

JAERI-Conf

96-013



第1回NUCEFセミナー講演報文集
1996年2月23日、東海研究所、東海村

1996年8月

第1回NUCEFセミナーワーキンググループ

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

This report is issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1996

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

第1回NUCEFセミナー講演報文集
1996年2月23日、東海研究所、東海村

日本原子力研究所東海研究所
第1回NUCEFセミナーワーキンググループ*

(1996年7月17日受理)

第1回NUCEFセミナーは1996年2月23日原研東海研究所において開催された。本セミナーの目的は、核燃料サイクルバックエンド諸分野の研究者が討論、情報交換を行い、研究の効果的な推進、国内研究協力の推進に寄与する場を提供することである。セミナーでは、NUCEFに関連する再処理（群分離及び関連基礎化学を含む）、廃棄物管理並びに臨界安全の研究分野に関して5件の基調講演と18件の研究発表がなされ、原研内外の若手研究者を中心に討議がなされた。このセミナーは、原研の若手職員が中心となって企画したものであり、参加者は181名（うち原研外より90名）に達した。本報文集はこれらの発表及び討議についてその概要をまとめたものである。

※峯尾 英章¹⁾・松村 達郎¹⁾・津幡 靖宏¹⁾・中島 健²⁾・桜井 聡²⁾・木原 武弘²⁾・中山 真一³⁾・
田中 忠夫³⁾・蔵本 賢一³⁾・森田 泰治⁴⁾・伊奈川 潤⁴⁾・春山 満夫⁵⁾・目黒 義弘⁶⁾

- 1) NUCEF試験室
- 2) 燃料サイクル安全工学部
- 3) 環境安全研究部
- 4) 燃料研究部
- 5) 原子炉工学部
- 6) 先端基礎研究センター

Proceedings of the First NUCEF Seminar
23 Feb. 1996, JAERI, Tokai, Japan

First NUCEF Seminar Working Group*

Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received July 17, 1996)

The First NUCEF Seminar was held at JAERI Tokai Research Establishment on 23 February 1996. This seminar was planned by young researchers in JAERI for effective research promotion and cooperation, and researchers from both the inside and outside of JAERI represented five plenary sessions and 18 papers in the following four technical sessions: Reprocessing, Partitioning and Basic Chemistry (1)(2), Radioactive Waste Management and Criticality Safety.

Keywords: NUCEF, Nuclear Fuel Cycle, Safety Research, Reprocessing, Criticality Safety, Radioactive Waste Management

* Hideaki MINEO¹⁾, Tatsuro MATSUMURA¹⁾, Yasuhiro TSUBATA¹⁾, Ken NAKAJIMA²⁾, Satoshi SAKURAI²⁾, Takehiro KIHARA²⁾, Shinichi NAKAYAMA³⁾, Tadao TANAKA³⁾, Kenichi KURAMOTO³⁾, Yasuji MORITA⁴⁾, Jun INAGAWA⁴⁾, Mitsuo HARUYAMA⁵⁾, Yoshihiro MEGURO⁶⁾

- 1) Department of NUCEF Project
- 2) Department of Fuel Cycle Safety Research
- 3) Department of Environmental Safety Research
- 4) Department of Chemistry and Fuel Research
- 5) Department of Reactor Engineering
- 6) Advanced Science Research Center

目 次

1. 基調講演	1
燃料サイクルバックエンド研究の展望	3
東 邦夫 (京都大)	
2. 基調講演	11
TRU分離プロセス研究の回顧	13
辻野 毅 (原研)	
3. 基調講演	
NUCEFにおける研究の展望	17
・燃料サイクル安全性と高度化再処理プロセス研究	19
藤根幸雄 (原研)	
・TRU廃棄物管理	23
村岡 進 (原研)	
・臨界安全性	27
板垣正文 (原研)	
4. 研究発表・再処理、群分離、関連基礎化学(1)	29
・照射燃料の分析	31
伊奈川潤、永石隆二、郡司勝文、中原嘉則、河野信昭、 大貫 守、鈴木敏夫、安達武雄 (原研)	
・抽出クロマトグラフィーによる再処理廃液処理の研究	34
竹下健二、高島洋一 (産創研)、松本史朗 (埼玉大)	
・核燃料再処理のための水溶液中の金属イオンの超臨界二酸化炭素流体抽出	36
目黒義弘、磯 修一、吉田善行 (原研)	
・硝酸溶液中におけるウラナスの酸化反応	38
本間俊司 (埼玉大)、橋本孝和 (動燃)、高梨光博、古閑二郎、 松本史朗 (埼玉大)	
・質疑応答の概要	40
5. 研究発表・再処理、群分離、関連基礎化学(2)	41
・再処理プロセスの高度化試験(1)・溶解工程におけるヨウ素挙動	43
本原武弘、橋本幸夫、中野雄次、桜井 勉、藤根幸雄 (原研)	
・再処理プロセスの高度化試験(2)・抽出分離工程ウラン試験	45
内山軍蔵、朝倉俊英、渡辺真樹男、根本英幸、宝徳 忍 藤根幸雄、前田 充 (原研)	

・中性子毒物含有希釈剤 (m-カルボラン) の再処理抽出工程への適用化研究	47
<u>桜井 聡</u> 、 <u>館盛勝一</u> 、 <u>荒川拓也</u> 、 <u>奥野 浩</u> 、 <u>内藤俣孝</u> (原研)	
・二座配位型抽出剤による高レベル廃液の核種分離	49
<u>小沢正基</u> (動燃)	
・NUCEFにおける群分離に関する研究	51
<u>森田泰治</u> 、 <u>山口五十夫</u> 、 <u>藤原 武</u> 、 <u>溝口研一</u> 、 <u>久保田益充</u> (原研)	
・質疑応答の概要	53
6. 研究発表・臨界安全性	55
・STACYの成果と今後の計画	57
<u>三好慶典</u> (原研)	
・TRACYの成果と今後の予定	59
<u>中島 健</u> (原研)	
・使用済燃料収納過程における未臨界度モニタ手法の開発	61
<u>三橋偉司</u> 、 <u>植田 精</u> 、 <u>佐々木智治</u> (東芝)、	
<u>中島吉崇</u> (磯子エンジニアリングセンター)	
・オンライン臨界安全監視システム開発のための基礎研究	63
<u>野尻一郎</u> (動燃)、 <u>山田 澄</u> (摂南大)	
・質疑応答の概要	65
7. 研究発表・廃棄物管理	67
・地層処分システム性能評価のための核種移行データベース開発の現状	69
<u>油井三和</u> (動燃)	
・TRU廃棄物の非破壊測定に関する研究	71
<u>春山満夫</u> 、 <u>荒 克之</u> 、 <u>高瀬 操</u> 、 <u>杉本洋一</u> (原研)	
・高濃度TRU廃棄物含有ジルコニア固化体の適用性に関する研究	73
<u>蔵本賢一</u> 、 <u>三田村久吉</u> (原研)、 <u>巻野勇喜雄</u> (大阪大)、 <u>馬場恒孝</u> (原研)、	
<u>宇埜正美</u> 、 <u>柳 忠</u> (大阪大)	
・廃棄物処分における固液界面現象	75
<u>長崎晋也</u> (東京大)	
・天然バリア中におけるTRU核種の吸着移行挙動に関する研究	77
<u>田中忠夫</u> 、 <u>村岡 進</u> (原研)	
・質疑応答の概要	79

Contents

1. Plenary Session	1
Prospect of Study on Back-end of Nuclear Fuel Cycles	3
<u>K. Higashi</u> (Kyoto Univ.)	
2. Plenary Session	11
Memoirs of TRU Separation Process Studies	
(Step from Fundamental Researches to Process Developments)	13
<u>T. Tsujino</u> (JAERI)	
3. Plenary Session	
Prospect of Study in NUCEF	17
• Fuel Cycle Safety and Study on Advanced Reprocessing	19
<u>S. Fujine</u> (JAERI)	
• Management of Waste Containing TRU Nuclides	23
<u>S. Muraoka</u> (JAERI)	
• Criticality Safety	27
<u>M. Itagaki</u> (JAERI)	
4. Technical Session • Reprocessing, Partitioning, Basic Chemistry (1)	29
• Analysis of Irradiated Fuels	31
<u>J. Inagawa</u> , R. Nagaishi, M. Gunji, Y. Nakahara, N. Kawano, <u>M. Ohnuki</u> , T. Suzuki, T. Adachi (JAERI)	
• Study on Treatment of Waste Water from Reprocessing Plant by Extraction	
Chromatography	34
<u>K. Takeshita</u> , Y. Takashima (Institute of Research and Innovation), <u>S. Matsumoto</u> (Saitama Univ.)	
• Supercritical CO ₂ Fluid Extraction of Metal Ions in Aqueous Medium	
for the Reprocessing of Spent Nuclear Fuel	36
<u>Y. Meguro</u> , S. Iso, Z. Yoshida (JAERI)	
• Oxidation Reaction of U(IV) in Nitric Acid Solution	38
<u>S. Honma</u> (Saitama Univ.), T. Hashimoto (PNC), M. Takanashi, J. Koga, <u>S. Matsumoto</u> (Saitama Univ.)	
• Questions and Answers	40
5. Technical Session • Reprocessing, Partitioning, Basic Chemistry (2)	41

• Development of an Advanced Reprocessing Process (1)	
- Iodine Behavior in Dissolution Process -	43
<u>T. Kihara</u> , Y. Hashimoto, Y. Nakano, T. Sakurai, S. Fujine (JAERI)	
• Development of an Advanced Reprocessing Process (2)	
- Uranium Extraction Behavior in Separation Steps -	45
<u>G. Uchiyama</u> , T. Asakura, M. Watanabe, H. Nemoto, S. Hotoku, S. Fujine, M. Maeda (JAERI)	
• Feasibility Study of Utilization of Organic Diluent Containing Boron in Purex Process	47
<u>S. Sakurai</u> , S. Tachimori, T. Arakawa, H. Okuno, Y. Naito (JAERI)	
• The CMPO-TRUEX Process: Its Technological Progress and Prospect as an Actinides Partitioning Method	49
<u>M. Ozawa</u> (PNC)	
• Study on Partitioning at NUCEF	51
<u>Y. Morita</u> , I. Yamaguchi, T. Fujiwara, K. Mizoguchi, M. Kubota (JAERI)	
• Questions and Answers	53
6. Technical Session • Criticality Safety	55
• Experimental Results and Future Program of STACY	57
<u>Y. Miyoshi</u> (JAERI)	
• Experimental Results and Future Program of TRACY	59
<u>K. Nakajima</u> (JAERI)	
• Development of Subcriticality Monitoring Methods to Spent Fuel Loading	61
<u>I. Mitsuhashi</u> , M. Ueda, T. Sasaki (Toshiba Corp.), Y. Nakajima (Isogo Engineering Center, Toshiba Corp.)	
• Fundamental Study on a On-line Criticality Surveillance System by Recursive ARMA Model Identification	63
<u>I. Nojiri</u> (PNC), S. Yamada (Setsunan Univ.)	
• Questions and Answers	65
7. Technical Session • Radioactive Waste Management	67
• Database Development of Nuclides Transport for Performance Assessment of High-level Radioactive Waste Disposal System	69
<u>M. Yui</u> (PNC)	
• Research and Development on Non-destructive Measurement Technique for TRU Waste	71
<u>M. Haruyama</u> , K. Ara, M. Takase, Y. Sugimoto (JAERI)	

- Study on the Applicability of Yttria-stabilized Zirconia Waste Form to
Immobilizing High Concentrated TRU Waste 73
 - K. Kuramoto, H. Mitamura (JABRI), Y. Makino (Osaka Univ.),
T. Banba (JABRI), M. Ukoh, T. Yanagi (Osaka Univ.)
- Solid-liquid Interface Phenomena in HLW Disposal 75
 - S. Nagasaki (Univ. of Tokyo)
- Study on Adsorption and Migration Behavior of TRU Nuclides in
Natural Barrier 77
 - T. Tanaka, S. Muraoka (JAERI)
- Questions and Answers 79

1. 基調講演
燃料サイクルバックエンド研究の展望

燃料サイクルバックエンド研究の展望

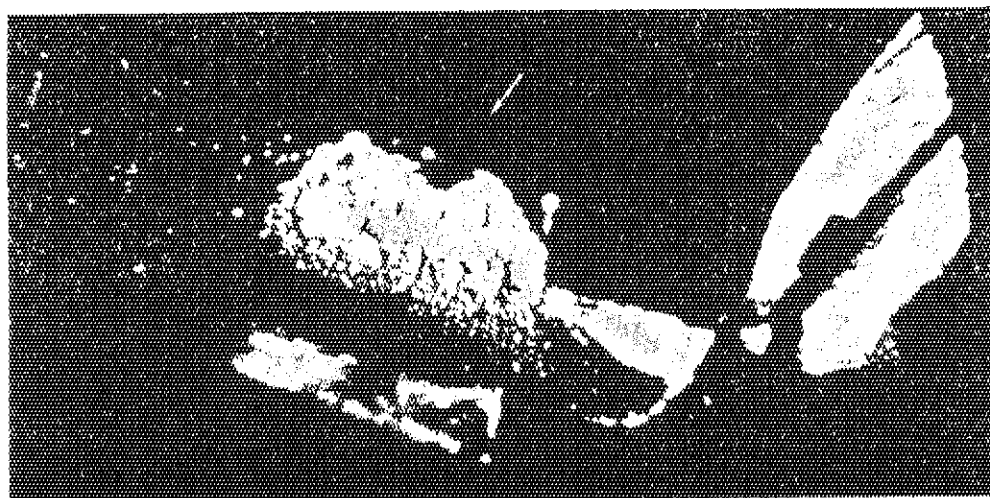
京都大学

東 邦夫

Pu-239製造、再処理疑惑の問題等からもわかるように、核燃料サイクルバックエンドの技術は、歴史を変えてしまうほどのインパクトを持った技術である。従って、これに携わる者は世界の政治的・経済的状況まで広がる多くの要素を考慮して議論しなければならず、局所しか見ない研究者は、もはやバックエンドの技術者ではありえない。また、核融合炉の開発、アメリカのアポロ計画の例にも示される通り、明確な目標を持った研究は、時には奇跡的な成果を上げる。一方、特に地層処分には、明確なゴールがないため一般の人にはなかなか理解されないのが現状であり、研究を進めるためにも原研がその目標を示すべきである。さらに、核燃料バックエンド技術は、その名前から連想されるような後ろ向きの技術ではない。Np、Am等のマイナーアクチニドを邪魔物扱いせず、元素の特徴を生かして積極的に利用しようという前向きの姿勢が大事である。

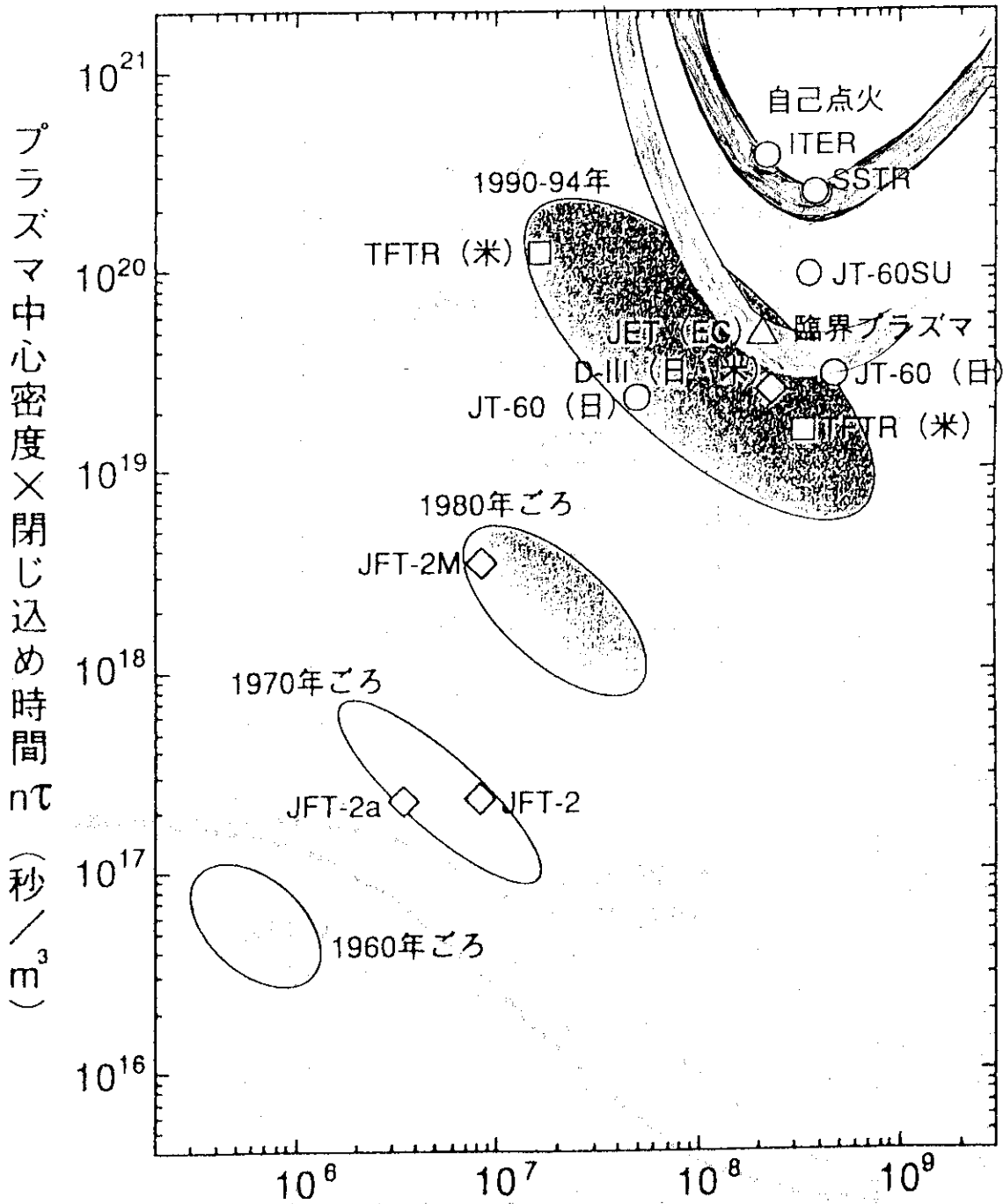
Pu-239

- ☆ 1 μ g以下の『大サンプル』 1941. 3. 6
- ☆ 核分裂性であることのデモンストレーション 同年 3月末



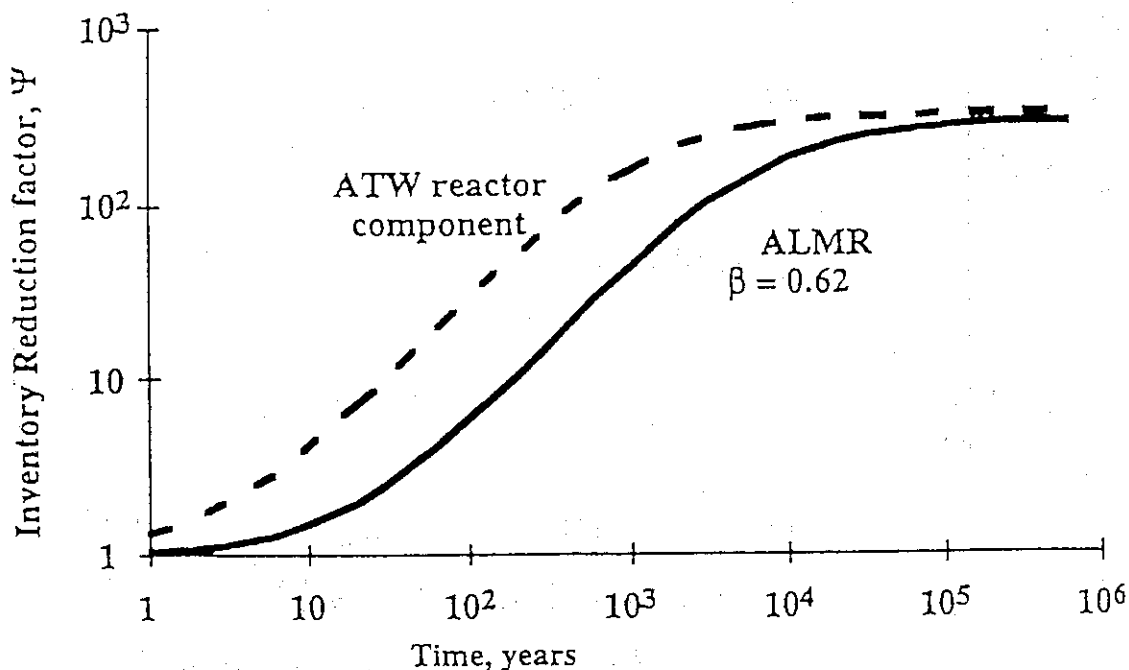
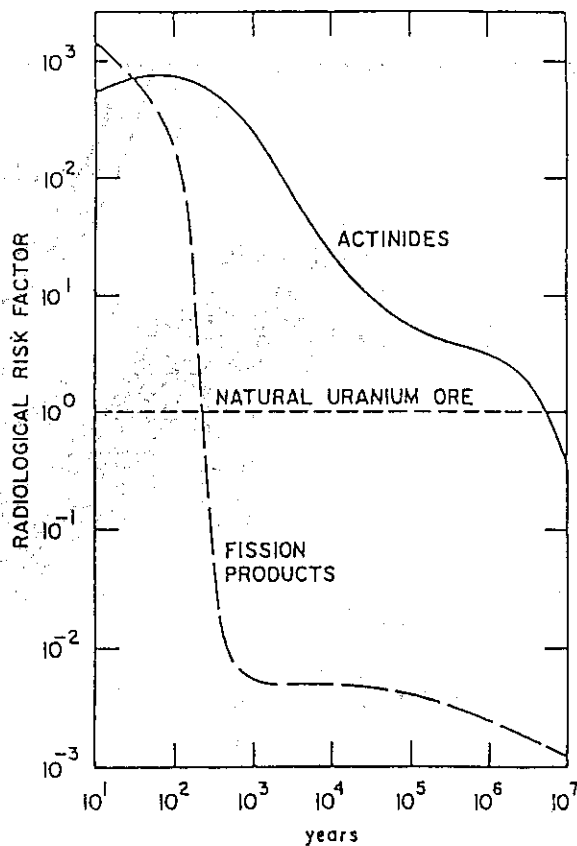
1942年9月10日に初めて秤量されたプルトニウムの化合物。酸化物の形であるプルトニウムは矢印で示したように、ピンセットでつまんだ白金製秤量ボートの端近くに硬雪状の沈着物として見えている。この酸化プルトニウムの重量は2.77ミリグラムであった。(G. T. シーボーグ著“人工超ウラン元素”共立出版(品川、根津 訳)より)

- ☆ 連鎖反応のデモンストレーション 42年 年末
- ☆ Kg量のPu-239製造 44年 年内
- ☆ 世界初の原爆実験 Pu-239 N. M. 州 45年 7月



プラズマ中心イオン温度 (°K)
 トカマク型装置のプラズマ性能の進展

RADIOLOGICAL RISK



Comparison of the ATW's actinide transmutation capability versus the ALMR ($\beta = 0.62$) according to the Pigford-Choi model. An inventory reduction factor of 10 is reached in 30 years for the ATW, while it takes the ALMR 200 years to reach this factor.

W. C. Sailor 他 (ロス・アラモス NL) 1994年

National Academy of Sciences
Committee on International Security and Arms Control

- A. 米・旧ソ連の両国には、何万発もの核爆弾が保有されており、50トン以上のPuと、何100トンもの高濃縮ウランが過剰になっている。数KgのPu、あるいはその数倍の高濃縮ウランで核爆弾ができる。
- B. Puのエネルギー源としての価値を生かすことは、考慮に値しない。なぜなら、① 成形加工やPPの費用が高く——たとえPuが無料で入手できたとしても——廉価で広く手に入る高濃縮ウランの利用には比べようもない。そして ② 現在および将来のPuの経済価値がどうであれ、安全上の賭に比べれば、それは小さなものにすぎないから。
- C. 今後20年の間に、旧ソ連から余剰の500トンの高濃縮ウランを、ブレンドして低濃縮ウランにして11.9 Billion \$で買い付けることに同意している。
- D. Option 1 現在の、あるいは改良型の炉で燃料として使用し、強い放射能を帯びさせる。再処理はしない。
- Option 2 高レベル放射性廃棄物と共にガラス固化する。
- 《 Option 3 Puをそのまま深い地層の孔に埋める。》

1994年

Protection and Management of Plutonium

American Nuclear Society Special Panel Report
August 1995

PREFACE

proliferation has occurred, the weapons material used was derived from facilities built for this purpose, not from commercial nuclear power plants.

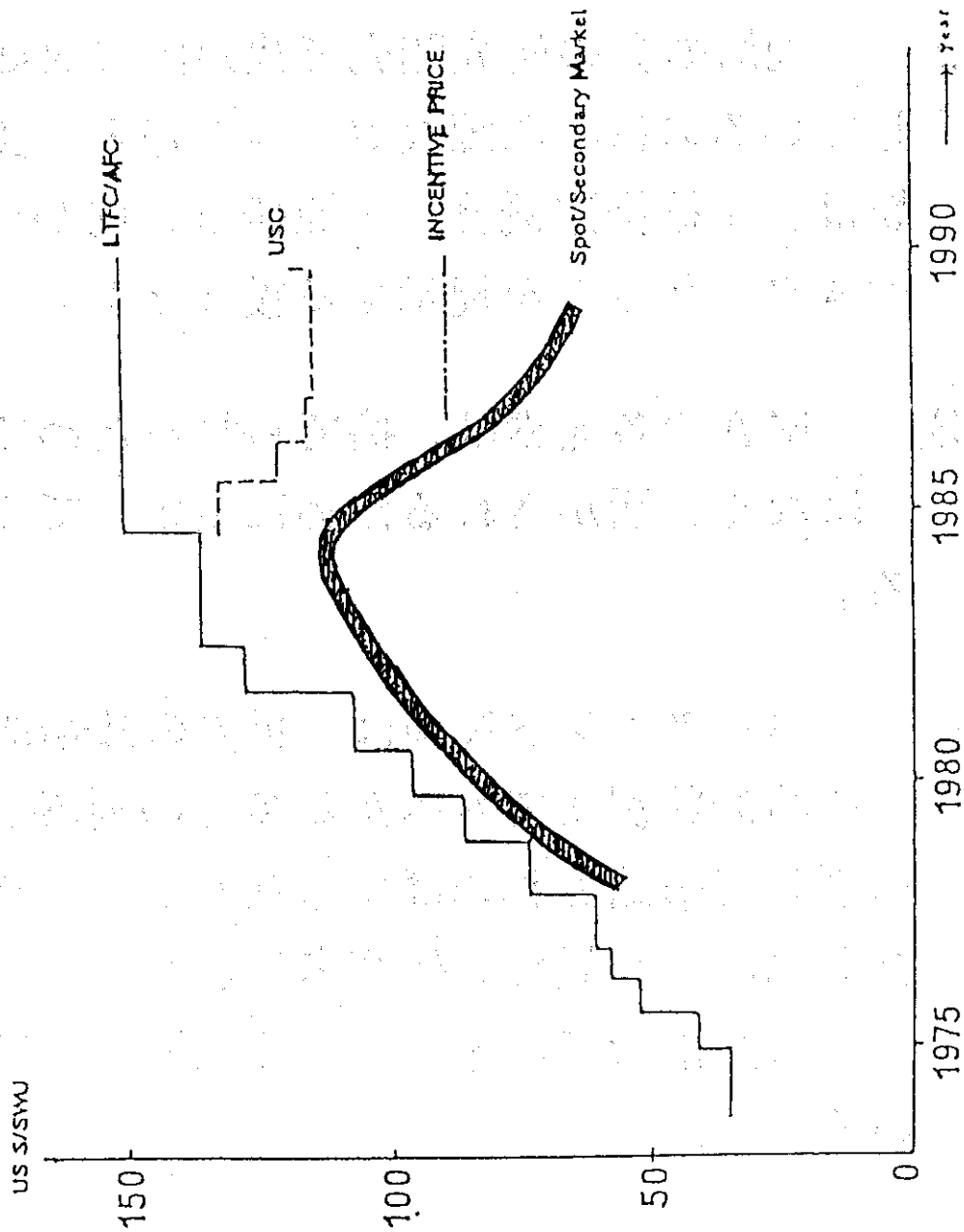
These and related misunderstandings have led some to propose that plutonium should be treated as a dangerous waste and buried, but this suggestion is rarely if ever accompanied by the explanation that burial does not get rid of it and that plutonium can be eliminated, should this ever prove to be desirable, only by burning or transformation to another element through irradiation with neutrons. Plutonium should be used with great care and under strict international safeguards, but it is a unique energy source to be used, not a waste material to be buried.

It was in the hope that these persistent misunderstandings might be dispelled that I welcomed the American Nuclear Society's decision to assemble an international group of distinguished and informed scientists and statesmen to review plutonium policy and the Society's invitation to me to serve as a member and Honorary Chairman. I believe that results of the study support my initial hopes. They deserve, I believe, the serious attention of the public, policy makers, and opinion leaders throughout the world.

