

JAERI-Conf

97-002



第2回NUCEFセミナー講演報文集
1996年12月10日、東海研究所、東海村

1997年2月

第2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, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

第2回NUCEFセミナー講演報文集
1996年12月10日、東海研究所、東海村

日本原子力研究所東海研究所
第2回NUCEFセミナーワーキンググループ*

(1997年1月20日受理)

第2回NUCEFセミナーは、1996年12月10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、情報交換を行ない、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。本セミナーでは、NUCEFに関連する再処理及び廃棄物処理処分の研究分野に関して、1件の基調講演と7件の研究発表がなされ、原研内外の研究者によって討議がなされた。本セミナーの参加者は211名（うち原研外より129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。

東海研究所：〒319-11 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

* 松村 達郎¹⁾、津幡 靖宏¹⁾、梅田 幹¹⁾、朝倉 俊英²⁾、藤原 武³⁾、中山 真一⁴⁾、藏本 賢一⁴⁾

1) NUCF試験室

2) 燃料サイクル安全工学部

3) 燃料研究部

4) 環境安全研究部

Proceedings of the Second NUCEF Seminar
10 Dec. 1996, JAERI, Tokai, Japan

Second NUCEF Seminar Working Group*

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

(Received January 20, 1997)

The Second NUCEF Seminar was held at JAERI Tokai Establishment on 10 December 1996. This seminar was planned by researchers in JAERI for effective research promotion and cooperation, and researchers from both the inside and outside of JAERI presented one plenary session and 7 papers in the following two technical sessions: Reprocessing, Partitioning and Basic Chemistry, and Radioactive Waste Management.

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

* Tatsuro MATSUMURA¹⁾, Yasuhiro TSUBATA¹⁾, Miki UMEDA¹⁾, Toshihide ASKAKURA²⁾, Takeshi FUJIWARA³⁾, Shinichi NAKAYAMA⁴⁾, Kenichi KURAMOTO⁴⁾

1) Department of NUCEF Project

2) Department of Fuel Cycle Safety Research

3) Department of Chemistry and Fuel Research

4) Department of Environmental Safety Research

目 次

1. 基調講演	1
・アクチノイドの溶液化学	3
上野 鑫 (金沢大)	
・質疑応答の概要	5
2. 研究発表 (廃棄物処理処分)	7
・超高温処理法に関する研究	9
宇埜正美 (大阪大)	
・ウラン鉱床を利用したナチュラルアナログ研究	11
吉田栄一 (動燃)	
・地層処分のためのアクチニド元素の地球化学的挙動に関する研究	13
中山真一、山口徹治、永野哲志 (原研)	
・質疑応答の概要	15
3. 研究発表 (再処理関連)	17
・再処理工程におけるネプツニウムの分配挙動	19
—硝酸／亜硝酸との反応をめぐって—	
朽山 修、中村仁宣、片山 靖、廣田雅哉、井上 泰 (東北大)	
・高レベル廃液からのNpとAmの分離	21
鶴志田 守、深澤哲生、河村文雄 (日立製作所)	
・三価アクチニドと希土類の抽出分離	23
駒 義和、小山智造、田中康正 (動燃)	
・再処理プロセスの実験的検討 —沈殿生成を中心として—	25
朝倉俊英、木原武弘、内山軍蔵、渡邊眞樹男、中野雄次、藤根幸雄 (原研)	
・質疑応答の概要	27

Contents

1.	Plenary Session	1
	• Solution Chemistry of the Actinides	3
	Kaoru UENO (Kanazawa Univ.)	
	• Questions and Answers	5
2.	Technical Session (Radioactive Waste Management)	7
	• Processing HLLW by Super High Temperature Method	9
	<u>Masayoshi UNO</u> (Osaka Univ.)	
	• The Use of Tono Natural Analogue Study for Performance Assessment	11
	<u>Hidekazu YOSHIDA</u> (PNC)	
	• Geochemical Behavior of Actinide Elements for Geologic Disposal of Radioactive Waste	13
	<u>Shinichi NAKAYAMA</u> , <u>Tetsuji YAMAGUCHI</u> , <u>Tetsushi NAGANO</u> (JAERI)	
	• Questions and Answers	15
3.	Technical Session (Reprocesing)	17
	• Distribution Behavior of Neptunium in Purex Processes	19
	— Redox Reaction with Nitric/Nitrous Acids —	
	<u>Osamu TOCHIYAMA</u> , <u>Yoshinobu NAKAMURA</u> , <u>Yasushi KATAYAMA</u>	
	Masaya HIROTA, Yasushi INOUE (Tohoku Univ.)	
	• Separation of Neptunium and Americium from High Level Liquid Waste	21
	<u>Mamoru KAMOSHIDA</u> , <u>Tetsuo FUKASAWA</u> , <u>Fumio KAWAMURA</u> (Hitachi, Ltd.)	
	• Separation of Tri-valent Actinide and Lanthanide by Solvent Extraction	23
	<u>Yoshikazu KOMA</u> , <u>Tomozo KOYAMA</u> , <u>Yasumasa TANAKA</u> (PNC)	
	• Experimental Study on Advanced Reprocessing Focused on Precipitates Formation	25
	<u>Toshihide ASAKURA</u> , <u>Takehiro KIHARA</u> , <u>Gunzo UCHIYAMA</u> ,	
	<u>Makio WATANABE</u> , <u>Yuuji NAKANO</u> , <u>Sachio FUJINE</u> (JAERI)	
	• Questions and Answers	27

1. 基調講演

アクチノイドの溶液化学

アクチノイドの溶液化学

金沢大学
上野 錠

1. はじめに

原子番号89番アクチニウムに始まり103番ローレンシウムに終わる15元素をアクチノイド(Actinoids)と呼ぶ。これは4f電子の逐次充填で形成されるランタノイド(Lanthanoids)に対応して5f電子の逐次充填で形成されるために付けられた呼称である。

アクチノイドを構成している核種は総て放射性であり、主な壊変形式は α 壊変であるが、質量数の大きい核種では自発核分裂が加わる。誘導核分裂の反応断面積が大きいのも特徴である。アクチノイドは、主な用途が原子力分野にあり、核的性質が利用されるので元素としてよりも、個々の同位体の性質が重要となる。元素記号、電子構造などをTable 1に示す。

2. 生成

トリウムとウランは核燃料物質またはその親物質として、鉱物から多量分離・生産されているが、アクチニウムとプロトアクチニウムはウラン鉱滓から少量分離されている。

超ウラン元素の生成には加速器と原子炉が使用される。原子力発電所の使用済み燃料の再処理廃液からも超ウラン元素は回収されている。

a. 加速器による生成

標的物質を加速粒子で照射して合成するこの方法は、超プルトニウム元素を生成するための最も一般的な方法であり、しかも原子番号100番フェルミウムより原子番号の大きい元素はこの方法でのみ生成される。しかしながら、生成される原子数が少なく、またもちいる加速粒子のエネルギーが高いため副反応が多数起こる欠点がある。

b. 原子炉による生成

原子炉の中性子によるウラン、プルトニウムなどの照射により、可秤量の超ウラン元素が生成される。中性子照射により一部は核分裂を起こすが、中性子捕獲反応と β^- 壊変を繰り返して、順次質量数の大きい同位体および高い原子番号の元素が生成する。この方法で合成できる最も質量数の大きい核種は ^{257}Fm である。

3. 溶液化学的性質

5f^n の電子構造をとるアクチノイドの化学的性質は、 4f^n の電子構造をとるランタノイドと比較される。 4f 電子に比べて 5f 電子の結合エネルギーが弱く、また外

Table 1. アクチノイドの名称と電子構造

原子番号	記号	名 称	電子構造 ^{a)}	酸化状態 ^{b)}
89	Ac	アクチニウム	$6\text{d}7\text{s}^2$	3
90	Th	トリウム	$6\text{d}^27\text{s}^2$	(3) 4
91	Pa	プロトアクチニウム	$5\text{f}^16\text{d}7\text{s}^2$	(3) 4 5
92	U	ウラン	$5\text{f}^26\text{d}7\text{s}^2$	3 4 5 6
93	Np	ネプツニウム	$5\text{f}^36\text{d}7\text{s}^2$	3 4 5 6 7
94	Pu	プルトニウム	$5\text{f}^47\text{s}^2$	3 4 5 6 7
95	Am	アメリシウム	$5\text{f}^57\text{s}^2$	(2) 3 4 5 6 (7)
96	Cm	キュリウム	$5\text{f}^67\text{s}^2$	3 4 5* 6*
97	Bk	バークリウム	$5\text{f}^77\text{s}^2$	3 4
98	Cf	カリホルニウム	$5\text{f}^87\text{s}^2$	(2) 3 (4) 5*
99	Es	アインスタインウム	$5\text{f}^97\text{s}^2$	(2) 3 4*
100	Fm	フェルミウム	$5\text{f}^{10}7\text{s}^2$	2 3
101	Md	メンデレビウム	$(5\text{f}^{11}7\text{s}^2)$	1* 2 3
102	No	ノーベリウム	$(5\text{f}^{12}7\text{s}^2)$	2 3
103	Lr	ローレンシウム	$(5\text{f}^{13}6\text{d}7\text{s}^2)$ or $5\text{f}^{12}7\text{s}^27\text{p}$	3

a) ガス状原子に対し、ラドン殻の外部のみ():推定

b) 太字: 最も安定、(): 不安定、*: 未確認

殻電子による遮蔽効果が小さいことから、アクチノイドはランタノイドに比べ、より高い酸化状態を取り得る。とくに原子番号が91から94番の範囲でこの傾向が著しく、主な酸化状態がⅦ価であるランタノイドとの化学的性質の類似は、それ程強いものではない。しかし原子番号94番のプルトニウムより原子番号の大きいアクチノイドでは、主な酸化状態がⅢ価となりランタノイドとの類似性が強まる。

a. 水溶液中のイオン形と色

酸性の水溶液中でⅠ～Ⅵ価のアクチノイド(M)は、 M^+ , M^{2+} , M^{3+} , M^{4+} , MO_2^+ , MO_2^{2+} のイオン形で、アルカリ性の水溶液中でⅦ価のアクチノイドは MO_5^{3-} または $MO_2(OH)_6^{3-}$ のイオン形で存在する。

