

JAERI - M
89-172

トリチウム水リサイクルプロセスの研究

1989年11月

藤根 幸雄・内山 軍蔵・杉川 進
前田 充・辻野 育

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

JAERI-M 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、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。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。

JAERI-M reports are issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Division,
Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura,
Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1989

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 株原子力資料サービス

トリチウム水リサイクルプロセスの研究

日本原子力研究所東海研究所燃料・材料工学部

藤根 幸雄・内山 軍蔵・杉川 進*

前田 充・辻野 育**

(1989年10月5日受理)

再処理工程におけるトリチウム管理のためのトリチウム水リサイクルプロセスについて行った基礎的研究結果を報告する。トリチウム水リサイクルプロセスにとって重要なトリチウム洗浄工程における性能に及ぼす操作条件の影響を実験的に検討した。トリチウム分配比、有機溶媒に化学結合されるトリチウムの量などを30%TBP/nDD-硝酸ウラニル系で測定した。洗浄実験は、水相内部循環方式のミニミキサセトラによって照射あるいは未照射溶媒を使って実施した。また、想定したトリチウム水リサイクルプロセスについてトリチウム収支の計算評価を実施した。

本実験研究は、全体を4つの実験に区切ることができる。報告書では、これら4つの実験で得られた成果を順を追って記述し、研究の進捗過程が理解できるようにした。

Studies On Tritiated Water Recycle Process

Sachio FUJINE, Gunzou UCHIYAMA, Susumu SUGIKAWA⁺
Mitsuru MAEDA and Takeshi TSUJINO⁺⁺

Department of Fuels and Materials Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 5, 1989)

Tritiated water recycle process is applied for tritium retardation in fuel reprocessing process. Insertion of tritium scrubbing step after the FP scrubbing is a key modification of standard type Purex Process. Main subject of the present report is to study the influence of operation conditions on tritium scrubbing efficiency. Tritium distribution ratios and the amount of tritium chemically exchanged into organic compound were measured using the 30%TBP/nDD and uranyl nitric acid system. Scrubbing was conducted by mini-mixer settler using irradiated and non-irradiated organic solvent. Aqueous phase of the settler in each stage is recycled to the mixer of the same stage in order to reduce the amount of water injected into the process. Evaluation of tritium ballance was conducted for a proposed tritiated water recycle process.

Separate experimental studies were conducted by 4 times in series. Result of each experimental study is reported in each chapter in the order.

Keywords: Tritiated Water, Recycle Process, Fuel Reprocessing Process

+ Office of NUCEF Project

++ Office of Planning

目 次

はじめに	1
1. 第1回基礎実験結果	4
1.1 結果の要約	4
1.2 トリチウム分配比の測定	4
1.3 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験	5
2. 第2回基礎実験結果	17
2.1 結果の要約	17
2.2 トリチウム分配比の測定	17
2.3 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験	18
2.4 不純物の影響	19
3. 第3回基礎実験結果	35
3.1 結果の要約	35
3.2 有機溶媒のトリチウム化	35
3.3 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験	37
4. 第4回基礎実験結果	50
4.1 結果の要約	50
4.2 有機溶媒のトリチウム化	51
4.3 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験	53
5. 水リサイクルプロセス評価	73
5.1 概 要	73
5.2 想定した水リサイクルプロセス	73
5.3 トリチウム挙動の解析結果	73
謝 辞	79
参考文献	79

Contents

Introduction	1
1. Results of The 1st Experiment	4
1.1 Summary	4
1.2 Tritium Distribution Ratio	4
1.3 Scrubbing by Multi-Stage Mini-Mixer Settler	5
2. Results of The 2nd Experiment	17
2.1 Summary	17
2.2 Tritium Distribution Ratio	17
2.3 Scrubbing by Multi-Stage Mini-Mixer Settler	18
2.4 Influence of Impurities on the Scrubbing Effect	19
3. Results of The 3rd Experiment	35
3.1 Summary	35
3.2 Chemical Exchange of Tritium into Organic Compound	35
3.3 Scrubbing by Multi-Stage Mini-Mixer Settler	37
4. Results of The 4th Experiment	50
4.1 Summary	50
4.2 Chemical Exchange of Tritium into Organic Compound	51
4.3 Scrubbing by Multi-Stage Mini-Mixer Settler	53
5. Evaluation of a Tritiated Water Recycle Process	73
5.1 Summary	73
5.2 Imaginary Tritiated Water Recycle Process	73
5.3 Analysis of Tritium Ballance in the Process	73
Acknowledgements	79
References	79

は　じ　め　に

使用済核燃料中のトリチウムの起源は、ウランおよびプルトニウムの三核分裂反応 (Ternary fission) および不純物の放射化である。燃料中のトリチウム生成の大部分を占める三核分裂反応は、表Ⅰに示すように、 $10^{-2}\%$ 程度の確率で発生する。原子炉中でトリチウムを生成する放射化反応には表Ⅱに示すような反応があるが、生成量はいずれも少ない。無視できないのはリチウム不純物による生成量であるといわれている。表Ⅲに軽水炉燃料のトリチウム生成量および分布の一例を示した。

被覆管中のトリチウムは、安定であり、再処理工場の剪断、溶解工程を経ても、ハル中に固定されており、外へ放出されない。燃料マトリックス中のトリチウムは溶解工程で水溶液中へ水として溶けてプロセス内へ拡散していく。従来の再処理工場では、図Ⅰのような単サイクルの酸回収プロセスを採用しているため、トリチウム水はプラント全体に拡散してしまうが、大型再処理工場では図Ⅱに示すように高トリチウム濃度域の前部プロセスと低トリチウム濃度域の後部プロセスでそれぞれ酸回収工程を設けて、トリチウムをプラント全体に拡散しないようにする。トリチウム水リサイクルプロセスとは、高トリチウム濃度域からのトリチウム流出をバリヤ（トリチウム洗浄工程）を設けて防止し、プロセス内でトリチウム水をリサイクル使用することによって後部プロセス内にトリチウムが拡散しないように工夫したシステムである。

本報告は、トリチウム水リサイクルプロセスのトリチウム洗浄工程における洗浄特性及びプロセス内トリチウムの化学的挙動などの基礎的な側面を研究することを目的とした「化学工程基礎実験」の結果をまとめたものである。

「化学工程基礎実験」では、小型実験装置によりトリチウムおよびウランを用いて実験することによって、想定される水リサイクルプロセスのトリチウム洗浄工程におけるトリチウムの挙動とトリチウム洗浄効果に及ぼす各種プロセス因子の影響について研究するとともに、水リサイクルプロセスの最適条件を明らかにすることを目標としている。実験はほぼ4つの段階に区切ることが出来る。各段階設定の必然性は特はないが、実験の進捗と研究の進展に応じて時期の早い順に4回の実験に区切ってまとめた。本報告は、それぞれの回における実験で得られた成果を章立てにしてまとめ、全体として、今回実施したトリチウム挙動把握のための研究の進捗過程がわかるように編集してある。

各章の内容は、以下のように要約することができる。

第1章 第1回基礎実験結果

- 有機相と水相間のトリチウム分配比の測定結果、および未照射の有機溶媒を使った不純物のない溶液系で多段ミニミキサセトラによるトリチウム洗浄実験を行った結果について報告し、1,000以上の除染係数が得られることを示した。

第2章 第2回基礎実験結果

- トリチウム分配比推算法を提案し、実験結果と一致することを示した。多段ミニミキサセトラ

のトリチウム洗浄特性については、各種プロセス因子の影響を整理して報告した。また、再処理工程で発生する有機溶媒劣化物がトリチウム洗浄に及ぼす影響について、コバルト60で照射した溶媒を使った検討結果を報告した。

第3章 第3回基礎実験結果

使用済燃料要素から放出される γ 線を、ウランとトリチウムを負荷した有機溶媒と水相の共存下で照射して有機溶媒のトリチウム化についての検討結果、並びに共除染工程と洗浄工程を連結したフローシート実験によるトリチウム洗浄実験の結果を報告した。

第4章 第4回基礎実験結果

前章までの経緯をまとめるとともに、有機溶媒に固定化して溶媒洗浄工程後も有機相に残留するトリチウム量と各種プロセス因子との関係式を実験的に求めた。また、照射溶媒を用いて実プロセスを模擬した多段ミニミキサセトラによるトリチウム洗浄実験を行い、有機溶媒のトリチウム化はトリチウム管理上大きな問題とならないことを示した。さらに、溶媒劣化物無機FPによって界面にクラッドが形成された場合のトリチウム洗浄特性についての検討結果を示した。

第5章 水リサイクルプロセス評価

トリチウム分配比、洗浄器性能、有機溶媒のトリチウム化などの基礎実験結果を基礎として、大型再処理プラントの水リサイクルプロセスを想定し、トリチウム挙動を推算した。

表 I 三核分裂反応によるトリチウム生成
(熱中性子)

核 燃 料	生 成 確 率 (%)
(^{233}U , n)	1.1×10^{-2}
(^{235}U , n)	1.3×10^{-2}
(^{238}U , n)	2.6×10^{-2}
(^{239}Pu , n)	2.3×10^{-2}

表 II 放射化反応によるトリチウム生成

- | | |
|--|--|
| 1) $^2\text{H} (\text{n}, \gamma) \text{T}$ | 6) $^{10}\text{B} (\text{n}, \gamma) ^9\text{Be} + \text{T}$ |
| 2) $^2\text{H} (\text{d}, \text{p}) \text{T}$ | 7) $^{10}\text{B} (\text{n}, \alpha) \text{T}$ |
| 3) $^3\text{He} (\text{n}, \text{p}) \text{T}$ | 8) $^{11}\text{B} (\text{n}, \gamma) ^{12}\text{C} + \text{T}$ |
| 4) $^6\text{Li} (\text{n}, \alpha) \text{T}$ | 9) $^{14}\text{N} (\text{n}, \gamma) ^{12}\text{C} + \text{T}$ |
| 5) $^9\text{Be} (\text{n}, \gamma) 2\text{T}$ | 10) $^{14}\text{N} (\text{n}, 3\alpha, \gamma) \text{T}$ |

表 III 軽水炉におけるトリチウム生成量

燃料	UO ₂
燃焼度	33,000 MWD/MTU
冷却	160 日
トリチウム生成量	691 Ci/MTU
トリチウム分布	
• 燃料マトリックス	10 - 85 %
• ガス状	0
• 被覆管	15 - 90 %

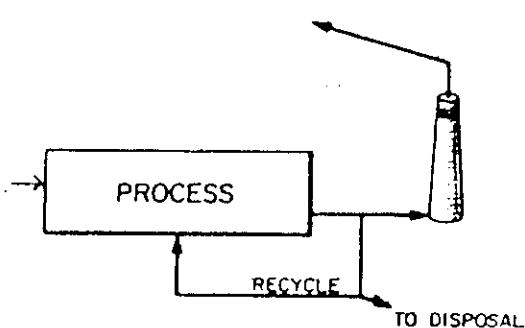


図 I 1 サイクル

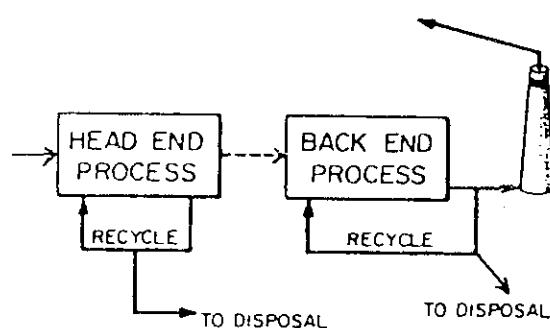


図 II 2 サイクル

1. 第1回基礎実験結果

1.1 結果の要約

第1回の基礎実験で得られた主要な成果は、以下のように要約することができる。

① トリチウム分配比の測定

TBP／ドデカン有機溶媒のトリチウム抽出に及ぼす水溶液中のウラン、硝酸、TBP等の濃度および温度の影響を測定して、微量の水分および硝酸の抽出並びにトリチウムの同位体交換反応がトリチウムの分配に影響を及ぼすと考えられることを示した。

② 多段トリチウム分離実験

6段から成る多段ミニミキサセトラーにウラン、硝酸とともにトリチウムを抽出した有機相とトリチウムを含まない洗浄用硝酸水溶液を向流に流して分離を行い、段方向の非定常並びに定常濃度分布を測定して、有機相と水相の流量比、トリチウム濃度、硝酸濃度の影響を検討した。その結果、不純物のない分離系で除染係数(DF: Decontamination Factor) 1000以上が得られることが明らかになった。

1.2 トリチウム分配比の測定

トリチウム水リサイクルプロセスのトリチウム洗浄部における分離原理は図1.1に示すような水素同位体希釈効果である。疎水性の有機溶媒nDD (Normal Dodecane)に30%程度解けているTBP (Tri-Butyl Phosphate)は共除染工程にてウランおよびプルトニウムを抽出するとともにトリチウムの一部をも抽出する。洗浄部においては、このトリチウムを含んだ有機溶媒をトリチウムを含まない硝酸水溶液と接触させることによりトリチウムをプロチウムと置換するものである。そこでまず、有機相と水相間のトリチウムの分配特性を知ることが重要であると考え、トリチウムの分配平衡に及ぼす各種の操作条件の影響をビーカー実験によって測定した。

① 実験方法

TBPを含む有機溶媒を使用して硝酸濃度、ウラン濃度、トリチウム濃度、TBP濃度、温度等がトリチウム分配比に及ぼす影響を測定した。図1.2に実験手順を示す。硝酸、ウラン、トリチウム水を所定の濃度に調整した有機溶媒と水溶液の同量を十分に混合して長時間静置した後、両相を分離してそれぞれの溶質濃度を測定した。トリチウム濃度は蒸留法によってウランを分離した後、液体シチンレーションカウンターにて測定し、硝酸およびウラン濃度は電位差滴定法によって、また有機溶媒中の水分量についてはカールフィッシャー滴定法によって分析した。

② 実験結果

トリチウム分配比への(a)硝酸濃度(図1.3)、(b)ウラン濃度(図1.4)、(c)トリチウム濃度(図1.5)の影響を図示する。ここに分配比は次のように定義した。

分配比 = (有機相中の溶質濃度) / (水相中の溶質濃度)

③ 考 察

トリチウムは図1.6に示すようにトリチウム水および硝酸トリチウムとして有機溶媒中のTBPに結合しているものと考えられる。硝酸濃度およびウラン濃度を変えて測定したトリチウム分配比を次式で定義するフリーTBP濃度に対して示すと図1.7を得る。

$$[\text{TBP}]_{\text{of}} = [\text{TBP}]_0 - 2[U]_0$$

この実験結果は図1.6に示すような従来の抽出モデルに基づく計算結果と次の2つの相異点が見られる。第1にフリーTBP濃度が0付近でもトリチウム分配比は有限の値を持ちフリーTBPモデルが示すように完全に有機溶媒から排除されることはない。これはウランと結合したTBPにも微量のトリチウムが結合し得ることを示すものと考えられる。第2に実験結果は硝酸濃度が実際よりも薄いとしたモデル計算結果の方にずれていることである。これについては



なる水素の同位体交換反応の平衡係数が左辺方向に偏っていると考えることができる。硝酸の水素同位体交換反応を考慮した抽出モデルによる計算結果と実験結果との比較を図1.8に示す。いまだ十分に一致した推算式は得られていないが、この方向の検討を今後も続けることによって水素同位体交換反応の寄与を確かめる計画である。なお、ここで使用したウラン分配比の計算式は図1.9に示すように実験結果と非常に良く一致しており、従来の抽出モデルはウランのような主要な抽出成分に対しては良好な一致を示すがトリチウムのような微量成分に対してはまだ検討が不十分であるものと考えられる。

1.3 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験

6段から成る小型の多段ミニミキサセトラーにウランおよび硝酸とともにトリチウムを含む有機相とトリチウムを含まない洗浄用の硝酸水溶液を向流に流して分離実験を行い、段方向の濃度分布を測定した。トリチウムの洗浄用として再処理工程内に注入した水溶液量はプラント内の水の収支を合せるためにそれと等しい量の水を工程外へ排出しなければならず、かつ排出の際にはトリチウム同位体分離濃縮装置によってトリチウムを分離しなければならないことからその処理水量を増さないために洗浄水流量はできるかぎり少ないことが望ましい。従ってトリチウム洗浄用抽出器の運転条件は再処理工程内の通常の抽出器の運転条件と比べて有機相流と水相流の流量比(O/A:有機相流量/水相流量)が大きいのが特徴である。

図1.10に、再処理工程における標準的な操作条件を示す。

① 実験方法

ウラン、硝酸、トリチウムを所定の濃度に調整した30%のTBPを含む有機溶媒および所定硝酸濃度の洗浄用水溶液をそれぞれ準備し、図1.11のフローシートに示すように向流で流した。ミキサセトラーの各分離段はミキシング部の攪拌槽とセトリング部のデカンターで構成されておりミキシング部においてトリチウムは有機相から水相へ移動するのであるが、有機相と水相の流量が極端に異なる条件ではミキシング部における相間物質移動が良くないため各段のセトリング部から水相の一部をその段のミキシング部へ再循環させる「インターリサイク

ル方式」をとり、ミキシング部へ流入する両相の流量比をほぼ 1 にして物質移動条件を改善した。ここに使用した小型の 6 段ミキサセトラーは市販のものであり水相のインターリサイクルは 6 連式のミニポンプを使って簡易に行った。ミキサセトラーの諸元を表 1.1 に示す。

② 実験結果

(a) 非定常分離特性

多段ミキサセトラー内の濃度分布が定常になるまでの変化を測定した。最初に表 1.2 に示す有機相組成からトリチウムのみを除いた組成の有機溶媒と同表に示す組成の洗浄用硝酸水溶液を流しておく。次に流す有機溶媒をトリチウムを含む同表の組成の有機溶媒に切り換えてその後のトリチウム濃度の変化を測定した。図 1.12 に実験で得られた各段のトリチウム濃度の経時変化を示す。

(b) 定常分離特性

定常状態の段方向トリチウム濃度分布を図 1.13 と図 1.14 に示す。それぞれの実験の操作条件を表 1.3 に示す。

図 1.13 のトリチウムの濃度分布は有機相も水相とともに段に対して指數関数的に変化するが、図 1.14 の有機相の分布には 4 段ないし 6 段において分離が進行しない現象がみられる。

これは有機相に化学的に結合したトリチウムがあることを示すものと考えられる。

(c) 分離性能と操作条件の関係

分離性能への各操作条件の影響を検討した結果から (イ) 有機相と水相の流量比 (O/A)、および (ロ) トリチウム濃度の影響について以下に記述する

(イ) 有機相と水相の流量比

図 1.15 に 6 段のミキサセトラーによるトリチウム分離実験で得られた除染係数 (DF : Decontamination Factor) と流量比の関係を示す。

(ロ) トリチウム濃度

図 1.16 にトリチウム濃度が異なる 2 つの条件で得られた定常濃度分布を示す。表 1.4 に、それぞれの実験の操作条件を示す。

③ 考 察

除染係数は 6 段のミキサセトラーで数 1000 であり流量比が $O/A = 25$ の時には 3 段の分離でも除染係数は 1000 以上であった。本実験で使用した供給有機溶媒中のトリチウム濃度は $18.4 \text{ mCi}/\ell$ と実際の条件である $0.6 - 60 \text{ mCi}/\ell$ を十分に代表し得る濃度であり、またトリチウム濃度の違いによって分離の程度に大きな差が見られないことから本法によるトリチウム洗浄の効果は十分に期待できるものと考えられる。

定常濃度分布に到達するまでに必要とした時間は本実験条件で 4 時間であった。実測したトリチウムの濃度分布に有機溶媒に化学結合したトリチウムの影響と考えられる分離が進行しない現象が観察されること (図 1.14)、また図 1.17 に示した多段のトリチウム分離実験 (RUN 6) の McCabe - Thiele 線図に見られるように段効率が 100 % に近くないことなど微量成分であるトリチウムの分離特性には不明な点が残っているため引き続き検討を必要とする。

表 1.1 ミキサセトラーの諸元

段 数	6 段
ミキシング部容積	6 ml/段
セトリング部容積	17 ml/段
総流入流量上限値	800 ml/時間
攪はん機の回転数	1500 rpm

表 1.2 溶 液 組 成

	有機相供給流	水相供給流
ウラン (gU/l)	115	0
硝酸 (mol/l)	0.06	4
トリチウム (mCi/l)	0.09	0
流量 (ml/Hr)	354	6.2

表 1.3 実験条件

	RUN 5		RUN 7	
	有機相	水相	有機相	水相
トリチウム濃度 (mCi/l)	18.4	0	18.4	0
ウラン濃度 (gU/l)	85.1	0	85.1	0
硝酸濃度 (mol/l)	0.11	1.4	0.11	1.4
流量 (ml/Hr)	300	6.1	150	6.2
流量比 (O/A)		50		24

表 1.4 実験条件

	RUN 2		RUN 7	
	有機相	水相	有機相	水相
トリチウム濃度 (mCi/l)	0.013	0	18.4	0
ウラン濃度 (gU/l)	93.9	0	85.1	0
硝酸濃度 (mol/l)	0.068	1.52	0.108	1.44
流量 (ml/Hr)	357	14.9	150	6.3
流量比 (O/A)		24		24

30% TBP/nDD

有機相

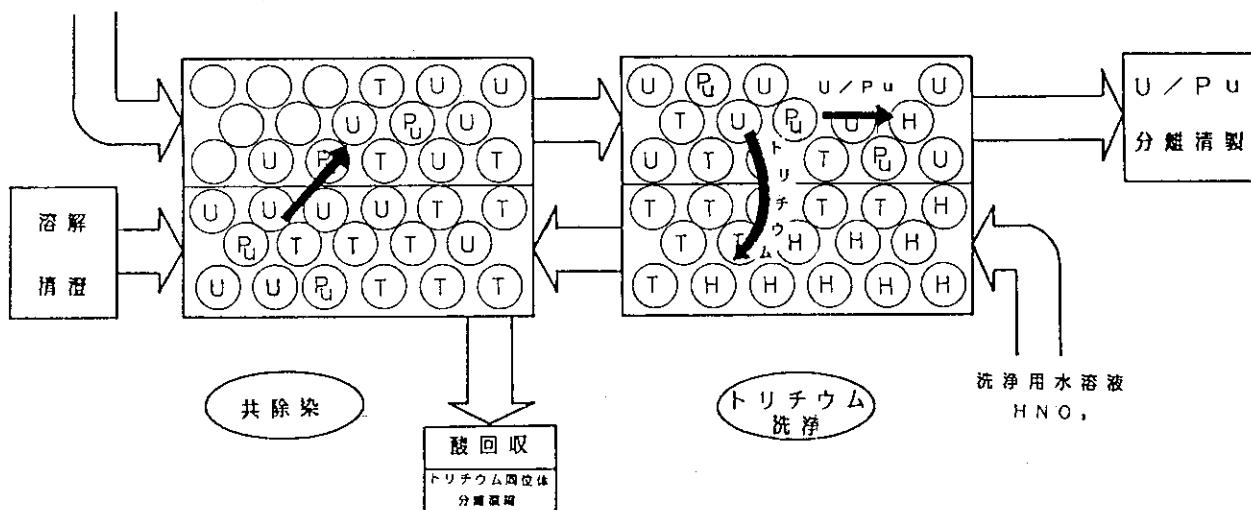


図1.1 トリチウムリサイクル技術の原理図

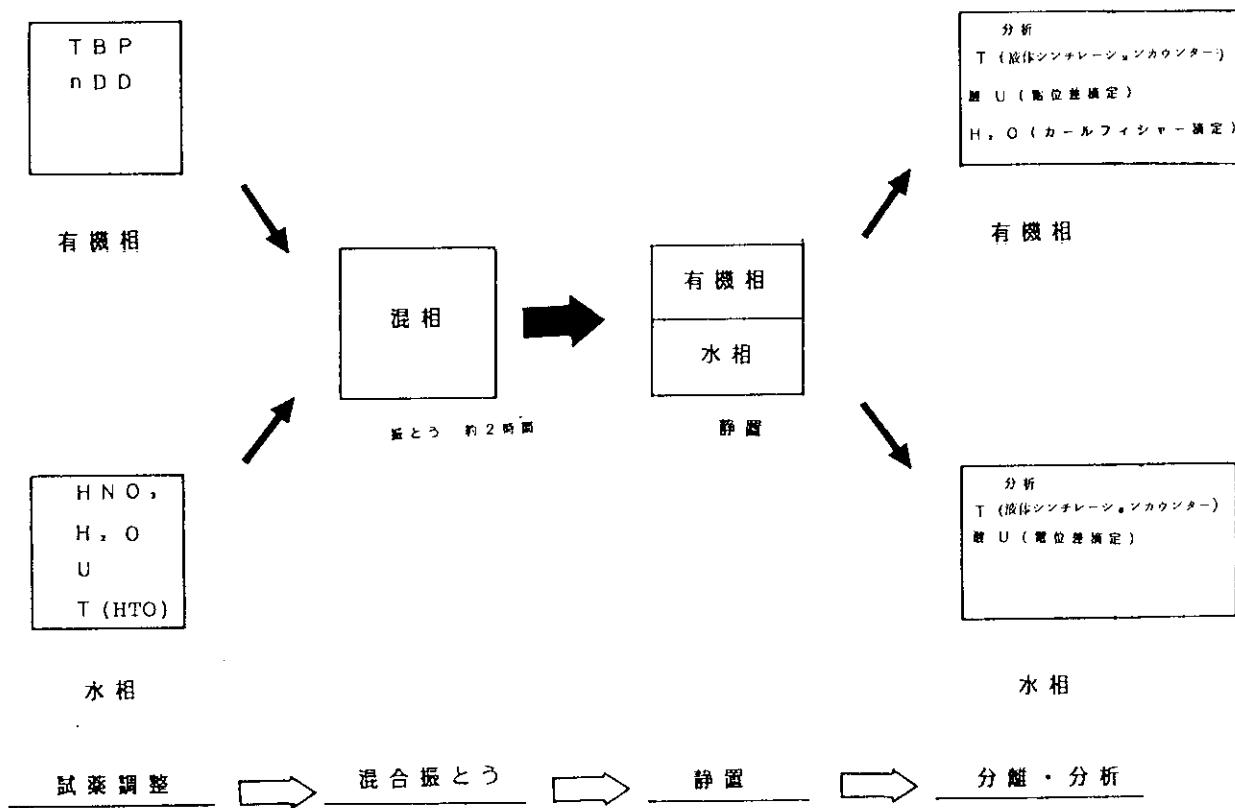


図1.2 分配比測定実験の手順

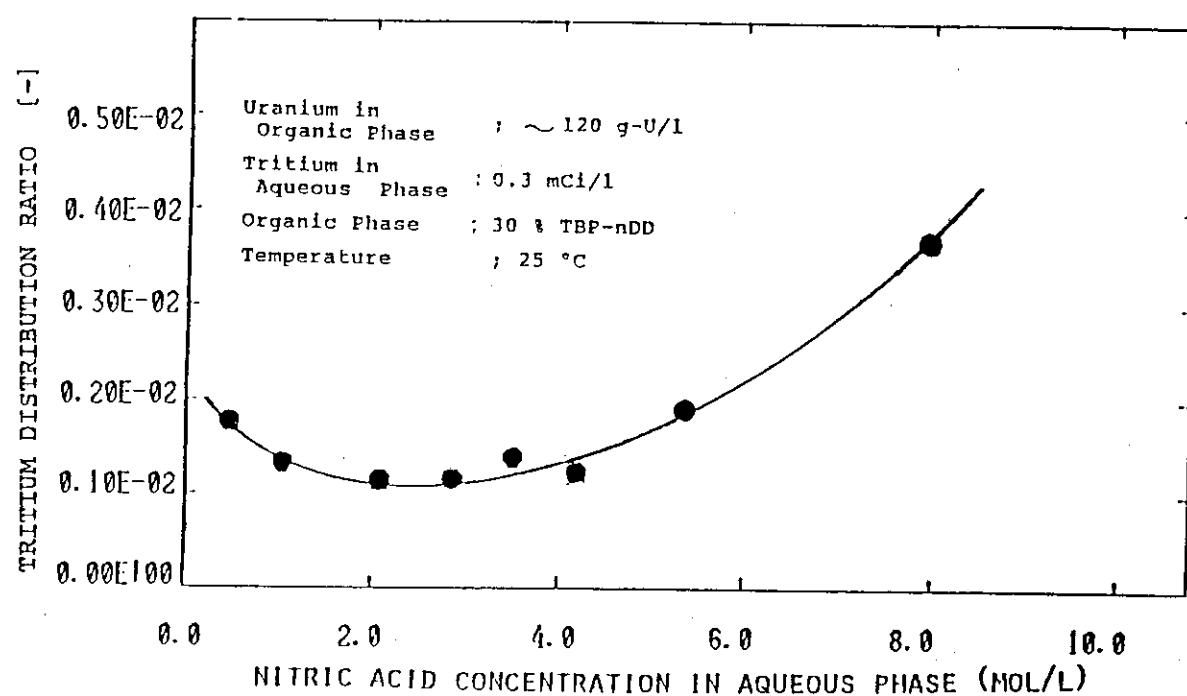


図 1.3 トリチウム分配比におよぼす硝酸濃度の影響

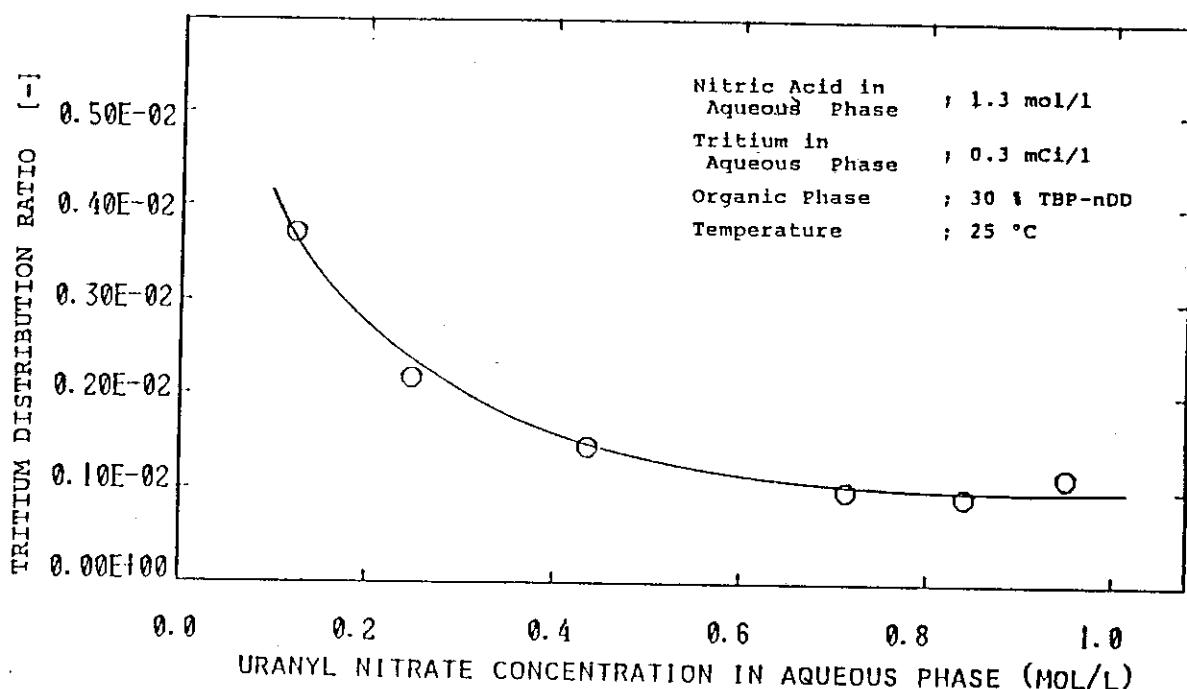


図 1.4 トリチウム分配比におよぼすウラン濃度の影響

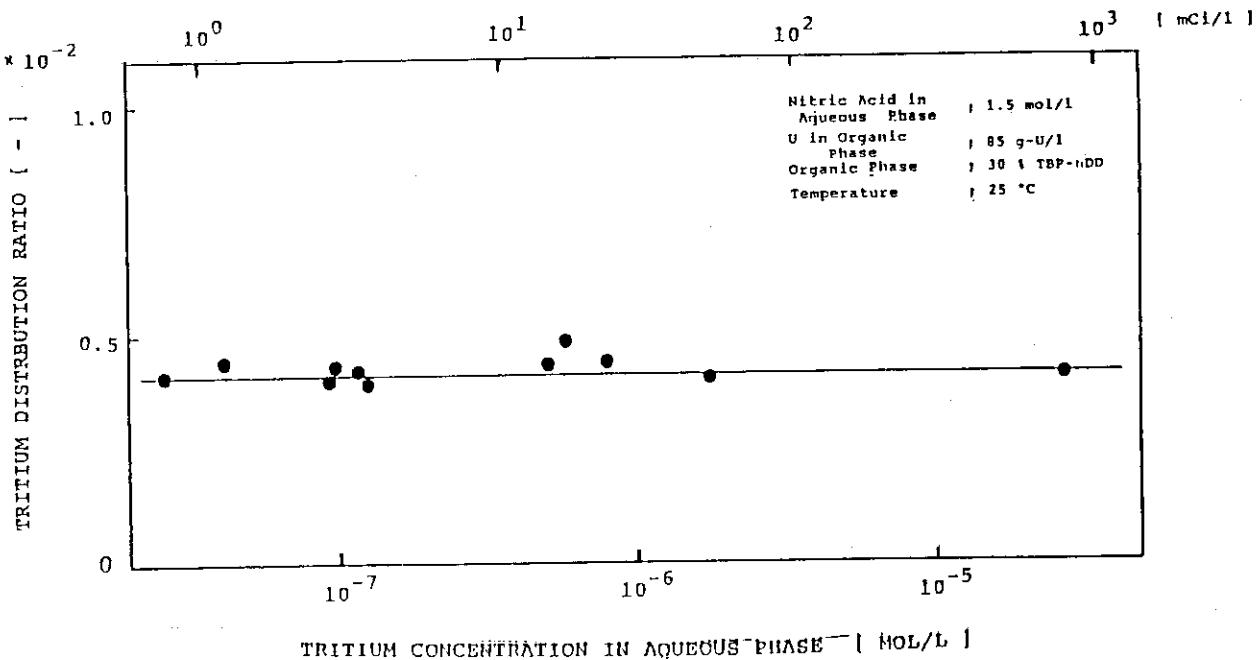
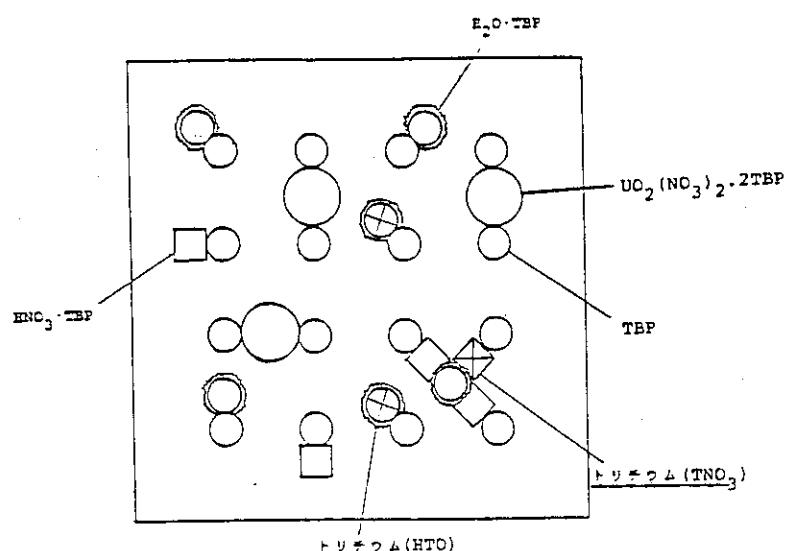
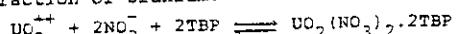
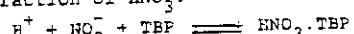
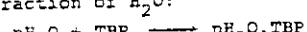
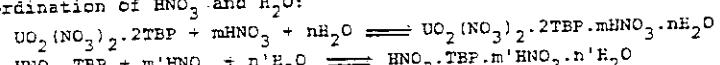


図 1.5 トリチウム分配比におよぼすトリチウム濃度の影響



Extraction of Uranium:

Extraction of HNO_3 :Extraction of H_2O :Coordination of HNO_3 and H_2O :

Isotopic Exchange:

