), J. Radioanal. Nucl. Chem., 240, 1999, pp. 375 - 377.
 - 31) Biddle, P., McKay, H. A. C., Miles, J. H., The Role of Nitrous Acid in the Reduction of Plutonium(IV) by Uranium(IV) in TBP Systems, Solvent Extraction Chemistry of Metals (Proc. of the Int. Conf., Harwell, 1965), Macmillan, 1965, pp. 133 - 160.
 - 32) Barney, G. S., A Kinetic Study of the Reaction of Plutonium(IV) with Hydroxylamine. J. Inorg Nucl. Chem., 38, 1976, pp. 1677 - 1681.
 - 33) Slade, A. L., Oxidation of Uranium(IV) by Oxygen and Nitrous Acid, DP-554, 1961.
 - 34) Halpern, J., Smith, J. G., Kinetics of the Oxidation of Uranium(IV) by Molecular Oxygen in

- Aqueous Perchloric Acid Solution, Canadian J. Chem., 34, 1956, pp. 1419 - 1427.
- 35) Perrott, J. R., Stedman, G., Uysal, N., Kinetic and Product Study of the Reaction between Nitrous Acid and Hydrazine, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1976, pp. 2058 - 2064.
- 36) Barney, G. S., The Reaction of Hydroxylamine with Nitrous Acid, ARH-SA-97, 1971.
- 37) Garraway, J., Wilson, P. D., The Technetium-Catalysed Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid, J. Less-Common Metals, 97, 1984, pp. 191 - 203.
- 38) Wilson, P. D., Garraway, J., The Impact of Technetium on Reprocessing Chemistry, Proc. of ANS Int. Topical Meet. on Fuel Reprocessing and Waste Management, Jackson, 1984, pp. 1-467 - 1-476.
- 39) Guillaume, B., Moulin, J. P., Maurice, Ch., Chemical Properties of Neptunium Applied to Neptunium Management in Extraction Cycles of Purex Process, Proc. Extraction'84, Dounreay, 1984, pp. 31 - 45.
- 40) Gourisse, D., Oxydation du Neptunium(V) par les Solutions Aqueuses d'Acide Nitrique en Presence d'Acide Nitreux, J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1971, pp. 831 - 837.
- 41) Moulin, J. P., Cinetiques des Reactions d'Oxydo-Reduction du Neptunium en Solution Nitrique - Oxidation du Neptunium(IV) en Neptunium(V), Oxydation du Neptunium(V) en Neptunium(VI) par l'Acide Nitrique, Catalyees par l'Acide Nitreux, CEA-R-4912, 1978.
- 42) Salomon, L., Lopez-Mencheró, E., Lopez de Manterola, J., Leynen, G., Etude sur la Reciperation du Neptunium dans le Cycle du Combustible et sur sa Purification, ETR-233, 1968.
- 43) 館盛勝一, アクチノイド元素の硝酸水溶液系化学反応数値モデル: REACT, JAERI-M 90-018, 1990.
- 44) 館盛勝一, 北村竜明, REACT-Mod : U-Pu-Np-Tc-硝酸水溶液系化学反応の過渡計算モデル, JAERI- Data/Code 96-030, 1996.
- 45) Shilin, I. V., Rumyantseva, T. A., Kinetics of the Reactions of Neptunium(V)-Uranium(IV) in Nitrate Solutions, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 20, 1978, pp. 460 - 467 (pp. 536 - 543 in Russian original).
- 46) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F., Kinetics of the Reduction of Actinides by Hydroxylamine - I. Reduction of Neptunium(VI) in Nitric Acid Solution, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 19, 1977, pp. 502 - 509 (pp. 611 - 619 in Russian original).
- 47) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F., Kinetics of Reduction of Neptunium by Hydrazine II. Reduction of Np(VI) to Np(V) in Nitric Acid, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 15, 1973, pp. 190 - 194 (pp. 194 - 199 in Russian original).
- 48) Koltunov, V. S., Marchenko, V. I., Zhuravleva, G. I., Tikhonov, M. F., Shapovalov, M. P., Kinetics of the Reactions of Oxidation of Np(IV) by Pu(IV), Fe(III), and V(V) Ions and the Reduction of Np(V) by Hydrazine, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 18, 1976, pp. 59 - 69 (pp. 65 - 76 in Russian original).
- 49) Fulton, R. B., Newton, T. W., The Kinetics of the Oxidation of Plutonium(III) by Neptunium(VI), J. Phys. Chem., 74, 1970, pp. 1661 - 1669.
- 50) Koltunov, V. S., Frolov, K. M., Marchenko, V. I., Tikhonov, M. F., Zhuravleva, G. I., et al., New

- Investigations in the Field of the Kinetics and Mechanism of Reactions of Neptunium and Plutonium, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 24, 1982, pp. 504 - 512 (pp. 607 - 614 in Russian original).
- 51) Escure, H., Contribution a l'Etude de la Dismutation du Neptunium Pentavalent en Solution Acide, CEA-R-4574, 1974.
 - 52) Frolova, L. M., Timofeev, G. A., Rykov, A. G., Kinetics of the Reaction of Neptunium(IV) - Neptunium(VI) in Tributyl Phosphate, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 14, 1972, pp. 127 - 128 (pp. 128 - 129 in Russian original).
 - 53) Rykov, A. G., Yakovlev, G. N., Investigations of the Oxidation-Reduction Reactions of the Actinide Elements II. Kinetics of the Reaction between Neptunium(IV) and Neptunium(VI) in Nitrate Solutions, Soviet Radiochemistry (Translated from Radiokhimiya), 8, 1966, pp. 26 - 30 (pp. 27 - 32 in Russian original).
 - 54) Petrich, G., Computer-Simulation of the Purex Process, Nukleare Entsorgung, Band 2, Verlag Chemie, 1983, pp. 317 - 332.
 - 55) Horner, D. E., A Mathematical Model and a Computer Program for Estimating Distribution Coefficients for Plutonium, Uranium and Nitric Acid in Extractions with Tri-n-butyl Phosphate, ORNL-TM-2711, 1970.
 - 56) Baxter, W., Naylor, A., Uranium(IV) as a Process Reductant for Plutonium(IV), Solvent Extraction Chemistry of Metals (Proc. of the Intl. Conf., Harwell, 1965), Macmillan, 1965, pp. 117 - 132.
 - 57) 加瀬健, 渡部雅之, 藤田雄二, 上田吉徳, オブジェクト型抽出工程シミュレーションコードの開発, サイクル機構技報, 4, 1999, pp. 27 - 35.
 - 58) 永井俊尚, 林直人, 福島学, 中村博文, オブジェクト指向汎用型シミュレーションソフト (O-DPS) による抽出シミュレーションコードの開発, 第7回 NUCEF セミナー講演報告文集, 2004年2月20日, 東海研究所, 東海村, JAERI-Conf 2004-011, 2004, pp. 111 - 112.
 - 59) 上田吉徳, 五十嵐幸, 核燃料再処理抽出プロセス計算コードへの Object DPS の適用 (その1), ケミカル・エンジニアリング, 43, 1998, pp. 233 - 241.
 - 60) 三井武志, 再処理プラント用多目的シミュレータ MR TRIOS, 三菱原子力技報, 63, 1992, pp. 33 - 40.
 - 61) Mitsui, T., Takada, H., Nakashima, N., Tsukamoto, T., Harada, N., Fujita, N., Gonda, K., Reprocessing Process Simulation Network PRONET, Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '91), Sendai, 1991, pp. 623 - 629.
 - 62) Petrich, G., Galla, U., Goldacker, H., Schmieder, H., Electro-Reduction Pulsed Column for the Purex-Process : Operational and Theoretical Results, Chem. Eng. Sci., 41, 1986, pp. 981 - 988.
 - 63) Geldard, J. F., Beyerlein, A. L., CUSEP - A New Mathematical Model of Pulsed Column Contactors Using the Purex Process, Nucl. Technol., 85, 1989, pp. 172 - 185.
 - 64) Geldard, J. F., Beyerlein, A. L., Rapid Simulation of Concentration Profiles in Pulsed Column Contactors Using the Purex Process, Nucl. Technol., 89, 1990, pp. 318 - 327.
 - 65) Beyerlein, A. L., Geldard, J. F., Nuclear Material Inventory Estimation in Solvent Extraction

- Contactors III (Research for the IAEA, Contract No. 4942/TC), Clemson University, 1989.
- 66) Maeda, M., Fujine, S., Watanabe, M., Shiraki, K., Kashimura, T., Hanzawa, M., Yano, H., Transient Extraction Behavior of Uranium in an Engineering-Scale Baffle Plate Pulsed Column, Solvent Extraction in the Process Industries (Proc. of ISEC '93) Vol.3, 1993, pp. 1494 - 1500.
- 67) Maeda, M., Fujine, S., Uchiyama, G., Watanabe, M., Shiraki, K., Kashimura, T., Yamagami, S., Ikeda, M., Simulation Code of Extraction Contactor for Analyzing Transient Behavior, Solvent Extraction in the Process Industries (Proc. of ISEC '93) Vol.3, 1993, pp. 1517 - 1523.
- 68) 藤根幸雄, 前田充, パルスカラム工程解析コード SAFE, 第 8 回「原子力におけるソフトウェア開発」研究会報告集 1992 年 11 月 11 日～12 日, 東海研究所, 東海村, JAERI-M 93-033, 1993, pp. 164 - 182.
- 69) Enokida, Y., Suzuki, A., Estimation of Uranium(VI) Concentrations by Temperature Profile in Solvent Extraction Process Using 30% Tri-n-butyl Phosphate Diluted with n-Dodecane, J. Nucl. Sci. Technol., 29, 1992, pp. 461 - 471.
- 70) Morita, Y., Tsubata, Y., Sasaki, Y., Kimura, T., Development of a Separation Process for Trivalent Actinides and Rare Earths by Extraction with *N,N,N',N'*-Tetradodecylidiglycolamide with the Aid of a Process Simulation Code, PARC-MA, Proc. GLOBAL 2011 - Toward and Over the Fukushima Daiichi Accident, Chiba, 2011, Paper 391863.
- 71) 佐々木祐二, 津幡靖宏, 北辻章浩, 須郷由美, 白数訓子 他, 「疎水性、親水性新規ジアミド化合物による MA 相互分離技術開発」3 年間成果のまとめ (受託研究), JAEA-Research 2014-008, 2014.
- 72) Ban, Y., Hotoku, S., Tsubata, Y., Morita, Y., Recovery of U and Pu from Nitric Acid using N, N-di(2-ethylhexyl)butanamide (DEHBA) in Mixer-Settler Extractors, Sol. Ext. Ion Exch., 31, 2013, pp. 590 - 603.
- 73) Ban, Y., Hotoku, S., Tsubata, Y., Morita, Y., Uranium and Plutonium Extraction from Nitric Acid by N, N-di(2-ethylhexyl)-2, 2-dimethylpropanamide (DEHDMPA) and N, N-di(2-ethylhexyl)-butanamide (DEHBA) Using Mixer-Settler Extractors, Sol. Ext. Ion Exch., 32, 2014, pp. 348 - 364.
- 74) Nabeshima, M., Effect of the Major Parameters on Pu Accumulation Predicted Using Several Numerical Codes for PUREX Solvent Extraction Process, J. Nucl. Sci. Technol., 48, 2011, pp. 841 - 850.
- 75) Leonard, R. A., Regalbuto, M. C., A Spreadsheet Algorithm for Stagewise Solvent Extraction, Solv. Ext. Ion Exch., 12, 1994, pp. 909 - 930.
- 76) Tranter, T. J., Haefner, D. R., Survey of Dynamic Simulation Programs for Nuclear Fuel Reprocessing, INL/EXT-08-14476, 2008.
- 77) Vandegrift, G. F., Regalbuto, M. C., Aase, S., Bakel, A., et al., Designing and Demonstration of the UREX+ Process Using Spent Nuclear Fuel, Proc. ATALANTE2004, Nimes, 2004, Paper No. O12-01.
- 78) Regalbuto, M. C., Copple, J. M., Leonard, R., Pereira, C., Vandegrift, G. F., Solvent Extraction Process Development for Partitioning and Transmutation of Spent Fuel, Proc. 8th Information

- Exchange Meet. Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Las Vegas, 2004.
- 79) Pereira, C., Krebs, J. F., Copple, J. M., Frey, K. E., et al., Used Nuclear Fuel Separations Process Simulation and Testing, Proc. Int. Nucl. Fuel Cycle Conf., Nuclear Energy at a Crossroads (GLOBAL 2013), Salt Lake City, Sep. 2013, pp. 1210 - 1216.
- 80) Bisel, I., Nicol, C., Charbonnel, M. C., Blanc, P., Baron, P., Inactive DIAMEX Test with the Optimized Extraction Agent DMDOHEMA, Proc. 5th OECD/NEA Information Exchange Meet. Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, 1998.
- 81) Courson, O., Malmbeck, T., Pagliosa, G., Romer, K., Satmark, B., Glatz, J. P., Baron, P., Madic, C., Separation of Minor Actinides from Genuine HLLW Using the DIAMEX Process, Proc. 5th OECD/NEA Information Exchange Meet. Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, Mol, 1998.
- 82) Rat, B., Heres, X., Modeling and Achievement of a SANEX Process Flowsheet for Trivalent Actinides / Lanthanides Separation Using BTP Extractant (bis-1, 2, 4-triazinyl-pyridine), Proc. ATALANTE2000, Avignon, 2000, Paper No. P3-24.
- 83) Dinh, B., Baron, P., Duhamet, J., Le Traitement-Recyclage du Combustible Nucleaire Use, La Seoaration des Actinides - Application a la Gestion des Dechets, Operations de Separation et de Purification du Procede PUREX, Commissariat a l'Energie Atomique, 2008, pp. 55-74.
- 84) Rat, B., Heres, X., Hill, C., Calor, J. N., Mauborgne, B., Dinh, B., Modelisation et Mise en Oeuvre d'un Schema de Procede SANEX de Separation Actinides(III) / Lanthanides(III) Base sur l'Emploi d'un Extractant BTP (bis-1, 2, 4-triazinyl-pyridine), CEA-R-5892, 2000, pp. 212 - 219.
- 85) Miguirditchian, M., Chareyre, L., Sorel, C., Bisel, I., Baron, P., Masson, M., Development of the GANEX Process for the Gen IV Spent Nuclear Fuels, Proc. ATALANTE2008, Montpellier, 2008, Paper No. O1_14.
- 86) Boullis, B., Baron, P., Modeling of Uranium / Plutonium Splitting in PUREX Process, Proc. of Extraction '87 : The Recovery of High Value Materials, Dounreay, 1987, pp. 323 - 330.
- 87) Dinh, B., Mauborgne, B., Baron, P., Mercier, J. P., Fuel Reprocessing : Safety Analysis of Extraction Cycles, OECD/NEA/CSNI Specialist Meet. Safety and Risk Assessment in Fuel Cycle Facilities, Tokyo, 1991, CEA-CONF-10995, 1991.

付録－1 硝酸 / TBP-ドデカン系溶媒抽出分配データ

硝酸 / TBP-ドデカン系でのウラン、プルトニウム等の分配データ集がこれまで各国で整備されてきた。ここではデータの傾向が把握できるようグラフ化してまとめた。掲載データの概略は以下のとおりである。

① Petrich, G., Kolarik, Z., KfK-3080, 1981¹⁾

U(VI), U(IV), Pu(IV), Pu(III), HNO₃, Np(IV), Np(VI)に関する分配データ集で、国内外の多くの文献で引用されている。先行して整備された KfK-2536, 1977 を見直し拡張したもので、4285 点からなる。

② Tachimori, S., et al., KfK-3637, 1983²⁾

U(VI), U(IV), Pu(III), HNO₃ の分配データ集であり、硝酸ヒドラジン共存系で実験を行っている。前記①を補完している。

③ Kolarik, Z., Dressler, P., KfK-4667, 1990³⁾

Np(IV), Np(VI)の分配データ集であり、前記①の Np のデータを見直したもの。

④ Renard, E. B., et al., 1993⁴⁾

主に昇温条件での U, Pu のデータをまとめたもの。

Petrich らのデータ集では、統計処理の結果から"erroneous" と判断されたデータは負値で示されている。これはデータ全体のうち有意な割合を占めている。ここでは erroneous であっても逸脱の程度が比較的小さく、分配挙動の傾向把握に有用と判断されるデータはプロットに含めた。

さらにいくつかの溶液条件では、分配比推算モデルとの比較を行った。U(VI), Pu(IV), Pu(III), 硝酸については SEPHIS コード^{5,6)} の、U(IV)については Revised-MIXSET⁷⁾ の、Np(IV), Np(VI)については PARC コード⁸⁾ で使用されている推算式 (1 1 章) による計算結果をグラフ化して併記した。

A 1. 1 ウラン(VI)の分配比

各溶液条件とグラフ番号を表A 1. 1-1に示す。濃度範囲の値は丸めた値である（以降同様）。

表A 1. 1-1 ウラン(VI)分配データに関する溶液条件

硝酸濃度	U(VI) 濃度	U(IV) 濃度	Pu(IV) 濃度	温度 / ℃	図番号
0~6.4	0~346	—	—	20	図A 1. 1-1
0~8.9	0~345	—	—	25~26	図A 1. 1-2~5
0.1~4	0~244	—	—	30, 35	図A 1. 1-6
0.1~4.7	0~268	—	—	40, 45	図A 1. 1-7
0~4	0~246	—	—	50, 55	図A 1. 1-8~9
0~10.6	0~259	—	—	60	図A 1. 1-10
0~4.2	0~253	—	—	70	図A 1. 1-11
0.2~10.5	0~349	—	0~10	25~26	図A 1. 1-12~13
0.2~10.5	0~330	—	10~20	25~26	図A 1. 1-14
0.2~9	3~326	—	20~40	25~26	図A 1. 1-15
0.3~4.1	34~314	—	40~80	25~26	図A 1. 1-16
0.6~3.1	78~336	—	80~112	25~26	図A 1. 1-17
0.4~3.1	1~10	6~20	—	25	図A 1. 1-18
0.2~5	3~104	20~40	—	25	図A 1. 1-19
0.6~5	8~100	40~92	—	25	図A 1. 1-20

単位：硝酸 mol L⁻¹, 金属イオン g L⁻¹

A 1. 2 ウラン(IV)の分配比

各溶液条件とグラフ番号を表A 1. 2-1に示す。

表A 1. 2-1 ウラン(IV)分配データに関する溶液条件

硝酸濃度	U(VI) 濃度	U(IV) 濃度	Pu(IV) 濃度	添加試薬	温度 / ℃	図番号
0~5.8	—	0~153	—	—	25	図A 1. 2-1
0~5.2	—	0~83	—	—	28~45	図A 1. 2-2
0.4~4.4	1~10	7~66	—	硝酸 ヒドラジン	25	図A 1. 2-3~4
0.4~4.6	10~20	20~77	—	〃	25	図A 1. 2-5
0.2~5	20~40	22~90	—	〃	25	図A 1. 2-6
0.4~5.2	40~105	24~91	—	〃	25	図A 1. 2-7

単位：硝酸 mol L⁻¹, 金属イオン g L⁻¹

A 1. 3 プルトニウム(IV)の分配比

各溶液条件とグラフ番号を表A 1. 3-1に示す。

表A 1. 3-1 プルトニウム(IV)分配データに関する溶液条件

硝酸濃度	U(VI) 濃度	Pu(IV) 濃度	温度 / ℃	図番号
0~10.4	—	0~50	23~26	図A 1. 3-1~4
0.4~7.1	—	0~51	28~37	図A 1. 3-5
0.7~5.2	—	0~114	39~47	図A 1. 3-6
0.7~3	—	0~26	49~56	図A 1. 3-7
0.2~10.7	—	0~25	59~71	図A 1. 3-8
0.3~10.5	0~2	0~20	25~26	図A 1. 3-9
0.2~10.3	2~10	0~35	25~26	図A 1. 3-10
0.2~9.5	10~20	0~35	25~26	図A 1. 3-11
0.3~9.3	20~40	0~78	25~26	図A 1. 3-12~13
0.2~10.5	40~80	0~111	25~26	図A 1. 3-14
0.2~9	80~120	0~99	25~26	図A 1. 3-15
0.2~4	120~160	0~112	25~26	図A 1. 3-16
0.2~4.1	160~336	10~97	25~26	図A 1. 3-17

単位：硝酸 mol L⁻¹, 金属イオン g L⁻¹

A 1. 4 プルトニウム(III)の分配比

各溶液条件とグラフ番号を表A 1. 4-1に示す。

表A 1. 4-1 プルトニウム(III)分配データに関する溶液条件

硝酸濃度	U(VI) 濃度	U(IV) 濃度	Pu(IV) 濃度	Pu(III) 濃度	添加試薬	温度 / ℃	図番号
0.5~2	1~9	8~30	—	0~37	硝酸 ヒドラジン	25	図A 1. 4-1

単位：硝酸 mol L⁻¹, 金属イオン g L⁻¹

A 1. 5 硝酸の分配比

各溶液条件とグラフ番号を表A 1. 5-1に示す。

表A 1. 5-1 硝酸分配データに関する溶液条件

硝酸濃度	U(VI) 濃度	Pu(IV) 濃度	温度 / ℃	図番号
0~10.8	—	—	20~60	図A 1. 5-1~2
0~6.4	0~240	—	20	図A 1. 5-3
0~8.9	0~345	—	25~26	図A 1. 5-4~5
0.1~4.7	2~268	—	40, 45	図A 1. 5-6
0~2	0~246	—	50, 55	図A 1. 5-7~8
0~10.6	0~259	—	60	図A 1. 5-9
0.3~4.2	0~253	—	70	図A 1. 5-10
0~10.4	—	0~44	25~26	図A 1. 5-11~12
3.6~10.7	—	0~20	60	図A 1. 5-13
0.3~9.7	0~322	0.01~2	25~26	図A 1. 5-14
0.2~10.5	0~349	2~10	25~26	図A 1. 5-15~16
0.2~10.5	0~330	10~20	25~26	図A 1. 5-17
0.2~9	3~326	20~40	25~26	図A 1. 5-18
0.3~4.1	34~314	40~80	25~26	図A 1. 5-19
0.6~3.1	78~336	80~111	25~26	図A 1. 5-20

単位：硝酸 mol L⁻¹, 金属イオン g L⁻¹

A 1. 6 ネプツニウム(IV)の分配比

各溶液条件とグラフ番号を表A 1. 6-1に示す。

表A 1. 6-1 ネプツニウム(IV)分配データに関する溶液条件

硝酸濃度	U(VI) 濃度	Np(IV), Np(VI) 濃度	添加試薬	温度 / ℃	図番号
0.1~11	0~189	tracer	スルファミン酸鉄, 硝酸ヒドロキシル アミン	25	図A 1. 6-1~2
1~6.6	0~203	tracer	〃	45, 50	図A 1. 6-3
1~4.7	0~192	tracer	〃	60	図A 1. 6-4

単位：硝酸 mol L⁻¹, 金属イオン g L⁻¹

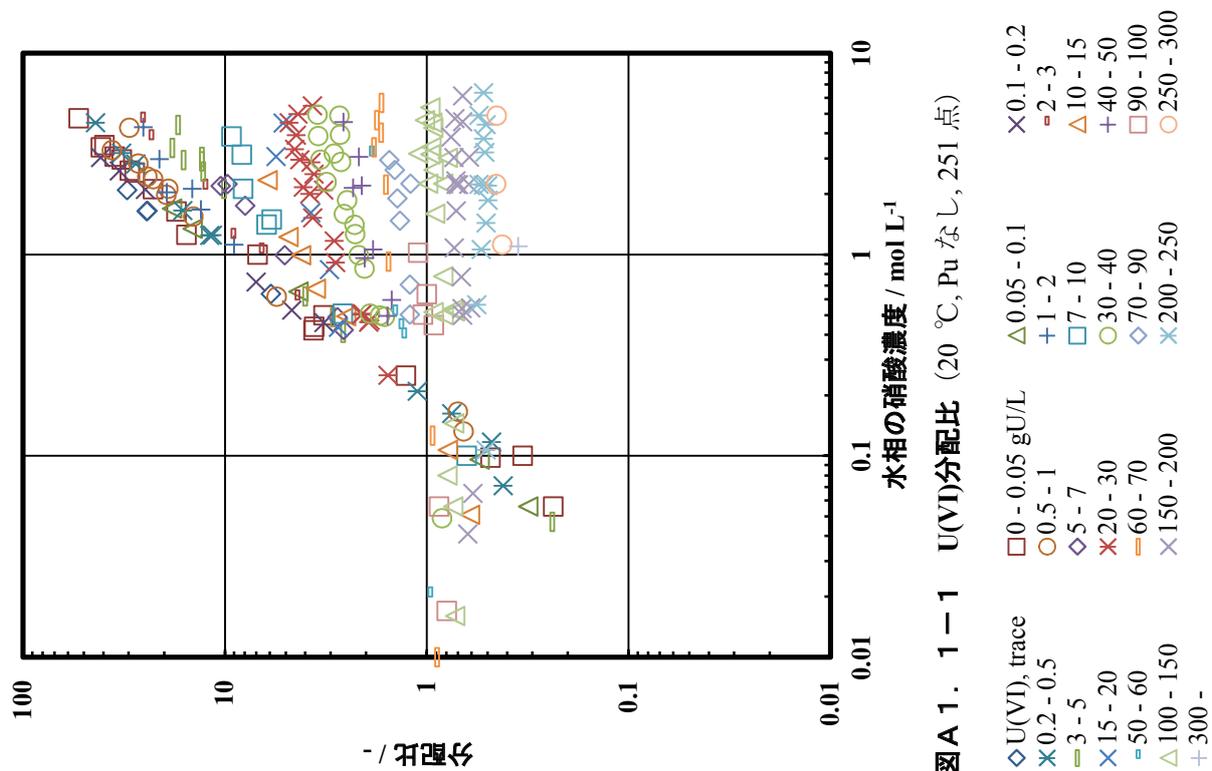
A 1. 7 ネプツニウム(VI)の分配比

各溶液条件とグラフ番号を表A 1. 7-1に示す。

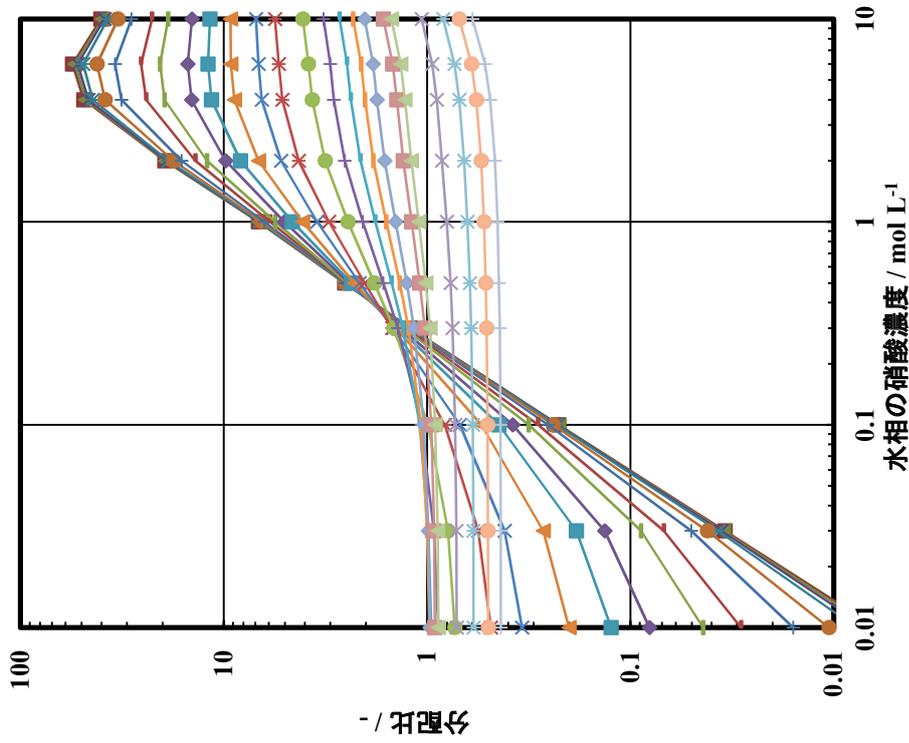
表A 1. 7-1 ネプツニウム(VI)分配データに関する溶液条件

硝酸濃度	U(VI) 濃度	Np(IV), Np(VI) 濃度	添加試薬	温度 / ℃	図番号
0.2~11	0~211	tracer	硝酸セリウム(IV) アンモニウム	25	図A 1. 7-1~2
1~4.7	0~193	tracer	〃	45, 50	図A 1. 7-3
0.2~4.7	0~192	tracer	〃	60	図A 1. 7-4