Glenn T. Seaborg
August 1995

NUKEM

図-3 SWU価格



SWU PRICES: USDOE/SPOT

1. 核燃料バックエンド技術は、プルトニウムを通して、世界に途方もなく大きな影響を及ぼしてきた技術である。
2. 地層処分の研究開発で決定的に欠如しているのは、明瞭なゴールである。動燃は、中核推進機関。原研は、向かうべきターゲットを提示する役(?)。
3. MAの各元素は、捨てられるためではなく、活かされるために生まれてくる。
4. バックエンド技術は、世界の政治的・経済的状况までも広がる多くの要素を考慮して議論されねばならなくなってきた。局所しか見ない研究者は、バックエンドの技術者ではあり得なくなっている。

2. 基調講演
TRU 分離プロセス研究の回顧

TRU 分離プロセス研究の回顧 (基礎研究から技術開発へのステップ)

日本原子力研究所
辻野 毅

最近、ATRの開発中止、もんじゅの事故が注目される中であって、核燃料のリサイクルに関しても再び議論が高まりつつある。しかしながら、基本的に天然資源の乏しいわが国にあって、より一層の安全確保、経済性向上及び核拡散防止を図りつつ、核資源はもちろん可能な限り廃棄物のリサイクルを着実に進める必要がある。¹⁾

これらのリサイクルを進めるためには、使用済燃料の再処理はその要であり、再処理廃棄物の処理を含め、U,Np,Pu,Am,CmなどのTRUの分離を行う必要がある。近年、再処理施設の経済性の向上、TRU廃棄物の処理処分の合理化、TRUの分離-消滅などの観点から、TRU分離プロセスの高度化が重要課題となっている。²⁾³⁾

ここでは、TRU分離プロセス研究の進め方の討論に資するため、演者の研究開発の経験に基づいてTRU分離の視点、研究開発のステップと課題、演者の研究成果例、研究開発の進め方等について紹介する。

TRU 分離研究の視点 再処理-廃棄物処理におけるTRU分離における主要な目的と課題をTable 1にまとめた。各々のユニットプロセスについては、経済性、安全性などの観点から燃料サイクルバックエンドシステムとして評価し、最適化を図る必要がある。

再処理	① 放出低減化、信頼性向上 ② プロセス単純化、廃棄物処分負担低減(連続化、速抽出) ③ 計量管理、TRUモニタリング
廃棄物処理	① 高度分離、減容安定固化 ② プロセス単純化、処分負担低減、再利用 ③ 測定技術
主要評価因子:	① 安全性の確保 ② 経済性向上 ③ 核拡散防止

研究開発ステップ TRU分離プロセス研究を実用化するステップをFig. 1に示す。このとき、基礎研究と技術開発(特にプロセス設計)、プロセス設計と機器開発の協力が重要である。化学分離プロセスの開発では、スケールアップファクターがきわめて大きい(~1000)ので、実験室規模の実験で商業施設の化学プロセス設計が可能である。また、多成分系のTRU分離では現在のところ計算による設計は高濃度域に限られ、高度分離等低濃度域については実試料によるホット試験($\alpha-\gamma$)が不可欠である。

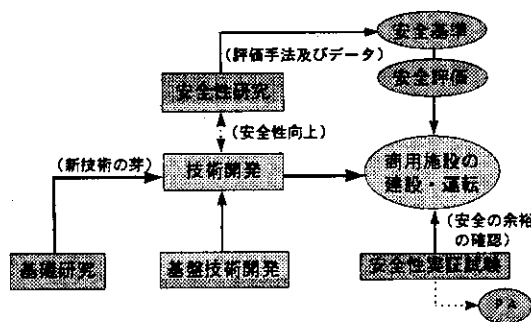


Figure 1 TRU分離に関する研究開発ステップ (参考-3参照)

プロセス研究例 演者は、1965年頃から1985年頃まで、主として湿式再処理プロセス(Purex法)及び乾式再処理プロセス(フッ化物揮発法、高温ガス炉燃料の再処理前処理)の設計とそれらの確認試験、並びに再処理安全性研究に従事して来た。これらの成果は、わが国における再処理及びウラン濃縮の技術基盤の確立と安全性の確保に寄与したが、ここでは、湿式再処理プロセスに関する主要な成果の一例をTable 2にまとめた。

これらの成果は、原研で行った「湿式再処理試験¹²⁾」のプロセス条件の策定に直接寄与したものであるが、これらのプロセス確認試験⁷⁾⁸⁾⁹⁾を基盤として、プロセスの改善⁴⁾⁵⁾⁶⁾、計算コードの開発⁹⁾、Pu 廃液処理¹⁰⁾等に役立っている。

Table 2 湿式再処理プロセスに関する研究の一例

	研究内容	成果の寄与
プロセス研究	・HNO ₃ によるPu逆抽出 ⁴⁾ ・DFの向上 (第1サイクル ⁵⁾ 、Pu精製工程 ⁶⁾ ・溶媒の損傷 ⁷⁾	プロセス単純化 (ソルトフリー) 分離効率の向上 使用限界の明確化
プロセス設計	・U/Pu分離工程 ⁸⁾ ・Pu精製工程 ⁹⁾ ・Amの回収 ¹⁰⁾	湿式再処理試験の条件設定 // TRU廃液処理の条件設定
計算コード開発	・REPROSY-P ⁹⁾ ・フローシート評価 ¹¹⁾	計算コード開発の基盤確立 実験室、パイロット試験 計算の対比

プロセス研究開発の進め方 Table 3にプロセス研究開発の進め方を示す。プロセス研究開発には、 α 、 $\alpha-\gamma$ などの特殊な設備が必要である。

原研では、高濃度のTRUを取扱う鉄セル、水しゃへい $\alpha-\gamma$ セルを除いて、これらの設備がNUCEF、WASTEF、Pu特研、研究IV棟に整備されており、その有効利用が期待される。研究区分については、再処理群分離の基礎研究が進んでいるが、TRU廃棄物処理の基礎研究、ユニットプロセス及びトータルシステムの評価について、今後充実させ、実用化に向けたプロセスの構築が必要であろう。人員、体制については、「NUCEF計画」、「オメガ計画」の具体化に伴って充実、整備がなされつつあるが、基本的にTable 3に示す区分に基づいて、専門別に整備するとともに、若い人材を育成していく必要がある。

Table 3 TRU分離に関するプロセス研究開発の進め方(参考-4参照)

区分	科学基盤	基礎研究	プロセス研究	評価解析	技術開発
システム評価	—	—	—	○	
再処理-群分離	○	○	○	○	
廃棄物処理	○	○	○	○	
プロセス実証					○
★ 研究手段					
RU-U等		→			
RU- α		→			
$\alpha-\gamma$				→	

○ : 充実が必要な部分

さらに、所内外協力を充実していくとともに、国際協力についても、情報交換から脱し、順次具体的課題研究に進む必要がある。

TRU分離プロセス研究の進め方の討論に資するため、研究の視点、ステップ、進め方の留意点を紹介したが、紙面の関係で解説を省略するが、最も重要な具体的研究課題については、別添参考-1~2及び引用文献¹⁾²⁾³⁾を参照されたい。

現在の情勢では、核燃料のリサイクルは長期にわたって着実に進展するものと考えられる。従って、NUCEF等、現存施設を中核として、各人が英知を傾けながら協力し、次世紀に向けた着実な研究開発を期待するものである。

引用文献

- 1) 原子力委員会、「原子力の研究、開発及び利用に関する長期計画'(1994)
- 2) 辻野 他、原子力工業 40 (5) 9 (1994)
- 3) 辻野 他、原子力システムニュース 6 (3) 15 (1995)
- 4) TSUJINO, T., *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. 13 (6) 321(1976)
- 5) TSUJINO, T., *et al.*, Ind. Eng. Chem.(Process. Des. Rev), 15 (3) 396(1976)
- 6) TSUJINO, T., *et al.*, Radiochim. Acta, 9 (1) 16(1968)
- 7) TSUJINO, T., *et al.*, J. Nucl. Sci. Technol. 3 320(1966)
- 8) 辻野 : JAERI-M-2428(1966)
- 9) 辻野 他 : JAERI-M-6284(1975)
- 10) 辻野 : JAERI-M-6106(1975)
- 11) AOCHI, T., TSUJINO, T., *et al.*, Proceedings of ISEC '71(1971)
- 12) 青地、原子力工業 15 (11)45(1969)~16(8)55(1970)

再処理プロセス高度化に関する研究課題

1. システムの評価
 - 再処理一核種分離の統合
 - 放射能の放出低減化(ALARA原則)
 - プロセス単純化の限界
2. プロセスの検討
 - 高燃焼率/MOX燃料の処理
 - プロセスの最適化
 - 新溶媒等の開発
 - 新方式の研究

Table 1 (参考-1)

TRU廃棄物処理・処分にに関する研究開発課題

1. システムの評価
 - 発生源におけるTRU回収分離
 - 分別および減容
 - 処分方策

⇒

 - 「アクチニドリサイクル計画」
 - 「オメガ計画」
2. 具体的処理・処分法の検討
 - 処理
 - 発生量の低減化・高減容化研究
 - 安定化研究
 - 測定・品質保証技術の開発
 - 処分
 - 廃棄物の特性把握研究
 - 処分評価手法の開発とデータの収集
 - 処分シナリオの検討・評価
3. 処理・処分システムの構築

Table 2 (参考-2)

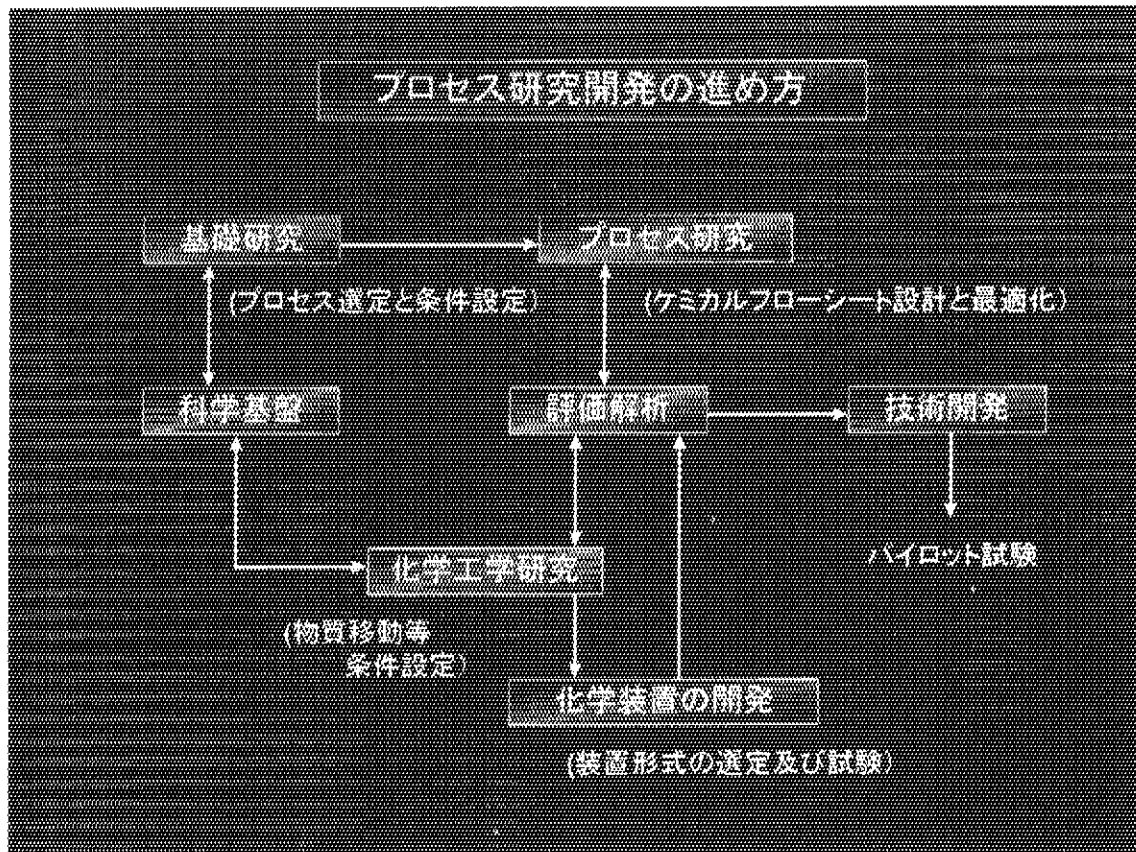


Figure 1 (参考-3)

プロセス研究開発施設

	基礎研究	プロセス研究	装置開発	技術開発
RI-U	○	⊙	○	⊙
RI-α	○	○	⊙	⊙
α-γ	⊙	⊙	—	⊙ (パイロット試験)
重要度	⊙ > ○ > ⊙			

Table 3 (参考-4)

3. 基調講演
NUCEF における研究の展望

燃料サイクル安全性と高度化再処理プロセス研究

日本原子力研究所

燃料サイクル安全工学部プロセス安全工学研究室

藤根幸雄

原子力エネルギーの中心となっているウランは一体どこで造られたのであろうか。最新の宇宙論によれば、ウランは宇宙進化の過程で超新星の爆発の際に造り出されたとされる。宇宙は、ビッグバン以来、素粒子から水素、ヘリウムなどの軽元素を造り出し、また、恒星内の核融合反応によって鉄までの元素を生成し、それよりも重い元素は、超新星の爆発の際に発生する非常に強い中性子フラックスによって生成されたとされる。宇宙が進化する過程において、超新星の爆発を伴った星の誕生と消滅のサイクルがあるが、超新星の爆発の際には、超ウラン元素 (TRU) も含めて非常に多くの放射性核種が造られたとされている。今、宇宙に多くの超新星爆発が確認され、地球上にウランなどの重い元素が存在していることは、地球の誕生に超新星の爆発が深く関係していることを示している。

地球ができて約46億年の時が流れ、多くの放射性核種が自然崩壊した。しかし、まだ、天然ウラン鉱石の中に、半減期が長いPu-244 (半減期0.76億年) が極微量ではあるが残留しているとの報告がある。私ども人類は、宇宙の進化の証である自然放射能の中で発生し進化してきた生き物である。いま、このウランをエネルギー資源として利用する技術を確立してきた訳であるが、将来の人口増加に備えるためには現在より更に多くのエネルギーが必要である。原子力エネルギーを効率よく利用しつつ安全性を確保していく上で重要な課題の1つは、放射性廃棄物を閉じ込めてその人間生活への悪影響を最小限に抑えることである。

このことは、原子力平和利用における燃料サイクル技術開発の当初から重要であると認識されてきた。そして、大型再処理施設の平常運転に伴って環境へ放出されると評価される放射能の量は、それが周辺住民の実効線量当量に及ぼす影響が自然放射能の影響に比べて桁違いに少ない結果となっている。評価値のうち最も大きい影響を及ぼすC-14について見てみると、自然界に存在するC-14の放射能に比較すれば再処理から放出されるC-14の影響は非常に小さいものである。しかし、使用済燃料の中には、10の6乗年、10の7乗年などと言う天文学的な半減期を持つ長寿命FP核種も含まれている。また、かつて超新星の爆発によって造られ地球上に存在していたであろうと想定されるが、現在では崩壊してしまい、今、新たに使用済燃料の中に造られる超ウラン元素が含まれている。これらの影響については、実効線量当量のみでは測れない潜在リスクがあるように考えられている。そこで、これらを含む放射性廃棄物の発生を抑制し、分離し、管理する研究が必

要である。その研究は、人類の経済活動とバランスさせつつ全地球的に進める必要がある。

再処理で発生する高レベル廃棄物の地層処分において、地層中の閉じ込め機能が破壊されたと想定して人間に及ぼす放射能の影響を評価する研究が行われている。また、長寿命核種を消滅するシステムについては、高レベル廃液の長期毒性低減のためのオメガ計画やFBR燃料サイクルに閉じ込めるアクチニドリサイクル計画などが検討されている。そこでは、表1(9)に示すようにいろいろの方法が提案されているが、再処理や群分離など分離処理の分野でいま求められている課題は、2次的な廃棄物発生を最小に抑えてシステム全体で効果を発揮するような現実的に可能な方法を確認して行くことである。私どもは、軽水炉利用の長期化が予想されている近未来の燃料サイクルを研究する視点から、将来のFBRも含めた混成システムを想定した再処理プロセス研究を行っている。そこでは、安全性を主眼として、経済性を追求する技術を研究する。回収製品は軽水炉燃料仕様としており、分離性能の高度化を行う。使用済燃料は長期冷却であり、塩を使わない系を用いて連続処理し、プロセス操作で発生する廃棄物を最小限に抑える。長寿命核種、特に、 $Np-237$ 、 $Tc-99$ など再処理でプロセス内に拡散しやすく、閉じ込めが難しいものを対象として分離性能の高度化を図る。また、 Am など、今後、 Pu 利用を拡大するに連れて取り扱いが重要となり、かつ、被曝への影響が大きいと評価されている核種について分離技術の研究を推進する。このように、再処理に群分離的な考え方を適用しつつ、分離性能を向上させることによってプロセスの単純化を図ることができるプロセス概念(図1、PARCプロセス)の研究が重要であると考えている。

このような枠組みの中で、プロセスの安全性、高度化の研究を進めることによって、現実的に考えて、どの程度の分離が可能であるのかを見極め、経済性が高い将来の燃料サイクルプロセスシステム構築の基礎固めを行う。原研NUCEFでは、その今日的課題として、下記のテーマを挙げている。

- ・放射性核種の閉じ込め安全性の研究
- ・再処理における分離性能向上とプロセス単純化(PARCプロセス)
- ・高レベル廃液の群分離、核種有効利用
- ・新規分離技術の研究(新抽出剤など)

これらの基礎研究により、放射性核種の閉じ込め、将来型燃料サイクルの構築、原子力エネルギーの安全で有効な利用に役立つ技術情報を提供していく。

参考文献

- (1) H. Kuesters, B. Kienzler, Z. Kolarik, M. Segev, H. W. Wiese, M. Salvatores, I. Slesarev, A. Zaetta, GLOBAL'95, p.1076(1995).

表1 TRU核種及び長寿命FP核種の燃焼・処理オプション

オプション	性 能	
軽水炉	<ul style="list-style-type: none"> ・軽水炉のみによる消滅効果は限定されたもの。 ・核兵器解体Puが利用できる場合、軽水炉のみでも多量の消滅が可能。 ・通常型PWRでも、低出力化で燃焼可能。 ・燃焼済みPuは地層処分するか、あるいは、将来のPu利用のために再処理して高速炉あるいは加速器システムで燃焼可能。 	
	混成システム (例) 70%PWR(UOX) +10%PWR(MOX) +20%FR(MOX+Np+Am)	<ul style="list-style-type: none"> ・左記の混成システム例で燃料サイクル内のPuとMAの総貯蔵量を一定にすることが可能。 ・高速炉でMAを均質燃料として装荷し、燃焼可能。 ・均質燃料及び非均質燃料として装荷・燃焼が可能。
高速炉	<ul style="list-style-type: none"> ・高速炉でMAを均質燃料として装荷し燃焼することが可能であるが、MA含有量が高いと、安全上、炉心の中性子リークを大きくし、また、高減速条件とすることが必要。 ・長寿命FP核種については、断面積が小さいため、部分的な消滅しか期待できない。 	
加速器	<ul style="list-style-type: none"> ・中規模 (プロトンカレントで20mA程度) の加速器システムは、実現可能であるが、大規模システムは開発が必要。 ・長寿命FP核種 (例、Tc-99) の消滅効果は、高速炉よりも大。 	
地層処分	<ul style="list-style-type: none"> ・どの消滅システムにおいても放射性核種を完全に消滅することはできないから、深地層への廃棄物処分及び長期貯蔵は必要。 ・地層処分時の閉じ込め機能向上のための付加措置は、現実的な付加コストを投じることで可能。 ・処分サイトに高レベル廃棄物を長期間安全に閉じ込められること、また、国民がこれを受け入れることが必要。 	

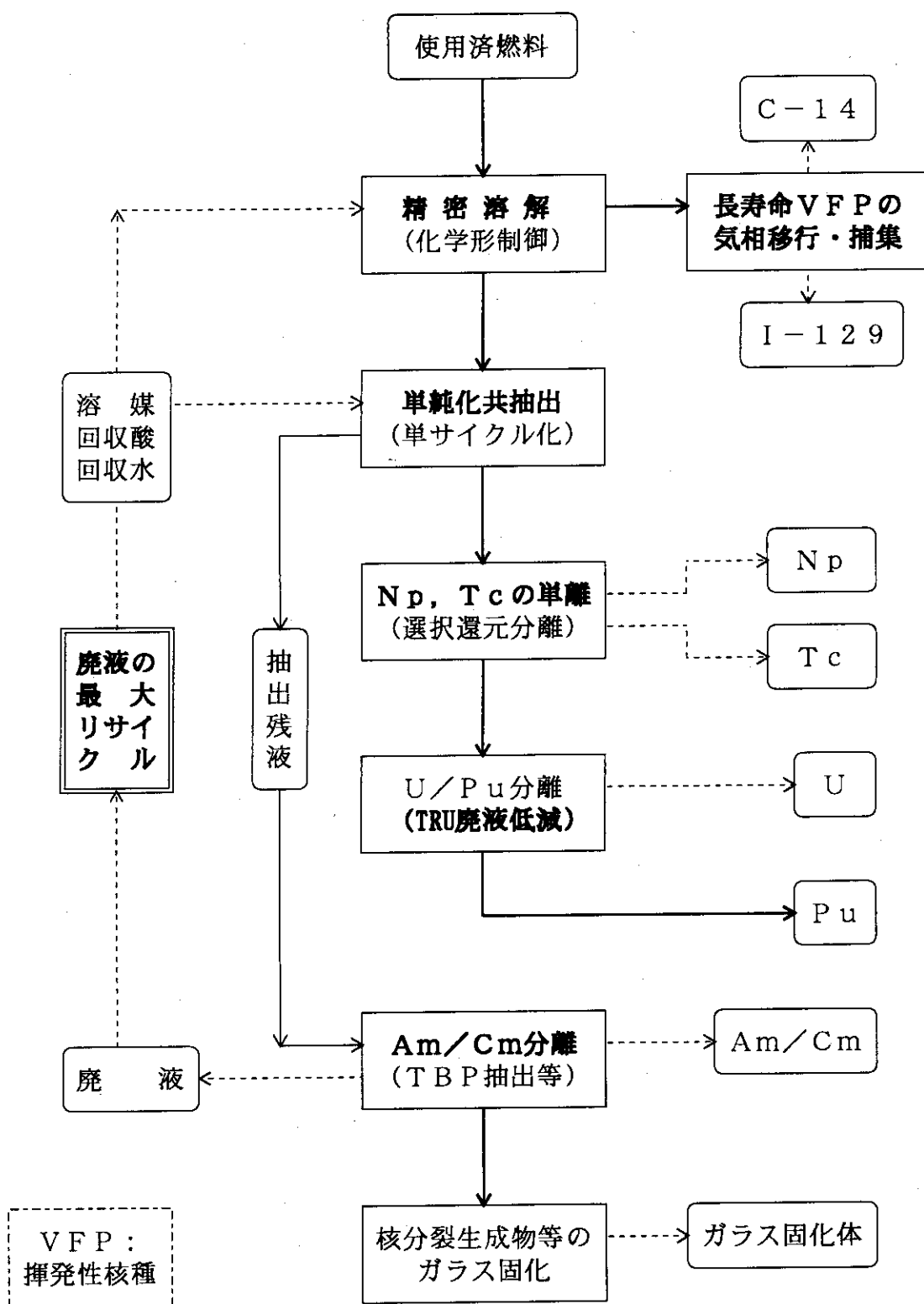


図1 高度化再処理プロセス (PARCプロセス) 概念の構成
(PARC; Partitioning Conundrum Key)

T R U 廃棄物 管理

日本原子力研究所 環境安全研究部

村岡 進

はじめに

海外委託再処理に伴う放射性廃棄物の返還、民間再処理工場の建設計画の進展等に伴い、我が国においてもTRU核種を含む放射性廃棄物の発生が本格化する時期が近づいている。平成3年7月、原子力委員会は「TRU核種を含む放射性廃棄物の処理処分について」を公表し、含まれるアルファ核種、ベータ・ガンマ核種放射能の濃度が比較的低いものに関しては、原子炉施設から発生する低レベル放射性廃棄物と同様な浅地中処分が可能としている。一方、MOX雑固体廃棄物やハル・エンドピース等のように浅地中処分の対象とならない比較的放射能濃度の高いTRU廃棄物については1990年代後半までにその見通しが得られるよう検討を進めていくこととしている。前者の廃棄物に対しては、具体的な濃度上限値を設定する必要があり、科学技術庁原子力安全局で調査が開始されている。後者の廃棄物に対しては科学技術庁原子力局において、TRU廃棄物の処分の具体的方法の検討に資するため各施設からの放射性廃棄物の発生量予測、廃棄物の特性等の調査及び廃棄物の特性を踏まえた処分概念の検討が行われている。

研究の進め方

国の施策¹⁾²⁾に沿って、原研では、当面は濃度上限値設定に資するための研究に重点を置き、燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)、環境シミュレーション施設等を活用した実験的研究による地層中TRU核種の移行挙動等に関するデータベースの整備、TRU廃棄物固化体の測定技術開発及び安全評価モデルの開発を進め、原子力委員会でのTRU廃棄物の処分方策の検討に資する。また、ジルコニウム基セラミック固化体等の高度化処理技術についての基礎的な研究を進める。中長期的には、固化体からの長期浸出モデルの開発及び地層中TRU核種移行挙動の研究を進め、TRU廃棄物の地層処分の安全評価手法を確立する。

具体的な課題

原研の役割を踏まえ、原研における高レベル廃棄物、TRU廃棄物等の処理処分に関する研究は以下のように整理される。その中で、処分の安全評価に関する研究開発項目の相互の関係をFigure 1に³⁾、NUCEFにおいて実施中の研究テーマをFigure 2に示す。

(1) 安全評価手法の開発

国が将来処分の実施段階で行う地層処分の安全性の評価に資するための安全評価手法を確立するとともに、それに至るまでの段階において必要となる地層処分の実現可能性を示すための安全性評価研究を行う。当研究の実施に当たっては、(2)以下で行

う各要素的研究により蓄積された研究成果を広く活用する。

(2) 生態圏核種移行研究

処分の安全性評価に必要となる土壌、表面水系における地表面移行挙動及び地下水から地表土壌への移行評価のための実験的研究を行い、生態圏における移行特性の解明を進め、データベース、移行パラメータの整備や移行評価モデルの開発を行う。

(3) 天然バリア核種移行評価研究

各種土壌、岩石等についての核種移行に係るデータを実験的に収集しデータベースを整備するとともに、わが国の固有の条件や、深地下固有の条件の把握及びサイト確定後の入力データ取得技術の基礎的開発を進める。また、地質中におけるTRU核種の挙動を解明するため、基礎的研究として、地下水中での溶解、沈殿、鉱物・岩石への吸着など地球化学的研究、岩石内での拡散現象に関する研究を行う。また、ナチュラルアナログ研究では、ウラン、TRU核種等の移行挙動をウラン鉱床等を利用した野外実験および室内実験により解明する。さらに、これらの結果を反映した地層中TRU核種移行予測モデルの開発を行う。

(4) 人工バリア性能評価研究

放射性廃棄物固化体及び人工バリア中における核種の長期閉じ込め性を明らかにするための試験研究を行い、人工バリアシステムの長期評価用個別モデルを開発するとともに安全評価に必要なデータ・情報を取得する。固化体に関しては処分環境下での長期安定性の評価研究を行い、TRU核種の浸出性及び固化体の長期耐久性予測モデルを開発する。また、廃棄物用容器材、緩衝材の核種閉じ込め性評価モデルの開発を行う。更に、TRU廃棄物処分施設構造材の安全性評価研究として、コンクリート等構造材中の核種移行性能評価試験を行う。

(5) TRU廃棄物固化体の品質検査法及び測定技術に関する研究開発

再処理工程で発生するTRU核種を含む各種形態の廃棄物に適用できる非破壊測定技術を開発する。また、再処理工程廃棄物パッケージの内部健全性を確認する非破壊検査技術を開発する。

(6) 高度化処理技術の基礎的研究開発

再処理特研の残存廃液、NUCEFのTRU廃液を用いて、Pu等を含む廃液の減容処理プロセスの開発研究、マイクロ波加熱による熔融固化処理試験等を行い、核燃料再処理施設から発生するTRU廃棄物発生量低減化に資する。