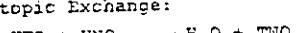


図 1.6 有機溶媒中のトリチウム、ウラン、硝酸および水と TBP の結合

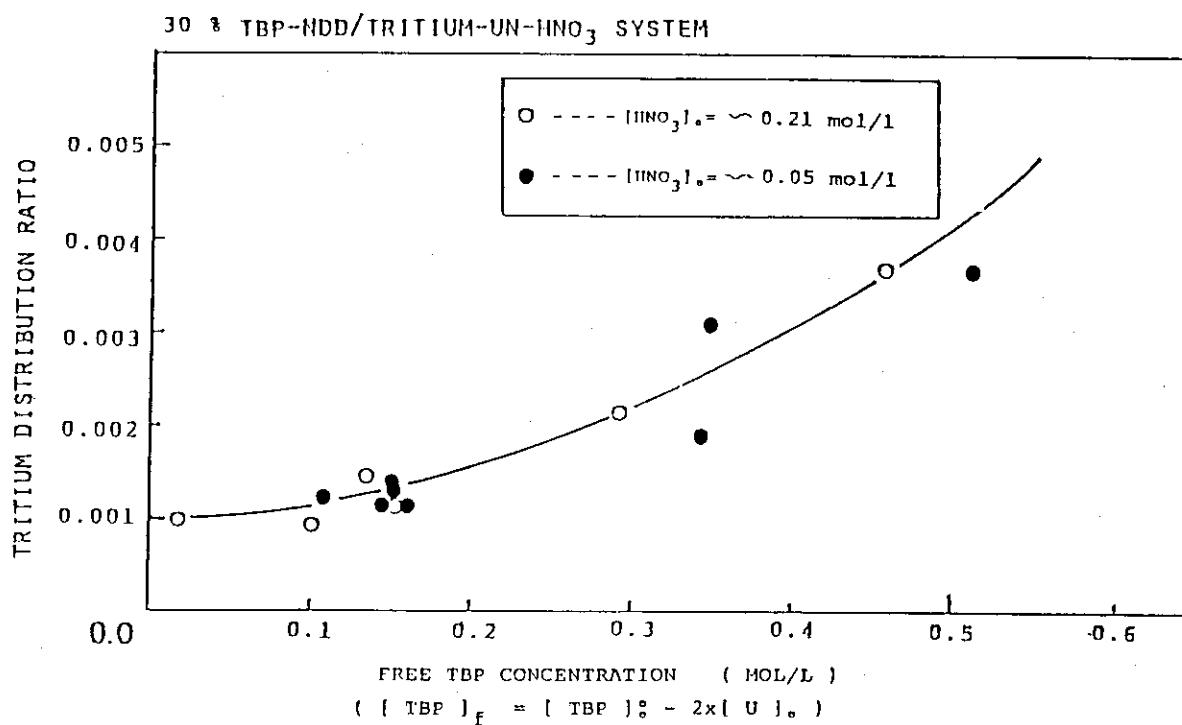


図1.7 トリチウム分配比とウランを結合していない自由なTBP濃度の関係

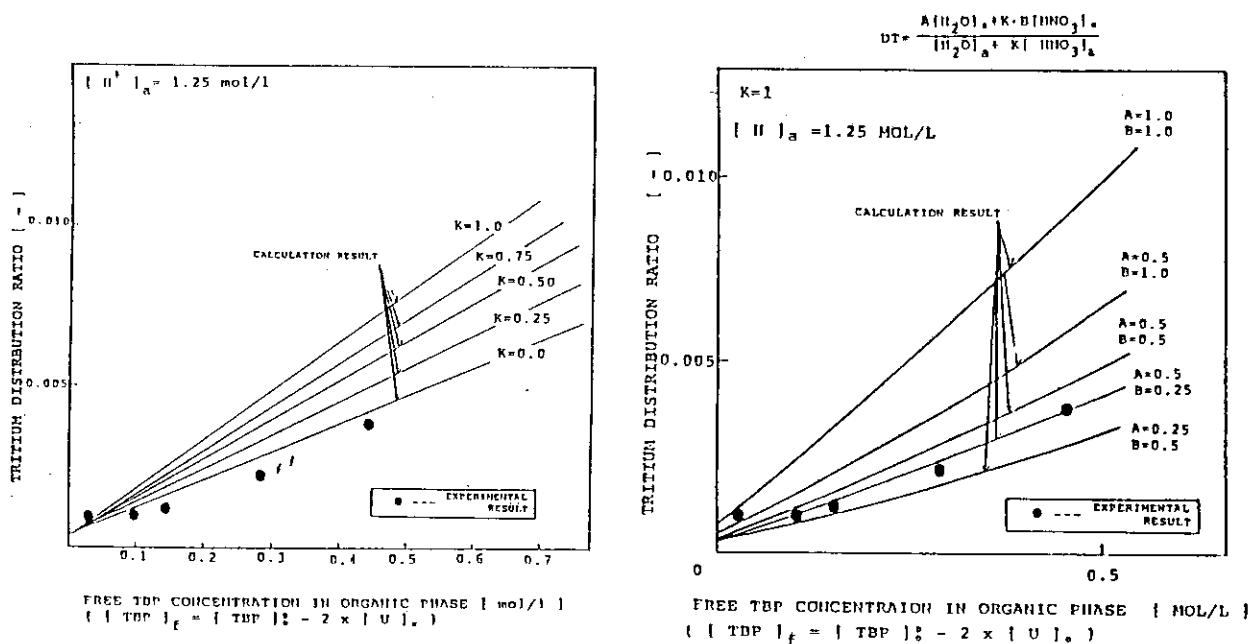


図1.8 トリチウム同位体交換反応を考慮した抽出モデルによる理論計算結果と実験結果の比較

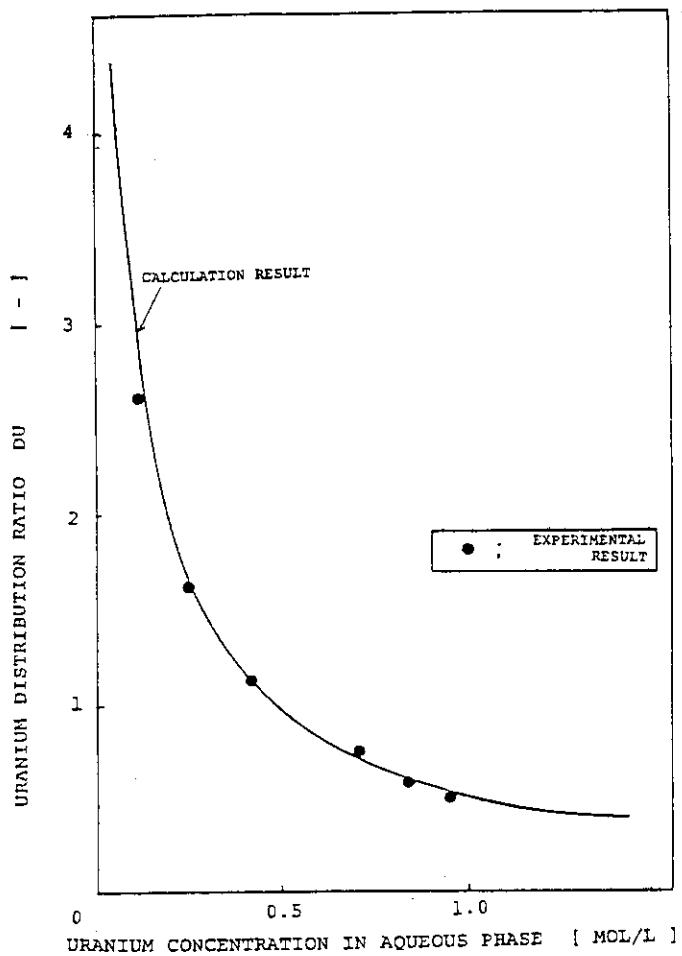


図 1.9 ウラン分配比と水相中ウラン濃度の関係

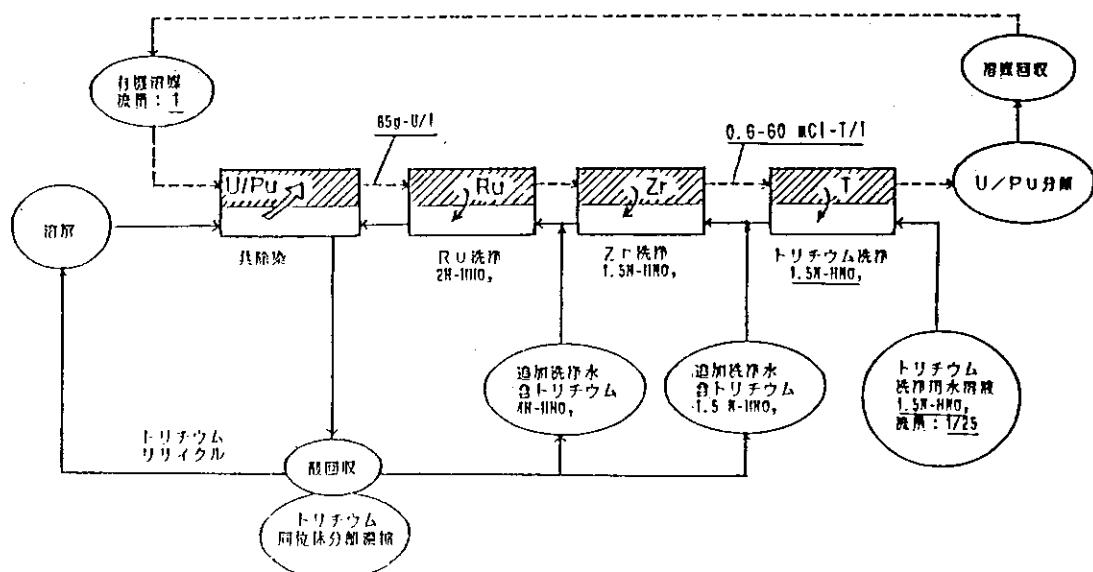


図 1.10 標準としたトリチウム洗浄工程の流量と濃度の条件

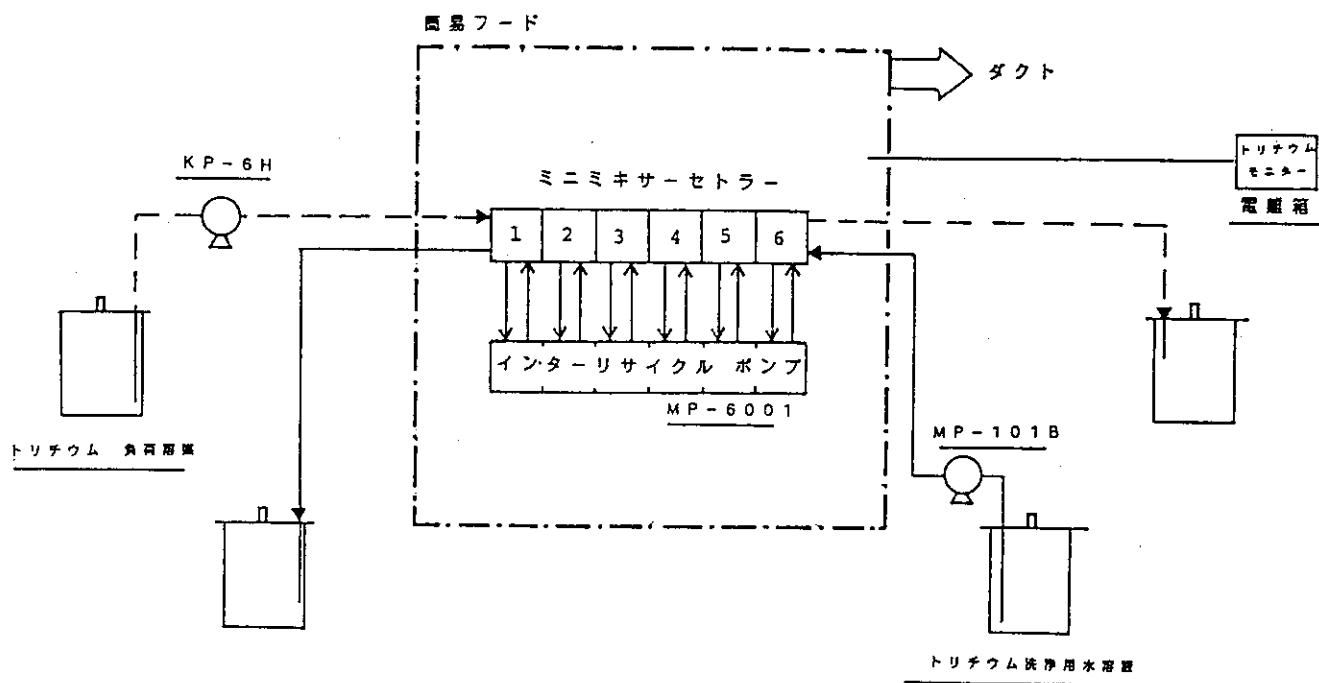


図 1.11 トリチウム洗浄実験フローシート

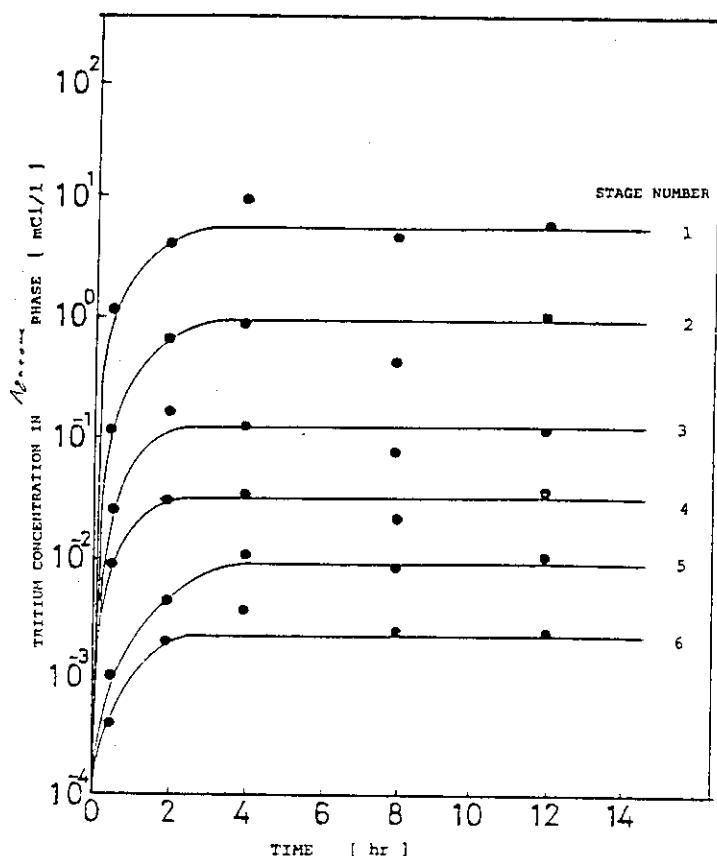


図 1.12 各段のトリチウム濃度の経時変化

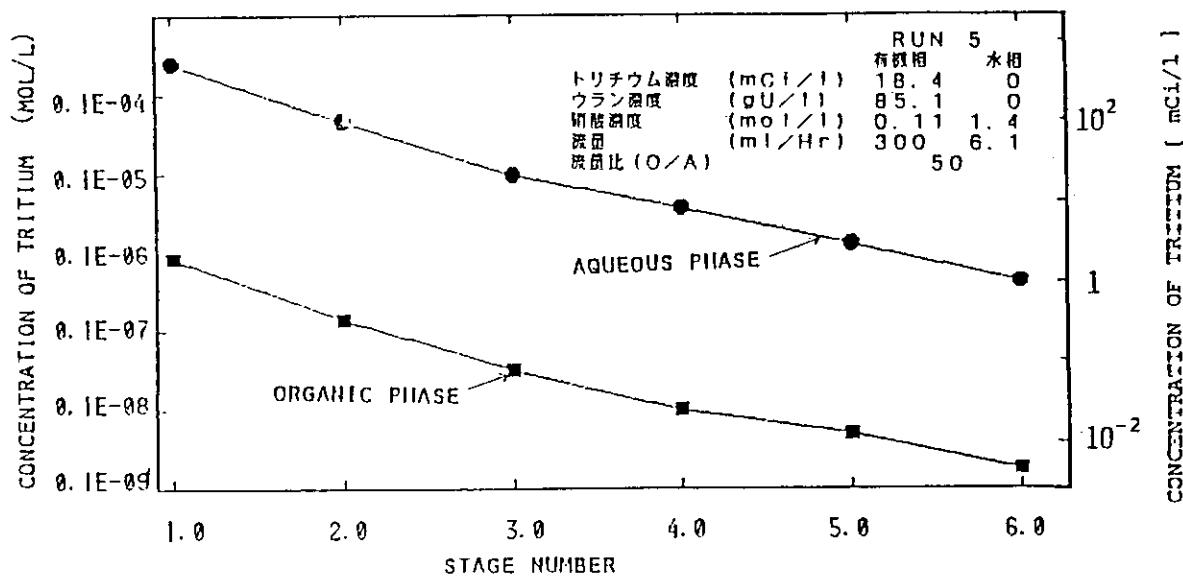


図 1.13 段方向トリチウム定常濃度分布 (RUN 5)

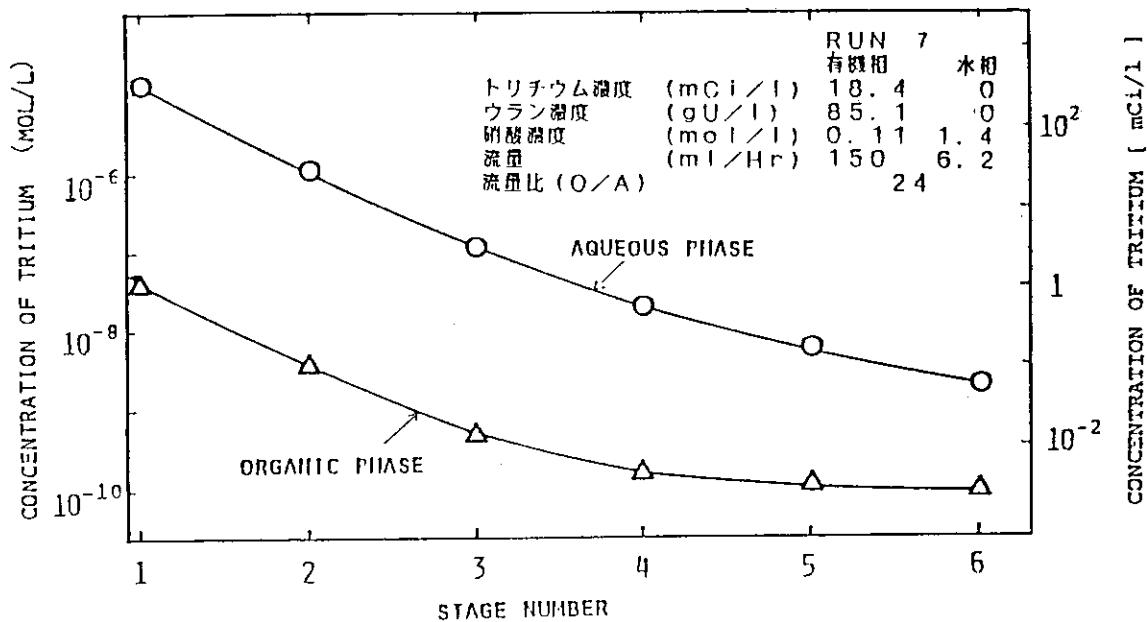


図 1.14 段方向トリチウム定常濃度分布 (RUN 7)

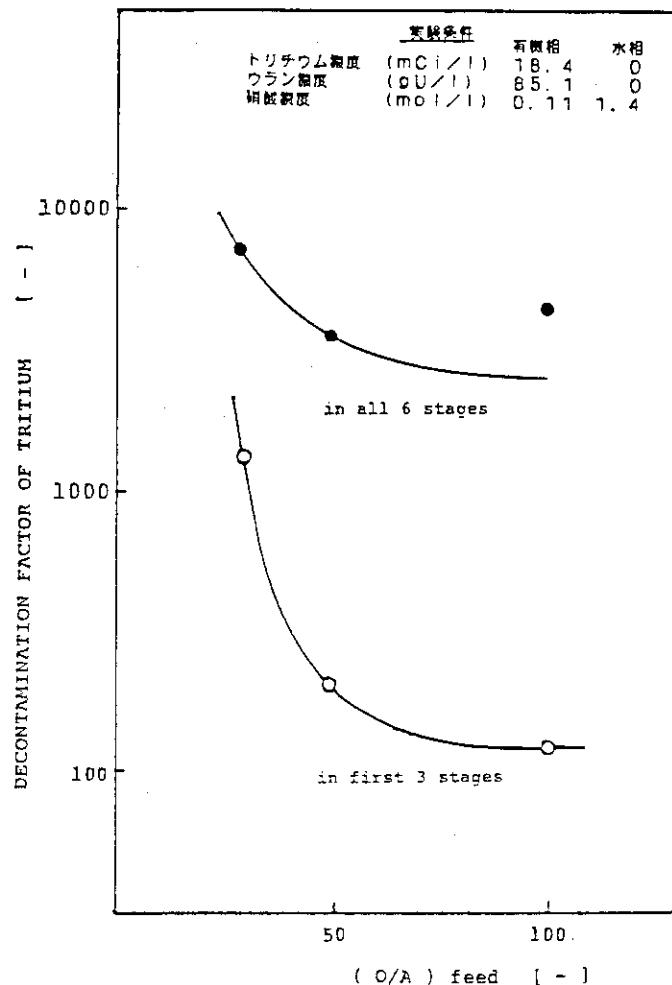


図 1.15 除染係数と流量比の関係

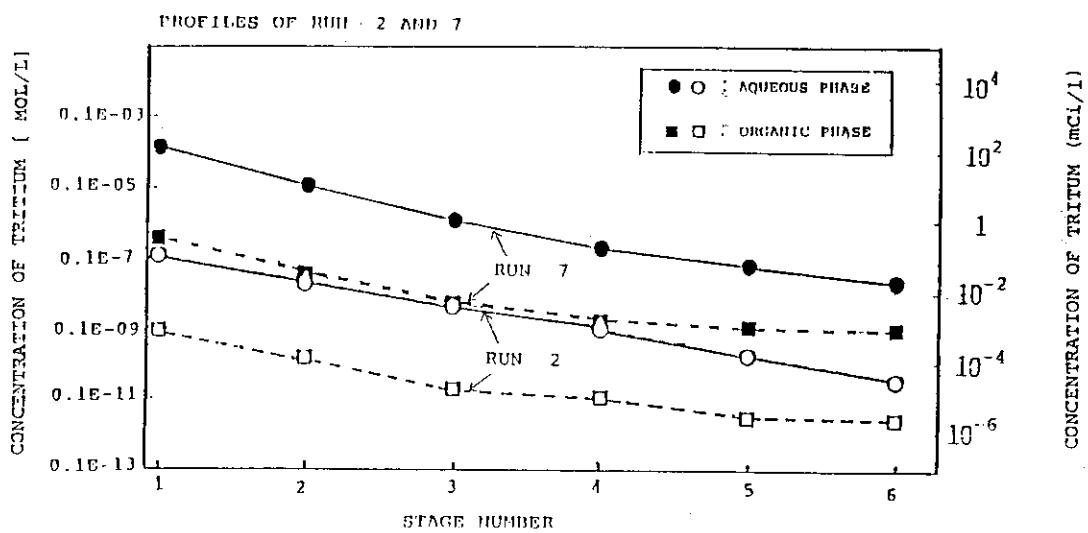


図 1.16 トリチウム定常濃度分布におけるトリチウム濃度の影響

RUN 2 ; 1.25×10^{-2} mCi/lRUN 7 ; 1.84×10^{-2} mCi/l

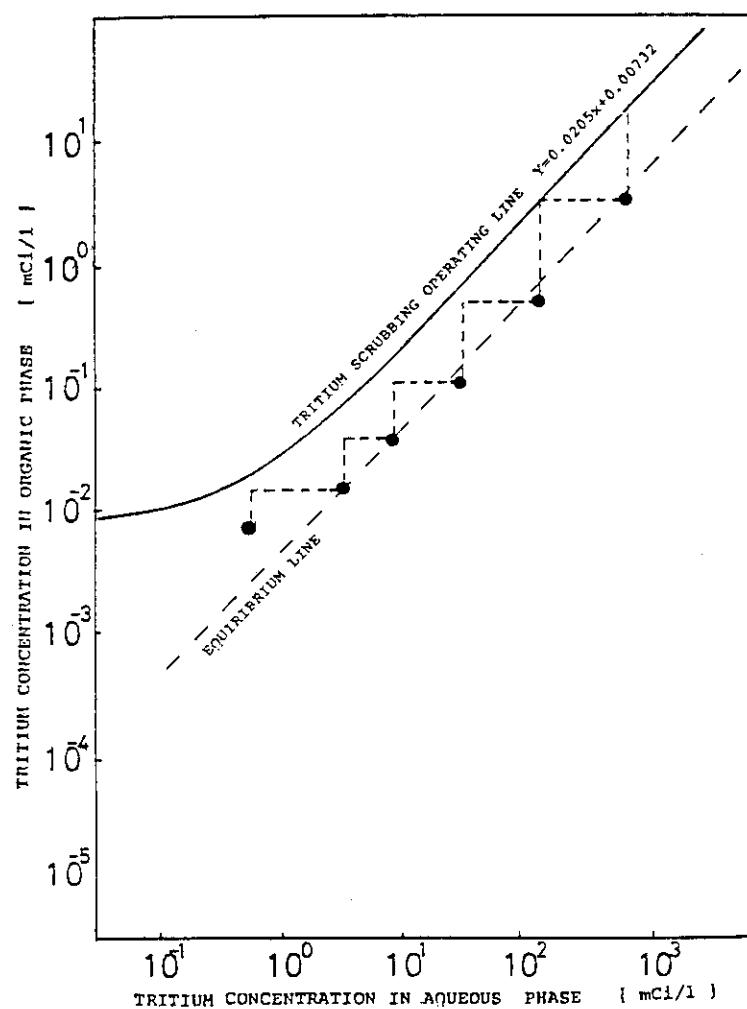


図 1.17 実験データ (RUN 6) のMcCabe - Thiele 線図

2. 第2回基礎実験結果

2.1 結果の要約

第2回の実験で得られた主要な成果は、以下のように要約することができる。

① トリチウム分配比の測定

ピューレックス法再処理プロセスの標準的な条件を含むウランや硝酸の濃度範囲で実験して、トリチウムは、トリチウム水 (HTO) および硝酸トリチウム (TNO_3) として TBP／ドデカン (nDD) 抽出され、トリチウム分配比は 0.002～0.005 の値を持つことを明らかにした。また、トリチウムの 2 相間同位体交換平衡定数は約 0.95 と推察された。

② 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験

6 段から成る多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験を行い、段効率に及ぼす流量比 (O/A)，硝酸濃度，ウラン濃度などについて整理してこれらの影響を検討した。また、定常濃度分布を形成するまでの所要時間が予想より短いことが観察されたが、この原因は流量が大きい有機溶媒の方にトリチウムが含まれているため流量が小さい水相の影響が小さくなることによるものと考えられた。

③ 不純物の影響

再処理工程で発生する不純物について従来から知られている知見を整理し、トリチウム洗浄にとっては、有機劣化生成物のトリチウム化並びに界面に集積するクラッドが影響するものと推測された。また、コバルト 60 で γ 線照射した有機溶媒とトリチウム水を共存させた後、有機相を回分的に洗浄して有機相中に固定されたトリチウム量と、 γ 線の照射線量、トリチウム濃度、硝酸濃度などの関係を求めた。

2.2 トリチウム分配比の測定

分析精度をさらに向上させてデータの蓄積を行った。その結果、トリチウムはトリチウム水 (HTO) と硝酸トリチウム (TNO_3) の形で TBP/nDD 抽出されること、トリチウム分配比はウラン濃度が増すにつれて小さく、硝酸濃度が増すにつれて大きくなるがトリチウム濃度には依存しないことが明らかになった。

図 2.1 は、有機相中のウラン濃度がピューレックスプロセスで標準的な $85g-U/l$ の場合について、トリチウム分配比と水相中の硝酸濃度との関係を示したものである。ここにトリチウム分配比は 0.002～0.004 の値を示す。

(1) 分配比の推算法

硝酸や水の分配平衡推算式は、SEPHIS コードなどで従来より使われている。図 2.2 に、これらの推算式を使って硝酸分子と水分子を構成する水素原子の分配比および実験で得られたト

リチウム分配比をウランと結合していない TBP 濃度（フリーTBP 濃度と定義する）に対して示す。どちらの分配比もフリーTBP 濃度が大きくなるにつれて直線的に大きくなっている。硝酸濃度が高くなると分配比も大きくなる傾向を示す。トリチウム分配比は、水素原子の分配比よりも全体的に小さめになっている。これは、水素中の硝酸濃度が 1 mol/l の場合について示すと図 2.3 になる。有機相に抽出される水および硝酸の実測濃度から計算される水素原子の分配比は有機相中に抽出される水および硝酸濃度の既存の推算式を使って計算された水素原子の分配比とかなり良い一致を示すが、トリチウム分配比の実験値はこれより若干小さめになっている。この差はトリチウムの有機相と水相の異相間同位体効果であると考えられる。以上より、トリチウム分配比の推算は、従来から使用されている水および硝酸の抽出量推算式を使って水素原子の分配比を得てこれにトリチウムの同位体効果の分だけ補正することで大略可能である。

(2) トリチウム同位体効果

有機相中のトリチウムと軽水素の同位体濃度比と水相中のそれらの同位体濃度比の比を 2 相間同位体交換平衡定数と定義して、実測値をフリー TBP 濃度に対してプロットすると図 2.4 のようになる。この値はバラついてはいるものの 1 より小さく平均値としてほぼ 0.95 を得た。この逆数は 1.05 である。有機相中の水素結合が水相中の水素結合よりも小さいこと、また水蒸留法による水素同位体分離係数が水素結合の強さの差によって同程度の値を示すことから推察するとこの同位体交換平衡定数の値は妥当であると思われる。

2.3 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験

6 段から成る多段ミニミキサセトラーにウラン、硝酸とともにトリチウム水を添加した有機溶媒とトリチウムを含まない洗浄用硝酸水溶液を向流で流して実験を行い、段方向のトリチウム濃度分布を測定した。前章では、1,000 以上の除染係数 (DF : Decontamination Factor) が得られることを示した。本章では、段効率および非定常特性について記述する。

(1) 段効率

除染係数に及ぼす操作条件の影響を知ることは、トリチウム洗浄器の最適な設計・運転条件を決める上で必要である。そこで流量比 (O/A)、ウラン濃度、硝酸濃度などの操作条件を変化させて定常濃度分布を測定した。4 段目以降の段ではトリチウム濃度のテイリング現象が観察されるため、3 段までの除染係数と操作条件との関係を整理して図 2.5、図 2.6、図 2.7 に示した。図中の実験は今回のデータを整理するために新たに導出した理論線であり下式を表す。

$$D_F = \{ (O/A) \cdot D_T \}^{-3E}$$

ここに、 DF は 3 段までの除染係数、 D_T はトリチウム分配比、 E は段効率である。この式は各段の段効率が一定で、かつ操作線と平衡線が片対数目盛りの階段作図上で平行であるという条件の下で成り立つ。この条件は 1 段あたりの分離が大きくて 3 段目を出て行く有機相中のトリチウム濃度が供給原液中の濃度に比べて十分に小さくなる今回のような分離では実験結果が示すように大略成立する。トリチウム分配比 D_T はウラン濃度と硝酸濃度が変化するにつれ

てそれぞれ図2.8、図2.9のように変化する。3段までの除染係数DFは分配比D_Tと図2.10のような関係を持っている。この図では図中にプロットした実験データは理論線の傾向と一致していない。各プロットの実験条件は流量の絶対値および流体の密度や粘性係数などの物性値が異なっている。そこで流量比(O/A)が25の実験条件で得られた段効率のみをセトリング部の有機相のレイノズル数($\rho ud/\mu$)に対してプロットした(図2.11)。ここにdはセトリング部の有機相流に対する相当直径、物性は有機溶媒中のウランや硝酸濃度から既存の推算式を用いて計算した。レイノズル数が大きくなるにつれて段効率が低下する傾向を示しており、有機相流中に分散している水粒子が流れに同伴することによって分離効率の低下を招くことを示唆している。

(2) 非定常特性

前章において、多段ミキサセトラーで通常予想されるよりも早く定常状態に到達する結果が得られていることを報告した。本章はこれを確認するために有機相流量を小さくして定常到達が遅い条件で実験し、非定常状態の濃度変化をより詳しく観察した結果について示す。実験装置のセトリング部容積が17 m³/段と小型であることからサンプリング時の外乱を小さくするために同時サンプリング装置を製作して使用した。図2.12と図2.13は供給有機相流量が248 m³/hr、水相流量が12.8 m³/hr、流量比O/Aが20、供給流のトリチウム濃度が3.47 mCi/lの条件で得られた結果である。この場合にはまだわずかに各段の濃度は上昇しているが、かなり速く定常に近い状態に到達するように観察される。流量が大きい有機溶媒の方にトリチウムが含まれているため流量が小さい水相流の影響が小さくなっているものと理解される。図2.14には段方向濃度分布の経時変化を示す。この場合は、供給有機相流量が354 m³/hr、水相流量が6.2 m³/hr、流量比O/Aが57、供給流のトリチウム濃度が0.094 mCi/lの条件である。

2.4 不純物の影響

実際の再処理プロセスでは、有機・無機の各種不純物が共存する。これらの不純物は、トリチウム洗浄にマイナスの影響を及ぼすものと推察される。たとえば水素化合物である有機物質をトリチウム化してトリチウム水や硝酸トリチウム化合物を生成する。また界面にクラッドを形成して有機相から水相への物質移動を妨害する。コールド試験で得られるトリチウム洗浄性能を実プロセスに適用する際には、これらの影響について十分に配慮しなければならない。この現象は複雑であるため正確に把握することは困難であるが、有機相中に固定化するトリチウムの量はトリチウム洗浄工程の洗浄限界を決定するため、この推定法を知ることは重要である。

今後、不純物の影響の検討を進めて行くにあたり、ここではまず再処理工程で発生する不純物についての一般的な知見を整理する。そして次に、有機不純物に固定されるトリチウム量と放射線照射量、接触する水相中のトリチウム濃度、硝酸濃度、洗浄方法などの条件との関係を知るために今回行った実験の結果について記述する。

(1) 再処理工程で発生する不純物

炭素に直接結合した水素は、一般に安定であるが、-C=O、-COOR、-NO₂などの基に

隣接する C-H 結合は活性である。また -OH, -COOH, -NH₂, =NH, -SH, およびフェノールのオルソとパラの位置の水素は極めて不安定な水素でありトリチウム水に溶解すると室温でも瞬間に交換反応を行うことが知られている。

ピューレックスプロセスで使用される TBP および nDD は比較的安定な化合物であるが、図 2.15 に示すように共除染工程における放射線分解、酸触媒による加水分解、放射性ヨウ素との反応、ニトロ化、酸化などの有害反応によって多種類の有機分解生成物を発生させる。有機分解生成物はその発生源によって TBP 分解生成物、nDD 分解生成物、および両者の分解生成物から派生する 2 次生成物に分けられる。これらの分解生成物がトリチウムと交換しやすい上記のような官能基を持つため有機溶媒に固定されるトリチウム量は有機分解生成物発生量とともに多くなるものと考えられる。

TBP 分解生成物のうち最も多く生成する成分は DBP である。DBP の生成速度は、放射線の量と種類、温度、硝酸濃度、ウラン濃度、希釈剤の種類などにより異なるが、標準条件下の放射線分解による DBP 生成量は $68.5 \pm 13 \text{ mg/Wh}$ (G 値 = 0.78) であると報告されている。TBP 分解生成物は溶媒洗浄工程を通過させれば除去されるが、1 度放射線分解を受けた溶媒は溶媒洗浄しても新品の TBP よりも大きな分解をおこすことが知られている。

nDD 分解生成物は TBP と nDD の混合溶液中で長鎖状炭化水素のリン酸エステル類、ニトロ化炭化水素、硝酸エ斯特ルなどを生成する。これらは溶媒洗浄を行っても除去されない親油性の強い成分であり、長期的に有機溶媒の抽出効率を低下させるため do-bads と呼ばれている。これら do-bads のトリチウム化は、回収され再利用される有機溶媒中のトリチウムの蓄積を招く恐れがある。

2 次生成物についてはニトロ化合物から派生するヒドロオキサム酸などが Zr などと安定な金属錯体を生成して除染係数を低下させるという報告がある。2 次生成物は TBP 分解生成物と nDD 分解生成物の結合体を含んでおり、かつより多くの官能基を持つ有機物であることからよりトリチウム化しやすく除去しにくい有機トリチウムを生成するものと考えられる。

無機不純物とは燃料棒の成分である Zr の微粉、使用済燃料中に含まれる不溶解成分、有機分解生成物と結合して不溶解性の金属錯体を生成する金属イオンなどであるが、これらは界面に凝集して相間物質移動並びに相分離を妨害し、分離効率を低下させる可能性がある。

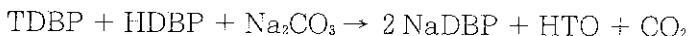
(2) 有機不純物に固定されるトリチウム

共除染工程で放射線照射された有機溶媒中のトリチウムを洗浄する場合のトリチウム挙動を調べる目的で、 γ 線照射した溶媒を使って洗浄実験を行った。図 2.16 に実験に使用した照射溶媒の調整過程を示す。30 % TBP / nDD 有機溶媒と硝酸水溶液を共存させて ^{60}Co の γ 線を照射することにより共除染工程における放射線を模擬した。照射済有機溶媒をトリチウム水と接触させた後、分配比の測定並びにトリチウム洗浄実験を行った。トリチウムやウランの共存下で照射する方がより現実に近いが、今回は施設上の制約があったため上記のように調整方法を採用した。

有機相と水相間のトリチウム分配比は図 2.17 に示すように照射線量が多くなると幾分低下する。これは TBP が分解することによって有機相中の TBP 濃度が低下するため TBP 抽出されるトリチウム水や硝酸トリチウムの量が少なくなることによるものと考えられる。有機相か

