JP0250002

JAERI-Review
2001-038

再処理プロセス・化学ハンドブック

2001年12月

燃料サイクル安全工学部

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

本レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195　茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195　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行っております。

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 〒319-1195, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 2001
編集兼発行　日本原子力研究所

JAERI－Review 2001－038

再処理プロセス・化学ハンドブック

日本原子力研究所東海研究所安全性試験研究センター
燃料サイクル安全工学部

（2001年10月1日受理）

ピュレックス法に基づく湿式再処理技術は、応用性の広い第一世代の中核的再処理技術であり、廃棄物管理技術などの周辺技術の完成度も高い。湿式再処理技術に関するプロセスおよび化学の基礎情報をまとめたデータベースの整備は、UO_2燃料の高燃焼度化やMOX燃料の利用など、燃料の高度化に対応する再処理プロセスおよび核燃料サイクルを開発・評価して、湿式再処理技術の利用を拡大していくために重要である。

この再処理プロセス・化学ハンドブックは、専門家で構成される編集委員会により、平成５年度より平成１２年度にわたって収集、検討されたプロセスおよび基礎化学データをまとめたものである。

本報告書は、電源開発促進対策特別会計法に基づき、原研が文部科学省から委託されて実施した、「再処理プロセス解析コード開発等」の成果を用いて作成したものであり、「放射性核種閉じ込めプロセス安全性実証試験」の成果の一部を含む。また、本報告書の編集は、「再処理プロセス・化学ハンドブック」編集委員会（事務局：　燃料サイクル安全工学部プロセス安全研究室）が行った。
東海研究所：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4

JAERI－Review 2001－038

Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing

Department of Fuel Cycle Safety Research

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

(Received October 1, 2001)

"Wet-type" nuclear fuel reprocessing technology, based on PUREX technology, has wide applicability as the principal reprocessing technology of the first generation, and relating technologies, waste management for example, are highly developed, too. It is quite important to establish a database summarizing fundamental information about the process and the chemistry of "wet-type" reprocessing, because it contributes to establish and develop fuel reprocessing process and nuclear fuel cycle treating high burn-up UO_2 fuel and spent MOX fuel, and to utilize "wet-type" reprocessing technology much widely.

This handbook summarizes the fundamental data on process and chemistry, which was collected and examined by "Editing Committee of Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing" from FY 1993 until FY 2000.

Keywords: Reprocessing, PUREX Process, Fundamental Properties, Dissolution, Off-gas treatment, Solvent Extraction, High Level Liquid Waste, Radiolytic decomposition, Degradation of Solvent, Self-reactive Compounds, Simulation Code

---

This reports is established by the work, which was carried out by Japan Atomic Energy Research Institute under the auspices of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan. This report is edited by "Editing Committee of Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing" (Committee Secretary Office: Process Safety Laboratory, Department of Fuel Cycle Safety Research).

「再処理プロセス・化学ハンドブック」編集委員会

編集委員長：鈴木篤之（東京大学）

編集委員（五十音順）：朝倉俊英（原研）、安達武雄（原研）、阿部仁（原研）、岩上透（(株)住友原子力工業）、上田吉徳（原子力発電）、臼田重和（原研）、内山軍蔵（原研）、榎田洋一（名古屋大学）、岡田幸衛（(株)三菱重工）、加藤金治（原研）、河田東海夫（サイクル機構）、久保田益充（高度情報科学技術研究機構）、小島隆（故人、(株)日本原燃）、小島康秀（(株)住友金属鉱山）、小林岩夫（(株)原子力エンジニアリング）、小林康利（(株)日本原燃）、桜井勉（放振協）、白橋浩一（原研）、杉川進（原研）、須藤俊幸（サイクル機構）、竹下健二（東京工業大学）、館盛勝一（原研）、田中忠三郎（(株)住友金属鉱山）、塚田毅志（電中研）、辻野毅（核物質管理センター）、杤山修（東北大学）、冨安博（信州大学）、内藤俶孝（(株)ナイス）、長崎晋也（東京大学）、中原嘉則（原研）、野村靖（原研）、波多野守（(株)三菱重工）、藤岡綱昭（サイクル機構）、藤根幸雄（原研）、星三千男（原研）、本間俊司（埼玉大学）、前田充（原研）、松井恒雄（名古屋大学）、松村達郎（原研）、松村哲夫（電中研）、松本史朗（埼玉大学）、三井武志（(株)三菱重工）、三頭聰明（東北大学）、峯尾英章（原研）、宮田定次郎（放振協）、森山裕丈（京都大学）、山上純夫（(株)三菱マテリアル）、山本忠史（大阪大学名誉教授）、横山速一（電中研）、吉舗信也（電中研）

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

Editing Committee of "Handbook on Process and Chemistry of Nuclear Fuel Reprocessing"

Chairman: Atsuyuki SUZUKI

Editors: Toshihide ASAKURA, Takeo ADACHI, Hitoshi ABE, Hitoshi ABE, Toru IWAKAMI, Yoshinori UEDA, Shigekazu USUDA, Gunzo UCHIYAMA, Yoichi ENOKIDA, Yukie OKADA, Kinji KATO, Tomio KAWADA, Masumitsu KUBOTA, Takashi KOJIMA, Yasuhide KOJIMA, Iwao KOBAYASI, Yasutoshi KOBAYASI, Tsutomu SAKURAI, Koichi SHIRAHASHI, Susumu SUGIKAWA, Toshiyuki SUDO, Kenji TAKESHITA, Shoichi TACHIMORI, Chuzaburo TANAKA, Takeshi TSUKADA, Takeshi TSUJINO, Osamu TOCHIYAMA, Hiroshi TOMIYASU, Toshitaka NAITO, Shinya NAGASAKI, Yoshinori NAKAHARA, Yasushi NOMURA, Mamoru HATANO, Tsunaaki FUJIOKA, Sachio FUJINE, Michio HOSHI, Shunji HONMA, Mitsuru MAEDA, Tsuneo MATSUI, Tatsuro MATSUMURA, Tetsuo MATSUMURA, Shiro MATSUMOTO, Takeshi MITSUI, Toshiaki MITSUGASHIRA, Hideaki MINEO, Sadajiro MIYATA, Hirotake MORIYAMA, Sumio YAMAGAMI, Tadashi MIYAMOTO, Hayaichi YOKOYAMA, Nobuya Yoshiki

Secretary office: Process Safety Laboratory, Department of Fuel Cycle Safety Research, Nuclear Safety Research Center, Tokai Research establishment, Japan Atomic Energy Research Institute

目次

序言

1．　基礎物性 …… 1

1．1　密度 …… 1
1．1．1　水溶液系の密度 …… 3
1．1．2　溶媒系の密度 …… 14
1．1．3　その他の物質の密度 …… 19

1．2　粘度 …… 21
1．2．1　気体の粘度 …… 22
1．2．2　液体の粘度 …… 24

1．3　表面張力／界面張力 …… 35

1．4　蒸気圧 …… 44
1．4．1　純物質の蒸気圧 …… 44
1．4．2　混合物の蒸気圧 …… 48

1．5　沸点 …… 57

1．6　比熱 …… 61

1．7　熱伝導率 …… 66
1．7．1　純物質液体 …… 66
1．7．2　水溶液の熱伝導率 …… 68

1．8　抽出エンタルピー変化 …… 71

1．9　溶解度 …… 72

1．10　活量係数 …… 76

１．１１　凝固点 ……79

１．１２　溶解熱 ……81

１．１３　酸化還元電位 ……84

１．１４　吸収スペクトル ……87
１．１４．１　硝酸イオンの電子スペクトル ……87
１．１４．２　アクチノイド元素イオンの電子スペクトル ……90
１．１４．３　FP 元素イオンの電子スペクトル ……100
１．１４．４　TBP のスペクトル ……115
１．１４．５　その他の物質のスペクトル ……118

１．１５　導電率 ……121

１．１６　製品仕様 ……125

２．　前処理 ……127

２．１　剪断時のジルカロイ発熱 ……127

２．２　ボロキシデーション ……129

３．　溶解特性 ……133

３．１　溶解速度 ……136
３．１．１　溶解反応式 ……136
３．１．２　亜硝酸の影響とウラニルイオンの触媒作用 ……137
３．１．３　溶解速度式 ……138
３．１．４　MOX 燃料の溶解 ……150

３．２　不溶解残渣 ……154
３．２．１　未照射 MOX 燃料の不溶解残渣 ……155
３．２．２　使用済 MOX 燃料の不溶解残渣 ……158

３．２．３　使用済ウラン燃料の不溶解残渣 ……162
３．２．４　不溶解残渣の溶解度等 ……167

３．３　ハル ……181

３．４　使用済燃料試験の結果（溶解の概要） ……188
３．４．１　試験装置及び溶解条件 ……188
３．４．２　溶解試験結果 ……190

４．　オフガス ……198

４．１　放出挙動 ……203
４．１．１　溶解時の揮発性核種放出挙動 ……204
４．１．２　オフガス中に取り込まれる化学物質の概要 ……206

４．２　ヨウ素の特性 ……208
４．２．１　使用済燃料溶解工程でのヨウ素の放出 ……208
４．２．２　ヨウ素追い出し法 ……209
４．２．３　ヨウ素除去法 ……210
４．２．４　ヨウ素の気液分配、気液平衡 ……215

４．３　準揮発性核種 ……222
４．３．１　ルテニウム／ロジウム ……223
４．３．２　テクネチウム／セシウム ……229
４．３．３　準揮発性核種への対策 ……233

４．４　NO_x ……235
４．４．１　NO_xの化学反応 ……235
４．４．２　亜硝酸塩と酸の平衡反応 ……242
４．４．３　硝酸・亜硝酸の気液平衡・蒸気圧 ……244

４．５　希ガスの回収 ……246
４．５．１　回収法 ……246
４．５．２　固定化法 ……250

4．6 使用済燃料試験の結果（オフガス試験概要） …… 252
4．6．1 試験装置および溶解条件 …… 252
4．6．2 オフガス試験結果 …… 254

5． 抽出特性 …… 262

5．1 主要化学種の分配係数推算式 …… 268
5．1．1 Richardsonの近似式 …… 269
5．1．2 Rozenの近似式 …… 272
5．1．3 硝酸の分配平衡定数 …… 275

5．2 反応速度 …… 281
5．2．1 Pu^{4+}の還元反応速度 …… 281
5．2．2 硝酸－亜硝酸によるプルトニウムの酸化・還元反応速度 …… 284
5．2．3 U^{4+}還元剤の酸化反応 …… 290
5．2．4 亜硝酸によるHAN還元剤の酸化反応速度 …… 291
5．2．5 ヒドラジンの酸化反応 …… 292

5．3 ネプツニウムの挙動 …… 294
5．3．1 一般性状 …… 294
5．3．2 分配係数 …… 295
5．3．3 酸化還元反応速度 …… 314
5．3．4 再処理工程内挙動 …… 318

5．4 テクネチウムの挙動 …… 321
5．4．1 テクネチウムの抽出挙動 …… 321
5．4．2 テクネチウムの酸化還元・触媒反応 …… 327

5．5 ルテニウムの挙動 …… 330
5．5．1 ニトロシルルテニウム（Ⅲ）のニトラトおよびニトロ錯体 …… 330
5．5．2 ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体のTBP抽出 …… 333
5．5．3 再処理工程内挙動 …… 340

5．6 ジルコニウム／ニオブの挙動 …… 342

５．７　アクチノイド／ランタノイド ……345

５．８　クラッド ……353
５．８．１　TBP 劣化物と種々の金属イオンとの錯体による難溶性沈殿 ……354
５．８．２　Zr と TBP 劣化物との錯体による安定エマルジョンの形成 ……357
５．８．３　不溶解残渣の共除染工程への混入 ……360

５．９　第３相 ……362
５．９．１　第３相の生成 ……362
５．９．２　第３相生成の抑制と対策 ……369

５．１０　使用済燃料試験の結果（抽出） ……370
５．１０．１　試験の概要 ……370
５．１０．２　試験方法 ……370
５．１０．３　試験の結果 ……375

６．　プルトニウム ……389

６．１　プルトニウムのテイリング ……389

６．２　プルトニウムポリマー ……392
６．２．１　プルトニウムポリマーの生成反応 ……392
６．２．２　プルトニウムポリマー生成の抑制 ……398
６．２．３　プルトニウムポリマー生成時の対策 ……398

７．　高レベル廃液 ……400

７．１　組成 ……400

７．２　沈殿生成 ……404
７．２．１　高レベル廃液の減圧濃縮にともなう沈殿生成 ……404
７．２．２　高レベル濃縮廃液の硝酸濃度低下と加温による沈殿生成 ……406
７．２．３　プロセスにおける沈殿生成の抑制・生成時の再溶解 ……408

7．3 マイナーアクチノイド分離 ……410
7．3．1 高レベル廃液からのマイナーアクチノイドの抽出－ランタノイド非分離－ ……410
7．3．2 マイナーアクチノイドとランタノイドの分離 ……414
7．3．3 Amの選択酸化 ……415

7．4 短寿命核種 ……417

8． 放射線分解 ……419

8．1 水の放射線分解 ……419

8．2 硝酸水溶液の放射線分解 ……422

8．3 放射線分解生成物とプルトニウムの酸化還元反応 ……429

9． 溶媒劣化 ……431

9．1 γ線による劣化 ……432

9．2 α線による劣化 ……437
9．2．1 α線による放射線化学的劣化 ……437
9．2．2 プルトニウムによる劣化 ……440
9．2．3 溶媒の吸収線量の評価 ……443

9．3 TBPおよびTBP劣化生成物の水相に対する溶解度・有機相／水相間の分配 ……445
9．3．1 TBPの水相に対する溶解度・有機相／水相間の分配 ……445
9．3．2 TBP劣化生成物の水相に対する溶解度・有機相／水相間の分配 ……449

10．自己反応性物質 ……460

10．1 溶媒と溶媒劣化生成物 ……461
10．1．1 自己反応性物質の発熱反応 ……461

１０．１．２　その他の溶媒劣化生成物の発熱反応 ……465
１０．１．３　TBP の化学反応 ……469
１０．１．４　安全対策 ……499

１０．２　アジ化水素 ……502

１１．　コードによる挙動推算 ……510

１１．１　原子価評価コードによる推算 ……510
１１．１．１　原子価状態評価モデルの基本式 ……511
１１．１．２　原子価状態モデルの計算例 ……517
１１．１．３　まとめ ……522

１１．２　溶解コードによる推算 ……524
１１．２．１　溶解コードの概要 ……524
１１．２．２　溶解コードで用いる溶解反応速度式 ……524
１１．２．３　パラメータの検討 ……525
１１．２．４　使用済燃料溶解試験結果との比較・検証 ……528

１１．３　オフガスコードによる推算 ……535
１１．３．１　オフガスコード ……535
１１．３．２　ヨウ素吸着コード ……541

１１．４　抽出コードによる推算 ……548
１１．４．１　ESSCAR の概要 ……548
１１．４．２　ESSCAR の基本式 ……548
１１．４．３　計算例 ……562

１１．５　溶媒劣化評価コードによる推算 ……579
１１．５．１　コードの概要 ……579
１１．５．２　計算モデル ……579
１１．５．３　試計算 ……586