水溶液中のイオンは近紫外、可視、近赤外部に狭く鋭い吸収帯を示す。5f電子遷移に基づくこの吸収帯は、アクチノイドの同定や定量に用いられるとともに、種々の酸化状態間の平衡や反応速度などの測定に使用される。イオンの形と色をTable 2に示す。

b. 不均化反応

M^{4+} , MO_2^+ イオンでは、酸性溶液中で不均化反応を起こすことがあり、その結果酸化状態の異なる数種のイオンが同一溶液中に共存することとなる。プルトニウムの四つの酸化状態(Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ, Ⅵ)のどの酸化・還元対の電位も互いに近接した値をとるため、平衡状態では四つの酸化状態が互いに認められるほどの濃度で存在する。

c. 加水分解および錯イオン生成

アクチノイドイオノンは硬い酸であるので、塩基である陰イオンや有機塩基と酸・塩基結合をつくる。

加水分解：反応は $M^{n+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^{(n-1)+} + H^+$ と書くことが出来る。この反応が何段にも進めば $M(OH)_n$ として沈殿する。加水分解の容易さは一般に $M^{4+} > MO_2^{2+} > M^{3+} > MO_2^+$ の順である。Ⅳ価のイオンは加水分解し易い。

錯イオン生成：錯体の安定度は平衡定数で示されるが、錯体生成の容易さは一般には加水分解の容易さの順になる。平衡定数の差は化学分離に利用される。

d. 溶液化学的分離

化学分離は原子力工業に関与した精錬、燃料の再処理などに欠くことの出来ない重要な化学過程であり、沈殿法、イオン交換法、溶媒抽出法が主に利用される。

超ウラン元素の研究などで必要な分離は主として(1)核分裂生成物および不純物からの分離(2)ランタノイドからの分離(3)超ウラン元素の相互分離である。

イオン交換法：実験室規模でのアクチノイドの標準的な分離精製法となっている。陽イオン交換法では、有機錯化剤と各元素の錯体生成反応の平衡定数の違いによる分離法が使用される。錯化剤には α -ヒドロキシイソ酪酸などがある。陰イオン交換法では、濃厚塩化リチウム溶液を用いてアクチノイドとランタノイドが分離できる。アルコール・硝酸混合溶液はⅢ価イオンの相互分離に多用されている。

溶媒抽出法：放射線分解を受けにくい抽出剤が大規模な分離に使用される。主な抽出剤にはリン酸トリエステルがあり、TBPは原子力分野で広く利用されている。

Table 2. イオン形と色

イオン型 元素	M^+	M^{2+}	MO_2^+	MO_2^{2+}	MO_5^{3-}
Ac	無色				
Th		無色			
Pa		無色	無色		
U	赤	緑	(不明)	黄	
Np	青から紫	黄から緑	緑	桃から赤	暗緑
Pu	青から紫	黄褐から橙褐	赤紫	黄から桃褐	暗緑
Am	桃から黄	(不明)	黄	琥珀	
Cm	青緑	(不明)			
Bk	緑	黄			
Cf	緑				

基調講演における質疑応答の概要

- Q. 原研の NUCEF では、アクチノイドを用いた実験を行ない、よい成果が出るよう努力を続けるが、Cm 以上の元素を用いる実験は、困難が伴う。実験を行なう際に最小限必要なアクチノイドの量あるいは模擬可能な物質があれば、ぜひ教えていただきたい。
- A. トレーサ量の実験であれば、半減期の短い ^{242}Cm を用いることによって、簡易な設備（簡単なグローブボックス等）でかなりのことができるのではないか。また、Am と Eu は分離するのが困難であるほど挙動が似ている。したがって、Am に関しては Eu である程度模擬可能だと考えられる。実験に関しては、模擬物質で十分練習をしてから、本番の実験に取り掛かるのがよいのではないか。

2. 研究発表

— 廃棄物処理処分 —

超高温処理法に関する研究

大阪大学工学部原子力工学科

宇埜正美

はじめに

超高温処理法¹⁾では、図1に示すようにまずPUREXプロセスにより発生した高レベル廃液を700°C程度の温度で加熱し、水、硝酸を気化させる。得られた高レベル廃液仮焼体に還元剤としての金属窒化物を加え、1600°C以上の温度で熱処理を行う。この処理により、高発熱元素であるCs等が気化分離された後、還元剤より酸化物生成自由エネルギーの大きい白金族元素等は還元されて金属相となり、アルカリ土類、希土類、ZrおよびTRUは、還元剤として加わった金属元素と共に複合酸化物相を形成する。この処理を、金属相および酸化物相の両相が溶融する温度で行うと、中心の金属相を酸化物相がとり囲むように両相が分離して得られる(図2)。還元剤としては、その還元能力と取り扱いの容易さから、AlN、BN、Si₃N₄、TiNを候補にあげている。この方法の特徴は、Csの気化分離という困難はあるものの、有用金属の回収と発熱元素の分離に伴う固化体の減容を、わずかな添加物と単純なプロセスで行おうとするものである。

本研究室では、これまで模擬高レベル廃液仮焼体を用いた処理実験と共に、金属相・酸化物相各々について、各相を構成する元素の数を減らした単純化した系を用いて素反応の解明を行ってきた。現在までに得られている結果のうちいくつかを以下にまとめると。

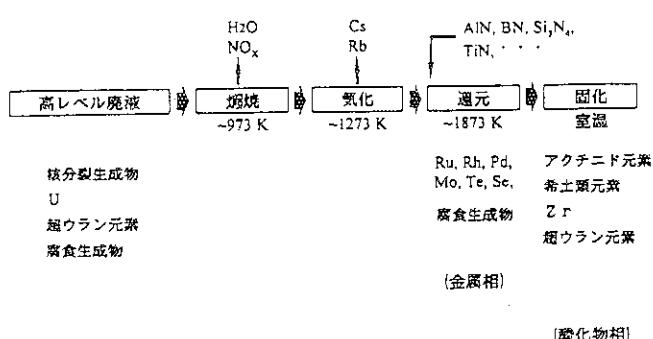


図1 超高温処理法のプロセス

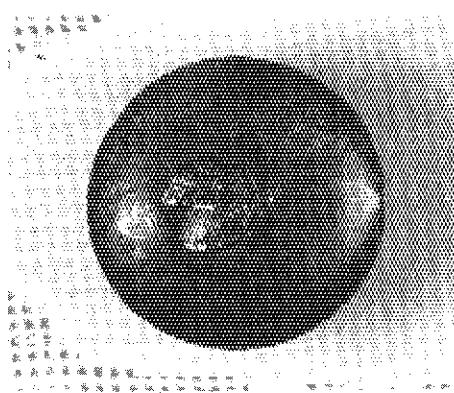


図2 超高温処理法の反応生成物

白金族FP酸化物およびRe酸化物の還元挙動

本方法の熱処理条件(1600°C、Ar雰囲気)下、金属相にくるべき元素の多くは、熱力学的には還元剤がなくても熱還元されると考えられる。しかし、Tcの酸化物は、かなり低温で還元反応が起こらないと気化する恐れがあり、またRu、Rh、Moなどの金属は、この程度の温度では溶融しないと考えられる。これらの点を明らかにする目的で、主に白金族元素の酸化物およびTcの模擬としてのRe酸化物について、幾つかの単純化した系での還元・溶融挙動を調べた。その結果、

①Re₂O₇単独では、250°Cで完全に昇華し、また AlN、BN、Si₃N₄を還元剤として用いた場合もこの温度での昇華反応を完全には抑制できず、2割程度のReしか回収出来ないこと。

②TiNを還元剤として用いると、250°Cでの昇華反応を完全に抑制することが出来るが、この温度までの還元反応により生じたReO₃が550°Cで再びRe₂O₇に変わり、最終的に得られたReの回収率は4割程度と考えられること。²⁾

③金属相は主に白金族FP、MoとPUREXプロセス中にステンレスの容器等から混入した腐食生成物(CP:Fe、Cr、Ni)との合金よりもなるが、このCPの固溶により高融点金属であるRu、Moを含む金属相が1600°Cでも溶融することなどがわかった。³⁾

単純化した酸化物固化体の合成

現在までの所、金属窒化物は還元剤として添加しているため、酸化物相にくる全金属元素中での還元剤から加わる金属元素の割合は、5割弱である。得られた酸化物相は、そのままセッラミックス固化体としたいため、その化学状態を知ることは大変重要である。また酸化物相にくる元素のうち希土類、Zr等の酸化物の融点は処理温度、1600°Cよりはるかに高い。これらの挙動の解明のため、アルカリ土類および希土類よりそれぞれ1種類の酸化物とZrO₂および還元剤として加わる金属元素の酸化物からなる単純化した酸化物固化体を合成し、その同定を試みた。その結果、