ら除去しきれないトリチウムの量は図2.18に示す洗浄実験結果から明らかなように照射線量とともに多くなる。図はトリチウム水溶液と接触させた有機相をトリチウムを含まない1.5 mol/lの硝酸水溶液で複数回洗浄したときの有機相中トリチウム濃度の変化を示したものである。洗浄を繰り返しても除去できないトリチウムは有機溶媒中の水素原子と化学的に交換されたものと考えられる。有機相中に固定されたトリチウム量は照射線量と図2.19に示すような関係がある。照射しない溶媒の場合でもトリチウム水と接触させることによって微量のトリチウムが固定されるが、この量は購入有機溶媒を一度炭酸洗浄処理してから使用した場合も同じであった。

次に、有機相に最初に接触させる水相中トリチウムの濃度と有機相に固定されるトリチウム量との関係を調べた。図2.20に3つの異なるトリチウム濃度の水溶液と接触させた有機溶媒をそれぞれ1.5mol/lの硝酸水溶液および0.5mol/lの炭酸ナトリウム水溶液で洗浄したときのトリチウム濃度の変化を水相と有機相について示した。この有機相は予め10⁸Rだけ照射されている。硝酸水溶液による洗浄では有機相中トリチウム濃度が変化しなくなつたので第5回目の洗浄からは0.5mol/lの炭酸ナトリウム水溶液による洗浄を行つた。これによりトリチウム濃度は1割程度低下する。これは、トリチウム化したDBP(TDBP)から硝酸水溶液ではもはや取れなくなつたトリチウムが



なる反応によってDBPとともに全量水溶液側へ移行したためと考えられる。しかもそれでも完全にトリチウムを除去することはできず、最初に接触した水相中のトリチウム濃度に依存する量のトリチウムが有機相に残留する。これは炭酸洗浄でも除去できないような有機相に強い親和性を有する長鎖状分解生成物がトリチウム化されていることを示唆するものである。

ここに硝酸水溶液による洗浄で到達できるトリチウム濃度が実プロセスのトリチウム洗浄工程で到達できる洗浄限界に相当し、炭酸ナトリウムによる洗浄で到達するナトリウム濃度が炭酸洗浄してリサイクルされる有機溶媒中のトリチウム濃度に相当する。図2.21は硝酸洗浄で除去できない固定されたトリチウム濃度と初期に接触した水相中のトリチウム濃度の関係を示したものである。両者には比例関係がある。照射線量が異なる2つの場合を比較すると照射線量が大きい方が比例係数が大きいことから、この係数は分解生成物の量に依存して大きくなるものと考えられる。再処理プロセスの高トリチウムゾーンにおけるリサイクル水中のトリチウム濃度が高くなればなるほど、そこを通過する有機溶媒に固定されるトリチウム量が多くなることを示している。

照射時に有機溶媒と共に存在する水溶液中の硝酸濃度を変化させた場合についても同様の測定を行つたが大きな差は観察されなかつた。

(3) 不純物系多段トリチウム洗浄実験

図2.22は照射溶媒を使った場合の多段のトリチウム洗浄を模擬するために行った同分向流抽出実験の結果である。4段目で有機相のトリチウム濃度が水相のそれよりも高くなり洗浄限界に到達したことを示している。図2.23は連続的な多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験結果であり、この場合もトリチウム濃度の逆転がみられる。

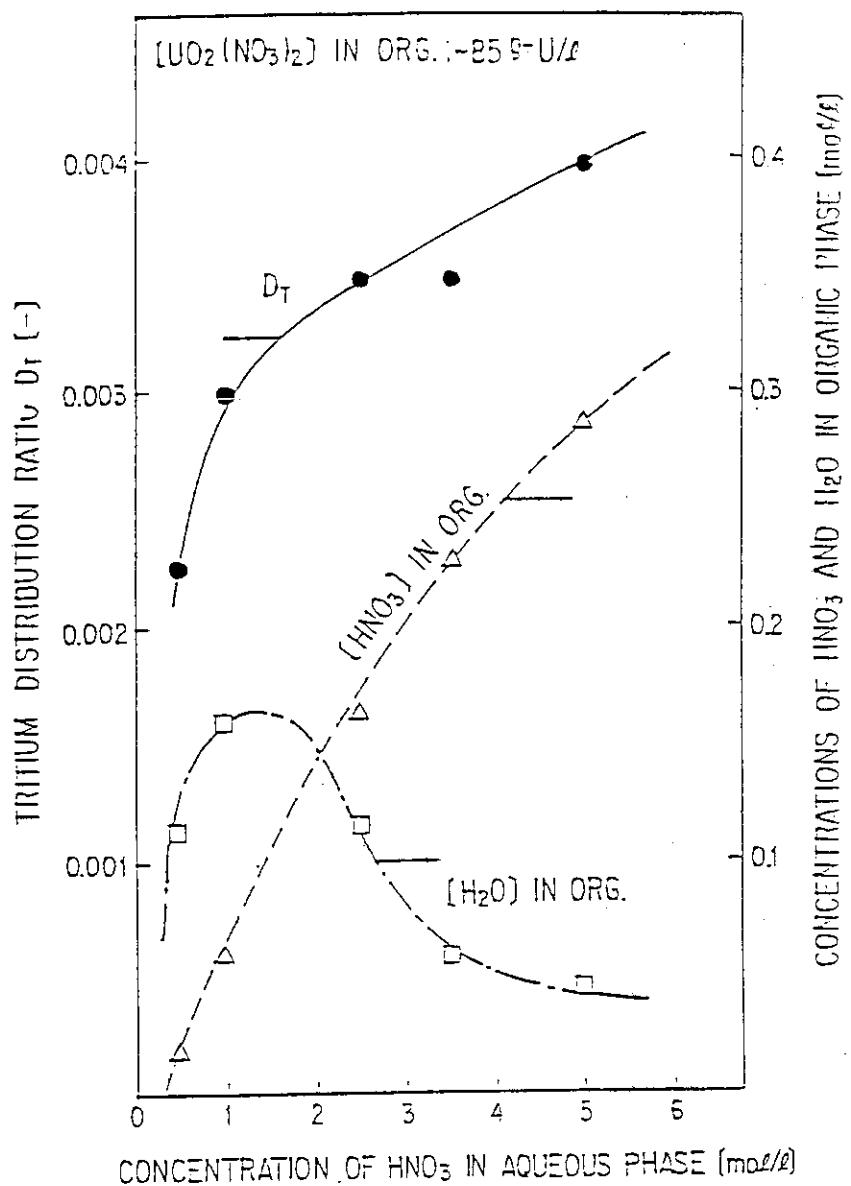


図 2.1 トリチウム分配比並びに有機相中の硝酸と水の濃度に及ぼす水相硝酸濃度の影響

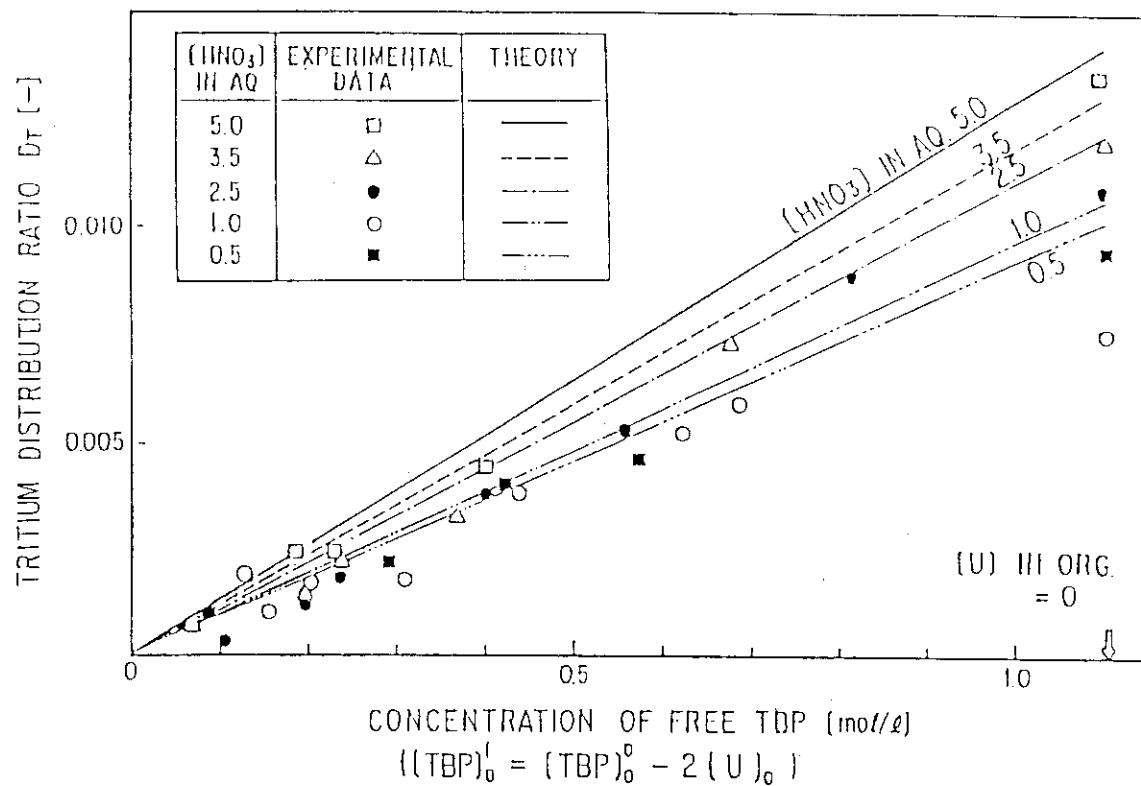


図 2.2 トリチウム分配比および水素原子分配比とフリー TBP 濃度の関係
(理論線は水素原子分配比を示す。)

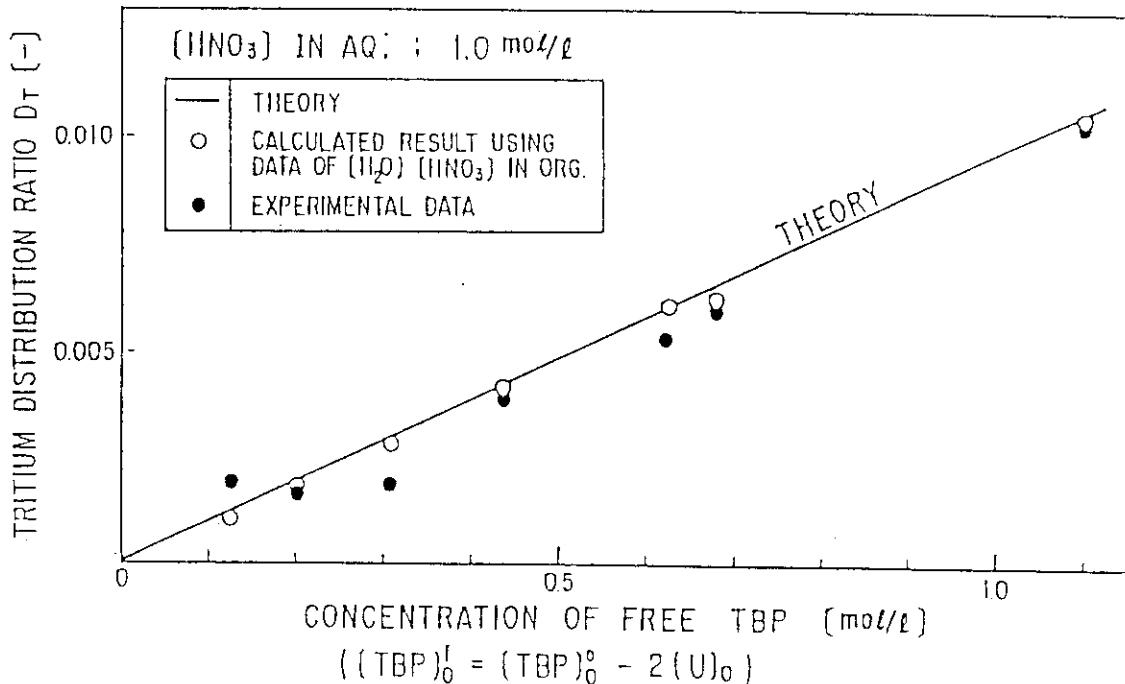


図 2.3 トリチウム分配比および水素原子分配比とフリー TBP 濃度の関係
(水相中硝酸濃度が 1.0 mol/l の場合)

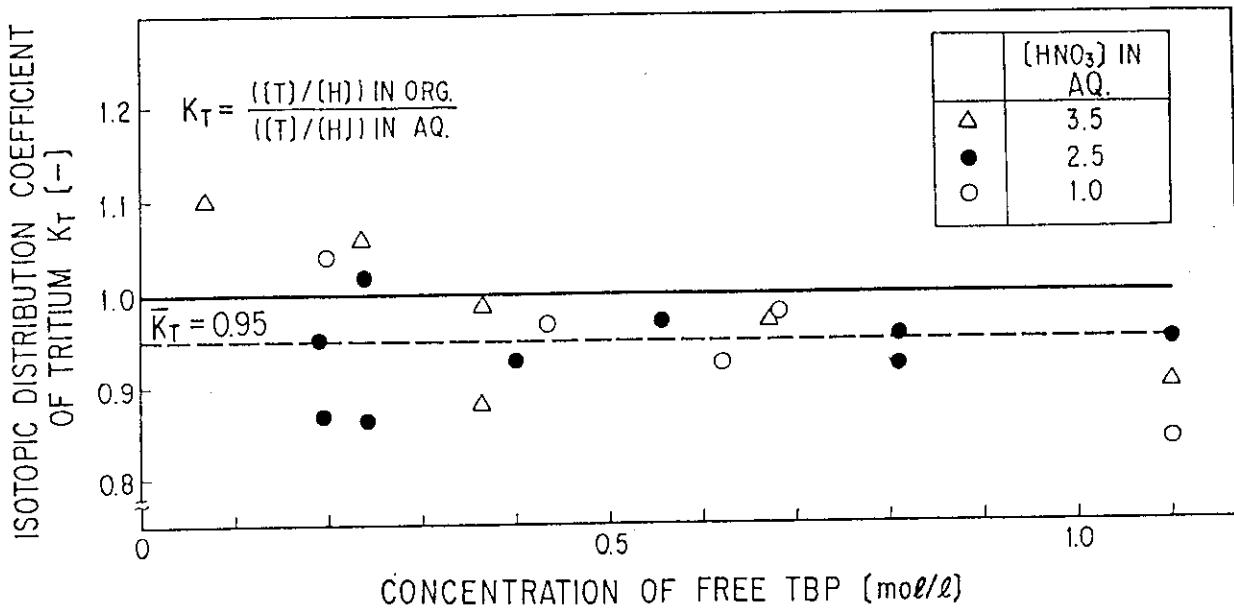


図 2.4 2相間同位体交換平衡定数とフリーTBP濃度の関係

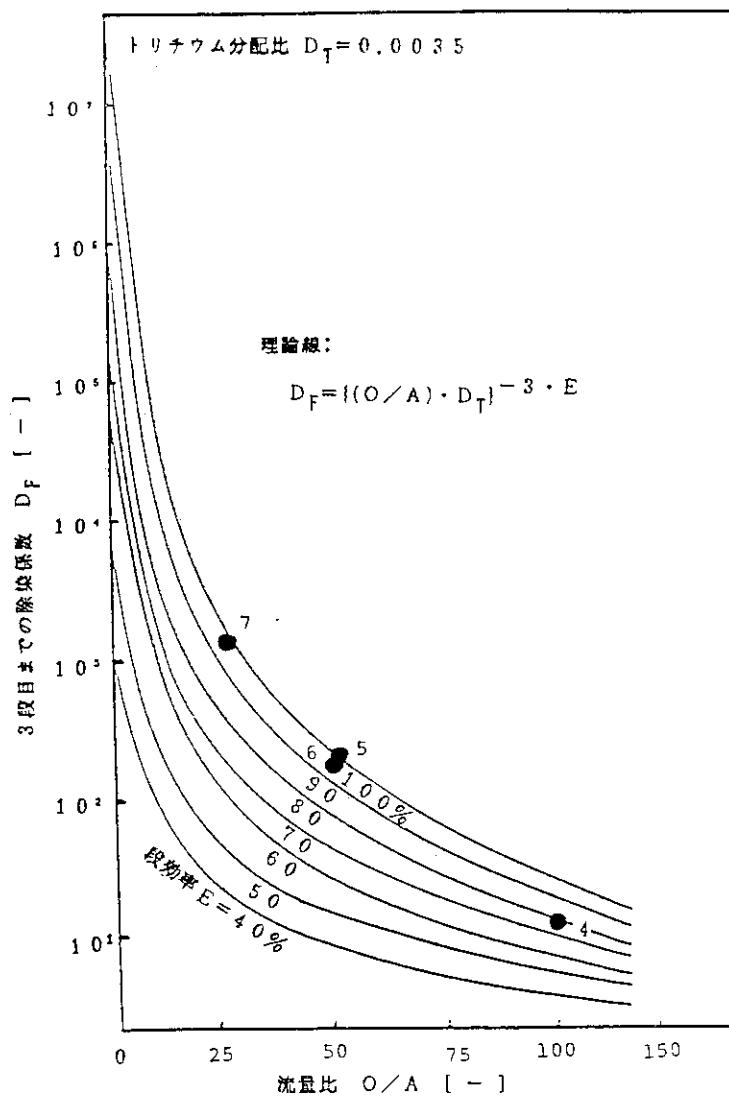


図 2.5 除染係数に及ぼす流量比の影響

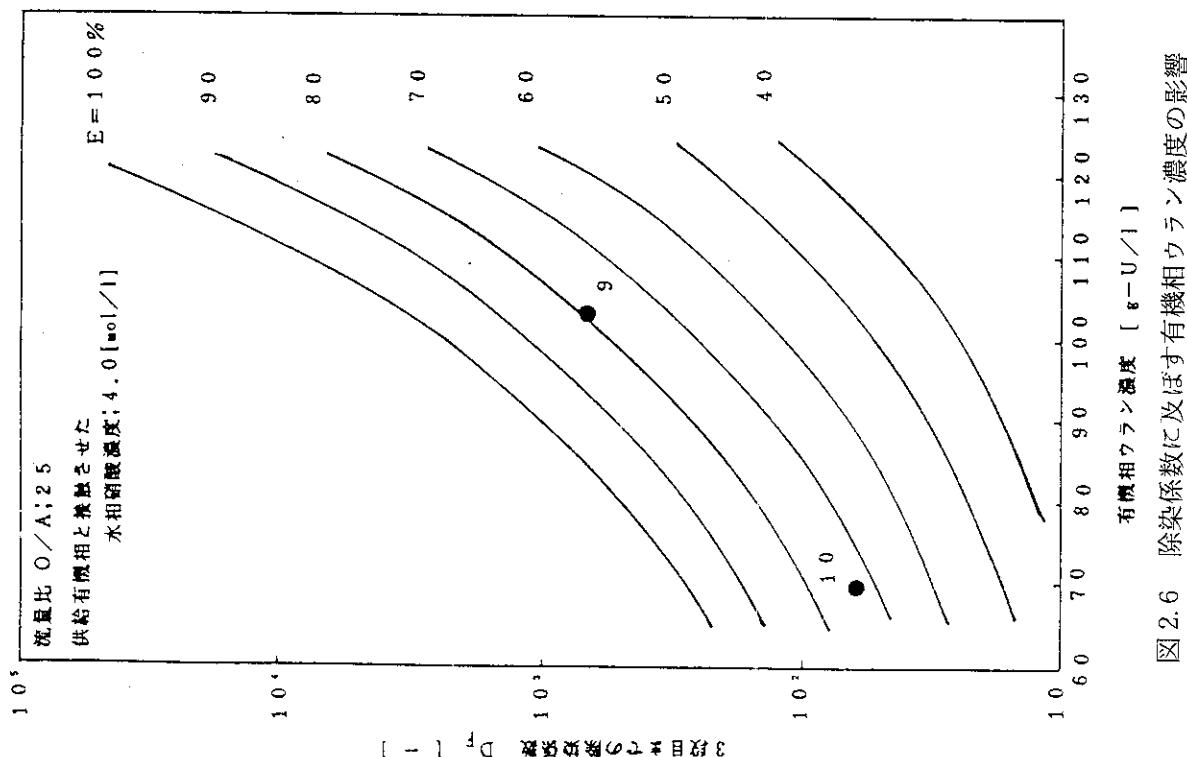
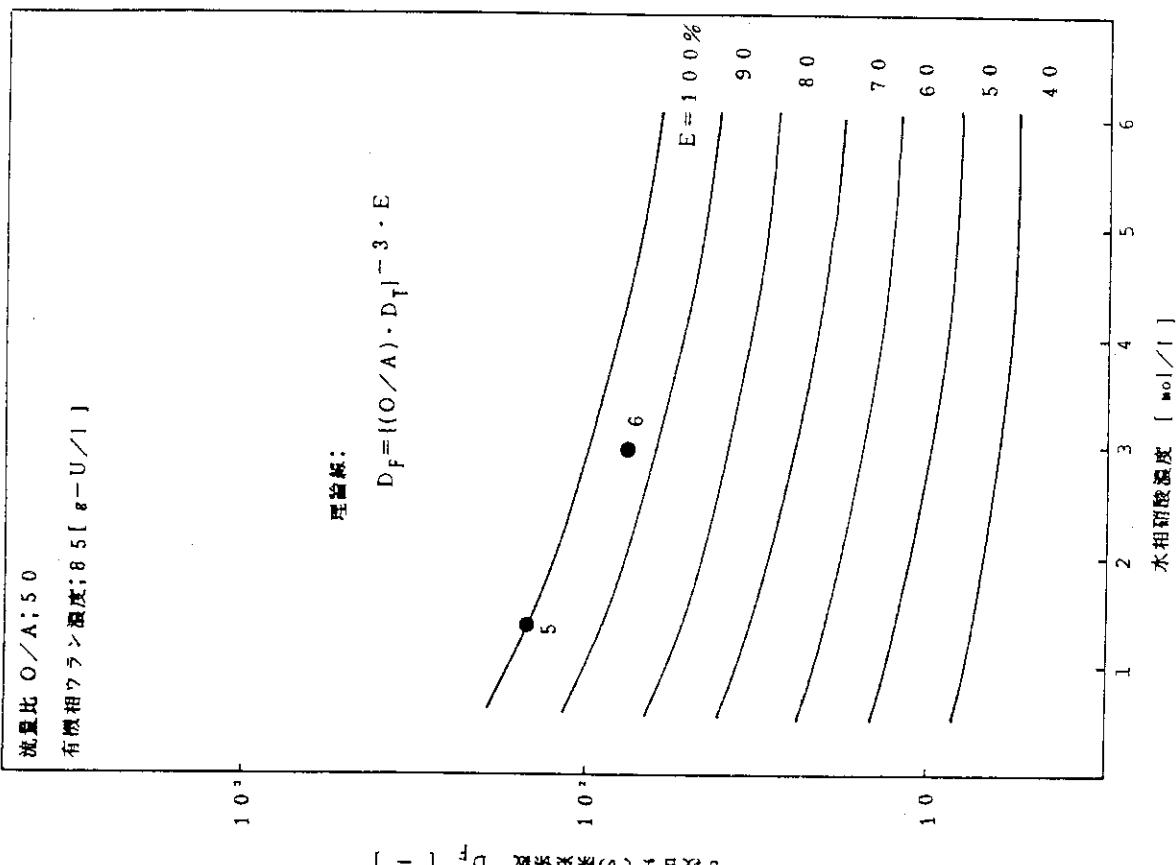


図 2.7 除染係数に及ぼす水相硝酸濃度の影響

図 2.6 除染係数に及ぼす有機相ウラン濃度の影響

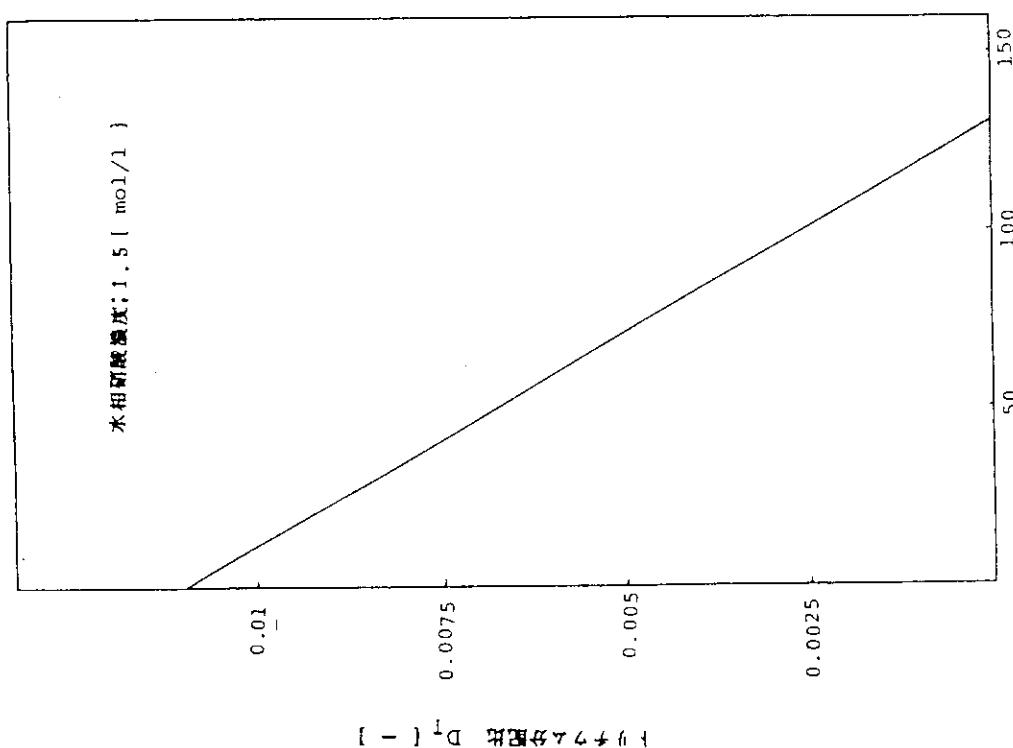


図 2.8 トリチウム分配比と有機相ウラン濃度の関係
(水相硝酸濃度が 1.5 mol/l の場合)

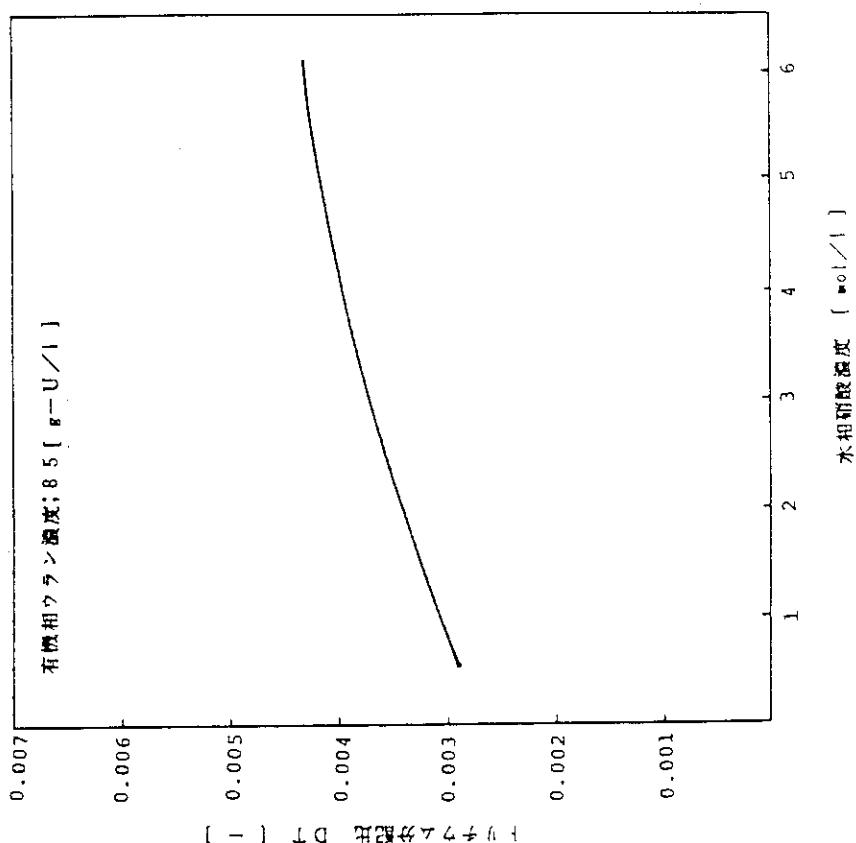
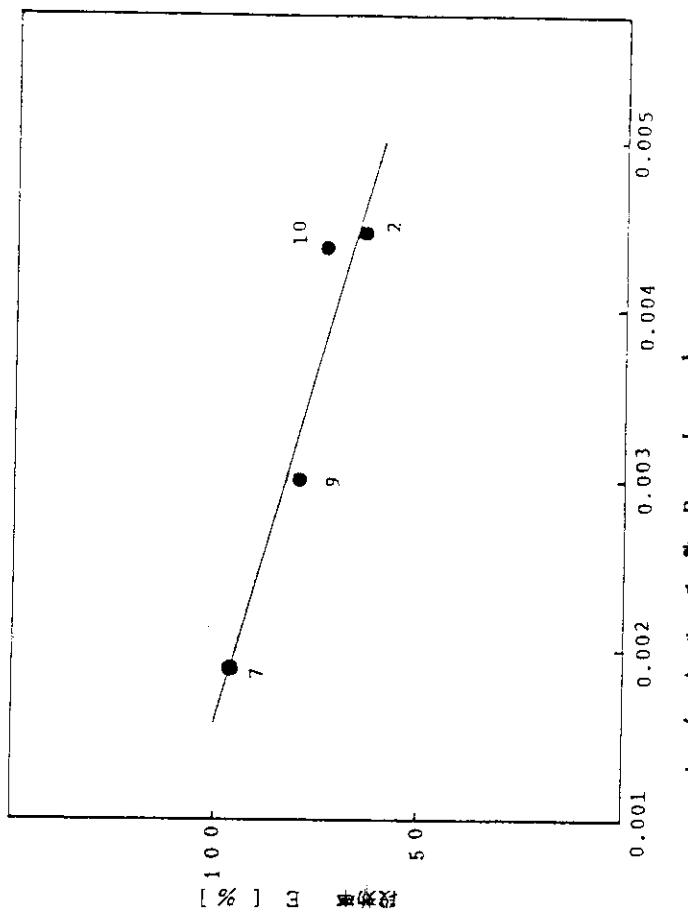
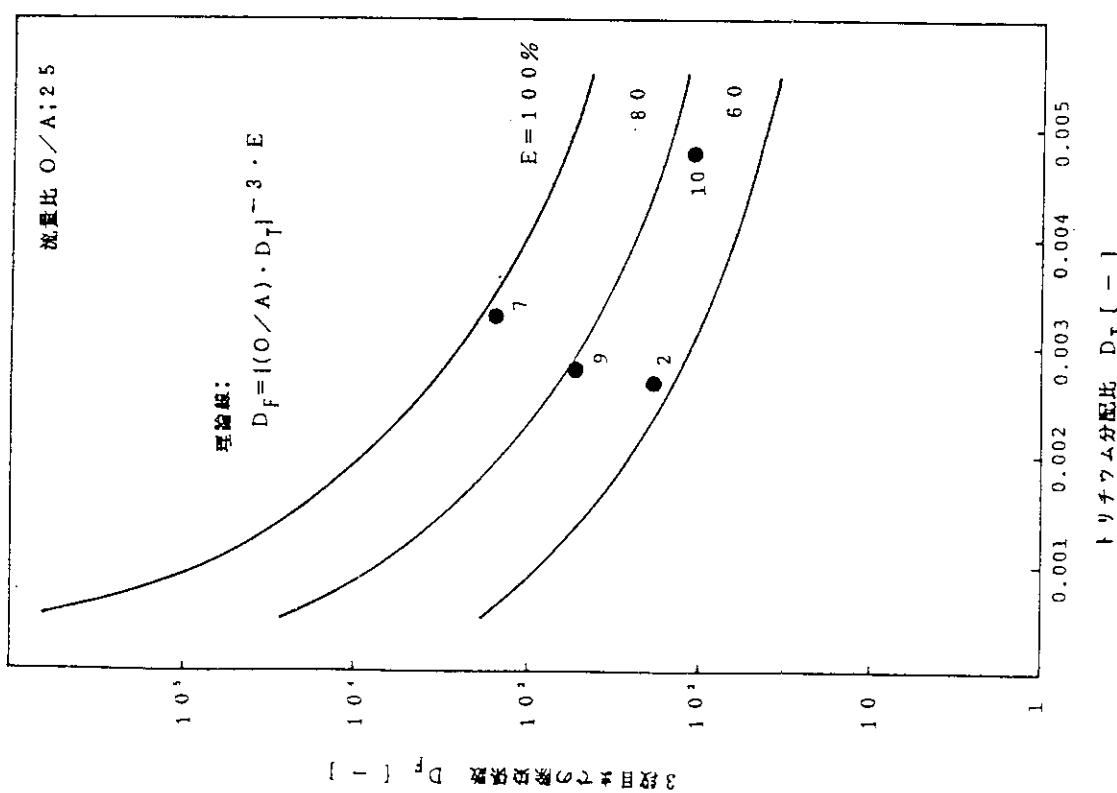


図 2.9 トリチウム分配比と水相硝酸濃度の関係
(流量比 O/A が 25 の場合)



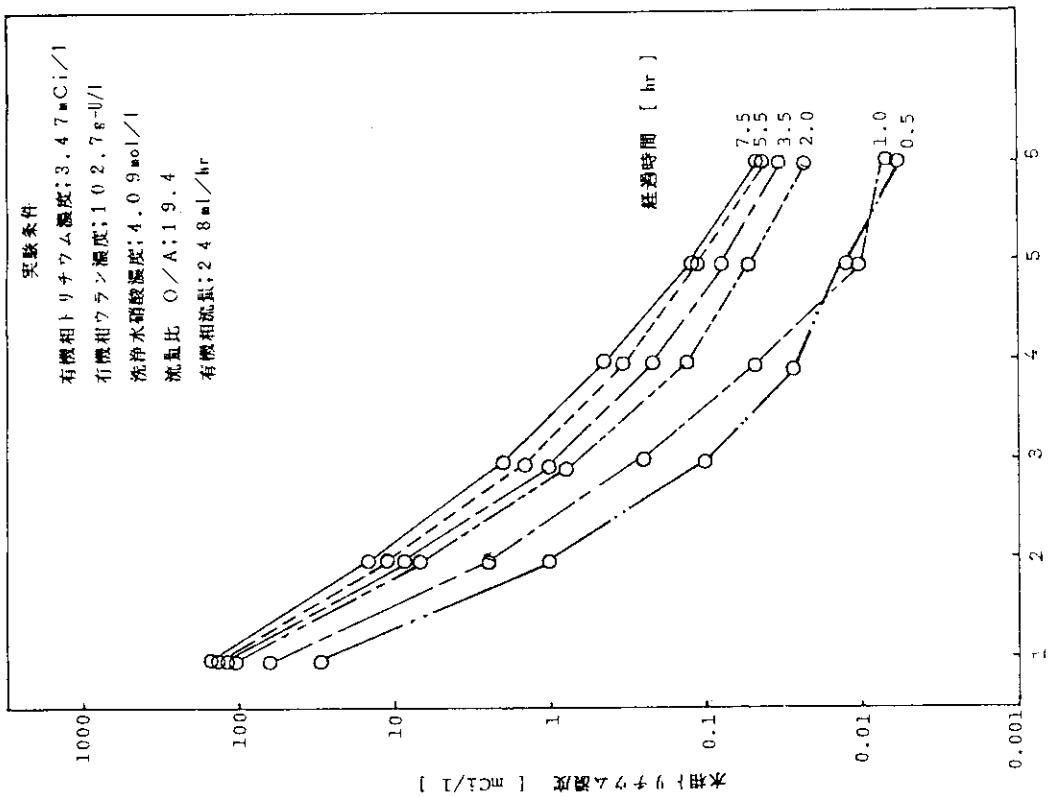


図 2.13 段方向水相トリチウム濃度の経時変化
(同時サンプリング装置を使用)