付録－１ ……589
付録－２ ……597

Contents

Preface

1. Fundamental Properties ····1

1.1 Density ····1
1.1.1 Density of Aqueous Solution Systems ····3
1.1.2 Density of Organic Extractive Solution Systems ····14
1.1.3 Density of Other Substances ····19

1.2 Viscosity ····21
1.2.1 Viscosity of Gases ····22
1.2.2 Viscosity of Liquids ····24

1.3 Surface / Interfacial Tension ····35

1.4 Vapor Pressure ····44
1.4.1 Vapor Pressure of Pure Substances ····44
1.4.2 Vapor Pressure of Mixtures ····48

1.5 Boiling Point ····57

1.6 Specific Heat ····61

1.7 Thermal Conductivity ····66
1.7.1 Thermal Conductivity of Pure Liquid Substances ····66
1.7.2 Thermal Conductivity of Aqueous Solution Systems ····68

1.8 Enthalpy Change With Extractive Reactions ····71

1.9 Solubility ····72

1.10 Activity Coefficient ····76

1.11 Freezing Point 79

1.12 Heat of Dissolution 81

1.13 Reduction / Oxidation Potential 84

1.14 Photo-absorptive Spectrum 87

1.14.1 Electronic Spectrum of Nitrate Ion 87

1.14.2 Electronic Spectra of Actinides Ions 90

1.14.3 Electronic Spectra of FP Ions 100

1.14.4 Spectra of TBP 115

1.14.5 Spectra of Other Substances 118

1.15 Electric Conductivity 121

1.16 Product Specification 125

2. Pre-treatment Process 127

2.1 Heat Production by Zircalloy during Sheering 127

2.2 Boroxidation 129

3. Fuel Dissolution 133

3.1 Dissolution Kinetics 136

3.1.1 Chemical Reaction of Dissolution 136

3.1.2 Effect of Nitrous Acid / Catalytic Effect of Uranyl Ion 137

3.1.3 Mathematical Equations for Dissolution Rate 138

3.1.4 Dissolution of MOX Fuel 150

3.2 Undissolved Residue 154

3.2.1 Unirradiated MOX Fuel 155

3.2.2 Irradiated MOX Fuel 158

3.2.3 Irradiated UO_2 Fuel 162
3.2.4 Solubility and Other Properties of Undissolved Residue 167

3.3 Hull 181

3.4 Spent Fuel Dissolution Experiment 188
3.4.1 Apparatus / Experimental Conditions 188
3.4.1 Results 190

4. Off-gas Treatment 198

4.1 Discharging Behavior 203
4.1.1 Discharging Behavior of Volatile Nuclides during Dissolution 204
4.1.2 Chemical Substances Discharged to Off-gas System 206

4.2 Behavior of Iodine 208
4.2.1 Discharge of Iodine during Dissolution 208
4.2.2 Iodine Stripping Technology 209
4.2.3 Iodine Recovering Technology 210
4.2.4 Gas-liquid Distribution / Gas-liquid Equilibrium of Iodine 215

4.3 Potentially Volatile Nuclides 222
4.3.1 Ruthenium / Rhodium 223
4.3.2 Technetium / Cesium 229
4.3.3 How to Deal with Potentially Volatile Nuclides 233

4.4 NO_x 235
4.4.1 Chemical Reaction of NO_x 235
4.4.2 Reaction Equilibrium of Nitrite Salt and Acid 242
4.4.3 Gas-liquid Equilibrium / Vapor Pressure of Nitric / Nitrous Acid 244

4.5 Recovery of Rare Gas 246
4.5.1 Recovery Technology 246
4.5.2 Stabilizing Technology 250

4.6 Off-gas Treatment Experiment during Spent Fuel Dissolution 252
4.6.1 Apparatus and Experimental Conditions 252
4.6.2 Results 254

5. Solvent Extraction 262

5.1 Mathematical Equation for Distribution Coefficient of Major Chemical Species 268
5.1.1 Richardson's Equation 269
5.1.2 Rozen's Equation 272
5.1.3 New Distribution Equilibrium Constant of Nitric Acid 275

5.2 Reaction Kinetics 281
5.2.1 Reduction Kinetics of Pu^{4+} 281
5.2.2 Reduction / Oxidation Kinetics of Pu by Nitric / Nitrous Acid 284
5.2.3 Oxidation Kinetics of U^{4+} 290
5.2.4 Oxidation Kinetics of HAN by Nitrous Acid 291
5.2.5 Oxidation Kinetics of Hydrazine 292

5.3 Behavior of Neptunium 294
5.3.1 General Nature 294
5.3.2 Distribution Coefficient 295
5.2.3 Reduction / Oxidation Kinetics 314
5.2.4 Behavior in Reprocessing Process 318

5.4 Behavior of Technetium 321
5.4.1 Behavior of Technetium in Extraction Process 321
5.4.2 Reduction / Oxidation Reaction and Catalytic Reaction of Technetium 327

5.5 Behavior of Ruthenium 330
5.5.1 Nitrosyl Ruthenium (III) Nitrato / Nitro Complexes 330
5.5.2 TBP Extraction of Nitrosyl Ruthenium (III) Complexes 333
5.5.3 Behavior in Reprocessing Process 340

5.6 Behavior of Zirconium / Niobium 342

5.7 Actinides / Lanthanides 345

5.8 Crud 353
5.8.1 Precipitate Formed by Complexes of Several Metal Ion with TBP Degradation Products 354
5.8.2 Emulsion Formation by Zr Complex with TBP Degradation Products 357
5.8.3 Undissolved Residue Entrained into Co-decontamination Step 360

5.9 Third Phase 362
5.9.1 Third Phase Formation 362
5.9.2 How to Deal with Third Phase 369

5.10 Extraction Experiment with Spent Fuel Solution 370
5.10.1 Outline 370
5.10.2 Experimental Procedure 370
5.10.3 Results 375

6. Behavior of Plutonium 389

6.1 Tailing Phenomenon of Plutonium 389

6.2 Plutonium Polymer 392
6.2.1 Chemical Reaction of Plutonium Polymer Formation 392
6.2.2 Control of Plutonium Polymer Formation 398
6.2.3 How to Deal with Plutonium Polymer 398

7. High Level Liquid Waste 400

7.1 Composition 400

7.2 Precipitate Formation 404
7.2.1 Precipitate Formation during Evaporation of High Level Liquid Waste under Reduced Pressure 404
7.2.2 Precipitate Formation during Denitration / Heating of Concentrated High Level Liquid Waste 406

7.2.3 Control of Precipitate Formation / Re-dissolution of Precipitate 408

7.3 Separation of Minor Actinides 410

7.3.1 Extraction of Minor Actinides from High Level Liquid Waste, Co-extraction with Lanthanides 410

7.3.3 Separation of Minor Actinides from Lanthanides 414

7.3.2 Selective Oxidation of Am 415

7.4 Production of Short-lived Nuclides 417

8. Radiolytic Decomposition 419

8.1 Radiolytic Decomposition of Water 419

8.2 Radiolytic Decomposition of Nitric Acid Aqueous Solution 422

8.3 Reduction / Oxidation Reaction of Pu with Radiolytic Decomposition Products 429

9. Degradation of Solvent 431

9.1 Degradation by Gamma Ray 432

9.2 Degradation by Alpha Ray 437

9.2.1 Radiation Chemical Degradation by Alpha Ray 437

9.2.2 Degradation by Plutonium 440

9.2.3 Estimation of Absorbed Dose 443

9.3 TBP / Degradation Products of TBP, Solubility in Aqueous Phase, Distribution Between Organic / Aqueous Phases 445

9.3.1 TBP, Solubility in Aqueous Phase, or Distribution between Organic / Aqueous Phases 445

9.3.2 Degradation Products of TBP, Solubility in Aqueous Phase, or Distribution between Organic / Aqueous Phases 449

10. Self-reactive Compounds 460

10.1 Solvent and Degradation Products from Solvent 461
10.1.1 Exothermic Chemical Reaction of Self-reactive Compounds 461
10.1.2 Exothermic Chemical Reaction of Other Degradation Products from Solvent 465
10.1.3 Chemical Reaction of TBP 469
10.1.4 Safety 499

10.2 Hydrazoic Acid 502

11. Process Simulation Code 510

11.1 Valence State Prediction Code 510
11.1.1 Fundamental Equations of Valence State Prediction Model 511
11.1.2 Calculation Examples 517
11.1.3 Summary 522

11.2 Dissolution Simulation Code 524
11.2.1 Outline of the Code 524
11.2.2 Kinetic Equations of Dissolution Reaction Used in the Code 524
11.2.3 Parameter Survey 525
11.2.4 Comparison between Spent Fuel Dissolution Experimental Results and Calculation Results, and Verification of the Code 528

11.3 Off-gas System Simulation Code 535
11.3.1 Off-gas System Simulation Code 535
11.3.2 Iodine Adsorption Simulation Code 541

11.4 Extraction Simulation Code 548
11.4.1 Outline of Extraction Simulation Code, ESSCAR Code 548
11.4.2 Fundamental Equations Used in ESSCAR Code 548
11.4.3 Calculation Example 562

11.5 Solvent Degradation Simulation Code 579
11.5.1 Outline of the Code 579
11.5.2 Calculation Model 579
11.5.3 Calculation Example 586

Appendix-1 589
Appendix-2 597

序言

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

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

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

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

1．基礎物性

1．1 密度

密度は、秤量ビンと精密天秤を用いて直接測定されることが多い。比重として間接的に測定される場合もある。必要に応じて、使用者が自ら測定する場合も多い。

まず、再処理プロセスを代表する純物質として、水および硝酸の密度について述べる。温度 0～100 ℃における水の密度の値[1)]を**表1．1－1**に示す。

表1．1－1 0～100 ℃における水の密度の値[1)]

温度 / ℃	密度 / g·cm^{-3}	温度 / ℃	密度 / g·cm^{-3}	温度 / ℃	密度 / g·cm^{-3}
0	0.999 840				
1	0.999 899	11	0.999 606	21	0.997 994
2	0.999 940	12	0.999 498	22	0.997 772
3	0.999 964	13	0.999 378	23	0.997 540
4	0.999 972	14	0.999 245	24	0.997 299
5	0.999 964	15	0.999 101	25	0.997 047
6	0.999 940	16	0.998 944	26	0.996 786
7	0.999 902	17	0.998 776	27	0.996 516
8	0.999 849	18	0.998 597	28	0.996 236
9	0.999 781	19	0.998 407	29	0.995 948
10	0.999 700	20	0.998 206	30	0.995 650
温度 / ℃	密度 / g·cm^{-3}	温度 / ℃	密度 / g·cm^{-3}	温度 / ℃	密度 / g·cm^{-3}
31	0.995 344	41	0.991 83	55	0.985 70
32	0.995 030	42	0.991 44	60	0.983 21
33	0.994 706	43	0.991 04	65	0.980 57
34	0.994 375	44	0.990 63	70	0.977 79
35	0.994 036	45	0.990 22	75	0.974 86
36	0.993 688	46	0.989 80	80	0.971 83
37	0.993 332	47	0.989 37	85	0.968 62
38	0.992 969	48	0.988 94	90	0.965 32
39	0.992 598	49	0.988 49	95	0.961 89
40	0.992 219	50	0.988 05	100	0.958 35

温度による密度の変化は、θ[℃]：セルシウス温度に関する多項式、

$$\rho_\theta = \rho_{\theta_0} + a_1(\theta-\theta_0) + a_2(\theta-\theta_0)^2 + a_3(\theta-\theta_0)^3 + \cdots \qquad \text{（式１．１－１）}$$

ρ_θ：温度θにおける密度の値

ρ_{θ_0}：基準となる温度（例えば0 ℃）θ_0における密度

a_1、a_2、a_3…：定数

で近似することができる。例として、**表１．１－１**に示した水の場合について、4 ℃を基準とした６次の近似式を最小自乗法で求めた。それを、（**式１．１－２**）に示す。

$$\rho_{\theta,\mathrm{w}} = 0.999972 - 7.43748\times10^{-7}(\theta-4) - 7.81849\times10^{-6}(\theta-4)^2 + 6.95872\times10^{-8}(\theta-4)^3$$
$$-6.07271\times10^{-10}(\theta-4)^4 + 3.25149\times10^{-12}(\theta-4)^5 - 7.66251\times10^{-15}(\theta-4)^6$$

（式１．１－２）

図１．１－１には、**表１．１－１**の値（一部）とこの近似式による値を示す。0、1 ℃の場合を除き、この近似式による値と表の値の差は、最小位の数字について±2 以内である。

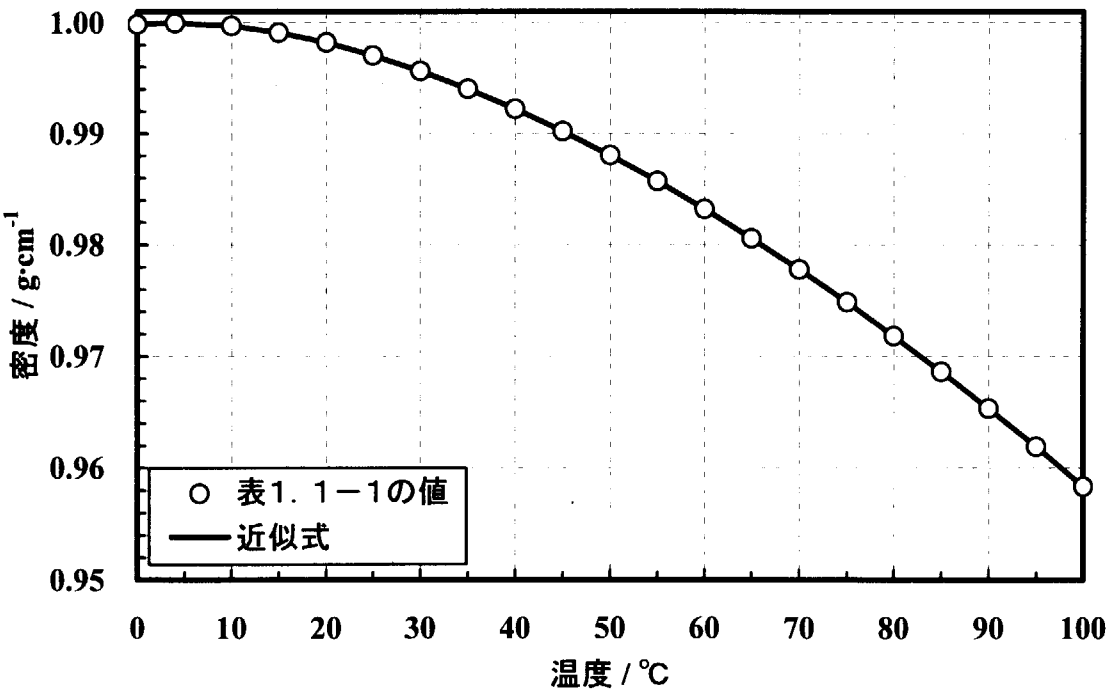


図１．１－１　水の密度[1]。

100％硝酸の密度については、0～30 ℃の温度範囲で下式[1)]が報告されている。

$$\rho_{\theta,\mathrm{HNO_3}} = 1.5300 - 1.4\times10^{-3}\theta \qquad \text{（式１．１－３）}$$