①酸化物相を構成するのは、主に希土類とZrとの複合酸化物、アルカリ土類または希土類と還元剤として加えた金属元素との複合酸化物であり、一部FPのみからなる酸化物も見られた。

②この還元剤として加えた金属元素との複合酸化物化により、希土類等高融点酸化物を含む酸化物相が溶融したと考えられる。

③BNを還元剤と想定した場合、必ずしも耐水性の高い複合酸化物が得られず、またAlNを還元剤と想定した場合、1600°Cでは十分な溶融状態が得られなかった。これらの事とReの回収の可能性を残すため、現在のところTiNが最も良い還元剤と考えられる。

模擬高レベル廃液仮焼体とTiN還元剤との超高温処理

代表例として、模擬高レベル廃液仮焼体とTiN還元剤を超高温処理(1600°C、1 h)して得られた生成物の酸化物相のX線回折パターンを図3に示す。これまで行って来た単純化した系での生成物の分析結果もふまえて、酸化物相を形成する化合物は、Sr_{0.5}RETi₂O₆、BaTiO₃相、La₄Ti₉O₂₄相、SrCeO₃相、ZrTiO₄、Nd-Zr酸化物である。今後は、これら酸化物相について固化体としての物性を測定し、処理温度・時間および添加物の最適化を行って行く予定である。

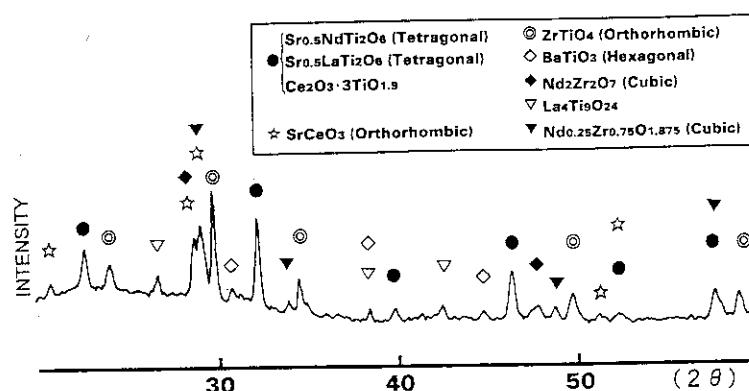


図3 TiNを還元剤とする模擬高レベル廃液仮焼体の超高温処理より得られた酸化物相のX線回折パターン

- 1) M.UNO et al., Mat.Res.soc.Symp.Proc., vol 353, 1339(1995).
- 2) M.UNO et al., J.Nucl.Sci.Tech., 33(1996)879.
- 3) M.UNO et al., to be published in J. Nucl.Sci Tech., vol 34(1996).

ウラン鉱床を利用したナチュラルアナログ研究

動力炉・核燃料開発事業団 東濃地科学センター

吉田英一

1.はじめに

地層処分システムでの地質環境の有する長期的な核種隔離性能に関するナチュラルアナログ研究は、自然界の地球化学的な現象の研究である。しかしながら、ウラン鉱床などの地球化学的な研究を行えば、それがアナログ（類似）研究になるわけではない。自然現象についての研究をナチュラルアナログ研究として位置づけるためには、研究対象とする現象と、処分システムの概念や安全性の評価に用いるモデルとの類似性を①概念モデルの構築、②安全評価モデルへのインプットデータの提供、そして③安全評価モデルの妥当性の確認の3つの観点に沿って明確にする必要がある（Figure 1）。そのためには、従来の観察を主体とした調査に、新たにモデル化を意識した実験的アプローチを加えることが有効であると考えられる。東濃地科学センターでは、ウラン鉱床を利用したナチュラルアナログ研究として上記①～③の考え方方に沿ったアプローチを展開中である^{1), 2)}。

2.実施内容

上記①～③に対応した研究内容は、以下の通りである。

(1)概念モデルの構築

概念モデルの構築として、処分システムの評価上重要である核種移行経路のモデル化に焦点を絞った調査を実施中である。具体的には、地層（堆積岩）中のウランの濃度分布と透水係数分布との相関から、地層中の選択的移行経路の構造の同定を行っている。

(2)安全評価モデルへのインプットデータの提供

安全評価モデルへの信頼性のあるインプットデータを提供するためには、室内試験から得られたデータや現象の、地質時間的スケールでの外挿の妥当性を示すことが重要である。東濃地科学センターではそのために、天然の状態を模擬した条件下でのU-233を用いた収着試験を実施し、得られたデータによって天然現象が説明可能かどうかの検討を進めている。

(3)安全評価モデルの妥当性の確認

地層（堆積岩）中の核種隔離性能に関する安全評価モデルの1つである拡散モデルが、実際の地質環境下において適用できるかどうかについて、ウラン濃集部の微視的な観察結果と室内での拡散試験結果との比較による検討を実施中である。

3.結果および考察

(1)概念モデルの構築

月吉ウラン鉱床鉱体部より採取した岩芯試料のウラン濃度分析と透水試験から（Figure 2）、層状に繰り返す高透水層にウランも濃集していることが確認された。これは、割れ目のない堆積岩中における核種移行シナリオを解析する際にも、移行経路の概念モデルとして層状の選択

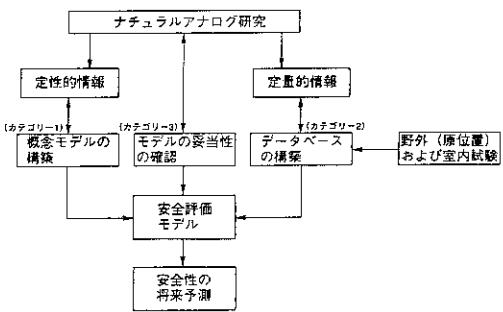


Fig.1 ナチュラルアナログ研究の考え方

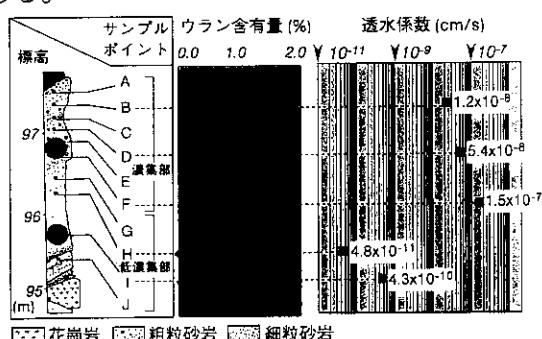


Fig.2 ウラン濃集部と透水性との相関

的経路を想定することが現実的であることを示唆するものである。

(2) 安全評価モデルへのインプットデータの提供

収着試験から、ウランの濃集部における収着係数は小さく、濃集していない部分の収着係数は、100ml/g 前後の値を示すことが認められた (Figure 3)。これは、ウランの濃集が収着能力の有無に左右されるのではなく、ウランが透過した量に依存することを示す。これは(1)の成果と矛盾せず、これまでの室内試験において一般的に取得されている100ml/g 前後の収着係数でも、地質学的時間スケールでは地質環境中に、ウランや処分システムの評価対象となっているその他の核種を十分に濃集・固定させ得る可能性を示す³⁾。

(3) 安全評価モデルの妥当性の確認

ウラン濃集部での透水係数・動水勾配・ウランの自由水中の拡散係数から導きだされるペクレ数 (Pe) は、 $Pe < 2$ であり、さらにウランの収着係数を考慮すると、拡散支配領域と考えられる $Pe < 1$ より十分に小さくなる。これは地質環境下では、地下水によってウランが供給された後のウラン元素の動きとして、拡散現象が支配的であることを示す。また拡散現象を指示する傍証として、岩石の構成鉱物である石英粒子内の、微小割れ目 (Dead-end pore)へのウランの充填も確認した (Figure 4)。以上の結果は、地質環境下において長期にわたって拡散現象が生じること、そして拡散モデルを処分システムの安全評価モデルの一つとして活用可能であることを示すものである⁴⁾。

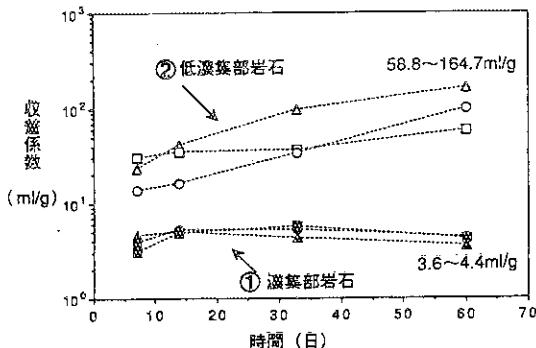


Fig.3 還元雰囲気下での収着試験結果

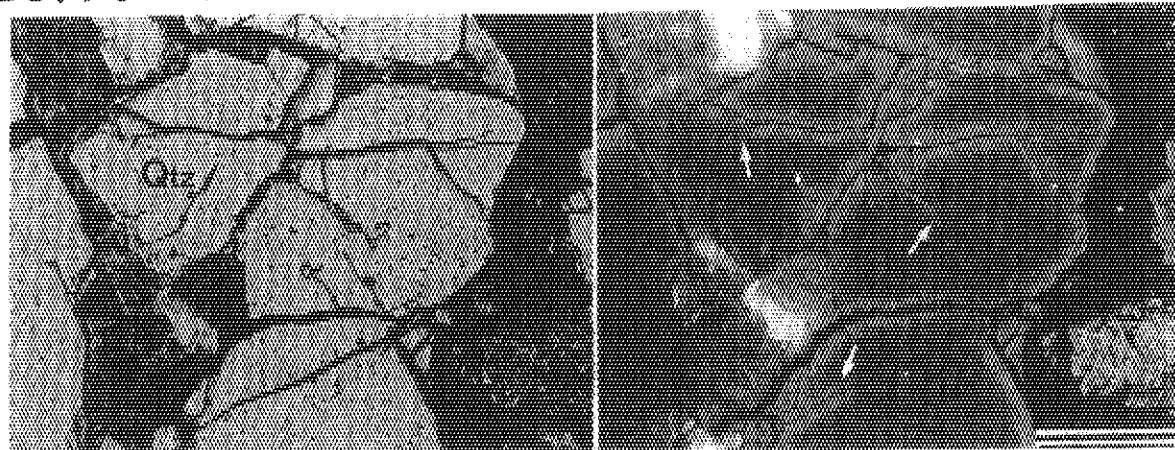


Fig.4 造岩鉱物（石英）中のマイクロクラックへのウランの濃集
(カソードルミネッセンス像／スケールは100μm)