単位：硝酸 mol L⁻¹, 金属イオン g L⁻¹

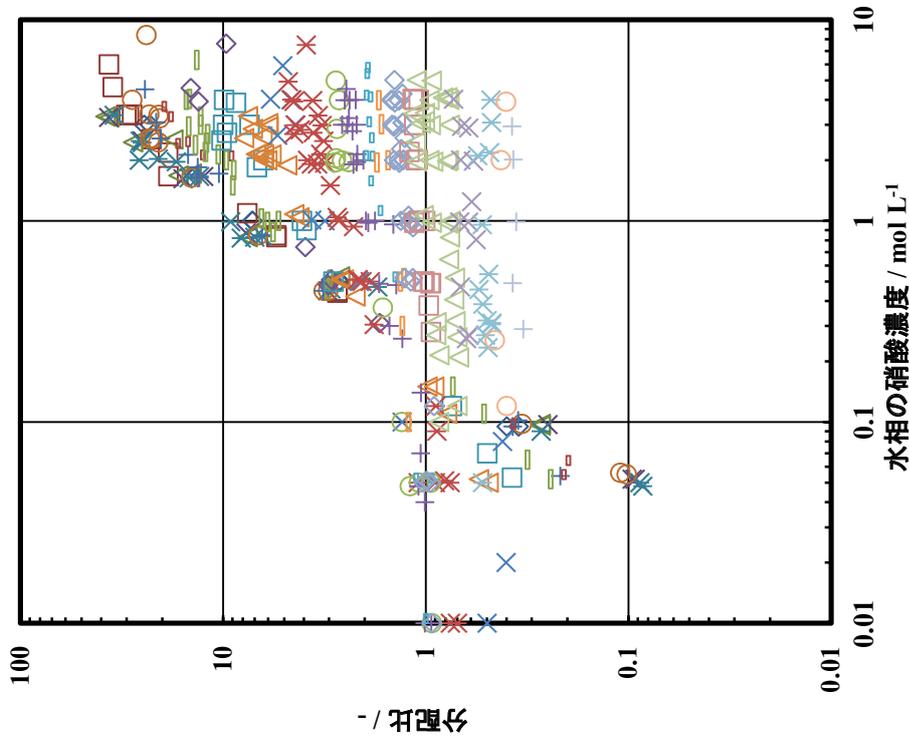


図A 1. 1 - 1 U(VI)分配比 (20 °C, Pu なし, 251 点)



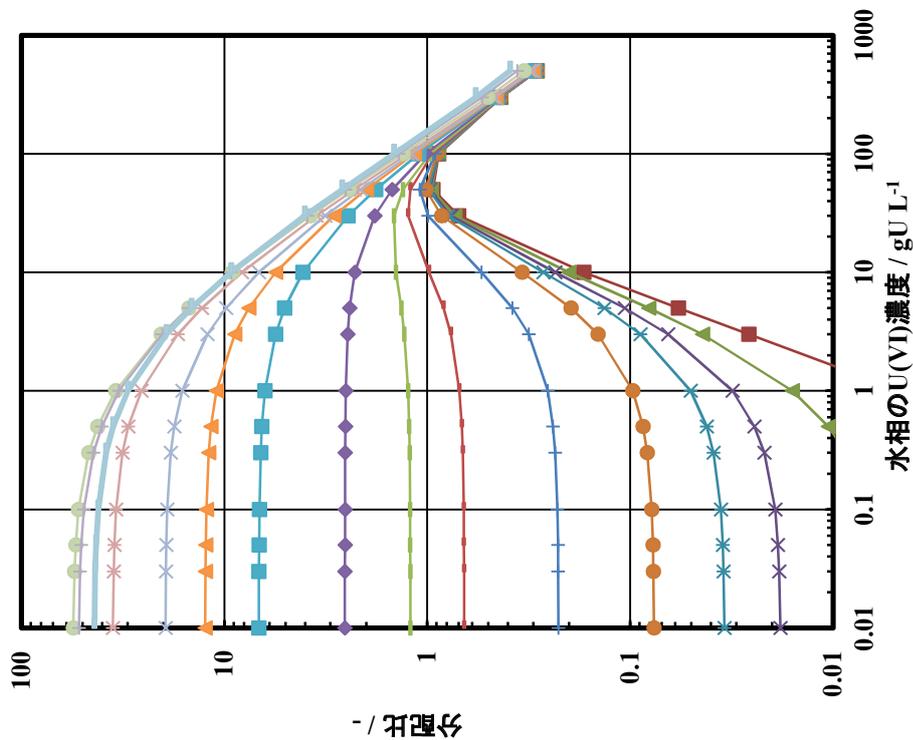
図A 1. 1-3 U(VI)分配比 (SEPHIS model, 25 °C, Pu なし)

- ◆ U(VI), trace
- 0.2
- △ 3
- × 15
- ◇ 50
- ▽ 100
- 300
- 0.01 gU/L
- 0.5
- ◇ 5
- * 20
- ◇ 60
- × 150
- ▲ 0.05
- ◇ 1
- 7
- 30
- ◇ 70
- × 200
- 0.1
- ◇ 2
- ▲ 10
- ◇ 40
- 90
- 250

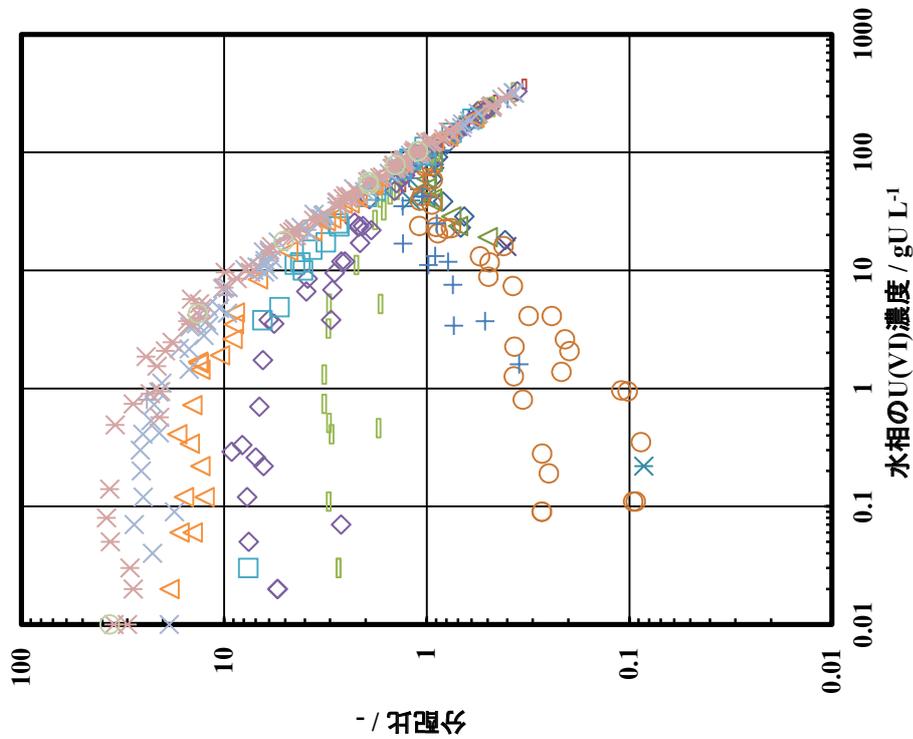


図A 1. 1-2 U(VI)分配比 (25~26 °C, Pu なし, 401 点,

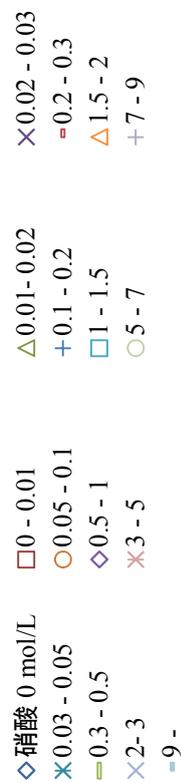
記号は図A 1. 1-1 (と同じ)

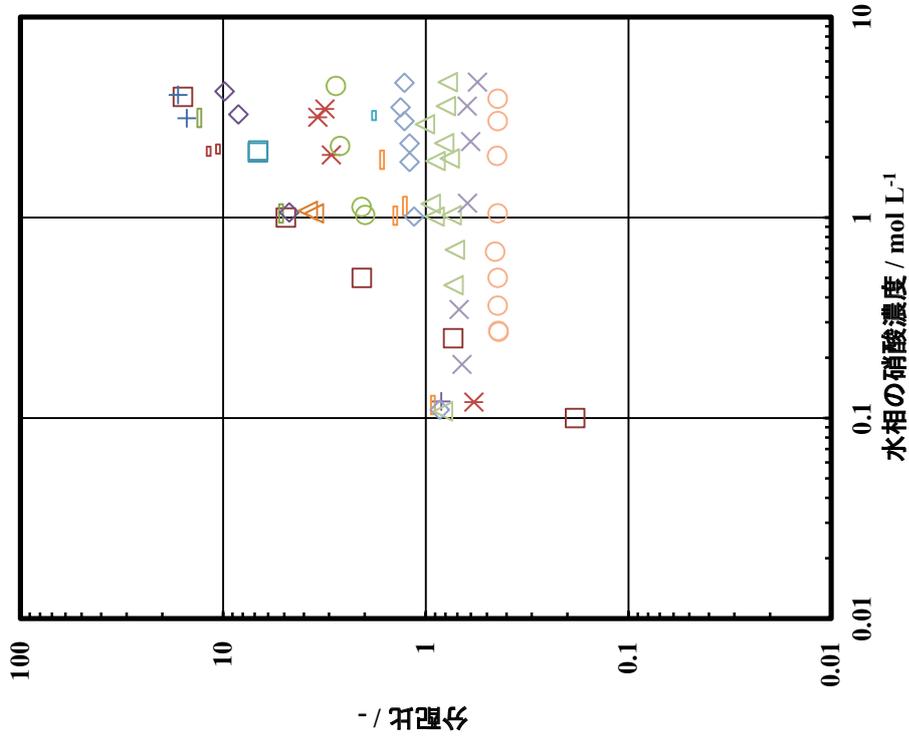


図A 1. 1-5 U(VI)分配比 (SEPHIS model, 25 °C, Pu なし)

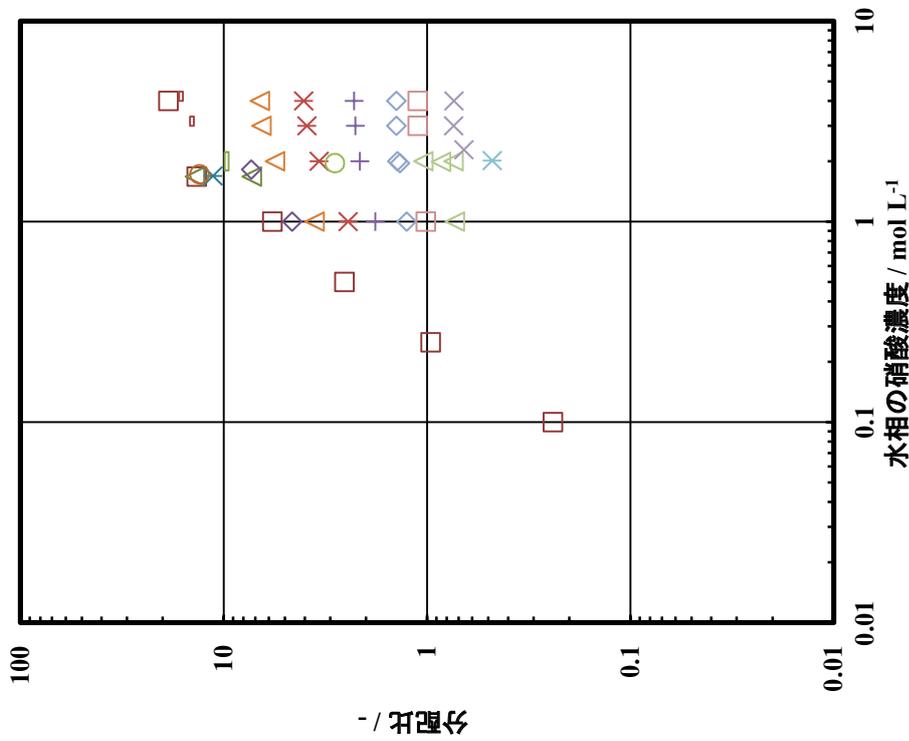


図A 1. 1-4 U(VI)分配比 (25~26 °C, Pu なし, 401 点)

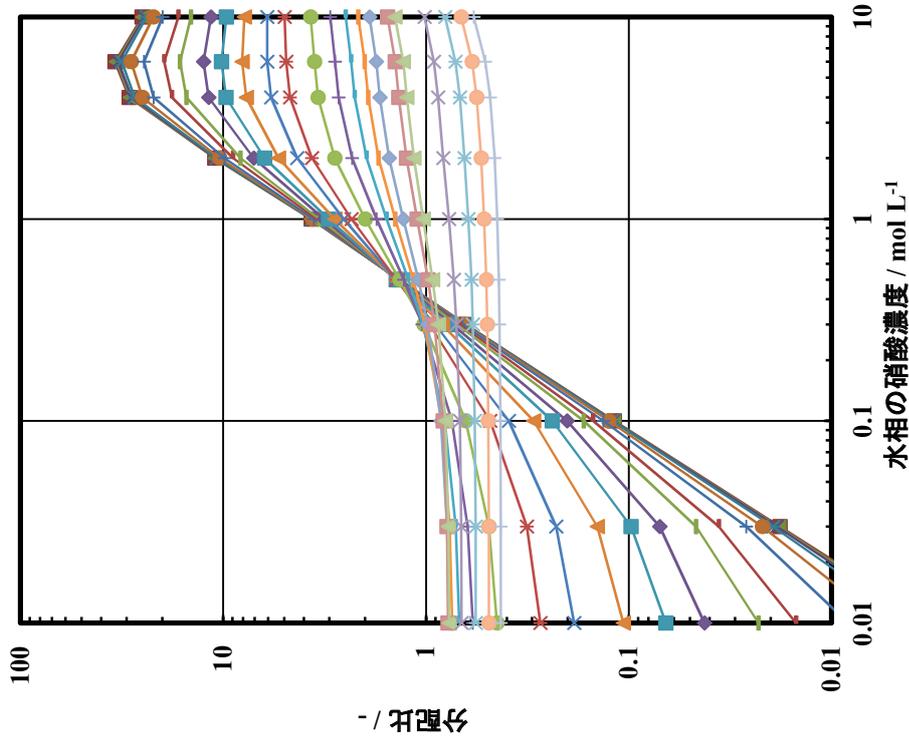




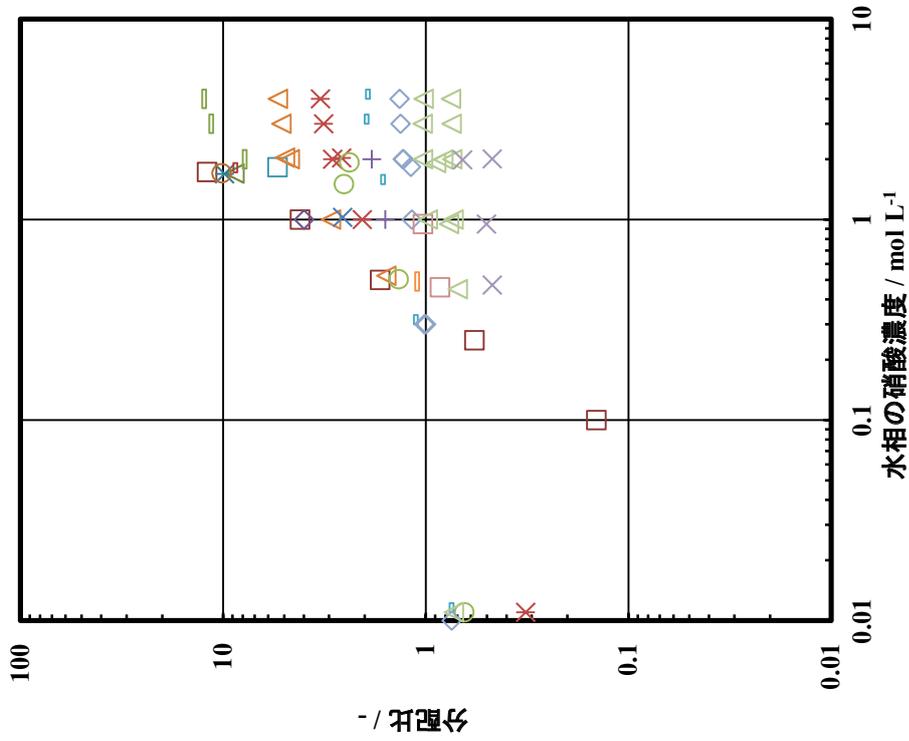
図A1.1-7 U(VI)分配比
(40, 45 °C, Puなし, 66点, 記号は図A1.1-1と同じ)



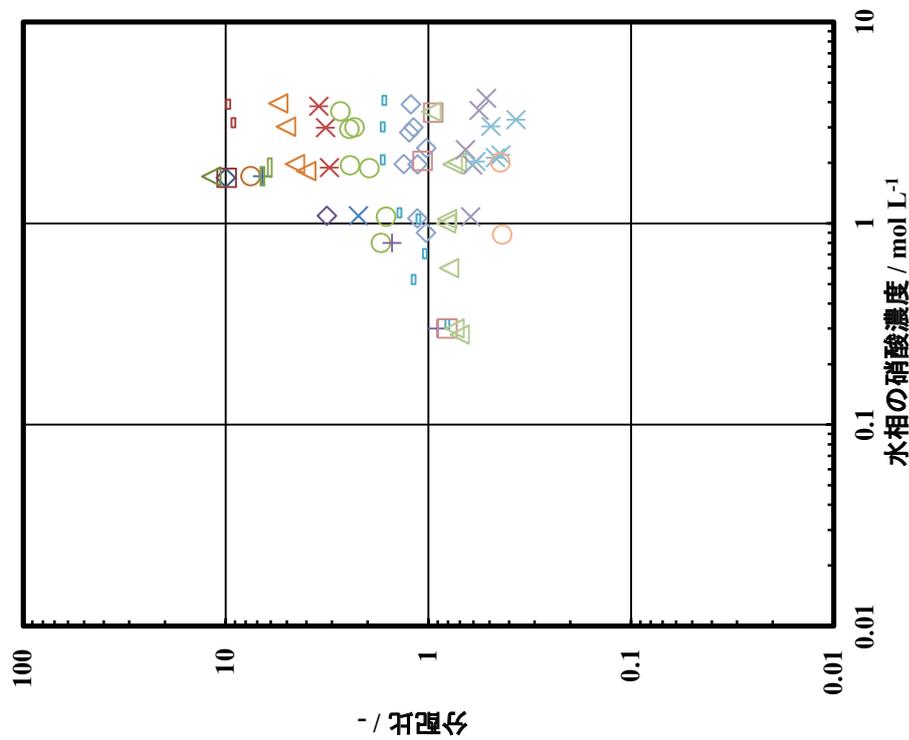
図A1.1-6 U(VI)分配比
(30, 35 °C, Puなし, 44点, 記号は図A1.1-1と同じ)



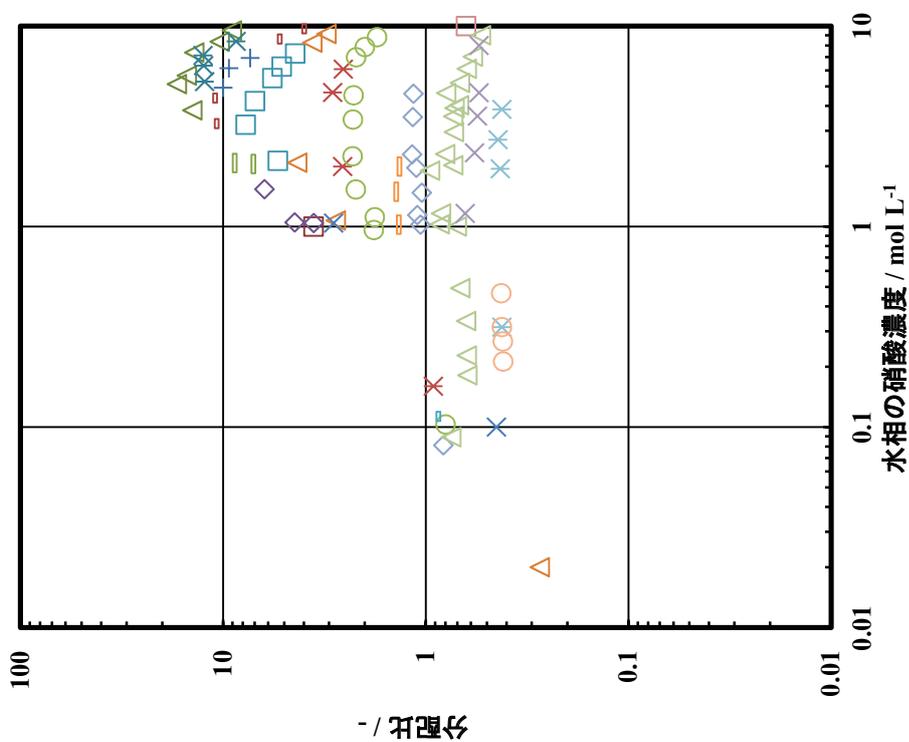
図A 1. 1-9 U(VI)分配比
(SEPHIS model, 50 °C, Pu なし, 記号は図A 1. 1-3 に同じ)



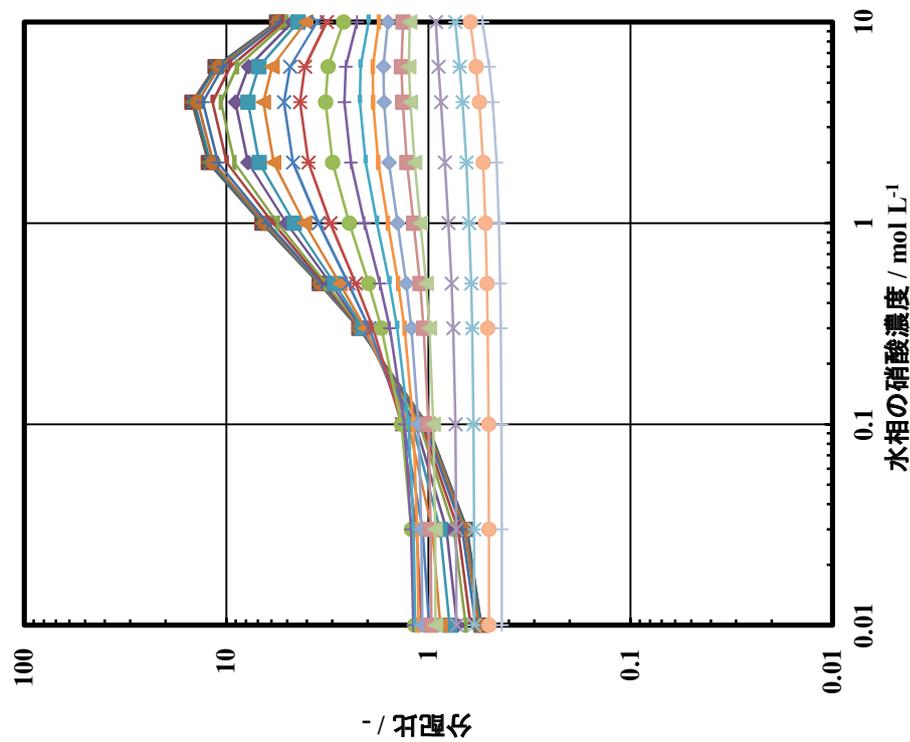
図A 1. 1-8 U(VI)分配比
(50, 55 °C, Pu なし, 67 点, 記号は図A 1. 1-1 に同じ)



図A 1. 1-11 U(VI)分配比
(70 °C, Pu なし, 74 点, 記号は図A 1. 1-11と同じ)

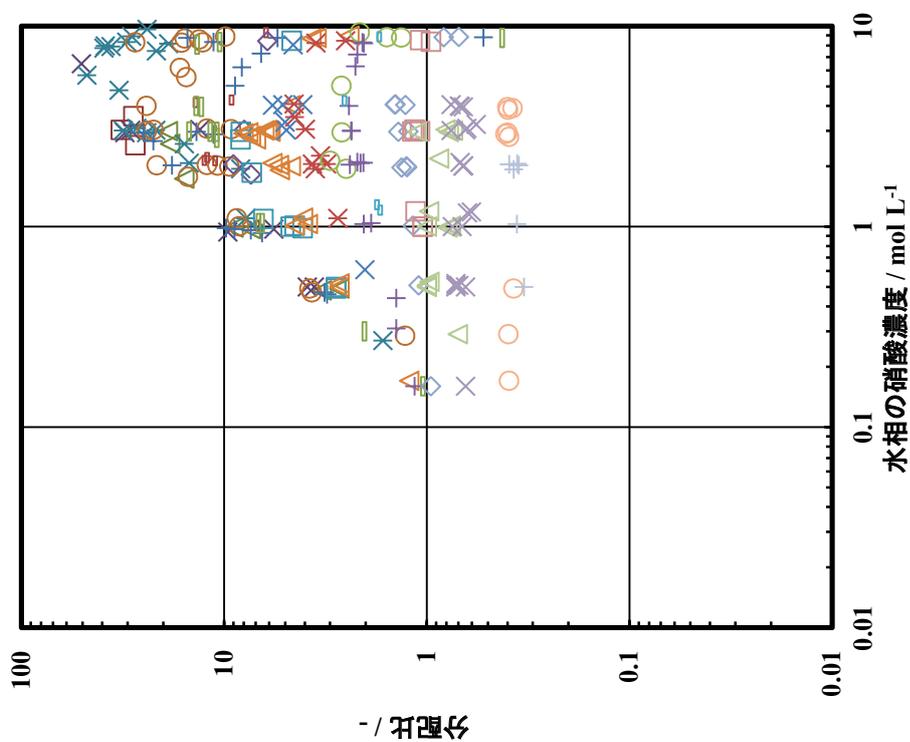


図A 1. 1-10 U(VI)分配比
(60 °C, Pu なし, 101 点, 記号は図A 1. 1-11と同じ)



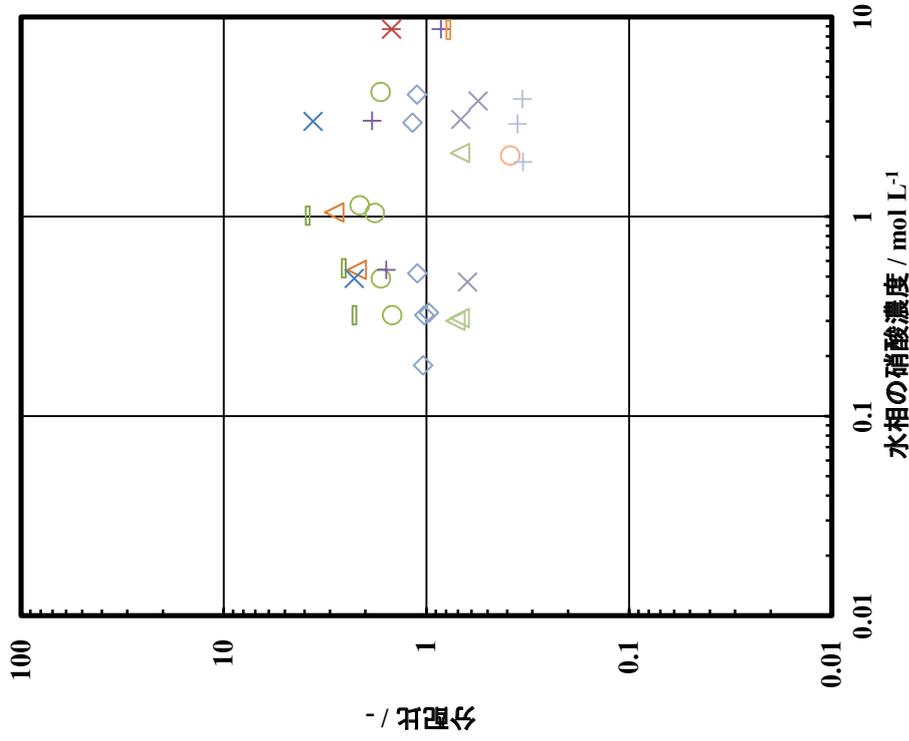
図A 1. 1-1-3 U(VI)分配比 (Pu 共存条件)

(SEPHIS model, 25 °C, 10 Pu L⁻¹, 記号は図A 1. 1-3と同じ)



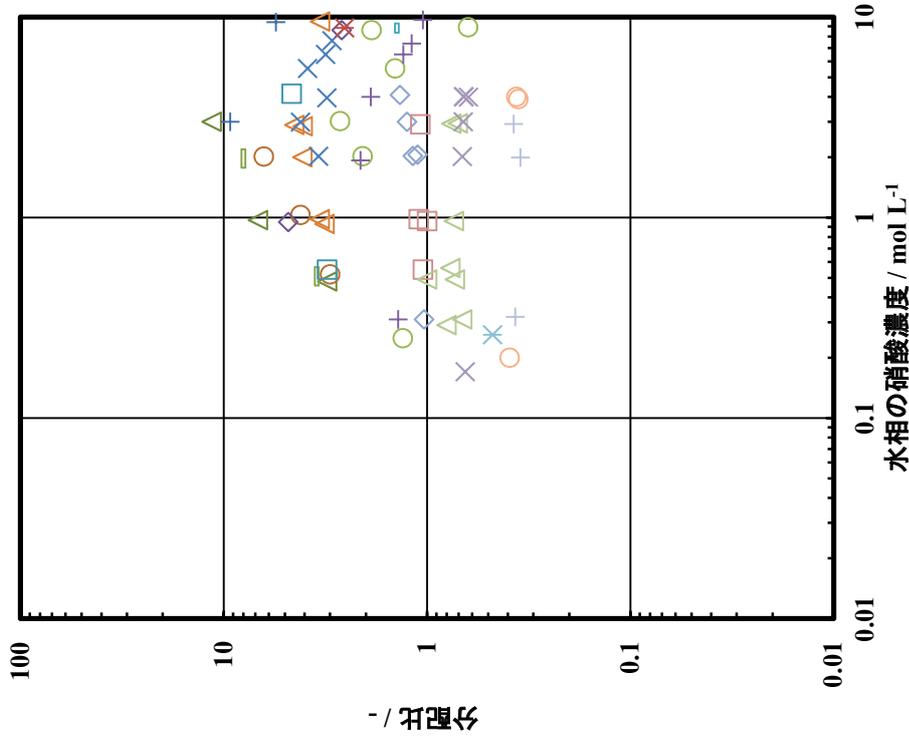
図A 1. 1-1-2 U(VI)分配比 (Pu 共存条件)