適用できる温度範囲：0～30 ℃

２成分系、たとえば無機化合物の水溶液の密度は、データの近似式化が行われており、濃度 C に関する４次以下の多項式、すなわち、

$$\rho\,[\mathrm{g\cdot cm^{-3}}] = \alpha\cdot C^4 + \beta\cdot C^3 + \gamma\cdot C^2 + \delta\cdot C + \varepsilon \qquad \text{（式１．１－４）}$$

の形でまとめられている[1)]。上式の濃度 C には、通常、温度によって変化しない重量百分率の値が用いられるが、実用上の利便性から、モル濃度 c / mol·l^{-1}、質量濃度γ/ g·l^{-1} が単位として多く用いられる。３成分以上の多成分系での実測結果を近似的に表す式としては、溶質同士の相互作用を無視できると仮定した成分濃度に関して線形の式、相互作用を考慮に入れた非線形の式のいずれもが用いられている。

再処理プロセスでは、有機化合物は、工業用の純度のものが用いられる。比重は、製品スペックとして、ある範囲の値で示されている。場合によっては、ロットの比重データを添付させることもある。通常、TBP と希釈剤（炭化水素）の混合は理想混合と考えられ、混合による体積変化は無視できるものとして取り扱われる。すなわち、それらの混合物の密度は、

$$\rho_{\mathrm{mix}} = \phi_{\mathrm{TBP}}\cdot\rho_{\mathrm{TBP}} + \phi_{\mathrm{dil}}\cdot\rho_{\mathrm{dil}} \qquad \text{（式１．１－５）}$$

ρ_{mix} [g·cm^{-3}]：混合物の密度、ϕ_{TBP} [-]：TBP の体積分率、ρ_{TBP} [g·cm^{-3}]：TBP の密度
ϕ_{dil} [-]：希釈剤の体積分率、ρ_{dil} [g·cm^{-3}]：希釈剤の密度

と表すことができる。

１．１．１　水溶液系の密度

この項では、再処理プロセスにおいて重要な、

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

の４種類の水溶液の密度について述べる。濃度の値としては、実用上便利な、g·l^{-1} または mol·l^{-1}

単位を用いているが、この値は温度によって変化する。引用した各文献で、体積基準の濃度が、何℃の値を用いているかは明示されていないことが多い。しかし、本ハンドブックでは、明示されていない場合も含め、体積基準の濃度は、全て 25 ℃における値を用いているとみなす。

（１）硝酸水溶液・２成分系

硝酸水溶液の密度の、実験的な近似式としては、**（式１．１－６）**および**（式１．１－７）**に示した Spencer の式[2] をあげることができる。**表１．１－２**には、これらの式による密度の値の誤差についてまとめて示す。

Spencer の式は、25 ℃における密度の硝酸濃度に対する依存性を記述する、濃度に関する３次式と、任意濃度の硝酸水溶液の 25 ℃における密度を用いて、任意の温度における密度を記述する、温度に関する２次式とで構成される。いずれの式でも、密度の逆数が、濃度又は温度の多項式で表される。

硝酸水溶液の密度に関する Spencer 式[2]

① 25 ℃における密度の硝酸濃度依存性

$$\frac{1}{\rho_{25}} = 1.0003124 - 3.364529\times10^{-2} c_{\mathrm{H},25} + 1.219254\times10^{-3} c_{\mathrm{H},25}^{2} - 1.681297\times10^{-3} c_{\mathrm{H},25}^{3}$$

（式１．１－６）

② 任意温度θ/ ℃における密度

$$\frac{1}{\rho_{\theta}} = \frac{1}{\rho_{25}}\left\{1 + \left(-1.647365\times10^{-3} + 1.897063\times10^{-3}\rho_{25} + 2.017796\times10^{-6}\theta\right)(\theta - 25)\right\}$$

（式１．１－７）

ρ_{25} または ρ_{θ} [g·cm^{-3}] : 25 ℃、または任意温度θ[℃]における密度

$c_{\mathrm{H},25}$ [mol·l^{-1}] : 25 ℃における硝酸のモル濃度

表１．１－２ Spencer の式による密度の値の誤差[2]

	硝酸濃度の範囲	温度の範囲	誤差
25 ℃における密度	0～21.1 mol·l^{-1}	－	0.05 %以下
任意温度・濃度での密度	0～22 mol·l^{-1}	0～100 ℃	1 %未満

（２）硝酸ウラニル／硝酸水溶液・３成分系

硝酸ウラニル／硝酸水溶液の密度式としては、濃度に関して線形な HW-31000 (1955)の式[3]、臨界安全ハンドブック (1988)の式[4]、Spencer (1991)の式[2]、非線形な RHO-MA-116 (1988)の式[5] が報告されている。これら４つの式についてまとめて、**表１．１－３**に示す。

表１．１－３　硝酸ウラニル／硝酸水溶液の密度

ρ_{25}、ρ_{θ}[g·cm^{-3}、g·ml^{-1}]：25 ℃または任意温度θ[℃]における密度、$c_{U,25}$[mol·l^{-1}]、$\gamma_{U,25}$[g-U·l^{-1}]：25 ℃におけるウランのモル濃度または質量濃度
$c_{H,25}$[mol·l^{-1}]：25 ℃における硝酸のモル濃度

式			範囲			誤差
			温度範囲	硝酸濃度	U 濃度	
Spencer の式[2] (1991)	任意温度 任意濃度	$\rho_{\theta} = 1.022811 + (2.935808\times10^{-2})\cdot c_{H,25} + (1.3128\times10^{-3})\cdot\gamma_{U,25} + \{(-4.680629\times10^{-4}) + (-3.475035\times10^{-5})\cdot c_{H,25}\}\cdot\theta$ （式１．１－８）	17 ℃ ～95 ℃	0 mol·l^{-1} ～6 mol·l^{-1}	0 g-U·l^{-1} ～600 g-U·l^{-1}	0.66 % 以内
HW-31000 の式[3] (1955)	25 ℃ 任意濃度	$\rho_{25} = 1.0012 + 0.3177\cdot c_{U,25} + 0.03096\cdot c_{H,25}$ （式１．１－９A）	－	0 mol·l^{-1} ～5 mol·l^{-1}	－	1 %以内
	任意温度	$\rho_{\theta} = -0.036 + 1.0125\cdot\rho_{25} + (0.000145 - 0.0005\rho_{25})\cdot\theta$ （式１．１－９B）				
臨界安全ハンドブックの式[4] (1988)	25 ℃ 任意濃度	$\rho_{25} = 1.0171 + (1.2944\times10^{-3})\cdot\gamma_{U,25} + 0.0289\cdot c_{H,25}$ （式１．１－１０A）	－	－	－	－
	任意温度	$\rho_{\theta} = -0.036 + 1.025\cdot\rho_{25} + (0.000146 - 0.0005\cdot\rho_{25})\cdot\theta$ （式１．１．１０B）				
RHO-MA-116 の式[5] (1980)	25 ℃ 任意濃度	$\rho_{25} = 0.99704 + 0.3166\cdot c_{U,25} + 0.0327\cdot c_{H,25} - 0.00113\cdot c_{U,25}\cdot c_{H,25}$ （式１．１－１１A）	0 ℃～ 40 ℃	0 mol·l^{-1}～ 2.6 mol·l^{-1}		－
	任意温度	$\rho_{\theta} = -0.036 + 1.0125\cdot\rho_{25} + (0.000145 - 0.00005\cdot\rho_{25})\cdot\theta$ （式１．１－１１B）				

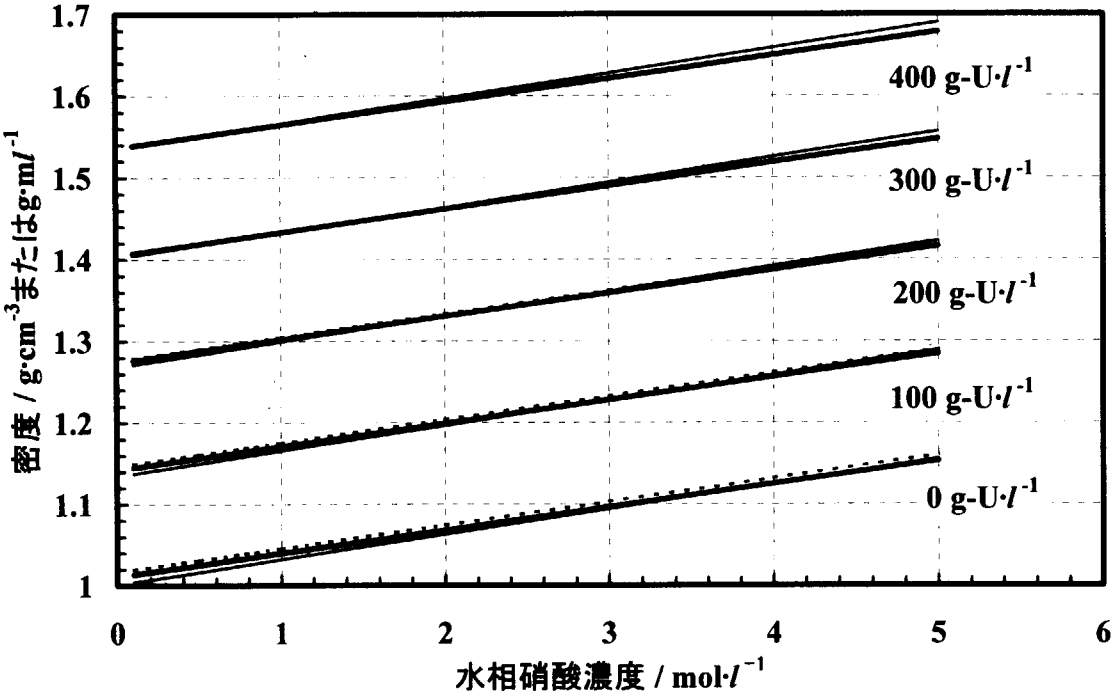


図１．１－２　25 ℃における硝酸ウラニル／硝酸水溶液の密度。濃度に関し線形の式による計算値。━━：Spencer の式[2]。――：HW-31000 の式[3]。・・・・・：臨界ハンドブックの式[4]。

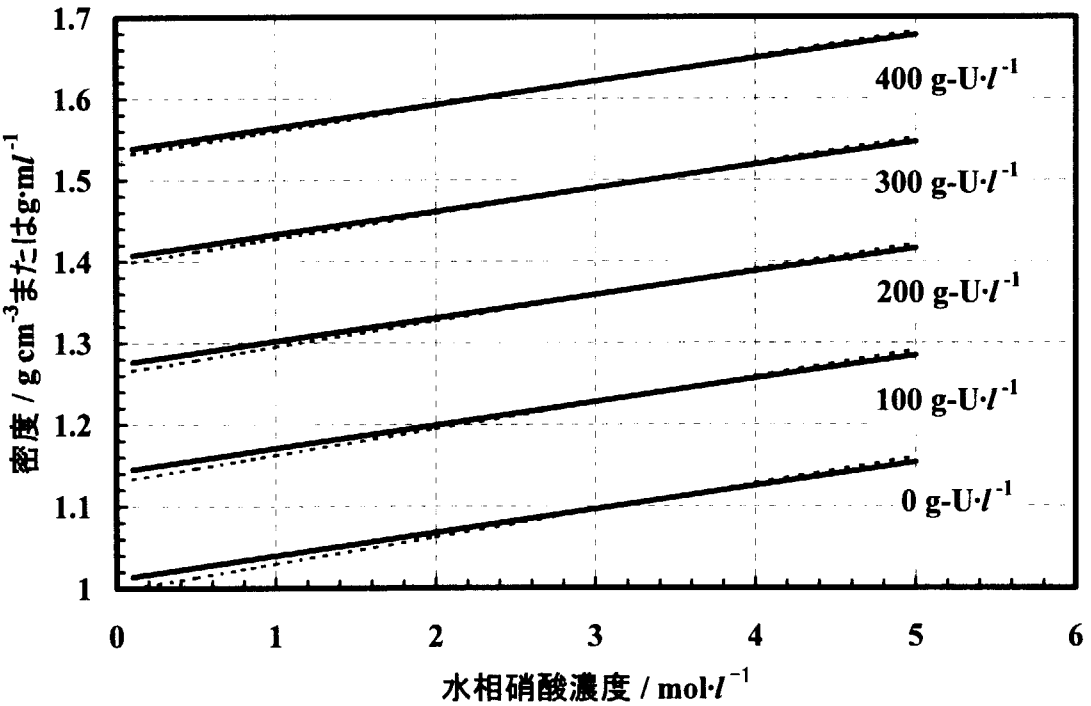


図１．１－３　25 ℃における硝酸ウラニル／硝酸水溶液の密度。━━：Spenser[2] の式（線形）による値。・・・・：RHO-MA-116[5] の式（非線形）による値。

温度25 ℃、ウラン濃度0、100、200、300および400 g-U·l^{-1}の硝酸／硝酸ウラニル水溶液の密度について、**表１．１－３**の式を用いて計算した値を、**図１．１－２**および**図１．１－３**に示す。**図１．１－２**では３つの線形の式を、**図１．１－３**では、線形の式と非線形の式を、それぞれ用いた。これらの図から明らかなように、計算値の間の差は小さい。これらの式の中では、適用範囲が明確でかつ広く、精度の高い（0.66 %以内）Spencerの式を、本ハンドブックでは推奨する。

（３） 硝酸プルトニウム／硝酸水溶液・３成分系

硝酸プルトニウム／硝酸水溶液の密度式としては、濃度に関して線形なHW-31000 (1955)の式[3]、Reactor Handbook, 2nd Ed. (1961)の式[6]、非線形な桜井(1991)の式[7]、臨界安全ハンドブック(1988)の式[4]をあげることができる。これら４つの式についてまとめて、**表１．１－４**に示す。これらの式を用いて計算した、温度25 ℃、プルトニウム濃度0、20または50 g-Pu·l^{-1}の場合の、硝酸／硝酸プルトニウム水溶液の密度を**図１．１－４**に示す。この図から明らかなように、プルトニウム濃度が0 g-Pu·l^{-1}である場合を除き、HW-31000の式で計算した密度の値は、それ以外の３つの式を用いて計算した値より明らかに小さいことがわかる。残りの３つの式による計算値は近く、大小関係は、おおむね、（桜井の式）＞（臨界ハンドブックの式）＞（Reactor Handbookの式）である。**表１．１－４**に示した式の相互比較から、適用範囲が広くかつ明確に定義されている、桜井の式を、本ハンドブックでは推奨する。