これらの調査結果および考察の内容は、『東濃ウラン鉱床を利用した地球化学的研究は、処分システムに用いられる概念やモデルに、長期的な現象に裏づけされた信頼性の高い情報として直接反映させられる可能性を十分に有するものである』ことを示していると考えられる。

引用文献

- 1) H. Yoshida, H. Sakuma & Y. Yusa: NAWG発表論文集, 295-298 (1995).
- 2) 吉田英一: 放射性廃棄物研究, 2, 93-102 (1996).
- 3) H. Yoshida, T. Shibutani & M. Yui: 原子力学会欧文誌, 31, 803-812 (1994).
- 4) H. Yoshida: Applied Geochemistry, 9, 479-490 (1994).

地層処分のためのアクチニド元素の地球化学的挙動に関する研究

日本原子力研究所 環境安全研究部

中山真一、山口徹治、永野哲志

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いて、地下における核種の挙動を予測するための知見が必要である。アクチニド元素の地球化学的挙動の研究とは、つまりアクチニド元素-地下水-岩石・鉱物間の相互作用の研究、あるいはアクチニド元素と天然賦存物質との相互作用ならびに物質移動に関する研究である。地球化学(geochemistry)は元来天然に存在する元素を取り扱う学問であるが、われわれの研究はアクチニド元素についての地球化学的性質の研究にほかならない。このような観点からわれわれは図1に模式的に示した課題について実験的研究を行ってきた[1]。これまでの成果と今後NUCEFで行う予定のテーマのいくつかを紹介する。

2. 溶解度・錯体生成

水中における元素の最大濃度は溶解度で規定され、地層処分システムの性能評価上境界条件として重要である。また元素の存在形態を同定することはその元素の化学的挙動を明らかにする第一歩である。地下深部は地表と異なり酸素が極端に不足しているため、いわゆる redox-sensitiveな元素は還元形が安定である。U、Np、Puは各々U(VI)、Pu(V,VI)、Np(V)よりも難溶性のU(IV)、Pu(IV)、Np(IV)として存在すると予測される。しかし、これらに対しては天然の環境における溶解度や錯体生成といった基本的性質さえまだ得られていない。

多くの地下水には炭酸イオンが含まれているため、安全評価においてAn(IV)の炭酸錯体に関するデータが必要である[2]。われわれはPu(IV)とNp(IV)の溶解度、加水分解および炭酸錯体に注目し実験的研究を行ってきた。図2にはPu(IV)の溶解度に対する炭酸の影響を示す[3]。もし地下水に炭酸イオンが含まれなければPu(IV)は水和酸化物(あるいは水酸化物)を生成し、その溶解度は $10^{-10} M$ 程度である。炭酸イオンが存在するとPu(IV)は炭酸錯体を生成し溶解度は上昇する。この実験結果からは、生成された錯体が既往の研究で報じられている

$Pu(CO_3)^{(4-2n)+}$ ではなく、 $Pu(OH)_2^-$ 、 $(CO_3)_2^{2-}$ および $Pu(OH)_4(CO_3)_2^{4-}$ のようなヒドロキシ炭酸錯体であることが示唆される。これらのPu(IV)やNp(IV)の溶解度、炭酸錯体に関するデータは安全評価のためのデータベースとして蓄積される。

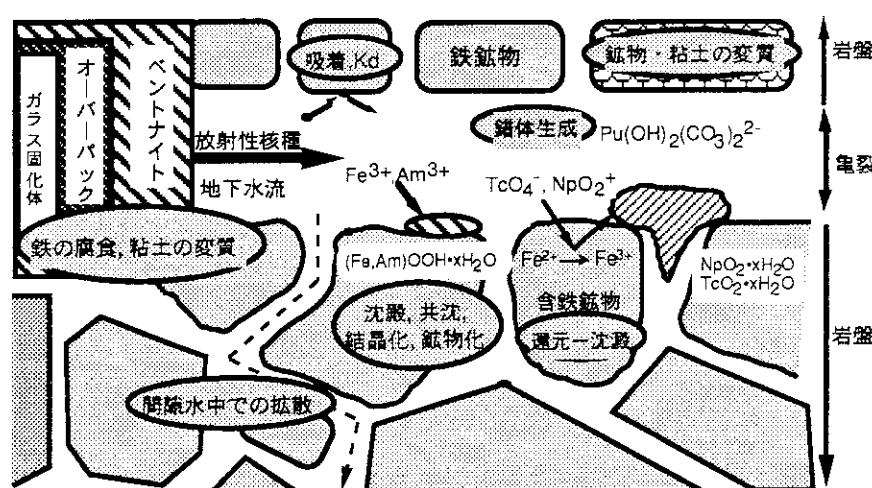


図1 放射性核種-地下水-岩石・鉱物相互作用に関する研究

3. 吸着・固定・鉱物化

地下水に溶け込んだ元素のすべてが地下水と同速度で地下を移動するわけではない。鉱物に吸着されたり固定されたりして移動が妨げられる(これによって元素が濃集した結果鉱床が形成されることもある)。この吸着や固定の効果を予測するために、従来多くの吸着実験と呼ばれる測定が行われ、多くの吸着分配係数値が蓄積されてきた。しかし、還元環境など近年明らかになってきた地下の化学的条件に適用できるデータは少なく、また、普遍性がないため[2]演繹的な予測が不可能な状態にある。

地下環境におけるアクチニド(IV)の鉱物への吸着分配係数値が必要という安全評価からの要求とともに、吸着については、鉱物表面での酸化還元反応を伴う吸着、オーバーパック材である鉄の還元腐食、その結果としての鉄鉱物の生成、その鉄鉱物への放射性元素の取り込み、U、Th以外のアクチニド元素の鉱物生成の可能性など、化学的、地球化学的に極めて興味ある話題を提供している。

4. 拡散

割れ目のない健全な岩盤中の物質の拡散現象は、地層処分のように長期にわたる評価では無視できない効果をもつ。この研究に対するわれわれの目的は、岩石という非均質で複雑な拡散経路を有する媒体に対して、アクチニド元素の錯体の拡散係数を合理的に評価することである。既往の理論では、その拡散係数は岩石の物性と拡散するイオンの吸着分配係数で一義的に決まるとされているが、これまでのわれわれの研究において、拡散するイオンと岩石表面との化学的相互作用を考慮しなおす必要性を示すデータを得ている。

環境安全研究部地質環境研究室では、主にアクチニド(IV)を対象として上記のような実験研究を行うために、NUCEFにグローブボックスシステムを整備中であり、平成10年度より使用開始予定である。

参考文献

- 1) 中山真一 他:高レベル放射性廃棄物地層処分と地球化学的研究－日本原子力研究所 環境安全研究部における研究－、JAERI-Review 95-011 (1995).
- 2) 油井三和: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、第1回 NUCEF セミナー講演報文集、JAERI-Conf 96-013 (1996).
- 3) Yamaguchi, T. et al.: Effect of complexation on solubility of Pu(IV) in aqueous carbonate system, *Radiochim. Acta*, 66/67, 9 (1994).