(25~26 °C, 0.01~9.91 gPu L⁻¹, 250 点, 記号は図A 1. 1-1
に同じ)



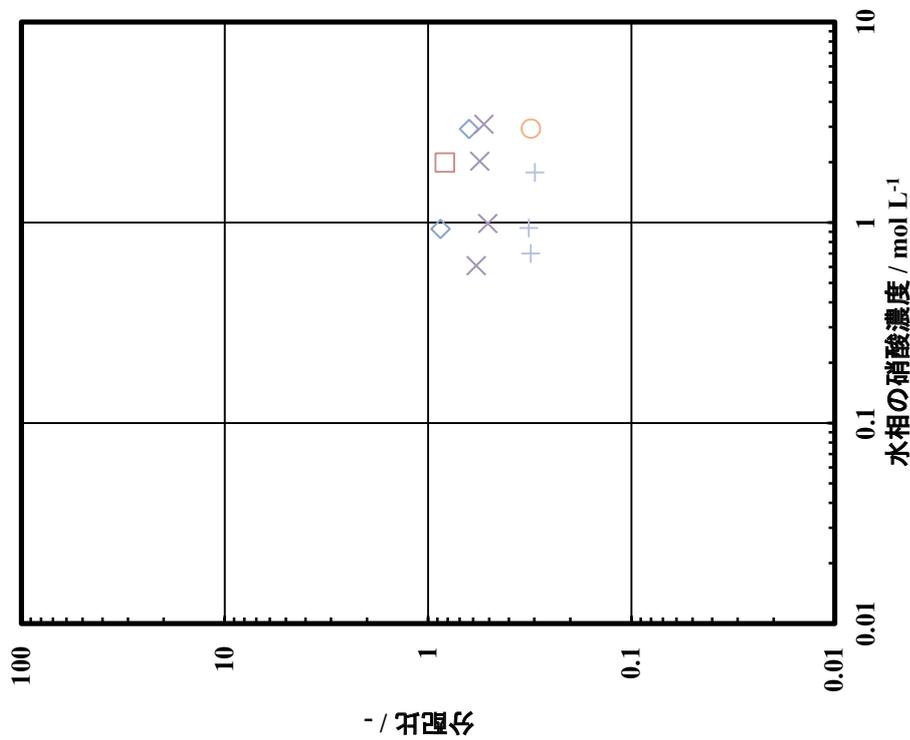
図A1. 1-1-15 U(VI)分配比 (Pu 共存条件)

(25~26 °C, 20.2~39.5 gPu L⁻¹, 33 点, 記号は図A1. 1-1-1(同じ))



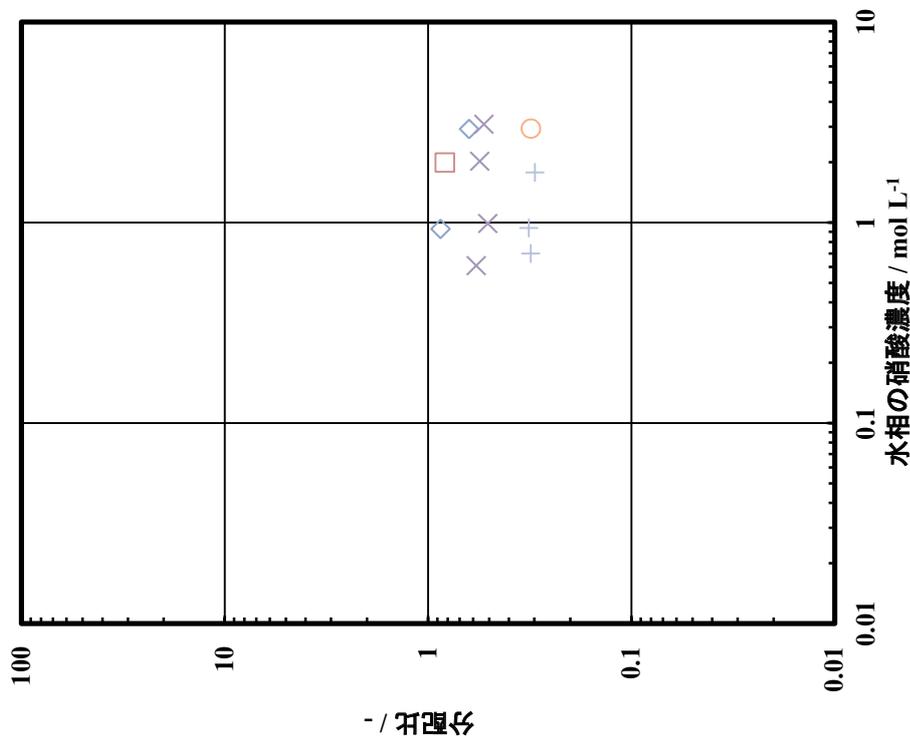
図A1. 1-1-14 U(VI)分配比 (Pu 共存条件)

(25~26 °C, 10~19.6 gPu L⁻¹, 71 点, 記号は図A1. 1-1-1(同じ))



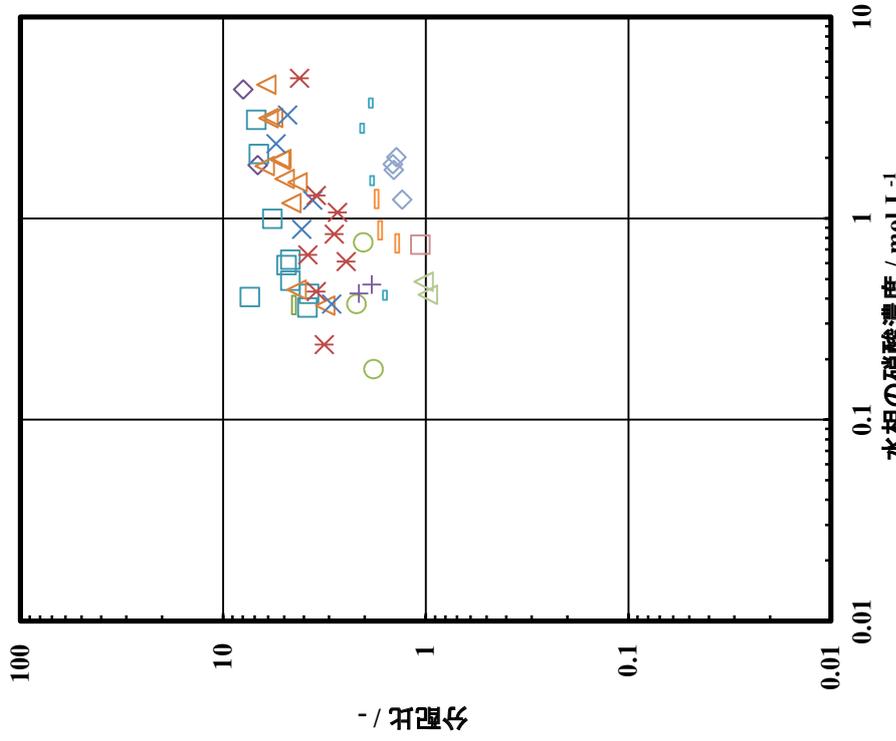
図A 1. 1-16 U(VI)分配比 (Pu 共存条件)

(25~26 °C, 40~78.6 gPu L⁻¹, 24 点, 記号は図A 1. 1-1 に同じ)



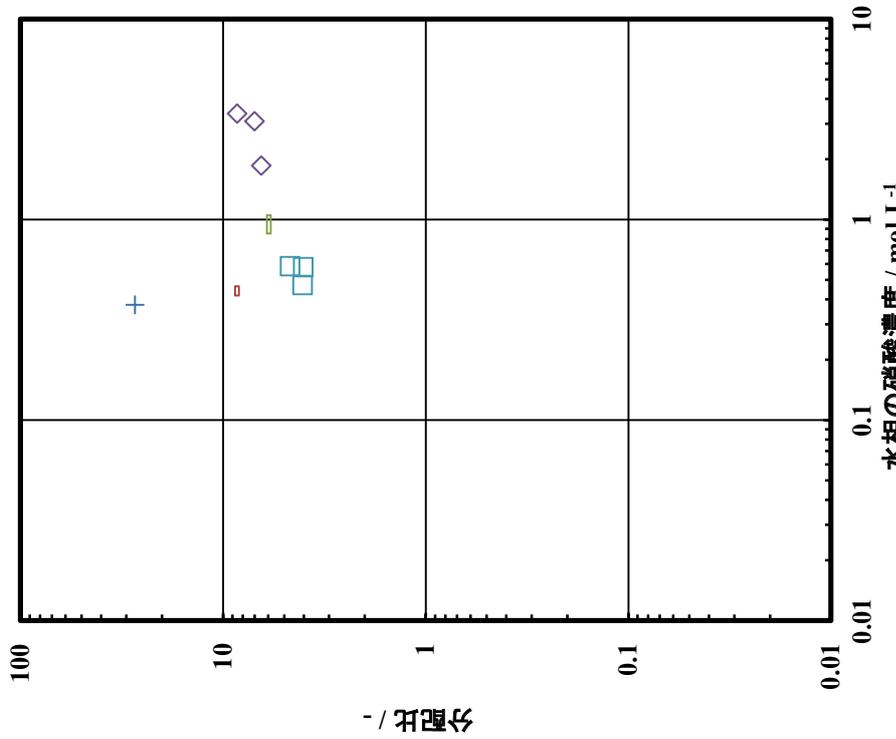
図A 1. 1-17 U(VI)分配比 (Pu 共存条件)

(25~26 °C, 80~112 gPu L⁻¹, 11 点, 記号は図A 1. 1-1 に同じ)



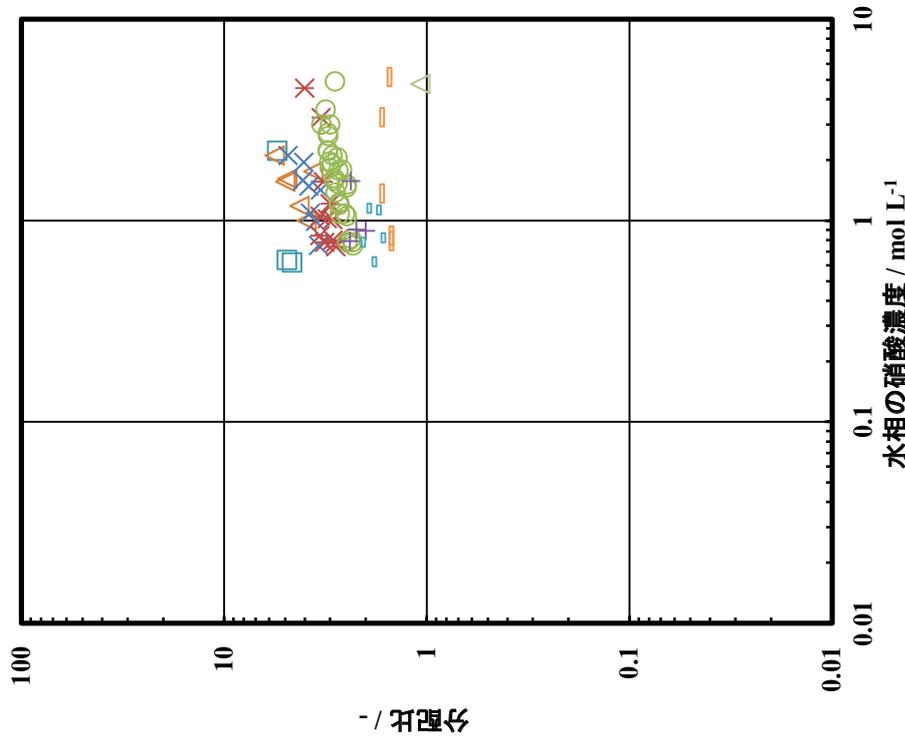
図A 1. 1-19 U(VI)分配比 (U(IV)共存条件)

(25 °C, 20~40 gU(IV) L⁻¹, 54点, 記号は図A 1. 1-1と同じ)

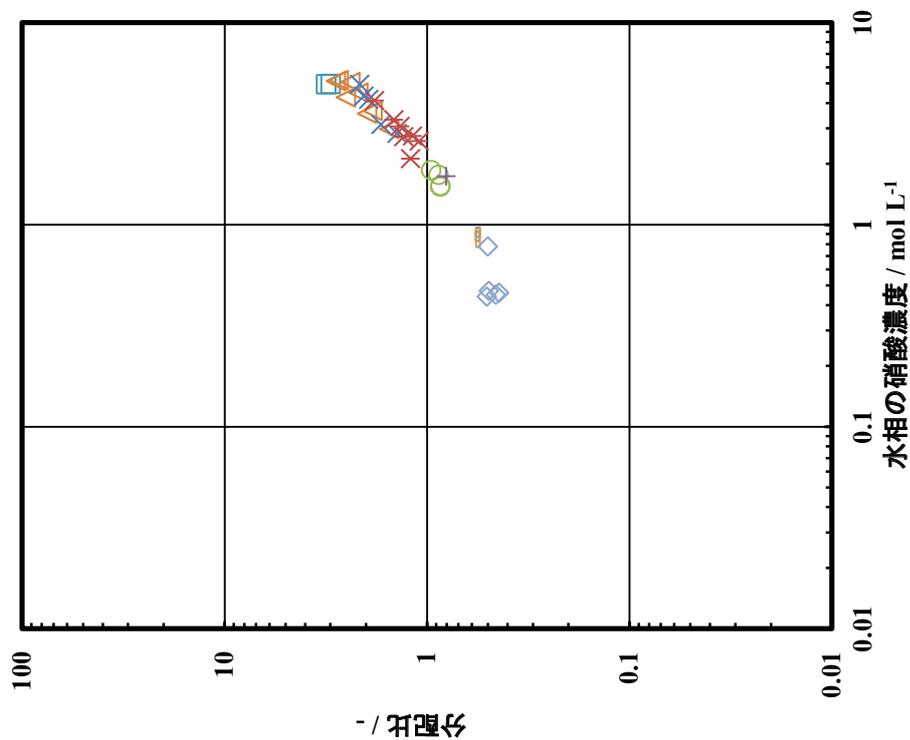


図A 1. 1-18 U(VI)分配比 (U(IV)共存条件)

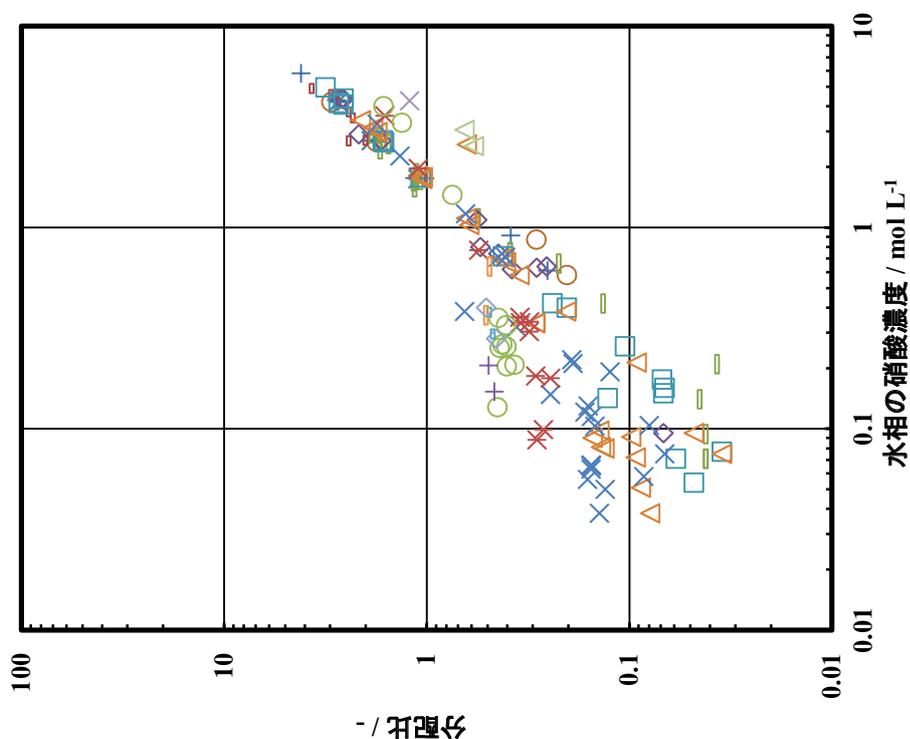
(25 °C, 6~20 gU(IV) L⁻¹, 9点, 記号は図A 1. 1-1と同じ)



図A 1. 1-20 U(VI)分配比 (U(IV)共存条件)
 (25 °C, 40~92 gU(IV) L⁻¹, 75 点, 記号は図A 1. 1-1 に同じ)

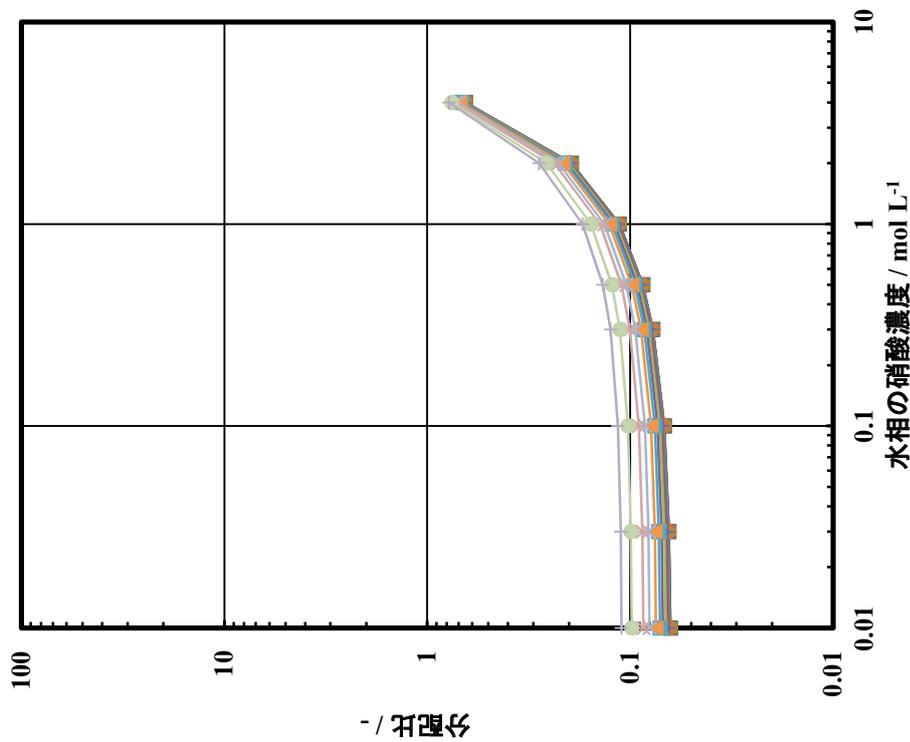


図A1. 2-2 U(IV)分配比 (28~45 °C, U(VI)なし, 35点)
(記号は図A1. 2-1と同じ)



図A1. 2-1 U(IV)分配比 (25 °C, U(VI)なし, 158点)

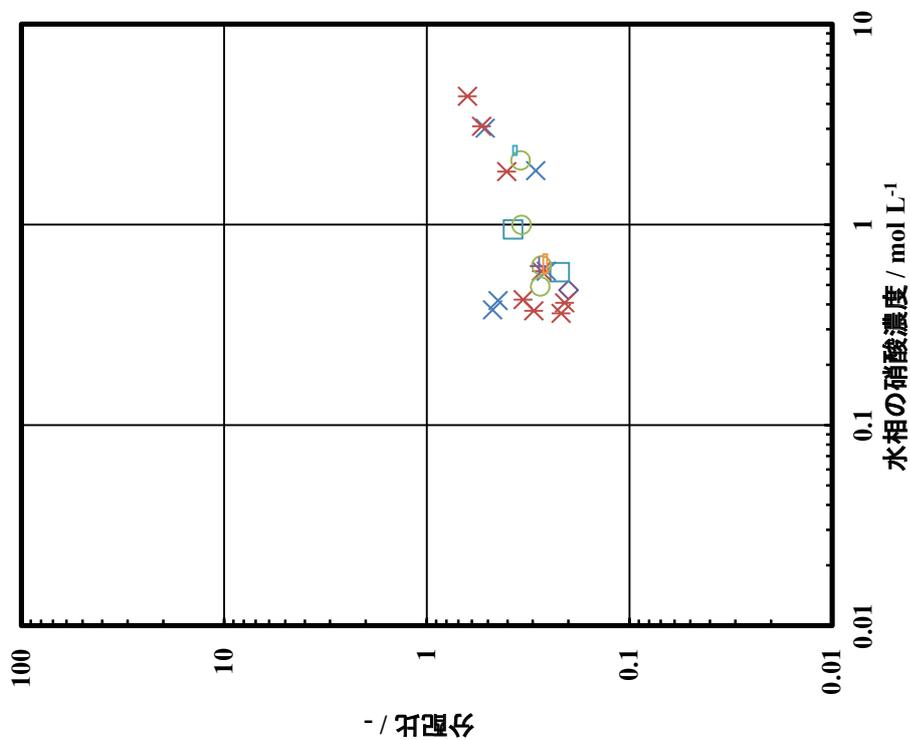
- | | | | |
|----------------|---------------------|--------------|-------------|
| ◇ U(IV), trace | □ 0 - 0.05 gU(IV)/L | △ 0.05 - 0.1 | × 0.1 - 0.2 |
| × 0.2 - 0.5 | ○ 0.5 - 1 | + 1 - 2 | = 2 - 3 |
| = 3 - 5 | ◇ 5 - 7 | □ 7 - 10 | △ 10 - 15 |
| × 15 - 20 | × 20 - 30 | ○ 30 - 40 | + 40 - 50 |
| = 50 - 60 | ○ 60 - 70 | ◇ 70 - 90 | □ 90 - 100 |
| △ 100 - 150 | × 150 - 200 | × 200 - 250 | ○ 250 - 300 |
| + 300 - | | | |



図A 1. 2-4 U(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

(権田らのモデル, 25 °C, 10 gU(VI) L⁻¹, N₂H₅NO₃ 0.2 mol L⁻¹)

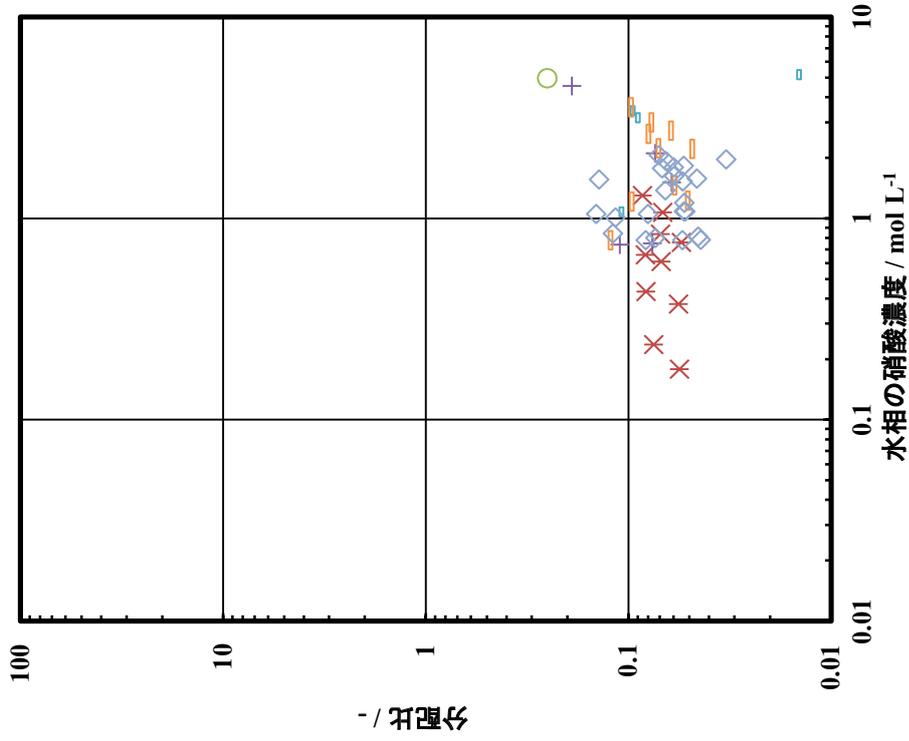
- ◆ U(IV), trace
- 0.01 gU(IV)/L
- ▲ 0.05
- ✕ 0.1
- * 0.2
- 0.5
- + 1
- 2
- 3
- ◇ 5
- 7
- ▲ 10
- ✕ 15
- * 20
- 30
- 40



図A 1. 2-3 U(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

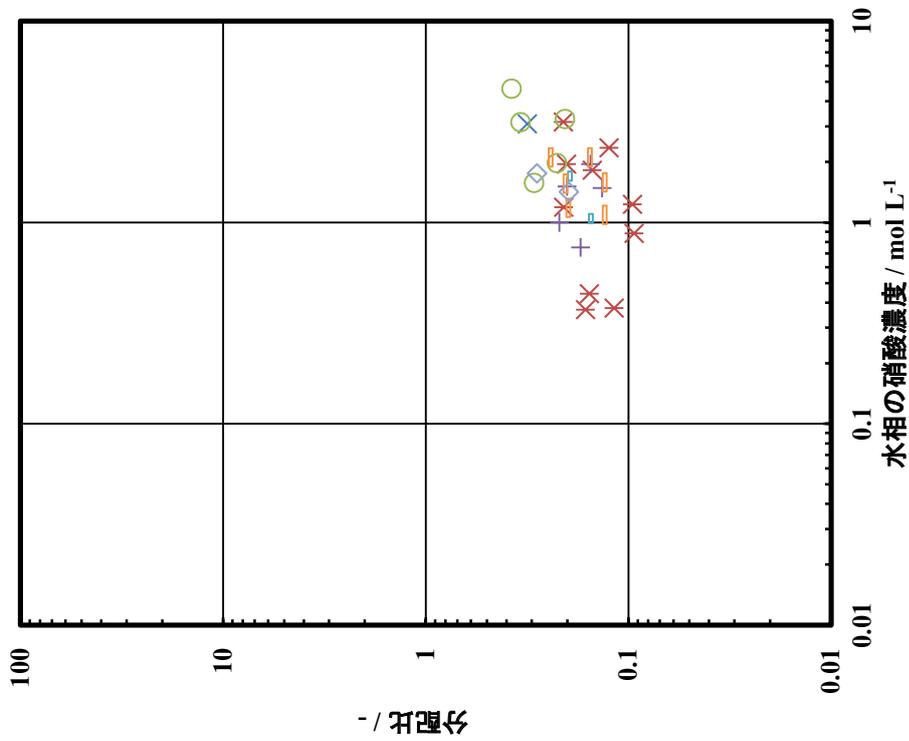
(25 °C, 1.19~8.9 gU(VI) L⁻¹, N₂H₅NO₃ 0.018~0.967 mol L⁻¹, 23 点,

記号は図A 1. 2-1 (と同じ))



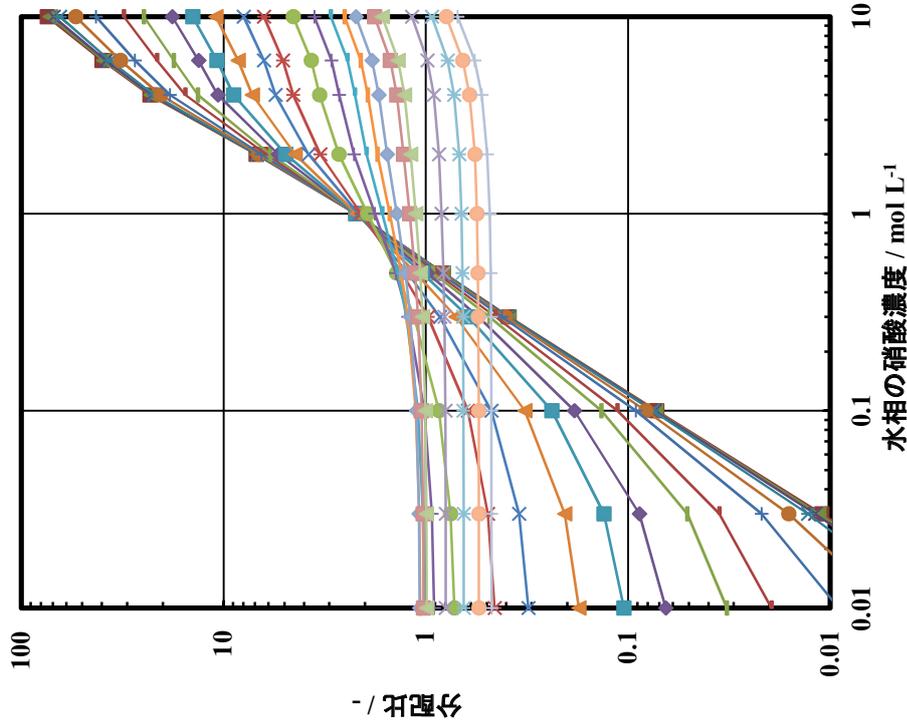
図A 1. 2-6 U(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