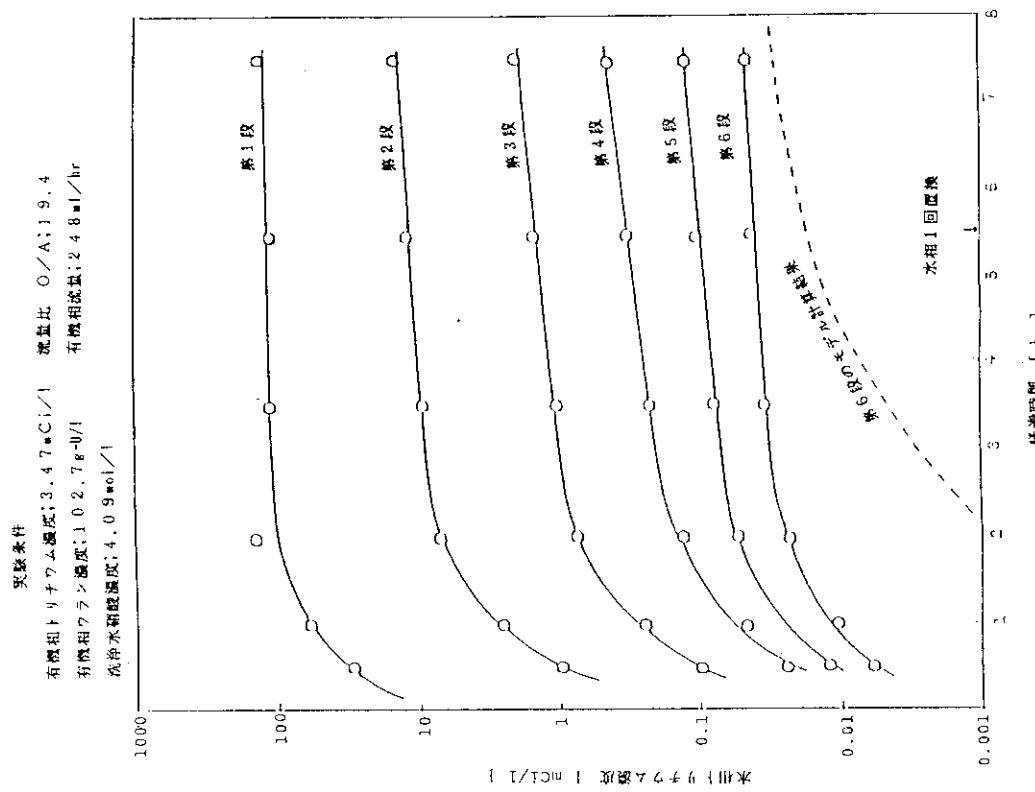


図 2.12 各段の水相トリチウム濃度の経時変化

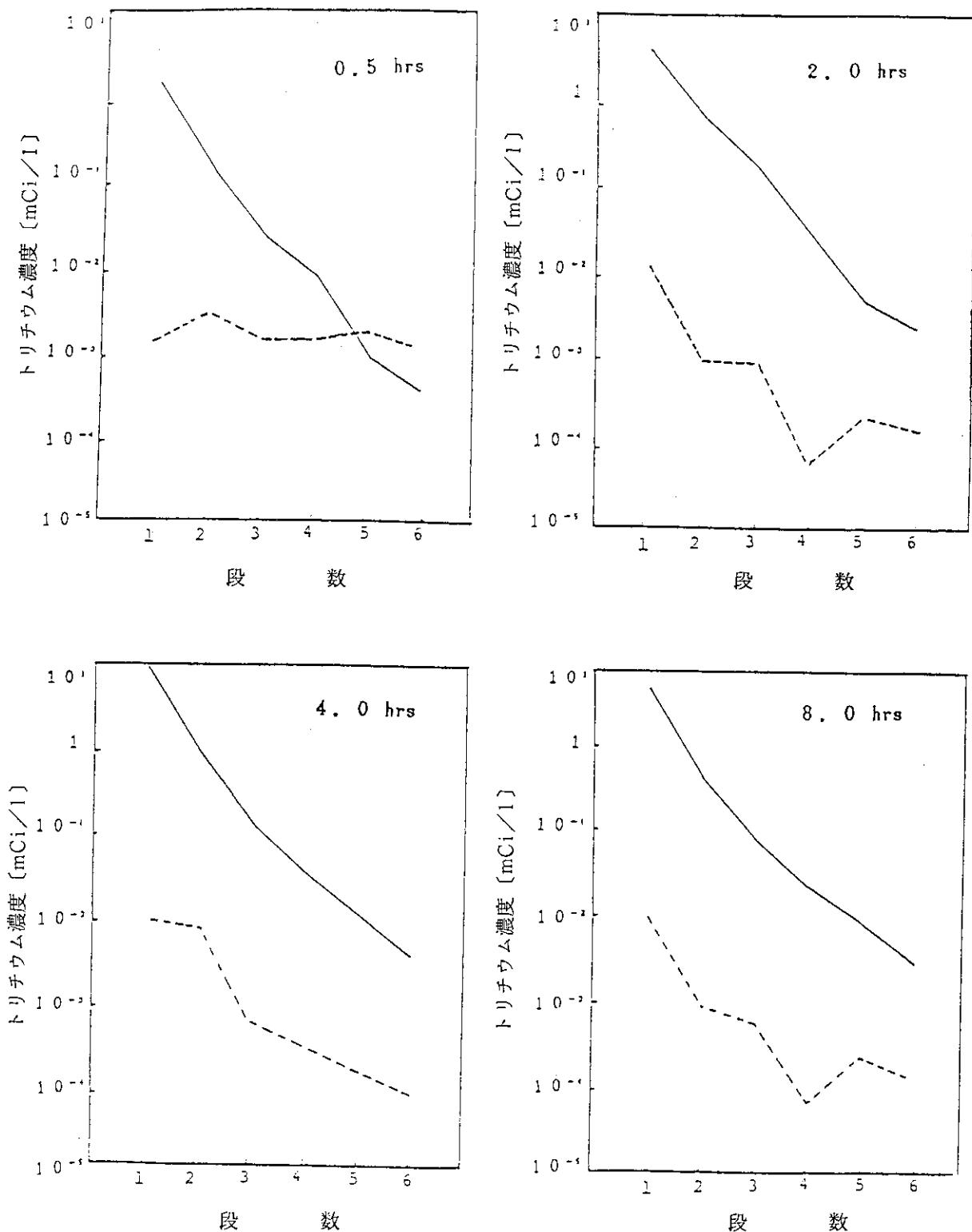


図 2.14 段方向の水相および有機相のトリチウム濃度の経時変化 [Run 3]
(ミニミキサセトラーを停止して各段のサンプリングを実施した。)

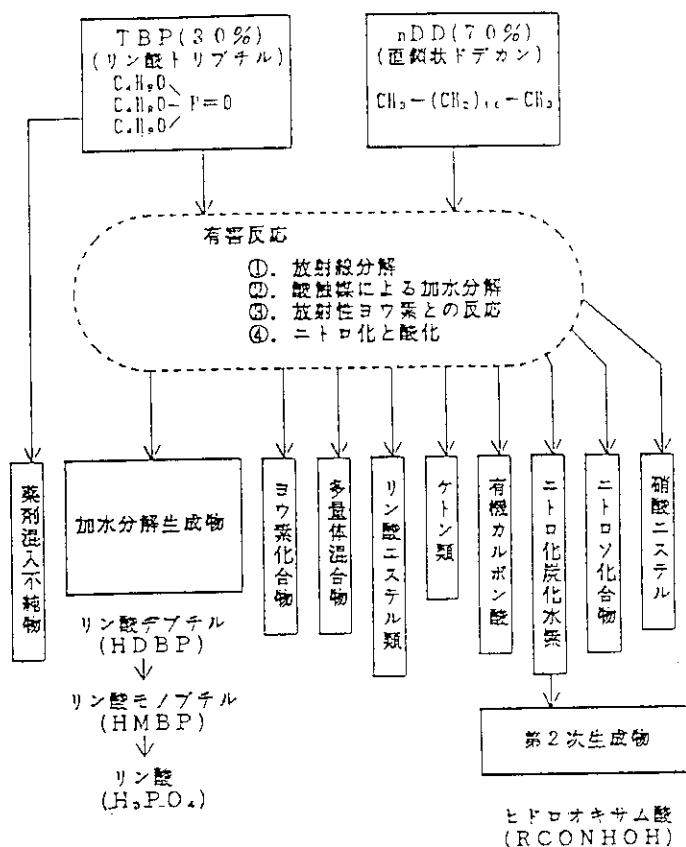


図 2.15 再処理プロセスで発生する有機分解生成物

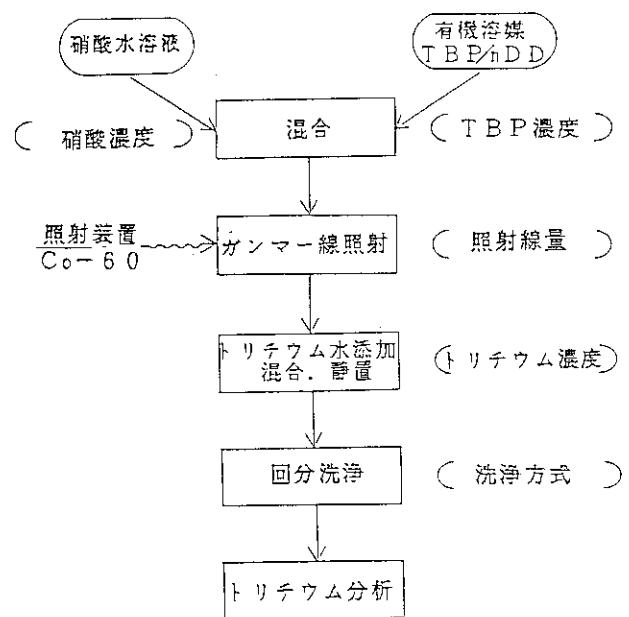


図 2.16 照射溶媒の調整過程 [それぞれの工程において ()内の条件を変化させることができる。]

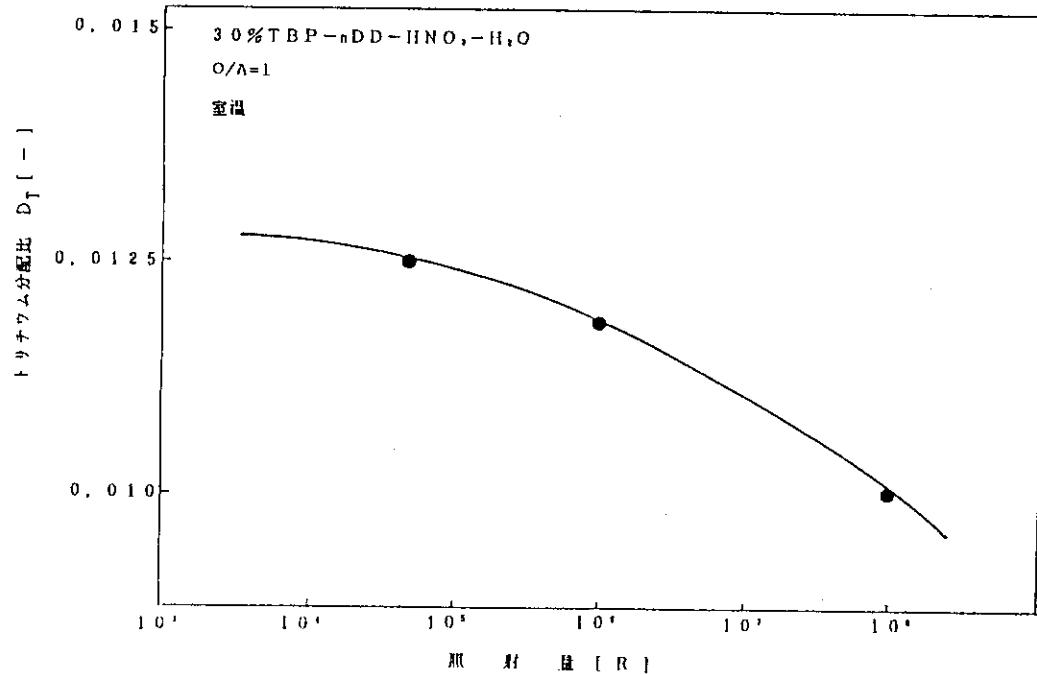


図 2.17 トリチウム分配比に及ぼす照射線量の影響

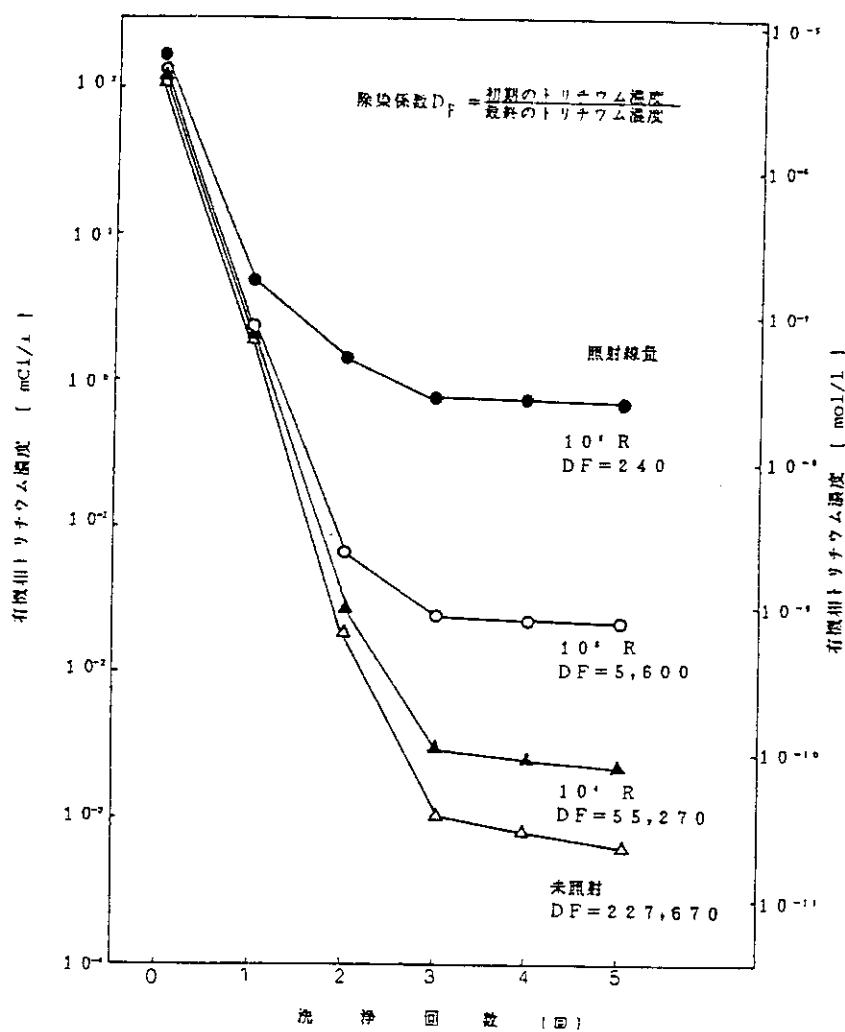


図 2.18 硝酸水溶液洗浄による照射溶媒中トリチウム濃度の変化

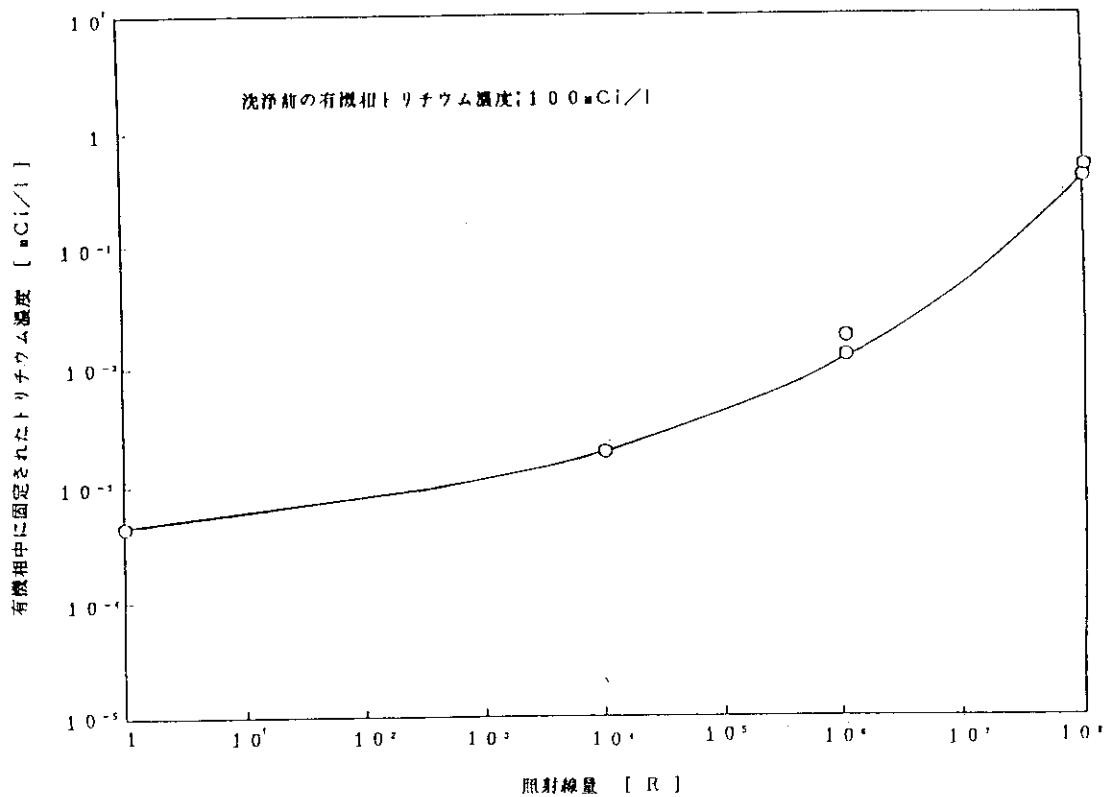


図 2.19 有機相中に固定されたトリチウム濃度と照射線量の関係
(接触した水相トリチウム濃度は 4 Ci/l)

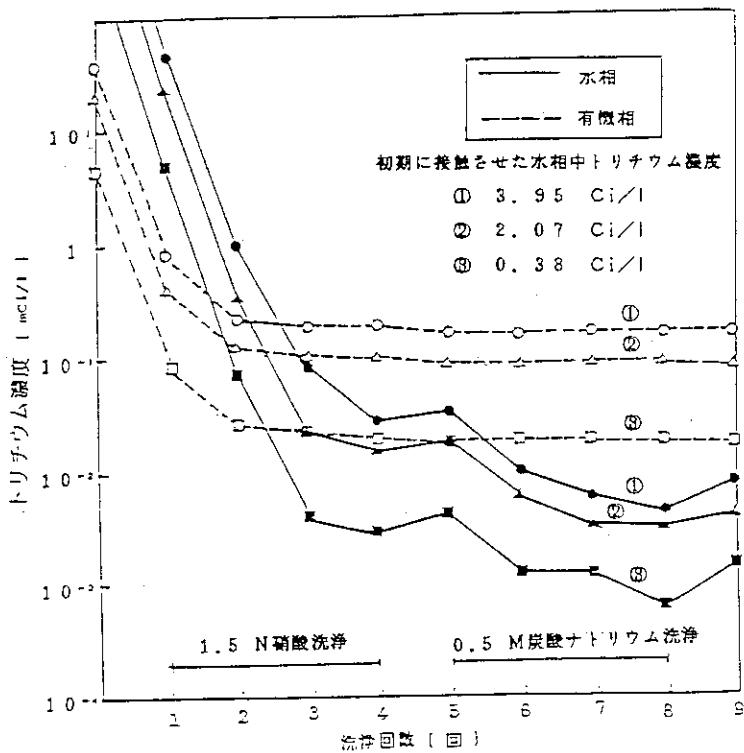


図 2.20 硝酸洗浄および炭酸洗浄に伴う有機相と水相の
トリチウム濃度の変化
(使用有機溶媒の照射線量が 10^5 R の場合)

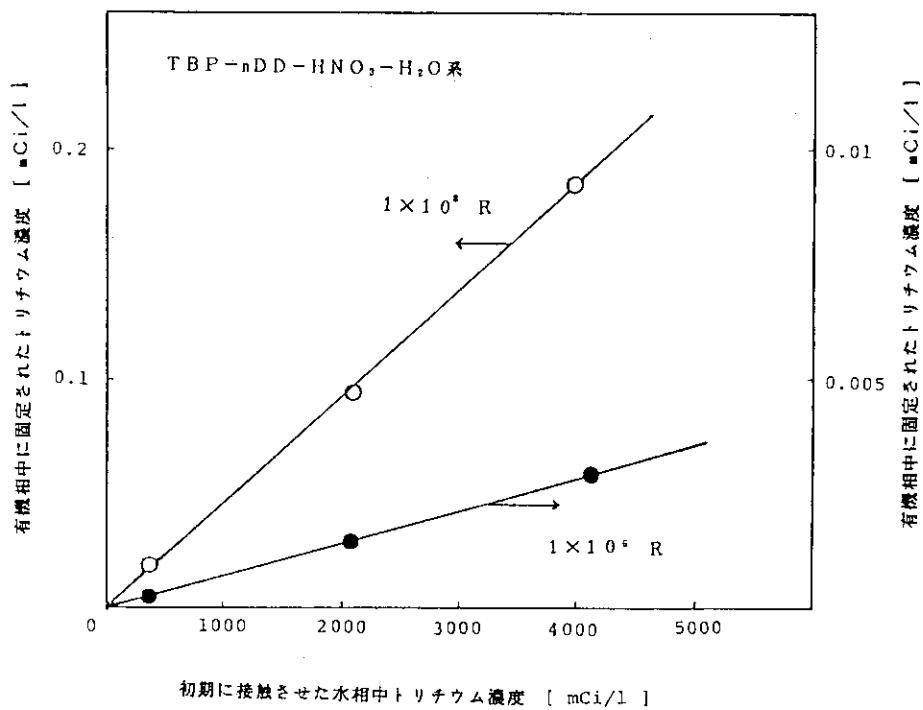


図 2.21 接触した水相トリチウム濃度と有機相中に固定されたトリチウム濃度の関係
(照射線量が 10^6 rad と 10^8 rad の有機溶媒の場合)

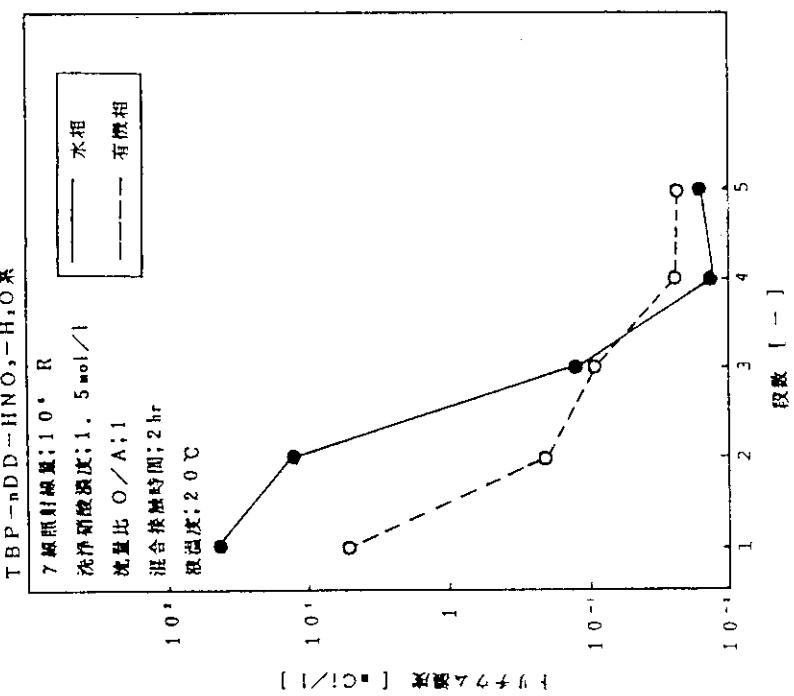
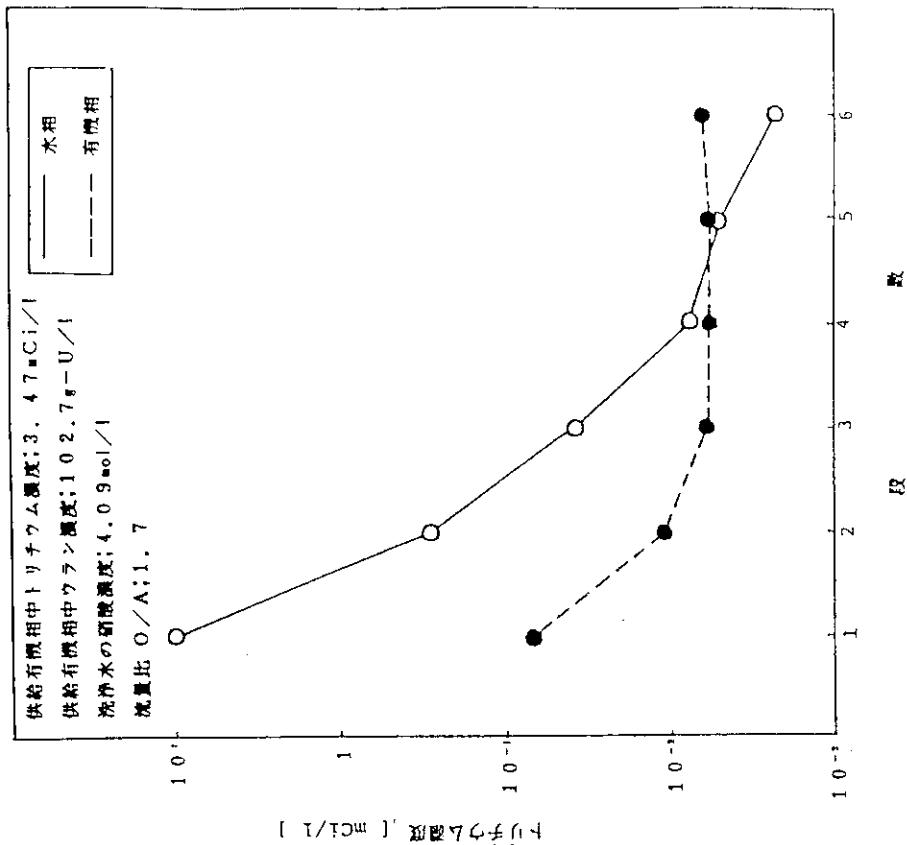


図 2.22 照射溶媒を用いて行った回分方式による
多段トリチウム洗浄実験結果
(ウランを含まない条件)

図 2.23 多段ミニミキサセトラーを用いて行った連続トリチウム洗浄実験結果
(供給有機相中のウラン濃度が 102 g-U/l の条件)

3. 第3回基礎実験結果

3.1 結果の要約

化学工程基礎実験に関して前章までに、①トリチウム分配比、②多段ミニミキサセトラーのトリチウム洗浄特性、③⁶⁰Coで照射した有機溶媒のトリチウム化量などの測定結果について報告してきた。

第3回の基礎実験で得られた主要な成果は、以下のように要約される。

① 有機溶媒のトリチウム化

ウラン、トリチウム、硝酸などを負荷した有機溶媒のトリチウム化量と硝酸濃度の関係、並びにこれに使用済燃料棒から放出される放射線(γ線)を照射した場合の有機溶媒トリチウム化量と照射線量の関係をもとめて、トリチウム化量が予想よりも多いことを明らかにした。

② 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験

共除染工程と洗浄工程を連結したプロセスで実験してトリチウム洗浄を実証するとともに、照射溶媒のトリチウム洗浄実験を行って、有機溶媒のトリチウム化のために洗浄用硝酸水溶液では除去できない残留トリチウムがあることを確認した。

3.2 有機溶媒のトリチウム化

(1) 照射損傷の効果について

有機相に同伴するトリチウムは主として、①水微粒子、②TBPに弱く結合して抽出されるHTOとTNO₃、③有機溶媒に強く化学結合するTの3種類である。①と②は洗浄しやすいトリチウムであるが、③については複雑な内容を持ちその挙動が不明であるので実験的に検討を行った。

前章で報告した実験結果は、ウランやトリチウムなどの放射性元素を含まない有機溶媒に⁶⁰Coのγ線[1.17 MeV (100%)と1.33 MeV (100%)]を照射して照射損傷を起こさせ、その後で、ウランとトリチウムを添加して有機溶媒のトリチウム化の程度を調べたものであった。

実際の再処理の共除染工程における照射条件は、トリチウム共存下でα、β、γなど各種の放射線を放出する核種を溶解した状態で照射するものである。使用済核燃料中のα線放出元素には、Pu、Am、Np、Cm、β線放出核種には、⁹⁰Sr-⁹⁰Y、⁹⁵Zr-⁹⁵Nb、¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh、¹³⁴Cs、¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Prなどがあるがいずれにしても、その飛程は短く溶液中ですべて吸収されると考えられる。γ線放出核種は⁹⁵Zr-⁹⁵Nb、¹⁰⁶Rh、¹³⁴Cs、¹³⁷Cs-¹³⁷Baなどがある。γ線吸収係数は、γ線エネルギーに依存するがその飛程は長くそのエネルギーは一部溶液に吸収され、その他は系外へ漏れる。懐変数とエネルギーの積で表した全β線と全γ線のエネルギー放出量を比較するとほぼ等しい値になる。

今回の実験では、表3.1に示すようにウランとトリチウムを溶解させた場合並びにこれに使

用済燃料棒から被覆管を透過して放出される γ 線(α , β 線は不透過)を照射した場合に発生する有機溶媒のトリチウム化量の測定を行った。図3.1に実験方法を示す。トリチウム化量は前章の場合と同様に1.5N-HNO₃と0.5M-Na₂CO₃による回分洗浄実験により求めた。

(2) U(α)とT(β)溶解時のトリチウム化

U非共存でトリチウムを接触させたときの有機溶媒のトリチウム化量については前章で報告したようにトリチウム濃度に比例する。今回の実験では、30%TBP/nDDのフレッシュな有機溶媒にウランを85g-U/ ℓ 負荷し、それと共に水溶液中に80-200mCi/ ℓ のトリチウムを添加して、硝酸濃度を1.5-6.5Nで変化させた試料を4個調整した。これを20°Cで断続的に120hr(放置時間も含めれば720hr)振盪した後、回分洗浄実験(図3.1参照)を行った。図3.2にその結果を示す。回分洗浄の各回の有機溶媒と水溶液のサンプル中トリチウム濃度の液体シンチレーション法による分析のための前処理手順を図3.3に示す。有機溶媒サンプル中のトリチウムは一度水溶液に移行させ、混入しているウランを蒸留によって分離した後、液体シンチレーションにより測定するが、この際には有機溶媒に強く結合したものあるいは上記の操作でも水相側に移行しないトリチウムは計数されない。そこで洗浄実験最後の有機溶媒を、図3.4に示すようにウランの混入がないことを確かめてから直接液体シンチレーションカウンターで測定して、これを有機溶媒のトリチウム化量とし、洗浄実験のそれ以前の各回の有機サンプルのトリチウム濃度として求められた値に加えた。水と有機溶媒の違いによるシンチレーションカウンターへの影響はなことが確認されている。6回の硝酸洗浄と3回の炭酸ナトリウム洗浄の後も有機溶媒中に残留したトリチウム濃度は $3 \times 10^{-4} \sim 4 \times 10^{-3}$ mCi/ ℓ ($10^{-11} \sim 10^{-10}$ mol/ ℓ であり、また、有機溶媒に残留したトリチウム濃度の初期トリチウム負荷濃度に対する比(有機溶媒の「トリチウム化率」と定義)は硝酸濃度と直接関係にならず、図3.5に示すように硝酸濃度が6.5Nで急にトリチウム化量が大きくなっている。

(3) γ 線外部照射を追加した時のトリチウム化

原研ホットラボのセル内においてウラン85g-U/ ℓ とトリチウム0.44-0.49mCi/ ℓ を負荷した30%TBP/nDD有機溶媒と、トリチウム約130mCi/ ℓ のウランを含む3N硝酸水溶液を共存させた試料を使用済燃料棒から放出される γ 線で照射した。使用済燃料棒は、表3.2に示すような燃焼度5,400MWD/T、冷却期間10ヶ月のガス炉燃料要素2本であり、図3.1中に示したような配置で試料を照射した。この燃料棒の被覆管を透過してくる γ 線のエネルギースペクトルは測定されていないが、例として図3.6にLWRの使用済燃料(燃焼度33,000MWD/T、冷却期間150日)について計算された主要な γ 線出力密度のエネルギースペクトルとこの γ 線放射体が2mm厚みの被覆管で被われている場合の透過 γ 線出力密度のスペクトルを示した。ここにマグノックス合金に対する減弱計数のエネルギー依存性のデータのかわりに、Feに対するデータを使用した。これによると¹⁰⁶Rhの0.51MeVおよび⁹⁵Zr-⁹⁵Nbと¹³⁴Csの0.75~0.85MeVの γ 線が大部分を占めている。

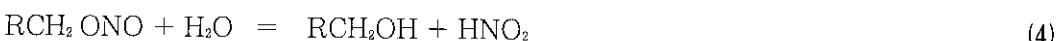
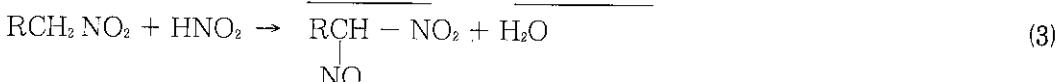
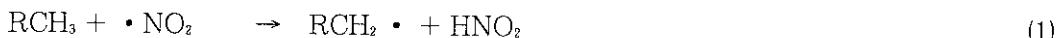
各サンプルに照射した放射線量の測定は図3.7に示すように電離箱線量計、とテフロンおよびフィルム線量計では大きな差がある。この差については現在検討中である。表3.3にこれらの測定方法の原理を示す。

ホットラボにおける2~100hrの照射の後、1.5N-HNO₃と0.5M-Na₂CO₃による回分洗

浄実験（例えば図3.8）を行い有機溶媒のトリチウム化量を測定した。測定方法は(2)項で説明した方法と同じである。有機溶媒のトリチウム化率に及ぼす照射線量の影響を図3.9（電離箱線量計による照射線量）と図3.10（フィルム、テフロン線量計による照射線量）に示す。前章で報告した、T、U非共存下で⁶⁰Coによる照射の結果およびKfKが行ったT共存、U非共存で⁶⁰Coによる照射の結果も比較のために示してあるが、今回の結果は図3.9、図3.10とも10⁶R以下の照射条件で今までのデータよりも大きなトリチウム化が起ったことを示している。攪拌しながら照射したときと静置状態で照射したときでは差がみられなかった。データはバラツキが大きく、照射線量以外の因子がトリチウム化量に影響していることも考えられ、いまだ明確な結論は下せない。引き続き検討を行っている。

(4) 考 察

図3.5の結果のように高い硝酸濃度でトリチウム化量が急に多くなるのはNO₂ラジカル発生のために有機溶媒の劣化物生成量が多くなり、トリチウム化反応が容易になったものと考えられる。ORNLの研究では、ラジカルNO₂・による有機溶媒の劣化過程を次のように説明している。



NO₂などに近接するHはTと容易に交換すると考えられている。

炭酸洗浄によってDBPやMBPなどの炭素数の少ない水溶性の劣化物は除去されたものと考えられるから、ここで議論しているトリチウム化量はもっと長鎖の有機物のトリチウムであることを示している。図3.11は回分洗浄後の有機溶媒のIRスペクトルを示す。>C=O, -O-NO, >C-NO₂などの吸収が観察される。図3.12はIR吸収の洗浄回数による変化を表す。

3.3 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験

(1) 連結プロセスによるトリチウム洗浄

第2回までの実験では、トリチウム洗浄性能に及ぼす操作条件の影響をトリチウム洗浄工程に限って検討してきたが、今回は周辺工程を含むもう少し幅広いプロセス的検討を開始した。そこで、この検討の第1ステップとして図3.13に示すように2つの多段ミニミキサセトラーでトリチウム洗浄工程より上流の抽出工程を模擬する実験装置を組んで、水リサイクルプロセスを採用する場合に遭遇すると思われるプロセス上の実験的検討を行った。

図3.14は、ウラン抽出工程（共除染工程を模擬）、トリチウム負荷工程（高濃度トリチウム水の取扱量を減らす目的で実験都合上設けた。）およびトリチウム洗浄工程を連結したプロセスについて29%TBP・1%DBP/nDDの有機溶媒250mℓ/hrとウラン濃度183g-U/

ℓ の 3 M 硝酸水溶液およびトリチウム $131 \text{ mCi}/\ell$, $Zr 5,000 \text{ mg}/\ell$ の 1.5M 硝酸水溶液と向流接觸した後、トリチウム洗浄工程において 1.49 M 硝酸の水溶液にて流量比 $O/A = 25$ で水相内部循環方法で洗浄したときの各成分の段方向濃度分布である。6 段でトリチウムの除染計数は十分大きい 2,500 が得られた。また、トリチウム濃度が段に対して指數関数的に低下しており、有機溶媒のトリチウム化によるテイリング現象は見られない。この実験ではトリチウム化していない DBP や Zr の添加は、トリチウム洗浄性能を大きく阻害しないものと思われる。

図 3.15 は、上記の実験と同様の装置構成で、Ru, Zr などの FP 洗浄とトリチウム洗浄を同時に用いる場合を想定して、洗浄用に 3 M 硝酸水溶液を使用したときのトリチウム濃度分布である。有機溶媒は、30 % TBP/nDD を使用し、DBP は添加していない。洗浄部の流量比は $O/A = 25$ であり水相内部循環方式の運転を行った。トリチウムの除染係数は 6 段で 2,200 であった。

(2) 照射溶媒のトリチウム洗浄

原研ホットラボで γ 線照射した有機溶媒を使った多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験の結果を図 3.16 に示す。ここで使用した有機溶媒は使用済燃料の近接距離で 5 hr 照射したものであり、電離箱線量計で $5 \times 10^6 \text{ R}$ 、フィルム線量計で約 $5 \times 10^4 \text{ R}$ の照射線量が測定された。ウラン $85g - U/\ell$, トリチウム $0.137 \text{ mCi}/\ell$ を含む有機溶媒 $250 \text{ m}\ell/\text{hr}$ を流量比 $O/A = 3.9$ (Ru, Zr の FP 洗浄工程でトリチウム洗浄も行うことを想定) で 3 M 硝酸水溶液と向流に流して洗浄した。水相内部循環方式の運転は行わず、有機溶媒をあらかじめ Zr を $5,000 \text{ mg}/\ell$ 含んだ硝酸水溶液と接觸させた。水相のトリチウム濃度分布は 3 段目以後では低下せず、有機溶媒のトリチウム化による残留トリチウムがあることを示している。トリチウムの除染係数は 77 であった。Zr によるクラドはトリチウム洗浄工程の第 1 段の有機相と水相の界面に少量発生したが他の段にはできなかった。