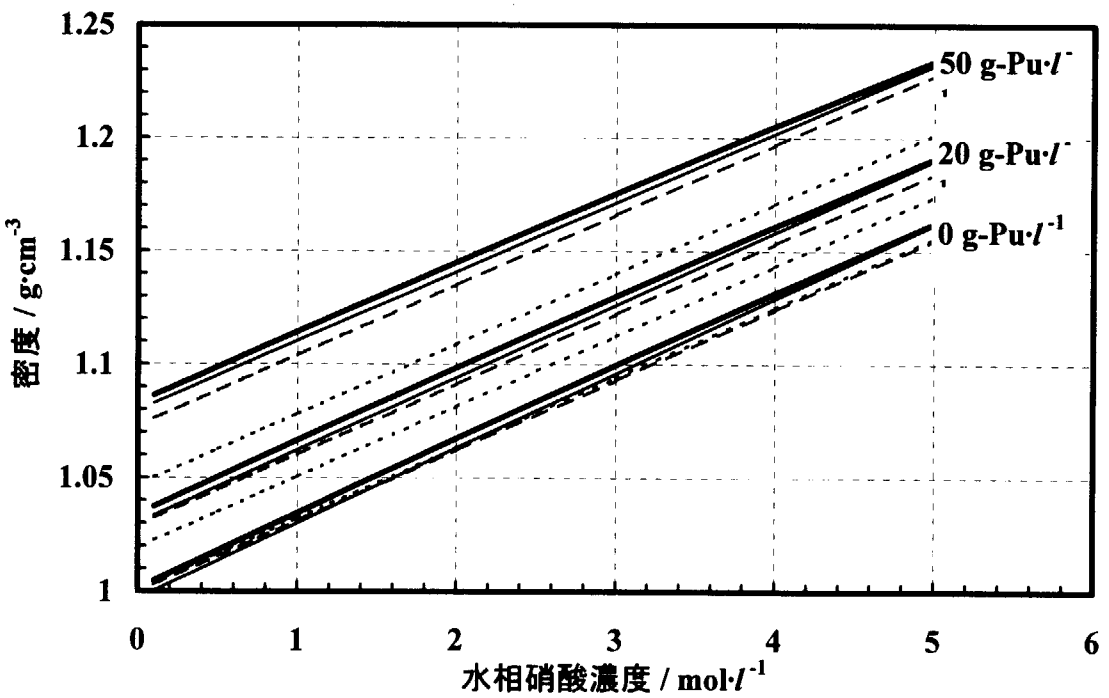


図１．１－４ 硝酸プルトニウム／硝酸水溶液の密度。硝酸濃度依存性。温度：25 ℃。プルトニウム濃度：0、20、50 g-Pu·l^{-1}。——：桜井[7]の式。——：臨界安全ハンドブック[4]の式。……：HW-31000[3]の式。---：Reactor Handbook[6]の式。

表１．１－４　硝酸プルトニウム／硝酸水溶液の密度

ρ_{25}、ρ_{θ} [g·cm^{-3}] : 25 ℃または任意温度θ[℃]における密度、$c_{Pu,25}$ [mol·l^{-1}]、$\gamma_{Pu,25}$ [g-Pu·l^{-1}] : 25 ℃におけるプルトニウムモル濃度または質量濃度

$c_{H,25}$ [mol·l^{-1}] : 25 ℃における硝酸モル濃度

式			範囲			誤差
			温度範囲	硝酸濃度	Pu 濃度	
HW-31000 の式[3] (1955)	25 ℃ 任意濃度	$\rho_{25} = 1.0012 + 0.22 \cdot c_{Pu,25} + 0.03096 \cdot c_{H,25}$ （式１．１－１２）	25 ℃	－	－	－
Reactor Handbook, 2nd Ed.の式[6] (1961)	25 ℃ 任意濃度	$\rho_{25} = 1.0 + 0.00146 \cdot \gamma_{Pu,25} + 0.031 \cdot c_{H,25}$ （式１．１－１３A）	25 ℃	<9 mol·l^{-1}	<2.1 mol·l^{-1}	±5 %
	25 ℃ 任意濃度	$\rho_{25} = 1.0 + 0.00134 \cdot \gamma_{Pu,25} + 0.031 \cdot c_{H,25}$ （式１．１－１３B）	25 ℃	>9 mol·l^{-1}	>2.1 mol·l^{-1}	－
桜井の式[7] (1991)	任意温度 任意濃度	$\rho_{\theta} = 1.0012 + (1.6709 \times 10^{-3}) \cdot \gamma_{Pu,25} + (3.5573 \times 10^{-2}) \cdot c_{H,25} + (-4.394 \times 10^{-8}) \cdot (\gamma_{Pu,25})^2 + (-4.005 \times 10^{-5}) \cdot \gamma_{Pu,25} \cdot c_{H,25} + (-3.5 \times 10^{-5}) \cdot (c_{H,25})^3 + \{(-7.88 \times 10^{-5}) + (-1.38 \times 10^{-6}) \cdot \gamma_{Pu,25} + (-1.104 \times 10^{-4}) \cdot c_{H,25}\} \cdot \theta + \{(-3.62 \times 10^{-6}) + (4.1 \times 10^{-7}) \cdot c_{H,25}\} \cdot \theta^2$ （式１．１－１４）	10℃～ 60 ℃	0 mol·l^{-1}～ 7 mol·l^{-1}	0 g-Pu·l^{-1}～ 480 g-Pu·l^{-1}	－
臨界安全ハンドブックの式[4] (1988)	任意温度 任意濃度	$\rho_{\theta} = 0.99708 + (1.65625 \times 10^{-3}) \cdot \gamma_{Pu,25} + (3.2959 \times 10^{-2}) \cdot c_{H,25} + (-4.8706 \times 10^{-5}) \cdot c_{H,25} \cdot \gamma_{Pu,25} + (-3.418 \times 10^{-8}) \cdot (\gamma_{Pu,25})^2 + \{(-5.9915 \times 10^{-4}) + (-1.4217 \times 10^{-6}) \cdot \gamma_{Pu,25}\} \cdot (\theta - 25)$ （式１．１－１５）	－	－	－	－

図１．１－５には、温度25または70 ℃、プルトニウム濃度0、20または50 g-Pu·l^{-1}の場合について、桜井の式による密度の値の、硝酸濃度への依存性を、図１．１－６には、15、25または70℃、硝酸濃度が3 mol·l^{-1}の場合について、密度の値の、プルトニウム濃度依存性をそれぞれ示す。

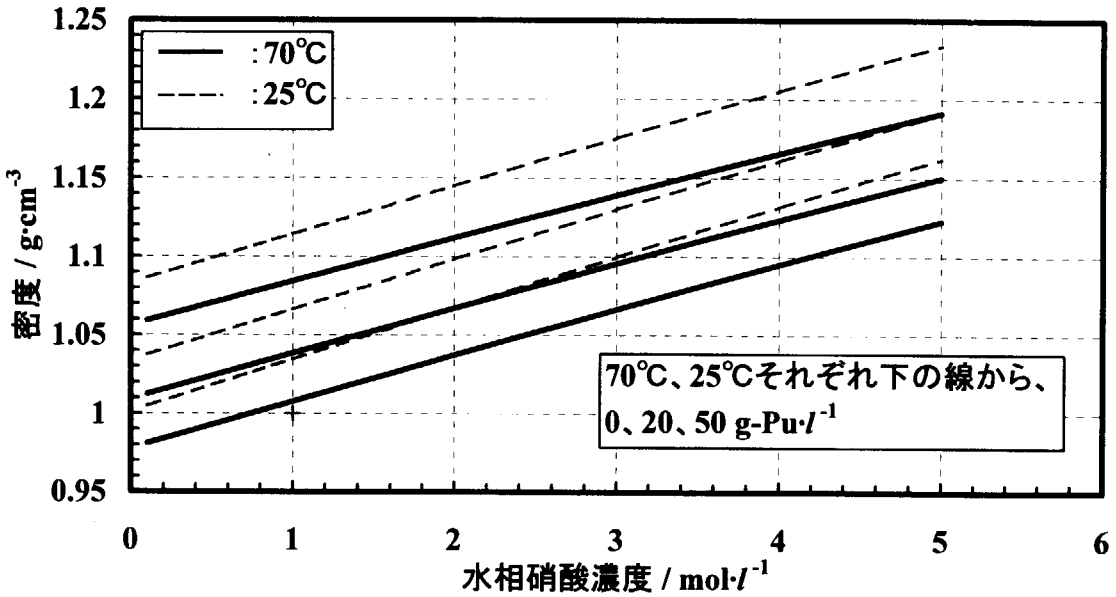


図１．１－５　硝酸プルトニウム／硝酸水溶液の密度。硝酸濃度依存性。桜井の式[7]による計算値。温度：25、70 ℃。プルトニウム濃度：0、20、50 g-Pu·l^{-1}。

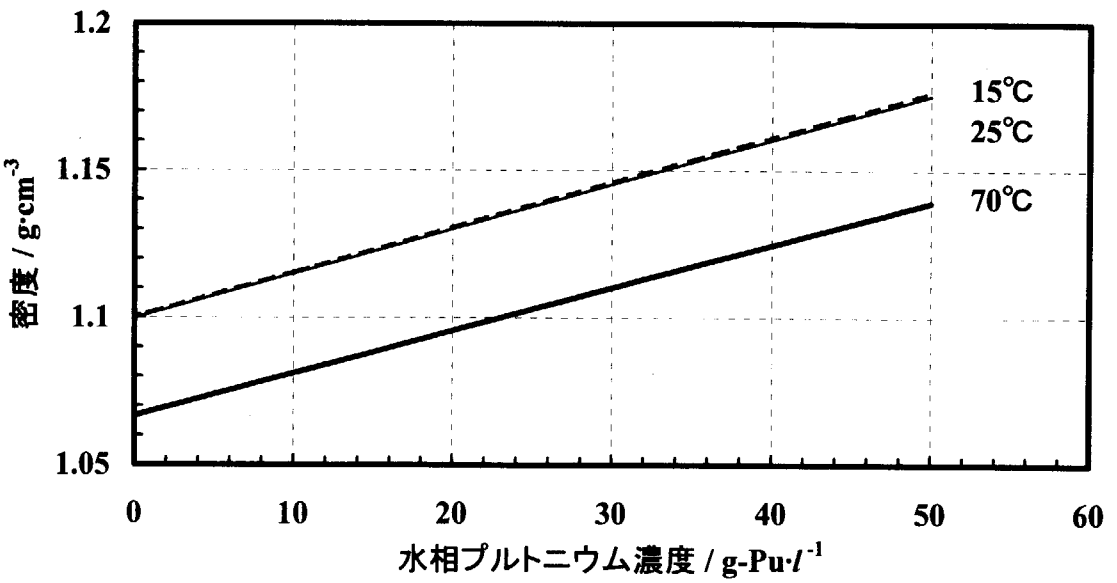


図１．１－６　硝酸プルトニウム／硝酸／水溶液の密度。プルトニウム濃度依存性。桜井の式[7]による計算値。温度：15、25、70 ℃。水相硝酸濃度：3 mol·l^{-1}。

（４） 硝酸ウラニル／硝酸プルトニウム／硝酸水溶液・４成分系

硝酸ウラニル／硝酸プルトニウム／硝酸水溶液系は、非常に複雑な系で、密度を記述する式は温度を含め４つのパラメータがある。これまで、（式１．１－９A、B）および（式１．７－１２）（HW-31000 の式[3]）を組み合わせて、慣用的に推算されて来た。近年では、この多成分系の密度についても検討されるようになった[4、8]。それらをまとめて、表１．１－５に示す。これらの式を用いて計算した、温度 25 ℃における、ウラン濃度、100、150、200、250 または 300 g-U·l^{-1}、プルトニウム濃度 20g-Pu·l^{-1} の硝酸／硝酸ウラニル／硝酸プルトニウム水溶液の密度を、図１．１－７に示す。

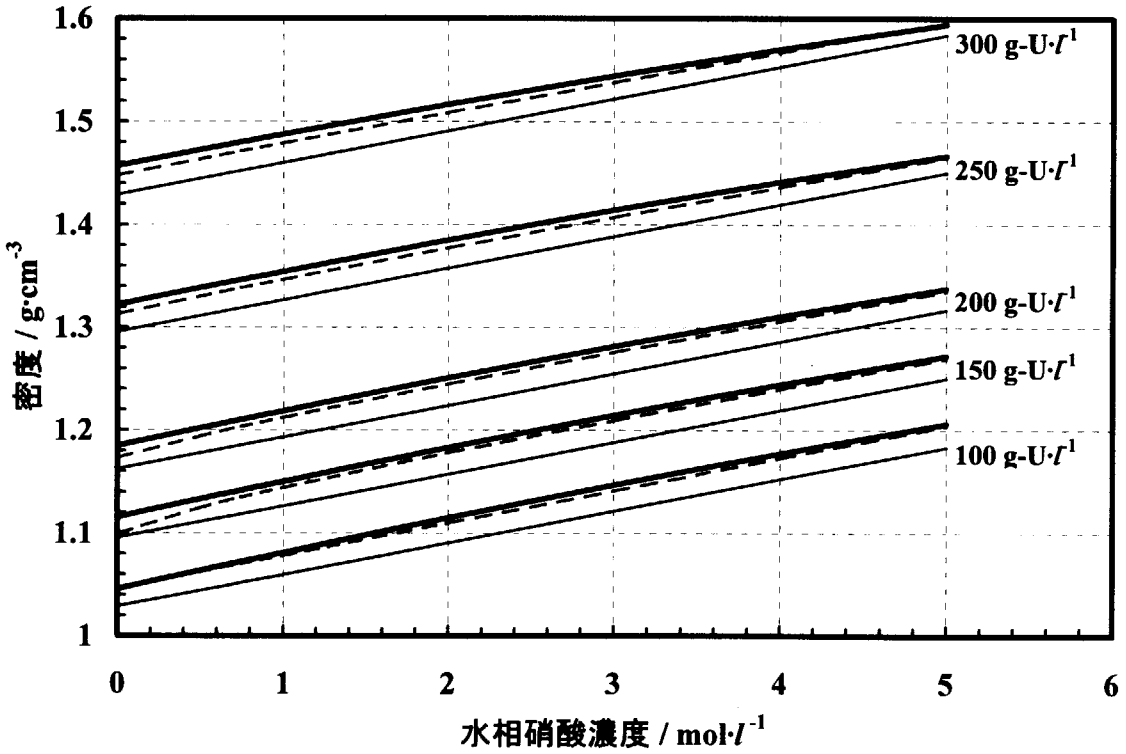


図１．１－７ 硝酸ウラニル／硝酸プルトニウム／硝酸水溶液の密度。硝酸濃度依存性。——：桜井－館盛[8]の式。-----：臨界安全ハンドブック[4]の式。——：慣用式。温度：25 ℃。水相プルトニウム濃度：30 g-Pu·l^{-1}。水相ウラン濃度：100～300 g-U·l^{-1}。

この図から、慣用式を用いた計算値は、残りの２式を用いた計算値よりも小さいことがわかる。また、桜井－館盛の式による計算値と、臨界安全ハンドブックの式による計算値の間の差は小さいことがわかる。臨界安全ハンドブックの式は、温度依存性の式が留保されており[4]、本ハンドブックでは、桜井－館盛の式を推奨する。