(25 °C, 20.33~39.75 gU(VI) L⁻¹, N₂H₅NO₃ 0.017~0.967 mol L⁻¹, 53 点, 記号は図A 1. 2-1と同じ)



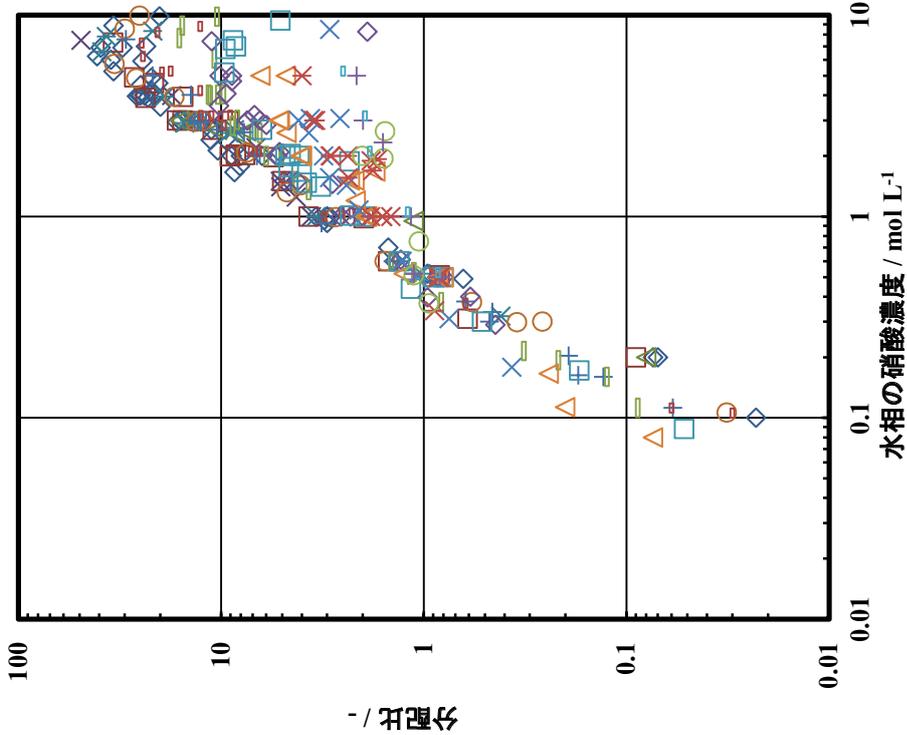
図A 1. 2-5 U(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

(25 °C, 10~19.87 gU(VI) L⁻¹, N₂H₅NO₃ 0.018~0.967 mol L⁻¹, 31 点, 記号は図A 1. 2-1と同じ)



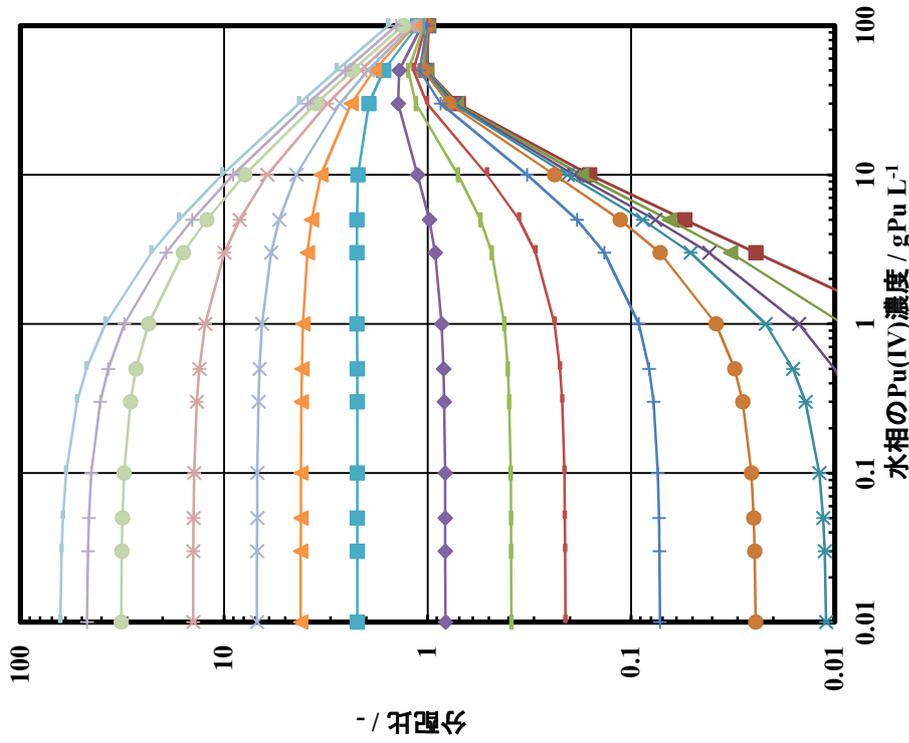
図A 1. 3-2 Pu(IV)分配比 (SEPHIS model, 25 °C, Uなし)

- ◆ Pu(IV), trace
- ※ 0.2
- 0.01 gPu/L
- 0.5
- ▲ 0.05
- ▲ 0.1
- 1
- 7
- 30
- 70
- 200
- 300
- 0.2
- 0.5
- 1
- 7
- 30
- 70
- 200
- 300
- ▲ 0.05
- ▲ 0.1
- ▲ 1
- ▲ 7
- ▲ 30
- ▲ 70
- ▲ 200
- ▲ 300
- 0.01 gPu/L
- 0.5
- 1
- 7
- 30
- 70
- 200
- 300

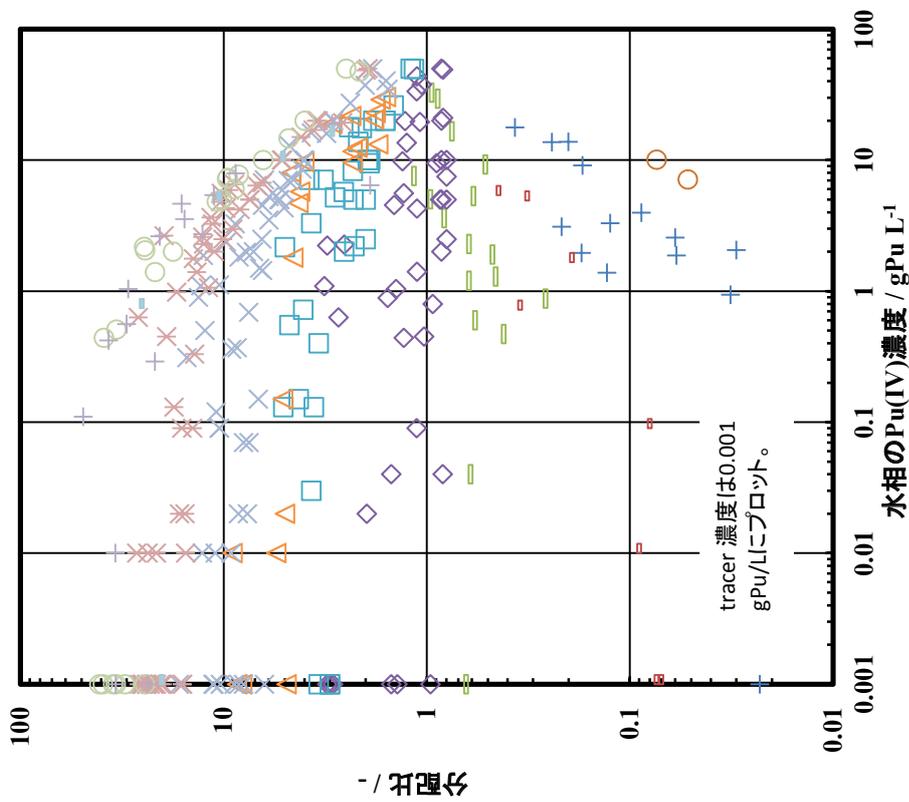
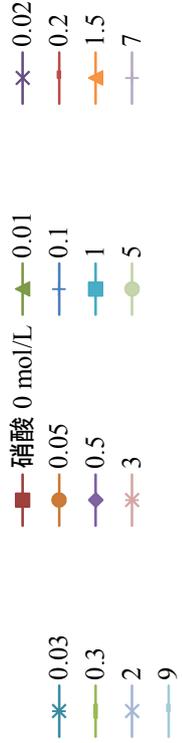


図A 1. 3-1 Pu(IV)分配比 (23~26 °C, Uなし, 300点)

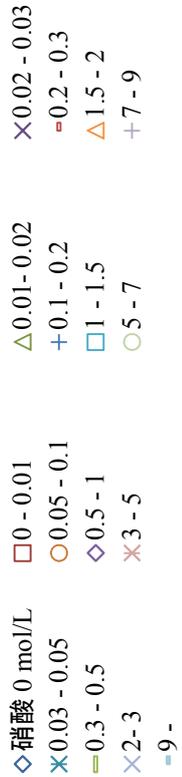
- ◇ Pu(IV), trace
- ※ 0.2-0.5
- 3-5
- 15-20
- 50-60
- 100-150
- 300-
- 0-0.05 gPu/L
- 0.5-1
- 5-7
- 20-30
- 60-70
- 150-200
- 200-250
- 300-
- △ 0.05-0.1
- △ 1-2
- △ 7-10
- △ 30-40
- △ 70-90
- △ 200-250
- △ 300-
- × 0.1-0.2
- × 2-3
- △ 10-15
- △ 40-50
- △ 90-100
- △ 250-300
- △ 300-

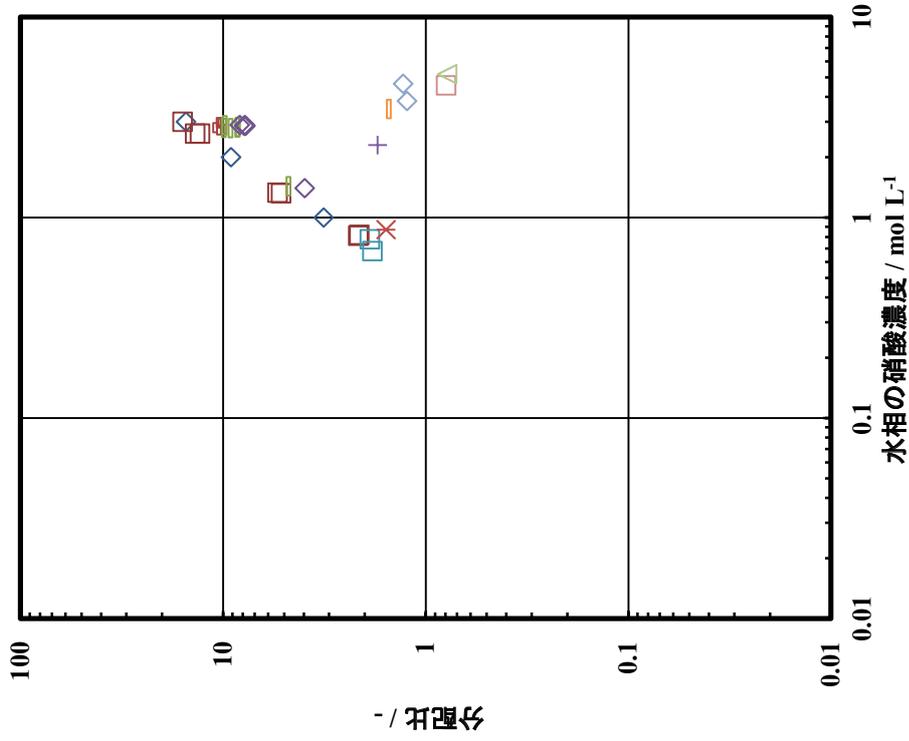


図A 1. 3-4 Pu(IV)分配比 (SEPHIS model, 25 °C, Uなし)

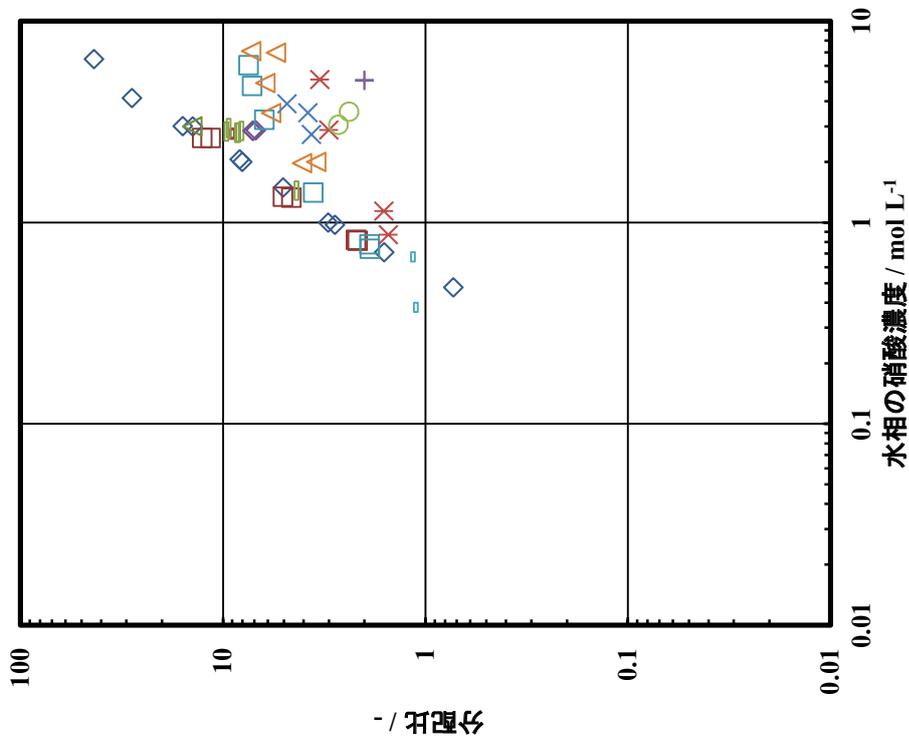


図A 1. 3-3 Pu(IV)分配比 (23~26 °C, Uなし, 300点)

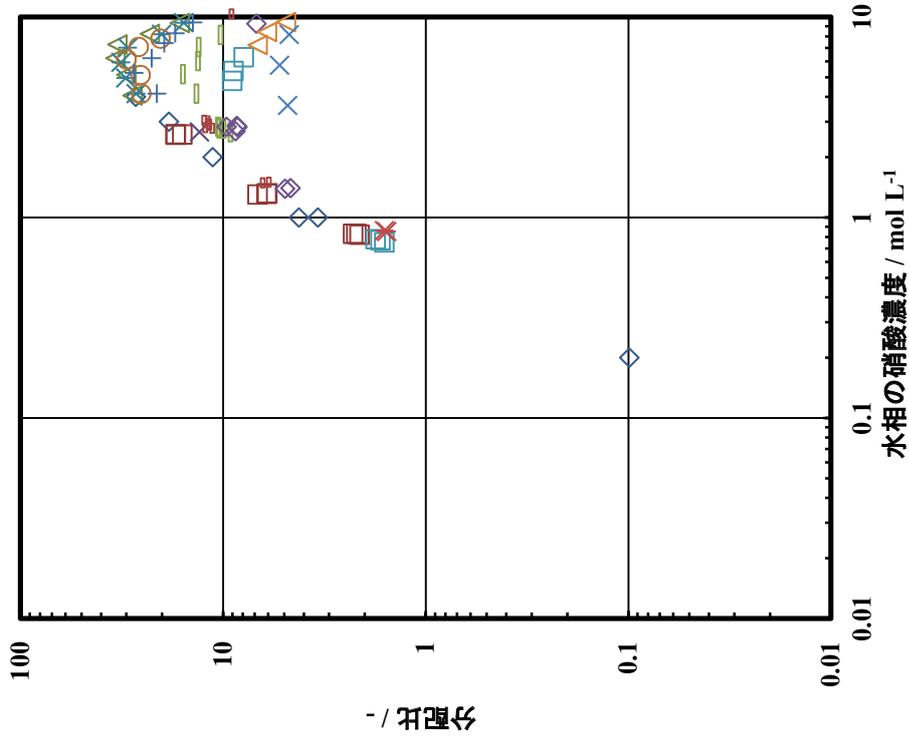




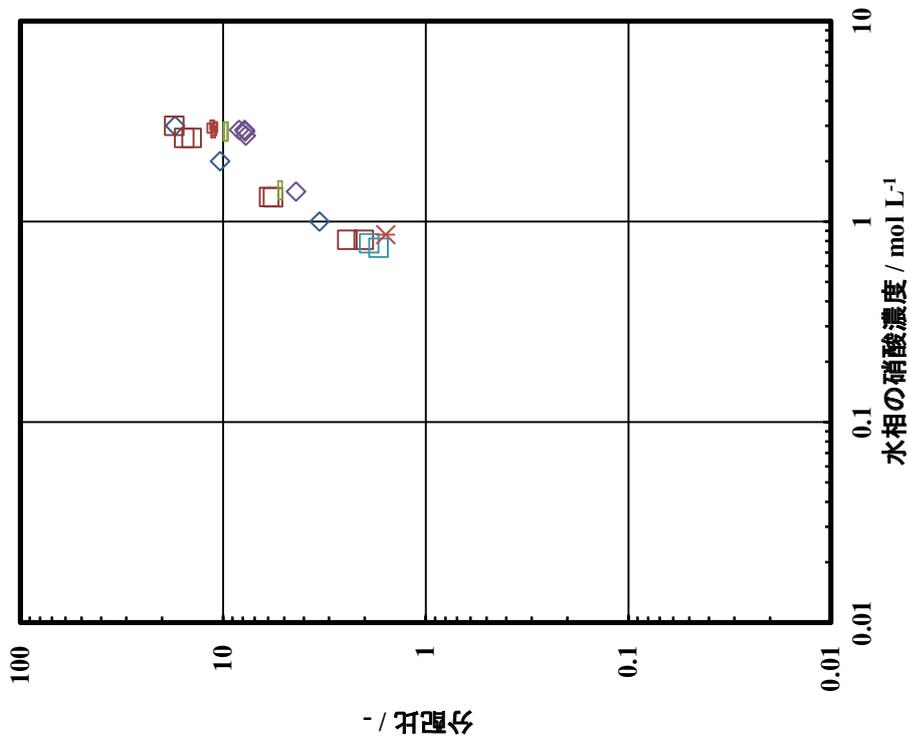
図A 1. 3-6 Pu(IV)分配比
(39~47 °C, Uなし, 35点, 記号は図A 1. 3-1と同じ)



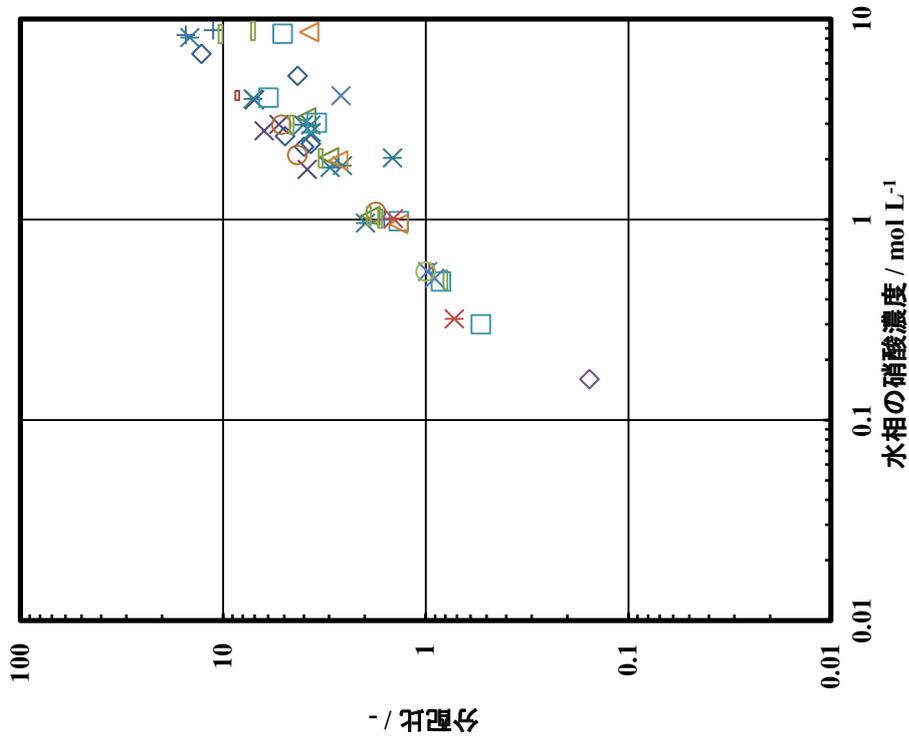
図A 1. 3-5 Pu(IV)分配比
(28~37 °C, Uなし, 54点, 記号は図A 1. 3-1と同じ)



図A 1. 3-8 Pu(IV)分配比
(59~71 °C, Uなし, 87点, 記号は図A 1. 3-1と同じ)

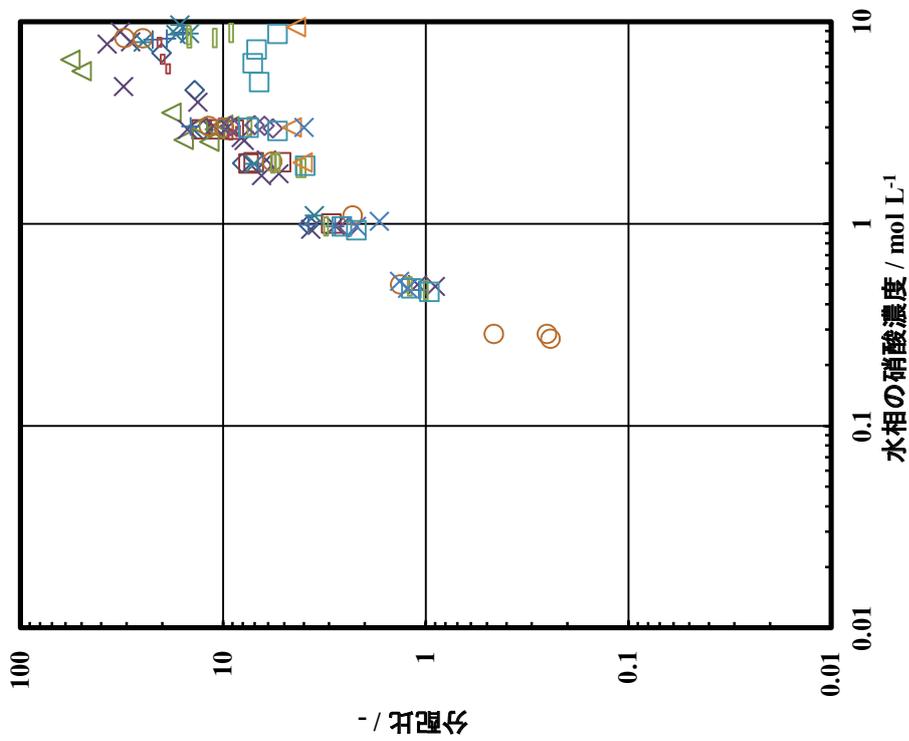


図A 1. 3-7 Pu(IV)分配比
(49~56 °C, Uなし, 28点, 記号は図A 1. 3-1と同じ)



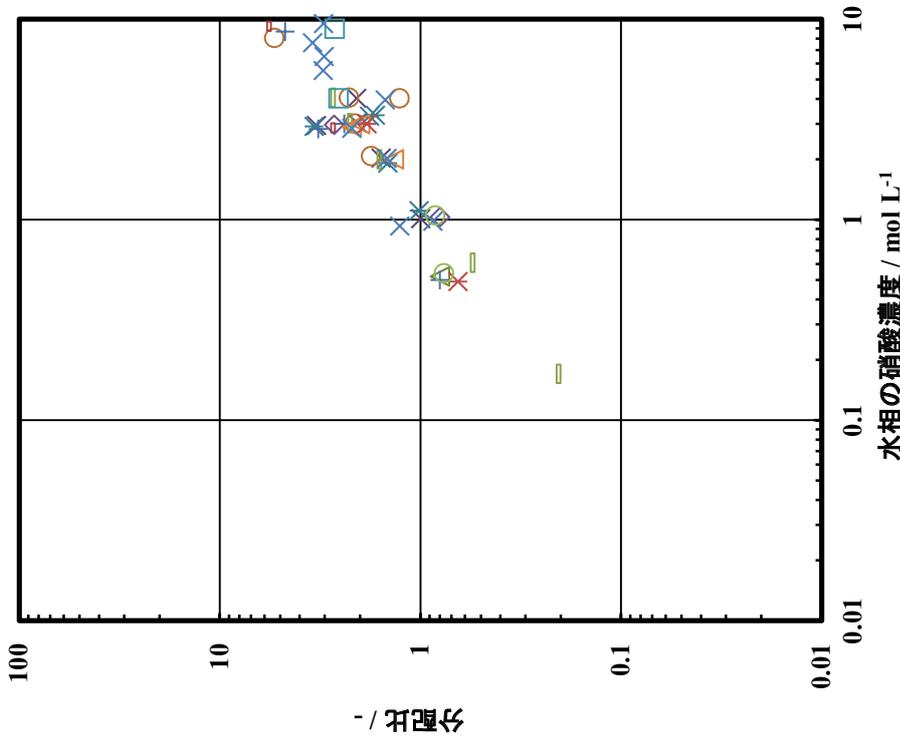
図A 1. 3-10 Pu(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

(25~26 °C, 2.1~9.92 gU L⁻¹, 53 点, 記号は図A 1. 3-1 に同じ)

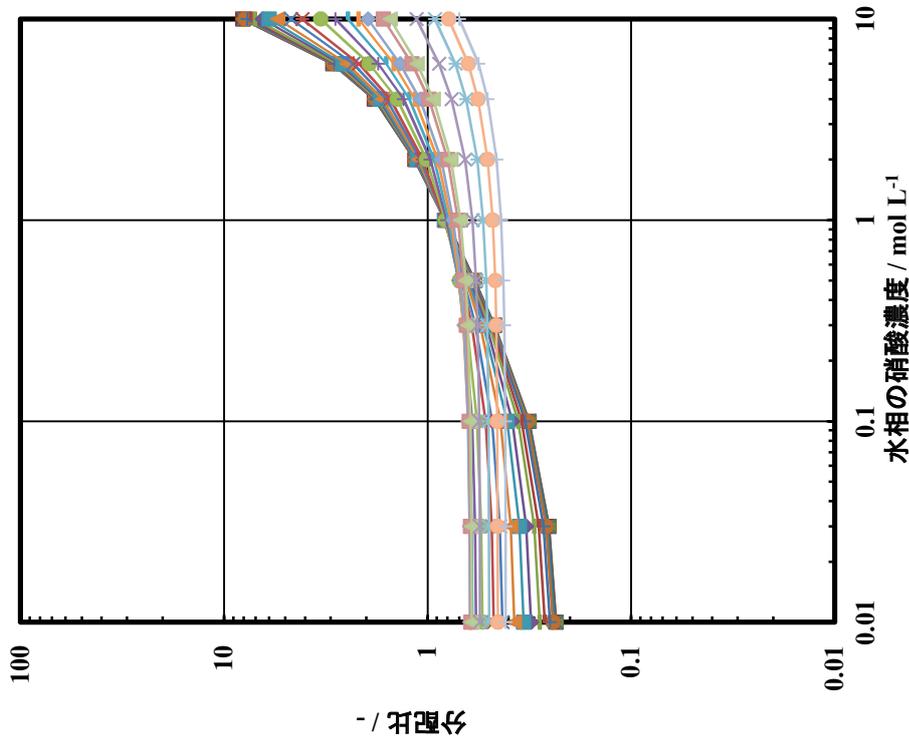


図A 1. 3-9 Pu(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

(25~26 °C, 0.02~1.79 gU L⁻¹, 103 点, 記号は図A 1. 3-1 に同じ)

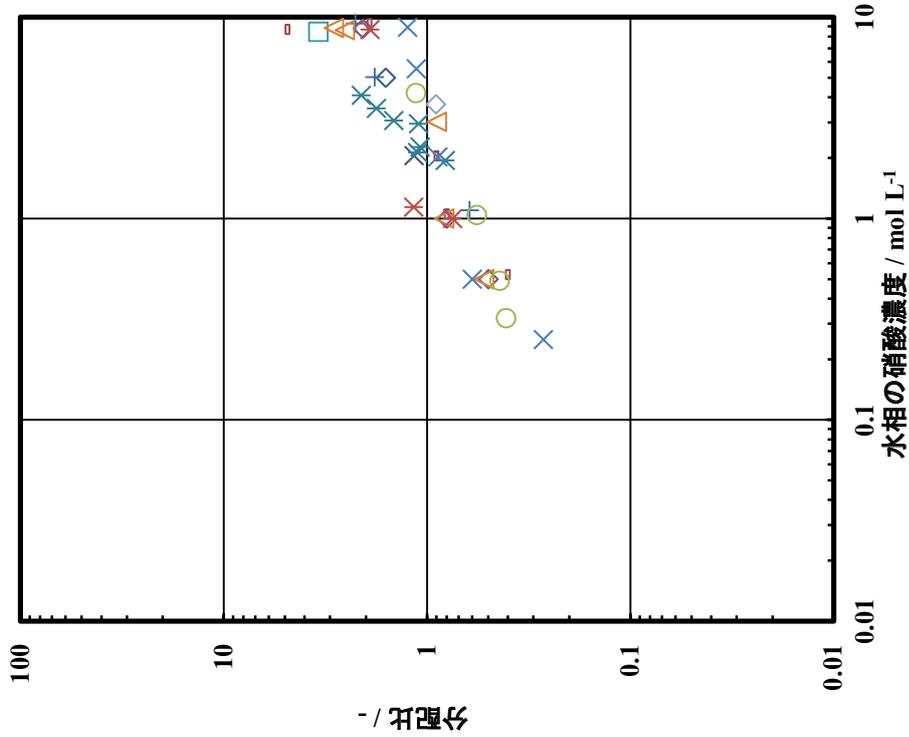


図A 1. 3-1-1 Pu(IV)分配比 (U(VI)共存条件)
 (25~26 °C, 10~19.9 gU L⁻¹, 47 点, 記号は図A 1. 3-1-1と同じ)