また、TRU廃棄物用新固化体の開発として、TRU核種の長期的な閉じ込め安定性の期待できるジルコニウム基固化体等のセラミック固化体の開発を進める。

(7) 処分シナリオ調査

科学技術庁からの要請に基づき、今後原子力委員会等で決定されるTRU廃棄物の処分シナリオの検討のための基礎資料を整備する。

おわりに

TRU廃棄物は高レベル廃棄物に比べ発生量が多くその性状も多種多様であることから、合理的な管理を行う必要がある。当面は発生元におけるTRU核種分離の向上、除染・減容等による発生量の低減化、廃棄物の分別及び測定・品質検査技術の開発が必要となる。処分の観点からは処分シナリオの構築とこれに基づく安全評価研究が重要である。また、将来技術として、新固化技術の開発やTRU核種の高度分離・消滅を目指したシステム評価とそれをバックアップする基礎的な研究が必要となる。

これらの目標を達成する為に、既往の高レベル廃棄物等に関わる研究成果の活用をはかりつつ、NUCEFを拠点とした動燃等との国内協力はもとより、広く仏国CEA等との国際的な協力を進めていく計画である。

参考文献

- 1)原子力委員会、“原子力の研究、開発及び利用に関する長期計画”(1994)
- 2)原子力安全委員会“放射性廃棄物安全研究年次計画(平成8年度～平成12年度)”
(1995)
- 3)辻野他、原子力システムニュース(原子力システム研究懇談会) 6(3)15(1995)

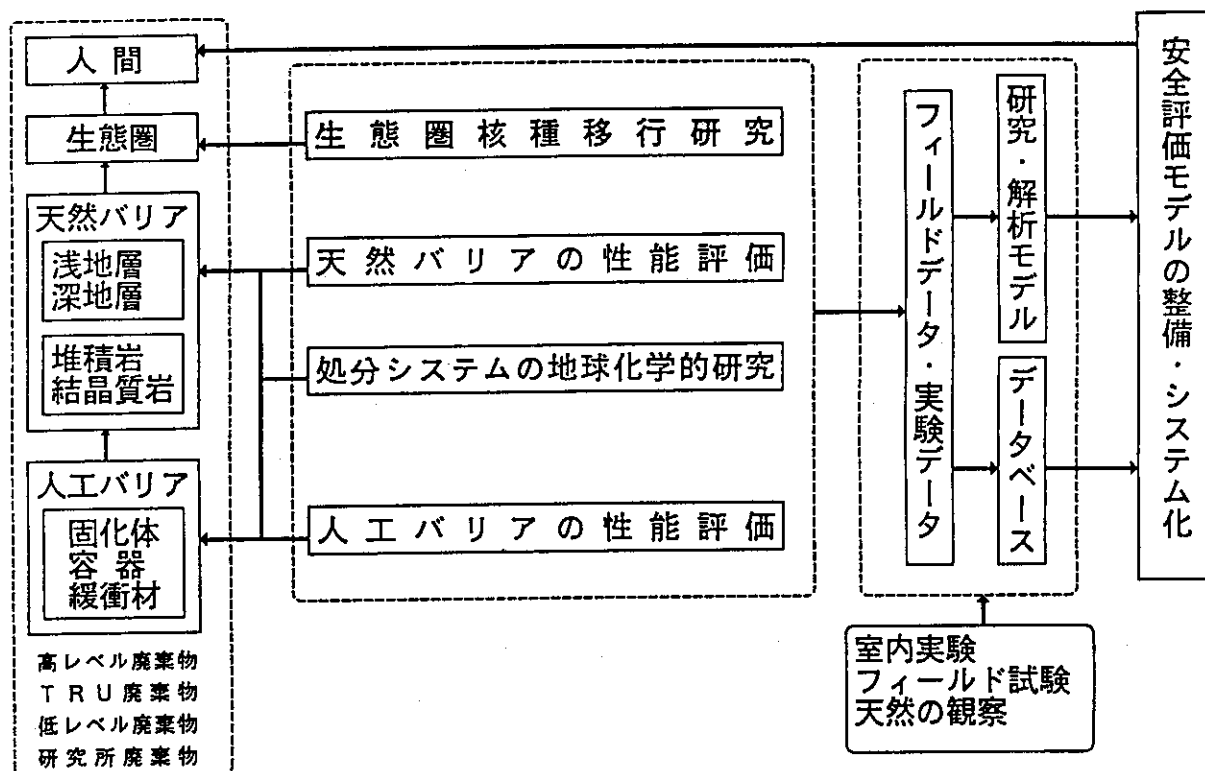


Fig. 1 放射性廃棄物処分の安全評価に関する研究

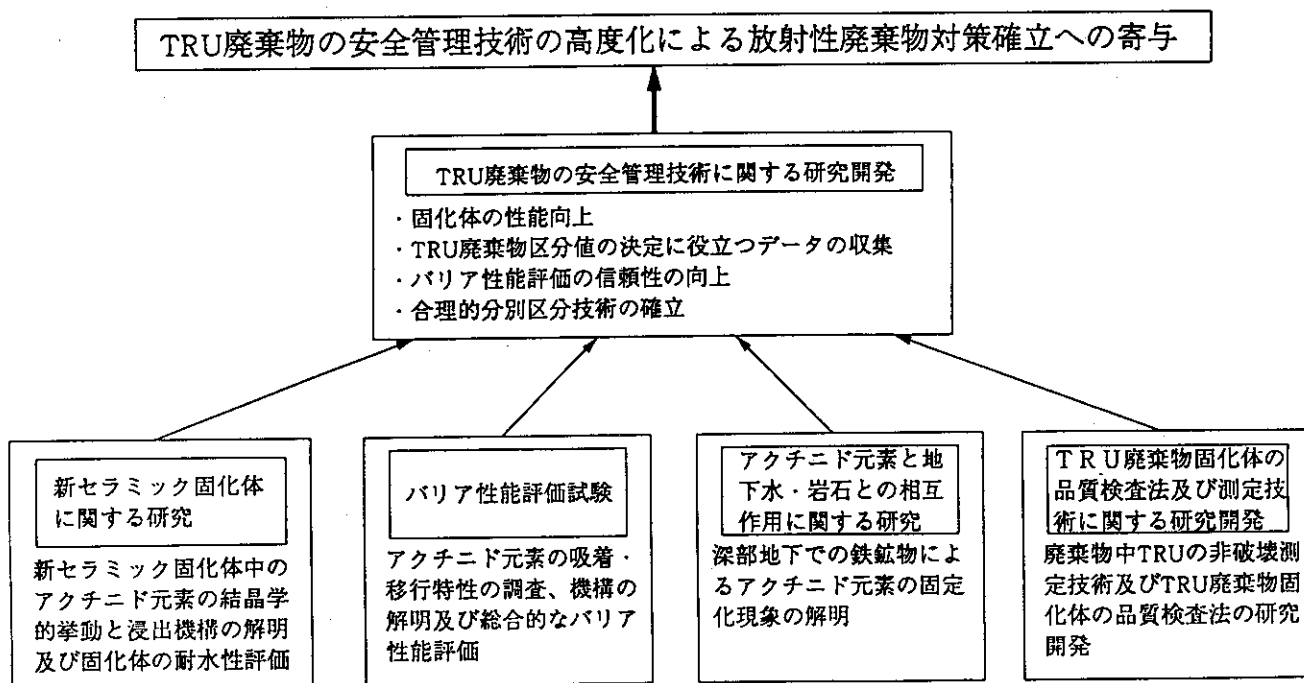


Fig. 2 NUCEFにおけるTRU廃棄物管理に関する研究

NUCEFにおける研究の展望—臨界安全性—

日本原子力研究所

板垣 正文

原子力発電所からの使用済燃料を再処理する工程では、低濃縮ウランやウラン/プルトニウム混合物を含む硝酸水溶液を含む。これらの燃料溶液系の臨界安全性に関する知見の収集を目的として、NUCEFにおける二つの臨界実験装置STACY、TRACYを用いた実験研究が進められている。STACYでは、溶液系の基礎的な臨界データを広範に取得するとともに、再処理施設の機器を想定した体系について臨界安全上の裕度が十分大きいことを実証する。一方のTRACYでは、再処理施設での臨界事故を模擬した実験を行い、この時の燃料溶液及び放射性物質の挙動を評価するとともに、万が一臨界事故が起きても放射性物質が施設内に安全に閉じ込められることを実証する。STACYは昨年2月23日の初臨界以来、56回の運転を既に行った。TRACYは昨年12月20日に初臨界を達成し、これまでに18回の運転を行っている。

STACY実験

STACY（定常臨界実験装置）は、燃料として低濃縮のウラン硝酸水溶液及びウラン/プルトニウム混合硝酸水溶液を使用した臨界実験装置である。STACYのフローシートをFigure 1に示す。燃料溶液を給液ポンプによりダンプ槽から炉心タンクに供給して臨界近接を行う。炉心タンクは水槽内に設置されており、水反射体有り/無しの両方の実験が行える。また、炉心タンクは交換可能であり、種々の形状のタンクを据え付ける予定である。炉心タンクを2基設置した相互干渉炉心や燃料溶液中に燃料棒が配置された非均質炉心の実験も計画している。後者は再処理施設の溶解槽を模擬したものである。同装置を用いて下記の項目に関する実験的研究を行う。

- ウラン/プルトニウム溶液の臨界量、温度係数、動特性パラメータ等の基礎的臨界データの収集。
- 吸収体効果、相互干渉効果等の解明。
- 未臨界度測定技術の開発。
- 再処理施設の工程機器を模擬した実証試験。

STACYでは、初臨界後現在までに、直径60cmの円筒炉心タンクを用いた一連の臨界実験を行った。使用した燃料は、10%濃縮ウラン硝酸水溶液である。現在は、第1回の定期検査を行っている。今後の実験計画をTable 1に示す。

TRACY実験

TRACY（過渡臨界実験装置）では、10%濃縮ウラン硝酸水溶液燃料を使用して、再処理施設での臨界事故を模擬した超臨界実験を行う。TRACYのフローシートをFigure 2に示す。TRACYの炉心タンクは中心に貫通孔を有する直径50cmの円筒タンクである。中心の貫通孔には、反応度を制御するための調整トランジェント棒が据え付けられている。臨界事故を模擬するために、燃料溶液の炉心タンクへの給液及び調整トランジェント棒の

引抜きにより炉心に反応度が添加される。同装置を用いて、下記の項目に関する実験的研究を行う。

- 臨界事故時の核熱流体挙動（特に、フィードバック機構）の解明。
- 放射性物質の放出、移行、沈着に関する評価。
- 過渡変化時の放射線強度、線量当量等の測定。

TRACYは、初臨界後現在までに、定出力運転時の制御能力に関する性能検査を行ってきた。8年度前半に、過渡出力運転を含む試験・検査を行い、後半より本格的な実験研究を開始する予定である。今後の実験計画を Table 1 に示す。

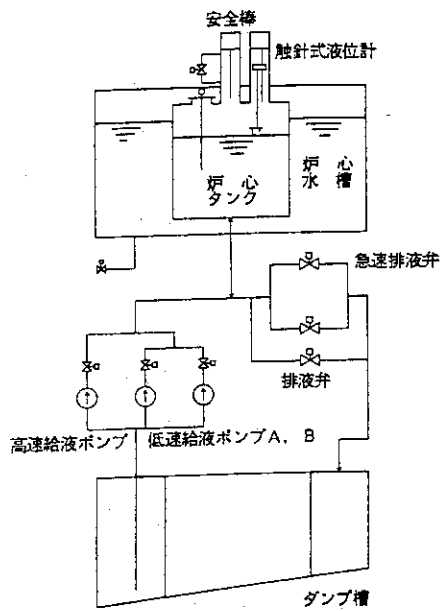


Figure 1 STACYのフローシート

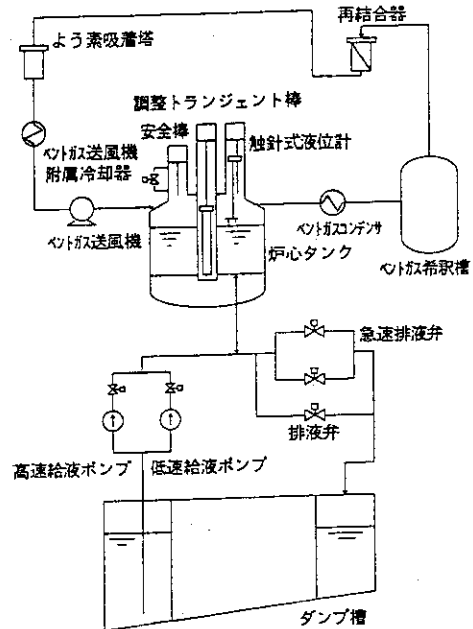


Figure 2 TRACYのフローシート

Table 1 臨界安全性に関する実験計画 (STACY、TRACY)

6年度	平成7年度				平成8年度				平成9年度		
	1~3	4~6	7~9	10~12	1~3	4~6	7~9	10~12	1~3	4~8	7~9
STACY実験 (濃縮度10%U)											
U濃度 220~320gU/l 直径600mm 円筒炉心タンク				定期検査		直径600mm 円筒炉心タンク		定期検査		直径800mm 円筒	
△ 初臨界						△ 性能検査		△ 性能検査		△ 性能検査	
TRACY実験 (濃縮度10%U)											
直径500mm 円筒炉心 U濃度~400gU/l				性能検査 定常出力~50W		性能検査 定常出力≤10kW		定期検査			
		△ 初臨界		△ 初臨界		△ 過渡出力≤3\$		△ 実験		△ 実験	

4. 研究発表

- 再処理、群分離、関連基礎化学(1) -

照射燃料の分析

日本原子力研究所 分析センター

伊奈川 潤, 永石 隆二, 郡司 勝文, 中原 嘉則,
河野 信昭, 大貫 守, 鈴木 敏夫, 安達 武雄

1. 緒言

分析センターでは、NUCEFにおいて商業炉・研究炉で照射した燃料中の微量アクチノイド核種およびFP核種の分離・分析法の開発および破壊法による燃焼率測定を行っている。これら分析の目的、手法及び今後の計画について述べる。

2. 目的

燃料の安全性や健全性評価のための燃料の照射後試験に必要なデータとして、燃焼率の測定を行う。

また、微量アクチノイド、核分裂核種の分離・分析法を開発して、高燃焼度燃料、高性能燃料等の燃焼挙動の把握、使用済燃料の貯蔵・輸送や核燃料サイクル施設の安全評価技術開発に必要な臨界及び燃焼計算コードの精度評価・改良、再処理工程の改善、消滅処理研究のために、種々の照射燃料及び照射アクチノイド試料の精密核種分析を行う。

3. 燃焼率測定

照射燃料は燃料集合体から解体、切断したのち硝酸溶液で溶解され、Fig.1A に示す化学的手法により主要元素(U, Pu, Np, Am, Cm 及び 核分裂核種)に分離された後、元素及びその同位体組成が定量された。この測定には Fig.2A に示すように同位体希釈法による表面電離質量分析法、 α 線スペクトロメトリー、 γ 線スペクトロメトリーなどが元素に応じて用いられる。これらの結果から ^{148}Nd 法、 ^{137}Cs 法などの方法により、燃焼率を決定された。

これらの測定により求められた測定データと燃焼率の一例を Table1 に示す。

4. 核種組成データの取得

高燃焼度軽水炉燃料の計算コードの精度評価・改良のためのデータとなる照射燃料の核種組成データのデータ取得を行っている。このため、燃料試験施設に Fig.3 に示すような非破壊ガンマ線スキャニング装置を設置し、燃料ピンの軸方向に対する γ 線測定を行った。そして、その一部を切断・溶解し、化学分析を行うことにより、燃焼度非破壊測定法の開発と燃焼計算コードの精度評価のためのベンチマークデータの取得を行っている。

5. 微量アクチノイド、核分裂核種の分離・分析法の開発

これまで行ってきたイオン交換法による微量アクチノイド、核分裂核種の分離に関して、最重要元素である U, Pu, Nd の効果的な分離法の確立するとともに、PWR 実燃料試料に適用し、実測データを取得した。この改良スキームを Fig.1B に示す。この改良スキームと多重コレクタ型質量分析装置の導入による分析感度の向上により、分析試料の必要量の低減が可能となる。このため、今後は作業者の被爆量及び廃棄物量の低減、分離作業時間の減少および実験装置の腐食の軽減が見込まれる。

6. 今後の検討課題

より多くの核分裂核種の定量のために、Zr, Mo, Pd, Ce, Eu 及び Sm の化学分離条件の検討を行う。

また、照射アクチノイド試料中の核分裂生成元素の分離法を開発し、放射性の試料(Ce, Eu, Sm 等) は表面電離質量分析法で、非放射性の試料(Zr, Mo, Pd 等) は ICP-質量分析法で測定を行う。これらの測定対象元素と分析法の関係を Fig.2B に示す。

試料番号	U 濃度 Atoms/gSoln.	Pu 濃度 Atoms/gSoln.	¹⁴⁸ Nd 濃度 Atoms/gSoln.	燃焼率 a) FIMA%
1	3.3684×10^{17}	2.3104×10^{15}	1.4325×10^{14}	2.458
2	3.5830×10^{17}	2.4618×10^{15}	1.5611×10^{14}	2.517
3	7.2034×10^{17}	5.4428×10^{15}	3.4326×10^{14}	2.744
4	1.5499×10^{17}	1.5938×10^{15}	7.8577×10^{14}	2.906
5	9.9000×10^{17}	7.3852×10^{15}	3.7673×10^{14}	2.204

a)Np, Am 及び Cm 濃度も考慮して ¹⁴⁸Nd 法により求めた。なお ¹⁴⁸Nd 核分裂収率は 1.6746%を採用した。

Table1 照射燃料の燃焼率測定例

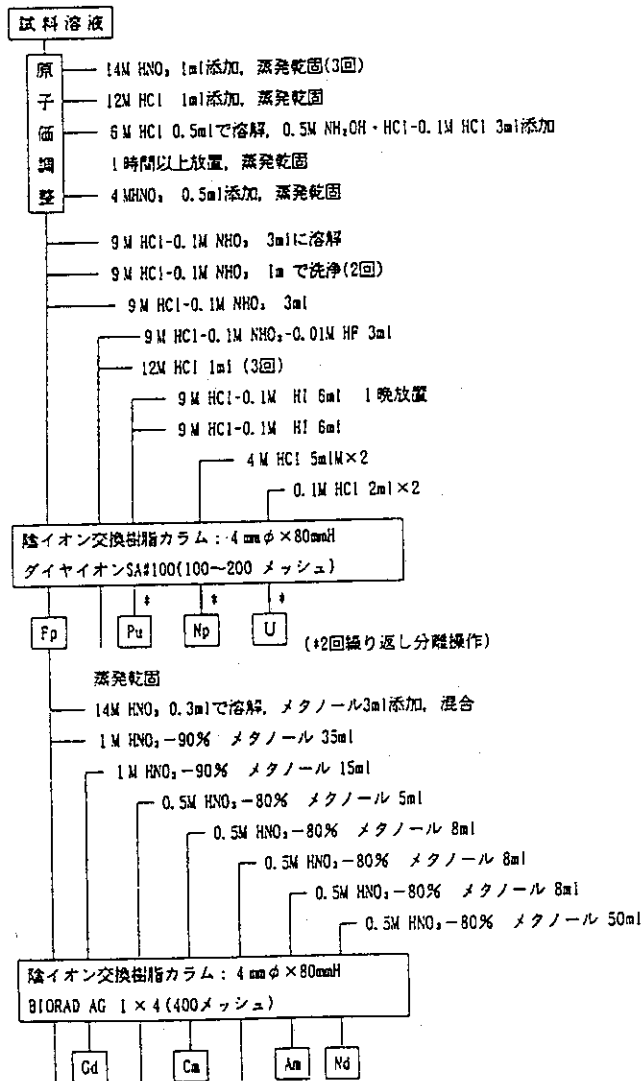


Fig.1A 照射燃料のイオン交換分離スキーム

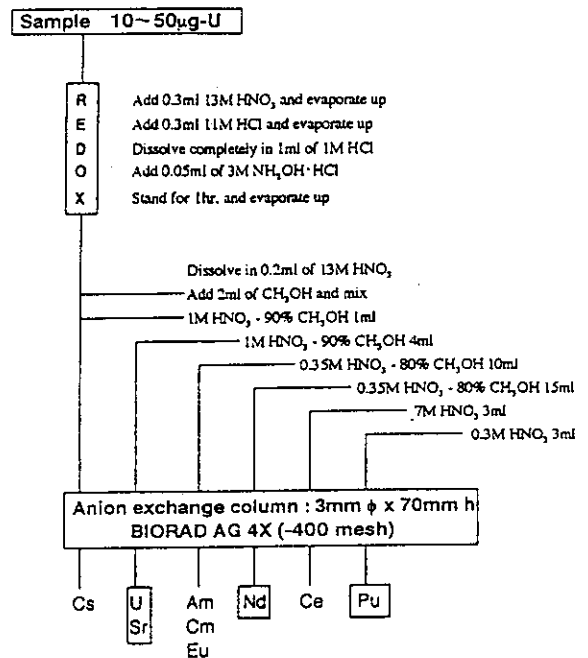


Fig.1B 改良後のイオン交換分離スキーム

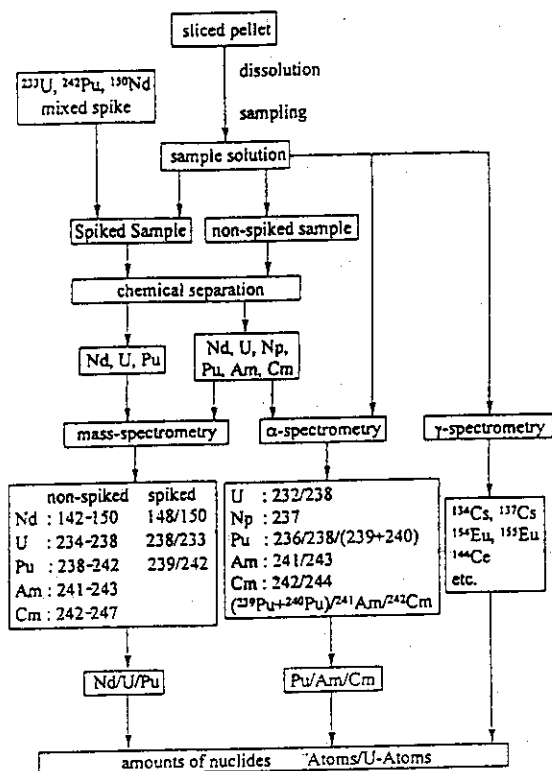


Fig.2A 照射燃料の分析スキーム

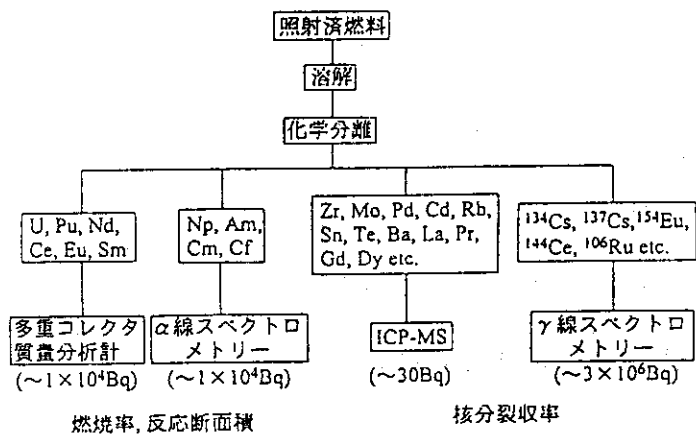


Fig.2B 照射燃料の測定対象元素と分析法の関係

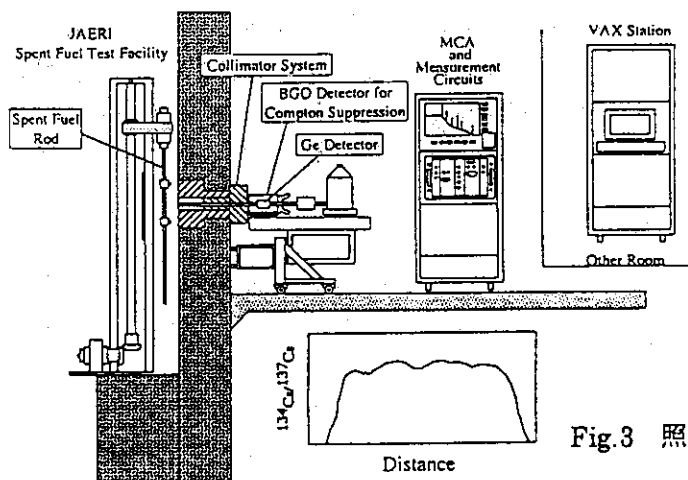


Fig.3 照射燃料非破壊 γ 線スキャンニング装置

抽出クロマトグラフィーによる再処理廃液処理の研究

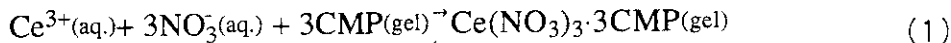
(財)産業創造研究所 竹下健二、高島洋一
 埼玉大学 工学部 松本史朗

【はじめに】 抽出クロマトグラフィー法は抽出剤を含浸した高分子粒子の充填カラムを用いて水溶液中の金属イオンを分離、回収する方法である。本研究では、低レベル含塩廃液や高レベル廃液などの再処理廃液からのTRU元素の分離・回収を目的として、二座配位有機リン抽出剤であるDHDECMP(dihexyl-N, N-diethylcarbomoylmethylphosphonate、以後CMPと記す)をSDB(styrene-divinylbenzene copolymer)に含浸した高分子ゲルを用いて模擬廃液による抽出性能試験を行っている。ここでは、高分子ゲルの特性、高分子ゲルの抽出挙動及びクロマトカラムの破過特性について報告する。

【高分子ゲルの特性】 SDB粒子(粒子径0.1~2.0mm)はカプセル重合法または懸濁重合法で合成した。SDB粒子にCMPを50℃で72時間浸漬した。CMPは高分子構造中に浸透して膨潤ゲルが形成される。得られた高分子ゲルを水洗・乾燥後、浸漬前後のSDB粒子の重量変化からCMP含浸量を求めた。Figure 1にはCMP含浸量とSDB担体の表面積の関係を示す。CMPの含浸に伴ってSDB担体の表面積が低下した。これは、多孔質の担体を用いてもCMPの含浸によってポリマーが膨潤し、細孔が閉塞されたために表面積が低下したものと思われる。最大のCMP含浸量では、担体の表面積は粒子の外表面積のオーダーにまでに低下した。従って金属イオンの抽出速度への細孔の影響はほとんど考慮する必要はないものと考えられる。

【高分子ゲルの抽出挙動】 高分子ゲルへの金属イオンの抽出平衡及び抽出速度は200cm³の攪拌槽を用いて測定した。実験に用いた高分子ゲルのCMP含浸量は2.0g-CMP/g-SDBであった。模擬溶液には240 mg/dm³のCe(III)を含む1 mol/dm³の硝酸アルミニウム水溶液を用いた。固液比を5g-SDB/dm³-aq.で一定として、50℃、600rpmでのCe抽出速度を測定した。

抽出平衡試験の結果、Ce抽出の化学量論式は液液抽出の場合と同様、



で表され、抽出平衡定数が算出された。Figure 2 には水溶液中のCe(III)濃度の時間変化を示す。ゲル粒子の粒子径の増加に伴ってCe(III)の抽出速度が低下した。抽出平衡関係とFigure 1の結果から、式(2)に示すゲル相基準の総括容量係数(K_{sas})を決定した。 K_{sas} は粒子径(d_p)の2乗に反比例した。

$$\frac{dq}{dt} = k_s a_s (q^* - q) \quad (2) \quad K_{sas} = \frac{60D_e}{d_p^2} \quad (3)$$

このことはCe(III)の抽出速度がゲル中のCe(NO₃)₃あるいはCe-CMP錯体の粒子内拡散速度によって支配されていることを意味している。この結果から式(3)を用いて粒子内拡散係数(D_e)を算出した。 D_e は $1.0 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ であった。Ce錯体の形成に伴ってCMPに作用する分子間力の変化をCMP粘度によって評価したところ、 D_e 値とCe錯体を含むCMP粘度(η)の間には

$$\frac{D_e \eta}{T} = K_0(1 - \phi) \quad (4)$$

のようなStokes-Einstein式と類似の関係式が成立した。ここで K_0 は抽出される金属イオンにより異なり、 $10^{-16} \sim 10^{-17} \text{Pa} \cdot \text{m}^2/\text{K}$ 程度の値で与えられる。式(2)~(4)を用いるとゲルのサイズやCMP含浸量などの値から抽出速度が評価できる。更にクロマトカラムの物質収支式を解くことによってカラムの破過挙動を定量的に計算することも可能である。

【クロマトカラムの破過特性】 実際の廃液処理では複数のクロマトカラム法を用いて連続的にTRU回収が行われる。Figure 3 には抽出、溶離を繰り返した場合のCe(III)の破過曲