表１．１－５　硝酸ウラニル／硝酸プルトニウム／硝酸水溶液の密度

ρ_{25}、ρ_θ[g·cm^{-3}]：25 ℃または任意温度θ[℃]における密度、$c_{U,25}$ [mol·l^{-1}]、$\gamma_{U,25}$ [g-U·l^{-1}]：25 ℃におけるウランのモル濃度または質量濃度
$c_{Pu,25}$ [mol·l^{-1}]、$\gamma_{Pu,25}$ [g-Pu·l^{-1}]：25 ℃におけるプルトニウムのモル濃度または質量濃度、$c_{H,25}$ [mol·l^{-1}]：25 ℃における硝酸のモル濃度

		式	範囲			誤差
			温度範囲	硝酸濃度	U、Pu 濃度	
慣用式（1955）	25 ℃ 任意濃度	$\rho_{25} = 1.0012 + 0.3177c_{U,25} + 0.22\cdot c_{Pu,25} + 0.03096\cdot c_{H,25}$ （式１．１－１６A）	25 ℃			
	任意温度	$\rho_\theta = -0.036 + 1.025\cdot\rho_{25} + (0.000146 - 0.0005\rho_{25})\cdot\theta$ （式１．１－１６B）	－	－	－	－
桜井－館盛[8]の式（1988）	任意温度 任意濃度	$\rho_\theta = 0.99833 + (1.4276\times10^{-3})\cdot\gamma_{U,25} + (1.6903\times10^{-3})\cdot\gamma_{Pu,25} + (3.9956\times10^{-2})\cdot c_{H,25} + (-1.087\times10^{-7})\cdot(\gamma_{U,25})^2 + (-8.696\times10^{-8})\cdot(\gamma_{Pu,25})^2 + (-8.513\times10^{-4})\cdot(c_{H,25})^2 + (-1.564\times10^{-5})\cdot(\gamma_{U,25}\cdot c_{H,25}) + (-4.4889\times10^{-5})\cdot(\gamma_{Pu,25}\cdot c_{H,25}) + \{(-9.487\times10^{-7})\cdot c_{U,25} + (-1.310\times10^{-6})\cdot\gamma_{Pu,25} + (-8.684\times10^{-5})\cdot c_{H,25}\}\cdot\theta + (-5.442\times10^{-6})\cdot\theta^2$ （式１．１－１７）	20 ℃～ 60 ℃	0 mol·l^{-1}～ 5 mol·l^{-1}	U、Pu 濃度の和 0 g·l^{-1}～ 350 g·l^{-1}	－
臨界安全ハンドブック[4]（1988）	25 ℃ 任意濃度	$\rho_{25} = R_U\cdot\rho_{U(U+Pu)} + R_{Pu}\cdot\rho_{Pu(U+Pu)} - R_U\cdot\gamma_{Pu}\cdot\{(1.50\times10^{-3})/c_N - 3.05\times10^{-4}\}$ $R_U = \gamma_{U,25}/(\gamma_{U,25} + \gamma_{Pu,25})$、$R_{Pu} = \gamma_{Pu,25}/(\gamma_{U,25} + \gamma_{Pu,25})$、 $c_N = 4c_{Pu,25} + 2c_{U,25} + c_{H,25}$ （式１．１－１８）	25 ℃	－	－	0.4 %

＊$\rho_{U(U+Pu)}$ / g·cm^{-3}：溶液中 U、Pu を全て U と仮定して（式１．１－１０）を用いて計算した密度、$\rho_{Pu(U+Pu)}$ / g·cm^{-3}：溶液中 U、Pu を全て Pu と仮定して（式１．１－１５）を用いて計算した密度、　c_N / mol·l^{-1}：硝酸イオンのモル濃度

図１．１－８には、温度が 15、25 または 60℃、プルトニウム濃度 30 g·l^{-1}、硝酸濃度 3 mol·l^{-1} の場合について、桜井－館盛の式を用いて計算した密度を、ウラン濃度依存性の形で示す。

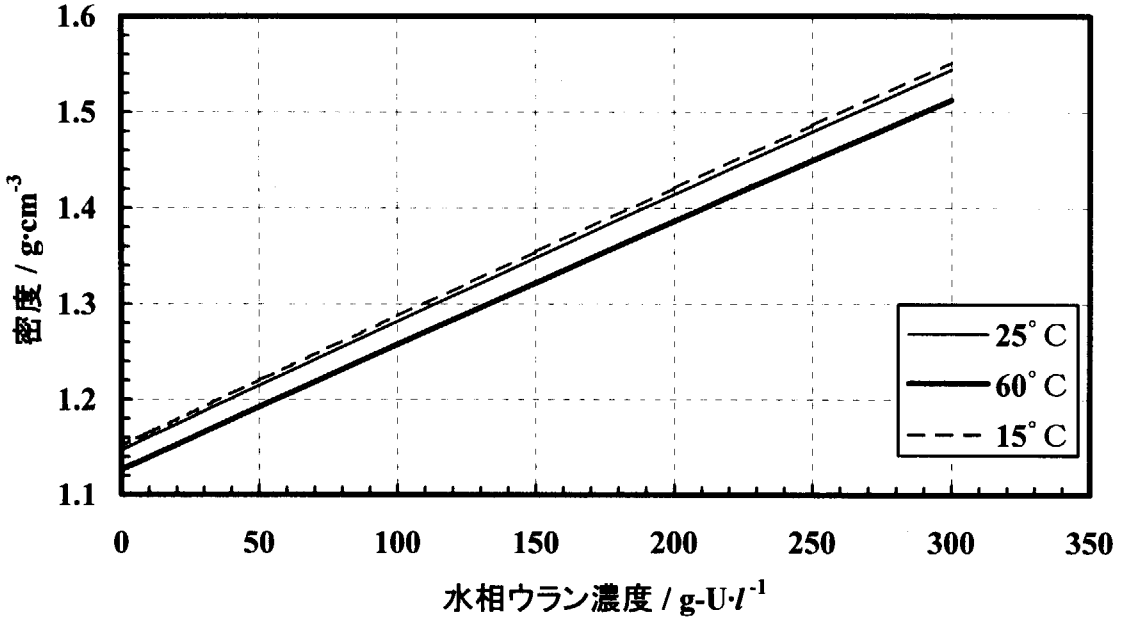


図１．１－８　硝酸ウラニル／硝酸プルトニウム／硝酸水溶液の密度。ウラン濃度依存性。桜井－館盛の式[8]による計算値。温度：15、25、60℃。水相硝酸濃度：3 mol·l^{-1}。水相プルトニウム濃度：30 g-Pu·l^{-1}。

（５）　その他の水溶液の密度

その他の、再処理プロセスに関係する水溶液としては、代表的な硝酸塩である硝酸ナトリウム、溶媒洗浄などに用いられる炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム水溶液、水酸化ナトリウムなどをあげることができる。まず、**表１．１－６**に水酸化ナトリウム水溶液の密度を示す。

表１．１－６　水酸化ナトリウム水溶液の密度[1] / g·cm^{-3}

重量百分率	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
20 ℃	1.0095	1.0207	1.0318	1.0428	1.0538	1.0648	1.0758	1.0869	1.0979	1.1089
30 ℃	1.0069	1.0177	1.0285	1.0393	1.0501	1.0609	1.0717	1.0826	1.0934	1.1043
重量百分率	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
20 ℃	1.1309	1.1530	1.1751	1.1972	1.2191	1.2411	1.2629	1.2848	1.3064	1.3279
30 ℃	1.1261	1.1480	1.1699	1.1918	1.2136	(1.2454)	1.2571	1.2789	1.3002	1.3217
重量百分率	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50
20 ℃	1.3490	1.3696	1.3900	1.4101	1.4300	1.4494	1.4685	1.4873	1.5065	1.5253
30 ℃	1.3427	1.3632	1.3835	1.4035	1.4232	1.4425	1.4615	1.4805	1.4994	1.5181

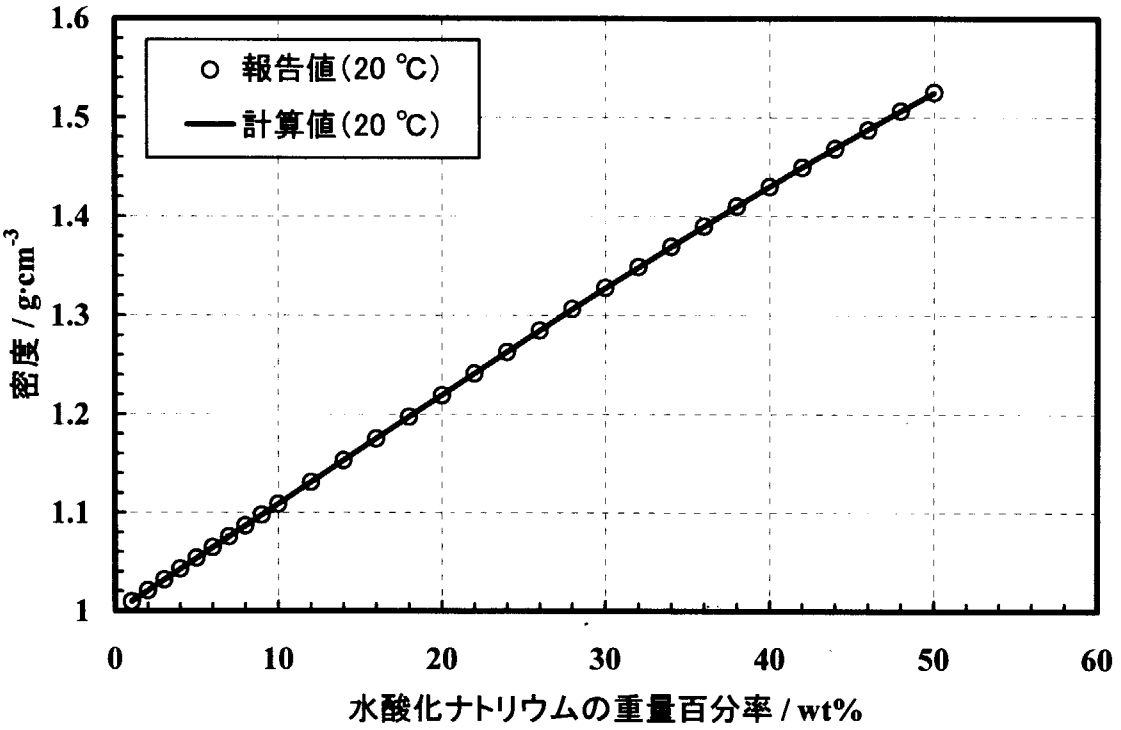


図１．１－９　水酸化ナトリウム水溶液の密度。温度：20 ℃。報告値[1)]と計算値。

表１．１－６に示した、温度 20 ℃における水酸化ナトリウム水溶液の密度を**図１．１－９**に示す。この節の初めで述べたように、密度を表す近似多項式を最小自乗法で求めると（**式１．１－１９**）となる。

$$\rho_{20} = -4.8459\times10^{-7}w^3 + 1.6870\times10^{-5}w^2 + 1.0881\times10^{-2}w + 0.99889$$

（**式１．１－１９**）

ρ_{20} [g·cm^{-3}]：20 ℃における密度、w [wt%]：水酸化ナトリウムの重量百分率

この近似式による計算値の、報告値に対する相対偏差は、30 個の値に対して平均 0.017%である。同様に、30 ℃における密度は、

$$\rho_{30} = -5.3761\times10^{-7}w^3 + 2.2478\times10^{-5}w^2 + 1.0640\times10^{-2}w + 0.99630$$

（**式１．１－２０**）

で表すことができる。ただし、この近似式を求めるに当たって、表中に括弧付きで表した値(22 wt%の場合）は、それ以外の値と比べて大きすぎるため、除外した。この近似式による計算値の、報告値に対する相対偏差は、表中の 29 個の値に対して平均 0.016%である。

表１．１－７には、その他の水溶液の密度について、近似式[1)]をまとめて示す。

表１．１－７　その他の水溶液の密度[1)]

ρ_{25}、ρ_{18} [g·cm^{-3}]：25 ℃または 18 ℃における密度、w [wt%]：溶質の質量百分率

$NaNO_3$	25 ℃における密度を表す式	$\rho_{25} = 0.997304 + (0.649391\times10^{-2})\cdot w + (3.38959\times10^{-5})\cdot w^2 + (-0.157387\times10^{-6})\cdot w^3 + (0.50004515\times10^{-8})\cdot w^4$ **（式１．１－２１）**
	適用範囲	1～45 wt%
Na_2CO_3	25 ℃における密度を表す式	$\rho_{25} = 0.997199 + (1.025460\times10^{-2})\cdot w + (-0.327273\times10^{-5})\cdot w^2 + (1.53588\times10^{-5})\cdot w^3$ **（式１．１－２２）**
	適用範囲	1～14 wt%
$NaHCO_3$	18 ℃における密度を表す式	$\rho_{18} = 0.997061 + (0.727361\times10^{-2})\cdot w + (1.84491\times10^{-5})\cdot w^2$ **（式１．１－２３）**
	適用範囲	1～6 wt%

１．１．２　溶媒系の密度

既に述べたように、TBP と希釈剤との混合は理想混合として扱われており、混合による体積変化は無視できる程度である。混合物の密度を計算する式、**（式１．１－５）**を下に再掲する。

$$\rho_{mix} = \phi_{TBP}\cdot\rho_{TBP} + \phi_{dil}\cdot\rho_{dil}$$

ρ_{mix}：混合物の密度

ρ_{TBP}：TBP の密度　　ϕ_{TBP}：TBP の体積分率

ρ_{dil}：希釈剤の密度　　ϕ_{dil}：希釈剤の体積分率

（１）　TBP の密度

まず、TBP の密度[9)]についてまとめて、**表１．１－８**に示す。

表１．１－８　TBP の密度[9)]

乾燥状態	25 ℃における密度	$0.9727 \pm 0.0004\ g \cdot cm^{-3}$
	10～50 ℃の範囲での温度係数	$-0.00085 \pm 0.00004\ g \cdot cm^{-3} \cdot ℃^{-1}$
	16.6～121.6 ℃の範囲での体膨張係数	$9.33 \times 10^{-4}\ ℃^{-1}$
水飽和状態	0～60 ℃の任意温度θ [℃]における密度ρ_θ[$g \cdot cm^{-3}$]	$\rho_\theta = 0.9982 \cdot \{1 + (-9.6 \times 10^{-4}) \cdot \theta + (2.8 \times 10^{-6}) \cdot \theta^2\}$ （式１．１－２４）

表１．１－８に示した、25 ℃における密度と体膨張係数を用いて、16.6～121.6 ℃の範囲の任意温度における、乾燥状態の TBP 密度は、下式のように表すことができる。

$$\rho_\theta = (0.9727 \pm 0.0004) \cdot \{1 + (9.33 \times 10^{-4}) \cdot (\theta - 25)\}^{-1} \qquad \text{（式１．１－２５）}$$

（２）　希釈剤および TBP/希釈剤系の密度

希釈剤のうち、ドデカンの 25 ℃における密度を**表１．１－９**に、希釈剤の工業製品としてのスペック値を**表１．１－１０**に示す。

表１．１－９　ドデカンの密度（25 ℃）

0.7511[10)]	$g \cdot cm^{-3}$
0.748[9)]	$g \cdot ml^{-1}$

表１．１－１０　工業製品としてのスペック値[9)]