表 3.1 照射条件

	実際の再処理共除染工程	原研の実験	文献 (KfK)
α 線	Pu, Am, Np, Cmなどの溶解	U 溶解	^{238}Pu , ^{241}Am の溶解
β 線	$^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$, $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$, $^{106}\text{Ru}-^{106}\text{Rh}$, ^{134}Cs , $^{144}\text{Ce}-^{144}\text{Pr}$ などの溶解	T 溶解	T 溶解
γ 線	$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$, ^{106}Rh , ^{134}Cs , $^{137}\text{Cs}-^{137}\text{Ba}$ などの溶解	使用済燃料外部照射 (U, T 共存) ^{60}Co 外部照射 (U, T 非共存)	^{60}Co 外部照射 (T 共存, Uなし)

表 3.2 原研ホットラボで利用した使用済燃料棒

ガス炉燃料要素 (2本使用)

1. 形状



Mg 合金のフィン付き燃料要素

- | | |
|----------|---------------|
| 2. 燃焼度 | 5,400 MWD/T |
| 3. 冷却期間 | 10ヶ月 |
| 4. 放射能強度 | 8,800 Ci/要素 |
| 5. 被覆管厚み | マグノックス合金 2 mm |

表 3.3 実験に使用した照射線量測定方法

検出器	原 理	測 定 器
1. 電離箱 (円筒, 0.2 ml)	気体の電離電流量	電位計
2. フィルム (アミノフェニルメタン誘導体) (1 cm × 1 cm × 50 μm)	フィルムの感光度	吸光光度計 (λ = 600 nm)
3. テフロン棒 (3 mm φ × 2 cm長)	ラジカル生成量	ESR (電子スピニ共鳴)

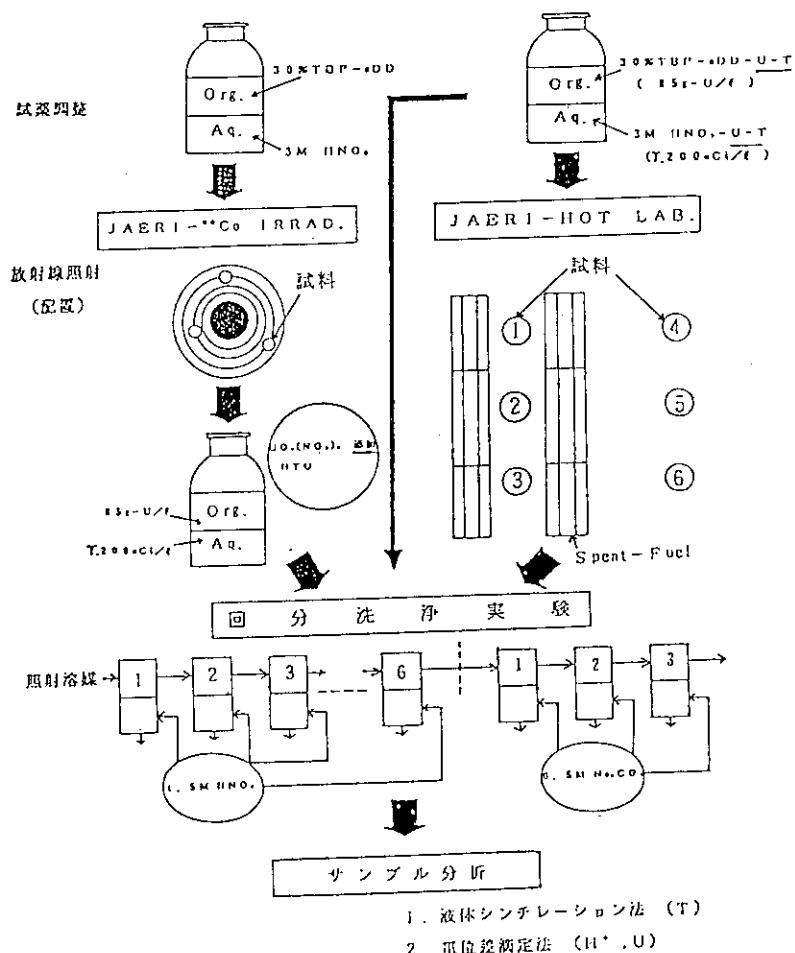


図 3.1 実験方 法

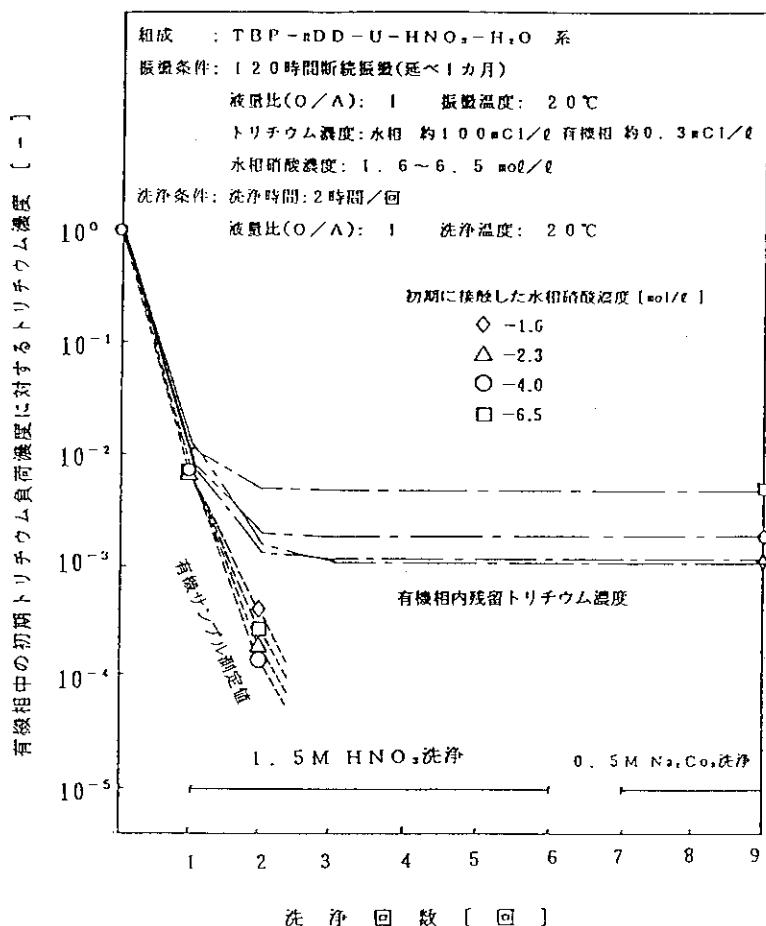


図 3.2 UとT溶解時のトリチウム（回分洗浄実験結果）

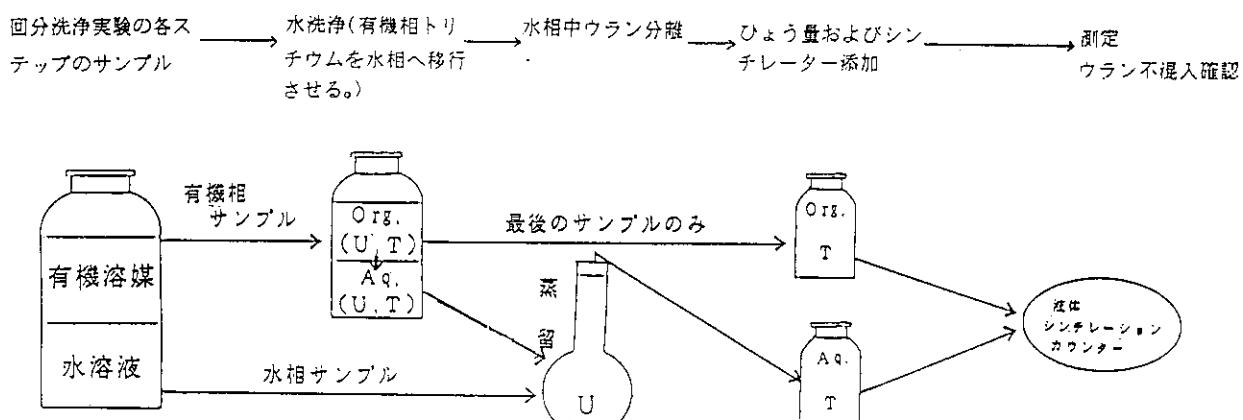


図 3.3 回分洗浄実験サンプルの液体シンチレーション分析のための前処理手順

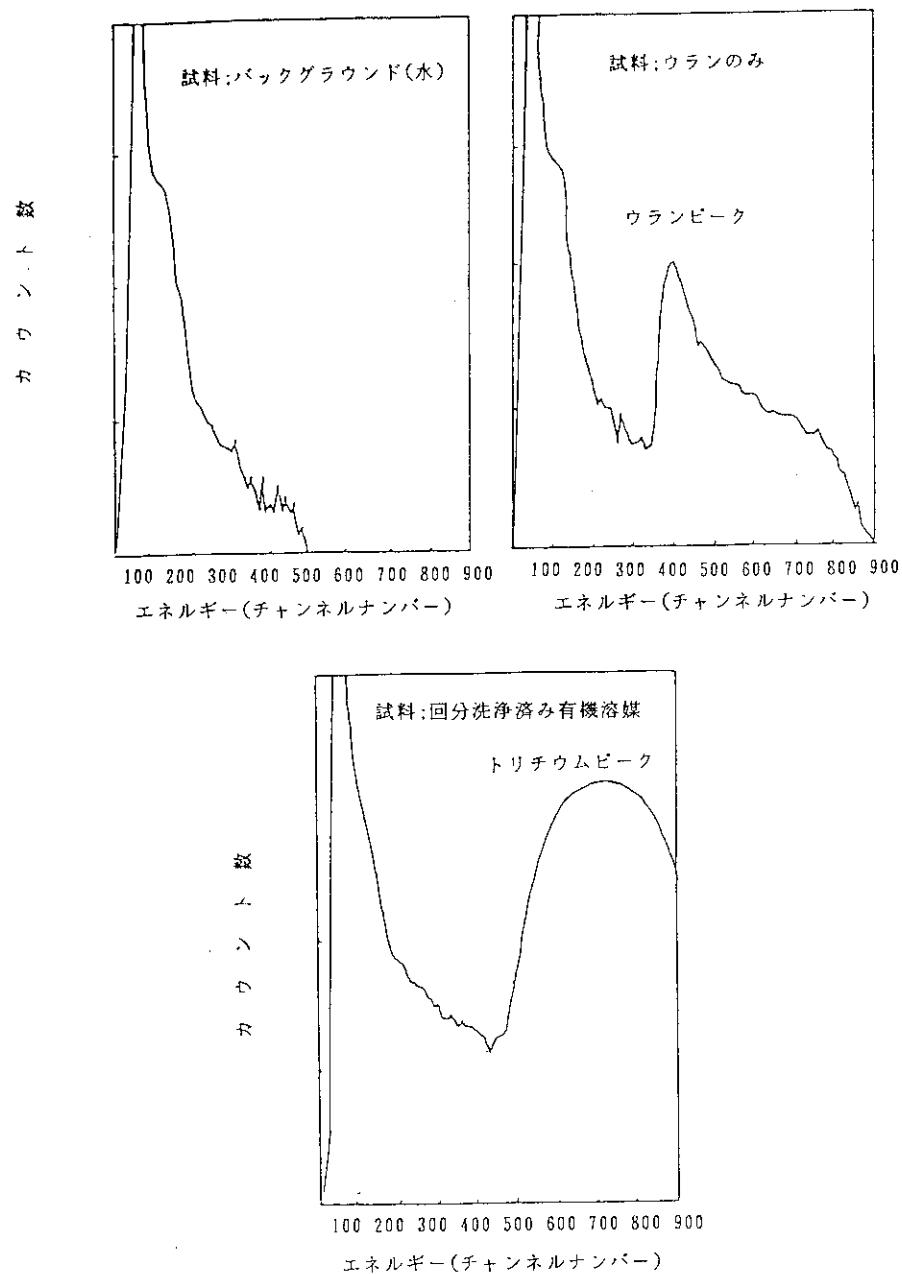


図 3.4 液体シンチレーションカウント数のエネルギースペクトル

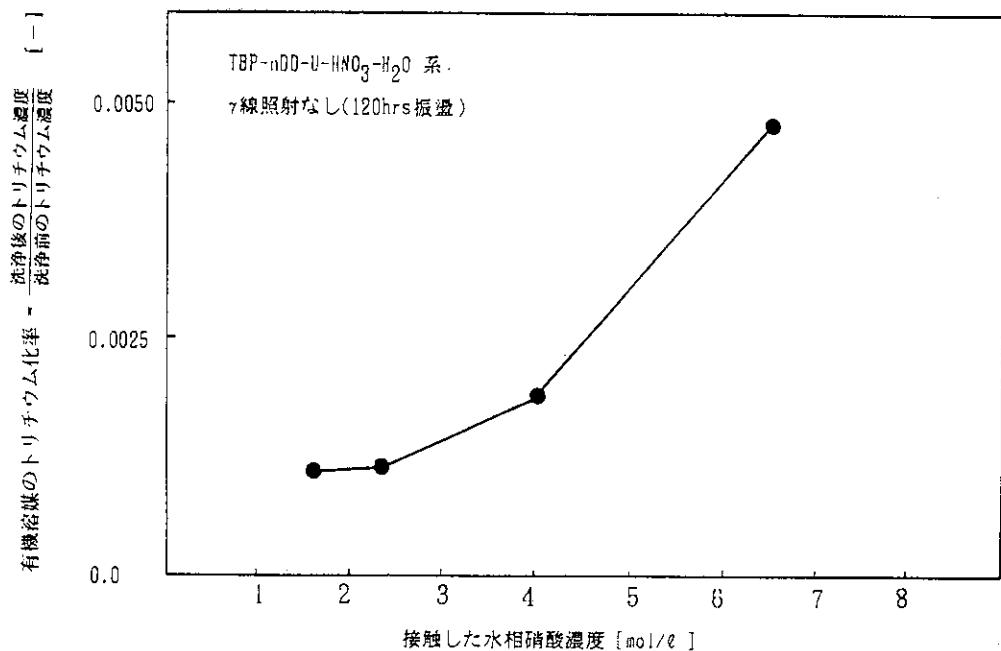


図 3.5 有機溶媒のトリチウム化率へ及ぼす硝酸濃度の影響

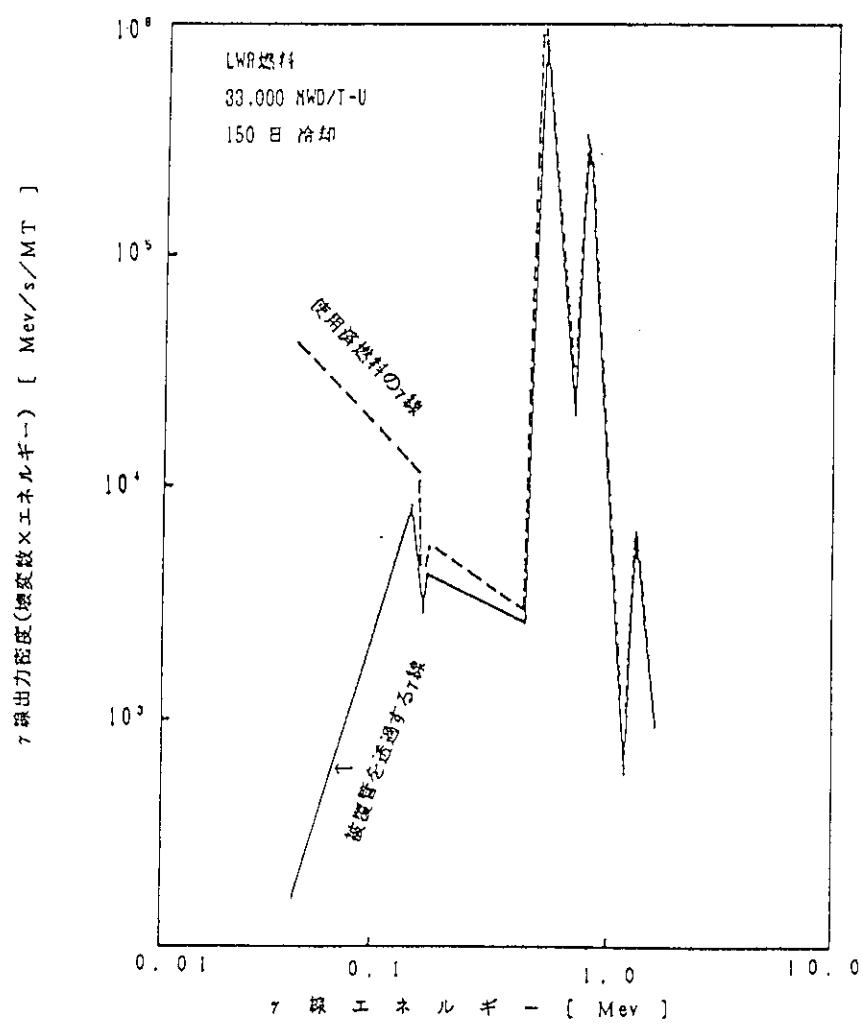


図 3.6 照射 γ 線出力密度のスペクトル

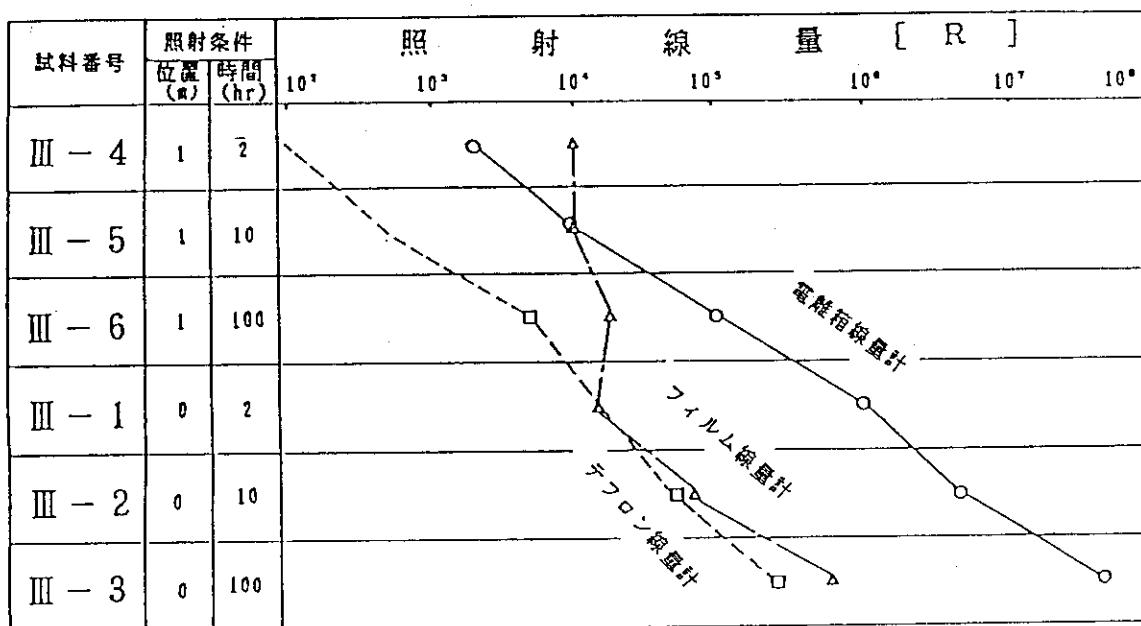


図 3.7 照射線量測定結果例

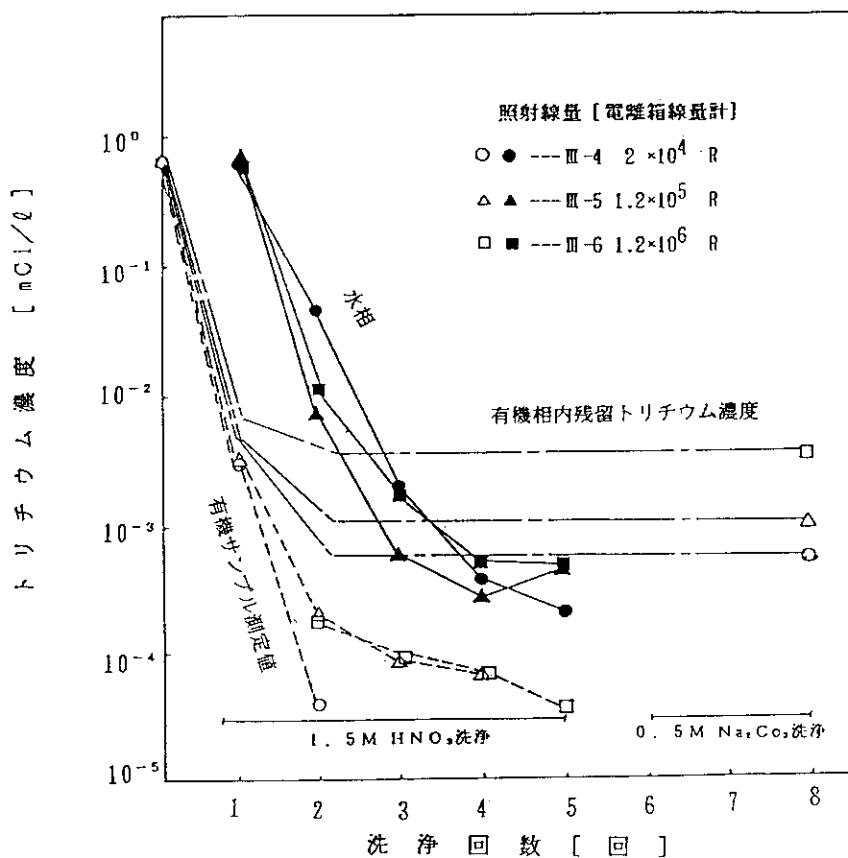


図 3.8 ホットラボ照射試料の回分洗浄実験結果例

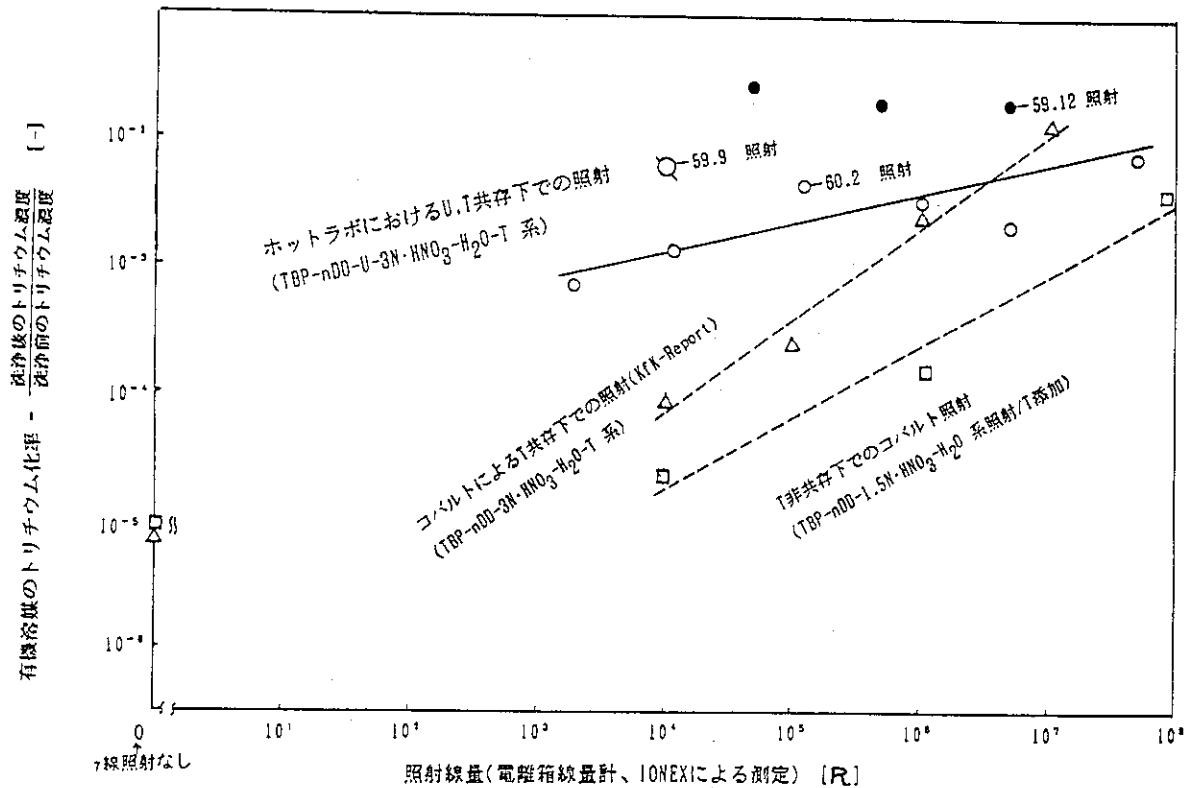


図 3.9 γ 線照射による有機溶媒のトリチウム化率と照射線量の関係
(電離箱線量計による照射線量)

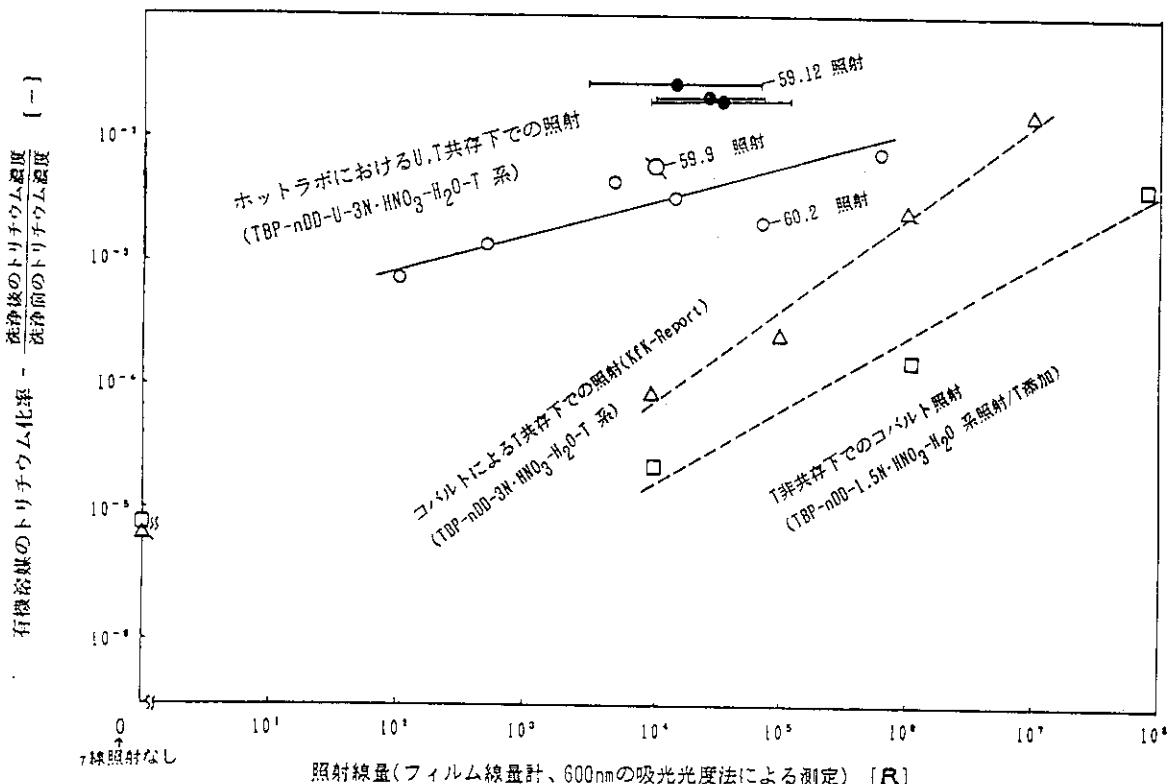


図 3.10 γ 線照射による有機溶媒のトリチウム化率と照射線量の関係
(フィルム、テフロン線量計による照射線量)

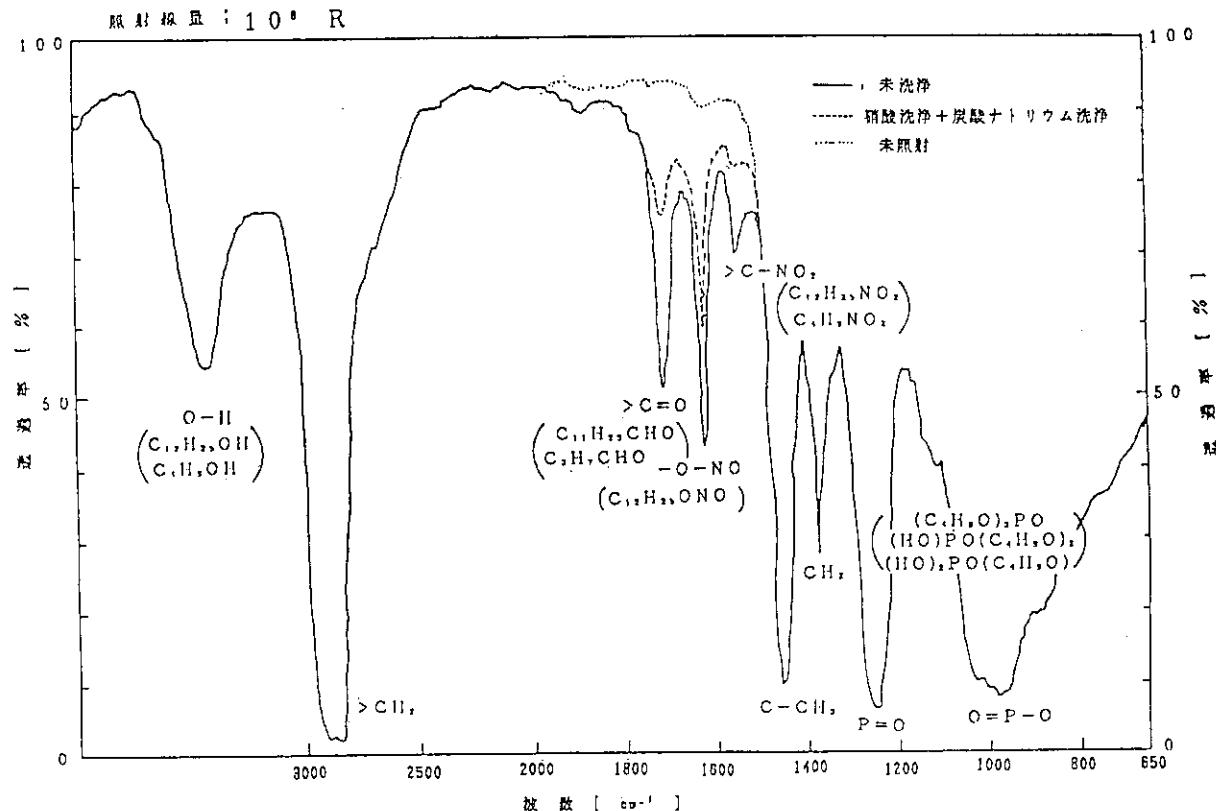


図 3.11 洗浄済有機溶媒の IR スペクトル

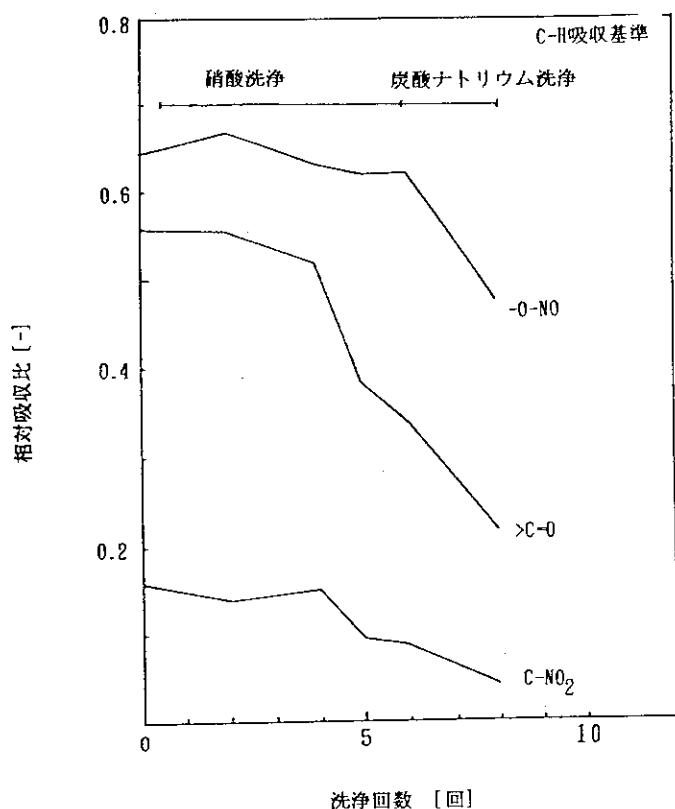


図 3.12 官能基濃度と洗浄回数の関係

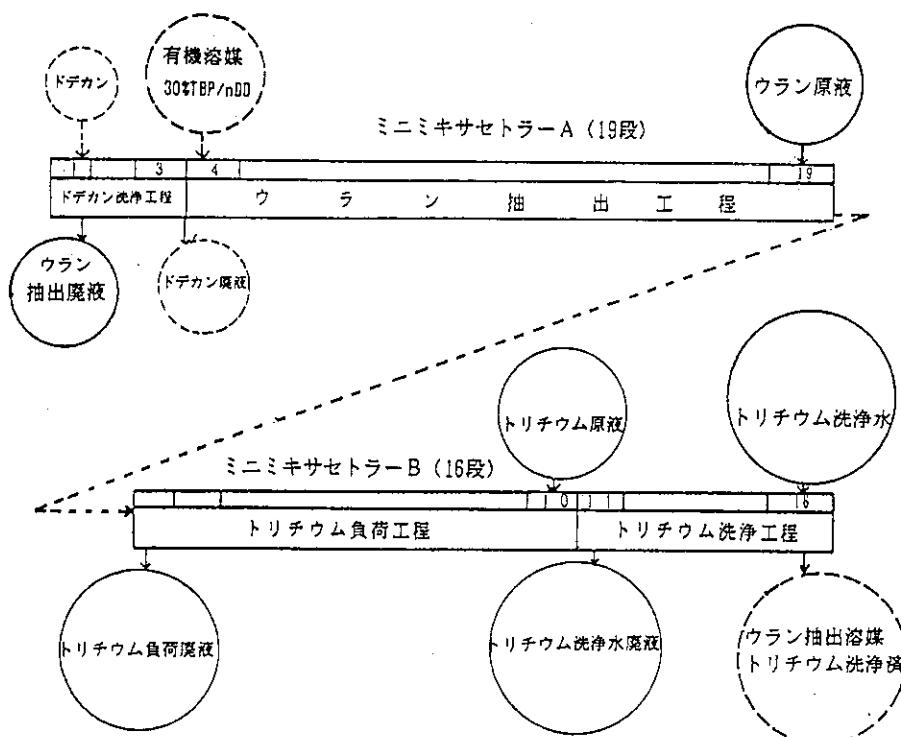


図 3.13 連結プロセス実験方法

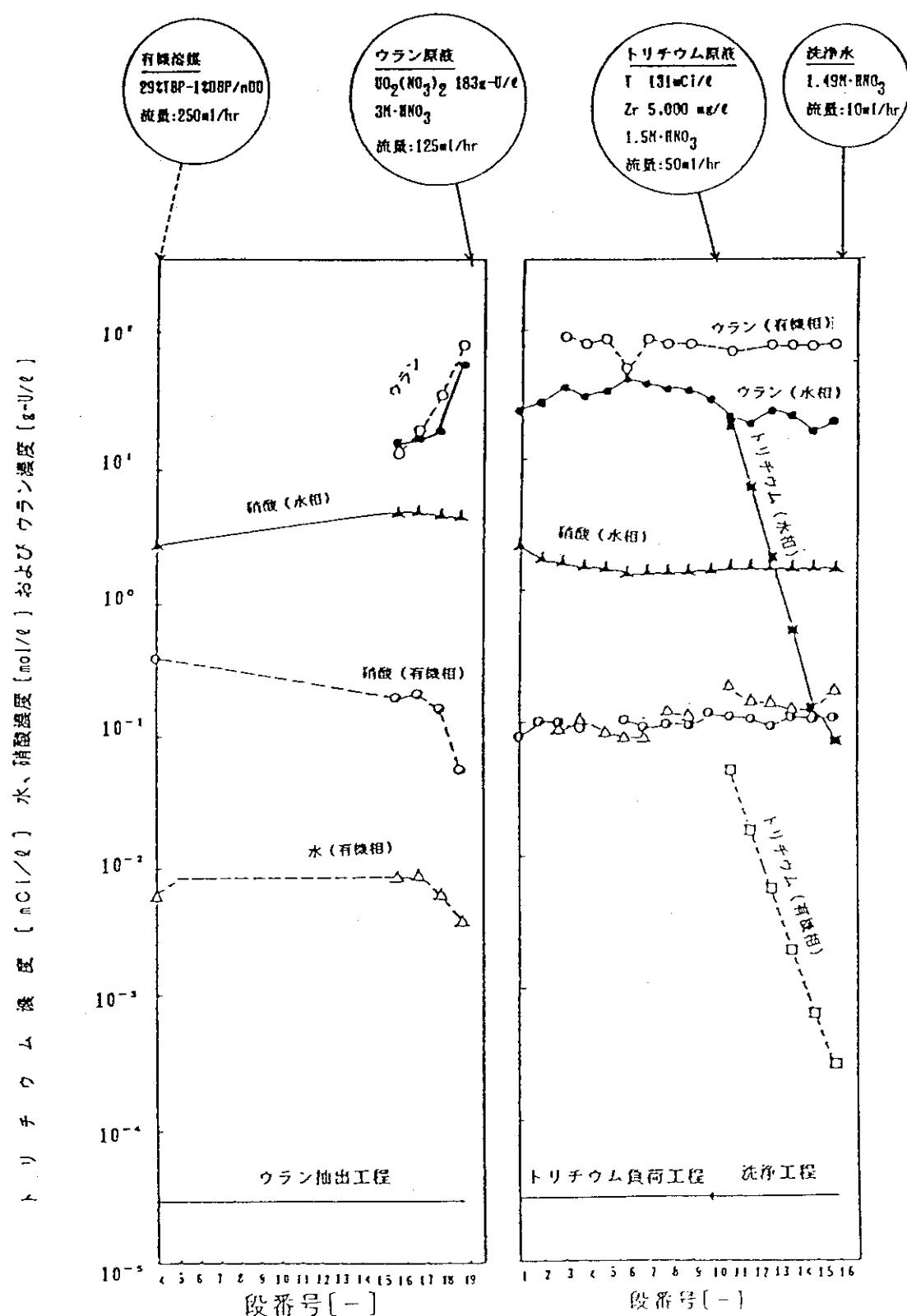


図 3.14 連結プロセス内の各成分の濃度分布

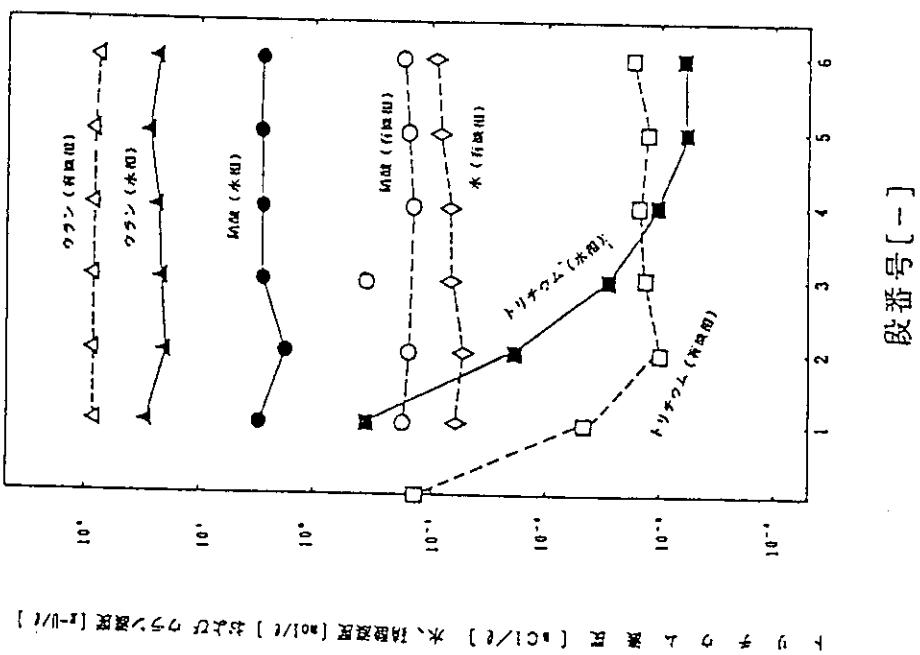


図 3.16 照射溶媒のトリチウム洗浄結果
(FP洗浄の操作条件)