線の変化を示す。内径1cm、ゲル層高5cmのカラムに対し、 $240\text{mg}/\text{dm}^3$ のCe(III)を含む $3\text{mol}/\text{dm}^3$ 硝酸ナトリウム水溶液を $1\text{cm}^3/\text{min}$ で流した。カラム温度は 25°C 、充填したゲルの粒子径は $350\ \mu\text{m}$ である。溶離には $0.1\text{mol}/\text{dm}^3$ の硝酸溶液を用いた。抽出、溶離操作を繰り返すことによって破過曲線は左へ移行する傾向を示した。Figure 4 には破過曲線から求めたCe抽出容量と操作回数との関係を示す。抽出、溶離を繰り返すと抽出容量が低下した。図中の実線はゲルからのCMP溶出を考慮した場合のCe抽出容量の変化の計算値である。このとき抽出液と溶離液に対してCMPが飽和溶解すると仮定した。計算値と実験結果はよく一致し、抽出容量の低下がゲルからのCMPの溶出に原因しているものと考えられる。これらの結果から連続抽出操作におけるゲルの抽出性能の経時変化(ゲルのライフ)を予測することができる。

【おわりに】 現在、希土類元素抽出に関する限りゲル合成から連続抽出操作に至る一連の抽出クロマト法の特性を評価できる段階にある。今後はU, Np, Amなど実際のアクチノイド元素の抽出挙動を把握していきたいと考えている。

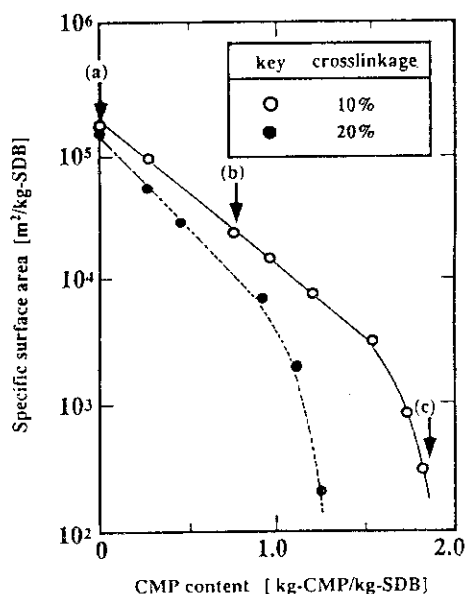


Fig.1 Relation between specific surface area and CMP content

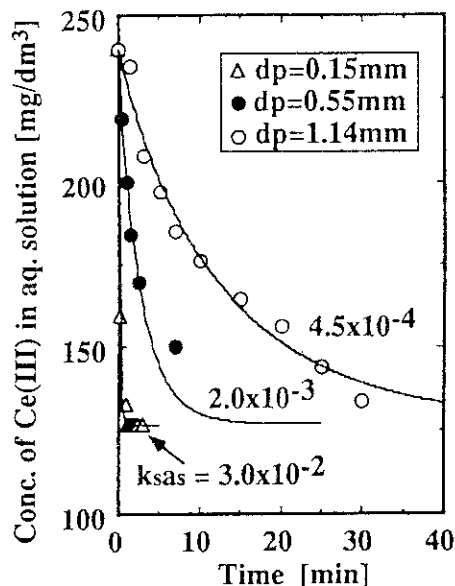


Fig.2 Evaluation of extraction rate

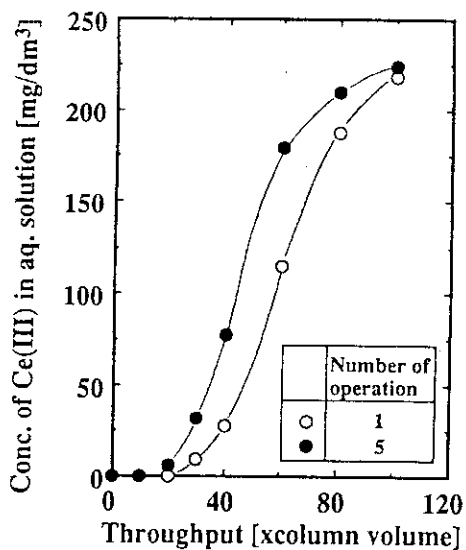


Fig.3 Change of breakthrough curves with number of extraction-elution operation

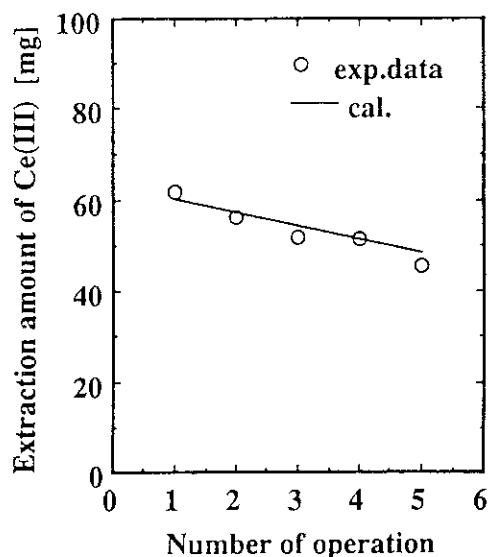


Fig.4 Change of extraction amount of Ce(III) with number of extraction-elution operation

核燃料再処理のための水溶液中の金属イオンの超臨界二酸化炭素流体抽出

日本原子力研究所 先端基礎研究センター アクチノイド溶液化学研究グループ
目黒 義弘、磯 修一、吉田 善行

緒言 Purex法などの使用済核燃料の再処理における溶媒抽出工程では、大量の有機溶媒廃液が発生する。超臨界二酸化炭素流体 (SF-CO₂) を抽出媒体として用いると、有機溶媒廃液の発生量を極力低減することができる。加えて、SF-CO₂ は、(1)分離操作後に、大気圧下で気化するCO₂を抽出物から瞬時に完全分離可能、(2)CO₂の再利用が容易、(3)毒性や引火性なし、(4)化学的、放射線化学的に安定、(5)安価、などの得難い特徴を持つ。本研究は、核燃料サイクルの金属分離工程の単純化や、廃棄物発生量の低減化にとって高い有効性を有する、超臨界二酸化炭素抽出 (SFE) による金属の分離法開発を目的としている。本報告では、関連研究の最新の成果を紹介する。

実験 動的抽出実験 試料水溶液中に、TBPを含むSF-CO₂ (TBP/SF-CO₂) を一定流速で流しながら、金属イオンを抽出 (動的抽出) する装置、手法は既報[1]のとおり。

分配比測定 金属イオンの抽出平衡での分配比(D)を測定する (静的抽出) 装置の抽出部 (Fig. 1) は抽出容器 (日本分光、50 ml)、マグネチックスターラー、温度計、圧力計及びサンプリング容器 (日本分光、5 ml) などで構成した。SF-CO₂調製部、リストラクター部等は動的抽出装置と同様[1]。抽出容器中に 2×10^{-4} M U(VI) を含む硝酸溶液 (25 ml) をとり、これに所定量の TBP を加える。抽出容器を恒温水槽内に置き、40 - 80°C の所定の温度に保つ。シリンジポンプを用いてSF-CO₂を所定の圧力 (10 - 40 MPa) になるまで注入後、一定時間攪拌する。抽出操作後、抽出容器の下部にとりつけたバルブを開き、水溶液の一部をすばやくサンプリング容器 (5 ml) に移す。サンプリングした水溶液中のU(VI)濃度を求め、Dを計算した。

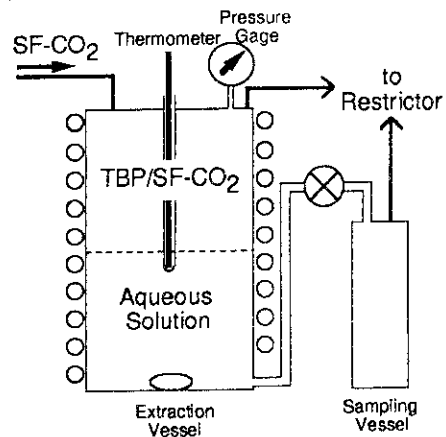


Fig. 1 Apparatus for study of equilibrium of supercritical fluid extraction (SFE).

結果・考察 ウラン(VI)の抽出反応 種々の組成の硝酸水溶液 (5 ml) から 2×10^{-4} M の U(VI) (240 μ g) の動的抽出を行った結果を Fig. 2 に示す。ここでは 0.11M (3 vol%) TBP/SF-CO₂ 33 ml を 1.1 ml/min で流しながら (約30分)、60°C、15 MPa で抽出操作を行った。硝酸濃度が 0.1 ~ 6 M の範囲で硝酸濃度の増加と共に抽出率が高くなる。硝酸リチウムの添加でさらに抽出率は向上したが、これはドデカンなどを媒体とする一般的な溶媒抽出で観察される塩析効果と同様である。3 M HNO₃ + 3 M LiNO₃ 及び 6 M HNO₃ + 3 M LiNO₃ 水溶液から U(VI) が定量的に抽出された。倍量の 0.11M TBP/SF-CO₂ (66 ml) を用いて動的抽出を行うと、3 M HNO₃ 水溶液からも U(VI) は 95% 以上抽出された。上記の SFE 実験と同様にして 0.11M TBP/ドデカン (60°C, ca 0.1 MPa) を用いて U(VI) の動的抽出を行った結果も Fig. 2 に示した。この条件下では U(VI) は 50~70% 程度しか抽出されない。これらの結果のみから単純に SF-CO₂ とドデカンの抽出媒体としての特性を比較することは困難であるが、SF-CO₂ を用いた場合に

動的抽出の効率が向上した。

3 M HNO₃ と 0.12 - 0.30 M TBP/SF-CO₂ 間の U(VI) の D (60°C、15 MPa) を求めた。D は攪拌時間 15 分以上でほぼ一定となった。0.12 M 及び 0.30 M TBP/SF-CO₂ を用いたときの U(VI) の D はそれぞれ 0.4 及び 2.5 であった。log D と log [TBP] の関係から U(VI) の抽出反応は TBP が 2 分子関与する反応であり、抽出化学種は UO₂(NO₃)₂(TBP)₂ であることを確かめた。

圧力効果 圧力を 15 - 35 MPa の間で変化させ、60°C で U(VI) の動的抽出を行った結果を Fig. 3(a) に示す。ここでは 2 × 10⁻⁴ M の U(VI) を含む 3 M HNO₃ + 3 M LiNO₃ 5 ml と 0.11 M TBP/SF-CO₂ 33 ml を用いた。流速は圧力に依存する (1.1 - 1.9 ml/min)。U(VI) の抽出率は圧力の増加に伴って減少した。

圧力を 10 - 40 MPa の間で変化させ U(VI) の D を求めた結果を図 3 (b) に示す [3 M HNO₃、0.3 M TBP/SF-CO₂、60°C]。圧力の増加と共に D も減少した。通常、超臨界流体への有機物質あるいは金属-有機物錯体の溶解度は、圧力の上昇 (すなわち、流体密度の増加) と共に増大するが、Fig. 3 の結果はこれを反映していない。

硝酸の挙動 2 × 10⁻⁴ M U(VI) + 3 M HNO₃ + 3 M LiNO₃ (5 ml)、0.11 M TBP/SF-CO₂ (流速 1.1 ml/min)、60°C、15 MPa の条件で 5 - 300 分間動的抽出を行った。30 分間の動的抽出で 98% 以上の U(VI) が抽出されたが、このとき、試料水溶液の硝酸濃度は 2.3 ~ 2.4 M に低下した。動的抽出を継続すると硝酸はさらに抽出される。硝酸濃度が 3 から 0.8 M まで減少する抽出過程では HNO₃ : TBP = 1:1 の化学量論が成り立つ。300 分間動的抽出すると、試料溶液の pH は 1.8 程度まで減少した。

核分裂生成元素の挙動 Fig. 2 の実験と同一条件で主な核分裂生成元素及び腐蝕元素の動的抽出を行った。U(VI) が定量的に抽出される条件下で希土類元素 (III)、Cs(I)、Sr(II)、Ba(II)、Zr(IV)、Mo(VI)、Pd(II)、Fe(III)、Ni(II)、Cr(III) はほとんど抽出されなかった。

[1] S. Iso, et al., Chem. Lett., 1995, 365, 1995.

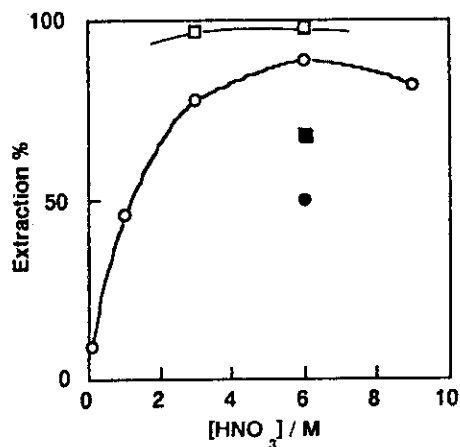


Fig. 2 Dynamic Extraction of U(VI) from nitric acid solution to supercritical CO₂ or dodecane with 3 vol% TBP.

Sample solution : 5 ml, [U(VI)] = 2 × 10⁻⁴ M
TBP/SF-CO₂ : 33 ml, flow rate : 1.1 ml/min

T = 60 °C, P = 15 MPa

TBP/dodecane : 33 ml, flow rate : 1.1 ml/min

T = 60 °C, P = ca. 0.1 MPa

○ ● : without LiNO₃, □ ■ : with 3 M LiNO₃
○ □ : SF-CO₂, ● ■ : dodecane

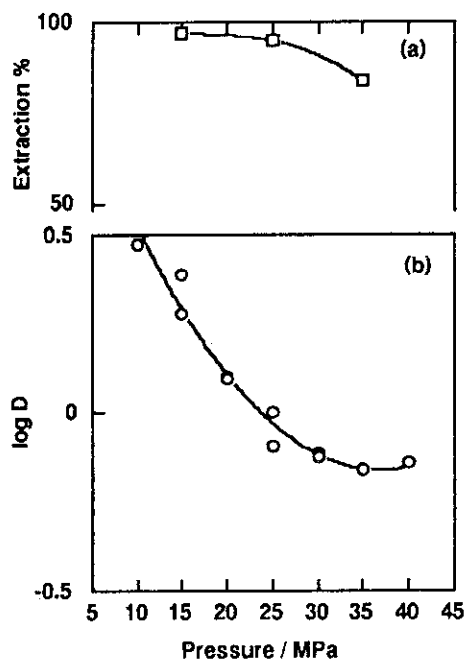


Fig. 3 Effect of pressure;

(a) Dynamic Extraction of U(VI) from 3 M HNO₃ + 3 M LiNO₃ solution to 0.11 M TBP/SF-CO₂ at various pressure conditions.

(b) Distribution constant of U(VI) between 3 M HNO₃ and 0.3 M TBP/SF-CO₂ at various pressure conditions.

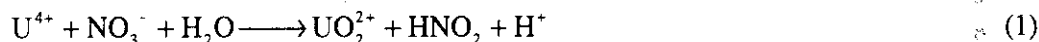
Temperature : 60 °C

硝酸溶液中におけるウラサスの酸化反応

埼玉大学

本間 俊司、橋本 孝和*、高梨 光博、古閑 二郎、松本 史朗

【目的】硝酸ウラサス、U(IV)は、PurexプロセスのU-Pu分配工程においてPu(IV)の還元剤として使用されている。U(IV)は、硝酸によりU(VI)に酸化され、そこで生成する亜硝酸によりさらにその酸化が加速されることが知られている⁽¹⁾。



Slade⁽¹⁾はこの酸化速度を、硝酸—30%TBP/n-dodecane系において測定したが、亜硝酸の影響については満足できる結果が得られてはいない。そこで本研究では、硝酸水溶液中におけるU(IV)の酸化反応について速度実験を行い、特に亜硝酸濃度の時間変化を追跡することによってU(IV)の酸化速度に対する亜硝酸の影響について検討を行った。

【実験方法】Fig.1に実験装置図を示す。100 mlジャケット付き電解槽および恒温装置セルホルダー付き分光光度計は恒温水槽と接続し一定温度に保つ。吸光セルは、共栓付き（光路長1cm）を使用し、密栓した状態で測定を行なった。まず、所定濃度に調製した硝酸ウラニル溶液(VI価)を、攪拌しながら500mVで電流値がほぼ一定になるまで電解し、硝酸ウラサス溶液(IV価)とする。次に、0.036M亜硝酸水溶液をこれに加え、U(IV)の酸化速度の測定を開始する。U(IV)濃度の時間変化は、647nmにおける吸光度を1時間間隔で測定した。HNO₂およびH⁺濃度の時間変化は、指定した時間毎にサンプリングを行い、アルカリ滴定およびナフチルエチレンジアミン吸光度法によりそれぞれ測定した。なお、初期U(IV)濃度は、EDTA滴定により測定した。実験は、温度および初期U(IV)、亜硝酸および酸濃度を变化させて行なった。

【結果および考察】Fig.2にウラサスおよび亜硝酸濃度の時間変化の一例を示す。ウラサス濃度は、時間と共に減少するが、亜硝酸濃度はそれと共に増加している。このことから、式(1)の反応機構を、次のように仮定した。

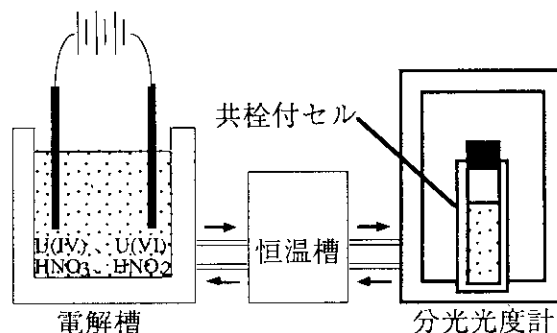
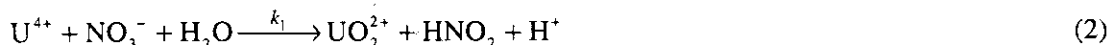


Figure 1 実験装置

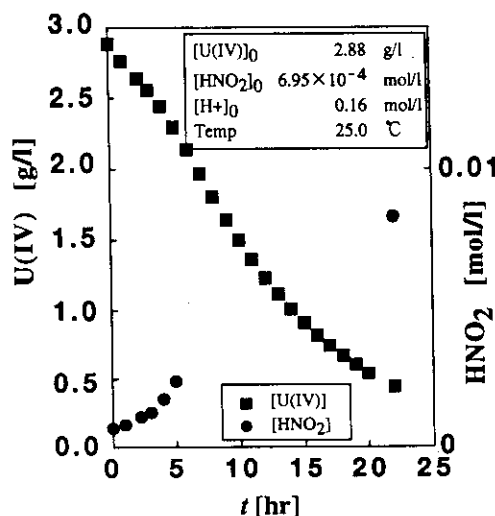
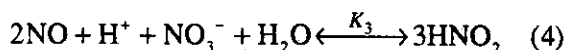


Figure 2 U(IV)および亜硝酸濃度の時間変化



式(2)および(3)より、U(IV)の酸化の初期速度は、

$$-d[\text{U}^{4+}]/dt = k_1[\text{U}^{4+}][\text{NO}_3^-] + k_2[\text{U}^{4+}][\text{HNO}_2]^\alpha = k[\text{U}^{4+}] \quad (5)$$

と書ける。式(5)より次式が得られる。

$$\ln([\text{U}^{4+}]/[\text{U}^{4+}]_0) = -kt + C \quad (6)$$

Fig.3に $[\text{U}^{4+}]/[\text{U}^{4+}]_0$ と t とを片対数グラフにプロットした図を示す。図の $t=0$ の傾きから初期速度定数を求めた。Table 1に実験条件および決定した速度定数を示す。求めた速度定数は、初期濃度に依存して変化していることがわかる。式(5)において、 $k=k_1[\text{NO}_3^-]_0 + k_2[\text{HNO}_2]_0^\alpha$ だから、 k_1 、 k_2 および α を、実験条件から最小二乗法によって求めた。その結果 $k_1=3.25 \times 10^{-3} (\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{hr}^{-1})$ 、 $k_2=7.21 \times 10^2 (\text{l}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{hr}^{-1})$ 、 $\alpha=2$ が得られた。 k_2 の方が k_1 より5桁程大きく、式(2)の反応より式(3)の方が速度が大きい。これは亜硝酸によってU(IV)の酸化が加速されるという事実と一致している。Fig.3の実線は得られた速度定数から計算したU(IV)濃度の時間変化である。実験No.4および5以外は、実験の初期においてU(IV)濃度の実験値と計算値がほぼ一致している。実験No.4の不一致は、反応温度(35℃)の違いによるものと考えられる。また、実験No.5の不一致は、初期酸濃度(0.16M)および初期亜硝酸濃度の影響と考えられる。Fig.4に亜硝酸濃度の時間変化を示す。図より、実験No.5は他の実験に比べ、亜硝酸濃度が急激に増加しており、U(IV)の酸化速度は初期速度解析だけでは十分でなく、式(4)の反応も考慮する必要がある。この解析の詳細は当日発表する。

【謝辞】本研究は、原研・大学共同研究「再処理プロセスにおけるマイナーアクチノイドの分離制御に関する研究」の一部として行なわれた。実験にあたり、お世話頂いた原研、プロセス安全工学研究室の皆様へ感謝致します。

【参考文献】(1)SLADE, A. L., U. S. AEC Report DP-554, (1961).

【謝辞】本研究は、原研・大学共同研究「再処理プロセスにおけるマイナーアクチノイドの分離制御に関する研究」の一部として行なわれた。実験にあたり、お世話頂いた原研、プロセス安全工学研究室の皆様へ感謝致します。

【参考文献】(1)SLADE, A. L., U. S. AEC Report DP-554, (1961).

*現在、動力炉・核燃料開発事業団

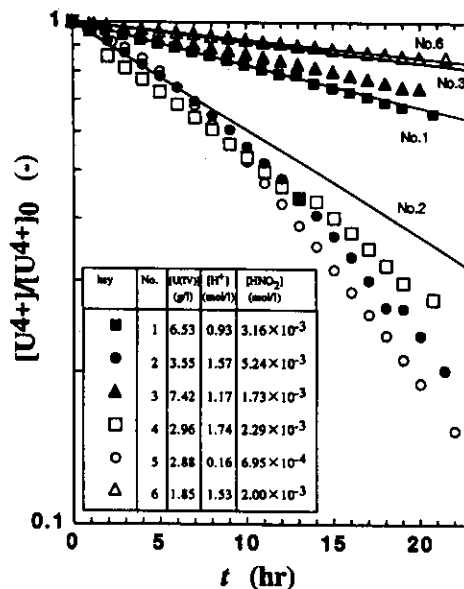


Figure 3 U(IV)反応率と時間との関係

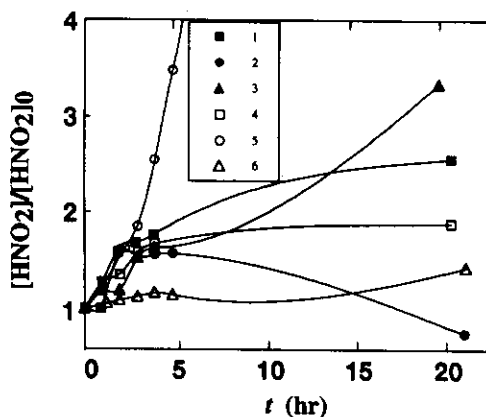


Figure 4 亜硝酸濃度の時間変化

Table 1 初期速度から求めた速度定数

No.	[U(IV)] ₀ (g/l)	[HNO ₂] ₀ (mol/l)	[H] ₀ (mol/l)	温度 (℃)	[NO ₃] ₀ (mol/l)	k.exp (1/hr)
1	6.62	3.160E-03	9.300E-01	25	1.082	1.992E-02
2	3.55	5.240E-03	1.570E+00	25	1.687	4.945E-02
3	7.42	1.730E-03	1.170E+00	25	1.366	1.020E-02
4	2.96	2.290E-03	1.740E+00	35	1.814	6.553E-02
5	2.88	6.950E-04	1.600E-01	25	0.286	4.041E-02
6	1.85	2.000E-03	1.530E+00	15	1.590	8.058E-03

研究発表における質疑応答の概要（再処理、群分離、関連基礎化学1）

(1)照射燃料の分析

- Q. 定量下限をどのようにして決めているか。
 A. 例えば、U、Puの同位体希釈法による α スペクトロメトリにおいては、バックグラウンドのルートの3倍としている。
 Q. 誤差の原因とその評価法はどのようになっているか。
 A. 放射能分析の測定誤差が主たるもので、半減期などに起因する誤差の伝播も考慮している。
 Q. ペレット内の分布についての結果で、ペレット表面のサンプルとはどのようなものか。
 A. ハルの内側表面に付着したものをペレット表面のサンプルとしている。

(2)抽出クロマトグラフィーによる再処理廃液処理の研究

- Q. 破過曲線の結果から見て、CMPとCMPOの混合系が最も良いが、その理由は何か。
 A. CMPOはすぐれた抽出剤であるが、CMPOを単独で含浸したゲルではCMPOの潮解性のためにゲル粒子どうしが凝集する。CMPOをCMPで希釈して含浸したゲルでは凝集がみられないために、結果としてCMPO/CMP混合系が最も優れた抽出性能を示す。
 Q. 抽出剤溶出における飽和濃度の温度依存性についてはどうか。
 A. 温度を高くすると、溶出が大きくなる。
 Q. ゲル内の錯体の様子はどうなっているか。
 A. 液の部分を拡散していくと考えてよい。
 Q. 元素選択性についていえば、通常の抽出分配比の他に拡散項も関係してくるのではないか。
 A. 明確な解析は行っていない。多成分系抽出は今後の研究課題である。

(3)核燃料再処理のための水溶液中の金属イオンの超臨界二酸化炭素流体抽出

- Q. まず二酸化炭素を選択したのは理解できるが、他の超臨界流体ではどうなるか。
 A. 効率は変わるが、他の流体でも可能である。試験は行っていない。
 Q. TBP濃度とU濃度との関係を、通常の抽出のようにFree TBPの概念を導入して説明できないか。飽和に近づいたらどうなるか。
 A. 平衡論ではFree TBPの考えも成り立つ。U濃度を上げていけば飽和が起こると思われる。
 (U濃度をTBP濃度の1/3くらいにしても分配可能との結果が得られている。)

(4)硝酸溶液中におけるウラサスの酸化反応

- Q. 二番目の反応式($U^{4+} + 2HNO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2NO + 2H^+$)の素反応はどうなるのか。
 A. この反応式が素反応を表していないことは示された。素反応についてはまだよくわからない。

5. 研究発表

- 再処理、群分離、関連基礎化学(2) -

再処理プロセスの高度化試験(1) - 溶解工程におけるヨウ素挙動 -

原研 プロセス安全工学研究室

木原武弘, 橋本幸夫, 中野雄次, 桜井勉, 藤根幸雄

[緒言] 燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)は、炉施設であるSTACY及びTRACYと、バックエンド関連の研究を行うBECKYに大きく分けられる。BECKYは α ・ γ セルを有し、そこに年間3.0 kg-UO₂の使用済燃料を取り扱うことのできる再処理実験設備を備えている。この実験設備には溶解工程, 抽出工程, 廃液処理工程等があり、使用済燃料を用いた再処理プロセスの高度化試験を行う予定で、現在ウラン試験を実施中である。ここでは溶解工程のウラン試験の結果について述べるとともに、UO₂ペレットの溶解挙動、溶解時及びヨウ素追出時のオフガスへのヨウ素移行挙動について報告する。

[実験] 溶解工程は、バケット回転式の連続溶解槽(1.5kg-UO₂/バッチ)、ヨウ素追出槽、不溶性残渣除去のための遠心清澄器及び溶解液フィルター、抽出フィード液調整のための給液調整槽、そして溶解オフガス処理のための洗浄塔及び銀吸着カラムを装備したヨウ素捕集用グローブボックスで構成されている。溶解槽のバケットは図1に示すように、12室に分かれており、このうち4室が硝酸に浸っている。連続溶解を模擬するため、硝酸は連続的に補給されオーバーフローするとともに、回転間隔を任意に設定できるバケットの回転により次々と燃料が供給される。予備溶解試験の結果、通常の運転ではウラン及び酸濃度が定常に達する前に溶解が終了することが分かったため、早期に定常に到達するよう溶解槽に予め230 g/L, 2.8 Nの硝酸ウラニルを加えて溶解を開始した。溶解条件は、溶解温度100℃, 補給硝酸5.4 N, 補給硝酸流量0.23 L/h, 溶解時間16.5 h(バケット回転間隔90分)で行った。これらの条件は、ビーカースケールの溶解基礎試験の結果を基に原研で開発した溶解計算コードにより求めた。用いたUO₂ペレットは、高さ10.25mm, 直径5.79mm, 重量2.85g, 密度96.57%(TD%)であった。

また、バケットの回転に合わせて¹³¹Iをスパイクしたヨウ素溶液を溶解槽に注入し、ヨウ素のオフガスへの移行率、溶解液への残留率等を調べた。溶解後、溶解液はヨウ素追出槽に集められ、液温を90℃に保温しながらNO₂ガスを供給し、ヨウ素をオフガスへ追い出す操作を行った。さらに、全試験中に溶解槽気相部及び液相部、そして洗浄塔の後段のHEPAフィルター直前の空間部の計三カ所に、セル内機器と同じ材質、表面研磨度のステンレス片を設置し、これに付着するヨウ素量を調べ、オフガス配管等への付着量を推測した。