製品名	密度 / $g \cdot ml^{-1}$
ドデカン：1-ドデカノールから合成されたもの	0.75
「ドデカン-Lavers」：尿素付加生成物プロセスによって分離されたもの（仏）	0.75
TPH*：プロピレン四量体の水素化物（仏）	0.762
無臭ケロシン**（英）	0.784

*主にフランスの再処理工場で用いられる希釈剤。TPH は仏語名の略称。英語では、HTP。
**主に英国の再処理工場で用いられる希釈剤。

表１．１－１０の中のTPHを希釈剤として用いた30 vol%TBP／ドデカン系の密度について、20 ℃における密度の値と、20～60 ℃の範囲での温度変化[9]を**表１．１－１１**に示す。

表１．１－１１　30 vol%TBP / TPH の密度の温度変化[9]

温度 20 ℃における密度	0.8265	$g \cdot ml^{-1}$
膨張係数	0.0009315	$℃^{-1}$
温度係数	-0.00077	$g \cdot ml^{-1} \cdot ℃^{-1}$
適用範囲	20～60 ℃	

表１．１－１１に示した20℃における密度及び温度係数を用いると、30 vol%TBP／TPH の任意温度での密度は、

$$\rho_\theta = 0.8265 - 0.00077 \cdot (\theta - 20) \qquad \text{（式１．１－２６）}$$

と表せる。

（３）　装荷溶媒の密度

ウラン装荷溶媒の密度については、HW-31000[3]及び RHO-MA-116[5]に、温度 25 ℃での密度を表す式、10～70 ℃の間の任意温度での密度を表す式およびその簡易式が報告されている。但し、希釈剤は特定されていない。それらをまとめて、**表１．１－１２**に示す。

表１．１－１２　硝酸ウラニル／硝酸／TBP／希釈剤系の密度の式[3、5)]

ρ_{25}、ρ_{θ}[g·cm^{-3}]：25 ℃、または任意温度θ[℃]における密度、
$\rho_{mix,25}$ [g·cm^{-3}]：25 ℃における TBP／希釈剤混合物の密度、$\rho_{dil,\theta}$[g·cm^{-3}]：任意温度での希釈剤の密度
$\phi_{TBP,25}$ [vol%]：25 ℃での TBP 体積分率、$c_{U,25}$ [mol·l^{-1}]：25 ℃におけるウランのモル濃度、
$c_{H,25}$ [mol·l^{-1}]：25 ℃における硝酸のモル濃度、θ[℃]：セルシウス温度

25 ℃における密度を表す式	$\rho_{25}=\rho_{mix,25}+(0.394-0.086\cdot\rho_{mix,25})\cdot c_{U,25}+(0.063-0.046\cdot\rho_{mix,25})\cdot c_{H,25}$ （式１．１－２７）		
任意温度での密度を表す式	$\rho_{\theta}=\rho_{dil,\theta}+(3.20-0.005\cdot\theta-0.008\cdot\phi_{TBP,25})\times10^{-2}\cdot c_{H,25}$ $+(3.16-0.005\cdot\theta+0.0045\cdot\phi_{TBP,25})\times10^{-1}\cdot c_{U,25}$ $+2.1\times10^{-3}\cdot c_{TBP,25}-7.4\times10^{-4}\cdot\theta$ （式１．１－２８）		
簡易式	$\rho_{\theta}=\rho_{mix,25}+0.318\cdot c_{U,25}+0.028\cdot c_{H,25}+(-8\times10^{-4})\cdot(\theta-25)$ （式１．１－２９）		
範囲	温度	硝酸濃度	ウラン濃度
	10℃～70 ℃	－	－
誤差		－	

図１．１－１０に、**表１．１－１２**に示した３つの式から計算される、25 ℃におけるウラン装荷溶媒の密度を、硝酸濃度依存性の形で示す。ウラン濃度は、0.1、0.2、0.3 および 0.4 mol·l^{-1} とし、溶媒密度の値としては、30 vol%TBP／TPH について（**式１．１－２６**）を用いて計算した 25 ℃における値を、希釈剤密度は、**表１．１－１０**に示した TPH の値を用いている。この図が示すように、**表１．１－１２**に示した式の中で、25 ℃における密度を表す式と、簡易式において温度を 25 ℃とした場合には、ほぼ同じ値を与えるが、任意温度での密度を表す式において温度を 25 ℃とした場合は、これらよりも少ない値を与える。

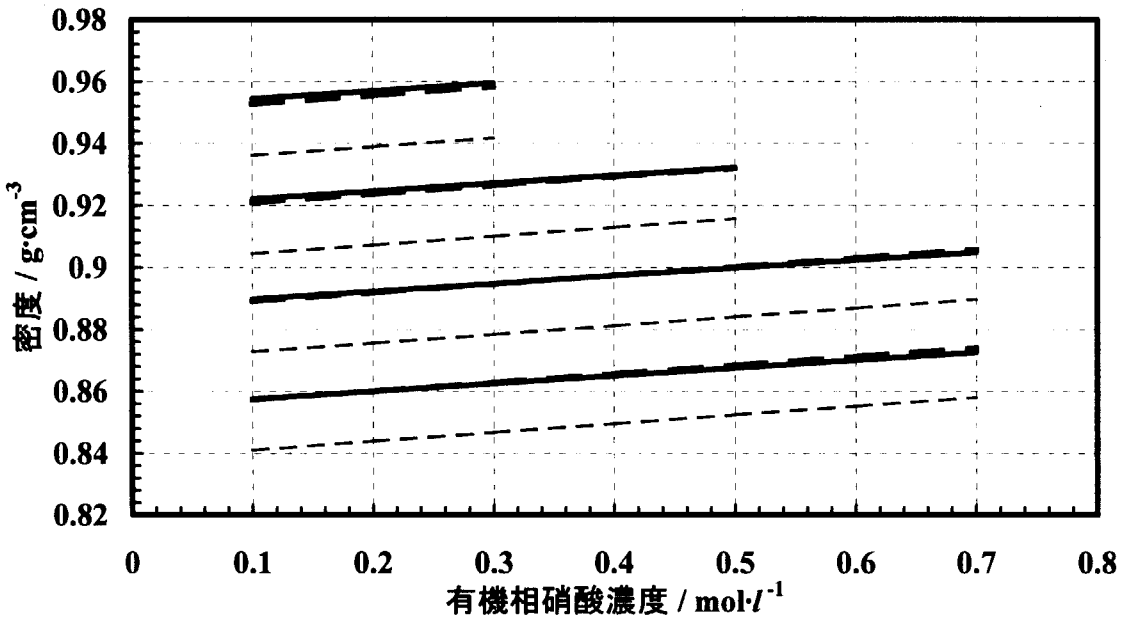


図１．１－１０　HW-31000[3]／RHO-MA-116[5]の式を用いて計算した 25 ℃におけるウラン装荷溶媒密度の硝酸のモル濃度に対する依存性。有機相ウラン濃度：0.1、0.2、0.3、0.4 mol·l^{-1}。――：25℃における密度を表す式、－－－：任意温度での密度を表す式、--------：簡易式。

次に、ウラン及びプルトニウム装荷溶媒の密度については、30 vol%TBP／ドデカン、25 ℃の場合について、館盛の計算式[11]が報告されている。この式について、原著にある２つの式、

$$\rho_{25℃} = 0.835 + 0.318 \cdot c_{U,25} + 0.340 \cdot c_{Pu,25} + 0.028 \cdot c_{H,25} + 0.0037 \cdot c_{w,25}$$

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

のうち、上式に、下式を代入、整理して下に示す。適用範囲については、特に記述はない。

硝酸ウラニル／硝酸プルトニウム／硝酸／TBP／ドデカン系の密度

館盛の式[11]

$$\rho_{25℃} = 0.837 + 0.315 \cdot c_{U,25℃} + 0.336 \cdot c_{Pu,25℃} + 0.027 \cdot c_{H,25℃} \qquad \text{（式１．１－３０）}$$

$\rho_{25℃}$：25 ℃における密度 / g·cm^{-3}

$c_{U,25}$、$c_{Pu,25}$、$c_{H,25}$、$c_{w,25}$ [mol·l^{-1}]：おのおの、25 ℃における、有機相中のウラン、プルトニウム、硝酸、または水のモル濃度

図１．１－１１に、**（式１．１－３０）**から計算される、25 ℃におけるウラン／プルトニウム装荷溶媒の密度を、硝酸濃度依存性の形で示す。ウラン濃度は、0.1 mol·l^{-1} とし、プルトニウム濃度は、0、0.1、0.2 mol·l^{-1} としてある。さらに、この図には、HW-31000／RHO-MA-116 の簡易式を用いた場合の値も同時に示す。この図から、プルトニウム濃度 0 mol·l^{-1} の場合でも、館盛の式から計算した場合の方が、簡易式から計算した場合よりも高い値を与えることが分かる。

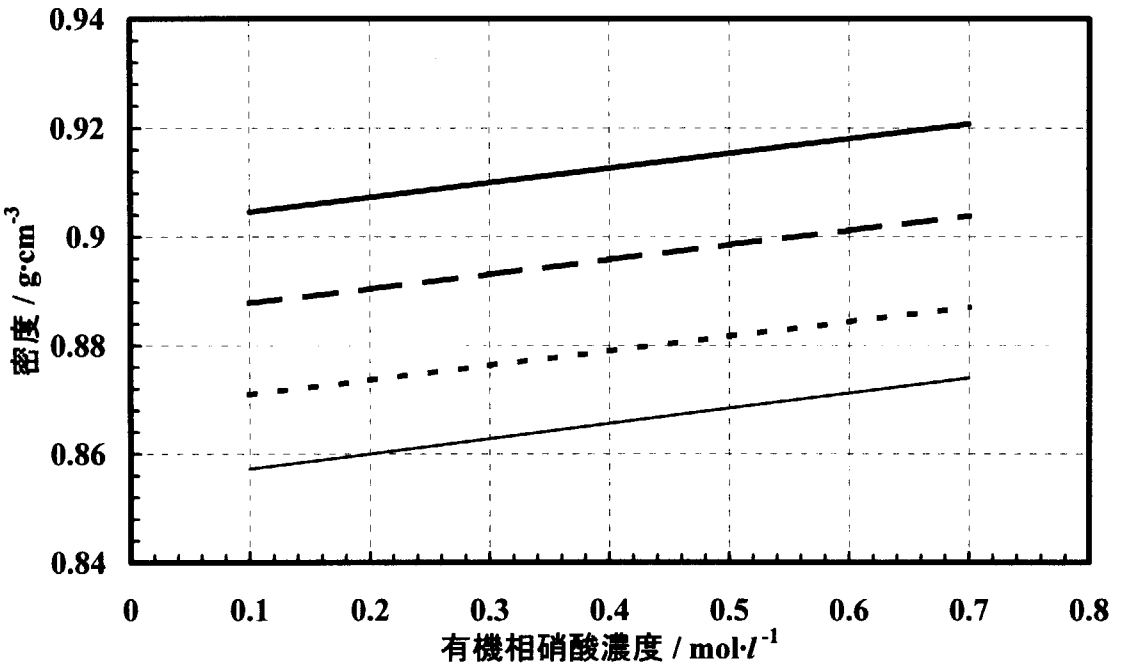


図１．１－１１　25 ℃におけるウラン／プルトニウム装荷溶媒系の密度の硝酸モル濃度に対する依存性。ウラン濃度：0.1 mol·l^{-1}。
館盛ら[11]の式、有機相プルトニウム濃度 0 mol·l^{-1} :‥‥、0.05 mol·l^{-1} :－ ‐、0.1 mol·l^{-1} :──。
HW-31000[3]／RHO-MA-116[5]の式、プルトニウム濃度 0 mol·l^{-1} :──。

１．１．３　その他の物質の密度

その他の物質の密度として、下にヨウ素（液体）の密度の推算式[12]を示す。

$$\rho_\theta = 3.97946 + 0.003267 \cdot (120 - \theta) \qquad \text{（式１．１－３１）}$$

ρ_θ [g·cm^{-3}]：任意温度 θ [℃]における密度、θ [℃]：セルシウス温度

（引用文献）

1） 日本化学会 編：「改訂４版 化学便覧 基礎編Ⅱ」、丸善、東京、2, 6, 8-9(1994)。

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

3） HW-31000, "Purex Technical Manual", 440-441, 445, 448(1955).

4） 科学技術庁原子力安全局核燃料規制課 編：「臨界安全ハンドブック」、 にっかん書房、東京、54(1988)。

5） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 43-44, 47-51(1980).

6） Stoller, S. M., Richard, R. B., Ed.: "Reactor Handbook 2nd Ed. Volume II Fuel Reprocessing", Interscience Publishers, Inc., New York, 445(1961).

7） 桜井聡：JAERI-M 91-117、「プルトニウム(Ⅳ)－硝酸水溶液系の密度式の改良」、(1991)。

8） 桜井聡、館盛勝一：JAERI-M 88-127、「プルトニウム(Ⅳ)－ウラン(Ⅵ)－硝酸水溶液系の密度式の改良」、(1988)。

9） Schultz, W. W., Navratil, J. D., Ed.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis", CRC press, Boca Raton (Florida), 28, 59, 72, 76 (1984).