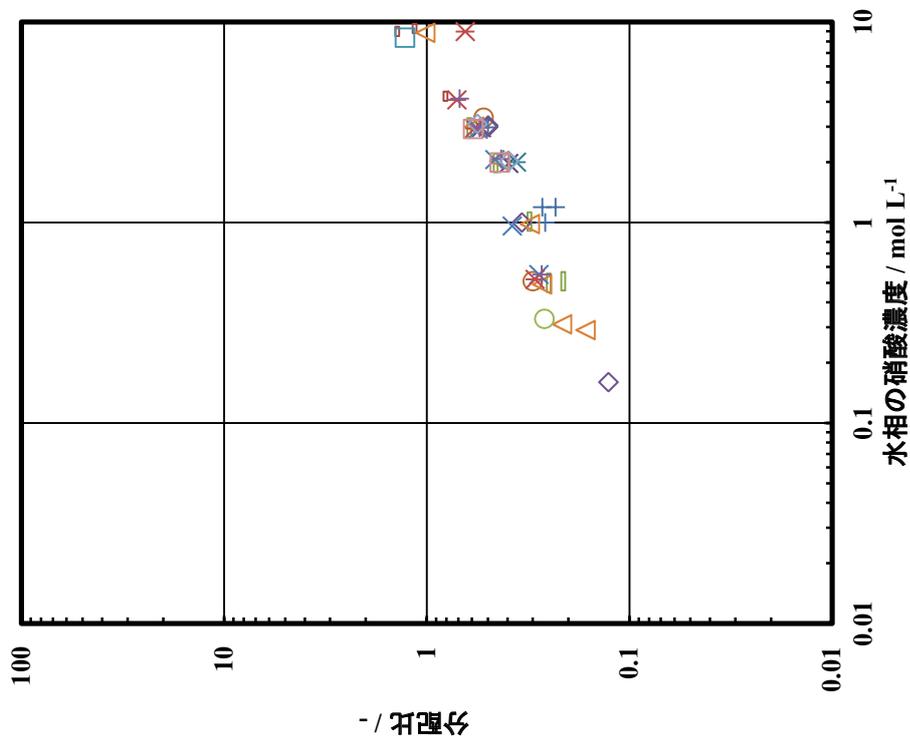
図A 1. 3-1-3 Pu(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

(SEPHIS model, 25 °C, 30 gU L⁻¹, 記号は図A 1. 3-2に同じ)

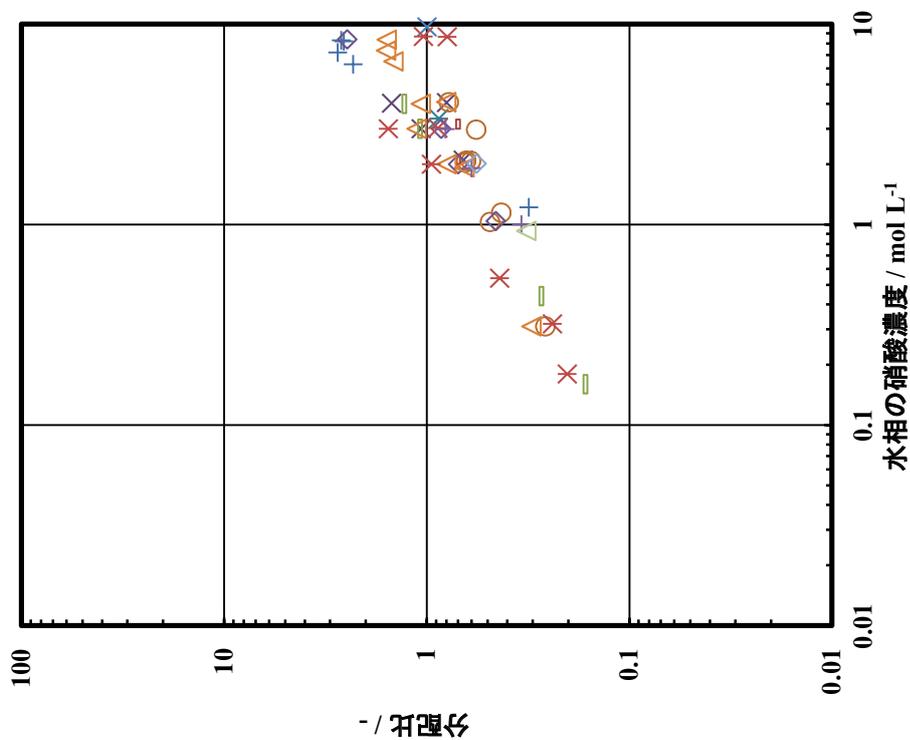


図A 1. 3-1-2 Pu(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

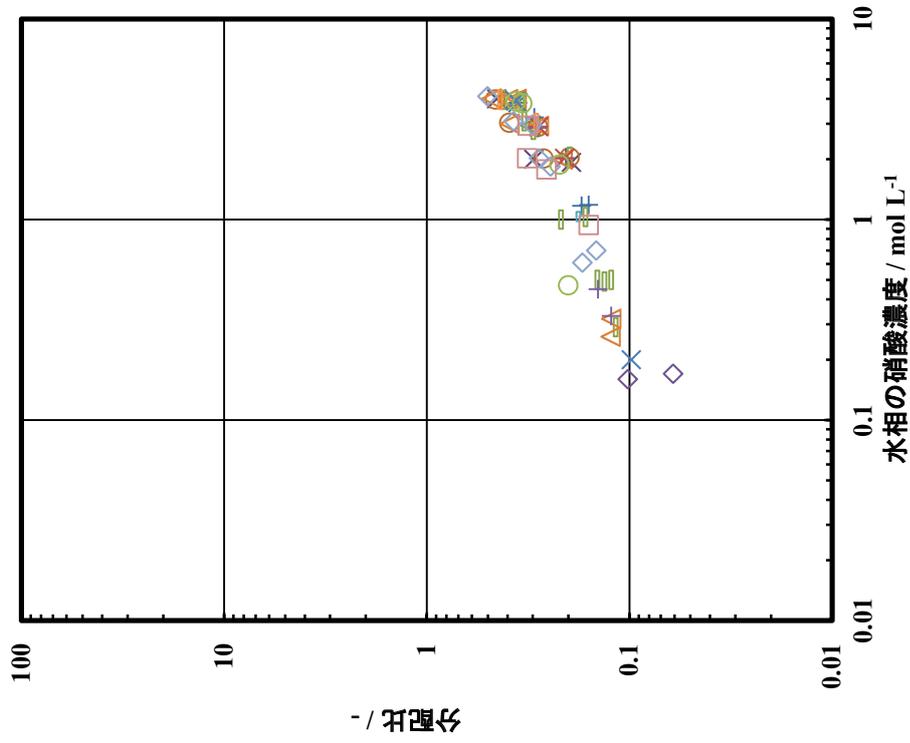
(25~26 °C, 20.85~39.92 gU L⁻¹, 39 点, 記号は図A 1. 3-1-1に同じ)



図A 1. 3-15 Pu(IV)分配比 (U(VI)共存条件)
(25~26 °C, 80~117 gU L⁻¹, 46点, 記号は図A 1. 3-1に同じ)

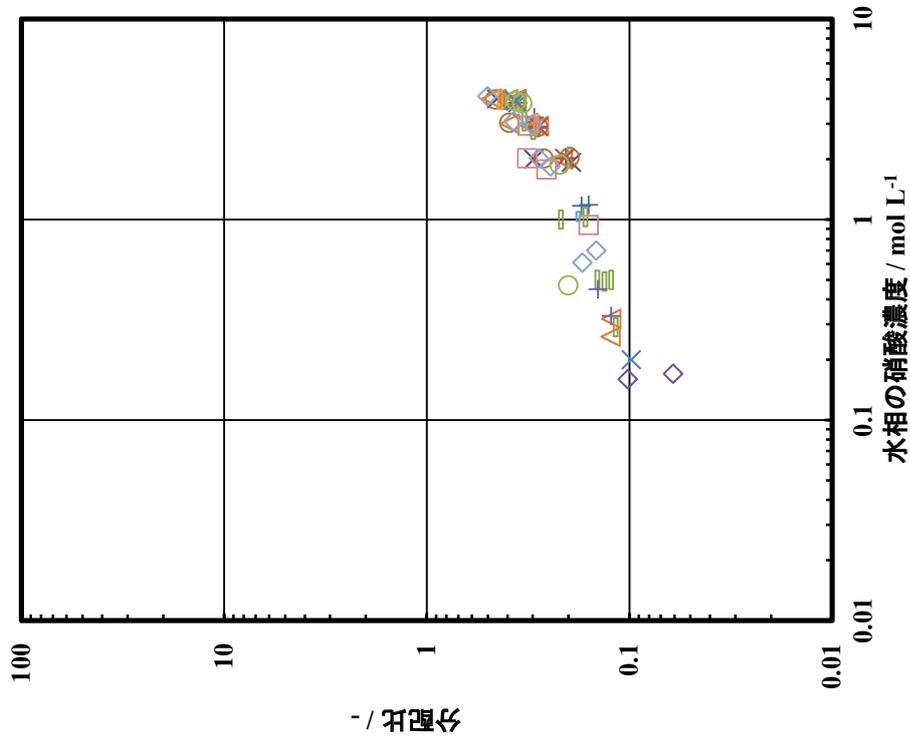


図A 1. 3-14 Pu(IV)分配比 (U(VI)共存条件)
(25~26 °C, 40~79 gU L⁻¹, 51点, 記号は図A 1. 3-1に同じ)



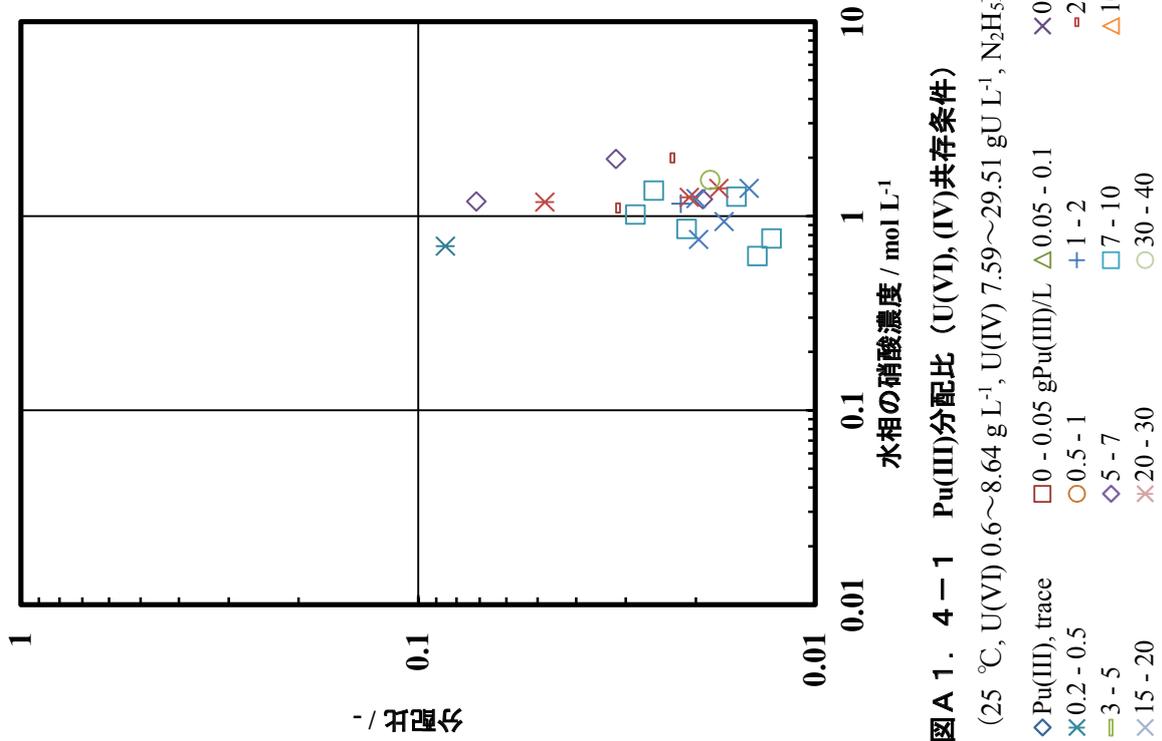
図A1. 3-16 Pu(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

(25~26 °C; 124~159 gU L⁻¹, 30 点, 記号は図A1. 3-1に同じ)



図A1. 3-17 Pu(IV)分配比 (U(VI)共存条件)

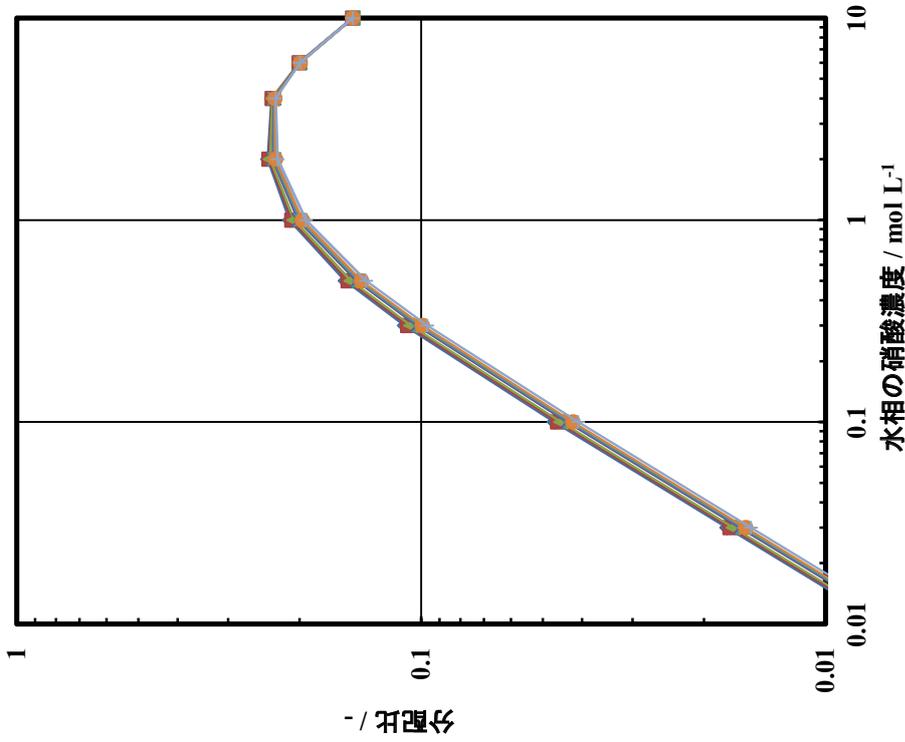
(25~26 °C; 160~336 gU L⁻¹, 61 点, 記号は図A1. 3-1に同じ)



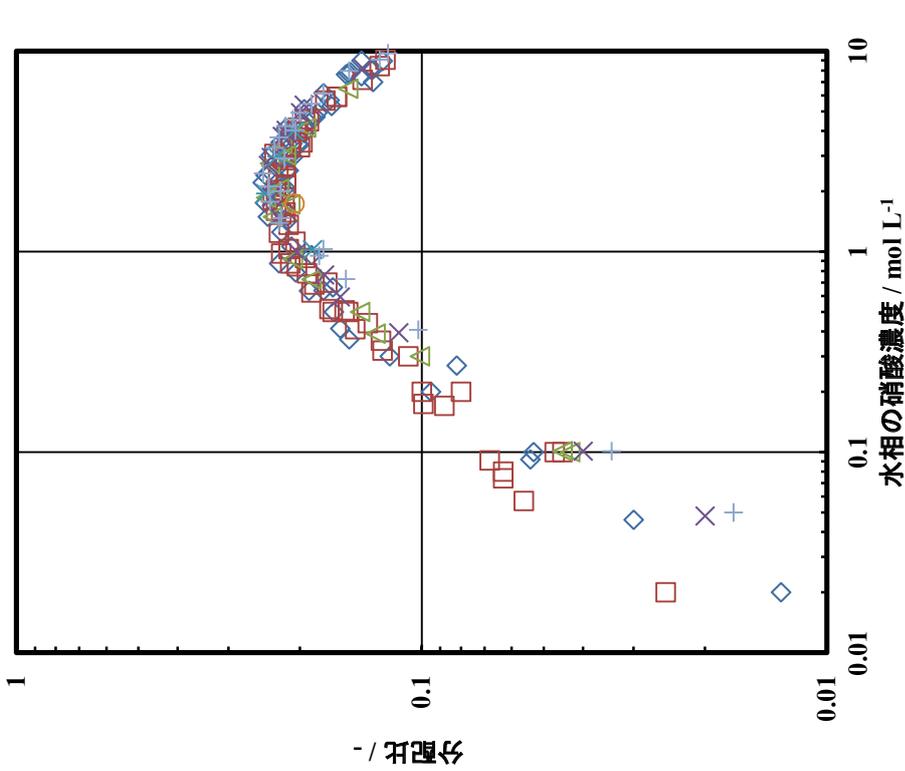
図A 1. 4 - 1 Pu(III)分配比 (U(VI), (IV)共存条件)

(25 °C, U(VI) 0.6~8.64 g L⁻¹, U(IV) 7.59~29.51 g U L⁻¹, N₂H₅NO₃ 0.1~0.13 mol L⁻¹, 22 点)

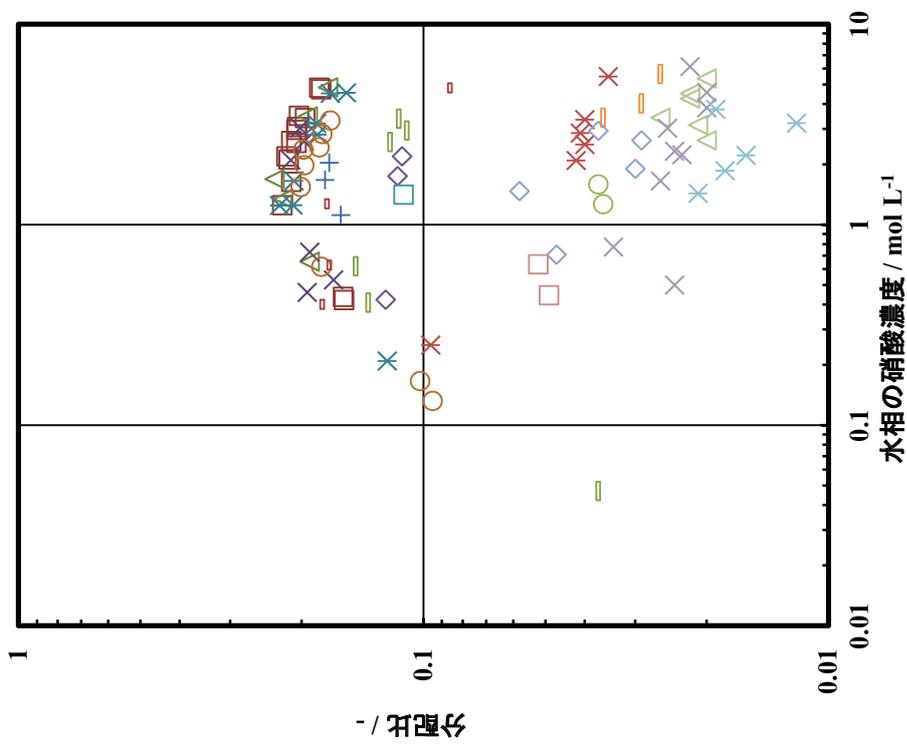
- ◇ Pu(III), trace
- × 0.2 - 0.5
- 3 - 5
- × 15 - 20
- 0 - 0.05 gPu(III)/L
- 0.5 - 1
- ◇ 5 - 7
- × 20 - 30
- △ 0.05 - 0.1
- + 1 - 2
- 7 - 10
- 30 - 40
- × 0.1 - 0.2
- 2 - 3
- △ 10 - 15



図A 1. 5 - 2 硝酸分配比 (SEPHIS model, 20~60 °C, U, Pu なし)



図A 1. 5 - 1 硝酸分配比 (20~60 °C, U, Pu なし, 185 点)



図A 1. 5-3 硝酸分配比 (U(VI)共存条件) (20 °C, Pu なし, 97 点)

- ◇ U(VI), trace
- × 0.2 - 0.5
- ◇ 3 - 5
- × 15 - 20
- 50 - 60
- △ 100 - 150
- + 300 -
- 0 - 0.05 gU/L
- 0.5 - 1
- ◇ 5 - 7
- × 20 - 30
- 60 - 70
- △ 150 - 200
- △ 0.05 - 0.1
- + 1 - 2
- 7 - 10
- 30 - 40
- ◇ 70 - 90
- × 200 - 250
- × 0.1 - 0.2
- 2 - 3
- △ 10 - 15
- + 40 - 50
- 90 - 100
- 250 - 300

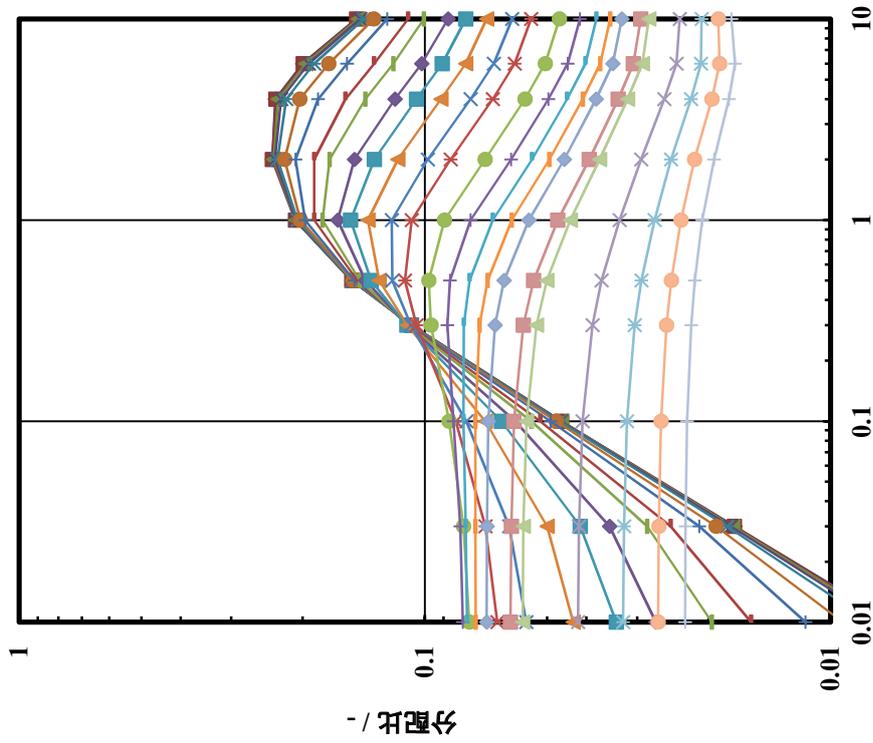


図 A 1. 5-5 硝酸分配比 (U(VI)共存条件)

(SEPHIS model, 25 °C, Pu なし)
 U(VI), trace
 0.2 0.5 1 7 30 70 150 300
 0.05 1 7 30 70 200
 0.1 2 10 40 90 250

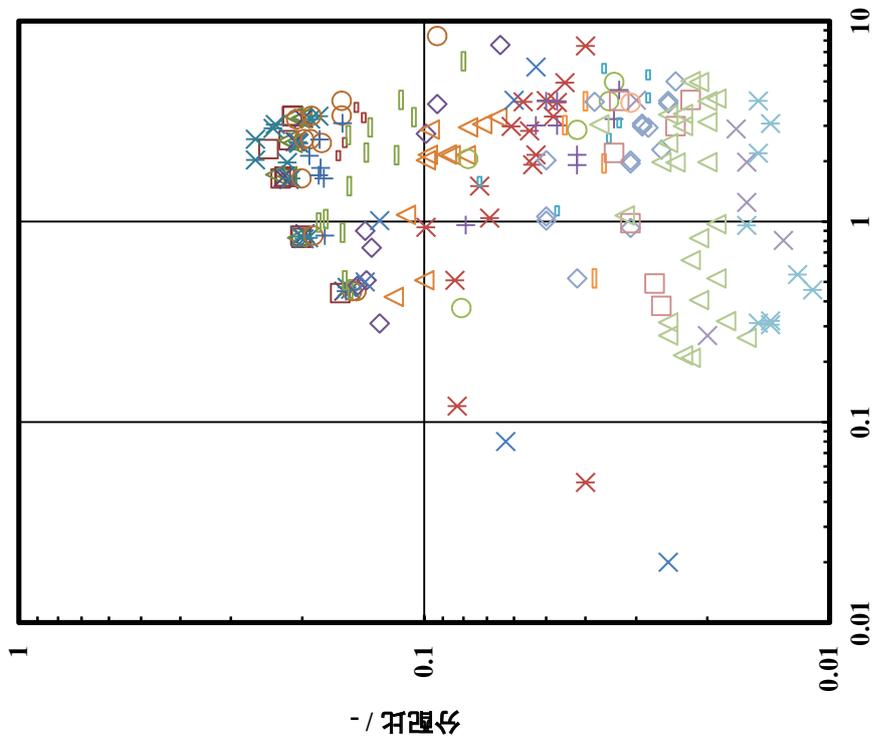
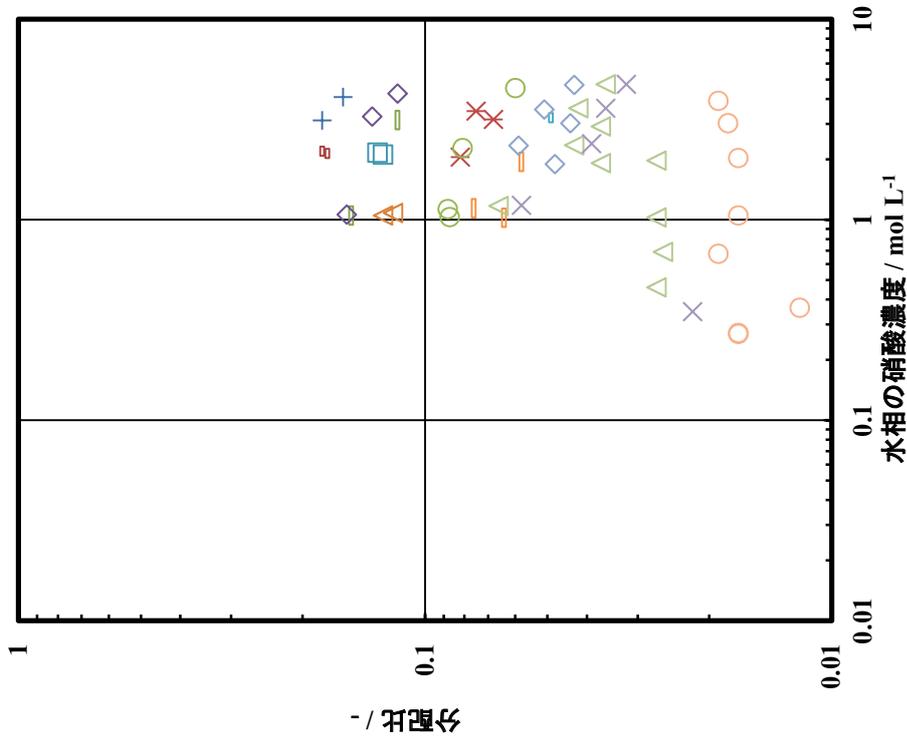
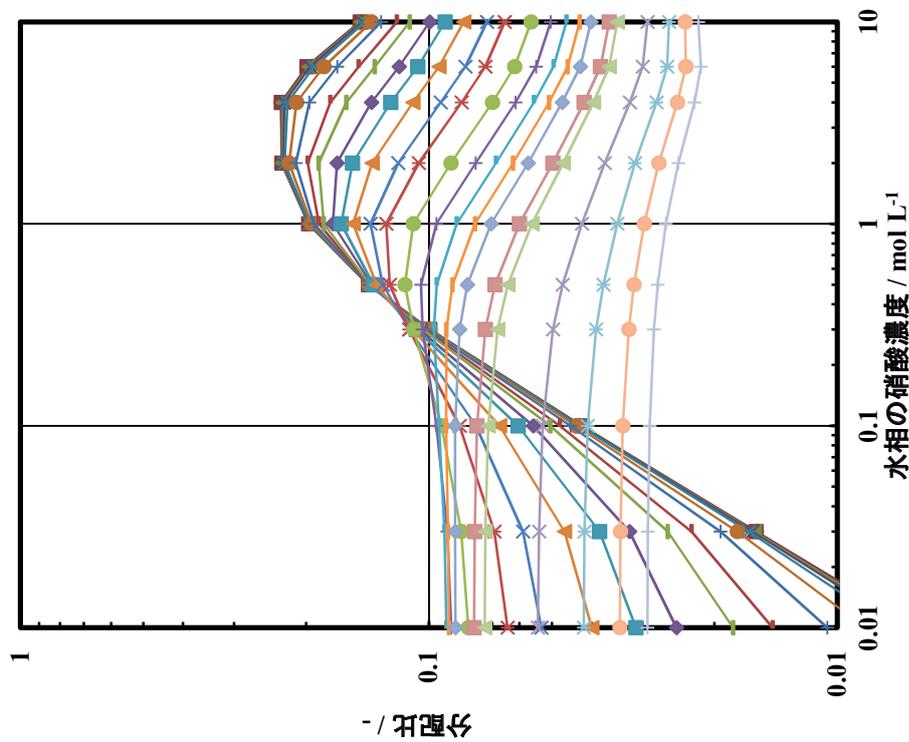