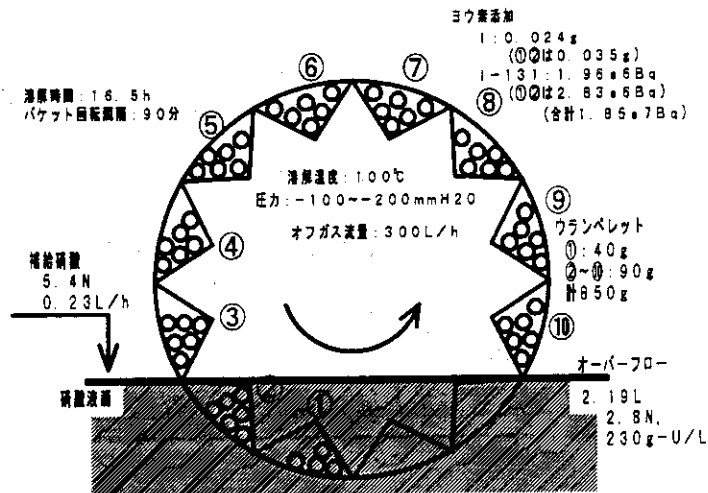


図1 溶解バケットと燃料装荷

〔実験結果〕 図2に得られた溶解曲線を示す。装荷したペレットのほぼ全量が溶解し、新しいペレットが供給されなくなった溶解の終盤を除いて、ほぼ定常になっている。溶解時にオフガスへ放出されるヨウ素は、添加全ヨウ素のうち99.01%であり、また、溶解液に残留するヨウ素は全てI₂であることが分かった。1%という残留率は、文献等から予想されるFP元素の存在しない場合とほぼ同じである。しかしFP元素が存在する場合は、溶解液への残留率の増加が予想できるため、次回は模擬FP入りの模擬燃料を用いた試験を行い、その比較を行う予定である。

溶解後ヨウ素追い出し操作で追い出されたヨウ素は、全添加量の0.14%であった。溶解中に大部分のヨウ素が追い出されているため、ヨウ素追出槽で追い出されるヨウ素量は少ない。ヨウ素追出槽に残留するヨウ素の組成は、I₂が47%、IO₃⁻が33%、それ以外のヨウ素が20%であった。終了時のヨウ素の移行率を表1に示す。これらの値も、FPが存在すると大きく変わることが予想される。

ステンレス片に付着したヨウ素の付着密度と対象装置の表面積からオフガス配管等への移行率の推測結果を、表2に示す。機器や配管等の表面に付着するヨウ素は、HEPAフィルターに付着するヨウ素量に比べて、少ないことが分かった。

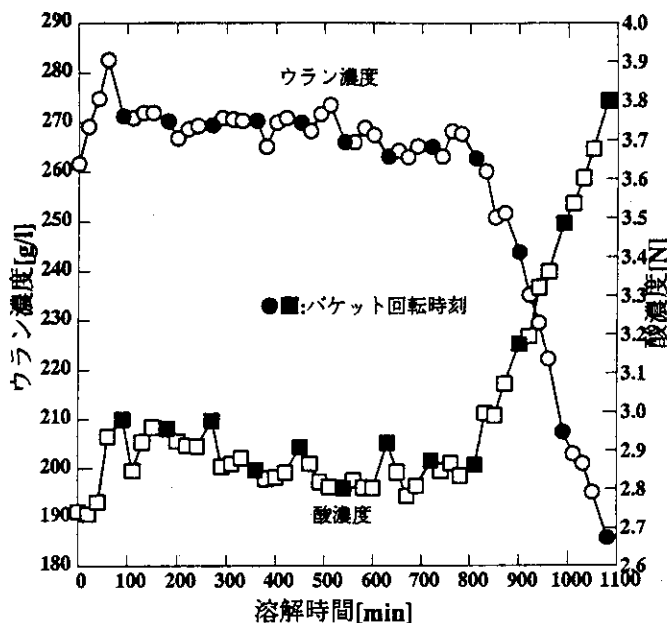


図2 溶解曲線

表1 ヨウ素移行挙動 (ヨウ素追出試験終了時)

	移行率(%)
溶解液	0.85
洗浄塔	1.09
オフガス移行率 ¹⁾	87.00
配管等付着率 ²⁾	11.09

1)ヨウ素吸着カラムに捕集されたヨウ素
2)全添加量から溶解液、洗浄塔及びオフガス移行率を引いたもの

表2 配管等へのヨウ素付着量

ヨウ素付着密度	対象装置	表面積(cm ²)	移行率(%)
溶解液中 1.0E-4 μCi/cm ²	溶解槽接液部、溶解バケツト、ヨウ素追出槽液部、オーバーフローライン他	8779	0.18
溶解槽気相部 2.9E-5 μCi/cm ²	溶解槽・ヨウ追出槽気相部、コンデンサまでのオフガス配管	13494	0.08
洗浄塔後段 1.1E-4 μCi/cm ²	コンデンサからヨウ素吸着カラムまでのオフガス配管、洗浄塔他	33630	0.74

〔注〕本報告は、電源開発促進対策特別会計施行令に基づく科学技術庁の委託によってなされた研究成果の一部である。

再処理プロセスの高度化試験(2) -抽出分離工程ウラン試験-

日本原子力研究所

内山 軍蔵, 朝倉 俊英, 渡辺 真樹男, 根本 英幸
宝徳 忍, 藤根 幸雄, 前田 充

1. 緒言

演者らはNpやTcなどの長寿命核種の分離回収率の向上及び閉じ込め性向上の観点から群分離を考慮した再処理プロセス(PARCプロセス)の開発を行っている¹⁾。PARCプロセスの使用済み燃料を用いた実証試験はNUCEFの $\alpha\gamma$ セル内に据え付けた再処理プロセス試験装置を用いて行う計画である。同装置の抽出分離工程装置についてウラン試験を実施し、抽出器の流動特性やウラン、模擬FP元素などの抽出特性を把握したので、試験結果の概要について報告する。

2. 試験方法

抽出分離工程装置は、主にパルスカラム型抽出器(I A, B, C, D塔の4塔)とミキサセトラ型抽出器(II, III A, III B, 溶媒洗浄器, 希釈剤洗浄器2基の6基)から構成されている。用いたパルスカラムは各塔とも、外筒内径28mm, 有効接触部高さ3mのリング-ディスク型(開孔率23%相当)である。試験は①パルスカラムの流動特性把握を目的とした試験と②抽出分離工程装置のウラン、模擬FP元素及び亜硝酸などの抽出特性把握を目的とした抽出試験からなる。

パルスカラム流動特性試験では、ウラン-硝酸-30%TBP/nDD溶液系を用い、パルス振幅 a を2[cm]と一定にし、パルス振動数 f [cpm], 連続相有機相流量及び分散相水相流量などを変化させ、分散相ホールドアップ率への影響や水相エントレインメント量などを測定した。

抽出試験では、パルスカラム4塔を共除染、FP洗浄及び、Tc洗浄の各工程に、抽出器IIをU/Pu分配工程に、抽出器III AをPuバリア工程に、また、抽出器III Bを逆抽出工程にそれぞれ用いた。試験には、ウラン及び非放射性的模擬FP元素を含む3N硝酸水溶液を模擬溶解液として用い、NO_xガスを連続的に吹き込みつつ抽出器に供給した。模擬溶解液中の亜硝酸濃度は0.07Mであった。添加した模擬FP元素は、燃焼度が45,000MWD/TU, 冷却期間が4年の条件でORIGEN2コードにより計算した軽水炉使用済み燃料組成をもとに高濃度に含まれる上位23種である。なお、パルスカラムの運転は4塔とも有機相連続で行った。各抽出工程についてウラン、模擬FP元素、亜硝酸及びHDBPの各濃度を電位差滴定法、ICP法、発色法及びイオンクロマト法によりそれぞれ分析し、それらの抽出移行挙動を測定した。

3. 試験結果

3.1 パルスカラム流動特性試験

パルスカラム内の分散相ホールドアップ率と分散相水相流量との関係をFig.1に示す。パルス強度が一定($a \cdot f = 2 \text{ cm/sec}$)では、データにバラツキがあるものの分散相水相流量の増加とともに分散相ホールドアップ率は直線的に大きくなることがわかった。また、分散相ホールドアップ率は、水相流量条件(0.70~2.94L/h)において水溶液が供給される塔上部で小さく、塔下部になるにつれて増加した。この結果は、パルスカラムに供給された水相液滴がリングとディスクに衝突しながら下降するにつれて液滴径が小さくなるために、落下速度が遅く(滞留時間が長)くなり、ホールドアップ率が増加したためと考えられる。

3.2 抽出試験

定常到達後の共除染工程からTc洗浄工程までのパルスカラム内のウラン、硝酸及び亜硝酸の

各濃度分布をFig. 2に示す。共除染工程で有機相ウラン濃度は指数関数的に減少している。FP洗浄工程及びTc洗浄工程では有機相ウラン濃度はほぼ一定である。A塔から流出する水相中のウラン濃度は検出限界(0.0025 g/L)以下であった。各抽出工程について、定常到達後の流出液中のウラン濃度分布及び流量をもとにウランの移行分布を求めたところ、共除染工程及びFP洗浄工程では、99.998%以上のウランがTBP有機溶媒に抽出され、抽出残液には0.001%以下であった。Tc洗浄工程では分配平衡分としてウランが水相に逆抽出されて廃液側に移行し(分布率2.23%)、残り97.76%以上が有機溶媒に抽出されてU/Pu分配工程へ移行した。U/Pu分配工程では、模擬溶解液として供給したウラン量の97.75%以上がTBPに抽出されたままPuバリア工程へ移行し、0.01%がPu回収液へ移行した。共除染工程におけるウランの有機相濃度分布をもとに階段作図を行い、パルスカラムのHETSを求めたところ1.5mであった。

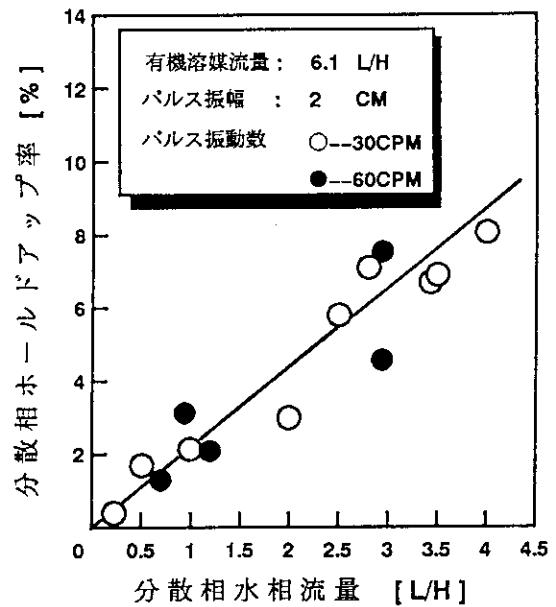


Figure 1 分散相ホールドアップ率と水相流量との関係

また、Fig. 2より、NpやPuなどの原子価状態及びその抽出挙動に影響する亜硝酸の濃度分布はウラン濃度の分布とよく一致することがわかる。亜硝酸がウランとともに有機溶媒に抽出されてU/Pu分配工程へ移行したことを示している。

模擬溶解液に添加したルテニウムの共除染工程における抽出残液への移行率は94.3%以上であった。

[注] 本報告は、電源開発促進対策特別会計法施行令に基づく科学技術庁の委託によってなされた研究成果の一部である。

引用文献

1) Maeda, M. et al.: Proc. of Int. Conf. on

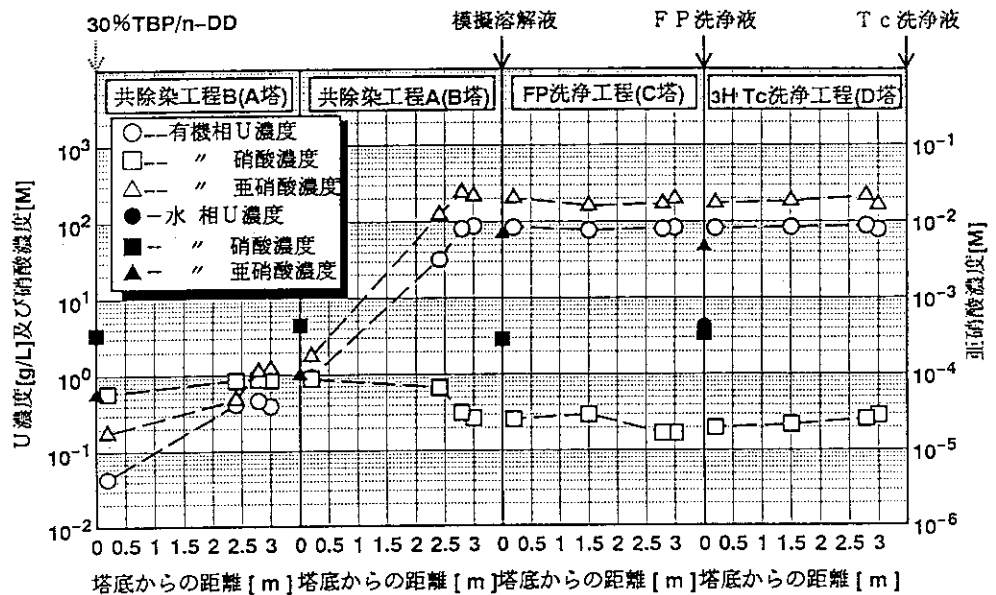


Figure 2 定常到達後のウラン、硝酸及び亜硝酸のパルスカラム内濃度分布

Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems(Global 1995), P. 556(1995).

中性子毒物含有希釈剤(m-カルボラン)の 再処理抽出工程への適用化研究

日本原子力研究所 燃料サイクル安全工学部
 桜井 聡、館盛 勝一、荒川 拓也、奥野 浩、内藤 俣孝

1. 緒言

再処理抽出工程における臨界安全管理の方法のひとつとして、中性子吸収断面積の大きい物質（中性子毒物）を利用することが検討されている。従来、水溶性毒物（Gdの硝酸塩あるいはホウ酸等）を溶解液に添加する方法が報告されているが、これらは共除染工程で大部分が抽残液へ移行する。またそれ以降の、特に逆抽出工程での使用は、ウラン（U）あるいはプルトニウム（Pu）製品の汚染源となるので好ましくない。演者らは、有機溶媒に可溶な中性子毒物である m-カルボラン（ $C_2B_{10}H_{12}$ 、以下 m-C と略す）の再処理工程への適用性を検討してきた。m-C はホウ素の含有率が高いので臨界安全上の効果は大きいと期待されるが、m-C の添加によって抽出工程の性能に影響しないことを確認する必要がある。例えば、有機溶媒の溶液密度、界面張力、粘性係数などの基礎物性の変化は混合特性に影響する。m-C の水相への溶解度、耐放射線・化学的安定性、m-C 添加溶媒の抽出特性及び分解生成物の影響等は、U、Pu の分離・除染性能に関わる。また、臨界安全性の面からは上記に起因する m-C の損失のほかに、抽出器内での水相へのエントレインメントによる m-C 濃度の減少も評価しなければならない。ここでは、これらの検討結果を報告する。また、m-C を利用することによる工程機器の臨界安全上の効果も解析したので報告する。

2. 実験及び解析方法

m-C は KatChem 製を、TBP 及びドデカン は関東化学製をそれぞれそのまま使用した。m-C の水相への溶解度は、m-C を含む有機溶媒（30%TBP-ドデカン）を水相と攪拌した後、水相に含まれるホウ素の濃度を測定することで求めた。放射線に対する安定性は、m-C を含む有機溶媒を 3 M 硝酸と攪拌しながら ^{60}Co の γ 線で照射し、水相に溶解したホウ素の濃度を測定することにより評価した。化学的安定性は、m-C を含む有機溶媒を 3 M 硝酸と長時間攪拌し、水相中のホウ素濃度を分析することで確認した。分配比の測定は、あらかじめ有機溶媒を硝酸溶液で飽和させたのち、同じ硝酸濃度で U 等を含む水相と 25°C において 1 時間攪拌し、遠心分離後試料を採取して行った。また、小型のミキサセトラを用いて、多段向流抽出時の m-C の水相への漏洩量を評価した。

臨界計算は、円筒状パルスカラムを模擬した体系（直径 40cm の無限円筒状の溶液燃料の周りに冠水状態を想定して厚さ 30cm の水を配置）を対象とした。溶液燃料の組成は $Pu(NO_3)_4 \cdot H_2O$ 系とし、これに m-C の濃度に対応する構成原子を加えた。Pu の核種組成は、 $^{239}Pu: ^{240}Pu: ^{241}Pu = 71:17:12$ （重量比）とした。計算には MCNP-4A を使用し、核データライブラリーは JENDL-3.2 を用いた。

3. 結果及び考察

基礎物性

m-C の添加による有機溶媒の物性値（溶液密度、界面張力、粘性係数）は、m-C 濃度が 50 g/l までの範囲で大きく変化せず、混合特性に及ぼす影響は小さいと考えられる。

溶解度

水相に溶解するホウ素の濃度は、再処理抽出工程で用いられる硝酸濃度 ($3M$) では、有機溶媒中の m-C 濃度 20 g/l において最大でも 0.6 mg/l である。

安定性

有機溶媒中に溶解した m-C (20 g/l) は 3 M 硝酸に対して極めて安定であり、水相のホウ素濃度は、800 時間までは約 0.6 mg/l とほぼ一定であった。また、 γ 線照射による放射線分解で水相に漏洩するホウ素の濃度は、吸収線量が 0.1 MGy のとき 10 mg/l 以下である。これは有機溶媒中の m-C の漏洩率として 0.1% 以下であり、無視することができる。また、このような高線量は共除染工程でのみおこり、そこでは漏洩するホウ素は抽残液に排出されるので、安全上の問題はほとんどない。なお、NMR で調べた結果、分解生成物はホウ酸であることがわかった。

抽出特性

有機溶媒に m-C を添加しても、U, Zr, Tc, Ru, I 等の分配比の減少は軽微であった (図 1)。また、 γ 線の照射により分配比は増加する傾向を示したが、有機溶媒中の m-C 濃度依存性は小さかった。以上のことから、m-C の添加は、有機溶媒の除染性能には大きな影響を及ぼさないと考えられる。

水相への漏洩

小型ミキサセトラを用いた結果では、エントレインメントにより水相に漏洩するホウ素の濃度は 0.3 mg/l 以下であった。256 段の繰り返し接触後でも有機溶媒中の m-C 濃度の減少は 5 mg/l 未満であった。

臨界安全解析

図 2 に m-C 濃度が 0, 5, 10, 20 g/l の場合について、中性子増倍率 (k_{eff}) の Pu 濃度依存性を示す。m-C を添加しない場合 k_{eff} が 1.2 より大きいものに対し、10 g/l の m-C を添加すれば k_{eff} は 1 未満に低下し、抽出器体系の臨界安全性が改善されることがわかる。このことは、固定中性子吸収材が中心部にある円環状パルスカラムを、より簡単な形状である円筒状に変更できる可能性を示唆し、機器重量の減少が期待できる。

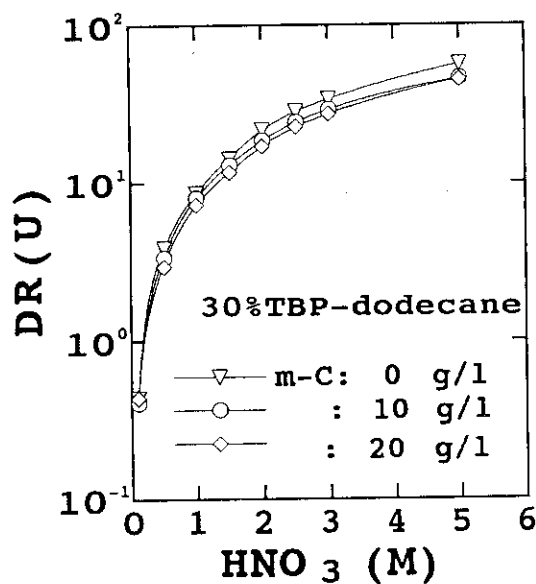


図1. m-C添加によるUの分配比の変化

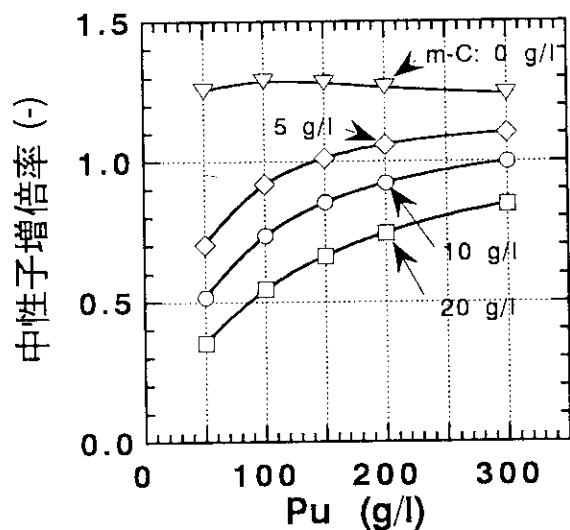


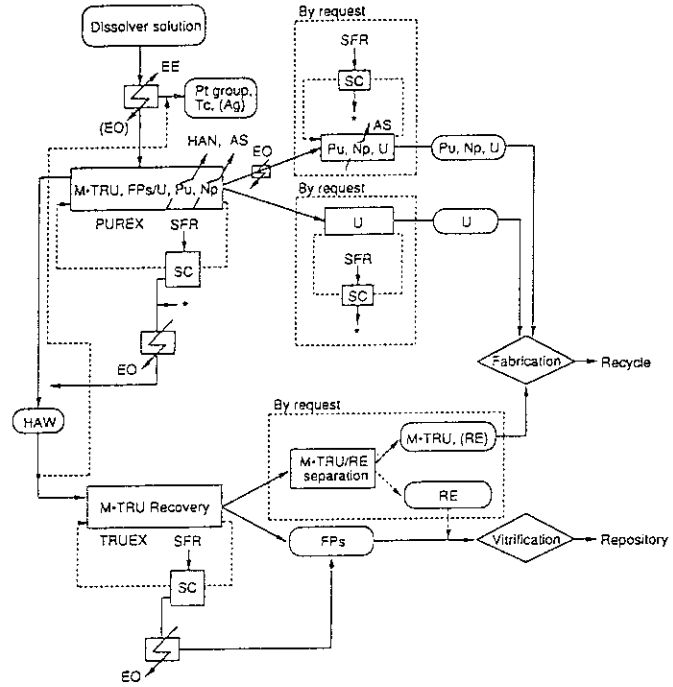
図2. 有機溶媒に添加したm-カルボランによるパルスカラム模擬体系の中性子増倍率の減少 (直径40cm無限円筒体系-30cm水反射)

二座配位型抽出剤による高レベル廃液の核種分離

動力炉・核燃料開発事業団
小沢 正基

1. はじめに

再処理システムの高度化を図るうえで高レベル廃液(HLW)に代表される放射性廃棄物の問題は避けて通れない課題である。この解決に向けてはHLW 固化体の長期的な潜在毒性の主因である長寿命アクチニドをHLW から分離・回収すること、またPUREX 工程でナトリウム試薬の使用を止め、HLW を始めとする放射性廃液の高濃縮・減容化を図ることである。それには従来の化学分離法の根本的見直しが必要で、本研究では前者(α -Free)についてはマイナーアクチニド(MA)の抽出を可能とする新しい抽出剤・抽出法の開発及びPUREX への付加を、後者(Salt-Free)についてはPUREX への窒素化合物あるいはin Situ 電気化学法による代替反応制御プロセスの導入を研究方針としている。同時に、使用済み燃料溶解液中の白金族イオンなど”有用”な核種を分離する技術や、次世代の抽出剤と見な



The concept of an advanced reprocessing system based on "salt-free" process

AS: Acid-split with α varrior
EE: Electrolytic Extraction
EO: Electrolytic Oxidation
SFR: Salt-Free Reagent
SC: Solvent Cleanup

Figure 1

される多座配位型の大環状化合物に関する基礎的研究にも取り組む必要がある。因みに ^{106}Ru , ^{99}Tc はアクチニド分離プロセスにおいては”有害”核種で、予め分離することの意義は大きい。Fig.1にこれらを想定した分離スキームを示す。本セミナーではHLWの α -Freeを目指した分離技術の進展に関して、二座配位型CMPO抽出剤による核種の抽出挙動とTRUEX フローシートの改良について報告を行う。

2. CMPO-TRUEX法とその進展

TRUEX(TRANS Uranium EXtraction)法は新しい二座配位型の中性有機リン化合物である0 ϕ D[IB]CMPO(Octyl[phenyl]-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide: $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{NO}_2\text{P}$)を主配位子とする、強力なアクチニド分離法である。典型的TRUEX 溶媒組成、0.2MCMPO/1.0MTBP/n-dodecane,における硝酸中のアクチニドの分配傾向とCMPOの基礎特性をまとめると、

- (1) アクチニドの分配比(D)はその原子価(III, IV, V, VI)に応じ有為に異なる。三価 $\text{MA}^{3+}(\text{Ln}^{3+})$ は $3\text{M} < \text{C}_{\text{HNO}_3} < 7\text{M}$ の硝酸条件で $10 < D < 10^2$ を示す。TBPの改質効果によりこの硝酸濃度領域でのDは”フラット”であるのでFlowsheetingが容易である。
- (2) アクチニドの中で Np^{5+} の抽出率が問題となるが、 $\text{C}_{\text{HNO}_3} > 5\text{M}$ に調整した場合、 Np^{5+} は見掛けD > 10の易抽出性を呈す(基本的にはNpの回収はPUREXで行う)。
- (3) 十数種のカルボン酸、オキシカルボン酸及びアミンの中で、Zr及びMoに対するシュウ酸の良好なマ

スキング効果を確認。

- (4) 第三相の生成・消滅特性はHLWを構成する主要元素の種類、濃度、硝酸濃度、温度及び溶媒組成の関数であり、処理するHLWの組成毎に個別の溶媒条件を与える必要がある。
- (5) 硝酸環境下でのCMPO, TBPの耐放射性は $\sim 10^7$ R(γ 照射: ^{60}Co)の実操作条件においては良好である(ただし、照射量が $>10^7$ Rでは分解が進み、DBPの他 Methyl(n-octyl)(ϕ)phosphineoxide等数種の分解物が生成する)。

一方CMPOのHLW環境(多成分・混合系、高硝酸濃度、高放射線量等)における微量のアクチニドイオンの抽出挙動及びFP分離挙動については不明な点が多い。これらを実環境で解明することを目的に、動燃では1990年後半よりCPFにおいて実高レベルラフィネート(HAR)及び実高レベル濃縮廃液(HLLW)によるホット試験を展開している。最近の改良フローシート、『TRUEX/PNC Salt-Free Version』による物質収支の例をFig. 2に示した。フローシート研究のこれまでの成果の概要は以下の通りである。

- (1) HAR中の約30種の核種、 $T \cdot \alpha$ 及び $T \cdot \gamma$ の収支を把握した; 収支としてアクチニド及びランタニド(Laを除く)で概ね80~90%, Tc, Mo及びNb以外のその他核種については90~110%の一致を得た。
- (2) アクチニドの抽出性は良好で所定の条件で全 α 除染係数(DF)として $>10^3$ (99.9%)を得た。
- (3) 抽出条件の改良(ダブルスクラブ、シュウ酸によるマスキング)及び逆抽出法の改良(Salt-Free試薬)により主要な妨害核種(Tc, Zr, Mo, Ru)及びPuに対する分離性が向上した; リサイクル溶媒へのPu及びRuの最終残留率はそれぞれ0.5%, 0.25%と低減でき、 γ -及び α -バリヤとしてのSalt-Free試薬の効果が確認された。
- (4) フッ化水素(HF)に比べてマイルドな、Salt-Free試薬(HAN, シュウ酸ヒドラジン及び炭酸ヒドラジン)を逆抽出試薬に用いることで、原子価に応じたアクチニドの分別回収並びに溶媒洗浄が成立する。

動燃ではCBAとの先進技術に関する協力協定に基づき、CMPO-TRUEXとDIAMIDE-DIAMEX両法の比較研究を実施している。CMPO/TBP/n-dodecane系に比較してDIAMIDE/TPH系の特徴の一つは硝酸抽出による第三相生成の感受性が極めて高く、その為に抽出操作条件をやや狭い範囲に限定せざるを得ないことである。0 ϕ D[IB]CMPOの一般的安全性に関しては、熱化学的、また生物化学的にもTBPと同等以上に安定、安全な化合物であることを確認している。廃棄物低減化への試みとして、CMPO, TBP/HNO₃系のAg²⁺メディエータによる電気化学的な燃焼法を検討しており、低級な化合物への分解が可能であることを確認している。最近ではNMR分光分析法を用いた抽出錯体の構造解析や、DTPAの適用によるMA/Lnの分離を検討しており、TRUEX分離で得られたAm³⁺/Ln³⁺プロダクトを出発液とする多段向流抽出分離試験を実施している。