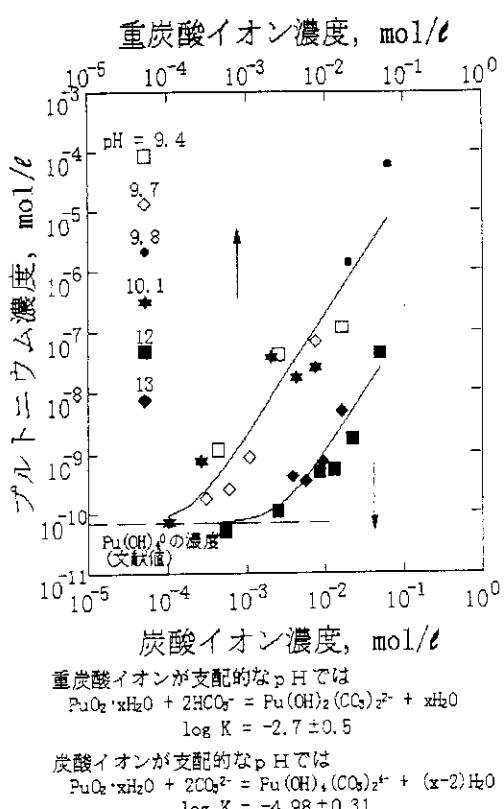


図2 Pu(IV)の溶解度に及ぼす炭酸イオンの影響

研究発表における質疑応答の概要（廃棄物処分）

(1) 超高温処理法に関する研究

Q. 高レベル廃液から特定有用元素（白金族等）の回収が可能か？

A. 還元剤の種類を変えることによって可能と考えられる。

(2) ウラン鉱床を利用したナチュラルアナログ研究

Q. retardation factor あるいはトップサイトの濃度依存性はあるのか？

A. 現在検討中である。

Q. 濃集はウラン特有の現象か？

A. 調査した様々な核種において同様の濃集が見られた。

(3) 地層処分のためのアクチニド元素の地球化学的挙動に関する研究

Q. マクロで見れば均質、ミクロで見れば不均質の岩石について、マクロとミクロをつなぐ概念をどのように持てばよいのか？

A. 現在検討されている段階である。岩石の性能評価においては均質及び非均質の両極端の評価により保守的なデータを用いている。

[動燃吉田氏からのコメント]

今後提出される第2次取りまとめでは現実性のある評価としたい。

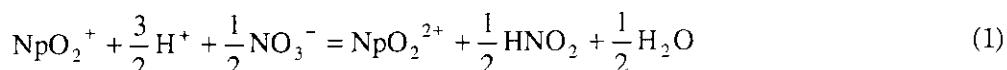
3. 研究発表 — 再処理関連 —

再処理工程におけるネプツニウムの分配挙動 — 硝酸／亜硝酸との反応をめぐって —

東北大学工学部

柄山修、中村仁宣、片山靖、廣田雅哉、井上泰

使用済み核燃料中に含まれる²³⁷Npを燃料成分のU、Puから除くこと及び高レベル廃液中から分離することは、核燃料再処理及び廃棄物処理処分において重要な課題であるが、Purex工程の第一抽出サイクルにおいて、Npは、一部はNp(V)として水相に残り、他の一部はNp(VI)としてU、Puと共に抽出されて、その後の工程でUフラクションやPuフラクションに複雑に分布する。これは、Npの酸化状態が、硝酸および溶液中に共存する亜硝酸との反応



に影響されて時間と共に変化するためである。この反応において、亜硝酸は酸化還元平衡における還元剤として関与するのみでなく、硝酸によるNp(V)からNp(VI)への酸化速度を増加させる触媒としても作用する。すなわち、溶液中の亜硝酸濃度が高くなると、平衡におけるNp(VI)の割合は減少するが、Np(V)からNp(VI)への酸化速度は増大する。TBP溶媒に対してNp(VI)は抽出され易く、Np(V)は抽出され難いので、結局、有機相に分配されるNpの量は、抽出時の硝酸、亜硝酸濃度および流量比や接触時間等により変化する。本研究では、上記の反応の平衡及び速度を調べ、Npの分配比の変化との関連を明らかにした^{1,2)}。

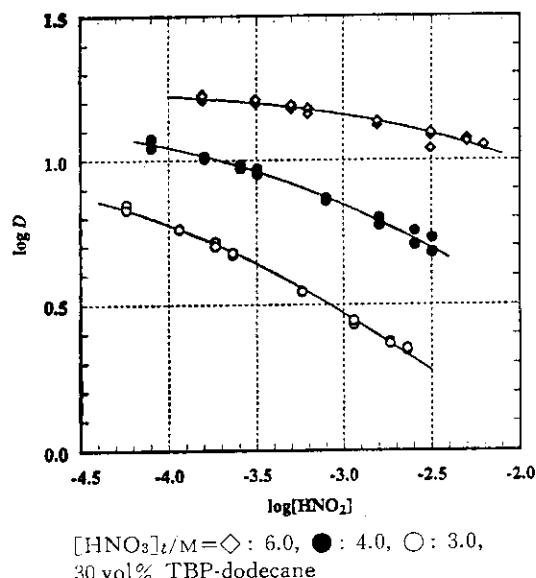
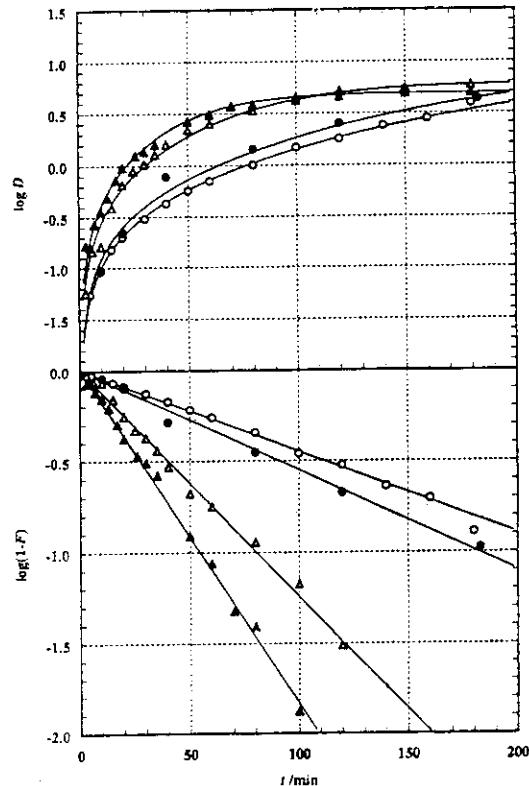
図1 Npの平衡分配比に対するlog[HNO₂]の影響

図2 Npの分配比の振とう時間による変化

表1 見かけの平衡定数の硝酸濃度による変化

[HNO ₃] _t /M	log K _{app}	log Y	log K _{mix} = log K _{app} - log Y
3.0	-2.91	-0.13	-2.78
4.0	-2.77	0.02	-2.79
6.0	-2.47	0.28	-2.75

1. 酸化還元平衡

図1は、硝酸濃度 6, 4, 3 MにおけるNpの平衡分配比を水相の亜硝酸濃度の関数として表したものである。水相のNpの原子価が(1)の反応により決まり、このうちNp(VI)のみが有機相に分配比 D_6 で分配すると考えると、次の関係が成り立つ。

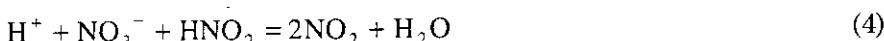
$$R = \frac{[\text{Np(VI)}]}{[\text{Np(V)}]} = *K \frac{y_5}{y_6} \frac{\{\text{H}^+\}^{3/2} \{\text{NO}_3^-\}^{1/2}}{\{\text{HNO}_2\}^{1/2} \{\text{H}_2\text{O}\}^{1/2}} = K_{\text{app}} \frac{[\text{HNO}_3]_t^{1/2}}{[\text{HNO}_2]^{1/2}} \quad (2)$$

$$D = \frac{D_6 R}{1 + R} \quad (3)$$

ここで $*K$ は活量を用いて表した(1)の平衡定数であり、 K_{app} は濃度を用いて表した見かけの定数である(y_5, y_6 はNp(V)およびNp(VI)の活量係数)。図中の実線は、各硝酸濃度で(2)(3)の平衡が成立すると仮定して、 $\log K_{\text{app}}$ と $\log D_6$ をパラメータとしてデータを解析した結果による計算値であり、表1は得られたパラメータ値をまとめたものである。実線はデータをよく再現しており、それぞれの硝酸濃度における亜硝酸濃度に対する依存性をよく説明しているが、3, 4, 6 Mの硝酸濃度で得られた $\log K_{\text{app}}$ の値は表に示すように一定値とはならなかった。これは硝酸濃度の変化に伴い関連化学種の活量係数が変化するためであると考えられる。表における $\log K_{\text{mix}}$ は、文献値³⁾による硝酸溶液中の H^+ 、 NO_3^- 、 HNO_2 の活量係数を用いて計算した $\log *K + \log(y_5/y_6)$ の値である。この値は3, 4, 6 Mの硝酸濃度に対してほぼ一定となっており、これらの硝酸濃度でNp(V)とNp(VI)の活量係数の比 y_5/y_6 は大きく変化しないことが分かった。

2. 酸化速度

図2は、水相で5価に調整したNpの分配比が時間と共にどのように変化するかを、4 M硝酸の場合について示したものである。抽出速度は亜硝酸による触媒効果を受けており、亜硝酸濃度が高くなるほど速くなる。図2の下部より分かるように、振とう時間 t における抽出分率を F としたとき、 $\log(1-F)$ は t に対して直線的に変化し、抽出はNp濃度に対して1次の速度機構に従っている。このプロットの勾配より得られる見かけの反応速度定数の亜硝酸濃度に対する依存性が、3, 4, 6 M硝酸のいずれについても1/2次であることから、次のような反応経路を考えた。



すなわち、十分速く進む反応として(4)の前駆平衡が成り立ち、反応(5)が律速段階として起こり、引き続いて反応(6)が十分速く進むと考えた。この機構によれば見かけの反応速度は

$$k_f = k \frac{\{\text{H}^+\}^{1/2} \{\text{NO}_3^-\}^{1/2} \{\text{HNO}_2\}^{1/2}}{\{\text{H}_2\text{O}\}^{1/2}} = k [\text{HNO}_3]_t [\text{HNO}_2]^{1/2} Y' \quad (7)$$

(Y' は関連する化学種の活量係数の商)と表される。これに従いみかけの反応速度定数の硝酸濃度依存性を、活量係数を補正して調べたところ、勾配約1の依存が得られ仮定した機構と矛盾しないことが確認できた。

引用文献

- 1) O. Tochiyama, Y. Nakamura, Y. Katayama, Y. Inoue, J. Nucl. Sci. Technol., **32**(1), 50 (1995).
- 2) O. Tochiyama, Y. Nakamura, M. Hirota, Y. Inoue, J. Nucl. Sci. Technol., **32**(2), 118 (1995).
- 3) W. Davis, Jr., H. J. Bruin, J. Inorg. Nucl. Chem., **39**, 1443 (1977).