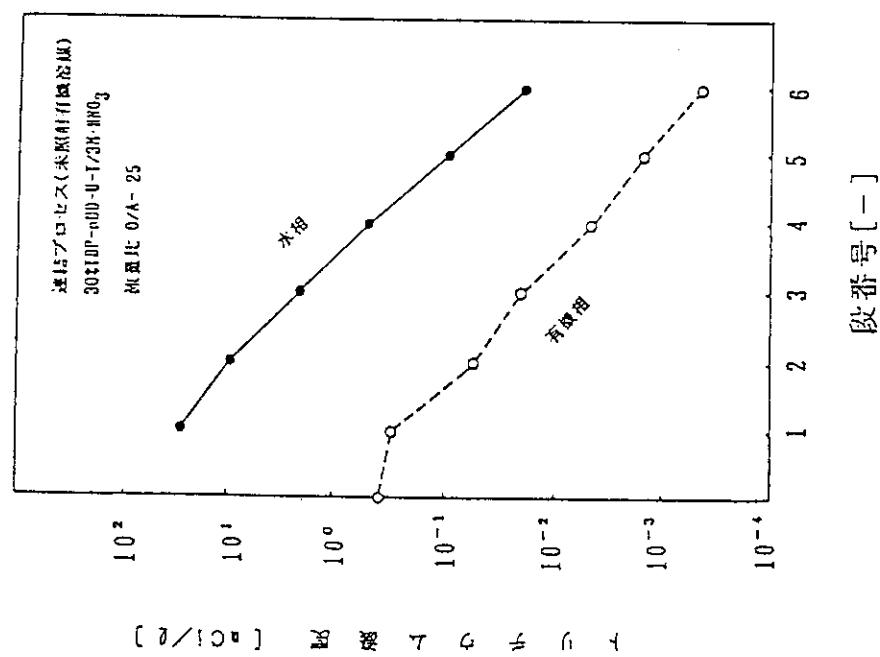


図 3.15 連結プロセス内のトリチウム洗浄工程におけるトリチウム濃度分布
(未照射有機溶媒)

4. 第4回基礎実験結果

4.1 結果の要約

(1) 化学工程実験の目的と今までの経験

前章までに既に明らかになっていることを以下に要約する。

トリチウム水リサイクルプロセスは、図4.1に示すように軽水で希釈されたトリチウムを、トリチウム水およびトリチウム硝酸として回収し再利用する。共除染工程から有機溶媒流に同伴するトリチウムは、トリチウムを含まない硝酸水溶液で洗浄（トリチウム洗浄）して水相側へ戻し、トリチウムを抽出第一サイクルに閉じ込めてることによって管理を容易にする。

有機溶媒に同伴するトリチウムは次の3つの形に分類できる。

- ① 微粒子で同伴する水溶液；この量は、洗浄器の操作条件および形式に大きく依存し、ミキサセトラよりもパルスカラムにおいてより重要となる。
- ② TBPに抽出されるHTO, TNO₃；これらは図4.2に示すようにUO₂(NO₃)₂と錯体を形成していない自由なTBPに結合する。トリチウムは水溶液中で迅速にH₂O, HNO₃と同位体交換して、HTO, TNO₃となりH₂O, HNO₃と同一の挙動をする。したがって、この量は基本的には水、硝酸の分配比推算式を使って推算することが可能である。トリチウム分配比の各プロセス因子依存性を測定した。図4.3にその一例を示す。実測したトリチウム分配比は再処理プロセスの標準的な条件を含む範囲で0.002～0.005の値が得られ、一段の洗浄で除染係数200～500が得られることがわかった。また、トリチウム分配比は同位体効果によりH₂O, HNO₃の分配比よりも約0.95小さいことがわかった。

プロセス内のトリチウム洗浄は、向流接触多段洗浄器を用いて行われる。高トリチウム濃度域のトリチウム廃液発生量をできるだけ少なくするために、注入する洗浄水は少量で済ますことが望ましい。そこで、図4.4に示すミキサセトラによるトリチウム洗浄実験において、少ない洗浄水でも効率良く洗浄できるようにセトリング部の水相をその段のミキシング部へ再循環させる水相内部循環方式を採用した。その結果、図4.5に示すように洗浄器への流入流量比(O/A)が24の場合に1000以上の除染係数が得られた。除染係数は図4.6に示すように本来流量比に依存するものであるが、理論的に予測される除染係数を実験値と比較したところ、かなり高い段効率で運転され得ることが分かった。未照射の溶媒を使った場合でも、ウラン、硝酸、トリチウムを予めポリ容器中で負荷しておいたものを利用した実験では、図4.5の4～6段の濃度分布に見られるように溶媒中のトリチウム濃度の低下が鈍る現象(テイリング)が観察され、トリチウムが有機溶媒に固定化することが示唆された。

- ③ 有機溶媒に強く化学結合するトリチウム；有機溶媒は多数の構成水素を持っており、これがトリチウムと交換することはトリチウム標識化合物作成例を引用するまでもなく容易に予測される。有機溶媒のトリチウム化は、図4.7に示すような再処理工程で発生する溶

媒劣化と深く関係していると考えられる。TBP, nDDの炭素に直接結合した水素は、一般に安定であるが、 $-C=O$, $-COOR$, $-NO_2$ などの基に隣接するC-H結合は活性であり、また、 $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$, $=NH$, $-SH$ などの基の水素は極めて不安定な状態にありトリチウム水に溶解すると室温でも瞬間に交換反応を行うことが知られている。しかし、再処理プロセスの化学条件および各プロセス因子の影響の複雑さなどのために、そのトリチウム化量を正確に推定することは容易ではない。図4.8は、予め $10^8 R$ だけ ^{60}Co の γ 線で照射した有機溶媒にトリチウム水を接触させた後、回分的に硝酸洗浄、炭酸ナトリウム洗浄を繰り返したときの実験結果である。炭酸ナトリウムでも洗浄されないトリチウムが残留することが確認された。

(2) 第4回実験の主要な成果

1) 有機溶媒のトリチウム化

リサイクル溶媒に残留するトリチウムは、TBPの劣化物よりも主としてnDDの劣化物の方に固定されていることが明らかになった。また、固定化トリチウム生成量に影響する各種プロセス因子（トリチウム、硝酸、ウランなどの濃度、温度、放射線量など）の効果を実験により求めて化学的因子が大きく影響することを明らかにして、それらの関係式を得た。この関係式を用いて再処理工程の標準的な操作条件における有機溶媒のトリチウム固定化量を推算したところ、その値は有機相に抽出されたトリチウムの約0.01%となり、これはトリチウム管理上大きな問題とならないものと推察された。

2) 多段ミニミキサセトラによるトリチウム洗浄実験

照射しなくともトリチウム化反応がかなり進行することが明らかとなったため、この影響を少なくするような条件で有機溶媒を照射し、この照射溶媒を用いて実プロセスを模擬したトリチウム洗浄実験を行った。この結果、回分洗浄実験で得られた値とほぼ同じ程度の固定化トリチウム量によるティーリングが観察された。また溶媒劣化物と無機FPによって界面にクラッド相が形成された場合の模擬実験を行い、クラッド相はトリチウム洗浄性能には大きく影響しないと予想される結果を得た。

4.2 有機溶媒のトリチウム化

有機溶媒のトリチウム化量を測定するために、図4.9に示すような手順で実験を行った。まず、30%TBP-nDD有機溶媒とウラン、トリチウムなどを添加した硝酸水溶液を混合接触した後、放置してトリチウム化させる。照射実験では試料を使用済燃料あるいは ^{60}Co 線源により $10^4 \sim 10^8 R$ 外部照射した。所定の時間に有機溶媒をサンプリングして1.5N硝酸および0.5M炭酸ナトリウムで回分洗浄し、回分洗浄後も有機溶媒に残留しているトリチウム量を固定化量として求めた。

(1) 有機相残留トリチウムの化学形について

洗浄後も残留するトリチウムがTBPとnDDのどちらの起源のものであるかを知るために行った実験の結果を図4.10に示す。試料はいずれも30%TBP-nDDに調整した後、トリチウム水を添加してトリチウム化したものであるが、△▲は照射したTBPを未照射のnDDで希釈した場合、○●は未照射のTBPを照射したnDDで希釈した場合、□■は30%TBP-

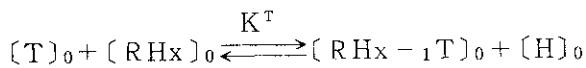
n DDを直接照射してトリチウム化させた場合の結果である。この結果は、残留トリチウムはTBP起源ではなく n DD起源の有機成分に固定化されていることを示している。また、TBP- n DDを共存照射した場合には、それぞれ単独で照射したときの結果の和よりもかなり大きな固定化量を示しており、かなりの量のトリチウムがTBPと n DDの複合的な劣化生成物に固定化して残留していることを示している。

溶媒劣化については、U, Pu, Zrなどと強く錯形成するDBP, MBPなどのTBP劣化物が従来より問題視されているが、トリチウム化については n DDの劣化物が重要な役割を果たしているものと考えられる。

(2) トリチウム化反応速度に及ぼす化学的因子並びに放射線の影響

前章では原研ホットラボにおいて、ウラン、トリチウム共存下で γ 線照射した有機溶媒のトリチウム化率と照射線量の関係の実験結果（前章の図3.9と図3.10）を示したが、測定方法によって照射線量の値が異なっていた。再検討したところ図4.11（前章の図3.10）が正しいことが判明した。また、ホットラボで照射した実験結果（図4.11）は再現性に乏しかったため、さらに検討を進めたところ放射線照射がなくても化学的因子によってトリチウム化反応はかなり進むことが分かった。このために実験に要する時間を管理して有機溶媒とトリチウムが接触する時間を短くしないと再現性が乏しくなる。そこで、まず化学的因子のトリチウム化に及ぼす影響を把握して、その後ホットラボにおける照射およびその後の分析に要する時間を最小限にして放射線照射の影響を再度測定した。以下に、順を追って説明する。

トリチウム化反応は有機相に抽出されたトリチウム（濃度 $[T]_0$ ）と有機劣化物（濃度 $[RHx]_0$ ）の構成水素との間の同位体交換反応であると考えられる。



時間 Δt 当たりのトリチウム化量 $\Delta [RHx - {}_1T]_0$ はトリチウム濃度、有機劣化物濃度、および時間の積として、

$$\Delta [RHx - {}_1T]_0 = K^T [T]_0 [RHx]_0 \Delta t$$

で表すことができる。ここに、有機劣化物濃度は種々なプロセス条件すなわちU, Pu, FPなどの金属イオン濃度 $[U]_0, [Pu]_0, [FP]_0$ 、および硝酸濃度 $[H]_0$ 、照射線量 I_r 、温度 T などによって変化する。これを考慮して有機溶媒に固定するトリチウム量は下式で表され得るものと考えた。

$$\Delta [RHx - {}_1T]_0 = k_1 (\Delta t + k_2 I_r^\ell) \exp(-\Delta E / RT) [T]_0^\ell [H]_0^m \{ [U]_0^\delta + [Pu]_0^\delta + [FP]_0^\delta \}$$

化学的因子の効果については、実験データの整理上、有機相に抽出されたトリチウムが単位時間に固定化する割合をトリチウム化反応速度 R_T と定義して使用した。

これはPu, FPがなく、かつ照射しない場合には、後述するように $\ell = 1$ であるから

$$R_T = \frac{\Delta [RHx - {}_1T]_0}{[T]_0 \Delta t} = k_1 \exp(-\Delta E / RT) [H]_0^m [U]_0^\delta$$

で表わされる。また、照射した場合には放射線によって劣化物生成速度並びにトリチウム化速度が加速されるので、その効果を化学的因子の効果に加えた。実験によって係数及び指数を求

めた。

トリチウム化速度 R_T に及ぼすトリチウム濃度 $[T]_0$ の影響を図 4.12 に、水相硝酸濃度 $[H]_a$ の影響を図 4.13 に、ウラン濃度 $[U]_0$ の影響を図 4.14 に示す。トリチウム化量推算式の濃度の指数は、トリチウム濃度、硝酸濃度ともほぼ 1 であったが、ウラン濃度については 1 よりも大きい 1.42 であった。ウランはトリチウム化反応に、金属イオンとしての触媒効果および放射線による加速効果を示すものと思われる。図 4.15 はトリチウム化濃度の経時変化に及ぼすウラン、ジルコニウム、水素イオンなどの影響を調べた結果である。水相硝酸濃度は 3 N とし、ジルコニウムは非放射性のものを水相に $4,000 \text{ mg/l}$ 添加、ウランの場合は有機相濃度を 85 g-U/l とした。ウランがない系では 1,000 時間程度の接触時間でもトリチウム化は少ないがウランが共存すると多くなることがわかる。プルトニウムの影響については、西独の KfK が、生成プルトニウムから放出される α 線が大部分を占める ^{238}Pu を用いて実験を行った結果を報告している。報告のデータ整理方法、有機相プルトニウム濃度などの実験条件に不明な点もあるが、本実験と同様の整理を行ったとき図 4.16 のようになる。ウランと比較してトリチウム化反応が特別に加速されている証拠はなく、プルトニウムのトリチウム化反応への影響は α 線の効果よりも金属イオンとしての触媒効果が中心であることを示唆している。トリチウム化に及ぼす温度の効果については、反応の活性化エネルギー ΔE として 8.100 cal/mol を得た。ちなみに DBP、MBP の生成反応の ΔE は約 $20,000 \text{ cal/mol}$ と報告されており、トリチウム化反応の場合はこれよりも小さな値であった。

放射線照射がなくても化学的因素によってかなりトリチウム化が進むため、放射線の影響を知るために有機溶媒とトリチウムの接触時間をできるだけ短くして測定する必要がある。そこで、前回原研ホットラボのセル内において行ったウランとトリチウムを含む 30% TBP-nDD 有機溶媒と 3 N 硝酸水溶液を共存させた試料に使用済燃料棒から放出される γ 線を照射する実験を、今回は、照射開始直後に試料を調整しあつ照射終了後に洗浄する方法で行った。図 4.17 はセル内で試料を照射している様子を示す。使用した使用済燃料要素は燃焼度 $5,400 \text{ MWD/T}$ のマグノックス試料であり、本実験の場合には溶液試料を密封した試験管を燃料の中空の孔に挿入して照射を行った。図 4.18 にその結果を示す。トリチウム化に及ぼす放射線照射の効果は前章で報告した結果よりもかなり小さいことが明らかとなった。トリチウム化量推算式の放射線量の指数としては、今回の使用済燃料による結果を採用して 0.61 と求めた。なお、 $k_1 = 169.2$, $k_2 = 2.18 \times 10^{-4}$ であった。

再処理有機溶媒のトリチウム化反応は影響因子が多くて非常に複雑であるため、今回の実験結果ではいまだ完全であるとは言えない。トリチウム化量は混合条件、酸素の有無などによって大きく変化する可能性がある。特に酸素については、各種有機溶媒劣化物の生成率や化学形に影響してトリチウム化反応にも影響すると考えられる。今後さらに検討する必要があろう。

4.3 多段ミニミキサセトラーによるトリチウム洗浄実験

(1) 照射溶媒のトリチウム洗浄

ここでは多段ミニミキサセトラーを用いて、流動条件下でのトリチウムの固定化、および照射有機

溶媒のトリチウム洗浄効果について検討した。図4.19に実験フローシートを示す。ウラン抽出工程, F P洗浄工程(トリチウム負荷工程), トリチウム洗浄工程が2基のミキサセトラによって構成されている。T B Pの劣化物であるD B Pを添加した模擬照射有機溶媒(29% T B P・1% D B P/n D D)をウラン濃度183 g-U/lの3 M硝酸水溶液およびトリチウム131 mCi/l, Zr 5,000 mg/lの1.5 M硝酸水溶液と向流接触させた後, トリチウム洗浄工程において1.49 M硝酸水溶液にて流量比O/A=25で水相内部循環方法で洗浄したときの段方向濃度分布は図4.20(第3章)であった。有機溶媒のトリチウム化によるティリング現象は見られない。トリチウム負荷工程10段の接触時間ではT B Pの劣化物であるD B Pはトリチウム化せず, また, トリチウム化したとしても洗浄されやすいために有機溶媒のティリングが発生しなかったものと思われる。

図4.21は, 3 M硝酸水溶液と接触した状態で 10^7 R⁶⁰Coによって γ 線照射した30% T B P/n D Dの有機溶媒(流量360 ml/hr)をウラン濃度182 g-U/lの3 M硝酸水溶液(流量157 ml/hr)およびトリチウム濃度87 mCi/lの2.9 M硝酸水溶液(流量67 ml/hr)と向流接触させた後, トリチウム洗浄工程において1.5 M硝酸水溶液(流量13.2 ml/hr)にて流量比O/A=27で水相内部循環方法によって洗浄したときの各成分の段方向濃度分布である。6段の洗浄の除染係数は1,000程度である。この場合も, 有機溶媒のトリチウム化によるティリング現象は明確には現れていないが, これはウラン, トリチウム非共存状態で 10^7 R放射線損傷させた有機溶媒の場合は1時間程度の化学損傷ではトリチウムの固定化は少なく, トリチウム化率が0.001より小さいことから理解できる。

ウラン, トリチウム共存下で γ 線照射した有機溶媒を使った多段ミキサセトラによるトリチウム洗浄実験の結果を図4.22に示す。有機相のウラン濃度90 g-U/l, トリチウム濃度0.15 mCi/lの条件下で使用済燃料を線源とし, 原研ホットラボにおいて図4.17に示した方法で 10^6 R照射した。化学的因子によるトリチウム化量を低く抑えるために, 照射直前に調整して照射した溶媒は直ちに実験場所に運搬し, 予め運転しておいたミキサセトラ(トリチウム洗浄工程, 6段)により, トリチウム洗浄実験を行った。照射有機溶媒(流量330 ml/hr)を1.5 M硝酸水溶液(流量13 ml/hr)と向流接触させO/A=25で実施した。水相濃度は段方向に指数関数的に減少しているが, 有機相濃度は4段目以後では低下せず, 有機溶媒にトリチウムが固定していることを示している。6段のトリチウム除染係数は420であり, 供給有機相トリチウム量の0.002が有機溶媒に固定化されたことを示している。コバルト照射溶媒を用いた多段洗浄実験結果に比べトリチウム固定化量が多くなっているのは, ウラン, トリチウム共存下で照射し, 合計48時間有機溶媒をトリチウムと共に存させていたためと考えられる。実際の再処理工程では有機溶媒とウラン, トリチウム溶液との接触時間はもっと短く, また核分裂生成物の放射線量は1回当たり 10^5 R程度であることから, 有機溶媒のトリチウム固定化量は供給有機相トリチウム量の0.0001程度となり, トリチウム洗浄工程でのトリチウム除染係数として 10^4 を期待することができるものと考えられる。再処理工程の標準的な操作条件におけるリサイクルプロセスを想定し, ここで得られた関係式を用いてトリチウム洗浄工程の除染係数に及ぼすO/A, 段数, 有機溶媒のリサイクル回数などの影響を計算した結果をそれぞれ図4.23, 図4.24, 図4.25に示す。図4.23と図4.24から明らかなようにH₂O, TN₃の除染能力は

O/Aを小さくするほど、また、段数を増すほど大きくなるが、固定化分も含んだ有機溶媒のトリチウム除染能力としてはO/Aは50以下、また、段数は3段以上で大きな変化を示さない。これは図4.25に示すように、HTO、TNO₃の除染係数については有機溶媒のリサイクル回数に依存せず一定であるが、固定化トリチウムを含む場合の除染係数はリサイクル回数とともに大きく低下することに原因する。

(2) 界面生成物の影響

有機溶媒劣化物と金属イオンの錯形成反応によって生成するクラッド相がトリチウム洗浄および有機溶媒のトリチウム化に及ぼす影響について検討した。⁶⁰Coのγ線を10⁷R外部照射した有機溶媒にさらにDBPを添加(30%TBP - 2%DTP/nDD)して、核分裂生成物の模擬物質であるZrを10g/l含む3M硝酸水溶液と、一段の小型ミキサセトラ(容量;ミキサ部19ml, セトラ部40ml)において、両相とも18.5ml/hrの流量で循環して流動攪拌することにより、両相界面にクラッド相(淡白い沈澱物)を形成させた(図4.26)。クラッド相形成確認後、トリチウム水20mCiをミキシング部に添加し、添加後のセトリング部における両相の出口トリチウム濃度変化を測定した。図4.27に示すようにトリチウム添加直後に濃度が上昇しているが、これはセトリング部内の流動特性によるものと考えられる。トリチウム添加後30分程度(滞留時間の11倍)で両相とも平衡濃度に到達している。平衡到達後のトリチウム濃度から求めた分配比は、クラッド相が生成しない系で同様にして求めたトリチウムの分配比と一致し、また、有機溶媒のトリチウム化速度は、 $1 \times 10^{-5} \text{ hr}^{-1}$ であり、クラッド相がない系で同様の条件で測定した値とはほぼ一致しており、クラッド相生成により有機溶媒劣化物のトリチウム化が促進されることには認められなかった。クラッド相は、その生成蓄積量にもよるが、ミキサセトラの安定な操作が確保されている条件においてはトリチウム洗浄へ特別の悪影響を及ぼすものとは予測されない。

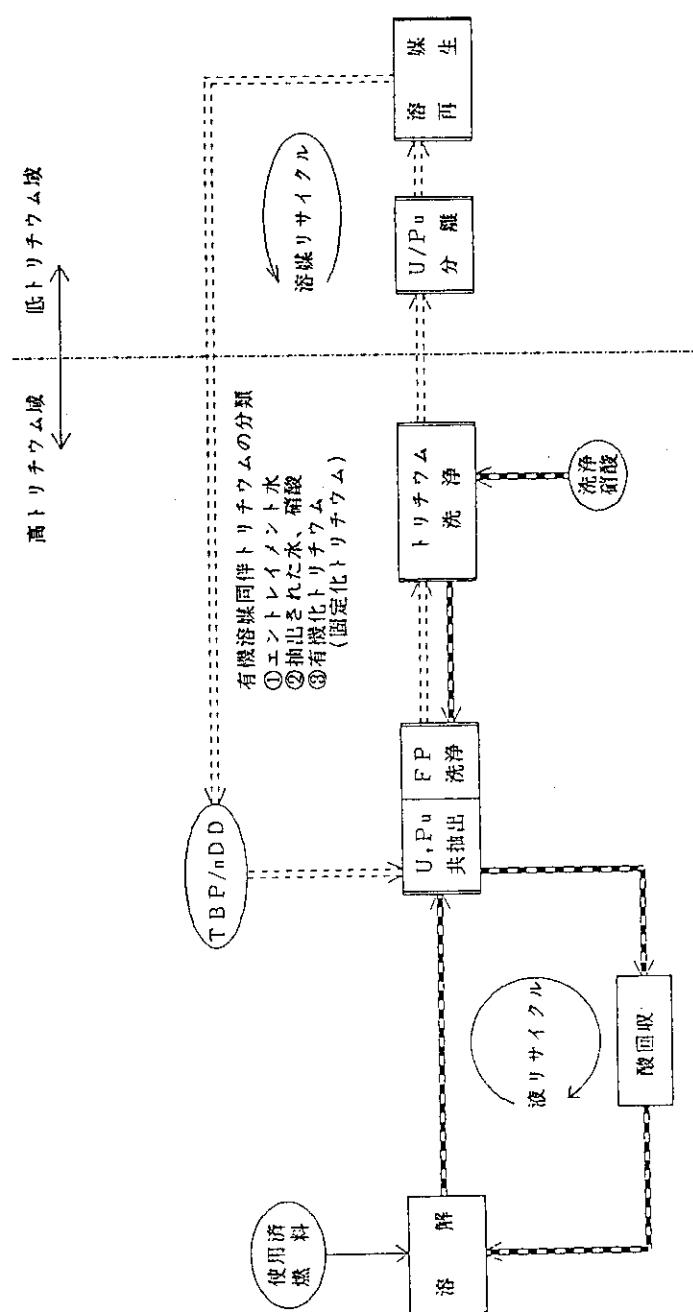


図 4.1 トリチウム水リサイクルプロセスの概要

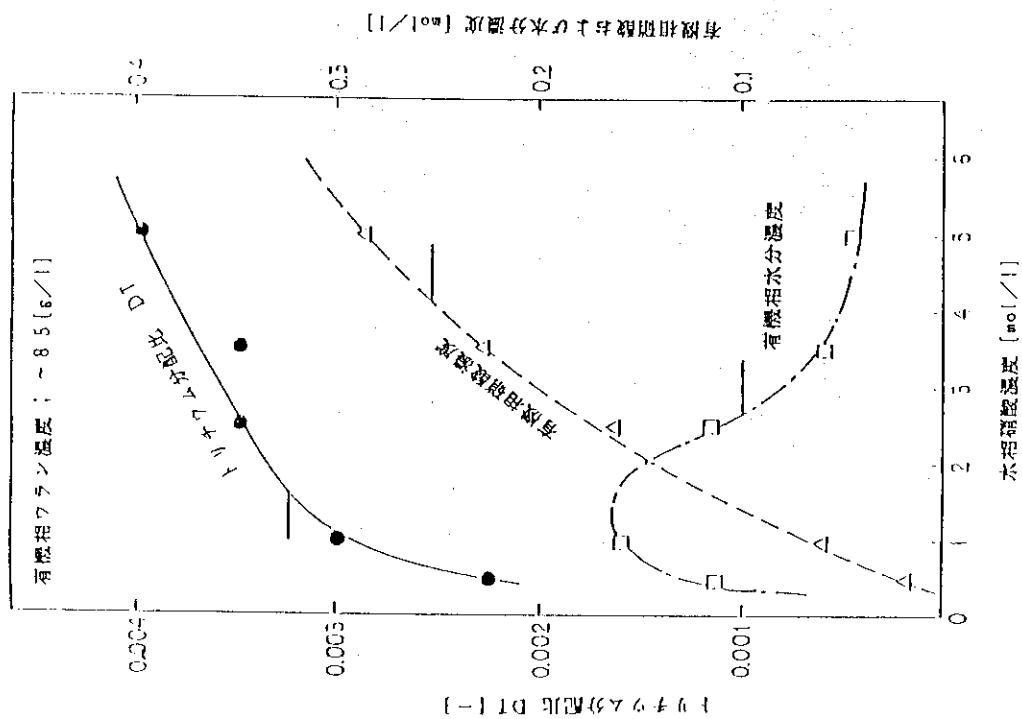
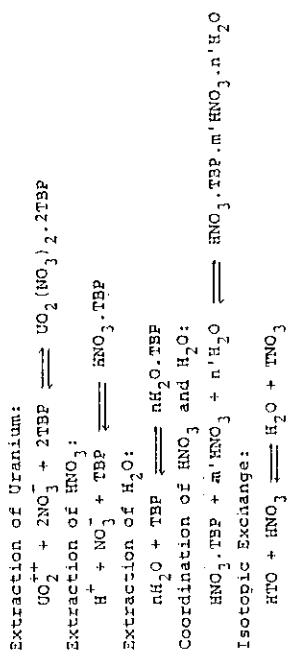
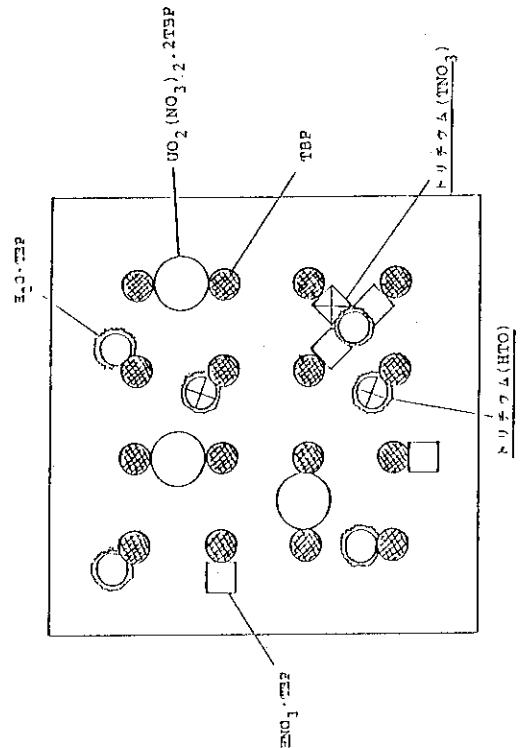