１０） 日本化学会 編：「化学便覧 基礎編Ⅱ」、丸善、東京、(1966)。

１１） 館盛勝一、阿見則男、三好慶典：JAERI-M 83-047、「ウラン、プルトニウム溶液系の臨界計算・Ⅰ(溶液密度と原子個数密度の考察)」、(1983)。

１２） 柴田雄次：「無機化学全書 Ⅲ．ハロゲン 新版」、丸善、東京、272(1958)。

１．２ 粘度

流体の一部が、他の部分に対して相対運動をすると、その境界面には、相対速度と逆方向の摩擦力 f を生じる。単位境界面積当たりの摩擦力を f/A、両部分の間で速度が異なる割合、速度勾配を du/dy とすると、

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

となる。この定数 η が粘性係数、粘性率あるいは単に粘度である[1)]。気体物質、気体物質の混合物、および多くの低分子物質の液体では、粘度は流体の運動に無関係の定数で、ニュートン流体と呼ばれる。これに対し、分散系および高分子流体では、粘度は運動の関数となり、非ニュートン流体と呼ばれる[2)]。η の単位は、SI 単位系で Pa·s、CGS 単位系では $g \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1}$ ＝ P (poise)、単位間の換算は、1 Pa·s = 10 P、10^{-3} Pa·s = 1 cP である。

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

（毛細管法）ポアズイユの式を用いる。代表的な測定装置はオストワルト粘度計である。

単位時間内に円管内を流れる流体の量：$V = \pi a^4 P / (8\eta L)$

P：管の入り口－出口間の差圧、a：管の半径、L：管の長さ

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

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{\rho t}{\rho_{H_2O} t_{H_2O}} \qquad \text{（式１．２－２）}$$

η：測定対象液の粘度、η_{H2O}：水の粘度、ρ：測定対象液の密度、ρ：水の密度

t：測定対象液の場合に計測された時間、t_{H2O}：水の場合に計測された時間

（落球法）　ストークスの式を用いる。

$$\eta = \frac{2ga^2(d-\rho)t}{9L} \qquad \text{（式１．２－３）}$$

η：測定対象液の粘度、g：重力の加速度、a：落下球の半径、d：落下球の密度

t：距離 L を落下するのに要する時間、L：落下距離、ρ：液体の密度

この場合も、水との比較により粘度を決定することが推奨される。同一の落下球を用いて、同じ距離を落下するのに要する時間を、水と対象液について測定し、下式を用いて粘度を算出する。

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = \frac{(d-\rho)t}{(d-\rho_{H_2O})t_{H_2O}} \qquad \text{（式１．２－４）}$$

１．２．１　気体の粘度

（１）　気体純物質

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

$$\eta^{\circ}\xi = 0.4610 \cdot T_r^{0.618} - 0.204\exp(-0.449 \cdot T_r) + 0.194\exp(-4.058 \cdot T_r) + 0.01$$

（式１．２－５）

非会合性・極性気体の場合（$T_r < 2.5$）は、

$$\eta^{\circ}\xi = 0.1(1.90 \cdot T_r - 0.29)^{\frac{5}{4}} Z_c^{-\frac{2}{3}} \qquad \text{（式１．２－６）}$$

会合性・極性気体の場合は、

$$\eta^{\circ}\xi = (0.0755 \cdot T_r - 0.0055)Z_c^{-\frac{5}{4}} \qquad \text{（式１．２－７）}$$

の式を用いる。ただし、これらの式において、

η° [μPa·s]：温度 T [K]における純気体の粘度

$\xi = T_c^{1/6} \cdot M_r^{-1/2} \cdot P_c^{-2/3}$：粘度パラメータ　　T_c [K]：臨界温度

$T_r = T / T_c$：対臨界温度　　M_r：分子量

P_c [atm]：臨界圧力（1 atm= 1.01325×10^5 Pa）　　$Z_c = P_c V_c / (RT_c)$：臨界圧縮因子

V_c [$cm^3 \cdot mol^{-1}$]：臨界モル体積　　R：気体定数

である。

気体の粘度は、常温常圧で5～30 μPa·sの値をとる。圧力による変化は、1×10^4～3×10^5 Pa（1 atm = 1.01325×10^5 Pa）の範囲では無視できる程度に小さい。これを越えると、圧力により粘度は増加する。また、温度が低い場合の方が、圧力による変化は大きい。**表１．２－１**に、空気及び飽和水蒸気の粘度の値を示す。

表１．２－１　気体の粘度[2)]

空気					
温度／℃	0	25	50	75	100
粘度／μPa·s	17.10	18.20	19.25	20.50	23.60
飽和水蒸気					
温度／℃	0.01	20	30	50	100
粘度／μPa·s	9.22	9.73	10.11	10.62	12.28

気体の粘度の温度依存性を表す、より簡便な実験式[1)]を、**（式１．２－８）**に示す。

$$\eta^* / \eta_0^* = (T / 273)^n \qquad \text{（式１．２－８）}$$

ここで、η^* [μPa·s]は温度 T [K]、常圧における粘度、η_0^*は温度0 ℃、常圧における粘度、n は定数である。**表１．２－２**には、この式で用いる定数を示す。

表１．２－２　（式１．２－８）の定数[1)]

気体	η_0^*	n	温度範囲	気体	η_0^*	n	温度範囲
空気	17.09	0.768	0～100 ℃	窒素	16.6	0.756	15～100 ℃
酸素	18.7	0.814	17～100 ℃	メタン	12.0	0.873	17～100 ℃
水素	8.4	0.695	-18～321 ℃	亜酸化窒素	13.5	0.89	28～278 ℃
炭酸ガス	13.7	0.935	-20～140 ℃	アルゴン	21.0	0.816	15～100 ℃
アンモニア	9.6	0.981	15～100 ℃	一酸化炭素	16.6	0.758	15～100 ℃
塩化水素	13.7	1.03	20～96 ℃	塩素	12.3	1.0	20～100 ℃

（2） 気体混合物

一定温度、常圧における混合気体の、組成による粘度の変化は、成分気体の性質と温度に依存し単純ではない。気体の種類、組み合わせによって下のように分類できる。

モル分率と直線関係がある場合

Ne +Kr、Kr +Xe、N_2 +O_2、N_2 +CO、CO_2 +N_2O、NH_3 +Ar、C_2H_6 +C_3H_8、C_3H_6 +C_3H_8

極大値がある場合

He +(Ar、Kr、Xe)、H_2 +(NH_3、SO_2、CH_4、C_2H_6、C_3H_8)、HCl +CO_2、CH_4 +(NH_3、SO_2)

粘度推算式としては、以下の Sutherland の式をあげることができる。

$$\eta_{mix}^{0} = \sum_{i=1}^{n}\left[y_i \eta_i^0 / \left(\sum_{j=1}^{n} y_j \Phi_{ij} \right) \right] \qquad \text{（式１．２－９）}$$

結合係数 $\Phi_{ij} = \dfrac{\left[1 + \left(\eta_i^0 / \eta_j^0\right)^{1/2} \left(M_j / M_i\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8\left(1 + M_i M_j\right)\right]^{1/2}}$ （Wilke の近似式） （式１．２－１０）

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

１．２．２ 液体の粘度

液体純物質 液体の粘度は分子構造に敏感であり、一般性のある理論式、経験的推算法は知られていない。温度による粘度の変化を表す式としては、

$$\eta = \mathrm{A} \cdot \exp(\mathrm{B} / T) \qquad \text{（式１．２－１１）}$$

$$\eta = \mathrm{A} \cdot \exp\{\mathrm{B} / (T - \mathrm{C})\} \qquad \text{（式１．２－１２）}$$

$$\eta = \mathrm{C} / (1 + \mathrm{A} \cdot \theta + \mathrm{B} \cdot \theta^2)\} \qquad \text{（式１．２－１３）}$$

など[2)]をあげることができる。ここで、A、B または C は物質による定数、T[K] または θ[℃] は、おのおの、絶対温度またはセルシウス温度である。

混合液体 電解質水溶液の粘度 η_{sol} は、水の粘度 η_{H2O} とモル濃度 c を用いて次式で表現される。A、B は定数である。

$$\eta_{sol} / \eta_{H2O} = 1 + \mathrm{A} \cdot c^{0.5} + \mathrm{B} \cdot c$$

（１）純水の粘度[2)]

（式１．２－１４）に、任意温度における水の粘度の計算式を示す。

$$\eta = 0.1257187 \times 10^{-1} \cdot \exp\{(1 - 0.5806436 \times 10^{-2} \cdot T) / (0.1130911 \times 10^{-2} \cdot T - 0.5723952 \times 10\text{-}5 \cdot T^2)\}$$

（式１．２－１４）

この式で、η [10^{-3} Pa·s]：粘度 、T [K]：絶対温度である。この式を用いて計算した粘度の温度変化を**図１．２－１**に示す。

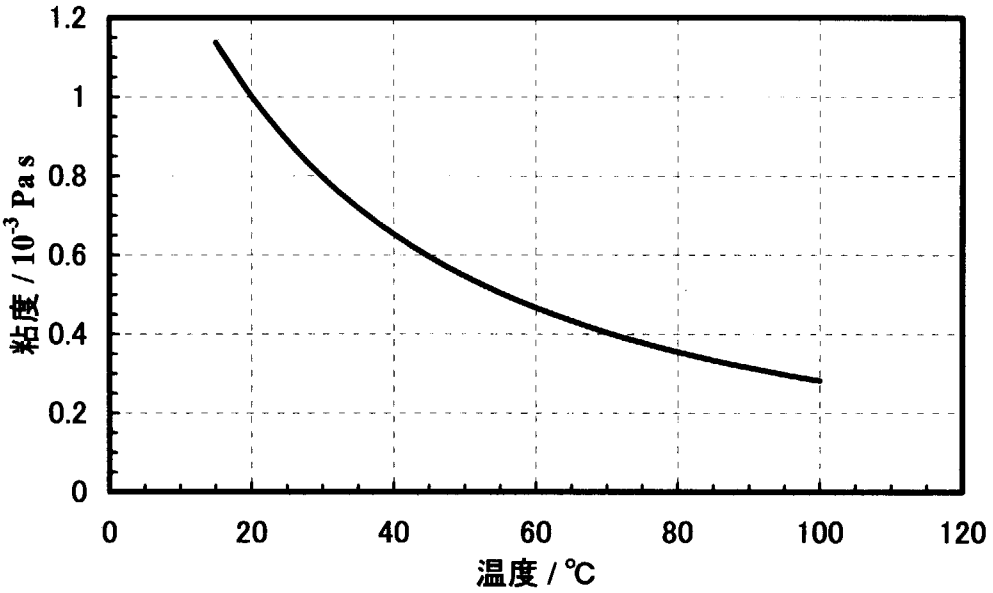


図１．２－１　（式１．２－１４）[2)] を用いて計算した純水の粘度の温度変化。

（２）　硝酸水溶液の粘度[2、4)]

0～100 wt%の硝酸水溶液について、その粘度を温度依存性の形で、**図１．２－２**に示す。また、粘度の値を**表１．２－３**に示す。

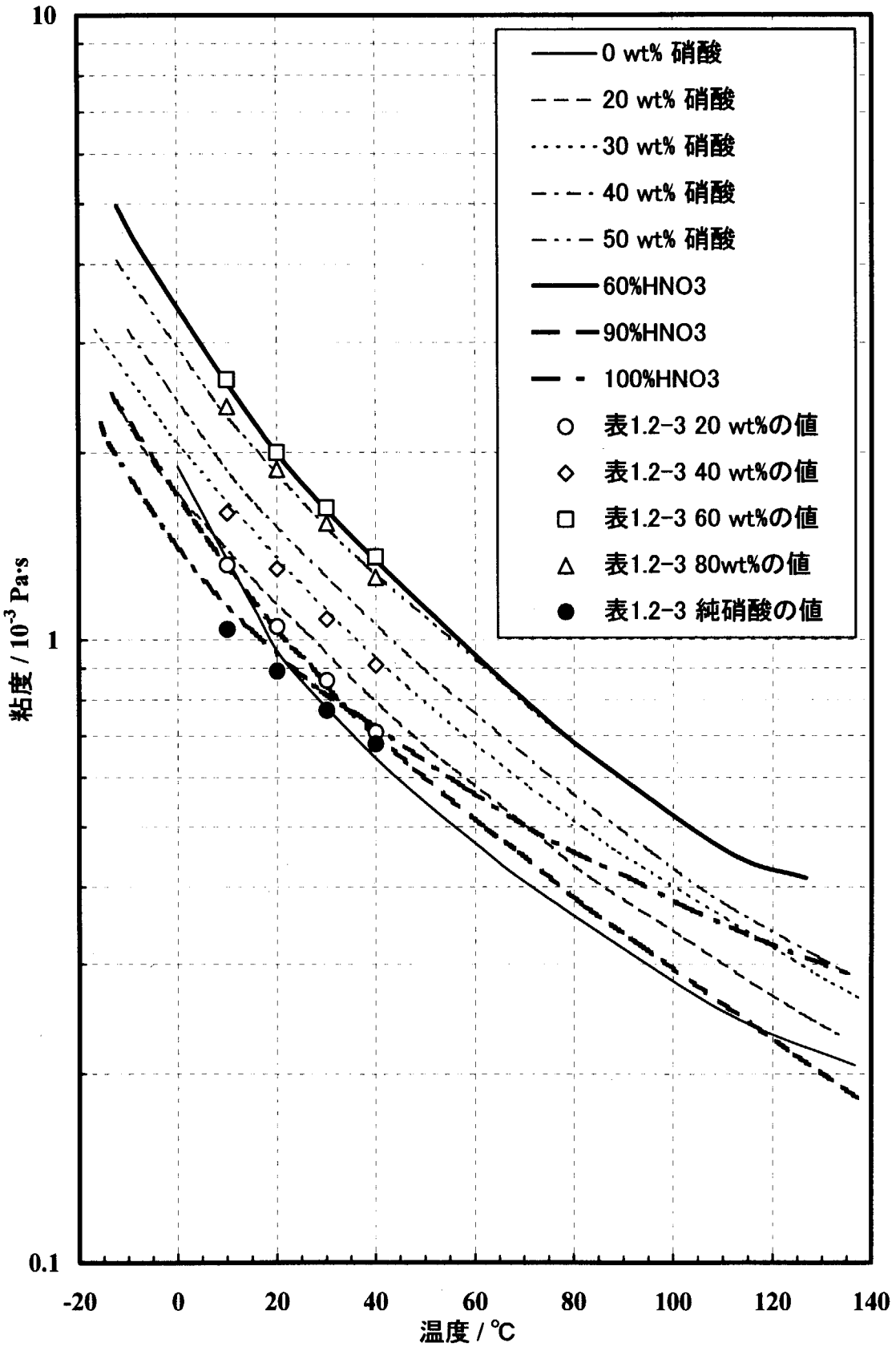


図１．２－２　硝酸水溶液の粘度の温度依存性[2、4]。

表１．２－３　硝酸水溶液[2]の粘度 / 10^{-3} Pa·s

重量%	温度／℃			
	10	20	30	40
20	1.32	1.05	0.86	0.71
40	1.60	1.30	1.08	0.91
60	2.62	2.00	1.63	1.36
80	2.37	1.88	1.54	1.26
100	1.04	0.89	0.77	0.68

（３）　硝酸ウラニル－硝酸水溶液の粘度[5]

（式１．２－１５）は、温度 25 ℃の硝酸ウラニル－硝酸水溶液に用いることのできる実験式である。適用範囲は記述されていないが、硝酸ウラニルのモル濃度が 1.65 mol·l^{-1}（質量濃度に換算すれば 393 g-U·l^{-1}）、硝酸のモル濃度 0.39 mol·l^{-1} の水溶液の場合について計算されており、少なくとも、濃度がこれらの値以下の場合には適用できると考えられる。

$$\log_{10}\eta = -0.0473 + 0.2426c_{UO_2(NO_3)_2} + 0.01c^2_{UO_2(NO_3)_2} + (0.0089 - 0.023c_{UO_2(NO_3)_2})c_{HNO_3}$$