高レベル廃液からのNpとAmの分離

(株) 日立製作所 電力・電機開発本部

鶴志田 守、深澤 哲生、河村 文雄

緒言

廃棄物管理負担軽減の観点から、高レベル廃液(HLLW)中のNpやAmを分離回収する方法を開発している。Amは水溶液中でIII価が安定であるため、TBPでは抽出できず、また化学的性質が類似している希土類元素(RE)との分離が容易ではない。本研究では、AmをIII価から易抽出性のVI価に原子価調整した後TBPで溶媒抽出することにより、REからの分離の容易化をはかった。以下、Amを中心に原子価調整と溶媒抽出に関する実験的な検討結果を述べる。

I $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と AgNO_3 によるAm(VI)の調整とTBP抽出

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と AgNO_3 でAm(VI)を調整する場合、 HNO_3 濃度が高くなるとAm(VI)の収率が低下することが知られていた。HLLWからAmを分離するには、 HNO_3 濃度が0.2M程度になるまで脱硝する必要があった。本研究では高い濃度の HNO_3 水溶液中でのAm(VI)の調整を検討した。

実験方法

$1 \times 10^{-4}\text{M}$ 程度の ^{241}Am を HNO_3 水溶液に溶解して用いた。原子価調整実験では、試料溶液に AgNO_3 を溶解した後所定温度に加温して $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を添加した。一定温度で反応を進ませ、吸光法でAmの原子価状態を分析した。溶媒抽出実験ではTBPをn-ドデカンで希釈して使用した。Am(VI)を調整して25°Cに冷却し、TBPで2分間抽出した。有機相と水相を遠心分離後、水相中のAmの原子価状態を吸光分析し、また両相から所定量を分取して放射線計測を行った。

実験結果と考察

HNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及び AgNO_3 濃度と酸化温度を変えてAm(VI)の収率を求めた結果、収率に最も影響を及ぼす因子は $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度であった。図1に種々の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度でのAm(VI)の収率を示した。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度を高くすることにより、1Mの HNO_3 中でも90%の収率でAm(VI)が調整できることが分かった¹⁾。このときの酸化挙動を図2に示した。模擬高レベル廃液中でも同様にAmをVI価に原子価調整できることを確認した。

Am(VI)は安定にTBP抽出できることが抽出前後のAmの原子価分析の結果から分かった。種々の HNO_3 濃度とTBP濃度でAm(VI)の分配係数を求めた結果、抽出反応式はU(VI)やNp(VI)と同様に記述できること、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ が分解して生成する SO_4^{2-} が抽出を抑制するもの1よりも大きな分配係数が得られること、Nd(III)との分離係数は約50で十分大きいことが分かった²⁾。

II リンタンクス滕酸塩共存下での原子価調整とTBP抽出

上記の原子価調整法では $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の添加量が大きいため二次廃棄物量が増大する。そこでリンタンクス滕酸塩(PW)を共存させて $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の添加量を抑制することを検討し、またTBP抽出へのPWの影響を調べた。

実験方法

PWは $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を用いた。Amの HNO_3 水溶液に $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ 、 AgNO_3 及び $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を添加した。実験は25°Cで行い、Amは吸光法で原子価分析した。この後、上述の方法と同様に抽出実験を行った。

実験結果と考察

図3にAmの酸化挙動を示した。1.5MのHNO₃水溶液中で0.1Mの(NH₄)₂S₂O₈によりAm(VI)を調整できた。この結果、酸化剤に起因する廃棄物発生量をIの方法の1/15に低減できることが分かった。さらに図4に示すようにAm(VI)はPWの影響なくTBP抽出できた。このことはPWがVI価のイオンと錯形成しにくいという従来研究³⁾と一致する。

上記のいずれの方法でもNpはV価からVI価に調整でき、抽出できることを確認した。これらのことから、Am及びNpをHLLWから分離回収できる見通しを得た。

引用文献

- 1) M. Kamoshida, T. Fukasawa, F. Kawamura, J. Nucl. Sci. Technol., 32, pp.779-786 (1995)
- 2) M. Kamoshida, T. Fukasawa, J. Nucl. Sci. Technol., 33, pp.403-408 (1996)
- 3) J. M. Adnet, et al., Proc. Global'93, vol.2, pp.1008-1014 (1993)

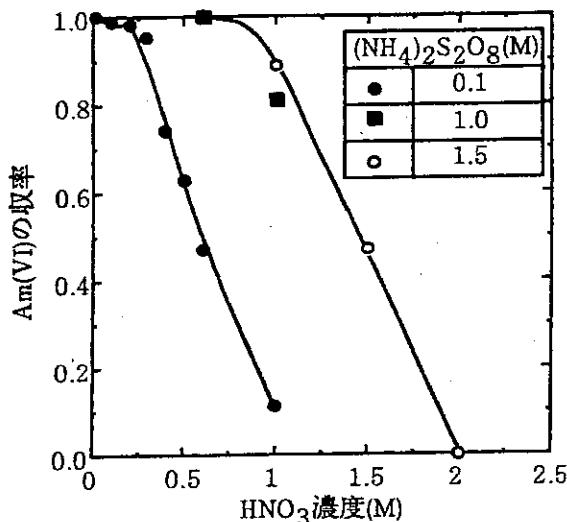


図1 Am(VI)収率の(NH₄)₂S₂O₈濃度依存性

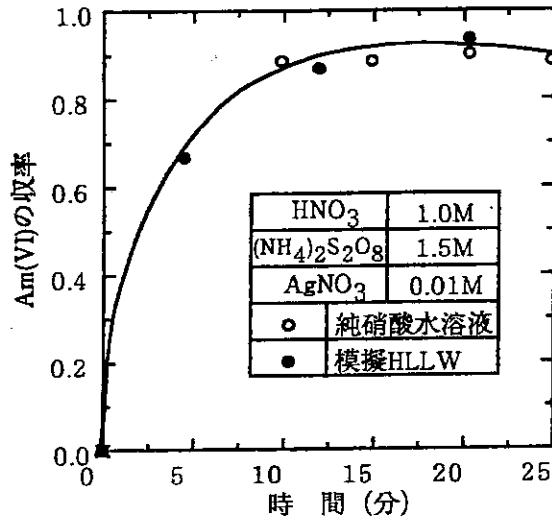


図2 Am(VI)の生成挙動

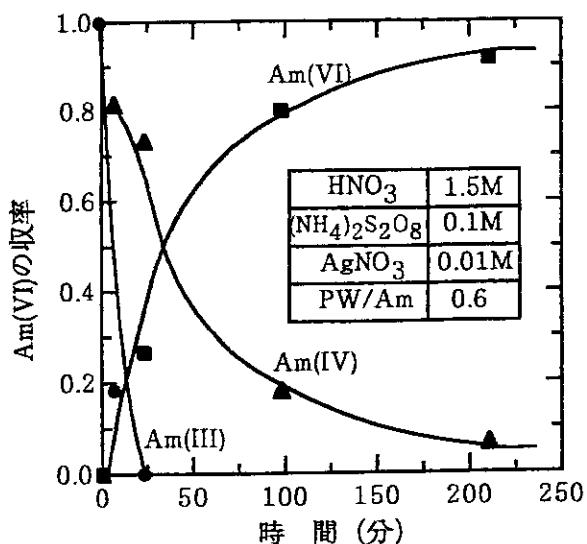


図3 リンタング ステン酸塩共存下での
Amの酸化挙動

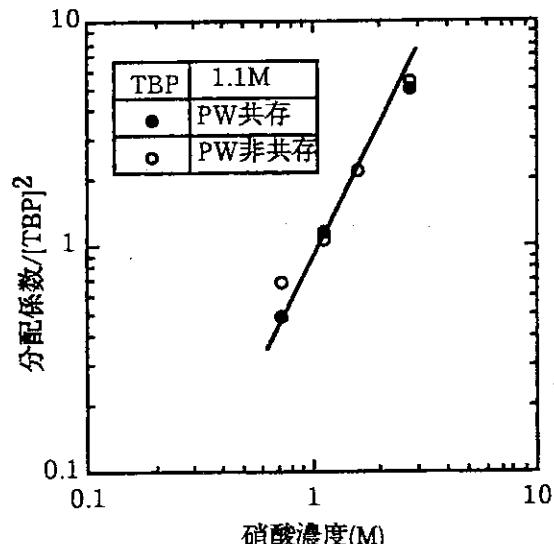


図4 Am(VI)の分配係数

三価アクチニドと希土類の抽出分離

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所
再処理技術開発部 アクチニドプロセス・分析開発室

駒 義和, 小山智造, 田中康正

1. はじめに

Am・Cm の原子炉での燃焼／消滅処理のためには、三価アクチニド An(III) の分離技術及び An(III) と希土類 Ln の分離技術が非常に重要である。溶媒抽出法による分離としては、アミン抽出剤を用いる TRAMEX 法、酸性抽出剤による TALSPEAK 法や DIDPA 法が知られているが、中性抽出剤を用いた事例は少ない。二座配位中性抽出剤である CMPO を用いた分離手法についての研究開発の概要を報告する。