図 4.2 有機相における TBP (●) とトリチウム (×), ヴラン (○), 硝酸 (□) よび水 (◎) の結合

図 4.3 30% TBP-ウラゾー硝酸-水系におけるトリチウム分配比

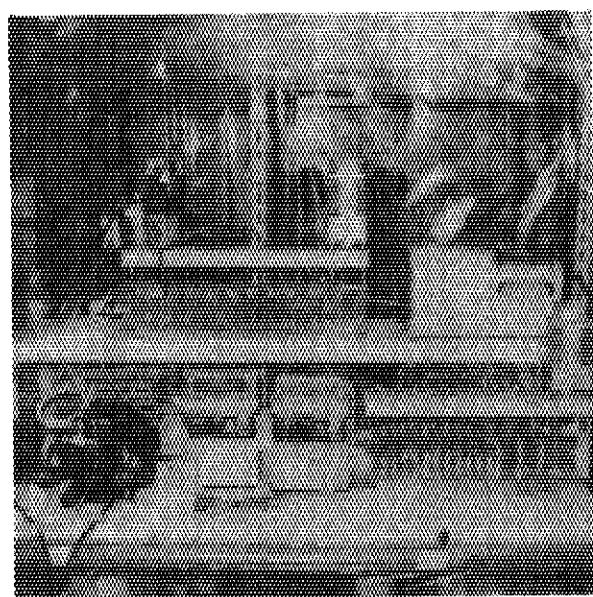


図 4.4 トリチウムリサイクル化学工程実験装置

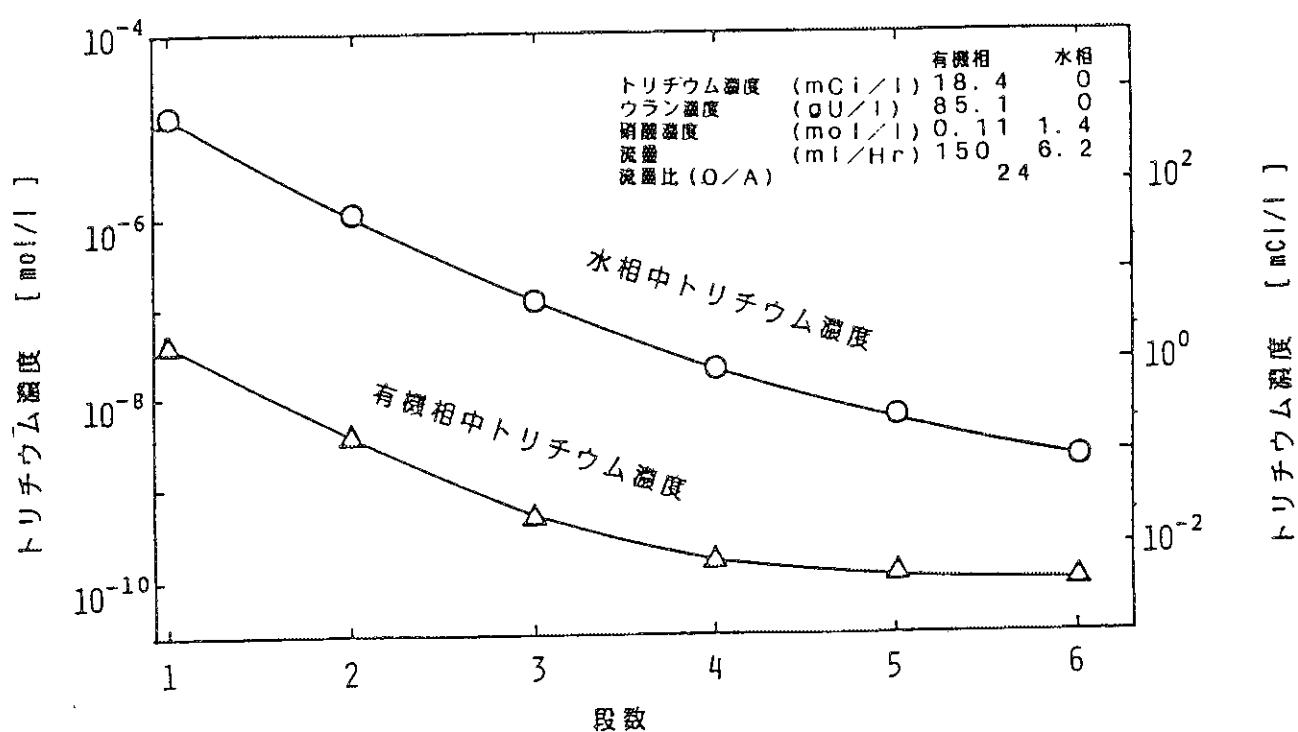


図 4.5 段方向トリチウム定常濃度分布

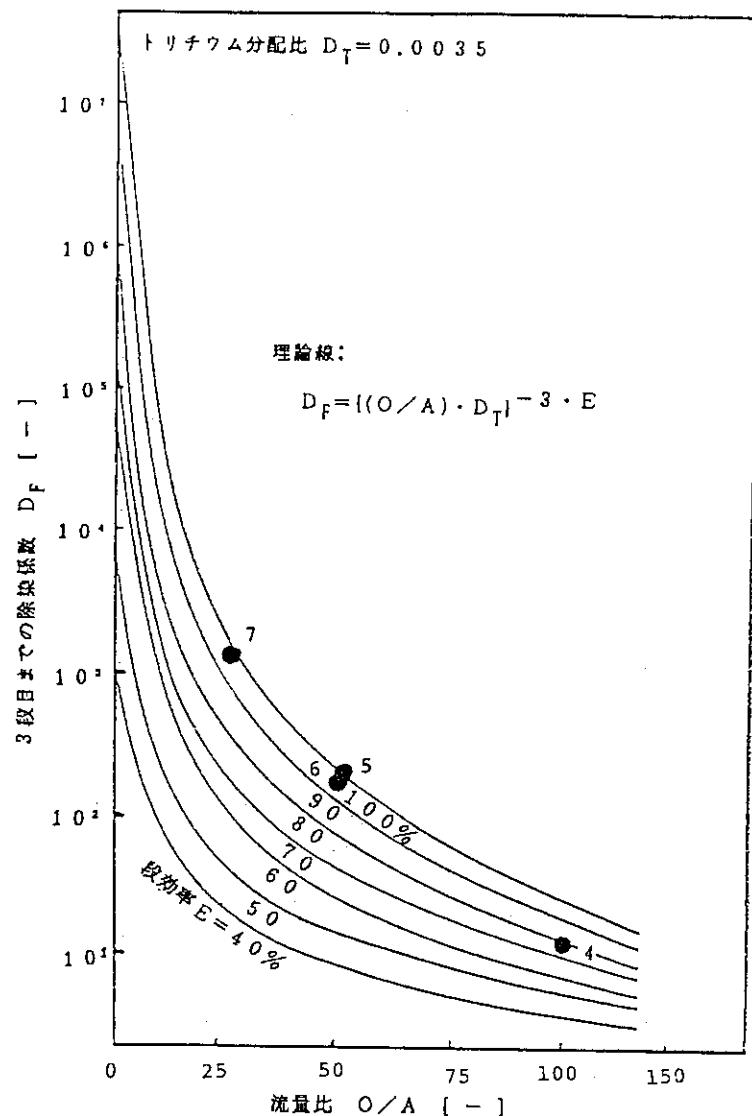


図 4.6 トリチウム除染係数に及ぼす流量比の影響

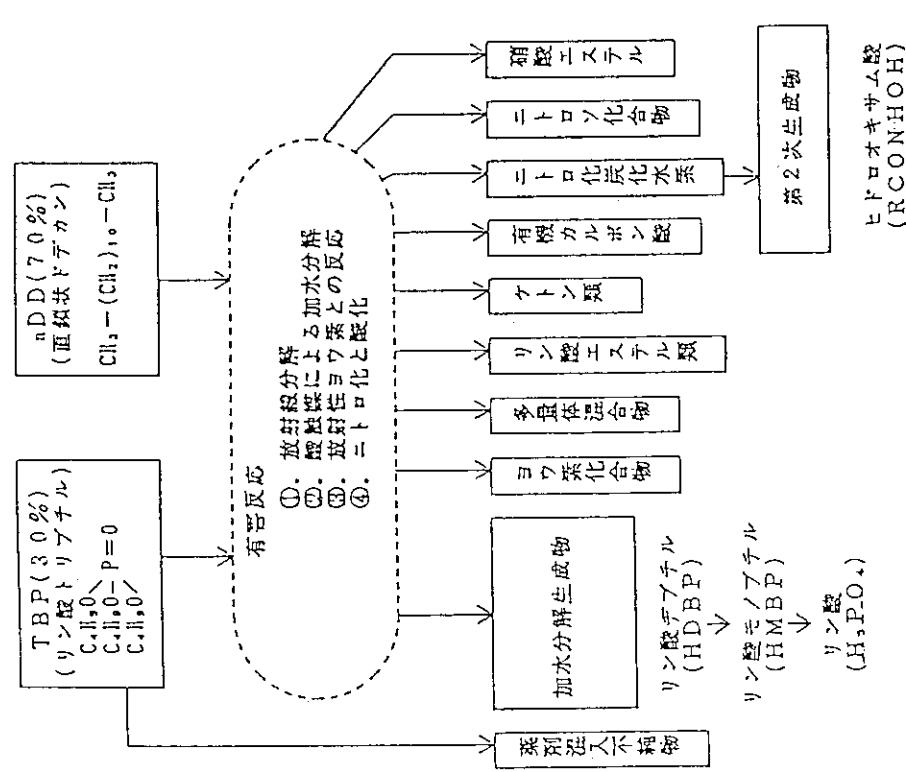
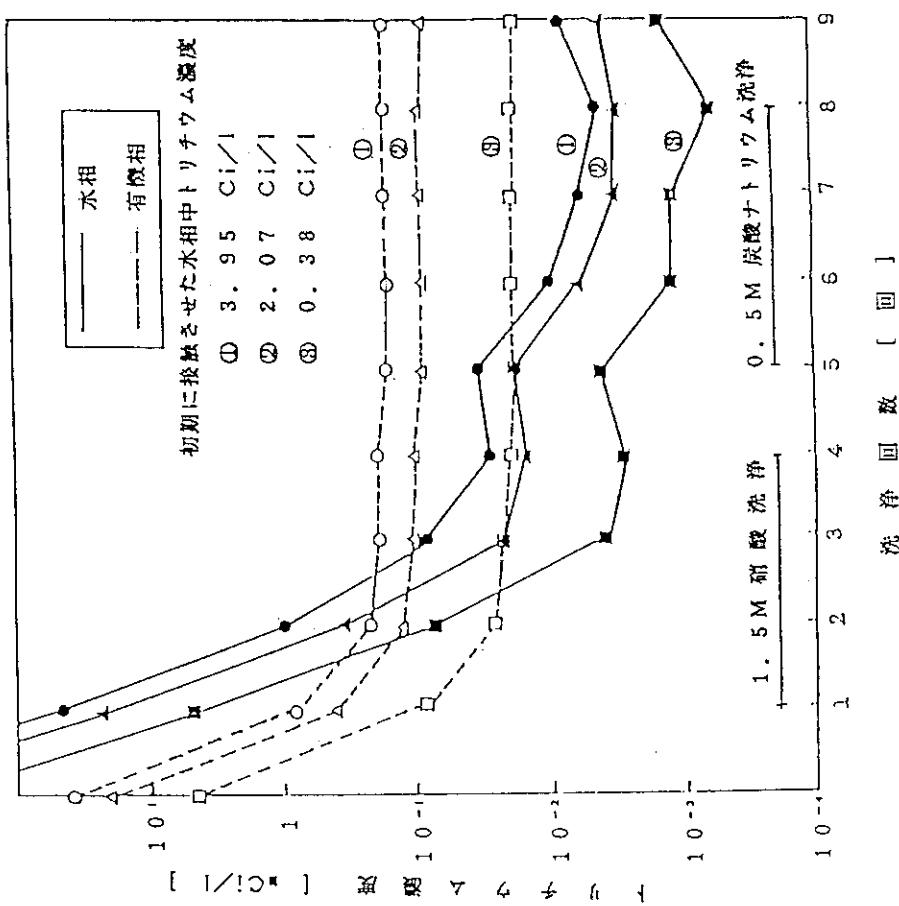
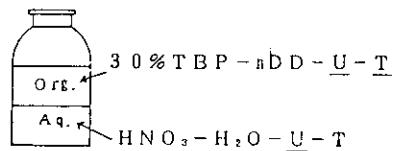


図4.8 硝酸洗浄および炭酸洗浄に伴うトリチウム濃度変化
(⁶⁰Co線源で10⁸R照射した有機溶媒を使用)



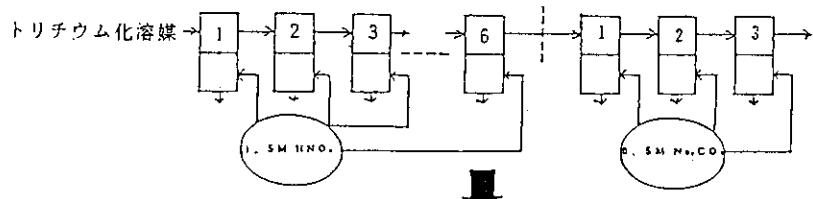
試薬調整・接触



トリチウム化(化学・放射線損傷)



回 分 洗 净 実 驗



サンプル分析

1. 液体シンテレーション法(T)
2. 電位差滴定法(H⁺, U)

図 4.9 有機溶媒のトリチウム化量測定方法

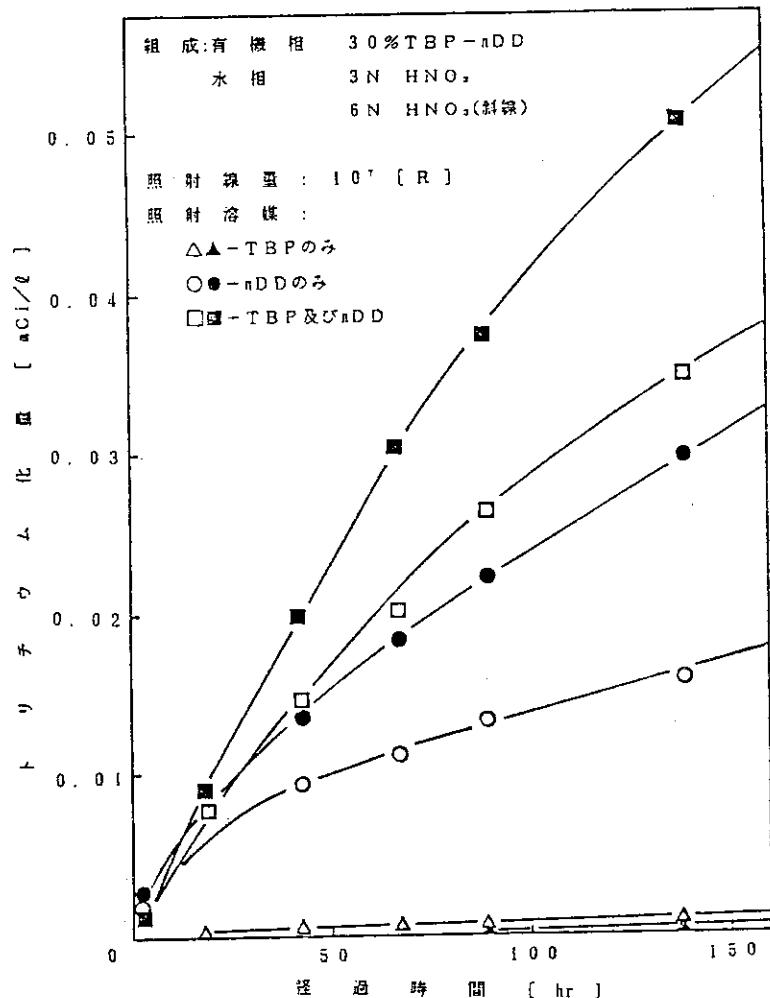
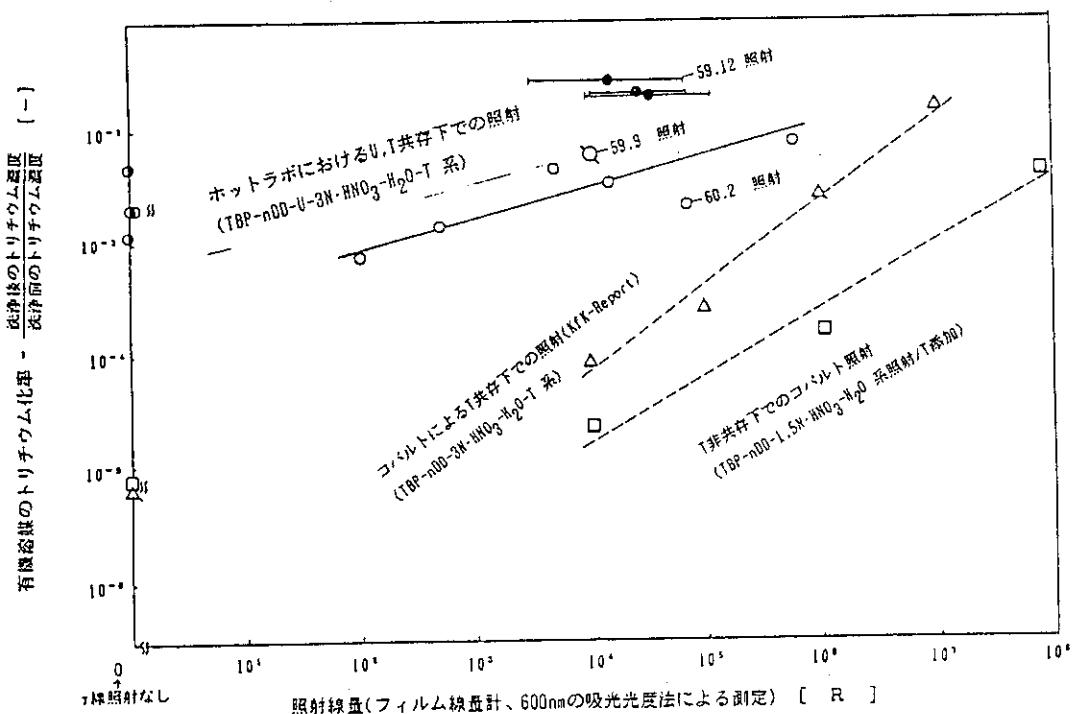
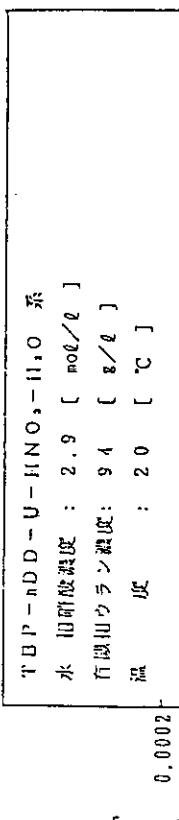
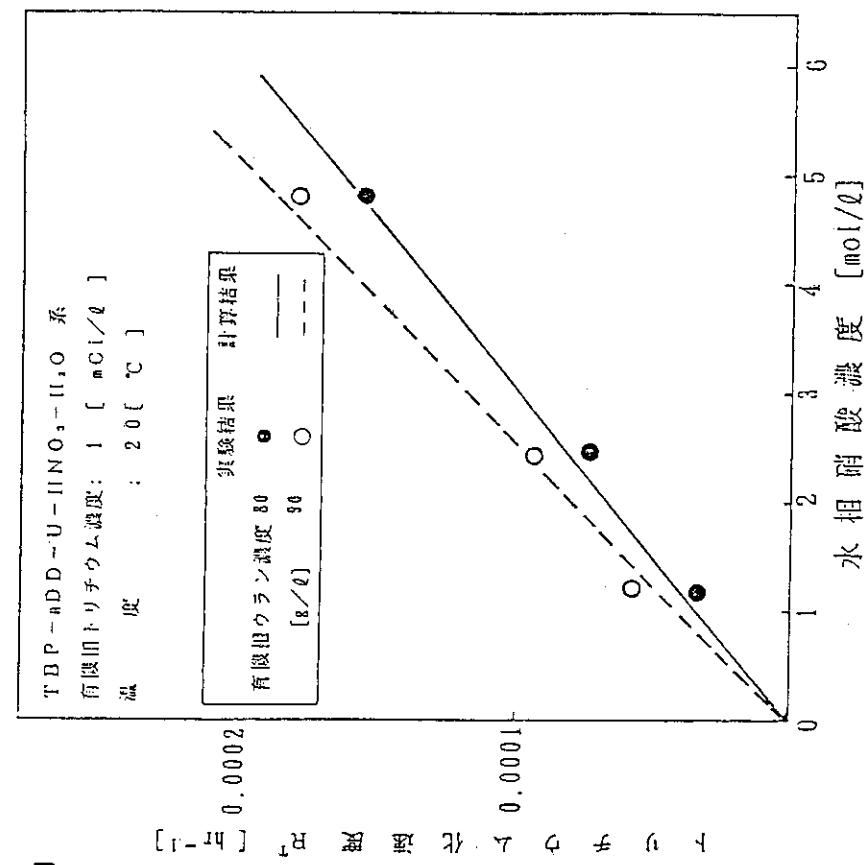


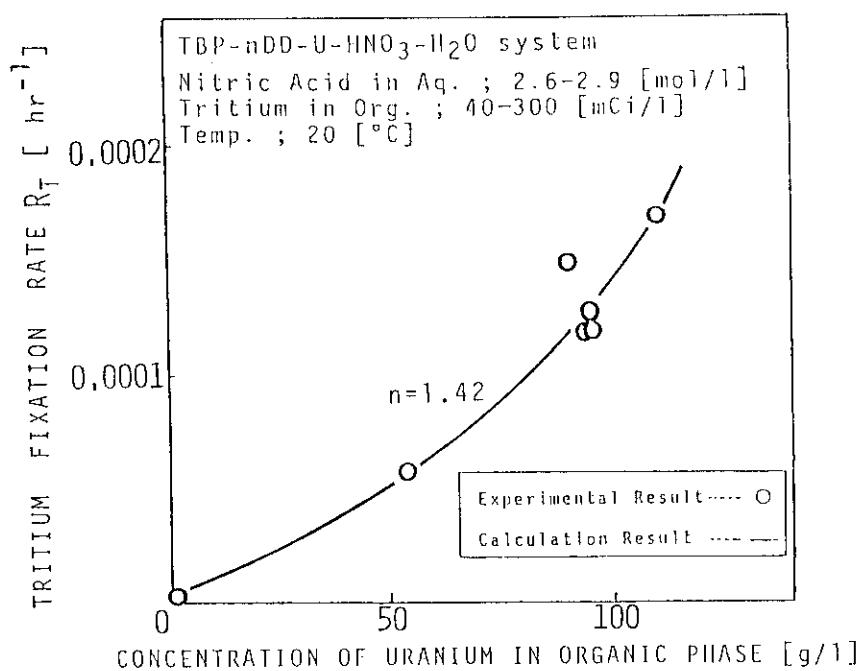
図 4.10 有機相残留トリチウムの化学形についての検討結果

図 4.11 γ 線照射による有機溶媒のトリチウム化率と照射線量の関係

トリチウム化反応速度式(実験式)

$$R^T = \frac{\Delta [R]_{\infty} - [R]_0}{[\Gamma]_0 \cdot \Delta t} = k \cdot [U]_0^{1.41} \cdot [r^{0.01}] \cdot EXP[-6100/1.987 \cdot T]$$

図 4.12 トリチウム化速度 R_T に及ぼすトリチウム濃度の影響図 4.13 トリチウム化速度 R_T に及ぼす水相硝酸濃度の影響

図 4.14 トリチウム化速度 R_T に及ぼす有機相ウラン濃度の影響

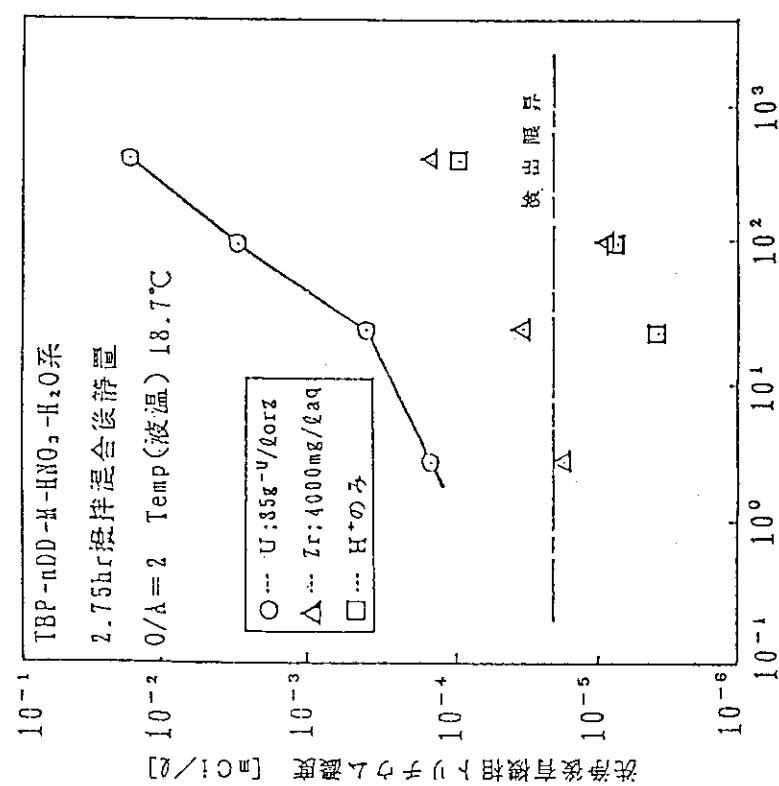


図 4.15 トリチウム化に及ぼすウラン、ジルコニアム、
水素イオンなどの影響

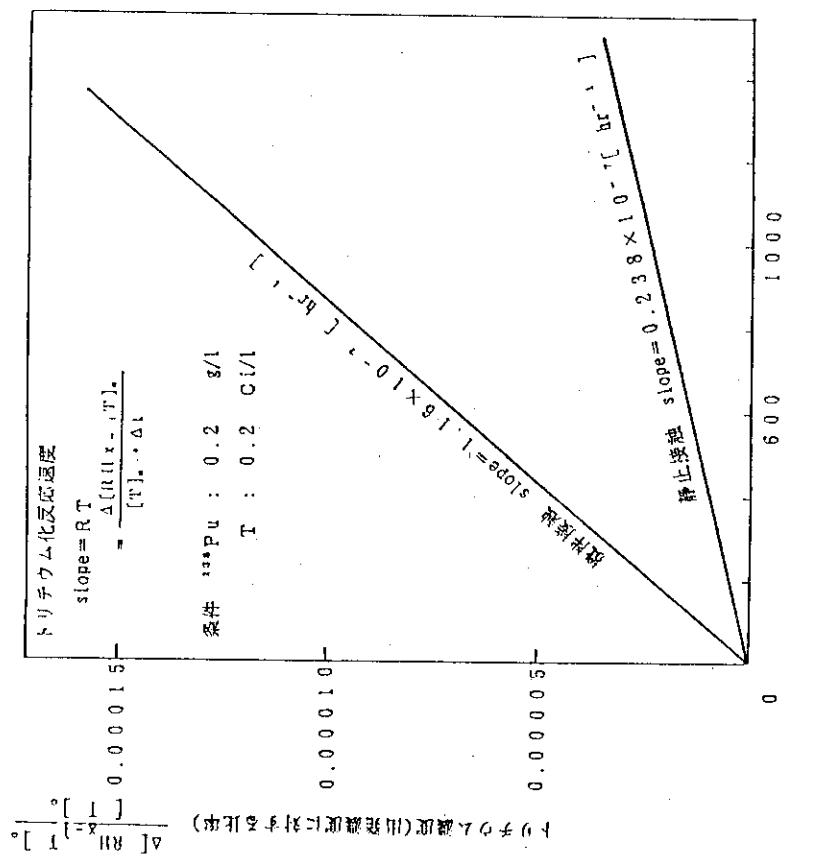


図 4.16 トリチウム化に及ぼすプルトニウムの影響
(KfK のデータ)

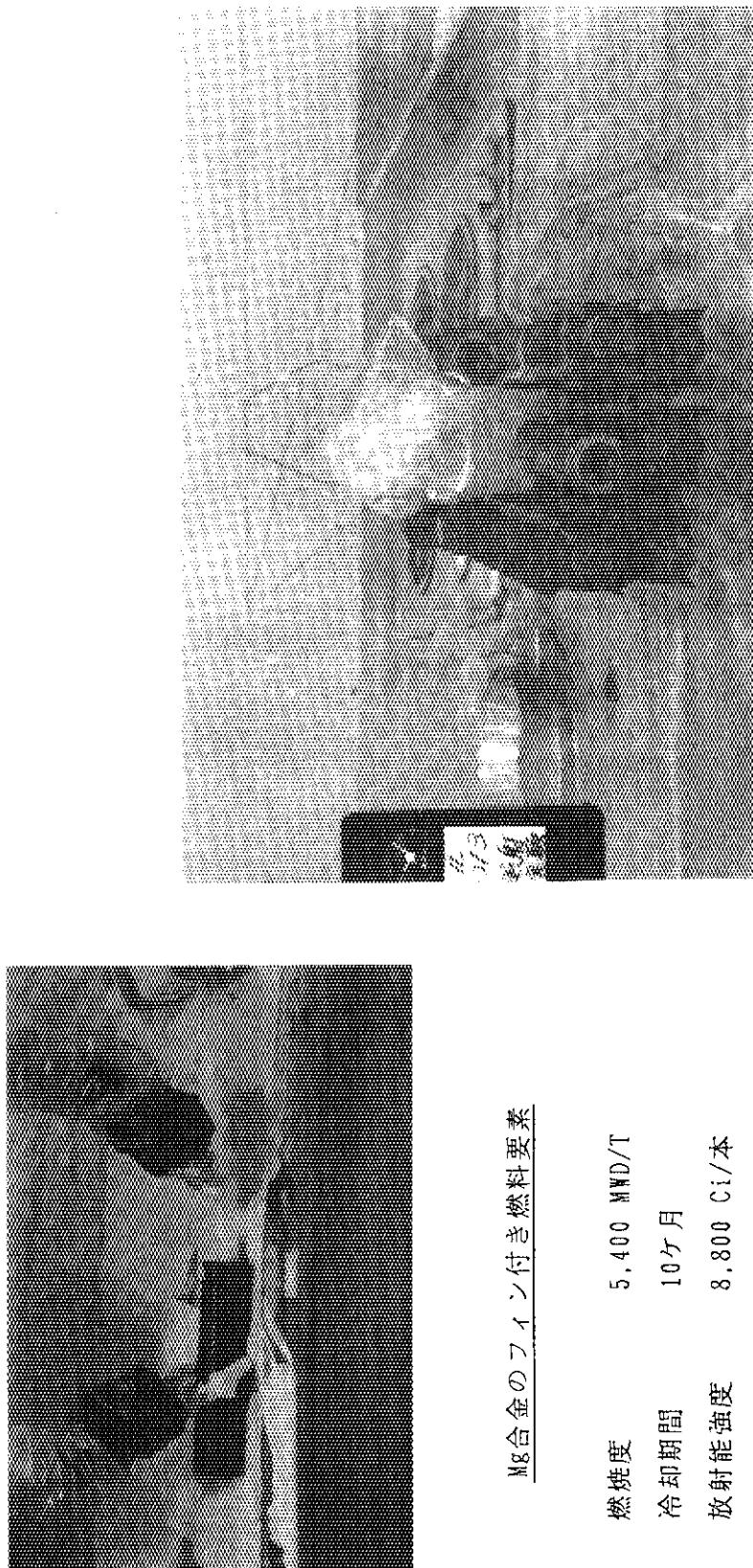


図 4.17 使用済燃料要素による溶液試料の照射

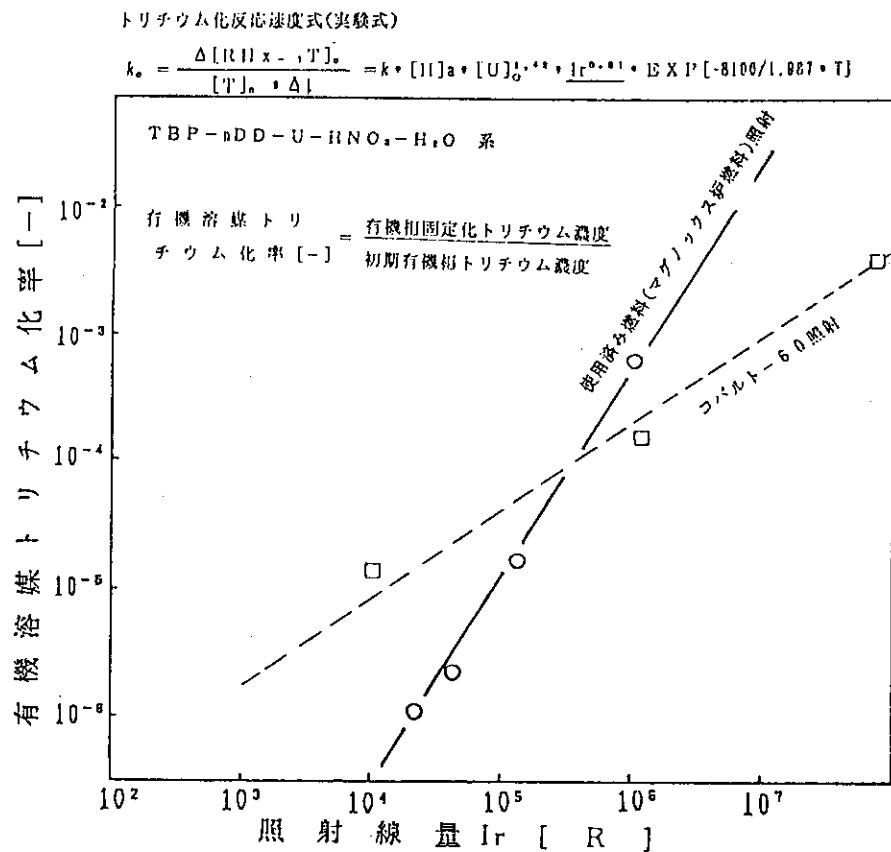


図 4.18 有機溶媒のトリチウム化と照射線量の関係

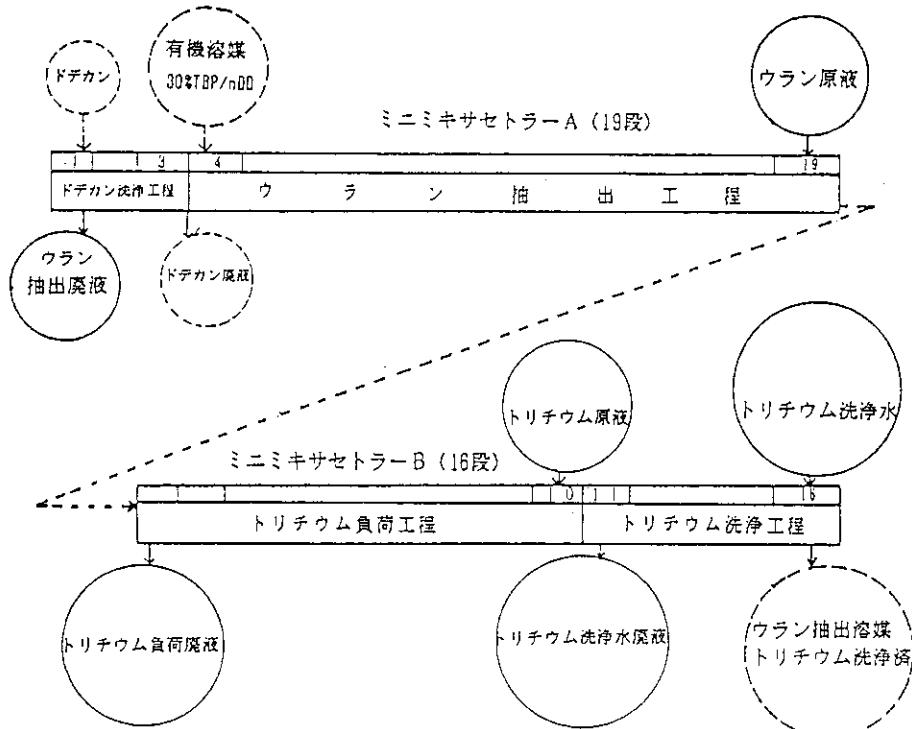


図 4.19 多段ミニミキサセトラによるトリチウム洗浄実験フローシート例

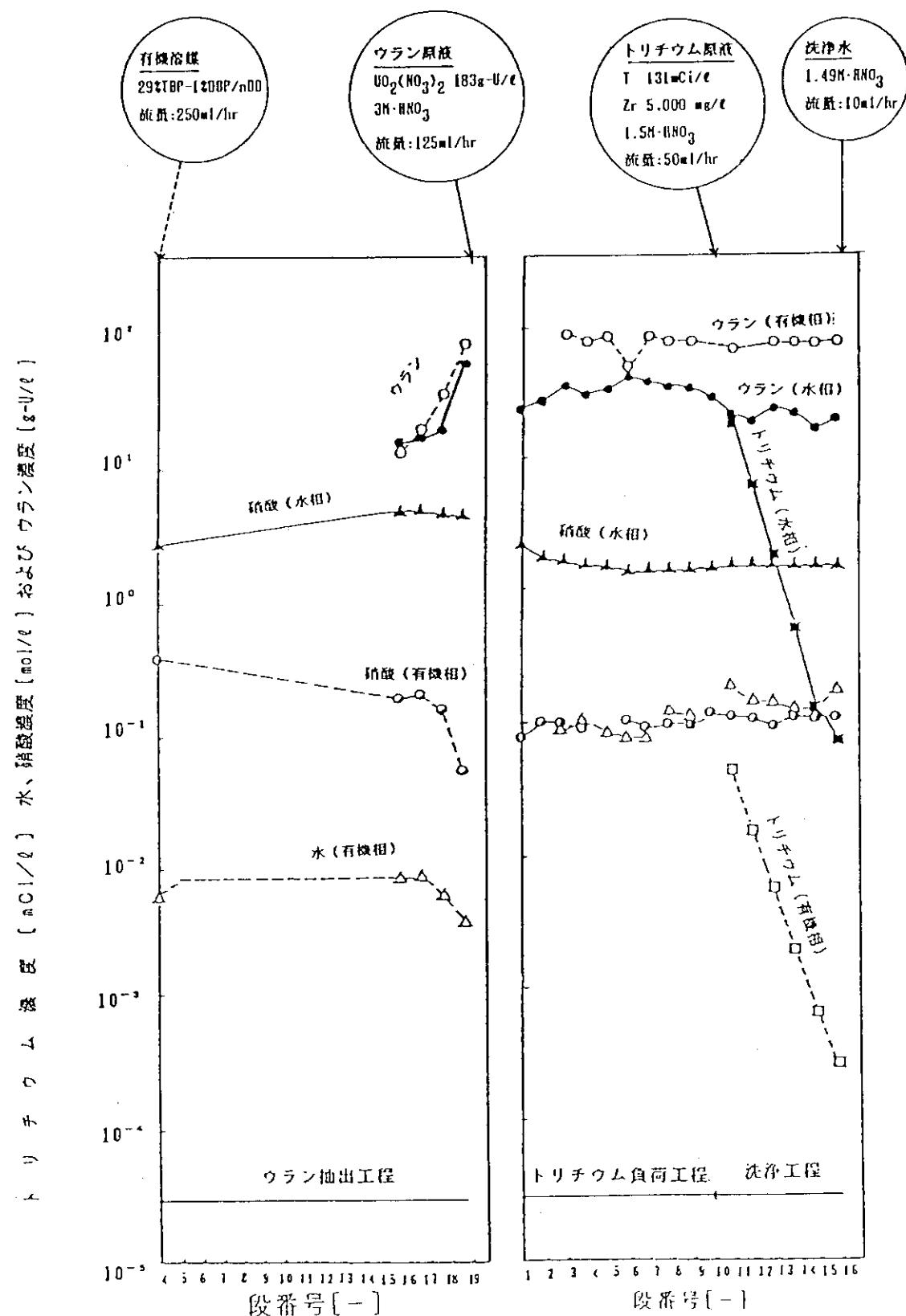
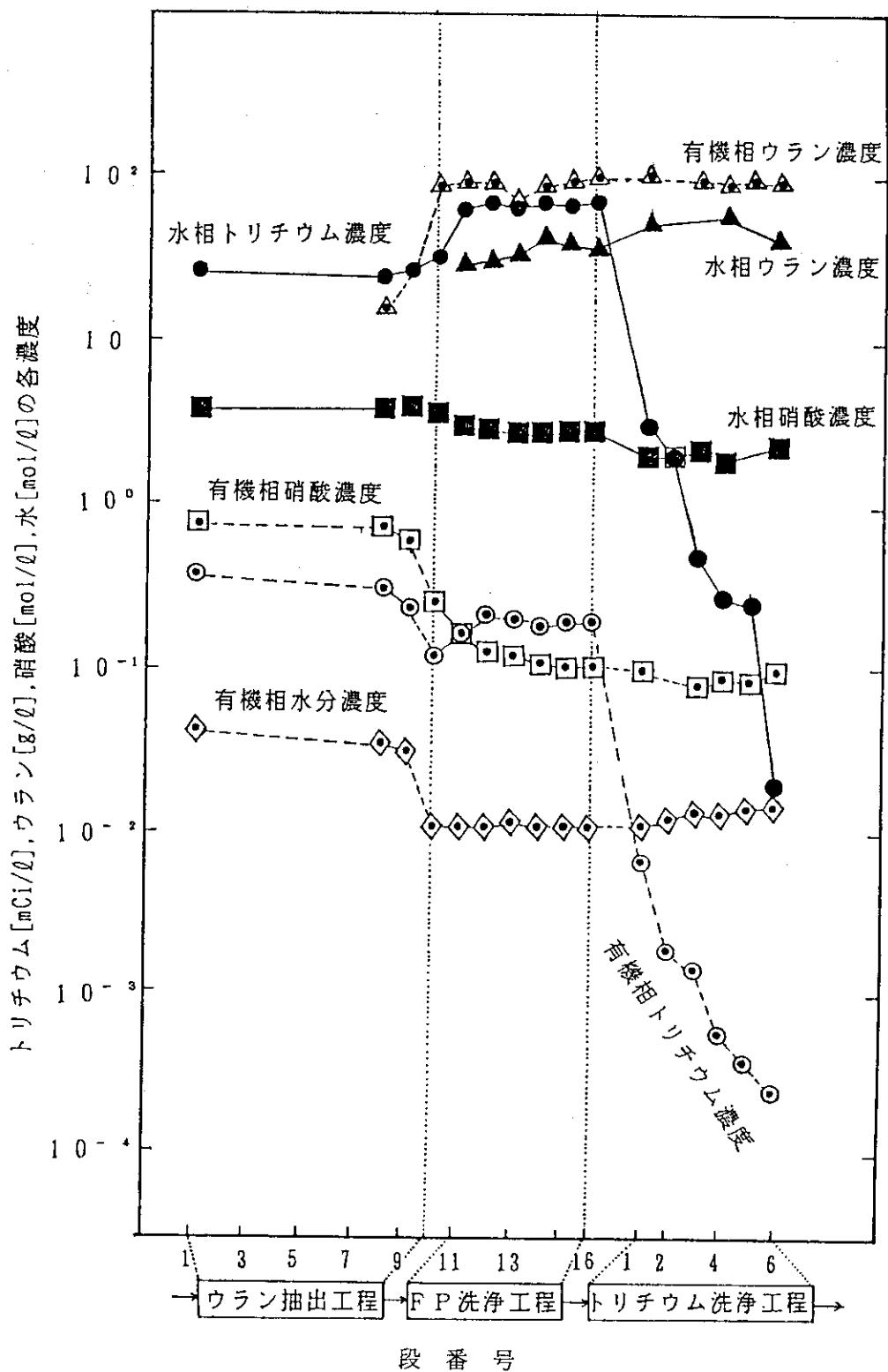
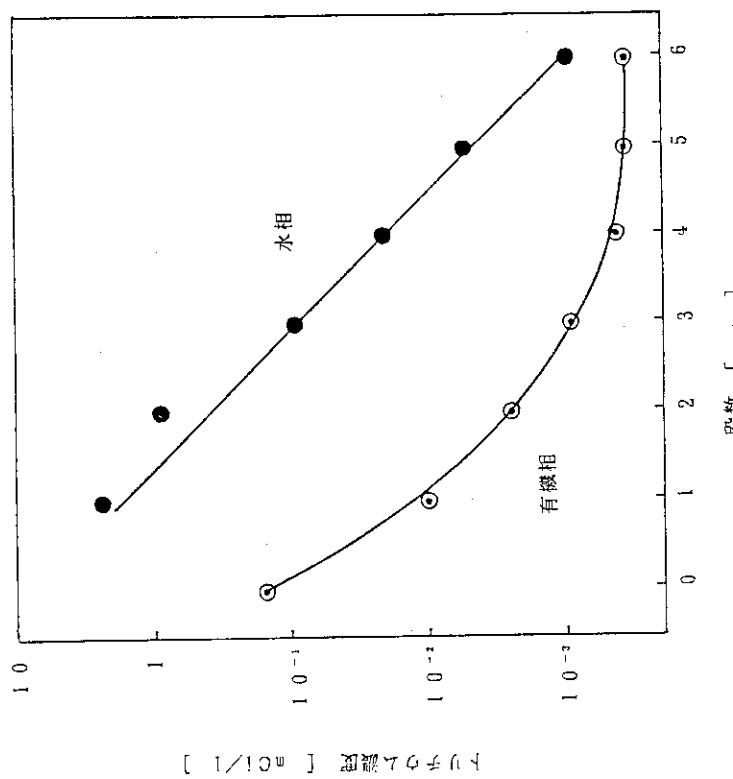
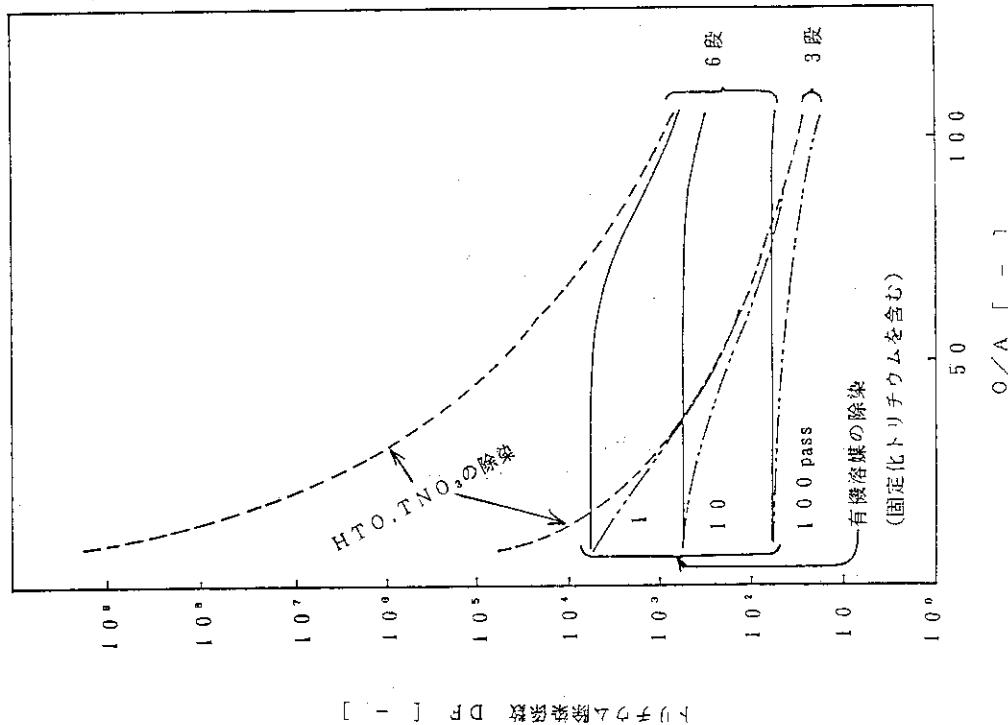