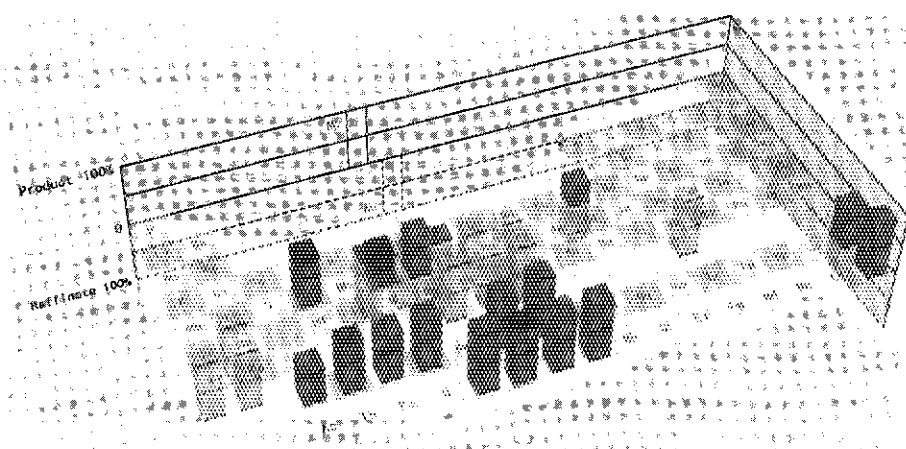


Figure 2

Typical Distribution of Elements
(TRUEX: PNC Salt-Free Version)

NUCEFにおける群分離に関する研究

日本原子力研究所 燃料研究部 群分離研究室
 森田泰治、山口五十夫、藤原 武、溝口研一、久保田益充

現在開発中の4群群分離プロセスについて実際の高レベル廃液を用いた試験を実施することを目的として、NUCEFプロセスセル内に群分離試験装置を設置した。本報告では、試験するプロセスの内容及び装置の概要を紹介し、群分離試験のこれまでと今後について述べる。

1. 4群群分離プロセス

Fig. 1に、現在開発中であり、NUCEFにおいて実高レベル廃液試験を実施する4群群分離プロセス¹⁾のフローを示す。即ち、本プロセスでは、高レベル廃液(HLW)中の元素を、超ウラン元素(TRU)群、Tc-白金族元素(PGM)群、Sr-Cs群及びその他の元素群の4群に分離する。TRUの分離にはジイソデシルリン酸(DIDPA)による抽出法^{2, 3)}を用いており、このプロセスでは、ギ酸による脱硝法で硝酸濃度を0.5M程度に調整したHLWよりTRU及びUを一括抽出し、続いて、4M硝酸でAm, Cm及びランタノイド(Ln)を、シュウ酸でNp, Puを、炭酸ナトリウムでUをそれぞれ逆抽出する。NUCEF群分離試験装置では、シュウ酸による逆抽出までを一連の操作で試験できるよう抽出装置が用意されている。逆抽出されたAm, Cm及びLnに対しては、DIDPAで再抽出した後、錯形成剤であるジエチレントリアミン五酢酸の溶液によりAm, Cmを選択的に逆抽出することによってLnから分離する。

Tc-PGMの分離法としては、脱硝による沈殿法⁴⁾と活性炭による吸着法⁵⁾について研究しており、NUCEFにおいてもこの2つの方法を試験することができる。Sr-Csの分離には、無機イオン交換体による吸着法を開発した。ここでは、Sr吸着のためのチタン酸とCs吸着のためのゼオライト(天然モルデナイト)とを混合カラムにして用いている。

2. NUCEF群分離試験装置

プロセスセルの約1/4を占める群分離試験装置では、同じくプロセスセル内に設置された再処理プロセス試験装置からのHLWで5000Ci、NUCEF外の再処理施設からのHLWで1500Ciを1実験当たりで使用できる。主な機器は、DIDPA抽出の前処理或いはTc-PGM沈殿のための脱硝濃縮槽、そこで生じた沈殿を分離するためのろ過装置、DIDPA抽出法を試験する2台のミキサーセトラ、活性炭或いは無機イオン交換体を用いるカラム吸着装置、pH測定装置、800℃まで昇温できるカラム乾燥器、及び10基の中間貯槽である⁶⁾。この他に、より経済的なTRUの分離を目指して研究してきたシュウ酸塩沈殿法についての試験装置もある。液移送は、重力、減圧吸引或いはポンプを利用して行う。重要な機器は遠隔操作で交換できるよう設計されている。

3. 硝酸試験及び第1回模擬廃液試験

これまでに、装置・機器の性能確認を主たる目的として、硝酸試験⁷⁾と1回目の模擬廃液試験を実施した。例えば、脱硝濃縮槽では0.4L/hの濃縮能力があること、焼結金属を用いたフィルターは想定どおりのろ過能力があること等を確認した。しかし、模擬廃液を用いた脱硝試験では、これまでの実験室での試験とはやや異なる元素沈殿挙動が見出された。これは加熱状態の差によるものと考えられるが、さらに検討を加える必要がある。抽出試験では、例えばNdについて99.99%の抽出率が得られるなど、一応設定どおりの元素の抽出率、逆抽出率の結果が得られた。2つの試験を通じて見出された装置の不具合等については改善を行い、より安全かつ確実に試験を進めるための付加的機器の整備も行った。

4. 今後について

元素の分離挙動の把握に重点を置いた第2回の模擬廃液試験を行い、実廃液試験の結果と比較するためのデータを十分に取得する。その後、重要であるが模擬廃液試験では把握できない Np 及び Tc の挙動を知るためのトレーサ試験を実施する。さらには、少量の実廃液を用いたセミホット試験を行って、経験を積み、実廃液試験に移行する計画である。

引用文献

- 1) M. Kubota, et al., Proc. of Int. Conf. on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options (GLOBAL'93), p.588 (1993).
- 2) Y. Morita, et al., Proc. of Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems (GLOBAL'95), p.1163 (1995).
- 3) Y. Morita, et al., Proc. of 3rd. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91), p.348 (1991).
- 4) 山口五十夫, 他, JAERI-M 87-034 (1987).
- 5) I. Yamagishi, et al., J. Nucl. Sci. Technol., 30, 717 (1993).
- 6) 山口五十夫, 他, JAERI-Tech 94-030 (1994).
- 7) 山口五十夫, 他, JAERI-Tech 96-009 (1996).

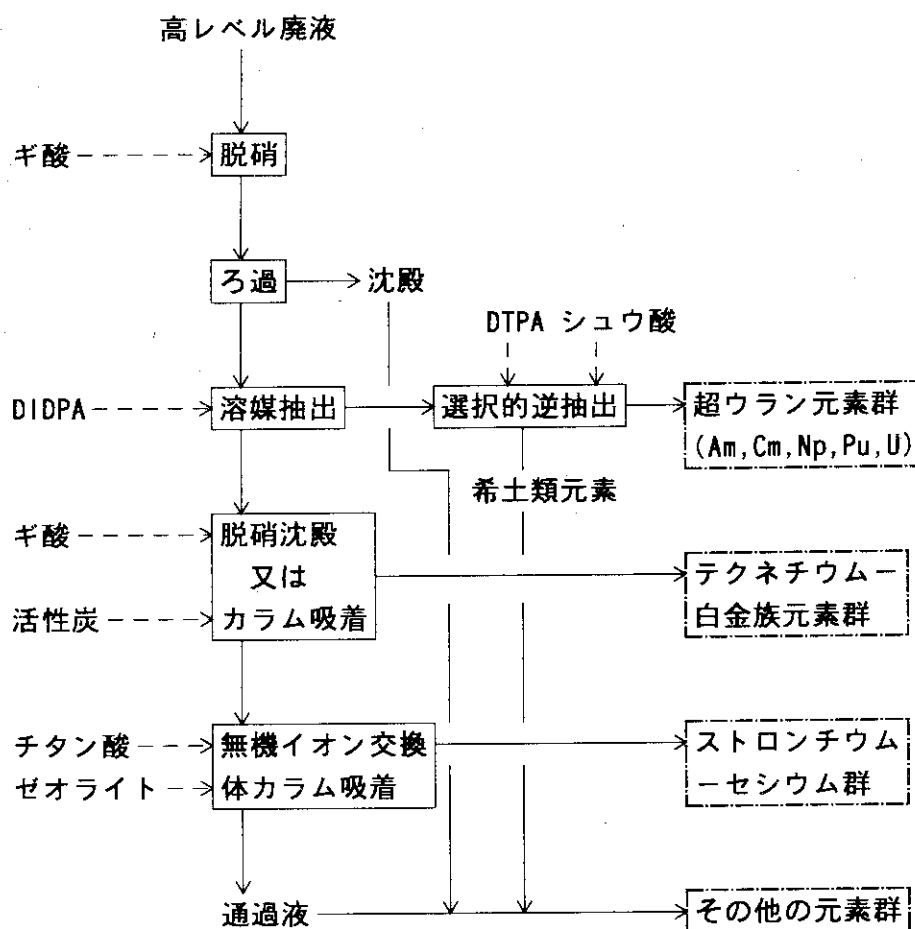


Fig. 1 NUCEF において実高レベル廃液試験を実施する 4 群群分離プロセス

研究発表における質疑応答の概要（再処理、群分離、関連基礎化学2）

(1)再処理プロセスの高度化試験(1)

- Q. ヨウ素の化学形は。
- A. KIとして添加し、SpikeとしてI-131が入っており、45GWd/tとして模擬した。
- Q. 配管などの温度は一定なのか。
- A. 温度制御はしていない。フィルターは室温だと考えてもらえばいい。
- Q. I₂がなぜI⁻になっているのか。
- A. I⁻が33%含まれているが、これまで試験してきた模擬FPの洗浄が不十分なためにできたのではないかと。
- Q. SUSへ付着と言っているが、これは吸着なのか。
- A. 吸着かどうかわからないので、ここでは付着と表現している。
- Q. ヨウ素は常に11%付着するのか。
- A. ある程度付着したら、それ以上はつかないかも知れない。
- Q. ヨウ素を用いた試験は初めてか。
- A. 今回が2回目である。
- Q. それでは、再現性がないのではないかと。
- A. その可能性もある。次回の試験である程度判断できると思う。
- C. SUS板はヨウ素と十分に接触させてから試験をした方がよい。

(2)再処理プロセスの高度化試験(2)

- Q. 有機相中のDBP濃度は測定したのか。
- A. 分析していない。
- Q. DBP濃度分布の結果からは溶媒の再生工程としては有効とはいえないのではないかと。
- A. DBPが10%程度残ることになる。有効とはいえないかもしれない。
- Q. 模擬溶解液中のRuの化学形は。
- A. 非放射性的な模擬FP溶液として調合された試薬をウラン溶液に混ぜたものを模擬溶解液として用いた。このRuの化学形は分析していない。
- Q. パルスカラム内のホールドアップ率は液滴径によって変化しないのか。
- A. 変化すると思われるが、このパルスカラムはSUS製であるため内部の液滴径を測定することはできない。
- Q. Ruの高レベル廃液への移行率は94.3%以上となっているが、これはどう読めばいいのか。
- A. その他の溶液中のRu濃度は検出限界以下であったため、検出限界値と流量比とから算出するとそのようになる。

(3)中性子毒物含有希釈剤（m-カルボラン）の再処理抽出工程への適用化研究

- Q. m-カルボランのα線による分解はどうか。Pu精製工程でも利用できると考えられるがその際

問題になる。

- A. 評価の必要はある。検討してみたい。
- Q. m-カルボランの構造は CCD に似ている。m-カルボランの分解生成物がジカルボリドを作る可能性はないのか。
- A. 可能性は低いと考えられるが、確認する必要がある。
- Q. 酸回収工程におけるホウ酸 (m-カルボランが分解してできる) の挙動を把握する必要があるのではないか。
- A. ホウ酸の蒸気圧等を調査する。

(4)二座配位型抽出剤による高レベル廃液の核種分離

- Q. 高レベル廃液の組成で Na や Fe を下げるためになにを考えているか。
- A. Fe は運転法、装置材質の改良で、Na は "Salt free" で対応できる。
- Q. Salt free で U の挙動はどうか。
- A. Flowsheet 上では最後の高 pH 溶媒洗浄ステップで除去されるはずであり、特に問題視すべき核種とは見ていない (第 3 相生成への関与は別として)。

(5)NUCEF における群分離に関する研究

- Q. シュウ酸沈殿法。2M の HNO₃ に固体のシュウ酸を加えて沈殿生成ができないか。
- A. できる。ただ、0.5M HNO₃ の方が元素分離度の点でよい。
- Q. Sr の吸着メカニズムはなにか。
- A. 陽イオン交換吸着
- Q. 混合カラムのメリットとはなにか。
- A. 固化につながる分離法なので一つのカラムの方が便利である。また、Buffer 的な効果があり、pH の変化が小さくなる。
- Q. カラムの中で吸着剤混合比の変化による影響はないか。
- A. 吸着挙動に影響するほどはない。
- Q. トレーサ試験の内容、Np や Tc についてはどうか。
- A. ひとつおりの試験は行う予定。

6. 研究発表
- 臨界安全性 -

STACYの成果と今後の計画

日本原子力研究所
三好 慶典

1. 概要

原研の燃料サイクル安全工学研究施設(NUCEF)に設置されたSTACYは、再処理施設で取り扱う低濃縮ウラン及びプルトニウム系溶液の静的臨界特性に関する研究を行うための臨界実験装置である。STACYは、濃縮度10%のウラン硝酸水溶液を燃料として、直径60cmの円筒炉心タンクを用いた特性試験を実施し、その後種々の炉物理量に関するベンチマーク実験を行った。ここでは、特性試験及びベンチマーク実験の結果と今後の研究計画の概要を示す。

2. 特性試験

STACYでは、溶液燃料をダンプ槽から炉心タンクへ給液し、炉心タンクにおける溶液燃料の液位により反応度制御を行う。特性試験では、初回臨界試験に引き続き核的制限値(原子炉停止余裕、過剰反応度)の測定及び核計装の較正等を行った。

(1) 初回臨界

平成7年2月23日に水反射体付炉心により初回臨界を達成した。炉心は、核的制限値を満足する上で反応度制御系への要求が最も厳しくなる条件を選定した。ウラン濃度及び硝酸濃度が、各々310.1g/l及び2.17mol/lにおける臨界液位は41.5cmであった。臨界近接では、本体設備の起動系A、Bと実験系のHe3計数管とB10計数管を用いて逆増倍曲線(1/M曲線)を測定した。

(2) 原子炉停止余裕

炉心タンク上部に設置されている4本の安全棒の全挿入時及びワンロッドスタック時における安全棒反応度値をロッドドロップ法により測定した。測定データは、従来の積分法と、反応度をパラメータとして1点動特性方程式から得られる計数率減衰カーブを安全棒落下後の計数率変化にフィットする2つの方法により処理した。

(3) 核計装較正

初回臨界から最高出力(200watt)まで炉心出力を段階的に上昇させ、線型出力系及び安全出力系の中性子核計装の較正を行った。各段階における炉出力は、溶液燃料中のCe143,Ru103を中心とした溶液中の核分裂生成物及びNp239の分析に基づいて評価した。

3. ベンチマーク実験

(1) 臨界液位と中性子実効増倍率

溶液燃料をウラン濃度が313g/lから225g/lの範囲で順次希釈し、周囲に十分な厚さの水反射体がある体系と水反射体のない裸の体系について臨界液位の系統的データを取得した。結果をTable 1に示す。臨界体系に対しては、SRACシステムの2次元SNコードTWOTRAN(16群)及び連続エネルギーモンテカルロコードMCNP-4Aと核データファイルJENDL3.2を組み合わせ中性子実効増倍率を求め解析精度を評価した。解析結果の一例をFigure 1に示す。

(2) 動特性パラメータ

動特性パラメータは、ノイズ法及びパルス中性子法を用いて β_{eff}/λ (β_{eff} : 実効遅発中性子割合、 λ : 即発中性子寿命)の系統的なデータを取得した。ノイズ法では、2個のガンマ

線補償型電離箱の信号に対して、オートパワースペクトル、クロスパワースペクトル及びコヒーレンス等を測定し、折点周波数から β_{eff}/λ を求めた。

(3) 温度反応度係数

室温 (約25°C) から最大40°C までの範囲で昇温実験を行い、液位反応度及び臨界液位の変化から温度反応度係数を測定した。実験では、ダンプタンクにおいて溶液燃料を昇温すると共に、電気ヒータにより炉心タンク及び燃料給液系配管を加熱した。

4. 今後の計画

今回の実験により、10%濃縮の硝酸ウラニル溶液に関する基本的な臨界データを取得することができた。今後、同一の炉心タンクを用いて、コンクリート、ポリエチレン等の反射体効果に関する実験を行う予定である。また、平板炉心タンク (厚さ28cm, 幅70cm) を用いて、燃料濃度がより高い範囲を対象に各種の実験を行い、続いて2基の平板炉心タンクを用いて相互干渉に関する実験を行う。その後、ウラン系実験としては、濃縮度6%のウラン硝酸水溶液を用いて可溶性毒物の反応度効果に関する実験と再処理施設の溶解工程を槽模擬した実験を計画している。

Table 1 Experimental results of critical solution heights

Run No.	Reflector	Uranium concentration (g/l)	Acidity (mol/l)	Core Temp. (°C)	Critical height (mm)	Density (g/cc)
1	Water	310.1	2.17	23.1	415.3	1.4827
29		290.4	2.23	24.8	467.0	1.4572
33		270.0	2.20	24.7	529.3	1.4348
34		253.6	2.24	24.8	648.5	1.4090
46		241.9	2.27	24.6	785.6	1.3936
51		233.2	2.28	22.4	955.0	1.3848
54		225.3	2.28	23.3	1303.3	1.3722
14	None	313.0	2.25	23.8	468.3	1.4881
30		290.7	2.23	25.4	542.0	1.4571
32		270.0	2.20	25.8	635.5	1.4348
36		253.9	2.23	25.8	835.5	1.4102
49		241.9	2.27	23.5	1122.7	1.3941

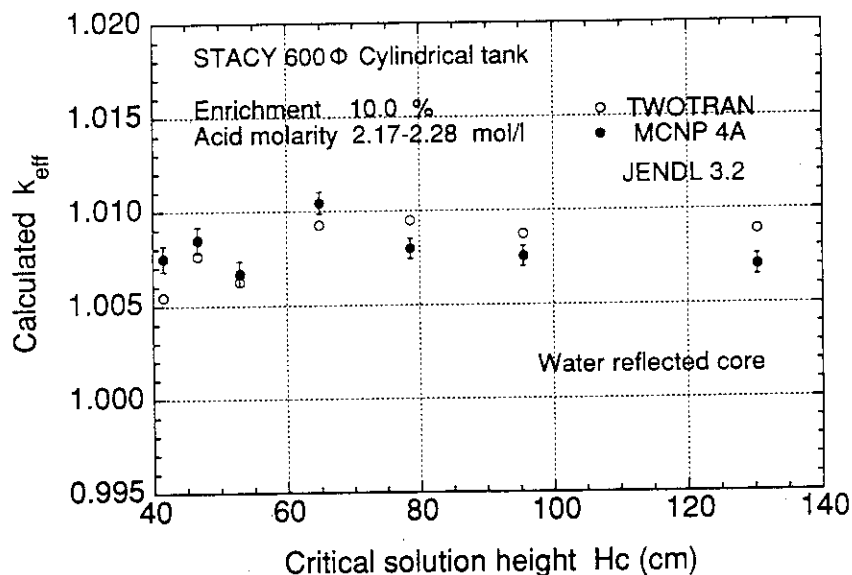


Figure 1 Calculated neutron multiplication factors

TRACYの成果と今後の予定

日本原子力研究所

中島 健

原研が建設を進めてきた過渡臨界実験装置TRACYが、昨年12月20日に初臨界を達成した。TRACYは、再処理施設等における臨界事故を模擬するために低濃縮の硝酸ウラニル水溶液を用いて超臨界実験を行う装置である。この実験では、再処理施設等における臨界事故事象を解明し、合理的な臨界事故評価手法の確立を目指すとともに、事故時の放射性物質の閉じ込め性能を実証することを目的としている。初臨界達成後、現在までに18回の運転を行い、安全棒反応度価値等の定出力運転時の安全性に関する試験を実施してきた。本稿では、TRACY実験のこれまでの成果と予定について述べる。

実験の概要

TRACYの炉心タンクは、直径50cmのSUS製円筒容器であり、この中に10%濃縮の硝酸ウラニル水溶液燃料を給液することにより実験を行う。炉心タンクの中心には直径約7cmの貫通孔があり、その内部を調整トランジェント棒（制御棒）が移動する。

実験は、主に反応度の添加量と添加率をパラメータにして実施する。超臨界実験を開始するための反応度添加は、①溶液燃料を一定の給液速度で炉心タンクに給液する（ランプ給液）方法、②調整トランジェント棒を電動駆動により一定の速度で炉心から引抜く（ランプ引抜き）方法、③調整トランジェント棒を圧縮空気駆動により瞬時（約0.2秒）に炉心から引抜く（パルス引抜き）方法の3とおりで行う。反応度の添加量は最大3ドル、また実験1回あたりの積分出力は9kWh（核分裂数 10^{18} ）までに制限されている。実験での反応度添加は、小さな量から行い、制限値を越えないことを確認しながら、段階的に添加量を増加させていく。TRACYの実験パラメータをTable 1に示す。

実験では、超臨界時の出力（中性子束）、温度、圧力等の時間変化を測定し、反応度フィードバック等のメカニズムを明らかにする。このために、現在も各種計測系統の整備を進めている。Table 2に、計測系の整備状況を示す。

これまでの成果

TRACYは初臨界後現在まで、定出力運転時の制御能力に関する性能検査を行ってきた。初臨界時の臨界近接は、燃料溶液を段階的に炉心タンクへ給液し、各段階における中性子計数率の（逆数の）変化を測定しながら行う逆増倍法により行った。ウラン濃度433g/l、遊離硝酸濃度0.9規定の燃料の臨界液位は45cmであった。Figure 1に実験と予備解析結果との比較を示す。実験は解析結果に比べて、やや高い液位で臨界となっている。これは、解析が中性子実効増倍率を過大評価していることを示す。この結果は、先行して行われたSTACY実験の結果と同じ傾向である。また、Figure 2には、調整トランジェント棒の反応度価値の測定結果と予備解析結果との比較を示す。反応度価値の測定は、制御棒落下法により行った。解析結果は、測定値と非常に良く一致しており、反応度価値に関しては、解析が十分良い精度を有していることがわかった。

今後の予定

今後は、引き続き定出力運転に関する検査及び特性試験を行うとともに、8年度前半には過渡出力運転（超臨界運転）に関する試験・検査を行う。その後、本格的な実験研究を開始する予定である。

Table 1 TRACY実験のパラメータ

炉心タンク	外径 50cm、内径約 7cm の円環形状 臨界液位 40~100cm
燃料	硝酸ウラニル水溶液 (²³⁵ U 濃縮度 10wt%)
反応度	最大 3 ドルまで添加 ・ 給液によるランプ状添加 ・ 調整トランジエント棒連続引抜きによるランプ状添加 ・ 調整トランジエント棒パルス引抜きによるパルス状添加
熱出力	最大 5000MW (定常運転時は 10kW)
積分出力	最大 9kWh/実験 (= 10 ¹⁸ fissions) 230kWh/年
最高圧力	9kg/cm ² G

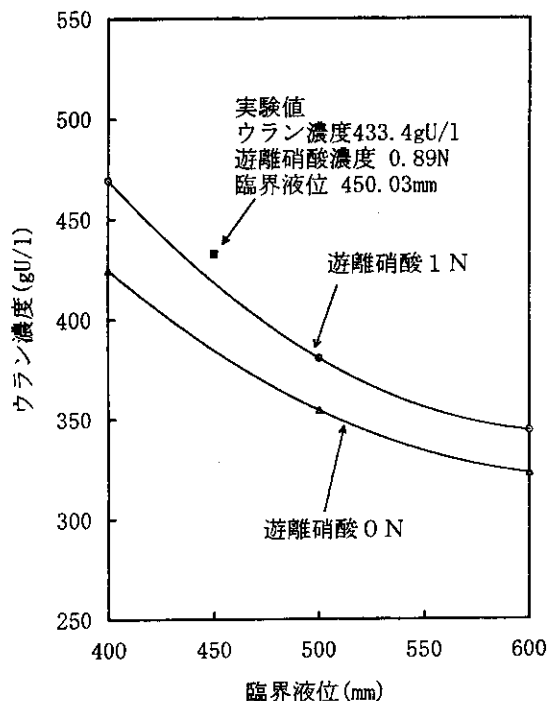


Figure 1 臨界液位とウラン濃度の関係 (実線は計算値)

Table 2 計測系の整備状況 (斜体は実験設備)

計測項目	設 備
中性子束	核計装過渡系: 線型 2 ch、対数 1 ch 核計装過渡系: 対数 1 ch (整備中)
ガンマ線	線量率計 2 ch
温度	炉心タンク底部 1 ch 炉内軸方向 10 ch
圧力	圧力計: 炉心タンク底面 1 ch 歪ゲージ: 炉心タンク壁面 8 ch (整備中)
ボイド	ボイド率計 (未整備)
液位	マイクロ波液位計 超音波液位計 (未整備)、 炉内監視カメラ (整備中)
放射性物質移行	ベントガスサンプリング系 (整備中)
その他	実験データ収集装置

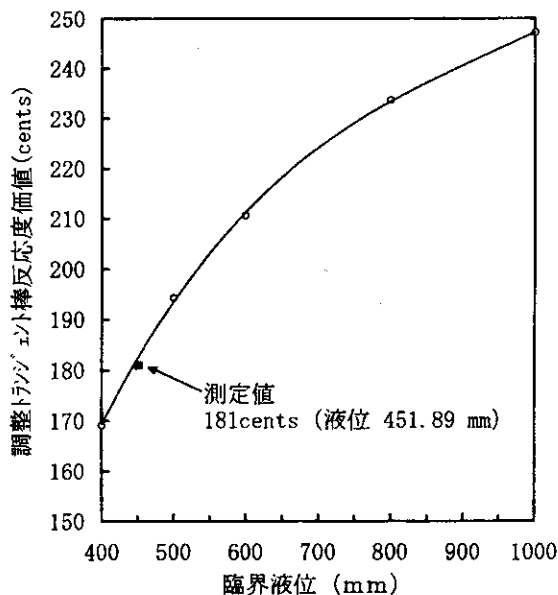


Figure 2 調整トランジエント棒の反応度値 (実線は計算値)

使用済燃料収納過程における未臨界度モニタ手法の開発

(株)東芝 原子力技術研究所 三橋偉司、植田 精、佐々木智治
磯子エンジニアリングセンター 中島吉崇

1.はじめに

使用済燃料の効率的な貯蔵の必要性や原子力発電所における経済性向上に伴う燃料濃縮度の上昇から、燃焼度クレジット(BUC)を採用する必要性が高まってきている。BUC採用の方法としては、(1)炉心燃焼管理計算値を用いる方法、(2)集合体単体の燃焼度や増倍特性を測定する方法、(3)燃料収納体系への装荷過程において未臨界度を測定する方法および(4)収納済体系において未臨界度を測定する方法に分類できる。本開発の目的は、分類(3)に属する実用的な未臨界度測定法を開発することにある。(注)

本報告では、BWR使用済燃料の装荷過程において使用済燃料から発生する中性子により形成される中性子束、開発中の未臨界度モニタ手法、UO₂新燃料による基礎実験とその結果を用いた装荷過程の模擬計算および当該手法の実用手順の概念を述べる。

2.未臨界度モニタ手法

実用時の作業性が良く、しかも装荷作業にも影響を与えない方法として、自発中性子増倍(INM)法を検討している。INM法は中性子束、中性子束分布等の測定値とその計算値を比較し、計算による実効増倍率(k_{eff})を補正する。INM法は、装荷過程が進むに従って k_{eff} が大きくなる一方、中性子束は $1/(1-k_{eff})$ 則に従って大きくなり、 k_{eff} が1.0に近づくにつれて感度が増す特徴を利用するものである。INM法のうち、自発中性子逆増倍(INSM)法、自発中性子束分布形(INFS)法および標準燃料法について開発、検討している。

INM法は計算、特に中性子発生率分布に大きく依存するため、開発段階では別の方法により未臨界度を確認する必要がある。自発中性子に影響を受けない外部中性子源増倍(ANSM)法のうち外部中性子源増倍分布形(AFS)法の開発、検討を行なっている。

3.装荷過程の熱中性子束の変化

典型的なBWR使用済燃料の装荷過程の模擬計算を行なった。横軸を体系の k_{eff} とし、縦軸を各軸方向高さの熱中性子束逆増倍とする臨界プロットは軸方向高さ依存性が大きく、未臨界度や臨界への近接を把握するのは困難である。そこで、生成断面積をゼロとする固定源計算を追加し、通常の固定線源計算との熱中性子束の比を一点炉モデルに適用して求める軸方向高さ依存増倍率 k_s を導入した。 k_s は燃焼度が最も小さい24ノードで最も大きく、 k_{eff} は装荷に伴い大きくなるに従って最大の k_s に近づく。臨界安全の観点からは軸方向で最も k_s が大きい領域に検出器を配置し、その増倍をモニタすることが望ましい。