図 A 1. 5-4 硝酸分配比 (U(VI)共存条件)

(25 °C, Pu なし, 207 点, 記号は図 A 1. 5-3 (と同じ))

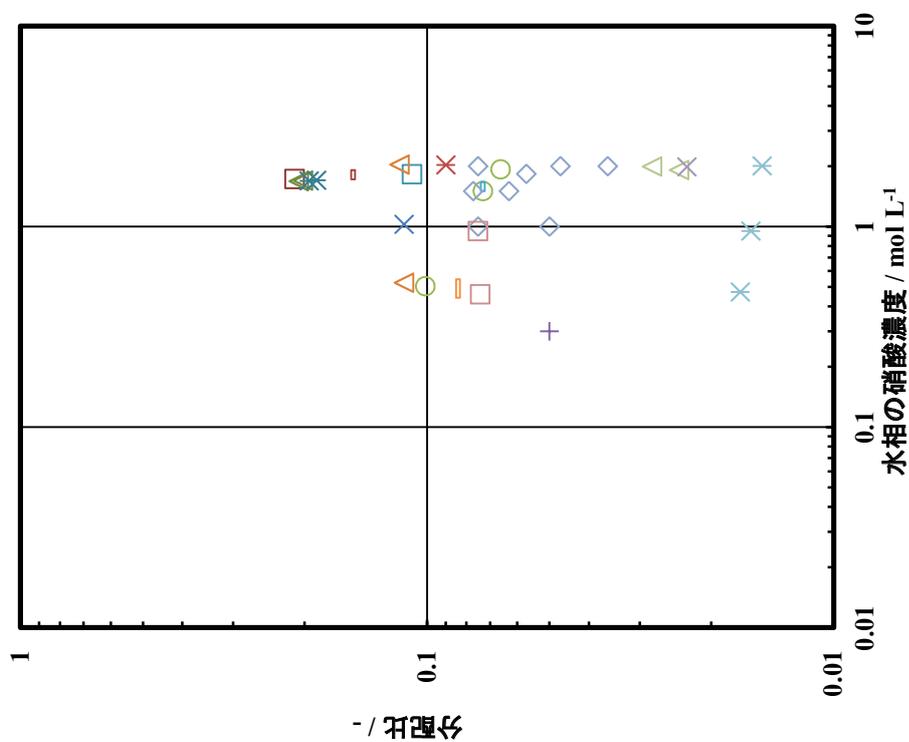


図A 1. 5-6 硝酸分配比 (U(VI)共存条件)
 (40~45 °C, Puなし, 52点, 記号は図A 1. 5-3に同じ)



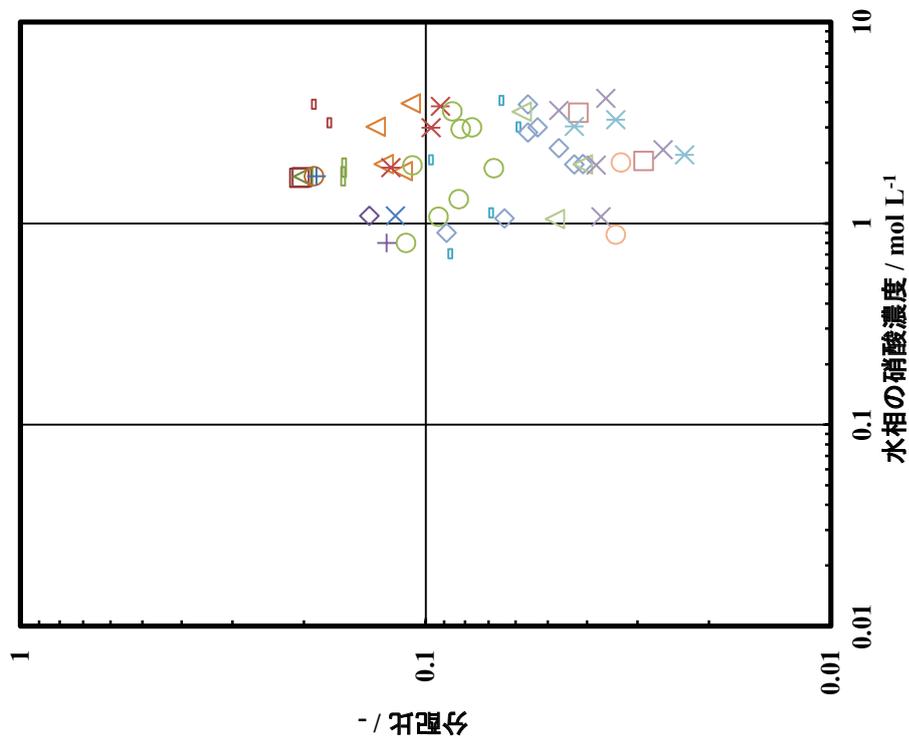
図A 1. 5-8 硝酸分配比 (U(VI)共存条件)

(SEPHIS model, 50 °C, Pu なし, 記号は図A 1. 5-5 (と同じ))

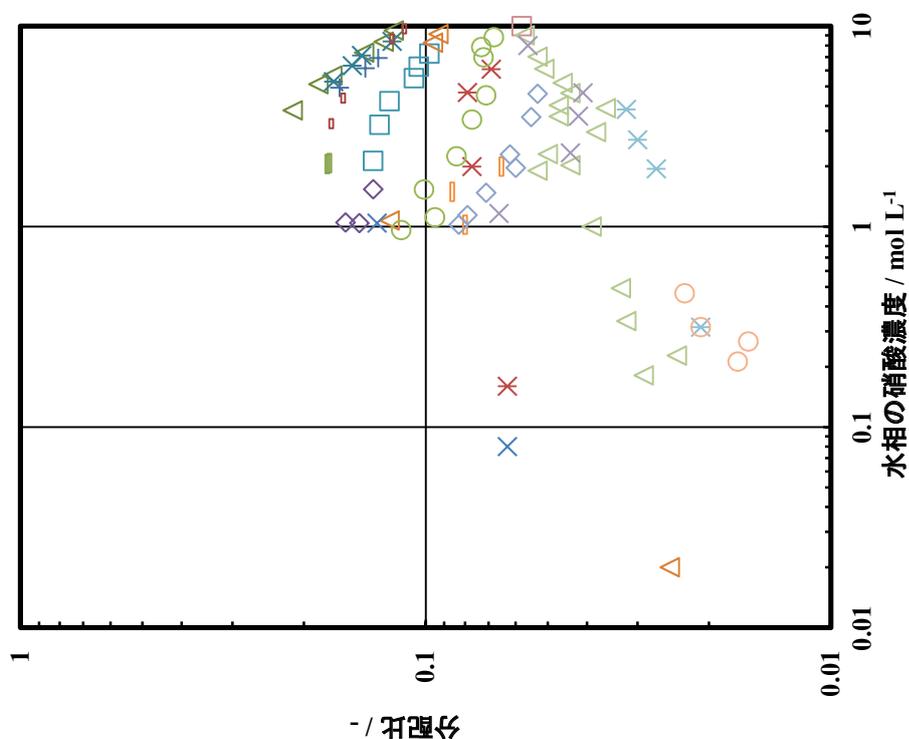


図A 1. 5-7 硝酸分配比 (U(VI)共存条件)

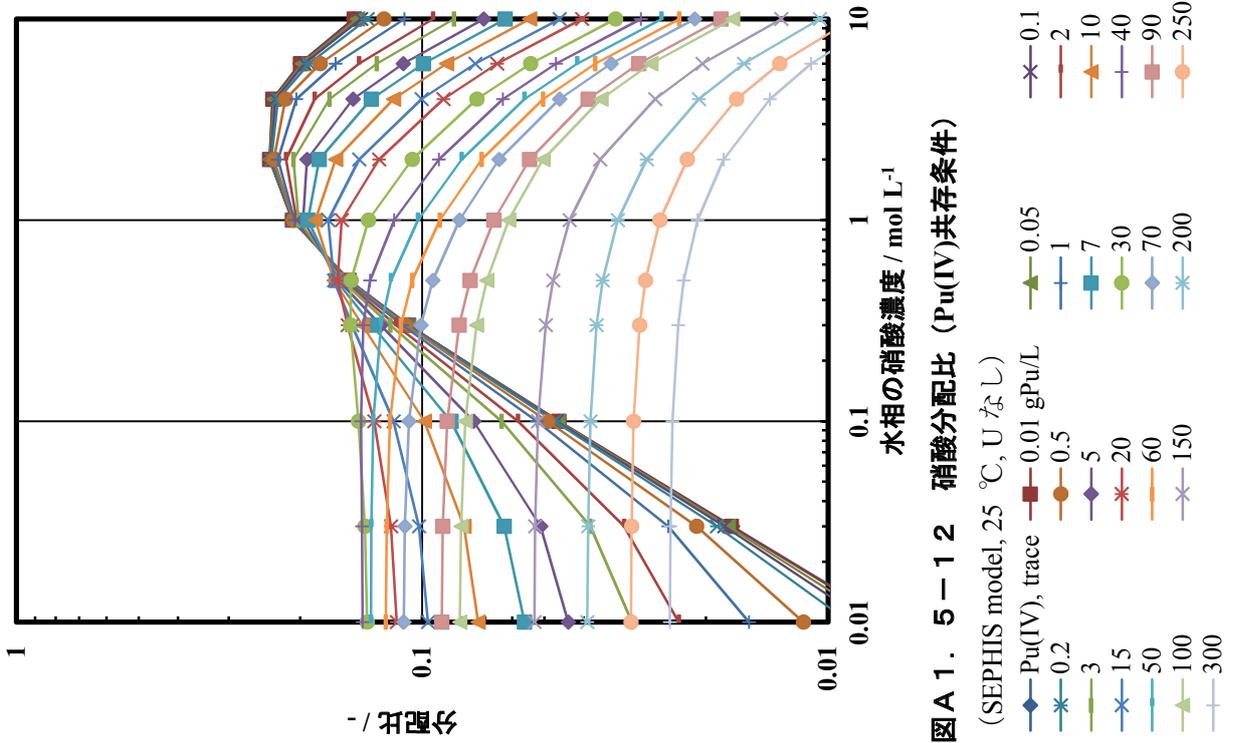
(50~55 °C, Pu なし, 33 点, 記号は図A 1. 5-3 (と同じ))



図A1. 5-10 硝酸分配比 (U(VI)共存条件)
(70 °C, Pu なし, 55 点, 記号は図A1. 5-3と同じ)



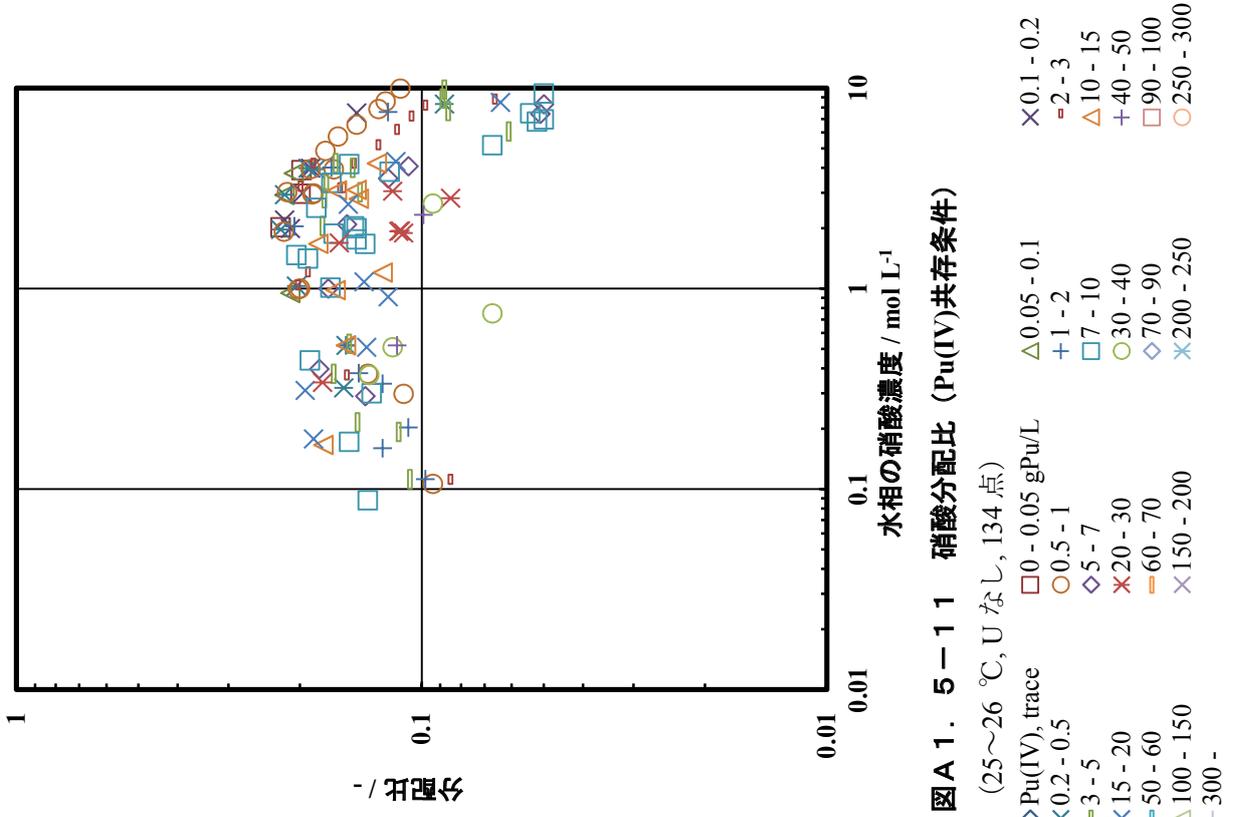
図A1. 5-9 硝酸分配比 (U(VI)共存条件)
(60 °C, Pu なし, 93 点, 記号は図A1. 5-3と同じ)



図A 1. 5 - 1 2 硝酸分配比 (Pu(IV)共存条件)

(SEPHIS model, 25 °C, Uなし)

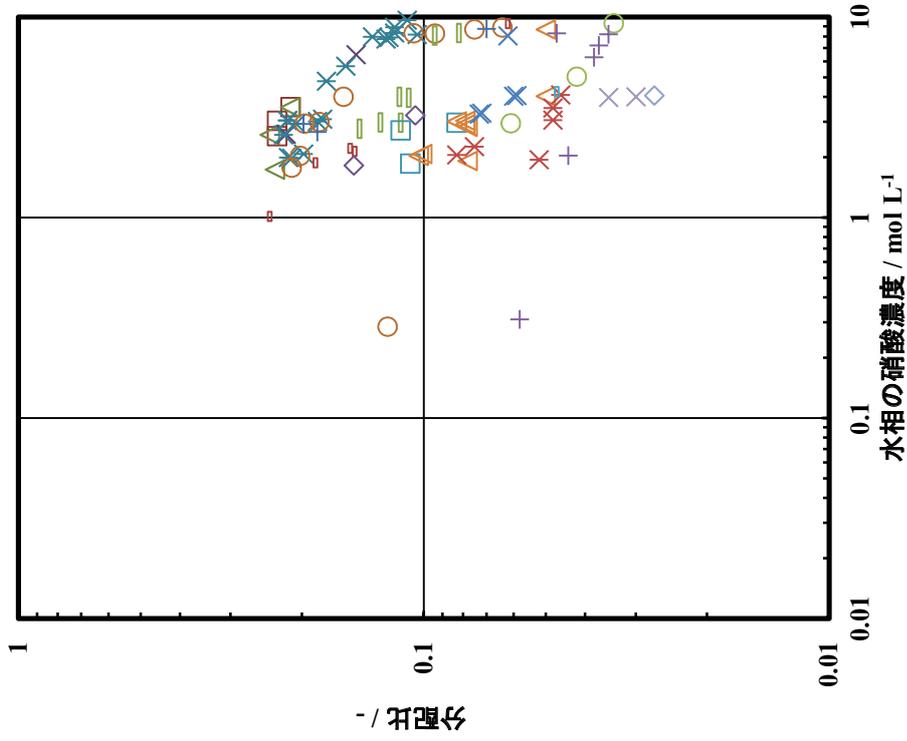
- ◆ Pu(IV), trace
- ◆ 0.2
- ◆ 3
- ◆ 15
- ◆ 50
- ◆ 100
- ◆ 300
- 0.05
- 1
- 7
- 30
- 70
- 200
- ▲ 0.1
- ▲ 2
- ▲ 10
- ▲ 40
- ▲ 90
- ▲ 250



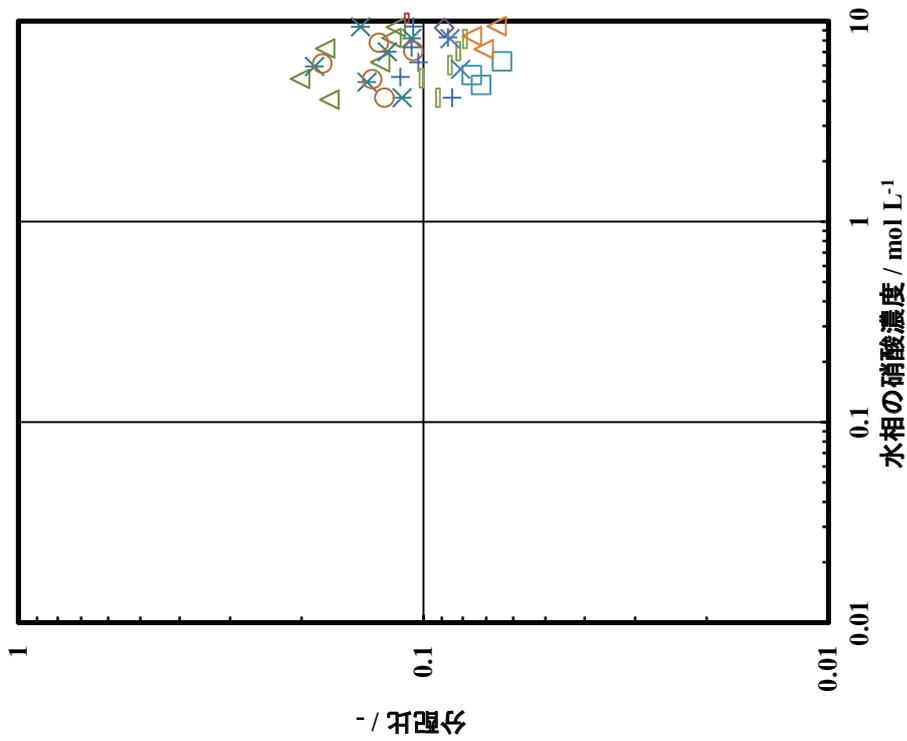
図A 1. 5 - 1 1 硝酸分配比 (Pu(IV)共存条件)

(25~26 °C, Uなし, 134点)

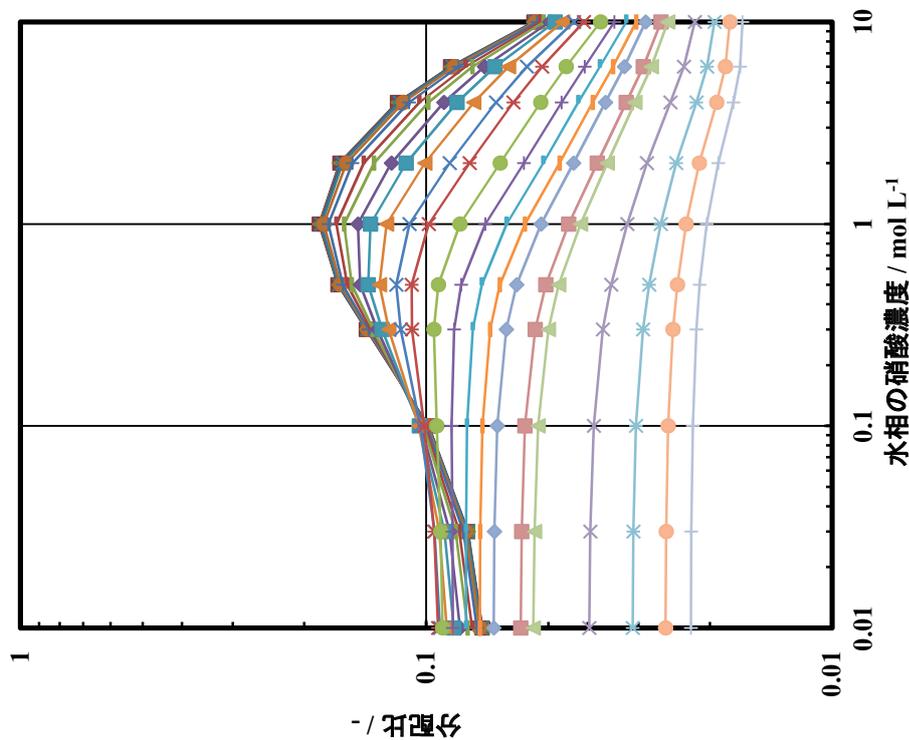
- ◇ Pu(IV), trace
- ◇ 0.2 - 0.5
- ◇ 3 - 5
- ◇ 15 - 20
- ◇ 50 - 60
- ◇ 100 - 150
- ◇ 300 -
- 0 - 0.05 gPu/L
- 0.5 - 1
- 5 - 7
- 20 - 30
- 60 - 70
- 150 - 200
- △ 0.05 - 0.1
- △ 1 - 2
- △ 7 - 10
- △ 30 - 40
- △ 70 - 90
- △ 200 - 250
- × 0.1 - 0.2
- × 2 - 3
- × 10 - 15
- × 40 - 50
- × 90 - 100
- × 250 - 300



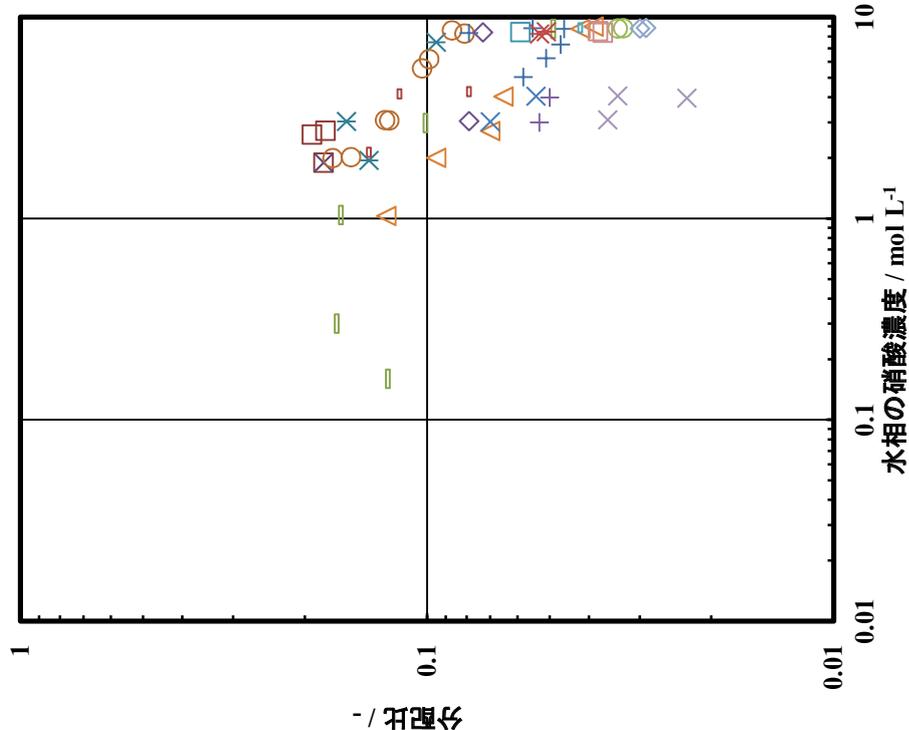
図A 1. 5-1 4 硝酸分配比 (U(VI), Pu(IV)共存条件)
(25~26 °C, 0.01~1.77 gPu L⁻¹, 90 点, 記号は図A 1. 5-1 3と同じ)



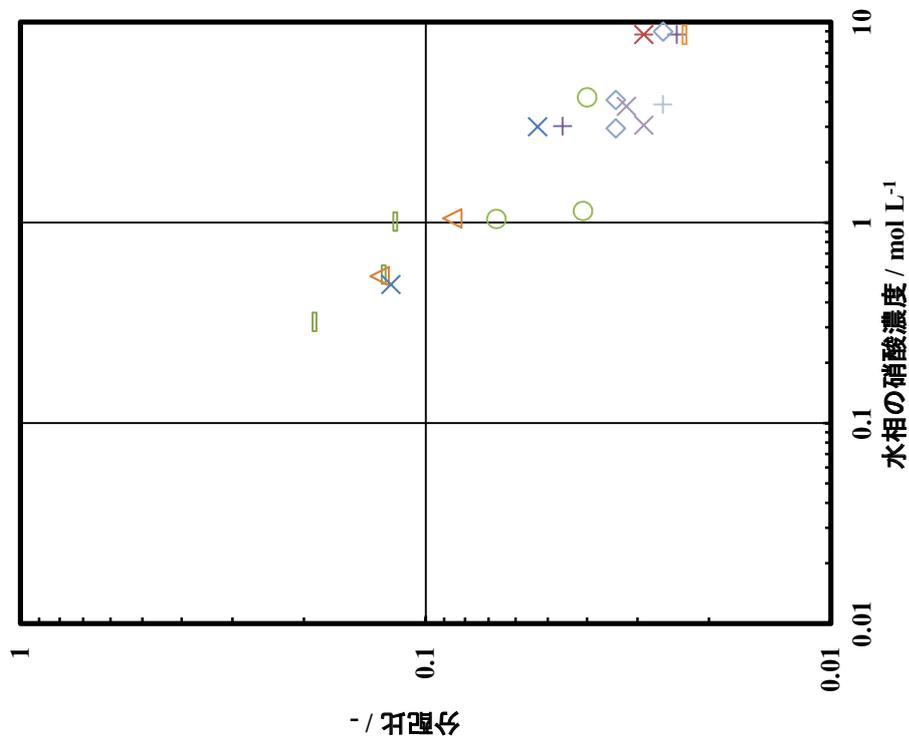
図A 1. 5-1 3 硝酸分配比 (Pu(IV)共存条件)
(60 °C, Uなし, 44 点, 記号は図A 1. 5-1 1と同じ)



図A 1. 5-16 硝酸分配比 (U(VI), Pu(IV)共存条件)
 (SEPHIS model, 25 °C, 10 gPu L⁻¹, 記号は図A 1. 5-5と同じ)

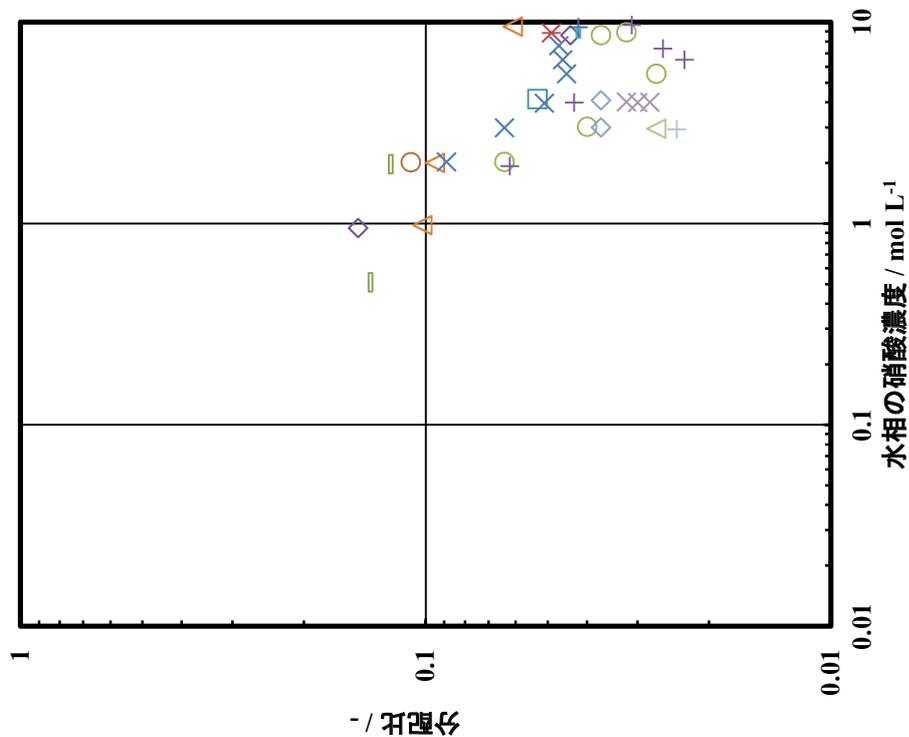


図A 1. 5-15 硝酸分配比 (U(VI), Pu(IV)共存条件)
 (25~26 °C, 2.14~9.9 gPu L⁻¹, 55 点, 記号は図A 1. 5-3
 に同じ)