図 4.20 DBPを添加した模擬照射溶媒によるトリチウム洗浄実験の結果

図 4.21 ^{60}Co 線源で照射した有機溶媒によるトリチウム洗浄実験の結果



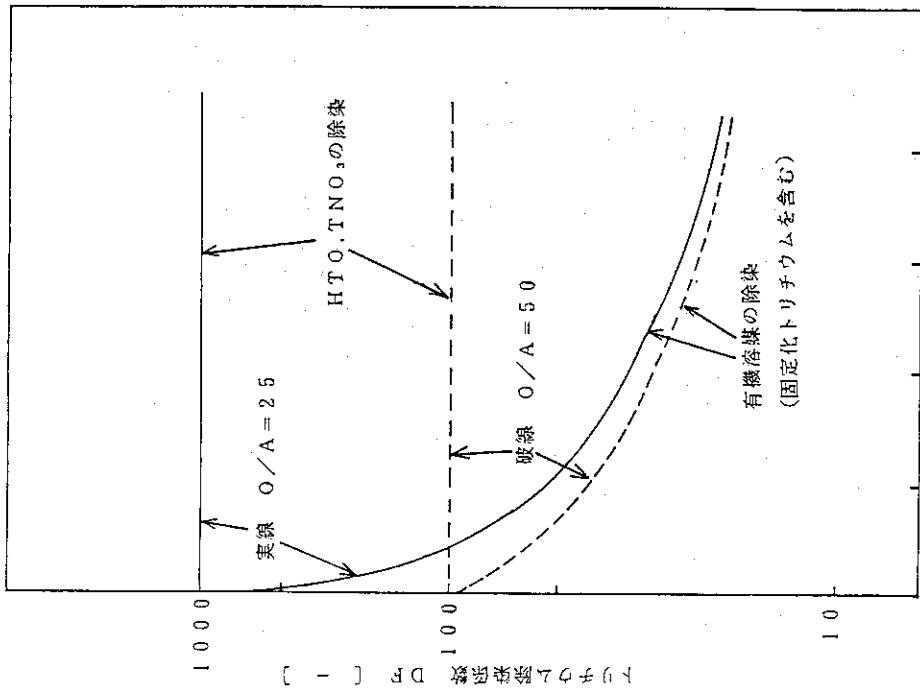


図 4.25 トリチウム除染率と有機溶媒リサイクル回数の関係

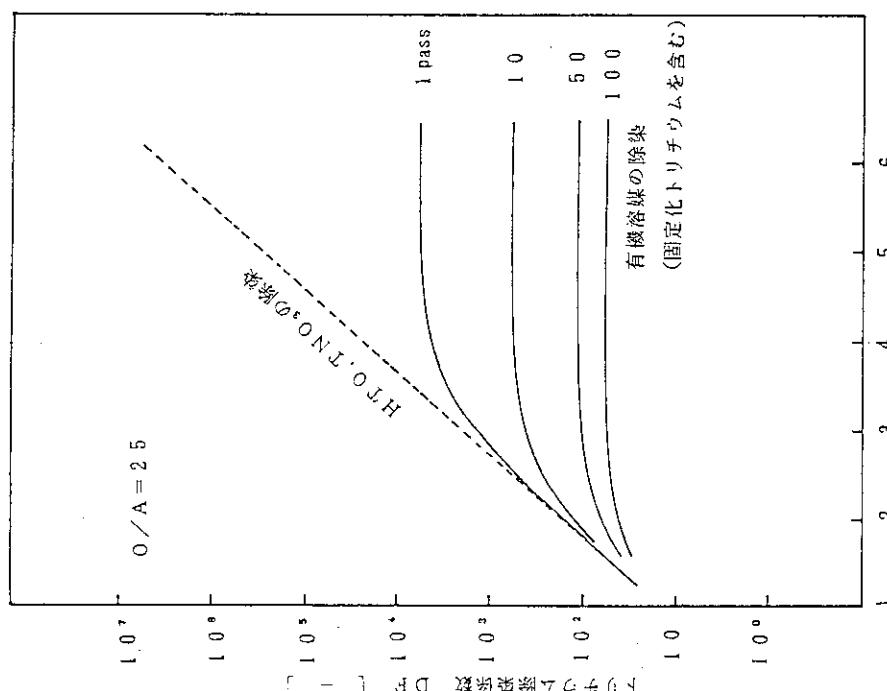


図 4.24 トリチウム除染率と洗浄部段数の関係

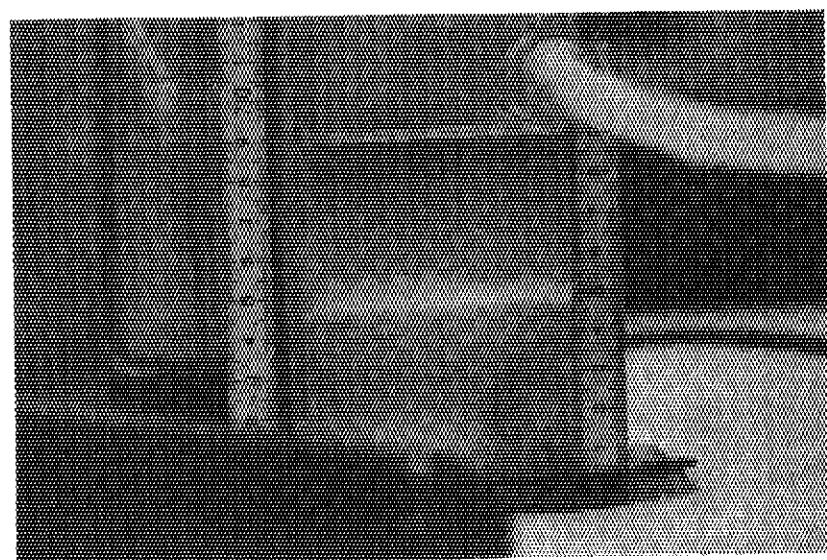


図 4.26 界面生成物の影響の測定実験

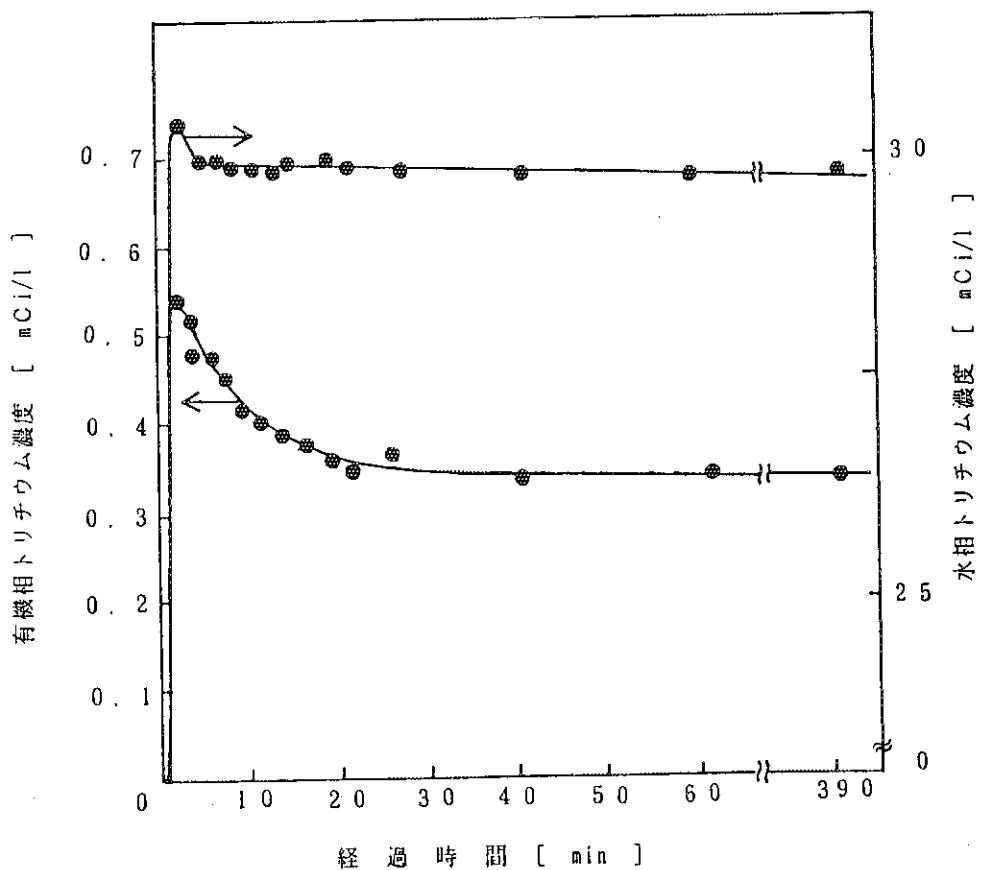


図 4.27 小型ミキサセトラのセトラ部におけるトリチウム濃度変化

5. 水リサイクルプロセス評価

5.1 概 要

トリチウム分配比、洗浄器性能、有機溶媒のトリチウム化などの基礎実験結果を基礎として、大型再処理プラントの水リサイクルプロセスを想定し、トリチウム挙動を推算した。

5.2 想定した水リサイクルプロセス

トリチウム洗浄工程のみにトリチウムを含まない水を使うプロセス（図5.1；ここでは完全リサイクルプロセスと呼ぶ）と、Ru、Zr、洗浄工程も非トリチウム水を使うプロセス（図5.2；ここでは部分リサイクルプロセスと呼ぶ）の二つを考えた。これらのリサイクルプロセスのトリチウム収支を計算するためには水収支と硝酸収支を計算する必要があるが、現実的なプロセスを想定する場合には各流れの流量比、硝酸やウランなどの溶質濃度、エジェクターに必要とされる水の量などについて詳しいシステム設計の値を使用することが望ましい。

想定した条件は、以下のようである。

燃料溶解にともなって、生成トリチウムの50%すなわち 400 Ci / THM が溶解中に移行する。共除染工程で U、Pu を抽出した有機溶媒は、同伴する FP を Ru 洗浄、Zr 洗浄、トリチウム洗浄などで処理した後、下流の抽出サイクルへ流れて行く。トリチウムは共除染工程において燃料溶解液の平衡分だけ有機相に抽出され、洗浄工程でその洗浄能力に依存した分だけ水相に戻される。計算にあたってトリチウム洗浄器の理論段数、流量比 O/A などを変化させた。共除染工程の抽出残液はホルムアルデヒドによる脱硝、NOx 吸収、硝酸精留塔を経て、11N の回収酸と 0.02 N のトリチウム水に分離される。このトリチウム水は、リサイクル系へ注入された水の量にバランスする量だけ系外へトリチウム廃液として排出する。高レベル廃液は固化施設へ移送されるが同伴するトリチウム、水、硝酸などは全量回収してリサイクル系へ戻されるものとした。

5.3 トリチウム挙動の解析結果

リサイクルプロセス内トリチウム濃度は図5.3に示すように、完全リサイクルの場合には部分リサイクルの場合の2~3倍の濃度になる。これは供給燃料中の生成トリチウム量、リサイクルプロセス内注入水量などの設計条件によって変動があり得る。図5.4にリサイクルプロセスから系外へ排出するトリチウム廃水量を示す。完全リサイクルの方が注入水量が少ないため廃水量も少ない。トリチウム洗浄器の O/A は 50 以上にあげても廃水量低減に大きく貢献しない。

プロセス内各部のトリチウム濃度を図5.5～図5.7に示す。いずれも完全リサイクルの場合であるが、洗浄器の理論段数3段の場合（図5.5、図5.6）と6段の場合（図5.7）および新品の有機溶媒を使用した場合（図5.5、図5.7）と100回リサイクルした溶媒の場合（図5.6）について示してある。ここにプロセス内各部とは、リサイクルプロセス内水相（前出）、共除染工程出口（すなわちトリチウム洗浄工程入口）の有機相、トリチウム洗浄後（すなわち第一抽出サイクルから下流へ流出する）有機相である。トリチウム洗浄後の有機相トリチウム濃度については、 HTO 、 TNO_3 として抽出されて下流の低トリチウム域で水相へ洗浄される部分と有機溶媒に固定されて溶媒洗浄後も残留し、再び高トリチウム域へ戻ってくる分にわけている。有機溶媒に同伴されて低トリチウム域へ流出するトリチウムのうち、固定化されたものの割合は、トリチウム洗浄器の理論段3段、有機溶媒1回使用の場合（図5.5）を基準にすると、有機溶媒を100回リサイクルした場合（図5.6）は有機溶媒に固定化された分自身が増えることによって、また洗浄段を6段に増した場合（図5.7）は HTO 、 TNO_3 として抽出される分が減ることによって増している。なお、O/Aを増せば洗浄器の洗浄能力が低下するため HTO 、 TNO_3 としてトリチウムバリヤを通過する量は増える。トリチウム洗浄工程を通過して低トリチウム域へ流出するトリチウム量はトリチウムバリヤを設けることにより充分に小さくなることが分かったが、今後さらに高トリチウム域における適正な作業環境を維持しつつ、ガスの状態で環境へ放出されるトリチウムを可能な限り少なくするような最適な水リサイクル条件を検討する必要がある。

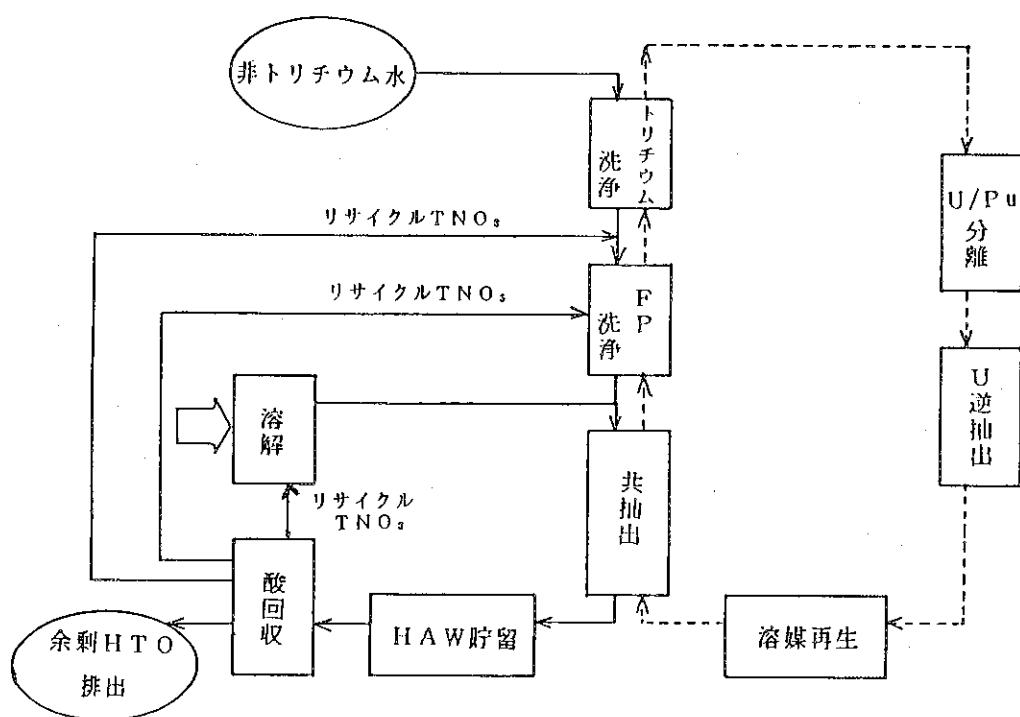


図 5.1 完全リサイクルプロセス

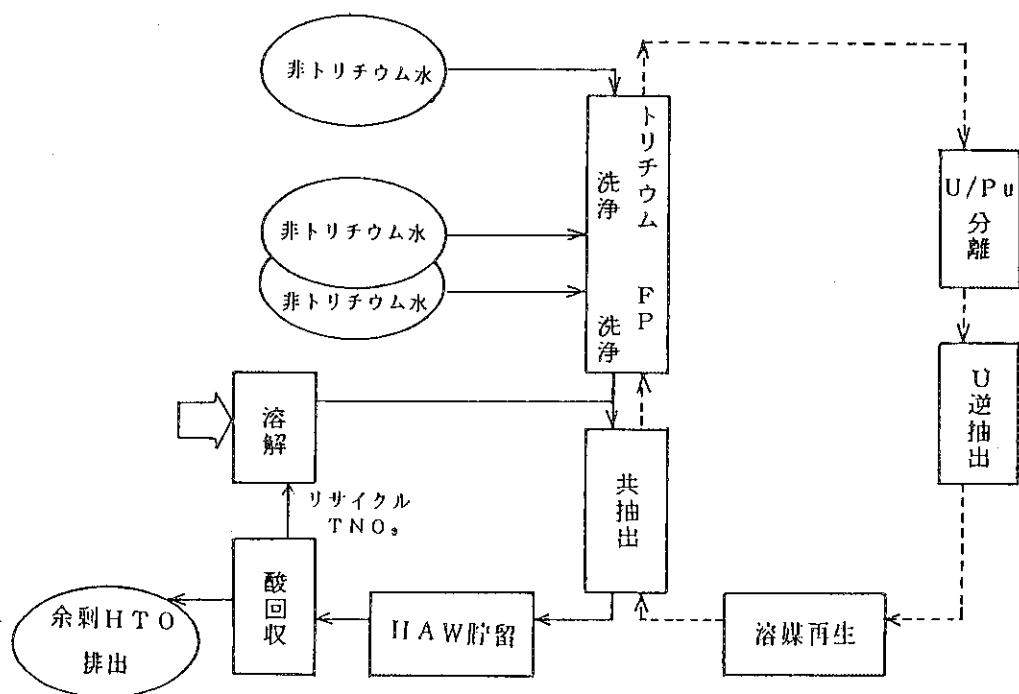


図 5.2 部分リサイクルプロセス

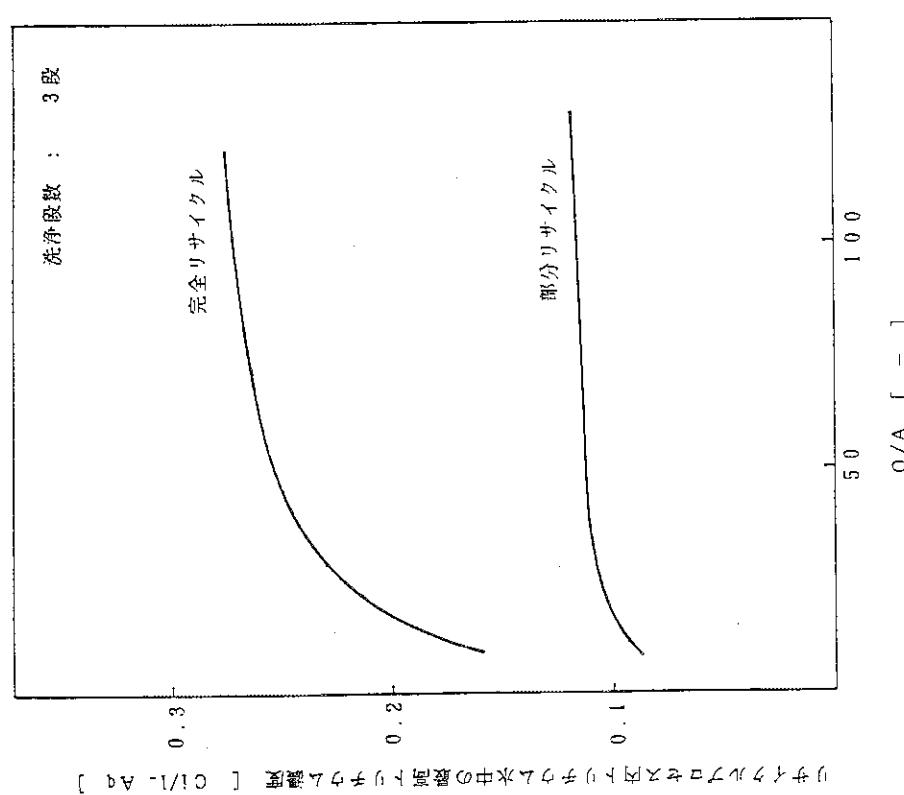


図 5.3 リサイクルプロセス内のトリチウム濃度に及ぼすトリチウム洗浄工程の流量比O/Aの影響

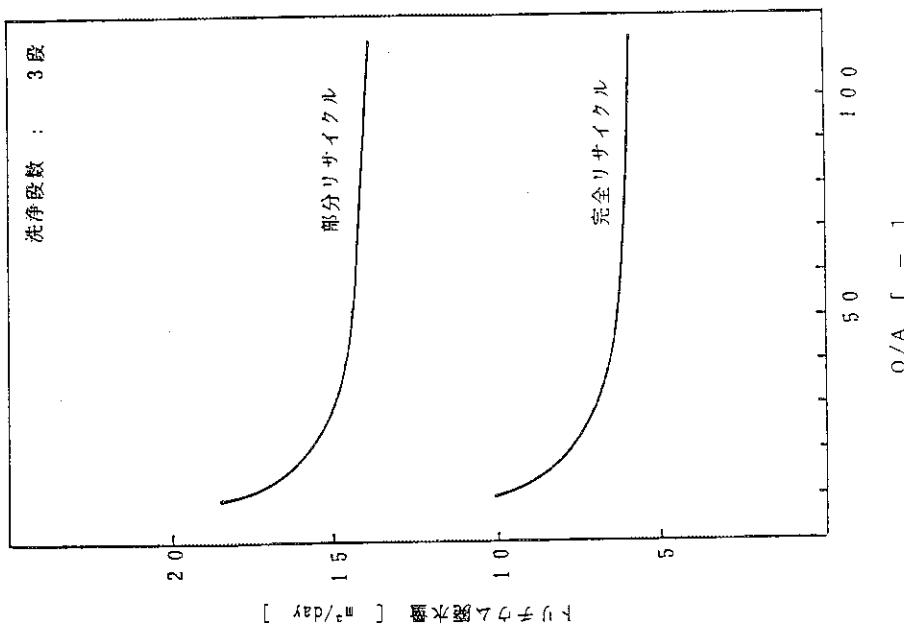


図 5.4 トリチウム廃水量に及ぼすトリチウム洗浄工程の流量比O/Aの影響

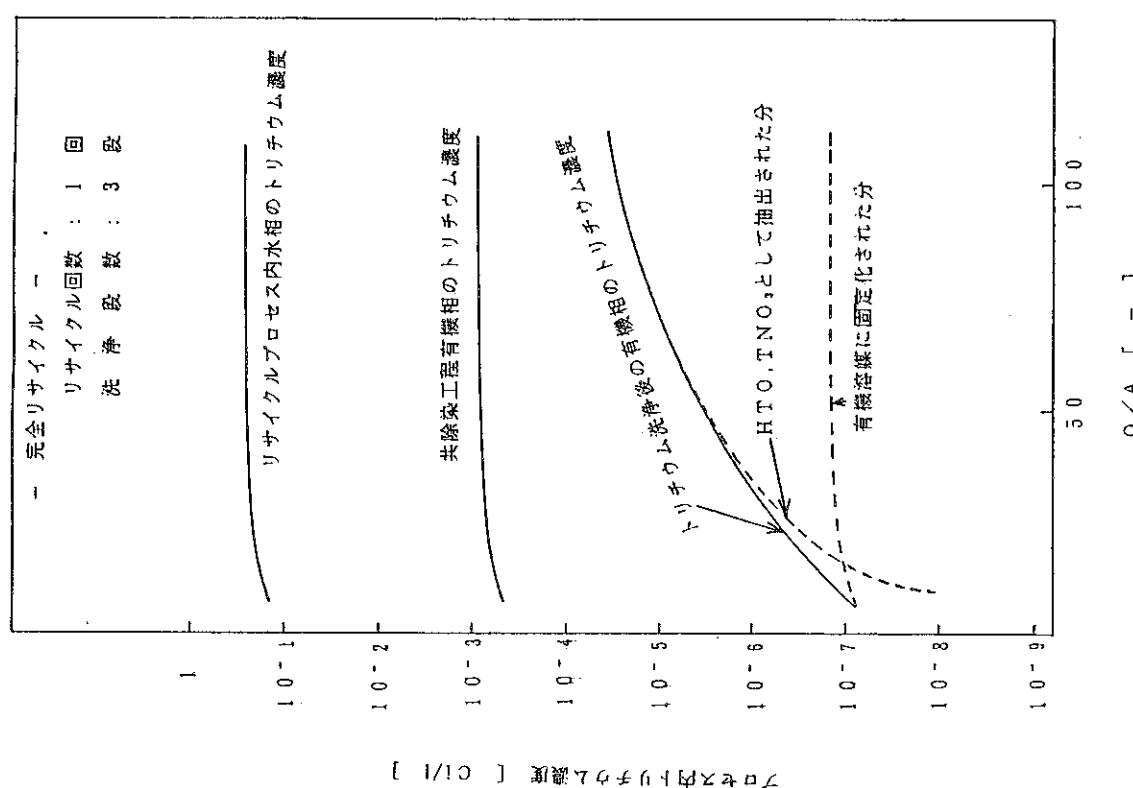


図 5.5 プロセス内各部のトリチウム濃度に及ぼす流量比
O/A の影響 (完全リサイクル, 洗浄理論段3段,
新品の有機溶媒の場合)

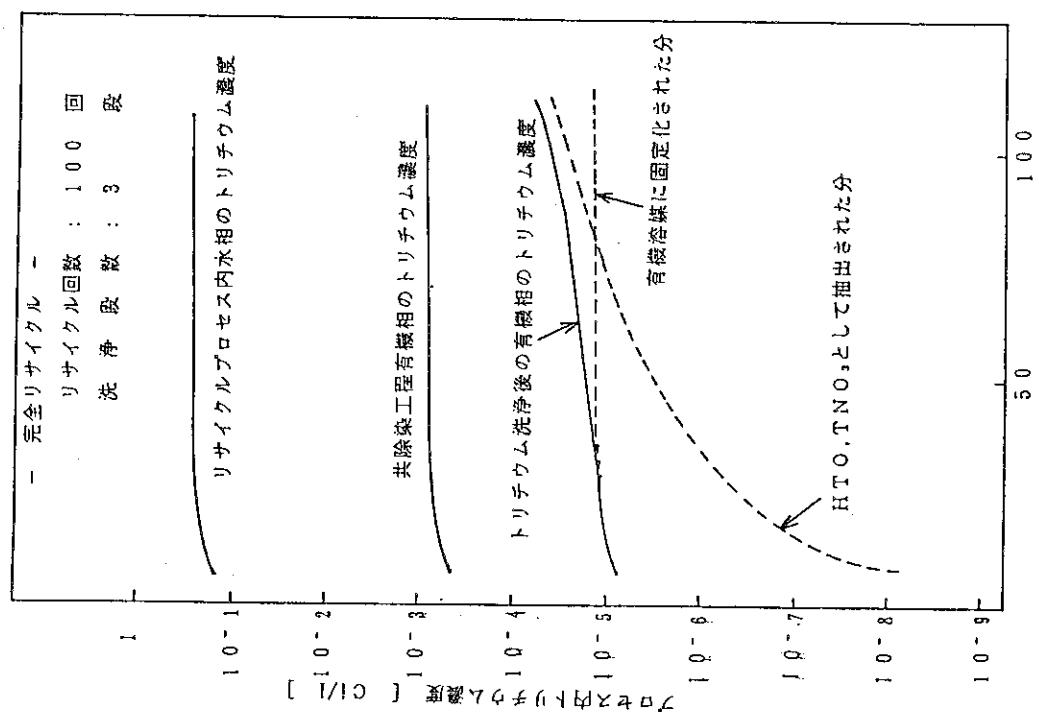


図 5.6 プロセス内各部のトリチウム濃度に及ぼす流量比
O/A 影響 (完全リサイクル, 洗浄理論段3段,
100回リサイクルした有機溶媒の場合)

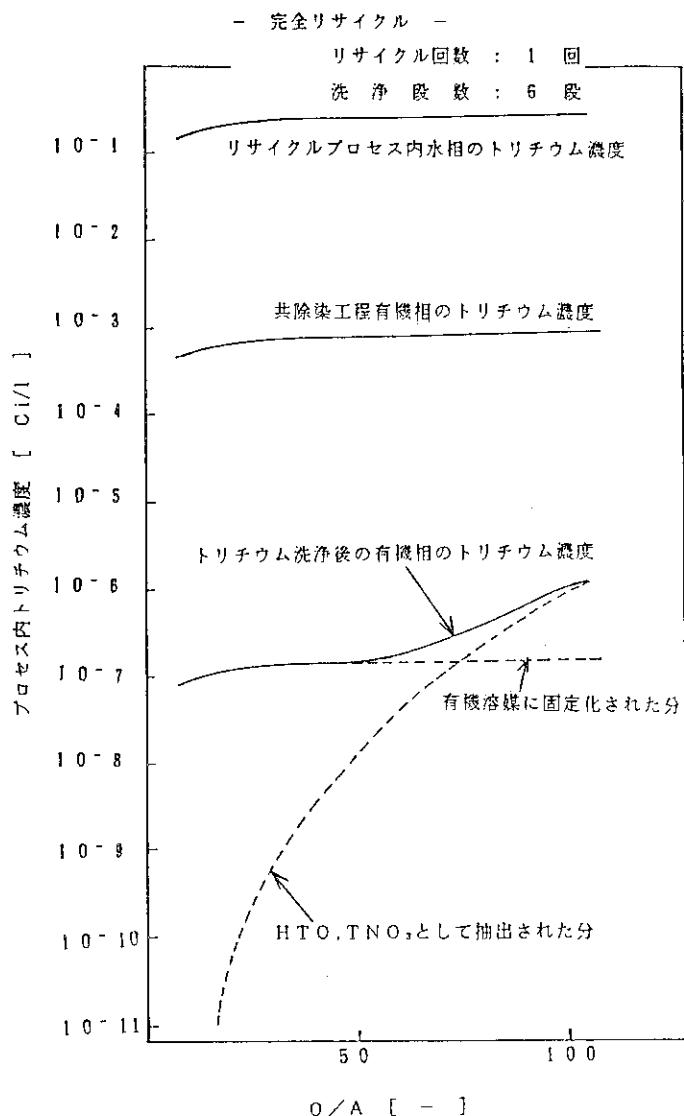


図 5.7 プロセス内各部のトリチウム濃度に及ぼす流量比の影響
(完全リサイクル, 洗浄理論段 6 段, 新品の有機溶媒の場合)

謝 辞

本研究は、多くの方々の援助・協力を得て進めることができました。ここに謝意を表します。特に、核物質管理センターの岩本多實理事には深く感謝致します。

また、内藤奎爾名大教授をはじめとする諸先生方には、貴重な御意見、御指導を頂きました。報告書をまとめるにあたっては、燃料・材料工学部の近藤達男部長、柴是行次長の御指導を頂きました。深い謝意を表します。

実験を進める上では、日本原子力研究所再処理研究室、ホットラボおよびコバルト照射室の方々の協力を得ました。ここに深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) W. Davis, Jr., J. Mrochek and R. R. Judkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1689 (1970).
- 2) J. P. Goumondy and P. Miquel, BNWL-TR-322, 1978.
- 3) D. W. Tedder and W. Davis, Jr., *Solv. Ext. Ion Ex.*, 1(1), 43 (1983).
- 4) H. Schnez, M. Laser and E. Merz, GERHTR-139, 1974.
- 5) W. R. Grimes, D. C. Hampson, D. J. Larkin, J. O. Skolrud, R. W. Benjamin, ORNL/TM-8261, 1982.
- 6) A. A. Sameh, U. Berndt, W. Leifeld and J. Knapp, KfK-Nachr. Jahrg. 11 3/79 pp. 37-40, 1979.

謝 辞

本研究は、多くの方々の援助・協力を得て進めることができました。ここに謝意を表します。特に、核物質管理センターの岩本多實理事には深く感謝致します。

また、内藤奎爾名大教授をはじめとする諸先生方には、貴重な御意見、御指導を頂きました。報告書をまとめるにあたっては、燃料・材料工学部の近藤達男部長、柴是行次長の御指導を頂きました。深い謝意を表します。

実験を進める上では、日本原子力研究所再処理研究室、ホットラボおよびコバルト照射室の方々の協力を得ました。ここに深く感謝致します。

参 考 文 献

- 1) W. Davis, Jr., J. Mrochek and R. R. Judkins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 1689 (1970).
- 2) J. P. Goumondy and P. Miquel, BNWL-TR-322, 1978.
- 3) D. W. Tedder and W. Davis, Jr., *Solv. Ext. Ion Ex.*, 1(1), 43 (1983).
- 4) H. Schnez, M. Laser and E. Merz, GERHTR-139, 1974.
- 5) W. R. Grimes, D. C. Hampson, D. J. Larkin, J. O. Skolrud, R. W. Benjamin, ORNL/TM-8261, 1982.
- 6) A. A. Sameh, U. Berndt, W. Leifeld and J. Knapp, KfK-Nachr. Jahrg. 11 3/79 pp. 37-40, 1979.