2. 中性抽出剤による分離

酸性抽出剤による分離では、An(III) に錯形成の選択性がある DTPA を用い、An(III) を水溶液中に留め Ln を抽出することにより分離を行う。TBP 抽出系に DTPA を適用する例では、高 pH での Ln 抽出を得るため塩析剤を利用している。しかし、中性抽出剤の系では、高濃度の塩析剤を用いても、酸性抽出剤の系に比べ低い pH での操作が必要となる。一般に酸性抽出剤による手法の方が良好な分離性能が得られるが、Ln を含む廃液の酸濃度は高くなる。

CMPO は高酸性の溶液から直接 An(III) を抽出する目的で開発された。抽出性能が TBP に比べ飛躍的に高いことから、CMPO 混合溶媒の系では操作 pH をより高く、また、塩析剤濃度を低下できる可能性がある。

3. CMPO-TBP 混合溶媒系での分離

(1) 基本的な分離特性

抽出溶媒としては 0.2 M CMPO-1.0 M TBP-n-dodecane のような TRUEX 溶媒を用いる。Ln 元素を含む装荷溶媒を調製、DTPA-塩析剤溶液による逆抽出を行い、主要な分配特性を調べた。最も影響の大きな因子は pH であり、pH の上昇とともに分配比は低下する (Figure 1)。主な特性を Table 1 にまとめた。Ln 間の分離係数は、pH が十分に高ければ、その他の条件にはほとんど影響を受けない。

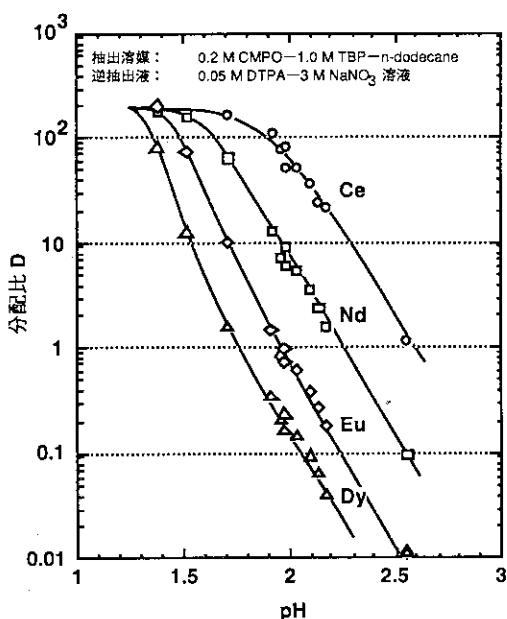


Figure 1 代表的なLn の分配比 (pH 依存性)

Table 1 CMPO-TBP 混合溶媒/DTPA-塩析剤系の分離特性

因子	特性
pH	上昇とともに分配比は低下。最も影響が大きい。2程度が適当。
塩析剤濃度	上昇とともに分配比も上昇。2~4 M NaNO ₃ が適当。
DTPA 濃度	上昇とともに分配比は低下。0.05 M程度が適当。
温度	上昇とともに分配比は低下。室温で可。
接触時間	反応は速やか。ミキサセトラでの操作は十分に可能。

(2) 操作 pH の安定化

高酸性の溶液から An(III) を抽出する際には同時に硝酸が溶媒に移行する。DTPA 溶液による分離に支障を来たさないよう、硝酸を溶媒から予め除去しなければならない。これに對しては、0.5 M NaNO₃ (pH 2) のような塩析剤溶液により選択的に硝酸を逆抽出できることを見いだした。分離に適切な pH を維持する方策として、水溶液への緩衝剤の添加や運転中の pH 調整が挙げられるが、廃棄物の低減や運転の容易さの観点からいずれも好ましくない。ポリカルボン酸である DTPA にも緩衝剤としての効果が期待されることから、当面特別な pH 制御は行わないこととした。

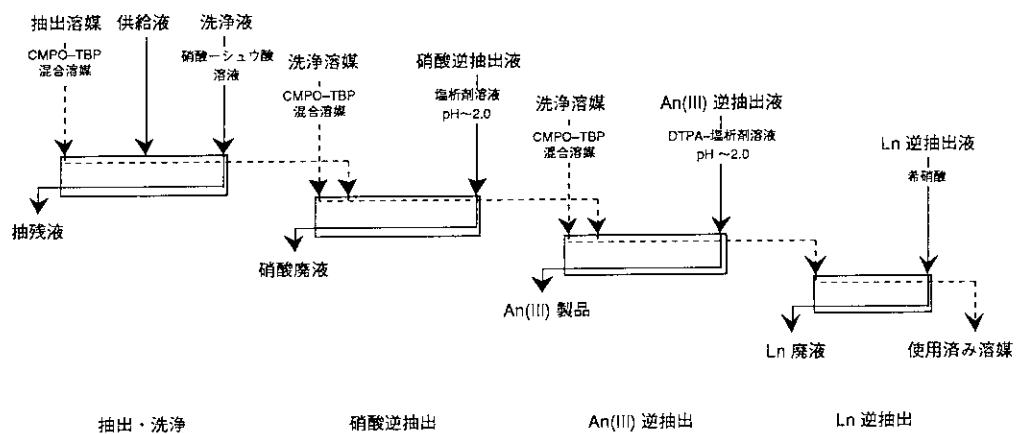


Figure 2 CMPO-TBP 混合溶媒系に DTPA を適用した分離フローシート

(3) 基本的なフローシートとその分離性能

基本フローシートは、抽出・洗浄、硝酸逆抽出、An(III) 逆抽出及び Ln 逆抽出の 4 工程から構成する (Figure 2)。これに基づき、向流多段抽出のホット試験を行い、分離プロセスとしての実現性を確認した。0.5 M NaNO₃ 溶液 (pH 2.0) により装荷溶媒中の硝酸濃度を 0.01 M 以下とすることができた。An(III) 逆抽出には 0.05 M DTPA-4 M NaNO₃ 溶液 (pH 2.0) を用いた。An(III) 製品溶液には、Eu や Sm が Am-Cm に同伴したが、La から Nd までの軽い Ln については数 10 の除染係数が得られ、結果として約 80 % の Ln を除去することができた。An(III) の製品への回収率の向上、廃棄物の低減のための逆抽出液組成の改良が課題である。

再処理プロセスの実験的検討－沈殿生成を中心として－

日本原子力研究所

朝倉俊英・木原武弘・内山軍蔵・渡邊眞樹男・中野雄次・藤根幸雄

1. 緒言

再処理プロセスは、極微量のものまで含めると60種類以上の元素を取り扱う化学プロセスで、これらの元素の性質は多様である。それらの中で、Zr及びMoは、それぞれ、ウランを除いた中では量の多い元素の中の一つである。これらの2元素は、酸性水溶液中で加温することにより、結晶性のモリブデン酸ジルコニウム（組成式 $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ）を生成する反応を起こし、この沈殿は陽イオン交換性を持つことが報告されている。¹⁾ 再処理プロセスの中で、Zr及びMoを含む溶液が加温される工程としては、溶解工程及び高レベル廃液濃縮工程がある。各々の工程でモリブデン酸ジルコニウムの沈殿が生成することは、Puの随伴²⁾や、配管の閉塞、機器の腐食の加速等の点で問題である。従って、モリブデン酸ジルコニウムの沈殿の生成抑制が望まれる。ここでは、溶解工程及び高レベル廃液濃縮工程での沈殿生成と、生成反応についての検討結果について述べる。

2. 溶解工程における沈殿生成
(試験方法) NUCEF $\alpha - \gamma$ セル内の溶解試験設備を用いて、模擬FP元素13元素を含む UO_2 ペレットを溶解した。まず、ペレットをバッチ溶解した。その後、更にペレット装荷して、硝酸を連続的に供給することにより、バッチ的ではあるが、模擬連続溶解をした。
(結果と考察) 今回の試験では、溶

Table 1 FP元素の移行率分布

元素	移行率 (%)			合計
	溶解液	溶解液中懸濁物	パケット内残渣	
Sr	77.93	—	—	77.93
Zr	63.45	3.58	6.19	77.77
Mo	5.81	15.11	27.31	66.08
Ru	8.91	12.78	38.21	81.84
Rh	35.78	8.48	22.48	71.79
Pd	50.51	6.30	11.14	77.05
Ag	107.22	0.57	1.26	109.51
Ba	76.50	—	—	76.50
La	76.87	—	—	76.87
Ce	79.94	—	—	79.94
Pr	85.64	—	—	85.64
Nd	68.31	—	—	68.31
Sm	82.24	—	—	82.24