4.INSM法に関する基礎実験と模擬解析

東芝臨界実験装置(NCA)において、ピッチ1.52cmの格子板に2行分の水ギャップを介して多数の7x7バンドルを装荷する体系の側面に検出器を配置し、熱中性子を計測した。使用した燃料棒(有効長150cm)は濃縮度2wt%であり、1、3、5wt%のものも一部併用した。

図1は得られた測定結果を用いてINSM法を適用した場合の特性を模擬的に示したものである。(A)において、点線は意図的に群定数の吸収断面積を5%大きくした場合の固定源計算による熱中性子束と計数率測定値を示している。この定数において装荷第2ステップで

(注)原子力学会91年秋の大会A55,92年春の年会H41,95年春の年会C25,C26,95年秋の大会A26,A27で口頭発表

両者が比例的になるよう生成断面積を修正した定数を用いて固定源計算した結果が(A)の白丸と一点鎖線、固有値計算した結果が(B)の白丸と二点鎖線データあり、それ以降の装荷ステップにおいて、両者の相関は比例的で、実効増倍率のバイアスも解消している。

5. AFS法に関する基礎実験

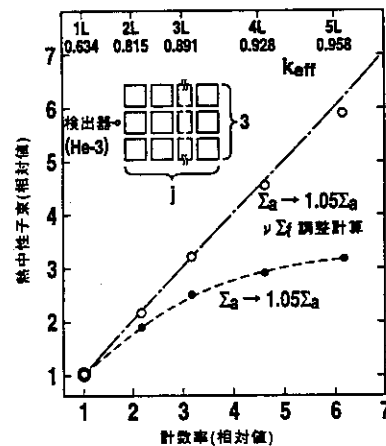
AFS法は、装荷体系を挟んだ一方の側面に検出器を配置し、対向する面で中性子源を軸方向に移動した際の中性子計数率の比から未臨界度を評価する。INSM法に関する基礎実験と同様な体系で実験を行ない、体系の実効増倍率と優れた相関があることが分かった。

6. 実用手順の概念

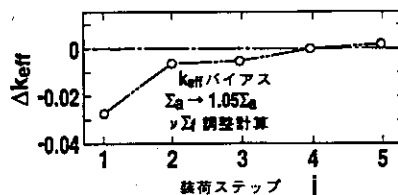
図2は開発中の未臨界度モニタ手法を使用済燃料装荷体系に実用する場合の手順の概念を示すものである。単一燃料集合体に対し、軸方向中性子測定を行ない、中性子放出率法により評価される軸方向燃焼度分布から群定数および自発中性子源分布を求める。装荷後には中性子束を測定する一方、3次元固定源計算を行ない、測定値と比較する。その結果を基に両者が比例するよう、例えば生成断面積を修正し、修正定数を用いて固有値計算により実効増倍率を求める。これはINSM法を用いた方法であるが、複数個の検出器による中性子束比の測定値を用いるINFS法も適用できる。いくつかの装荷ステップでは、INSM法の確認のため、AFS法を適用する。装荷終了後には、必要に応じてこれら手法以外に標準燃料法や水排除法等により更に信頼性を高める。

7. 結論

装荷作業に影響を与えない実用的な未臨界度モニタとして、自発中性子増倍(INM)法のうち、自発中性子逆増倍(INSM)法、自発中性子束分布形(INFS)法等を開発、検討している。リファレンスとなる独立の方法として、外部源中性子増倍(ANSM)法のうち、外部中性子源増倍分布形(AFS)法の開発、検討を行なっている。新燃料を用いた模擬実験・解析により、原理および成立性を確認した。BWR使用済燃料の装荷模擬計算を行ない、増倍特性や検出器配置に実用上有用な知見を得た。今後、使用済燃料の中性子放出率の変化や組成変化を考慮した広範囲な検討が必要である。



(A) 熱中性子束計算値と計数率測定値の比較 (装荷ステップj=1で規格化)



(B) 実効増倍率バイアスの変化

図1 実効増倍率誤差の減少を示した模擬評価の結果 (自発中性子逆増倍法を装荷過程に適用する場合)

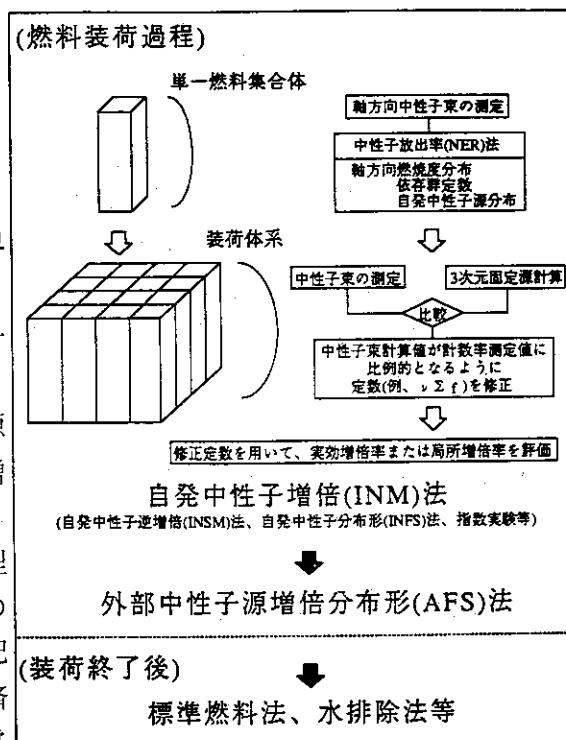


図2 使用済燃料装荷体系の未臨界度モニタ手法

オンライン臨界安全監視システム開発のための基礎研究

動燃事業団 摂南大学工学部
野尻 一郎 山田 澄

1. はじめに

核分裂性物質を大量に取り扱う核燃料サイクル施設においては、各工程における未臨界度を精度良く測定することにより、安全裕度を定量的に把握するとともに、処理する燃料の組成や形態等に従って変化する施設の運転状況に対応し未臨界度の変化を迅速に検知し、臨界事故の発生の可能性を未然に検知することが、施設の安全性を確保する上で極めて重要になると考えられる。定常状態における未臨界度については、パルス中性子法、Mihalczó法等により精度良い測定が可能であるが、中性子源を使用する等測定系が大がかりになるため、施設内に多数のシステムを設置するのは、経済性の観点から困難である。このため、本研究では、未臨界度の変化に着目し、必要に応じてオンラインで警報や制御信号を発することのできる安価なシステムの開発を目的として、ARMAモデルを用いた逐次型未臨界度推定アルゴリズムの検討を行っている。

2. ARMA モデルを用いた逐次型未臨界度推定アルゴリズム

定常状態にある未臨界原子炉の物理現象が、遅発中性子一群・一点炉近似動特性方程式に従う場合、中性子検出器出力信号の揺らぎのパワースペクトル密度 (PSD) は、原子炉の伝達関数の2乗に比例する。また、この信号揺らぎをA/D変換して得られる時系列データは、適当な条件のもとで自己回帰移動平均 (Auto-Regressive Moving Average, ARMA) 過程とみなせる。原子炉のARMAモデルでは、ARMAパラメータにより記述されるモデルの極と未臨界度の間に1対1の対応があることから、モデル伝達関数の極をオンラインで計算することにより未臨界度の推定が可能となる。

ARMAモデルパラメータの推定アルゴリズムとしては、カルマンフィルタアルゴリズムに等価な逐次推定手法であるRecursive Prediction Error (RPE) 法、RPE法の特殊なタイプであるPseudolinear Regression (PLR) 法、Recursive Extended Least Squares (ELS) 法及びRecursive Maximum Likelihood (RML) 法がある。ELS法はオンラインパラメータ同定のための誤差評価関数として最小2乗関数を用いている。RML法は誤差評価関数としてエントロピ最大原理に基づく尤度関数を評価関数として持つ。PLR法は、ELS法の収束を加速するために忘却係数を用いるアルゴリズムであり、RPE法はRML法に忘却関数を用いたものである。ELS、RML、PLRの各アルゴリズムは、RPE法のアルゴリズムの特殊な場合として実現できる。さらに、本研究ではこれらの同定アルゴリズムに加えて、非定常時系列データにおけるパラメータ推定の追従速度を速めるアルゴリズムとしてP-Matrix Activation (PMA) 法及びP-Matrix Diagonal Activation (PMDA) 法を開発している。

3. 未臨界原子炉における実時系列データの解析

未臨界度推定のために適切なアルゴリズムの選択と評価のため、近畿大学原子炉 (UTR-KINKI) 及び動燃大洗工学センタ重水臨界実験装置(DCA)において中性子揺らぎ信号を観測し、実時系列データの解析を行っている。

3.1 UTR-KINKIデータの解析

UTR-KINKIは、90%濃縮ウランを燃料とした軽水減速黒鉛反射体付き非均質型2分割炉心を持つ熱中性子炉で、最大熱出力1Wで、制御棒は安全棒2本、シム安全棒1本及び調整棒1

本の合計4本で構成されている。このため、システム同定にあたって零出力一点炉近似動特性方程式を適用できること、制御棒の駆動に反応度の変化によって非定常状態の実現できること等の利点から、UTR-KINKIの定常時系列データを用いて基本アルゴリズムの検討を行うとともに、非定常時系列データを用いて未臨界度の変化に対応できる最適なARMA同定アルゴリズムの選択とその評価を行った。

これら一連の検討により、未臨界度が変動する非定常状態における未臨界度推定アルゴリズムとしてはPMDA法が有効なこと、特に未臨界度が深い方向に変化する場合はELS法及び適切な忘却係数パラメータを用いたPRE法が優れていることが示された。また、未臨界度の変化がどの方向に変化するのかわからないような一般的な場合、細かいパラメータを選択する必要のない点で、RPE法よりもELS法にPMDA法を組み合わせたアルゴリズムが最も有効との結論が得られた。^{1) 2)}

3.2 DCAデータの解析

DCAは、核燃料サイクル施設の臨界安全設計の合理化と臨界安全管理の高度化を目的として実施している未臨界度測定技術の研究開発を行うために改造された施設であり、平成5年6月から未臨界度測定の本格的な実験研究が実施されている。DCAでは、実際の核燃料サイクル施設の炉物理条件が模擬できることから、UTR-KINKIのデータの信号処理法のDCAのデータへの有効性の確認、今後の実験研究にあたって適切な信号処理系の検討等を行うため、DCAの実時系列データを用いた予備解析を行った。

DCAにおける測定は、二酸化ウラン燃料（ウラン濃縮度1.2%）の体系で、カランドリア管内の重水水位を変化させることにより未臨界度を設定している。検出器にはHe-3及びBF₃比例計数管を用い、検出された中性子パルスを電流信号に変換し、時系列データを取得した。

得られた時系列データについて、サンプリング周波数、高周波及び低周波成分の除去、平均値除去及びARMAXモデル次数について検討した。これらの検討結果から得られた中性子増倍率0.989におけるPSDを高速フーリエ変換(FFT)によるPSDとともに解析例としてFig.1に示す。このように折点周波数がほぼ一致するPSDが得られたことから、この信号処理法がDCAデータの解析にも有効なことが確認でき、また、今後の測定のための信号処理系の条件が明らかとなった。

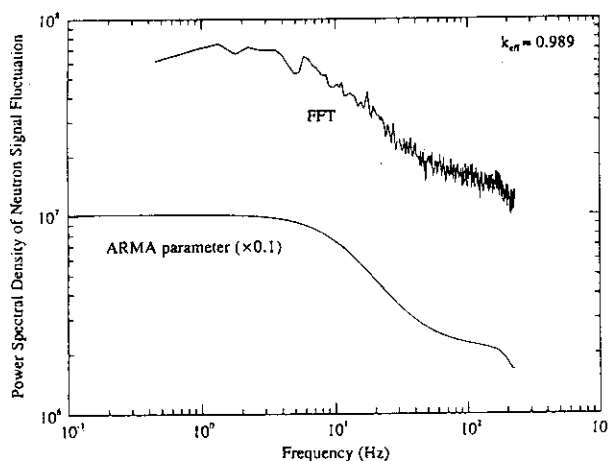


Fig.1 Comparison of PSD obtained by FFT and ARMA parameter

4. まとめ

これまでの検討により逐次型ARMAモデル同定アルゴリズムによる未臨界度の推定が可能なが示された。実際の核燃料サイクル施設においては、炉物理パラメータの設定が難しいと考えられるため、このアルゴリズムによる未臨界度の定量化は困難ではあるものの、未臨界度の変化の推定が可能となることから、オンライン臨界安全監視システムへの適用性については期待できるものとする。今後はDCAにおける実験研究を継続して行うとともに、動燃の核燃料サイクル施設を用いた実験研究も行いたいと考えている。

引用文献

- 1) 持田他：原子力学会「94秋の大会」C9.
- 2) Yamada, et.al., ICNC95, Vol.2, p11・84-11・91.

研究発表における質疑応答の概要（臨界安全性）

(1) STACY の成果と今後の計画

- Q. 反射体のない体系の計算において、タンク周辺にある構造体などの影響はどう評価しているのか。
- A. 検出器の反応度効果は別途評価している。その他の構造体については計算にて評価中であるが、実効増倍率で0.1%程度と考えられる。
- Q. 実験誤差の評価方法は。
- A. 各パラメータに対する分析誤差とその感度解析結果より求めた。液位については実験により評価した。海外の実験データについては、国毎のばらつきが大きく、計算値のバイアス評価には使用できない。
- Q. JENDL-3.2 を用いると k_{eff} が0.7%程度大きくなるのはなぜか。TCAの実験解析では一致していたのではないか。
- A. TCAの実験解析でもバイアスは小さいが、同じ傾向が認められている。
- C. JENDL-3.2 では、分離共鳴パラメータを ENDF-B6 のものと全面的に入れ替えた。また、U-235 の keV 領域の捕獲断面積を小さくした。これらが過大評価の主な原因と考えられる。だからといって、JENDL-3.1 が better というわけではない。現在、データを見直し中である。

(2) TRACY の成果と今後の予定

- Q. Rod drop 法による測定では、検出器依存性が認められたか。
- A. \$1.85 と \$1.75 程度の差が認められた。
- Q. β_{eff} の計算法は。
- A. 輸送コード TWOTRAN により計算した flux と adjoint flux を使用して求めた。

(3) 使用済燃料収納過程における未臨界度モニタ手法の開発

- Q. INSM（自発中性子逆増倍）法では計算した中性子束が実験に合うように、 ρ/Σ_f を補正しているが、他の炉定数を補正する方法は適用できないのか。
- A. 自発中性子逆増倍法では ρ/Σ_f を補正することでうまくいった。INFS（自発中性子束分布形）法のように中性子束の分布形を対象とするときは Σ_a を補正したほうが良い結果となる例もでてくる。
- Q. この手法の実用化はいつごろと考えているか。
- A. 現時点ではいつごろとは分からない。幅広い範囲で、使用済燃料の収納過程における中性子増倍特性の計算を行い、その特性を評価することがまず重要である。その後、実験による検討、評価を行って、実用化を進めるということになると考える。

(4) オンライン臨界安全監視システム開発のための基礎研究

- Q. リアルタイムでの監視というのは、どのくらいの時間を考えているのか。
- A. 現状の手法では、数分程度に時間がかかる。ゆっくりとした未臨界度変化には追従できる。

- C. STACY, TRACY の実験において、ノイズデータを記録しておいて欲しい。後で利用することができる。
- C. STACYではノイズを測定している。

7. 研究発表
- 廃棄物管理 -

地層処分システム性能評価のための核種移行データベース開発の現状

動燃・東海 油井三和

1. はじめに

高レベル放射性廃棄物の地層処分システムの性能評価における信頼性を向上させるためには、人工バリアや天然バリア中における核種移行現象を解明し、それに基づくモデルやデータベース開発が求められる。ここでは、放射性元素の溶解度やスペシエーションを評価するための熱力学データ、人工バリアであるベントナイトや岩石中の核種移行を評価するための吸着及び拡散に関するデータについて、これまでの課題を明らかにした上で、データベース開発のアプローチやその現状について紹介する。

2. 放射性元素の熱力学データベース

「高レベル放射性廃棄物地層処分研究開発報告書-平成3年度-」(以下 H-3レポートという)[1]で用いた熱力学データベース開発の課題としては、(1)炭酸錯体、特にアクチニド(IV)炭酸錯体のデータの信頼性向上(2)信頼性未評価のデータの整備(3)存在しないデータの取得や予測(4)温度依存性(5)固相・液相化学種の推定、同定の妥当性(6)雰囲気制御下でのデータの充実(7)酸化、還元状態の把握、分析(8)コロイドや有機物の効果(9)溶解度制限固相の熱力学安定性、速度論(10)自己照射効果(11)圧縮ベントナイト中における熱力学モデルの妥当性(12)活量補正の妥当性があげられる。一方、これら技術的課題を踏まえつつ、性能評価の観点からは、データの網羅性、現実性、保守性が要求される。

H-3レポート以降の実験的研究としては、U、Pu、Np等の溶解度の炭酸濃度依存性データの取得やPd、Sn、Se、Sm等の単純系や一部ベントナイト共存系での溶解度確認研究を実施している。またデータベースの整備作業としては、最新の国際的データベースとの比較により網羅性を確認するとともに、最新の実験データに基づきデータベースの確認計算やナチュラル・アナログデータを用いた妥当性の確認によりその現実性、保守性の確認を行っている。データが存在しない場合やアクチニド元素等の化学的性質の反映については、理論的な検討も行っている。

これまでの著者らの検討の結果、Uについては水酸化物固相、水酸化物錯体、Puについては水酸化物や酸化物固相、Thについては硫酸塩や硫酸錯体、Cmについては水酸化物や炭酸錯体、Snについては水酸化物錯体、Smについては水酸化物固相や水酸化炭酸塩等のデータの見直しや追加の必要性が確認された。一方Am、Ra、Pd、Se、Tc、Niについては現段階ではほぼ妥当であるものの、SeやRaについては共沈固相(固溶体)データの整備が今後必要である。なおPa、Ac等についてはデータがほとんど存在せず評価に至っていない。活量係数の補正については、高塩強度まで適用可能なPitzerモデルのパラメータの限界について検討を行なっている。

3. ベントナイト中の核種移行データベース

H-3レポートにおけるベントナイト中の核種移行は、分配係数(Kd)や実効拡散係数(De)を用いて、保守性の与え方も容易な物質移行モデルにより解析が行なわれた。

Kdについては、通常バッチ法でデータを取得するが、取得した実験条件だけに有効である場合が多く、今後膨大なデータが必要となる。このようなKdデータの蓄積をどんなに進めても、信頼性向上は望めないことが、OECD/NEAのSorption Workshopにより指摘された。このような問題を解決し、かつKdの信頼性を向上させるためには、吸着現象を構成する素過程を理解し、それを数式化し、必要となる基本定数を明らかにした上で、バッチ実験を行うことが求められる。このような背景に基づき、H-3レポート以降の実験的研究に基づく吸着データベース開発手順は、(1)吸着支配固相と考えられるスメクタイトや鉄鉱物等の表面特性データの取得(2)単純系バッチ実験に

よる吸着平衡定数（イオン交換定数や表面錯体定数）の整備(3)複雑系バッチ実験による吸着平衡定数の確認(4)拡散実験による吸着平衡定数の確認である。なお、吸着実験を行うにあたって最も重要なことは、対象とする核種の熱力学データの信頼性である。この条件が満たされないまま、実験を行ったとしても、信頼できる吸着平衡定数は得られない。[2]

この考え方に基づき、著者らは、代表的な陽イオンと陰イオンであるCsやSe、炭酸と錯体を作りやすいアクチニド3価、4価の代表としてAmとPuのベントナイトに対する吸着実験を行い、分配係数の濃度依存性やpH依存性、鉱物の表面分析結果等に基づいてイオン交換や表面錯体反応モデルにより解釈し、その吸着平衡定数を整備した[3]。また還元雰囲気におけるTcやUのクニゲルVIに対する分配係数は、酸化雰囲気と比べ1-3桁高いことが示されており、吸着機構としては、支配固相として鉄鉱物を仮定した表面錯体反応モデルによる解釈が行われた[4]。

一方、 D_e は、形状因子（FF）と自由水中の拡散係数（ D^* ）の積で表され、さらにFFは空隙率（ ϵ ）と幾何学的因子（ ψ ）の積で表せる。 ψ はトリチウム（ ^3H ）の D_e 、みかけの拡散係数（ D_a ）や D^* から求めることができる。 ψ は、さらに拡散化学種のイオン排除や分子フィルトレーションを表す因子（ δ ）と物理的空隙構造、すなわち物理的移行経路の長さを表す因子（ τ^2 ）の商として定義すると、 D_e は以下のように表すことができる。

$$D_e = FF \cdot D^* = \epsilon \cdot \psi \cdot D^* = \epsilon \cdot (\delta / \tau^2) \cdot D^*$$

ここで、 τ^2 は、 ^3H の拡散実験により求めることができるし、 δ は上の定義に従えば、電気二重層モデルによりベントナイトの表面電位、空隙水の型、空隙の幅、拡散化学種がわかれば解析できる。これまでのクニゲルVIを用いた大気下でのCs、Tc、Np、Uのスルー・ディフュージョン法による D_e の密度依存性は、このモデルによりほぼ説明がつくことがわかった[5]。

圧縮ベントナイト系へ上記吸着モデルと拡散現象に関する電気二重層モデルを同時に適用することについても、代表的陽イオンと陰イオンであるCsとSeの場合、良好な結果を得ている。

4. 岩石中の核種移行データベース

H-3レポートでは、岩石中の吸着や拡散に関するデータについては、文献調査に基づきその幅を与えている。多孔質岩盤の場合、ベントナイトと同様の一般的アプローチが可能であるが、亀裂性岩盤の場合、H-3レポート以降、特に原位置での観察や分析を踏まえて核種移行解析に影響を与える微細な物質移行経路を同定した上で、それに対応したデータ取得が求められている。

吸着に関しては花崗閃緑岩や凝灰岩を中心に、無酸素あるいは還元雰囲気におけるSe、Tc、U等の分配係数が整備された。ベントナイトと同様、還元雰囲気におけるTc、Uの分配係数は、酸化雰囲気と比べ2-4桁高いことが示されており、表面錯体モデルにより解釈が行われた[4]。拡散に関しては、花崗閃緑岩や泥岩等について、空隙率や細孔径分布を測定するとともに、Cs、Ni、Sm等について大気下のスルー・ディフュージョン法による拡散実験を行った。その結果、圧縮ベントナイトと比較し、岩石は相対的に空隙が大きい（100Å以上）、 δ まで考慮しなくても、形状因子（FF）と自由水中の拡散係数（ D^* ）の積で実測値は、ほぼ説明できることがわかった。

なお、亀裂性岩盤の場合は、亀裂内充填鉱物や母岩変質部についてもデータ取得を行い、核種移行データの傾向性を把握した。

[1]動燃事業団:PNC TN 1410 92-081(1992)

[2]油井三和他:放射性廃棄物研究、1、33(1994)

[3]Shibutani, T. et al.:Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVII、p.725-730(1994)

[4]Baston, G. M.N. et al.:Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII、p.989-996(1995)

[5]例えば、Kato, H. et al.:Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVIII、p.277-284(1995)

TRU廃棄物の非破壊測定に関する研究

日本原子力研究所 原子炉工学部 センシング技術研究室

春山 満夫 荒 克之 高瀬操 杉本洋一

目 的

国内再処理等で発生することが予想されるTRU廃棄物の非破壊測定技術を開発し、今後問題になるであろう浅地層処分について、その処分の目安値(1.1GBq/ton)を満足する検出限界を達成し、廃棄物内部の核分裂性物質質量及びTRU核種放射エネルギーを高い精度を持って定量し、安全及び経済的な処分法に寄与することを目的とする。

測定法

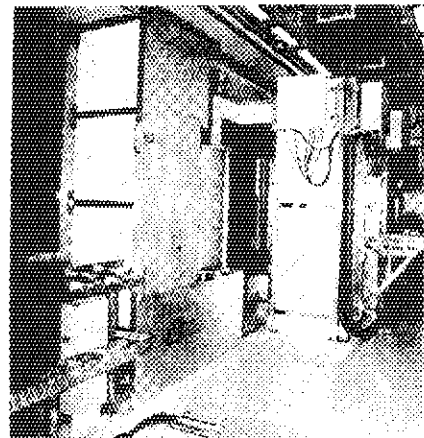
TRU廃棄物の非破壊測定技術を開発のために、ここで採用している主な測定法は、アクティブ中性子法、パッシブ中性子法及びガンマ線CT法である。中性子測定を主にする理由は、核分裂性核種(U-235, Pu-239)もしくはその親核種を測定するために必要であり、マトリックスが高密度またはγ線エネルギーが低すぎるでγ線の減衰が起こる場合、γ線放出率が低い場合、核分裂生成物あるいは放射化生成物の存在する中で核分裂性核種(U-235, Pu-239)もしくはその親核種を測定する場合に有効であるからである。

アクティブ中性子法

廃棄物中の ^{239}Pu , ^{241}Pu , ^{235}U 等の核分裂性物質を選択的に測定する方法で、中性子発生用加速器から放出された14 MeV中性子を熱中性子化して、核分裂性物質を含む廃棄物に照射することによって核分裂を誘発させ、その結果発生する核分裂中性子を検出する。

測定データは、図1に示すように、時間依存測定データとして得ることができ、最小二乗法により、核分裂中性子検出数を導き出す。

写1のアクティブ中性子測定装置は、核分裂中性子に対して、5.38%の検出効率があり、200secの測定時間でプルトニウム試料のみの場合、0.5 mgの検出限界をもつ。

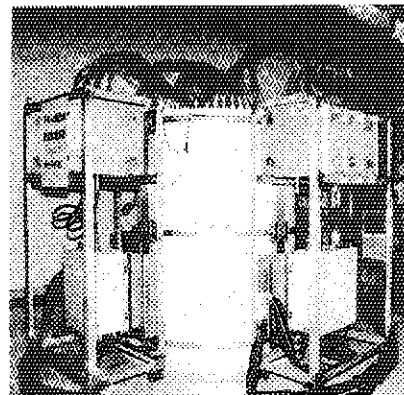


写1 アクティブ中性子法測定装置

パッシブ中性子法

廃棄物中のTRU核種から放出される中性子を検出し、内部放射エネルギーを求めようとする方法で、中性子検出パルスの時間間隔を測定することにより、TRU核種の自発核分裂中性子及び(α,n)反応によって発生する中性子を弁別する。(写2参照)

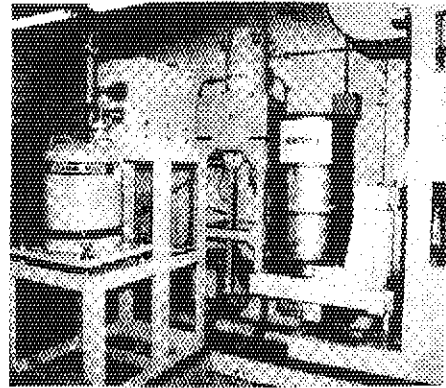
測定データは、図2に示すように、時間間隔測定データとして得ることができ、最小二乗法により、自発核分裂中性子を起因とする同時成分と(α,n)中性子を主体とする非同時成分とに分離し、核分裂中性子検出数を導き出す。写真2のパッシブ中性子測定装置の検出効率は、11.36%である。その他、測定法として、核分裂中性子の多重度を測定して、自発核分裂における中性子放出率の違いから、核種を同定定量できる可能性のある中性子多重度測定法を試みる予定である。この方法を採用するためには、更に、検出効率を向上させる必要がある。



写2 パッシブ中性子法測定装置

ガンマ線CT法

ガンマ線TCTスキャン装置により、廃棄物を回転及び水平に移動することによりスキャン測定し、各測定点の投影データを画像再構成することにより、廃棄物断面の密度分布を得る。また、ECTスキャンは、TCTスキャン同様、廃棄物を回転及び水平移動によるスキャン測定によって、内部ガンマ核種の放射能濃度分布を得る。(写3参照)



写3 ECT、TCT測定装置

この装置は、第1世代の型式のもので、36×36のピクセルの解像度の断面画像を得るための測定に、6～12時間という長い時間をかけなければならないのが現状である。

不均質廃棄物測定及びTRU核種の定量

廃棄物に含まれるTRU核種(核分裂性物質を含む)を測定する場合、測定対象となるTRU廃棄物の種類・形態、即ち、その寸法形状、内部マトリックス、均質の廃棄物、不均質の廃棄物、非定型の廃棄物、TRU核種の濃度分布、主要固化材等の違いによって、検出感度は大きく異なる。そのため、廃棄物内部の核分裂性物質質量及びα放射能量の決定は、内部マトリックスとTRU核種が均質に混在しているような均質廃棄物を除き、非常に難しいのが現状である。

廃棄物の情報の入手、ガンマ線CTによる固体の構造・密度分布及びTRU核種の濃度分布等の情報をパッシブ中性子測定法及びアクティブ中性子測定法について3次元中性子輸送推定計算を行い、その結果を反映することによって、高い精度で廃棄物内に存在する核分裂性物質質量及びα放射能量の決定を可能とする。(図3参照)