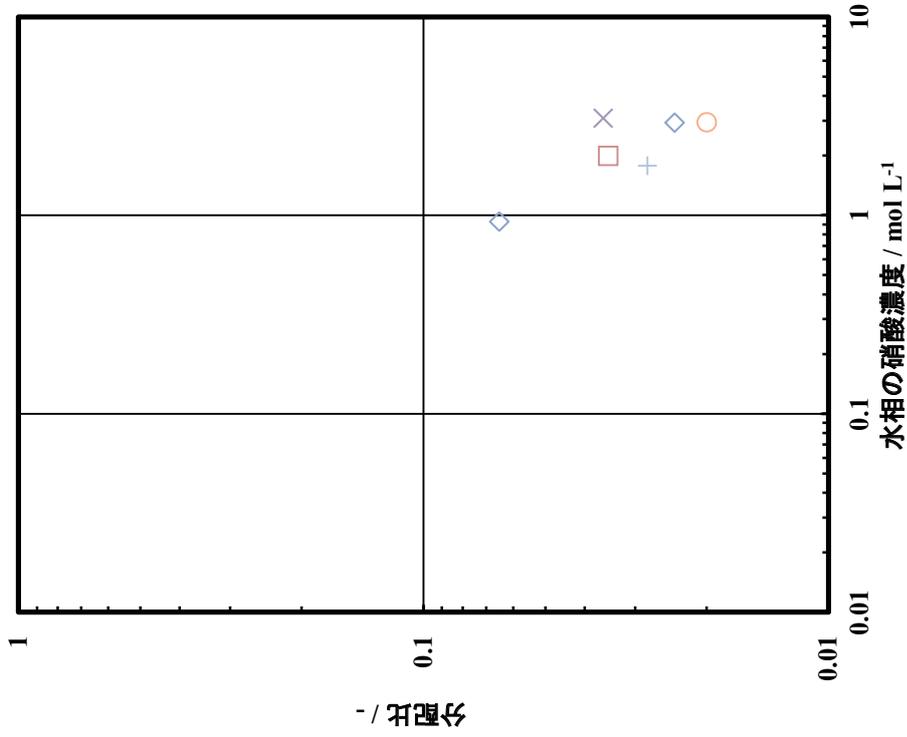
図A 1. 5-17 硝酸分配比 (U(VI), Pu(IV)共存条件)

(25~26 °C, 10~19.5 gPu L⁻¹, 36 点, 記号は図A 1. 5-3(に同じ))



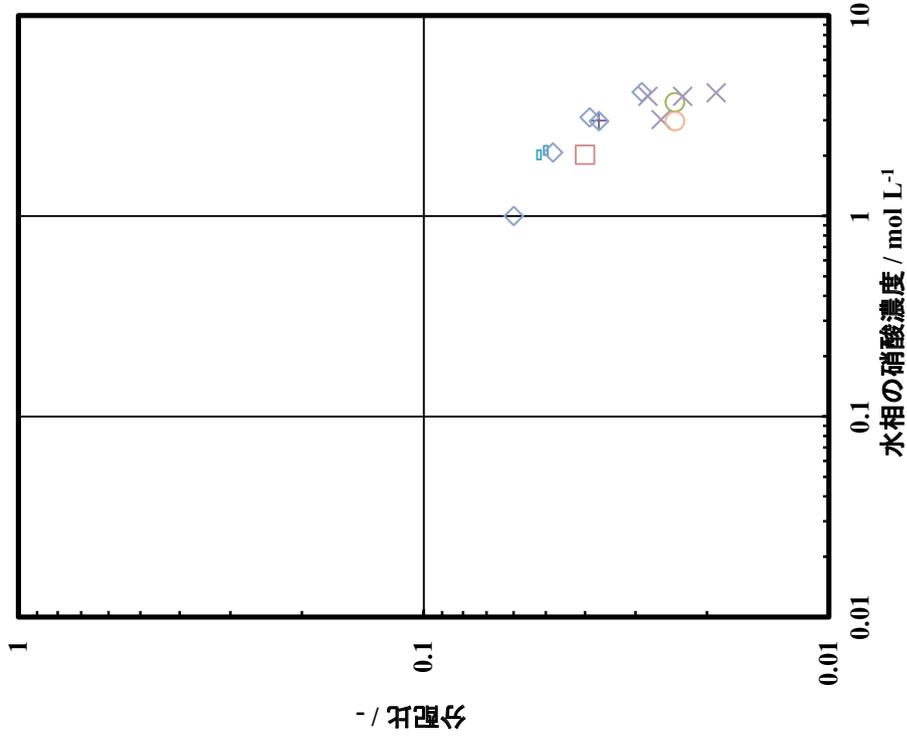
図A 1. 5-18 硝酸分配比 (U(VI), Pu(IV)共存条件)

(25~26 °C, 20.2~39.4 gPu L⁻¹, 20 点, 記号は図A 1. 5-3(に同じ))



図A 1. 5-20 硝酸分配比 (U(VI), Pu(IV)共存条件)

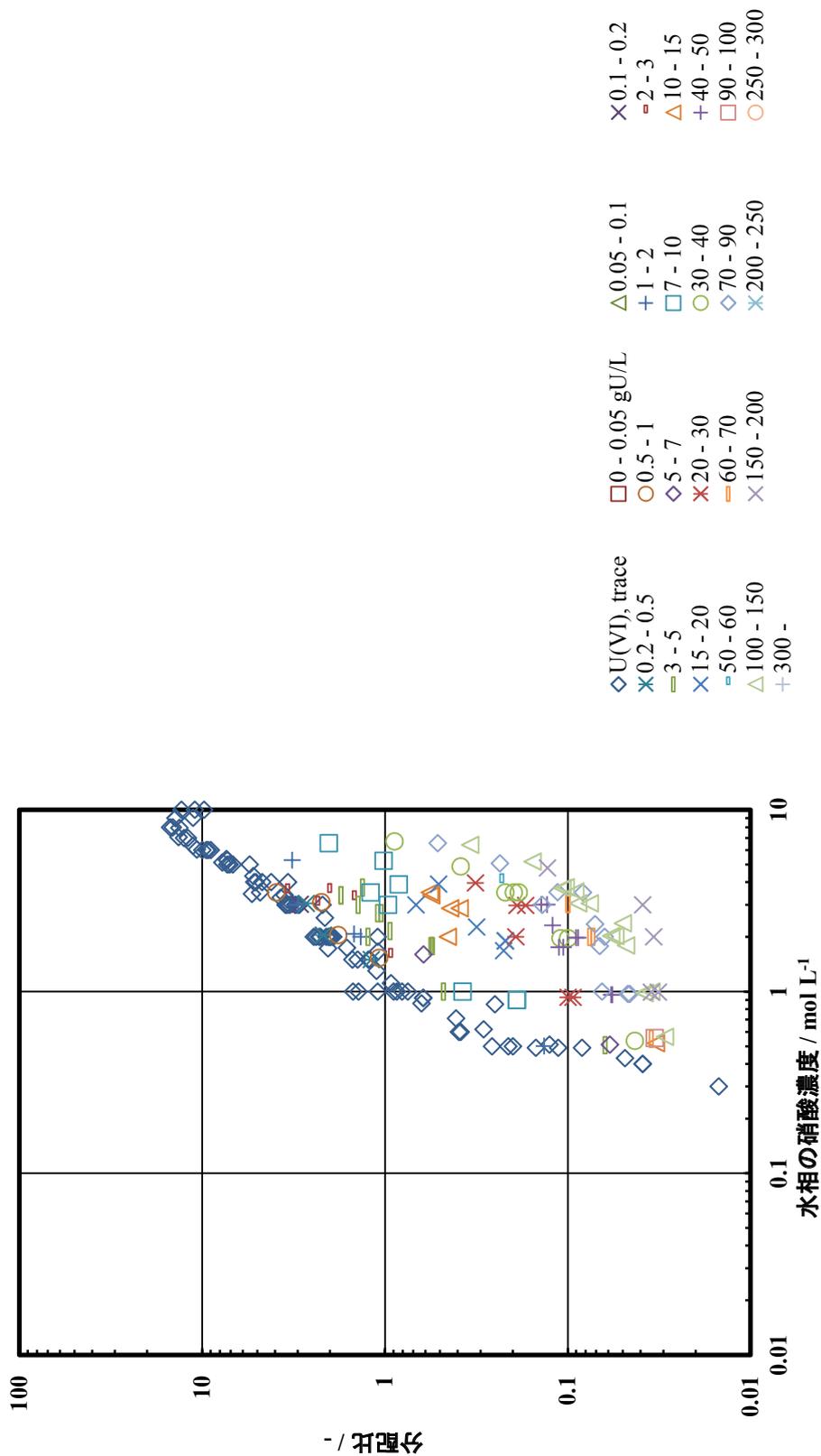
(25~26 °C, 80~111 gPu L⁻¹, 6点, 記号は図A 1. 5-3と同じ)



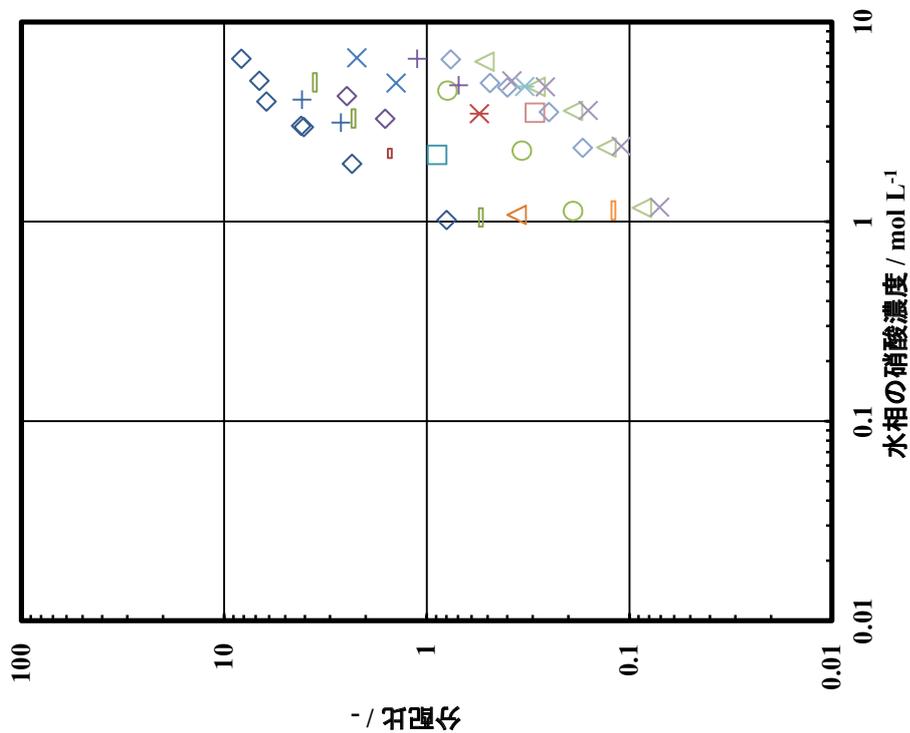
図A 1. 5-19 硝酸分配比 (U(VI), Pu(IV)共存条件)

(25~26 °C, 40.2~78.6 gPu L⁻¹, 15点, 記号は図A 1. 5-3

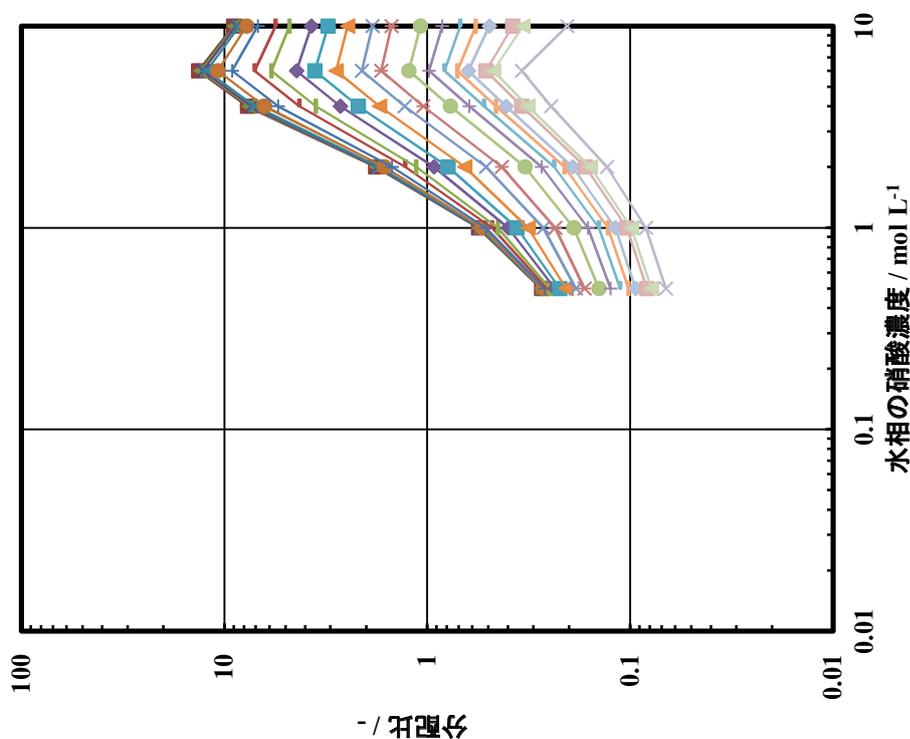
と同じ)



図A 1. 6-1 Np(IV)分配比 (U(VI)共存条件) (25 °C, Np tracer, 209 点, 原子価調整のため 0.1 mol L⁻¹ スルファミン酸鉄 Fe(SO₃NH₂)₂ 及び 0.125 mol L⁻¹ 硝酸ヒドロキシルアミン NH₄OHNO₃ を水相へ添加)

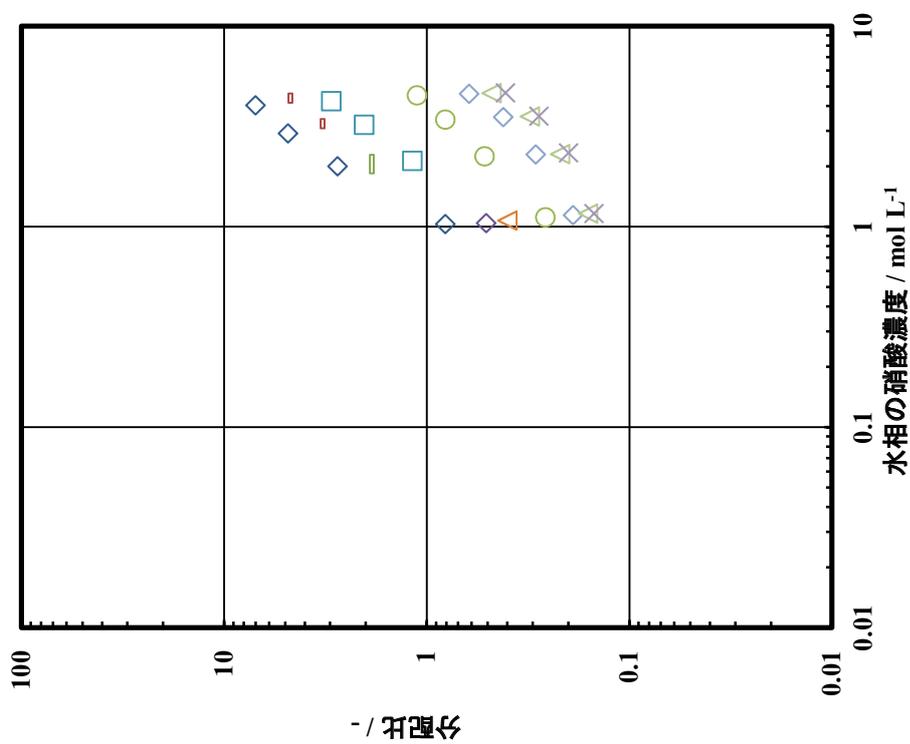


図A 1. 6-3 Np(IV)分配比 (U(VI)共存条件)
(45~50 °C, Np tracer, 43 点, 記号は図A 1. 6-1と同じ)

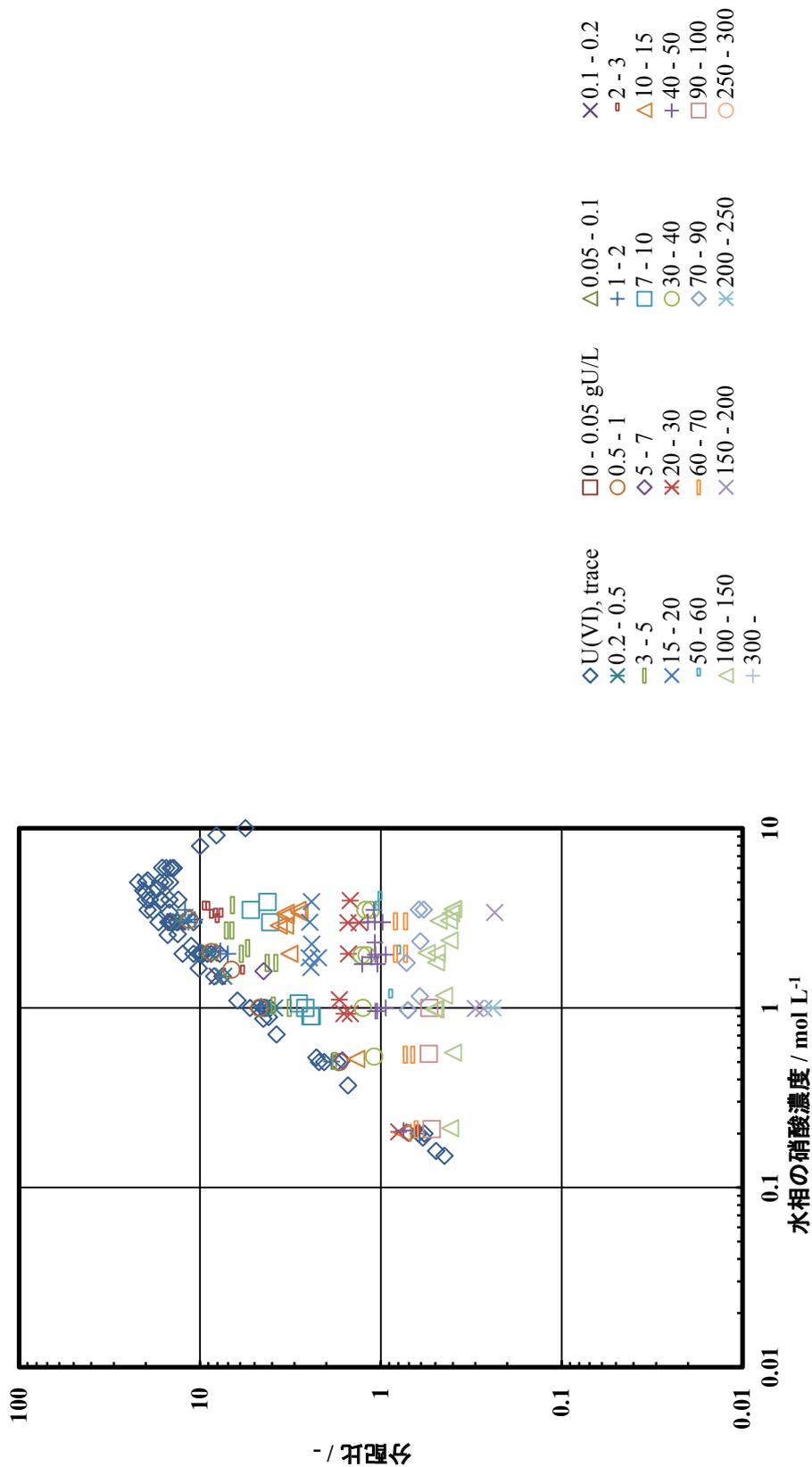


図A 1. 6-2 Np(IV)分配比 (U(VI)共存条件)
(PARC model, 25 °C, Np tracer)

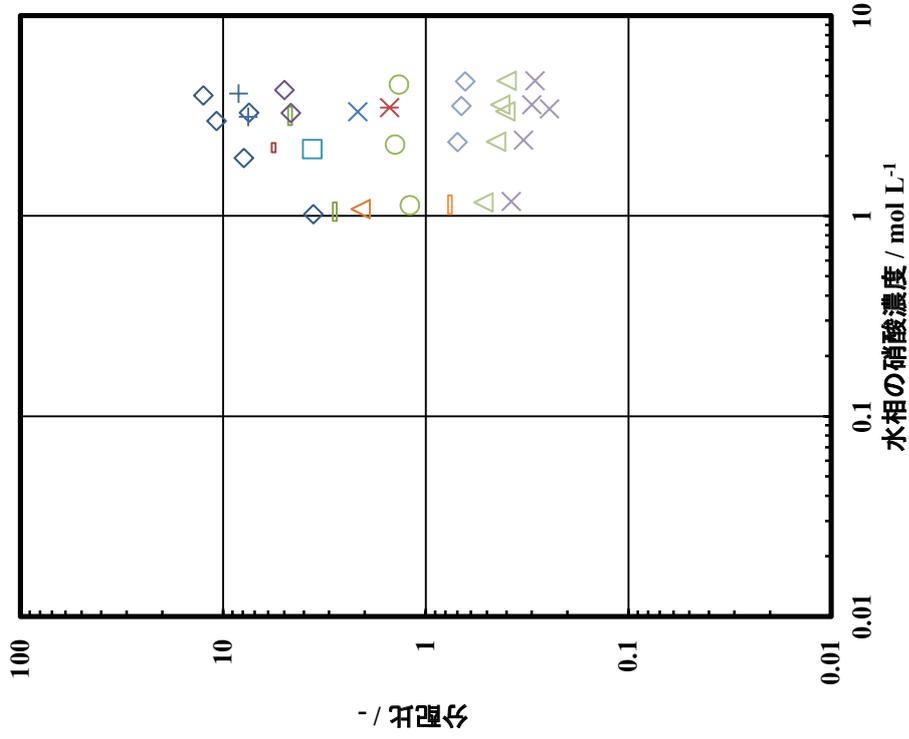
- ◆ U(VI), trace
- ◆ 0.2
- ◆ 3
- ◆ 15
- ◆ 50
- ◆ 100
- 0.01 gU/L
- 0.5
- ◆ 5
- ◆ 20
- ◆ 60
- ◆ 150
- ▲ 0.05
- ◆ 1
- ◆ 7
- ◆ 30
- ◆ 70
- ◆ 0.1
- ◆ 2
- ◆ 10
- ◆ 40
- ◆ 90



図A 1. 6-4 Np(IV)分配比 (U(VI)共存条件)
 (60 °C, Np tracer, 28 点, 記号は図A 1. 6-1 に同じ)

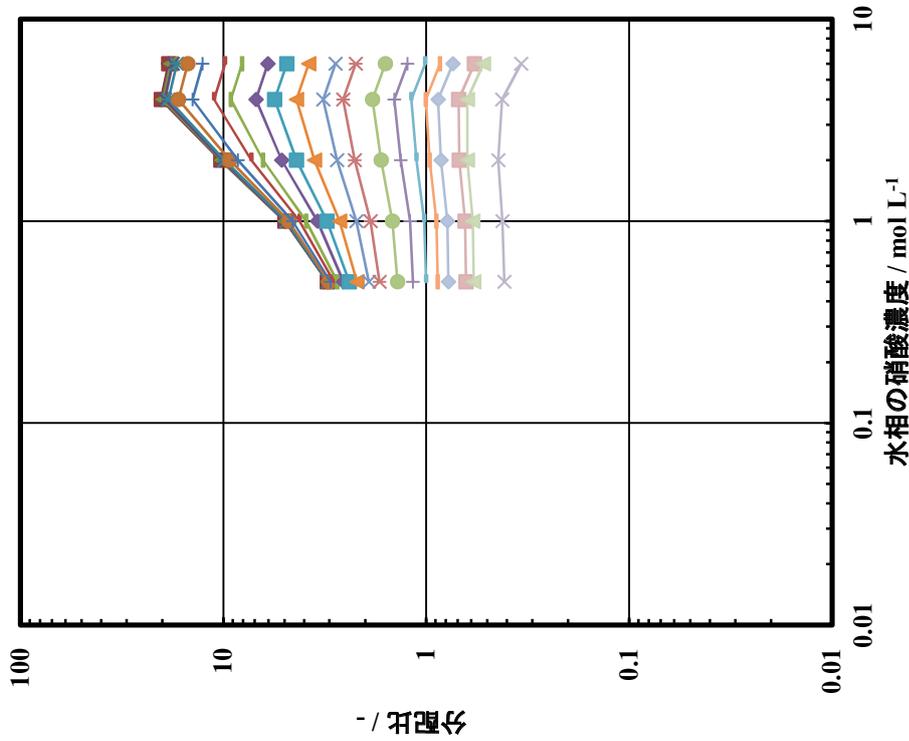


図A 1. 7-1 Np(VI)分配比 (U(VI)共存条件) (25 °C, Np tracer, 205 点, 原子価調整のため、水相に 0.025 mol L⁻¹ 硝酸セリウム(IV)アンモニウム (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆]を添加)



図A 1. 7-3 Np(VI)分配比 (U(VI)共存条件)

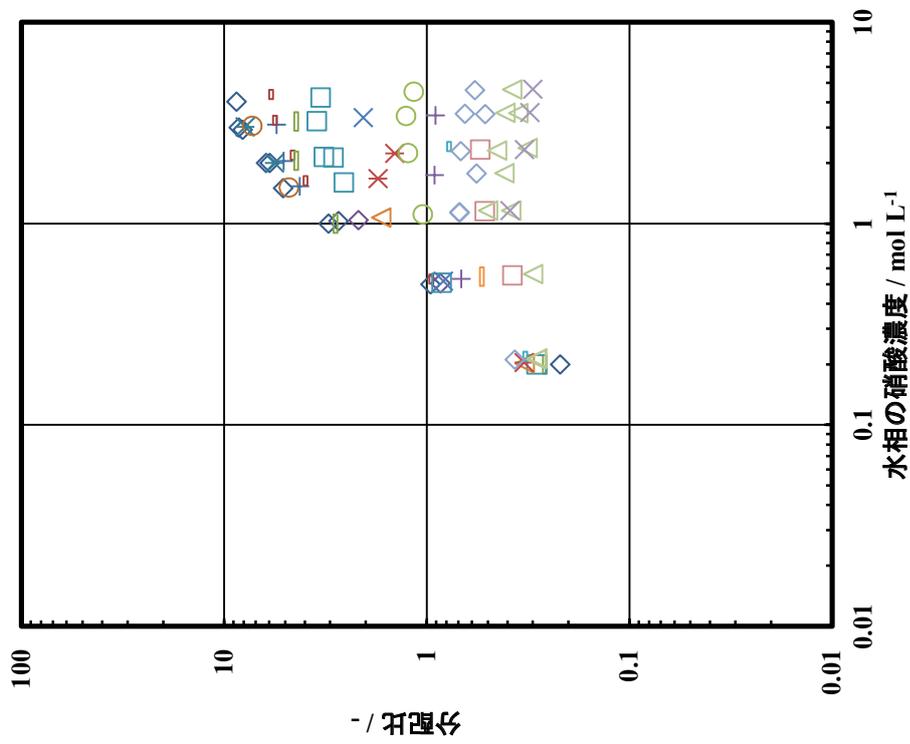
(45~50 °C, Np tracer, 33点, 記号は図A 1. 7-1 (と同じ))



図A 1. 7-2 Np(VI)分配比 (U(VI)共存条件)

(PARC model, 25 °C, Np tracer)

- ◆ U(VI), trace
- ✱ 0.2
- 3
- ✱ 15
- 50
- ▲ 100
- 0.01 g/L
- 0.5
- ◆ 5
- ✱ 20
- 60
- ✱ 150
- ▲ 0.05
- 1
- 7
- 30
- ◆ 70
- ✱ 0.1
- 2
- ▲ 10
- 40
- 90



図A 1. 7-4 Np(VI)分配比 (U(VI)共存条件)
 (60 °C, Np tracer, 78 点, 記号は図A 1. 7-1 に同じ)

(付録－１の参考文献)

- 1) Petrich, G., Kolarik, Z., The 1981 Purex Distribution Data Index, KfK-3080, 1981.
- 2) Tachimori, S., Nakashima, T., Kolarik, Z., Schuler, R., Distribution of U(IV), U(VI), Pu(III) and Nitric Acid between 30 vol% Tributyl Phosphate in Dodecane and Aqueous Nitrate Solutions, KfK-3637, 1983.
- 3) Kolarik, Z., Dressler, P., Purex Process Related Distribution Data on Neptunium(IV, VI), KfK-4667, 1990.
- 4) Renard, E. B., Chizhov, A. A., Vlasov, V. S., Malafeev, M. P., New Data on the Extraction of Macroscopic Quantities of U and Pu from Aqueous HNO₃ by TBP in *n*-Dodecane at Various Temperatures, Soviet Radiochem. (Translated from Radiokhimiya), 35, 1993, pp. 284 - 289 (pp. 42 - 48 in Russian Original).
- 5) Groenier, W. S., Rainey, R. H., Watson, S. B., An Analysis of the Transient and Steady-state Operation of a Countercurrent Liquid-liquid Solvent Extraction Process, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 18, 1979, pp. 385 - 390.
- 6) Richardson, G. L., Swanson J. L., Plutonium Partitioning in the Purex Process with Hydrazine - Stabilized Hydroxylamine Nitrate, HEDL-TME 75-31, 1975.
- 7) 権田浩三, 岡紘一郎, 福田章二, Purex プロセス計算コード Revised MIXSET, PNC TN841 79-26, 1979.
- 8) 津幡靖宏, 朝倉俊英, 森田泰治, 再処理抽出分離工程シミュレーションコード PARC の開発, JAEA-Data/Code 2008-010, 2008.