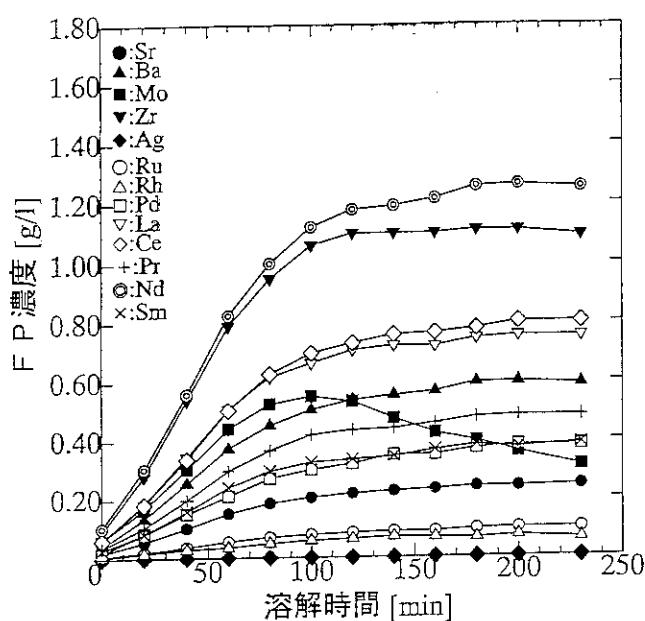


Fig. 1 バッチ溶解時の、溶解液中FP元素の時間変化。

解液中のウラン濃度が、バッチ溶解終了時で400g/L、模擬連続溶解中で最大約580g/Lであった。このような、ウラン濃度がかなり高い特殊なケースではあるが、沈殿物として、溶解液中懸濁物、溶解槽壁付着物及びパケット内残渣が認められた。Table 1に、溶解液、溶解液中懸濁物、パケット内残渣、溶解槽壁付着物それぞれへの、各FP元素の移行率分布を示す。沈殿物からは、よく知られている白金族とMoの合金性不溶性残渣及びモリブデン酸ジルコニウムが認められた。しかし、Table 1が示すように、Zrの大部分は沈殿しておらず、Zrに対して、Moは組成式から推測されるよりも過剰に沈殿している。Fig. 1に、バッチ溶解時の溶解液中のFP元素濃度の時間変化を示す。Fig. 1では、Mo濃度のみが、100分後の約0.6g/Lを最大に以

後減少している。Zr濃度の変化は、120分付近からほぼ一定で、Zr、Mo以外の元素の傾向と少し異なる。これらから、Zrはモリブデン酸ジルコニウムとして沈殿したと考えられる。Moについては、大部分が単独で沈殿した可能性があると考えられる。

3. 高レベル廃液濃縮工程における沈殿生成

(試験方法) NUCEF α - γ セル内の試験装置と同様の構成のガラス製の試験装置を用いて、模擬抽出残液の濃縮及び酸回収試験を行った。高レベル蒸発缶内に生成した沈殿について、蛍光X線及びX線回折分析を行った。

(結果と考察) 蛍光X線より、生成した沈殿は主にZr及びMoを成分とすることがわかった。その他、Teも検出された。X線回折より、結晶性の成分はモリブデン酸ジルコニウムと同定された。模擬高レベル廃液濃縮の際に、Sr及びBaが沈殿することが知られている³⁾が、分析試料からはほとんど認められなかった。これは、分析試料調製の際に再溶解したことによると考えられる。

4. 沈殿生成反応実験

(試験方法) 硝酸濃度及び塩濃度 (ZrとMoのモル比はZrがやや過剰、濃度は各々約0.01~0.04M) をバラメータとして、ZrとMoの沈殿生成反応実験を行った。ZrとMoの硝酸水溶液を加熱し、3時間沸騰還流させて、沈殿生成に伴う溶液中のZr、Mo濃度の時間変化をICP-AEで測定した。生成した沈殿は、X線回折により同定した。

(結果と考察) Fig. 2が示すように、3時間後のZr及びMoの沈殿率は、硝酸濃度が3Mより高くなるのに伴い顕著に低下し、模擬高レベル廃液濃縮液の場合³⁾の傾向と一致した。塩濃度の変化による沈殿率の変化は顕著ではなかったが、より高い塩濃度の場合 (ZrとMoは等モル、濃度は各々0.05~0.12M) について、塩濃度の上昇に伴って沈殿率が低下することが報告されている。⁴⁾ 硝酸濃度が0.5Mと低い場合には、沈殿したZrとMoの原子数比は2よりも小さく、生成する沈殿はゲル状であった。これは、報告されているZrとMoの反応の結果と一致している。¹⁾ また、そのX線回折パターンもモリブデン酸ジルコニウムとは少し異なっていた。

(参考文献)

- 1) A. Clearfield and R. H. Blessing, *J. Inorg. Nuc. Chem.*, **34**, 2643-63(1972).
- 2) M. H. Lloyd, *Trans. Am. Nuc. Soc.*, **24**, 233-4(1976).
- 3) T. Izumida and F. Kawamura, *J. Nuc. Sci. Tech.*, **27**, 267-74(1990).
- 4) M. Kubota and T. Fukase, *J. Nuc. Sci. Tech.*, **17**, 783-90(1980).

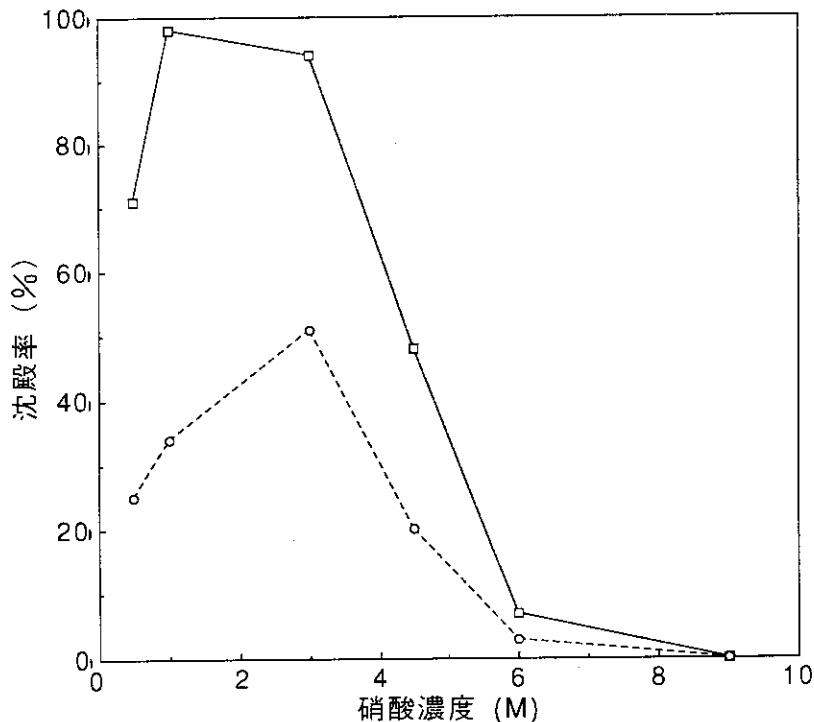


Fig. 2 硝酸濃度と3時間沸騰・還流後の沈殿率。□: Mo、○: Zr。

研究発表における質疑応答の概要（再処理関連）

(1) 再処理工程におけるネプツニウムの分配挙動

Q. 抽出された六価の Np が、再度五価に戻ってしまう反応の影響はどうか。

A. 示しているデータは Np の平衡時のデータであるので、データの中にはその効果も含まれているものと考えられる。つまり、反応式の逆方向の反応のことであるので別の式を考えるまでもなく含まれていると考えられる。

Q. 亜硝酸や NO₂ (あるいは N₂O₄) の溶解度は？

A. 亜硝酸自身の溶解度はかなりあるが、放置すると NO_x ガスとして抜けていく。現在は水相中の亜硝酸の濃度で規格化している。

(2) 高レベル廃棄物からの Np と Am の分離

Q. Am を六価にした場合に Pu はどうなるのか？またこの酸化剤を使用するメリットは何か？

A. Pu は Am と同様に六価となり、再処理工程への適用を行なった場合でも U と共に抽出され問題はない。酸化剤の選択については、この酸化剤は硫酸塩の廃棄物が発生する問題があるものの、反応速度が速いことがメリットとして挙げられる。

Q. Am の五価が検出されなかったとのことであるが？

A. 検出感度の問題もないわけではないが、今回の結果では五価の Am は検出されていない。

(3) 三価アクチニドと希土類の抽出分離

Q. 高レベル廃液に含まれる 3 価アクチニドは最終的に工程内に閉じこめる必要があると考えられるが、その点について今回の試験ではどうであったか？

A. 今回の試験では、数%が他のストリームに流出していた。しかし、塩析剤や流量等の最適化を行うことにより、九十数%まで高めることができると考えている。回収率を高めることが最重要課題であると認識している。

Q. 酸洗浄を行なうことにより、三価アクチニド元素はプロセス外に流出するのではないか、またその点について試験はしているのか？

A. 試験は行なっている。流出に関して細かい分析は行なっていないが、少なくとも 99% 以上は回収できている。

(4) 再処理プロセスの実験的検討

Q. Table 1において、何を 100%とした移行率分布なのか？

A. 作成した模擬 F P 元素 (13 元素) を含む UO₂ ペレットを塩酸及び硝酸の混酸で完全に溶解させたときの値を 100% としている。

Q. Table 1において、各元素の移行率の合計が 100% になっていないが、どこへいったのか？また、それは途中の配管ではないのか？

- A. 途中の配管に関しては、可能な限り回収している。合計が 100%になっていない原因としては、作成した UO_2 ペレット固有のバラつきであると考えられる。
- Q. 模擬 FP 元素を含む UO_2 ペレットはどのように作成したのか？
- A. ウラン酸化物と模擬 FP の酸化物を粉末の状態で混ぜあわせ、後は通常のペレット作成と同様に作成した。
- Q. 高レベル廃液濃縮試験における温度条件はどうであったか？
- A. その時の溶液の沸点であったので、約 107°C くらいであった。
- Q. ルテニウムの溶解液での移行率が少ないが、モリブデン酸ジルコニウムの中に取り込まれているのではないか？
- A. モリブデン酸ジルコニウムは陽イオン交換性を持っているので、一部取り込まれている可能性はあるが、今のところ確認はされていない。