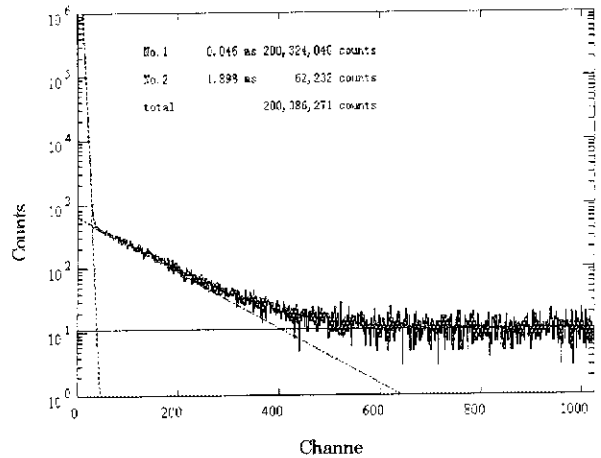


図1 アクティブ中性子法時間依存測定データ(19 μ sec/ch)

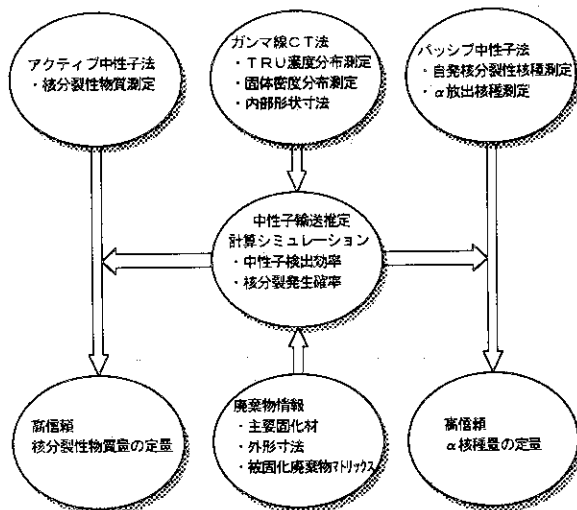


図3 高信頼廃棄物測定評価プロセス

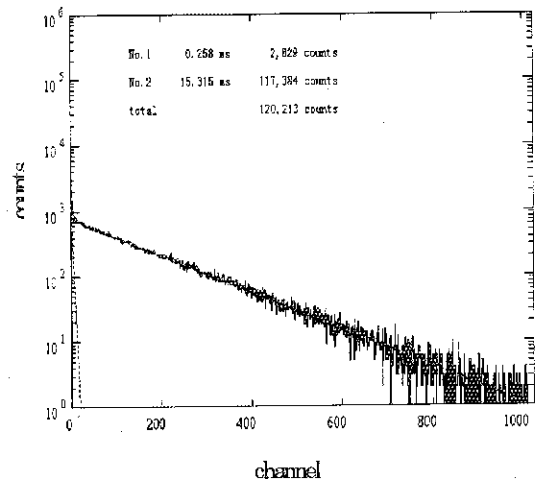


図2 パッシブ中性子法時間積分測定データ(100 μ sec / ch)

高濃度TRU廃棄物含有ジルコニア固化体の適用性に関する研究

日本原子力研究所 環境安全研究部、大阪大学 工学部*

蔵本賢一、三田村久吉、巻野勇喜雄*、馬場恒孝、宇埜正美*、柳忠*

1. 序 本研究は群分離施設から発生する高濃度TRU核種廃棄物を固化対象としたセラミック固化体のうち、イットリア安定化ジルコニア (YSZ) の適用性について検討することを目的としている。TRU核種を長期間生体系から隔離することは重要なことであり、例えば高度化群分離施設から発生する高濃度TRU核種廃棄物には独自の処理・処分法が有効と考えられる。この時、固化体の特性を改善することによりその他のバリア材に要求される負担を質的に、量的に軽減することが可能であり、さらに処分サイトのコストの削減も可能となる。

本報告では、TRU核種を固定化するためのYSZ固化体の適用性について、相安定性と化学的耐久性に着目しTRU模擬元素としてCeとNdを用いた研究結果、さらにNUCEFにおいて実施する²³⁷Npや²⁴¹Am含有YSZ固化体の、適用性に関する研究計画について発表する。

2. 実験 YSZ及びCe、Nd酸化物を混合し、1400℃で焼結した試料を試験に用いた。XRD法を用いてYSZ固化体の結晶相を同定し、その格子定数の変化より固溶範囲を求めることにより相安定性を評価した。化学的耐久性に関しては、75μm以下に分級された粉体試料を用いた、脱イオン水中・4ヶ月間の150℃での浸出実験を行い評価した。また、TRU模擬元素含有量と化学的耐久性を関連付けた。さらに、電子顕微鏡観察及び密度測定を行った。

3. 結果と考察 Figure1に示す様に、YSZ固化体は0<Ce<48.2、0<Nd<19.4mol%の固溶範囲で安定であること、また、格子定数は図中の式の様に含まれに依り直線的に増加することを示した。Nd含有固化体の格子定数の変化が大きいのはNdのイオン半径がCeのそれより大きいためである。Ce+Nd含有YSZ固化体では、0<(Ce, Nd)<24.1mol%の範囲で安定で、(YSZ_{0.518}Ce_{0.241}Nd_{0.241})_{01.834}組成の高含有試料の作製が可能であった。

Figure2に示すように、脱イオン水中・4ヶ月間のYSZ固化体の化学的耐久性は、Ce含有量の増加に伴って良化すること、逆にNd含有量が増えると劣化することを明らかにした。さらに、Ce+Nd含有試料ではCe及びNdの値は一桁程度良化していることを明らかにした。これは酸素空孔のごく近傍と周辺の微細な結晶構造が異なるためTRU模擬元素の含有量に従って酸素空孔量に変化し、そのためCe-OとNd-O結合距離が変化したためと思われる。また、化学的耐久性の値は $10^{-11} \text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1}$ 以下であり現在開発されているボロシリケートガラスよりも極めて低い値であることを示した。

電子顕微鏡観察の結果、YSZ固化体の平均粒径は8.7μmであり焼結前の一次粒径が0.3μm程度であることを考慮すると著しく粒成長していることを明らかにするとともに、密度測定の結果、相対密度が96.7%の高密度試料を作製することができた。

以上のように相安定性、化学的耐久性に優れた高密度YSZ固化体が作製可能であることを明らかにし、YSZ固化体が高濃度TRU核種廃棄物固化体として適用可能であることを示した。

4. 今後の研究 長寿命のTRU核種である²³⁷Npや²⁴¹Amを含有したYSZ固化体を焼結雰囲気等を変化させて作製する。得られた固化体について、XRD法を用い形成結晶を同定し相安定性を評価するとともに²³⁷Npや²⁴¹Amの固化体中での価数を特定する。浸出試験により化学的耐久性を評価するとともに、²³⁷Npや²⁴¹Amの溶解性と価数及び含有量との関連性を明らかにする。また、強度試験や密度測定等を通して固化体のその他の物性値を測定する。以上の試験研究をNUCEF-B棟にて行い、YSZの、高濃度TRU核種廃棄物固化体としての適用性を確かなものにする。

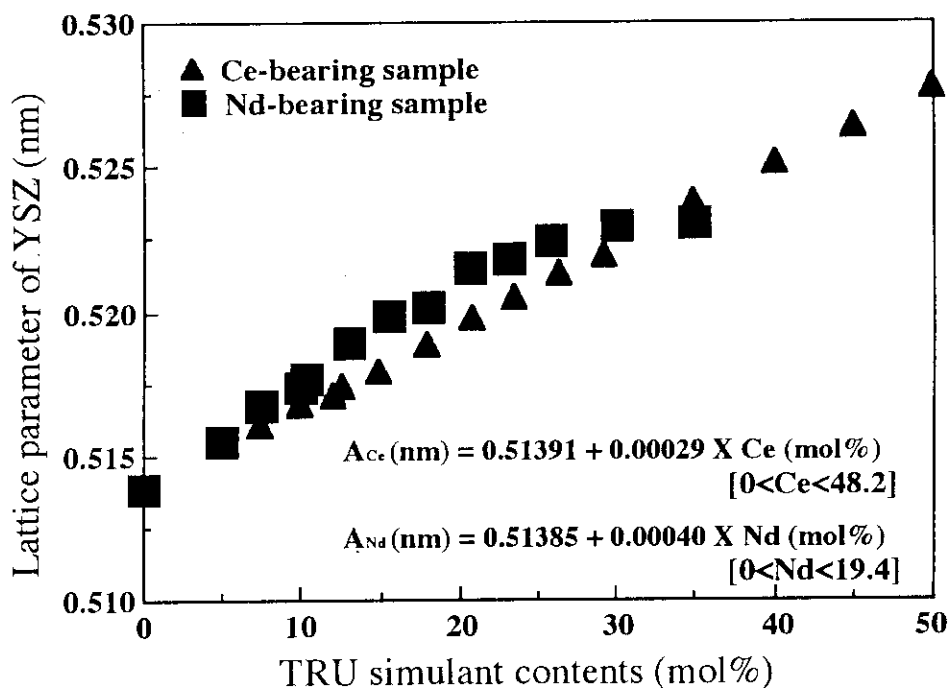


Fig.1 Lattice parameter variations of the YSZ solid solution ceramic waste forms formed by the addition of TRU simulants, Ce and Nd.

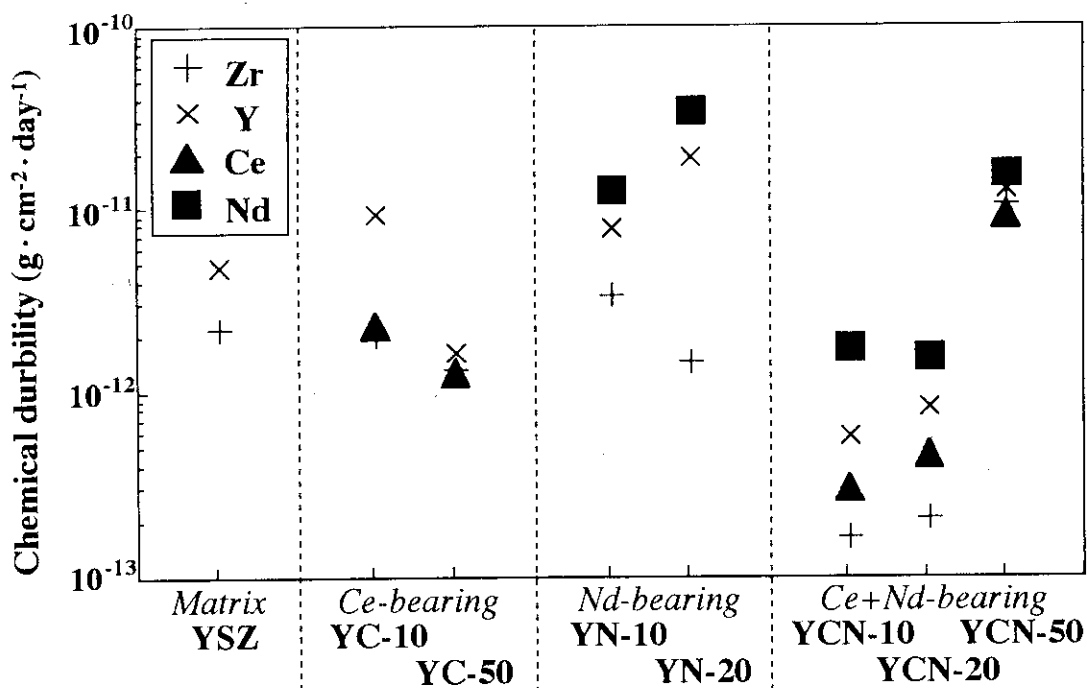
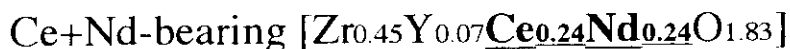


Fig.2 Chemical durability of powdered YSZ solid solution ceramic waste forms in deionized water at 150 °C for 114 days.

↓
Change of microstructure surrounding oxygen vacancies

廃棄物処分における固液界面現象

東京大学大学院工学系研究科システム量子工学専攻

長崎 晋也

固液界面現象の重要性

これまで行われてきた地層処分の安全評価に関する研究の大部分は、地下水中に溶解した放射性元素が、人工バリア構成材（オーバパックの腐食生成物や緩衝材など）あるいは天然バリアである地層中の岩石や鉱物と接触することで、その中のどれだけの割合が緩衝材や岩石・鉱物などに吸着するかをマクロ量の変化として捉え、吸着割合あるいは吸着分配比という形で定量化するものであった。また実験を通して得られた吸着割合や吸着分配比に対しては、マクロな観点から系全体を平均化して熱力学的・平衡論的に取り扱うイオン交換反応モデルや表面錯体反応モデルが適用されてきた。

しかし近年、例えば人工バリアに注目すれば、以下のような地層処分に特異的な環境条件ゆえ、これまでの熱力学的・平衡論的取り扱いでは人工バリア緩衝材の有力候補材であるベントナイトと放射性元素との相互作用に関して、正確な現象の解釈や将来予測ができない可能性が考えられるようになってきた。つまり、(i) 溶存元素イオンはベントナイト層間において相互作用すると考えられるが、ベントナイト層間（約 9Å）には水分子は高々 3 層しか存在し得ない。そのような超微細構造内での挙動が、連続媒体を前提として構築されている現在の熱力学的・平衡論的取り扱いで正確に解釈できるかどうか疑問である、(ii) ベントナイトは深部地層中において高圧密状態で使用されるため固液比が非常に大きい系である。このような高固液比条件では溶存元素イオンと固体表面との相互作用が極めて大きくなるが、現在の熱力学的・平衡論的取り扱いでは希薄溶液系が基本となっており固体との相互作用が必ずしも十分に考慮されていない、(iii) ベントナイトの主要構成鉱物であるスメクタイトからは陽イオン、陰イオンが溶出するため高イオン強度条件となる一方、スメクタイトの高いイオン交換能が微細空隙内の層間水の化学状態を大きく左右する、などである。また、天然バリアにおいてもバリアを構成する岩石・鉱物中に、酸化還元反応に寄与する元素（Fe(II)やMnO₂など）が含まれている場合には、バルクの地下水化学条件から予測される酸化状態とは異なった酸化還元反応を伴う吸着現象が観測されている。このほか、核種が吸着したのち鉱物中へ取り込まれたり、共存する地下水コロイド表面に吸着して擬似コロイドを形成する現象、沈殿し時間とともにアモルファス構造から結晶構造へと変化する現象なども核種移行挙動予測のためには解明すべき重要な研究課題である。

これらの挙動は、地下水と岩石・鉱物・ベントナイトなどの固相との間の固液界面において生じる化学現象である。地下環境中における核種の化学挙動を解明し、それを定量的に予測するためには、マクロな現象理解だけにとどまらず、ミクロな観点から固液界面現象を理解する必要があると考えられる。

東京大学における研究例

東京大学（システム量子工学専攻）においては、地下環境中におけるアクチニド元素の化学挙動を解明するために、溶解度測定や岩石・ベントナイトへの吸着分配比測定、コロイド形成と移行への影響などをマクロな観点から研究する一方で、ミクロな観点からの固液界面

現象解明のための研究を開始し始めたところである。

(1) 光学的手法

MnO₂ 表面への酸化還元電位に敏感な元素の吸着挙動を観測すると、バルクの地下水化学条件 (pH、酸化還元電位、イオン強度、温度など) における熱力学評価から予測される吸着挙動とは異なる結果が得られる。この原因として、MnO₂ 表面と地下水との固液界面において電子の授受が起こり酸化還元反応が発生している可能性が考えられる。日本原子力研究所との協力研究を通して、この現象を赤外分光分析法や蛍光分析法により直接観測する研究を行っており、特に蛍光分析結果から吸着反応に酸化還元反応が強く関与していることを示唆する結果を得ている。

一方、レーザ誘起光音響分析 (PAS) 法や FTIR/PAS 法を利用して、鉄などの酸化物表面における吸着結合構造の予測を行っている。特に、FTIR/PAS を用いた研究では、有機物 (ここでは簡単のため EDTA を使用) の酸化物表面への吸着構造の予測を試みており、固液界面現象解明のための実験手法として、FTIR/PAS が利用できる可能性があることを確認している。また、赤外分光分析からの結合情報を補完する手法として、レーザラマン分光分析法を用いた研究の立ち上げも行っており、特に赤外不活性な系やコロイドなどの粒子を含む系での研究を計画している。

(2) 理論による表面相互作用 (DLVO 理論)

固相とイオンあるいはコロイドなどの粒子との相互作用、特に吸着反応や粒子の凝集現象に関しては、DLVO理論によって良く説明される。東大においても、地層中の狭隘経路内を帯電した粒子が移行する場合、地下水の平均速度以上の速度で移行したり、あるいは Stokes-Einstein 式で予測される以上の速度で拡散する現象を実験的に確認し、固液界面における相互作用ポテンシャルを考慮することで定量的にそれらの現象を説明してきている。さらに、粘土系コロイド粒子の石英表面への吸着やそこからの脱着現象を DLVO 理論で説明するとともに、その現象がアクチニドの移行挙動に及ぼす影響を検討している。

しかしその一方で、特に脱離反応、あるいは固液界面の極近傍においては、既存の DLVO 理論では説明できない相互作用ポテンシャル場の存在も考えられており、今後、さらに研究を展開していかなければならないと考えている。

(3) 量子化学計算

固液界面現象を直接、ミクロな観点から実験的に観測することは非常に困難である場合がある。このような系における固液界面現象の理解と予測のための手法として、量子化学計算に注目している。量子化学計算の適用性を確認するために、2:1型粘土鉱物の陽イオン交換性能に直接寄与する粘土構造内での負電荷分布を、半経験的分子軌道法を用いて評価し、これまでの実験結果などとの比較を行っている。

固液界面現象解明に向けての NUCEF への期待

マクロ、ミクロを問わず、これまでの固液界面現象の研究は、大学や原研、動燃においてそれぞれほぼ独立な形で進められてきた。固液界面現象をミクロな観点から研究を行うためには、研究アイデア (ある意味では研究の柔軟性) と最新設備との連携が不可欠である。今後は協力研究や共同研究などを有効に活用し、これらの研究機関相互の研究協力の推進 (一方通行ではいけない) と、例えば MIRAGE 計画のような有機的組織構成を考えた場合には、当該分野全体の発展のためのとりまとめ役としての役割が期待される。

天然バリア中におけるTRU核種の吸着移行挙動に関する研究

日本原子力研究所環境安全研究部

田中忠夫, 村岡 進

【はじめに】

我が国では、現在建設中の大型再処理施設の運転、回収したプルトニウムの利用、海外に委託している使用済燃料の再処理に伴って発生するTRU核種を含む低（中）レベル放射性廃棄物の返還が実施される可能性など、TRU核種を含む廃棄物の発生量が今後増大するものと考えられる。NUCEFでは、再処理施設等から発生する廃棄物のうち、浅地層処分可能な放射性廃棄物中のTRU核種濃度（濃度上限値）の設定、並びにTRU核種を含む廃棄物の処分における安全性の向上とその検証に寄与するため、TRU核種の移行を阻止・遅延させる役割を果たすことが期待される土壌や岩石等（天然バリア）を対象として、以下に示す3項目の試験研究を実施する。

- 基礎的研究：TRU核種の吸着挙動に及ぼすフミン酸の影響の把握、及び固液界面におけるTRU核種の吸着状態の解明（東大との協力研究）
- 吸着・移行特性試験：TRU核種のバッチ法吸着実験や小カラムを用いた移行実験による吸着・移行データの取得、主要な吸着・移行機構の抽出、及び主たる移行化学形態の同定、並びに実験結果に基づく吸着移行基礎モデルの提案
- 未攪乱大型カラム試験：未攪乱状態の200φ土壌カラム用いたTRU核種の移行・拡散試験による吸着移行モデルの検証と信頼性の高い移行パラメータの取得

平成7年7月からTRU核種を用いた吸着・移行特性試験を開始した。種々の土壌や堆積岩を対象としたPuの吸着特性試験において、これまでに得られた結果を報告する。

【Puの吸着特性試験】

土壌や堆積岩層など多孔質地層媒体中における放射性核種の移行は、地中水の移流拡散現象と土壌/地中水間での反応とによって主に制御される。低レベル放射性廃棄物の浅地層中への埋設処分の安全評価においては、土壌/地中水間での反応として、土壌と地下水間における放射性核種の可逆的な瞬時平衡を仮定した分配係数が用いられている。本研究では、土壌試料として海岸砂、クロボク土、凝灰質砂、黄色土、赤色土を、堆積岩試料として砂岩、凝灰岩を対象として、 ^{238}Pu のバッチ法吸着実験を実施し、分配係数と土壌物性値との関係を調べるとともに、支配的な吸着機構を抽出し、各々の試料に固有なPuの吸着挙動のモデル化を試みる。

1. 実験方法

土壌試料または粉碎した堆積岩試料0.5gと脱イオン水10cm³とを50cm³テフロン容器内で168時間接触させた後、液相中の ^{238}Pu 濃度が10³Bq/cm³となるよう ^{238}Pu (IV)の希薄硝酸水溶液を添加して吸着反応を開始させた。吸着反応は25°Cで168時間行い、反応開始から3, 24, 48, 120及び168時間後の上澄み液中の ^{238}Pu 濃度を測定した。また、168時間後の上澄み液についてはpH及びEhを測定するとともに、液中に存在する ^{238}Pu 化学種の分子サイズの分布を調べるため、0.45μmのmembrane filter及び分画分子量(MW)5,000, 30,000,

100,000のultrafilterでろ過し、フィルタ透過液中の ^{238}Pu 濃度を測定した。

^{238}Pu を吸着させた各試料は、168時間同一の試料と接触させた平衡水、 0.5M ($=\text{mol}/\text{dm}^3$)の CaCl_2 , 0.5MKCl , $0.1\text{MK-oxalate}+0.1\text{MNH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 及び $30\%\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3$ で逐次抽出操作を行い、脱離した ^{238}Pu 濃度を測定した。

2. 結果及び考察

吸着反応開始から3時間で液相に添加した Pu の50~95%が試料に吸着した。その後 Pu の吸着はゆっくり進行し、168時間後に至ってもほとんどの試料で吸着反応は平衡に至らなかった。これは、 Pu の吸着には瞬時平衡とみなせる早い反応と瞬時平衡とみなせない遅い反応とが存在することを示しており、土壌や堆積岩に対する Pu の吸着を定量化する場合、吸着反応の速度を考慮する必要があることが示唆された。また、168時間後の上澄み液中の Pu 濃度から計算した各試料に対する Pu の分配係数は、フミン酸等腐植物質を多く含有しているクロボク土や黄色土で著しく大きな値が得られた (Table 1)。

上澄み液をろ過した結果、凝灰質砂と赤色土を除き、サイズの異なるコロイド状 Pu 化学種の存在が確認された。コロイド状 Pu 化学種は海岸砂、砂岩、凝灰岩と接触させた液相中で特に多く存在した。これら試料からは、他の試料と比べて浮遊性ケイ酸及び腐植物質の溶出が顕著にみられることから、コロイド状 Pu 化学種は液相中に浮遊するコロイド状のケイ酸や腐植物質に Pu が吸着して形成される疑似コロイドである可能性が高い。このようなコロイド状 Pu 化学種が地層媒体中を移行する場合、あるサイズ以上の Pu 化学種は地層間隙に捕集されるフラクションとみなせる。捕集されるとみなす Pu 化学種のサイズによって、分配係数で1桁以上の違いが生じることが分かった。

吸着実験と脱離実験とで得られた分配係数を比較すると、脱離過程における分配係数は吸着過程から得られた値より大きく、土壌や堆積岩への Pu の吸着には非可逆的な吸着機構が関与していることが見い出された。逐次抽出操作の結果、各試料に吸着したほとんどの Pu は $\text{K-oxalate}+\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ によって脱離されることから、土壌や堆積岩における Pu の吸着状態は鉄やマンガンの水酸化酸化物との化学結合が支配的である可能性が高く、 Pu の非可逆的な吸着機構は鉄やマンガンの水酸化酸化物との化学結合に基づくものであると推察される。

【おわりに】

土壌や堆積岩試料に対する Pu の吸着挙動を定量的に解釈するためには、瞬時平衡とみなすことができない反応や非可逆的な反応の存在、さらにはサイズの異なるコロイド状 Pu 化学種の存在などの不均一系を考慮する必要があることが示唆された。今後、移行評価にも適用可能なマクロな観点からの吸着モデルの構築に反映させるため、液相中の Pu の原子価の分析、腐植物質との錯体の抽出、逐次抽出後試料に残存する Pu の分析を行うとともに、カラム法による Pu の移行特性試験を実施し、吸着移行モデルの構築を謀る。

Table 1 Pu の分配係数 K_d と pH , E_h

	海岸砂	クロボク土	凝灰質砂	砂岩	凝灰岩	黄色土	赤色土
K_d (cm^3/g)	180	7100	780	200	210	3200	400
pH	8.0	6.2	6.7	9.6	7.2	4.9	5.0
E_h (mV)	240	330	340	220	310	410	400

研究発表における質疑応答の概要（廃棄物管理）

(1)地層処分システム性能評価のための核種移行データベース開発の現状

- Q. 10万年100万年といった長期間の変質挙動を考えた場合、単純な炭酸錯体のみではなく、普通の元素との固溶体の形成についての考慮がなされる可能性はあるか。実験ではできないことではあるが。
- A. 重要な Se、Ra については考慮する予定である。

(2)TRU 廃棄物の非破壊測定に関する研究

- Q. 深層処分になってくるとヨウ素等も廃棄物に入ってくる。NUCEF での研究は TRU 核種のみを対象にするのか。
- A. その場合、現在行っている測定法とまったく異なってくる。ヨウ素を測定評価する必要があるれば、その核種に対応した測定法を別に考えなければならないだろうが、NUCEF では、当面、TRU 核種の高感度・高信頼測定法についての研究を行う。
- C. 測定の観点から、測定を行うことを前提とした、廃棄物の製品化をめざした廃棄物処理を行ってほしい。さらにその廃棄物の性状について情報を示してほしい。

(3)高濃度 TRU 廃棄物含有ジルコニア固化体の適用性に関する研究

- Q. Chemical durability を脱イオン水を用いた浸出試験のみで決定するのは十分ではない。
- A. 確かにそのとおりである。今回の発表では、狭い意味で chemical durability を用いている。
- Q. 希土類元素は溶解度が低く、溶液の濃度は沈殿を作った後の濃度ではないのか。
- A. 今回の浸出実験結果には溶液濃度と容器に付着した沈殿も含まれており、溶液濃度のみを計算した値ではない。

(4)廃棄物処分における固液界面現象

- Q. コロイドの亀裂中の移行は重要であるが、filtration の効果と DLVO 理論とはどういう相関関係があるのか、モデルにはどのようにとりこまれているのか。
- A. 最終的にマクロで見た場合の filtration と吸着と実際のメカニズムに基づいた filtration と吸着という見方がある。細かく見た場合には、吸着の方は DLVO 理論及びそれにプラス α のものが入ってくる。脱着の方は全く新しいことを考える必要がある。filtration は粒子が慣性力で物理的に壁に付着するというイメージを持っており、DLVO 理論とは異なると考えている。これをマクロな形で定式化したときにどう取り込むかはさらに議論及び研究が必要であると考えている。
- Q. 量子化学計算で粘土鉱物を取り扱う場合、アクチニド元素は量子効果が入ってくるので難しいかと思うが、今後どのように考えているか。
- A. そのとおりで量子化学の導入はこの分野では新しく、現状では難しいが、これまでの知見を踏まえ、少しずつ研究を積み重ねていく予定である。

(5)天然バリア中における TRU 核種吸着移行挙動に関する研究

- Q. 脱離成分を逐次抽出法で求めているが、その脱離した成分、即ち脱離の KD を求めた成分と瞬間的に付く成分とは何か相関があるか。瞬間的に付くものは付きやすいし取れやすいといったような関係はないか。
- A. 両方とも脱離時間は同じであり、吸着は瞬時に起こり、脱離は非常に遅い。したがって、瞬間的に付いた成分は即ち非可逆的に吸着させた成分ということが実験結果からは今のところ考えることができる。
- Q. むしろ取れる時間の方が遅くなっている。結合が時間とともに強くなっている可能性もあるわけか。
- A. 時間依存性も見られるので、イオン交換的に付いたものが徐々に化学結合に移行していることも考えられる。

以上5件の発表後、本セッションの総括が行われた。処分をにらんだ方向として、熱力学データ等の取得や TRU 核種の非破壊測定法の開発が急務であるとともに、現象をミクロな観点から解明する研究の必要性が要求されるようになってきた。このような多岐に広がる研究を円滑に進めるためには、原研や動燃、大学、民間、それぞれ相互間のより密接な研究協力体制作りが不可欠であり、NUCEF がこれらをつなぐ橋掛的な組織になることが望まれた。