付録－２ オフガスに含まれるヨウ素の吸着モデル

A 2. 1 基本方程式の差分化

① 気相部方程式

本節では 1 1 章で紹介したヨウ素吸着挙動モデル（微分方程式）の差分表現について示す。CG, CP 及び QP は空間と時間の関数である。吸着カラム軸方向の空間位置を z , 吸着粒子内部の半径方向の位置を r , 時間を t とする。

$$z = i \Delta z, \quad r = j \Delta r, \quad t = n \Delta t$$

とすると、それぞれ以下のように表すことができる。

$$\begin{aligned} CG_{i,n} &= CG(i \cdot \Delta z, n \cdot \Delta t) \\ CP_{i,j,n} &= CP(i \cdot \Delta z, j \cdot \Delta r, n \cdot \Delta t) \\ QP_{i,j,n} &= QP(i \cdot \Delta z, j \cdot \Delta r, n \cdot \Delta t) \end{aligned}$$

また、初期条件は以下のように与えられる。

$$CG_{0,n} = \text{const.}, \quad CG_{i,0} = CP_{i,j,0} = QP_{i,j,0} = 0$$

境界条件は以下のように与えられる。

$$\begin{aligned} De \cdot \frac{\partial CP}{\partial r} \Big|_{i,J,n} &= k_f \cdot (CG_{i,n} - CP_{i,J,n}) \\ De \cdot \frac{\partial CP}{\partial r} \Big|_{i,0,n} &= 0 \\ rp &= J \cdot \Delta r \end{aligned} \tag{A 2 - 1}$$

k_f : 物質移動係数, rp : 吸着粒子半径

陰的差分式は、次式となる。

$$\varepsilon_b \frac{CG_{i,n+1} - CG_{i,n}}{\Delta t} = -u \frac{CG_{i,n+1} - CG_{i-1,n+1}}{\Delta z} - av \cdot N \tag{A 2 - 2}$$

N : 吸着質の吸着材境膜への物質移動速度 / $\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$,

av : 単位体積当たりの吸着材外表面積 / $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$

上式より、以下の式を得る。

$$\begin{aligned} CG_{i,n+1} &= \left(\frac{\varepsilon_b}{\Delta t} \cdot CG_{i,n} + \frac{u}{\Delta z} \cdot CG_{i-1,n+1} + av \cdot k_f (CG_{i,n+1} - CP_{i,J,n+1}) \right) \cdot A1 \\ A1 &= \left(\frac{\varepsilon_b}{\Delta t} + \frac{u}{\Delta z} + av \cdot k_f \right)^{-1} \end{aligned} \tag{A 2 - 3}$$

② 吸着粒子内部方程式

吸着粒子内を半径方向に J 分割して考える。差分式は、 $j=J, 1 < j < J$, 及び $j=1$ に場合分けして行う。

i) $j=J$ のとき

吸着粒子内部方程式について、次のように置く。

$$(左辺) = \rho s_J \cdot \frac{QP_{i,J,n+1} - QP_{i,J,n}}{\Delta t} \quad (A2-4)$$

$$(右辺) \quad \left. \frac{\partial CP}{\partial r} \right|_{i,j,n} = F_{i,j,n}$$

この場合

$$(右辺) = D_e \cdot \left(\frac{F_{i,J,n+1} - F_{i,J-1,n+1}}{\Delta r} + \frac{2}{r} \cdot F_{i,J,n+1} \right) \\ = \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot D_e \cdot F_{i,J,n+1} - \frac{2}{\Delta r} \cdot F_{i,J-1,n+1}$$

となる。境界条件より、

$$D_e \cdot \left. \frac{\partial CP}{\partial r} \right|_{i,J,n+1} = D_e \cdot F_{i,J,n+1} = k_f \cdot (CG_{i,n+1} - CP_{i,J,n+1})$$

なので、

$$(右辺) = \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot k_f \cdot (CG_{i,n+1} - CP_{i,J,n+1}) - \frac{De}{\Delta r} \cdot F_{i,J-1,n+1} \\ = \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot k_f \cdot (CG_{i,n+1} - CP_{i,J,n+1}) - \frac{De}{\Delta r} \cdot \left(\frac{CP_{i,J,n+1} - CP_{i,J-1,n+1}}{\Delta r} \right) \\ = - \left(k_f \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) + \frac{De}{\Delta r^2} \right) \cdot CP_{i,J,n+1} + \frac{De}{\Delta r^2} \cdot CP_{i,J-1,n+1} + k_f \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot CG_{i,n+1} \quad (A2-5)$$

となる。式A2-4及び5より

$$QP_{i,J,n+1} + \frac{\Delta t}{\rho s} \cdot \left(k_f \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) + \frac{De}{\Delta r^2} \right) \cdot CP_{i,J,n+1} - \frac{\Delta t}{\rho s} \cdot \frac{De}{\Delta r^2} \cdot CP_{i,J-1,n+1} \\ + \frac{\Delta t \cdot k_f}{\rho s} \cdot k_f \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot CG_{i,n+1} - QP_{i,J,n} = 0$$

となり、この式に式A2-3を代入して $CG_{i,n+1}$ の項を消去すると、以下の式を得る。

$$\begin{aligned}
 & QP_{i,J,n+1} + \frac{\Delta t}{\rho s} \cdot \left(kf \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) + \frac{De}{\Delta r^2} \right) \cdot CP_{i,J,n+1} - \frac{\Delta t}{\rho s} \cdot \frac{De}{\Delta r^2} \cdot CP_{i,J-1,n+1} \\
 & - \frac{\Delta t \cdot kf}{\rho s} \cdot kf \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \\
 & \cdot \left(\frac{\varepsilon_b}{\Delta t} \cdot CG_{i,n} + \frac{u}{\Delta z} \cdot CG_{i-1,n+1} + av \cdot k_f (CG_{i,n+1} - CP_{i,J,n+1}) \right) \cdot A1 \\
 & - QP_{i,J,n} = 0 \\
 \\
 & QP_{i,J,n+1} + \frac{\Delta t}{\rho s} \cdot \left(kf \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) + \frac{De}{\Delta r^2} - \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot A1 \cdot av \cdot kf^2 \right) \cdot CP_{i,J,n+1} \\
 & - \frac{\Delta t}{\rho s} \cdot \frac{De}{\Delta r^2} \cdot CP_{i,J-1,n+1} - \frac{kf \cdot \varepsilon_b}{\rho s} \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot A1 \cdot CG_{i,n} \\
 & - \frac{kf \cdot \Delta t \cdot u}{\rho s \cdot \Delta z} \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot A1 \cdot CG_{i-1,n+1} - QP_{i,J,n} = 0
 \end{aligned} \tag{A 2 - 6}$$

ii) $1 < j < J$ のとき

左辺について

$$(\text{左辺}) = \rho s_j \cdot \frac{QP_{i,j,n+1} - QP_{i,j,n}}{\Delta t} \tag{A 2 - 7}$$

であり、右辺について

$$\begin{aligned}
 (\text{右辺}) & = \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot kf \cdot (CG_{i,n+1} - CP_{i,J,n+1}) - \frac{De}{\Delta r} \cdot F_{i,J-1,n+1} \\
 & = De \cdot \left(\frac{CP_{i,j+1,n+1} - 2 \cdot CP_{i,j,n+1} + CP_{i,j-1,n+1}}{\Delta r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{CP_{i,j,n+1} - CP_{i,j-1,n+1}}{\Delta r} \right) \\
 & = De \cdot \left(\frac{1}{\Delta r^2} \cdot CP_{i,j+1,n+1} - \left(\frac{2}{\Delta r^2} - \frac{2}{r \cdot \Delta r} \right) \cdot CP_{i,j,n+1} + \left(\frac{1}{\Delta r^2} - \frac{2}{r \cdot \Delta r} \right) \cdot CP_{i,j-1,n+1} \right)
 \end{aligned} \tag{A 2 - 8}$$

となる。式A 2-7及び8より以下の式を得る。

$$\begin{aligned}
 & QP_{i,j,n+1} - \frac{\Delta t \cdot De}{\rho s \cdot \Delta r^2} \cdot CP_{i,j+1,n+1} + \frac{2 \cdot \Delta t \cdot De}{\rho s \cdot \Delta r} \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} - \frac{1}{r} \right) \cdot CP_{i,j,n+1} \\
 & - \frac{\Delta t \cdot De}{\rho s \cdot \Delta r} \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} - \frac{2}{r} \right) \cdot CP_{i,j-1,n+1} - QP_{i,j,n} = 0
 \end{aligned} \tag{A 2 - 9}$$

iii) $j = 1$ のとき

$$(\text{左辺}) = \rho s_j \cdot \frac{QP_{i,1,n+1} - QP_{i,1,n}}{\Delta t} \tag{A 2 - 10}$$

$$(\text{右辺}) = \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot De \cdot F_{i,1,n+1} - \frac{De}{\Delta r} \cdot F_{i,0,n+1}$$

境界条件より

$$De \cdot \frac{\partial CP}{\partial r} \Big|_{i,0,n} = F_{i,0,n} = 0$$

なので、

$$\begin{aligned} (\text{右辺}) &= \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot De \cdot F_{i,1,n+1} \\ &= \left(\frac{1}{\Delta r^2} + \frac{2}{r \cdot \Delta r} \right) \cdot De \cdot (CP_{i,2,n+1} - CP_{i,1,n+1}) \end{aligned} \tag{A2-11}$$

式A2-10及び11より次式を得る。

$$\begin{aligned} QP_{i,1,n+1} - \frac{\Delta t \cdot De}{\rho s \cdot \Delta r} \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot CP_{i,2,n+1} + \frac{\Delta t \cdot De}{\rho s \cdot \Delta r} \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot CP_{i,1,n+1} \\ - QP_{i,1,n} = 0 \end{aligned} \tag{A2-12}$$

数値計算では、式A2-6, 9, 12を同時に解く。これらの式において QP 項に吸着平衡式を適用することにより CP の関数として表すことができる。また時刻 n の項は方程式を解く段階においては既知である。すなわち3つの式は、 $CP_{i,j,n+1}$ に関する方程式となり、 QP 項に適用する吸着平衡式が線型か非線型かにより、これらの式も線型または非線型となる。

A2.2 解法

① 吸着平衡式が線型の場合

(省略)

② 吸着平衡式が非線形の場合

式A2-6, 9, 12は、一般的に以下のように表すことができる。

$$f_{i,j,n+1}(CP_{i,1,n+1}, CP_{i,2,n+1}, \dots, CP_{i,J,n+1}) = 0 \tag{A2-13}$$

解くべき式は J 個の非線形方程式から成る連立方程式である。

$$CP_{i,j,n+1} = \begin{pmatrix} CP_{i,1,n+1} \\ CP_{i,2,n+1} \\ \vdots \\ \vdots \\ CP_{i,J,n+1} \end{pmatrix}, \quad f_{i,n+1} = \begin{pmatrix} f_{i,1,n+1} \\ f_{i,2,n+1} \\ \vdots \\ \vdots \\ f_{i,J,n+1} \end{pmatrix}$$

① ノルム

n 次元のベクトル \mathbf{x}

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

に対し、

$$\|\mathbf{x}\|_{\infty} = \max_i |x_i|$$

を \mathbf{x} のノルム (最大ノルム) という。

② 収束条件

上記のベクトル \mathbf{x} において、

$$\mathbf{x}^{(k+1)} = \mathbf{x}^{(k)} + \mathbf{h}$$

の場合、以下の式が成り立つとき、収束条件が満たされたとする。

$$\|\mathbf{h}\|_{\infty} < \varepsilon \cdot \|\mathbf{x}^{(k+1)}\|_{\infty}$$

ε : 収束判定値

A 2. 4 各定数の推算

① 有効拡散係数 D_{eA}

(Parallel Pore Model)

$$D_{eA} = \frac{\varepsilon_a}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{1/D_{KA} + 1/D_{AB}} \right) \quad 1)$$

D_{eA} : 有効拡散係数 / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, ε_a : 吸着材細孔空隙率 / -, τ : 屈曲係数 / -,

D_{KA} : Knudsen 拡散係数 / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

② Knudsen 拡散係数 D_{KA}

2つの文献の掲載値を示す。

$$D_{KA} = 3.067 \cdot r_e \cdot \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad 1), \quad D_{KA} = \frac{r_e}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_A}} \quad 2)$$

r_e : 平均細孔径 / m, T : 絶対温度 / K, M_A : A の分子量 / kg mol^{-1}

③ 分子拡散係数 D_{AB}

$$D_{AB} = 0.00186 \cdot \left(\frac{\sqrt{T^3 \cdot (1/M_{\text{air}} + 1/M_{I_2})}}{p \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega} \right) \quad 3)$$

D_{AB} : 分子拡散係数 / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, T : 絶対温度 / K,
 M : 分子量 g mol^{-1} , p : 圧力 / atm,
 σ_{AB} : 衝突直径 / Å, $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B) / 2$,
 σ_A : 成分 A の Lennard-Jones 定数 / Å, σ_B : 成分 B の Lennard-Jones 定数 / Å,
 Ω : $\kappa T / \varepsilon_{AB}$ の関数 / -, κ : ボルツマン定数 / erg K^{-1} ,
 ε_{AB} : 2 分子間の極大引力エネルギー / erg, $\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{0.5}$
 $\sigma_{\text{air}} = 3.617 \text{ \AA}$, $\sigma_{I_2} = 4.982 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{\text{air}} / \kappa = 97.0 \text{ K}$, $\varepsilon_{I_2} / \kappa = 550 \text{ K}$, $\Omega = 1.109 \quad 3)$

Ω については、文献値より内挿した。

④ 空隙率

$$\varepsilon = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_a$$

ε_a : 吸着粒子内空隙率 / -

ε_b : 吸着カートリッジ空隙率 / -

吸着材 AgS の密度 (空隙なし) $d_{0\text{AgS}} / \text{kg m}^{-3}$ について検討する。AgS 中の Ag 重量比は 12 wt% である。空隙のない $\text{SiO}_2 - \text{AgNO}_3$ に対する、 AgNO_3 の体積率を $x / -$ 、 SiO_2 の体積率を $1-x$ とする。

$$\frac{d_{\text{AgNO}_3} \cdot x \cdot \frac{m_{\text{Ag}}}{m_{\text{Ag}} + m_{\text{NO}_3}}}{d_{\text{SiO}_2} \cdot (1-x) + d_{\text{AgNO}_3} \cdot x} = 0.12$$

AgNO₃ 密度 $d_{\text{AgNO}_3} = 4.352 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, SiO₂ 密度 $d_{\text{SiO}_2} = 2.650 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$,

Ag 原子量 $m_{\text{Ag}} = 107.9 \text{ g mol}^{-1}$, NO₃ 分子量 $m_{\text{NO}_3} = 62.01 \text{ g mol}^{-1}$

これらより次を得る。

$$x = 0.1242$$

$$d_{0\text{AgS}} = d_{\text{SiO}_2} \cdot (1-x) + d_{\text{AgNO}_3} \cdot x = 2.861 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$$

AgS バルク 1 m³ 当たりの真の固体部分の体積は、 ε_a 及び ε_b を用いると

$$(1 - \varepsilon_b) \cdot (1 - \varepsilon_a) = 1 - (\varepsilon_a + \varepsilon_b) + \varepsilon_a \cdot \varepsilon_b$$

であり、AgS バルク 1 m³ 当たりの AgS 重量は 719 kg なので、

$$\begin{aligned} & \{1 - (\varepsilon_a + \varepsilon_b) + \varepsilon_a \cdot \varepsilon_b\} \times d_{0\text{AgS}} \\ & = \{1 - (\varepsilon_a + \varepsilon_b) + \varepsilon_a \cdot \varepsilon_b\} \times 2.861 \times 10^3 = 719 \end{aligned}$$

を得る。細孔部を含む AgS の密度を d_{AgS} とすると、

$$(1 - \varepsilon_b) \cdot d_{\text{AgS}} = 719$$

を得る。AgS 粒子内の空隙は $4.8 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ であるから

$$\frac{1}{d_{\text{AgS}}} \times \varepsilon_a = 4.8 \times 10^{-4}$$

であり、結局 $\varepsilon_a = 0.5787$, $\varepsilon_b = 0.4036$, $d_{\text{AgS}} = 1.206 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ を得る。

⑤ 物質移動係数 k_f

Carberry の式から k_f を得る。

$$\frac{k_f \cdot \varepsilon_b}{u} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho_f \cdot D_{\text{AB}}} \right)^{2/3} = 1.15 \cdot \left(\frac{d_p \cdot u \cdot \rho_f}{\mu \cdot \varepsilon_b} \right)^{-0.5} \quad 1)$$

u : ガス空塔速度 / m s^{-1} , ε_b : カラム空隙率 / -, μ : ガス粘度 / Pa s ,
 ρ_f : ガス密度 / kg m^{-3} , D_{AB} : 吸着質の分子拡散係数 / $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$,
 d_p : 吸着材粒子径 / m

⑥ Langmuir 係数

$$q = k_1 \times \frac{k_2 \cdot C}{1 + k_2 \cdot C}$$

q : 吸着量 / $\text{g 吸着質} \cdot \text{g 吸着材}^{-1}$
 k_1 : Langmuir 係数 / $\text{g 吸着質} \cdot \text{g 吸着材}^{-1}$
 k_2 : Langmuir 係数 / $\text{g 吸着質} \cdot \text{g 吸着材}^{-1}$

k_1 は吸着量の上限を、 k_2 は吸着等温曲線の立上がり部の傾きに関する係数である。 k_1 は AgS 単位重量あたりに含まれる銀の重量とその利用率から推算できる。文献^{4,5)} の中間値をとって銀の利用率 70% として、以下を得る。

$$k_1 = \frac{0.12}{M_{\text{Ag}}} \times M_1 \times 0.7 = 9.879 \times 10^{-2}$$

(付録 2 の参考文献)

- 1) 橋本健治, 三浦孝一, 吸着技術ハンドブック (清水博 監修), エヌ・ティー・エス, 1993, 第 III 編 吸着装置の設計と運転管理, 第 1 章 吸着装置の設計と操作法, pp. 425 - 465.
- 2) 桐栄良三, 化学機械の理論と計算 (第 2 版) (亀井三郎 編), 産業図書, 1975, 第 8 章 吸着, pp. 259 - 285.
- 3) 水科篤郎, 化学機械の理論と計算 (第 2 版) (亀井三郎 編), 産業図書, 1975, 第 4 章

拡散, pp. 127 - 141.

- 4) Wilhelm, J., Furrer, J., Schultes, E., Head-end Iodine Removal from a Reprocessing Plant with a Solid Sorbent, Proc. 14th ERDA Air Cleaning Conference, Sun Valley, 1976, CONF-760822, 1976, pp. 447 - 477.
- 5) Herrmann, F. J., Herrman, B., Hoeflich, V., Beyer, Ch., Removal Efficiency of Silver Impregnated Filter Materials and Performance of Iodine Filters in the Off-Gases of the Karlsruhe Reprocessing Plant WAK, Proc. 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Portland, 1996, NUREG/CP-0153, CONF-960715, 1997, pp. 609 - 616.

国際単位系 (SI)

表1. SI 基本単位

基本量	SI 基本単位	
	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質の量	モル	mol
光度	カンデラ	cd

表2. 基本単位を用いて表されるSI組立単位の例

組立量	SI 基本単位	
	名称	記号
面積	平方メートル	m ²
体積	立法メートル	m ³
速度	メートル毎秒	m/s
加速度	メートル毎秒毎秒	m/s ²
波数	毎メートル	m ⁻¹
密度, 質量密度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
面積密度	キログラム毎平方メートル	kg/m ²
比体積	立方メートル毎キログラム	m ³ /kg
電流密度	アンペア毎平方メートル	A/m ²
磁界の強さ	アンペア毎メートル	A/m
量濃度 ^(a) , 濃度	モル毎立方メートル	mol/m ³
質量濃度	キログラム毎立方メートル	kg/m ³
輝度	カンデラ毎平方メートル	cd/m ²
屈折率 ^(b)	(数字の)	1
比透磁率 ^(b)	(数字の)	1

(a) 量濃度 (amount concentration) は臨床化学の分野では物質濃度 (substance concentration) ともよばれる。
 (b) これらは無次元量あるいは次元1をもつ量であるが、そのことを表す単位記号である数字の1は通常は表記しない。

表3. 固有の名称と記号で表されるSI組立単位

組立量	SI 組立単位		
	名称	記号	他のSI単位による表し方
平面角	ラジアン ^(b)	rad	1 ^(b)
立体角	ステラジアン ^(b)	sr ^(c)	1 ^(b)
周波数	ヘルツ ^(d)	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m kg s ⁻²
圧力, 応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー, 仕事, 熱量	ジュール	J	N m
仕事率, 工率, 放射束	ワット	W	J/s
電荷, 電気量	クーロン	C	s A
電位差 (電圧), 起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメン	S	A/V
磁束	ウエーバ	Wb	Vs
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度 ^(e)	°C	K
光照射度	ルーメン	lm	cd sr ^(c)
放射線量	グレイ	Gy	J/kg
放射性核種の放射能 ^(f)	ベクレル ^(d)	Bq	s ⁻¹
吸収線量, 比エネルギー分与, カーマ	グレイ	Gy	J/kg
線量当量, 周辺線量当量, 方向性線量当量, 個人線量当量	シーベルト ^(g)	Sv	J/kg
酸素活性化	カタール	kat	s ⁻¹ mol

(a) SI接頭語は固有の名称と記号を持つ組立単位と組み合わせても使用できる。しかし接頭語を付した単位はもはやコヒーレントではない。
 (b) ラジアンとステラジアンは数字の1に対する単位の特別な名称で、量についての情報をつたえるために使われる。実際には、使用する時には記号rad及びsrが用いられるが、習慣として組立単位としての記号である数字の1は明示されない。
 (c) 測光学ではステラジアンという名称と記号srを単位の表し方の中に、そのまま維持している。
 (d) ヘルツは周期現象についてのみ、ベクレルは放射性核種の統計的過程についてのみ使用される。
 (e) セルシウス度はケルビンの特別な名称で、セルシウス温度を表すために使用される。セルシウス度とケルビンの単位の大きさは同一である。したがって、温度差や温度間隔を表す数値はどちらの単位で表しても同じである。
 (f) 放射性核種の放射能 (activity referred to a radionuclide) は、しばしば誤った用語で"radioactivity"と記される。
 (g) 単位シーベルト (PV.2002.70,205) についてはCIPM勧告2 (CI-2002) を参照。

表4. 単位の中に固有の名称と記号を含むSI組立単位の例

組立量	SI 組立単位	
	名称	記号
粘力のモーメント	ニュートンメートル	N m
表面張力	ニュートン毎メートル	N/m
角速度	ラジアン毎秒	rad/s
角加速度	ラジアン毎秒毎秒	rad/s ²
熱流密度, 放射照度	ワット毎平方メートル	W/m ²
熱容量, エントロピー	ジュール毎ケルビン	J/K
比熱容量, 比エントロピー	ジュール毎キログラム毎ケルビン	J/(kg K)
比エネルギー	ジュール毎キログラム	J/kg
熱伝導率	ワット毎メートル毎ケルビン	W/(m K)
体積エネルギー	ジュール毎立方メートル	J/m ³
電界の強さ	ボルト毎メートル	V/m
電荷密度	クーロン毎立方メートル	C/m ³
表面電荷	クーロン毎平方メートル	C/m ²
電束密度, 電気変位	クーロン毎平方メートル	C/m ²
誘電率	ファラド毎メートル	F/m
透磁率	ヘンリー毎メートル	H/m
モルエネルギー	ジュール毎モル	J/mol
モルエントロピー, モル熱容量	ジュール毎モル毎ケルビン	J/(mol K)
照射線量 (X線及びγ線)	クーロン毎キログラム	C/kg
吸収線量率	グレイ毎秒	Gy/s
放射線強度	ワット毎ステラジアン	W/sr
放射輝度	ワット毎平方メートル毎ステラジアン	W/(m ² sr)
酵素活性濃度	カタール毎立方メートル	kat/m ³

表5. SI 接頭語

乗数	接頭語	記号	乗数	接頭語	記号
10 ²⁴	ヨタ	Y	10 ¹	デシ	d
10 ²¹	ゼタ	Z	10 ²	センチ	c
10 ¹⁸	エクサ	E	10 ³	ミリ	m
10 ¹⁵	ペタ	P	10 ⁶	マイクロ	μ
10 ¹²	テラ	T	10 ⁹	ナノ	n
10 ⁹	ギガ	G	10 ¹²	ピコ	p
10 ⁶	メガ	M	10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ³	キロ	k	10 ⁻¹⁸	アト	a
10 ²	ヘクト	h	10 ⁻²¹	zepto	z
10 ¹	デカ	da	10 ⁻²⁴	yocto	y

表6. SIに属さないが、SIと併用される単位

名称	記号	SI 単位による値
分	min	1 min=60s
時	h	1 h=60 min=3600 s
日	d	1 d=24 h=86 400 s
度	°	1°=(π/180) rad
分	'	1'=(1/60)°=(π/10800) rad
秒	"	1"=(1/60)'=(π/648000) rad
ヘクタール	ha	1 ha=1 hm ² =10 ⁴ m ²
リットル	L, l	1 L=1 dm ³ =10 ⁻³ m ³
トン	t	1 t=10 ³ kg

表7. SIに属さないが、SIと併用される単位で、SI単位で表される数値が実験的に得られるもの

名称	記号	SI 単位で表される数値
電子ボルト	eV	1 eV=1.602 176 53(14)×10 ⁻¹⁹ J
ダルトン	Da	1 Da=1.660 538 86(28)×10 ⁻²⁷ kg
統一原子質量単位	u	1 u=1 Da
天文単位	ua	1 ua=1.495 978 706 91(6)×10 ¹¹ m

表8. SIに属さないが、SIと併用されるその他の単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
バール	bar	1 bar=0.1 MPa=100 kPa=10 ⁵ Pa
水銀柱ミリメートル	mmHg	1 mmHg=133.322 Pa
オングストローム	Å	1 Å=0.1 nm=100 pm=10 ⁻¹⁰ m
海里	M	1 M=1852 m
バイン	b	1 b=100 fm ² =(10 ¹² cm) ² =10 ⁻²⁸ m ²
ノット	kn	1 kn=(1852/3600) m/s
ネーパ	Np	SI単位との数値的関係は、 対数量の定義に依存。
ベレル	B	
デジベル	dB	

表9. 固有の名称をもつCGS組立単位

名称	記号	SI 単位で表される数値
エルグ	erg	1 erg=10 ⁻⁷ J
ダイン	dyn	1 dyn=10 ⁻⁵ N
ポアズ	P	1 P=1 dyn s cm ⁻² =0.1 Pa s
ストークス	St	1 St=1 cm ² s ⁻¹ =10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
スチルブ	sb	1 sb=1 cd cm ⁻² =10 ⁴ cd m ⁻²
フオト	ph	1 ph=1 cd sr cm ⁻² =10 ⁴ lx
ガリ	Gal	1 Gal=1 cm s ⁻² =10 ⁻² ms ⁻²
マクスウェル	Mx	1 Mx=1 G cm ² =10 ⁻⁸ Wb
ガウス	G	1 G=1 Mx cm ⁻² =10 ⁻⁴ T
エルステッド ^(c)	Oe	1 Oe _e =(10 ³ /4π) A m ⁻¹

(c) 3元系のCGS単位系とSIでは直接比較できないため、等号「△」は対応関係を示すものである。

表10. SIに属さないその他の単位の例

名称	記号	SI 単位で表される数値
キュリー	Ci	1 Ci=3.7×10 ¹⁰ Bq
レントゲン	R	1 R=2.58×10 ⁻⁴ C/kg
ラド	rad	1 rad=1 cGy=10 ⁻² Gy
レム	rem	1 rem=1 cSv=10 ⁻² Sv
ガンマ	γ	1 γ=1 nT=10 ⁻⁹ T
フェルミ	f	1 フェルミ=1 fm=10 ⁻¹⁵ m
メートル系カラット		1メートル系カラット=200 mg=2×10 ⁻⁴ kg
トル	Torr	1 Torr=(101 325/760) Pa
標準大気圧	atm	1 atm=101 325 Pa
カロリ	cal	1 cal=4.1858 J (「15°C」カロリ), 4.1868 J (「IT」カロリ), 4.184 J (「熱化学」カロリ)
マイクロン	μ	1 μ=1 μm=10 ⁻⁶ m