η [10^{-3} Pa·s]：粘度、$c_{UO_2(NO_3)_2}$ [mol·l^{-1}]：硝酸ウラニルのモル濃度　　（式１．２－１５）

c_{HNO_3} [mol·l^{-1}]：硝酸ウラニルモル濃度

この式を用いて計算した値を、図１．２－３および－４に示す。

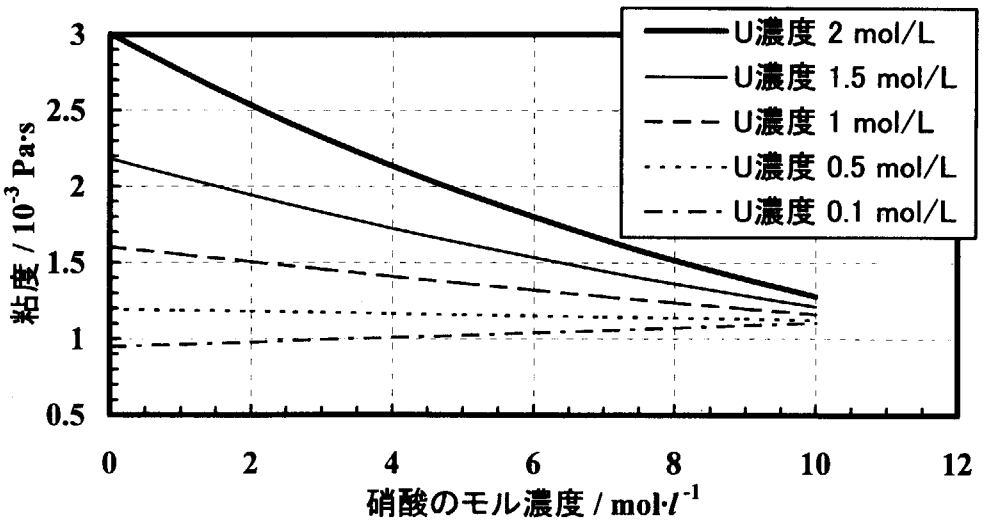


図１．２－３　硝酸ウラニル－硝酸水溶液系粘度の硝酸のモル濃度に対する依存性。（式１．２－１５）[5]を用いた計算値。

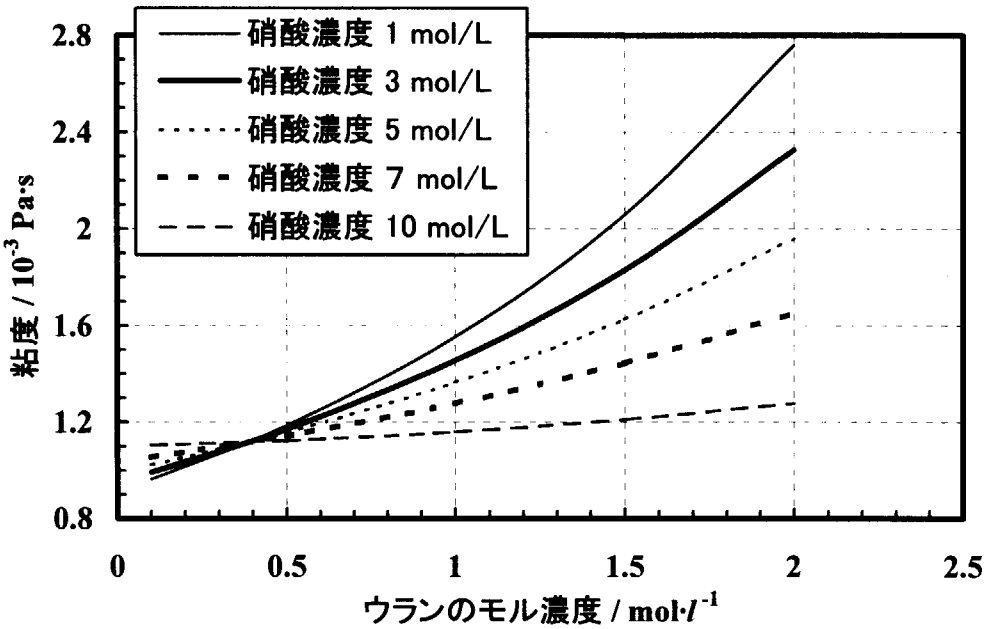


図１．２－４　硝酸ウラニル－硝酸水溶液系粘度のウランのモル濃度に対する依存性。（式１．２－１５）[5] を用いた計算値。

（４）　TBP の粘度

（式１．２－１６）は、任意温度における TBP の粘度を表す実験式[6] である。

$$\log_{10}\eta = (1000 / T) - 1.829 \qquad \text{（式１．２－１６）}$$

η [10^{-3} Pa·s]：粘度、T [K]：絶対温度

表１．２－４には、報告されている粘度の実測値を示す。

表１．２－４　25 ℃における TBP の粘度[6]

	粘度 / 10^{-3} Pa·s
乾燥 TBP	3.32、3.29、3.35、3.32
水飽和 TBP	3.99、3.83、3.53

（式１．２－１６）を用いて計算した値と、表１．２－４に示した実測値を合わせて、図１．２－５に示す。この図から、乾燥 TBP の場合の実測値と、計算値とはよく一致することがわかる。

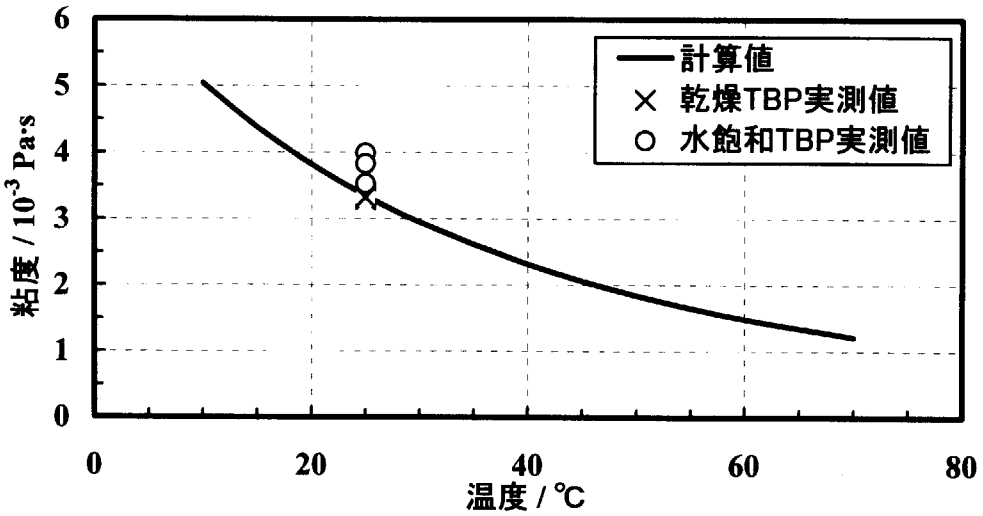


図１．２－５　TBP の粘度の温度依存性[6]。実測値と（式１．２－１６）による計算値。

（５）　希釈剤の粘度

希釈剤については、ドデカンの粘度の実測値[2]を表１．２－５に示す。

表１．２－５　ドデカンの粘度[2]

温度 / ℃	0	15	20	30	50	60	80	100
粘度 / 10^{-3} Pa·s	2.239	1.614	1.466	1.228	0.902	0.786	0.618	0.501

（６）　TBP／希釈剤混合物の粘度

（式１．２－１７）に、任意組成の水飽和 TBP／希釈剤混合物粘度の実験式[6]を示す。

$$\log_{10}(\eta_{mix} / 10^{-3}\ \mathrm{Pa{\cdot}s}) = \phi_{TBP}\cdot(0.345 + 0.36\cdot\phi_{TBP}) + \phi_{Dil}\{\log_{10}(\eta_{Dil} / 10^{-3}\ \mathrm{Pa{\cdot}s}) - 1\}$$

（式１．２－１７）

η_{mix} [10^{-3} Pa·s]：水飽和 TBP－希釈剤混合物の粘度、η_{Dil} [10^{-3} Pa·s]：希釈剤の粘度

ϕ_{TBP}、ϕ_{Dil} / -：各々TBP または希釈剤の体積分率

この式に基づく計算値を**図１．２－６**に示す。

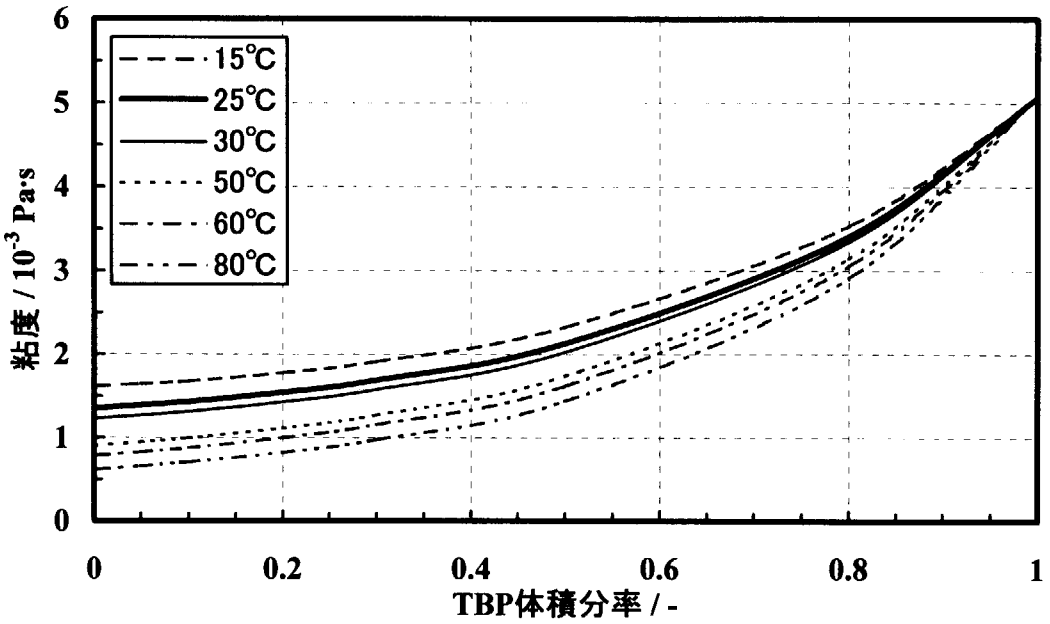


図１．２－６　（式１．２－１７）[6] を用いて計算したTBP希釈剤混合物の粘度。

（７）　その他の水溶液の粘度[4、7]

再処理プロセスに関係するその他の水溶液の中で、まず、代表的なアルカリである水酸化ナトリウム水溶液を取り上げる。**表１．２－６**に、温度20、30、40℃における、5～25 wt%の水酸化ナトリウム水溶液の粘度を示す。また、これらの値を含めて、温度10～100℃、0～50 wt%の水酸化ナトリウム水溶液の粘度を**図１．２－７**に示す。

表１．２－６　水酸化ナトリウム水溶液の粘度[7] / 10^{-3} Pa·s

NaOHの重量%	温度 / ℃		
	20	30	40
5	1.30	1.05	0.85
10	1.86	1.45	1.16
15	2.78	2.10	1.65
20	4.48	3.30	2.48
25	7.42	5.25	3.86

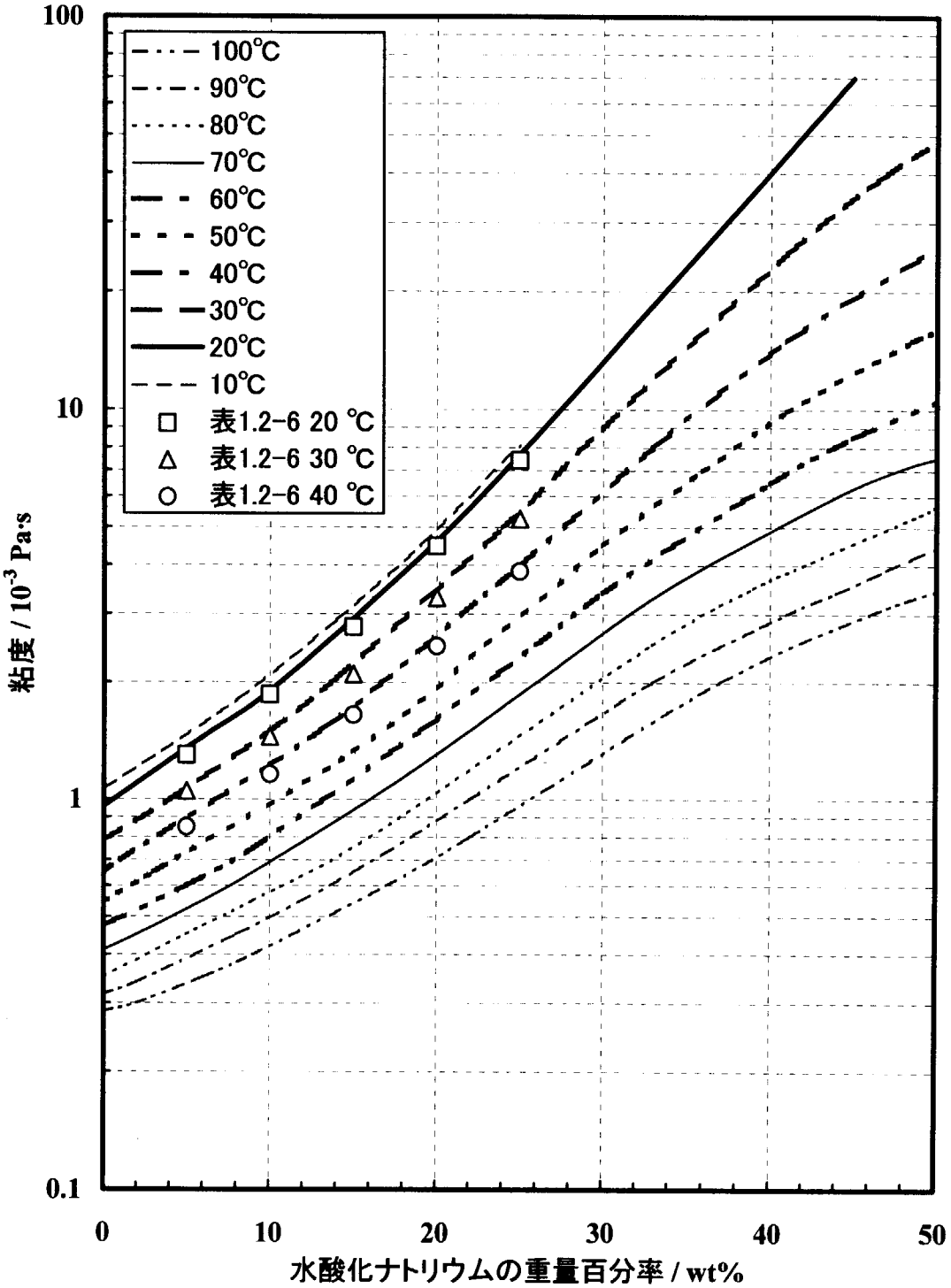


図１．２－７　水酸化ナトリウム水溶液の粘度[4、7)]。

次に、溶媒洗浄剤として用いられる炭酸ナトリウム水溶液について、温度 20～98.8℃、0～30 wt%の無水炭酸ナトリウム水溶液の粘度を、**図１．２－８**、**表１．２－７**に示す。

表１．２－７　無水炭酸ナトリウム水溶液の粘度[4、7] / 10^{-3} Pa·s

Na_2CO_3 の重量%	温度 / ℃							
	20	21.1 (70 ° F)	30	37.7 (100 ° F)	40	60 (140 ° F)	82.8 (180 ° F)	98.8 (210 ° F)
0	—	0.992	—	0.785	—	—	—	—
3	—	1.19	—	0.909	—	0.620	—	—
5	1.29	—	1.03	—	0.82	—	—	—
8	—	1.49	—	1.20	—	0.744	—	—
10	1.74	1.69	1.38	1.36	1.10	0.868	0.496	—
15	2.55	—	1.97	—	1.54	—	—	—
16	—	2.60	—	1.98	—	1.24	0.744	0.579
20	4.02	3.39	2.91	2.60	2.25	1.61	0.951	0.703
25	—	5.99	4.77	4.30	3.45	2.36	1.28	0.909
30	—	—	8.35	—	5.60	—	—	

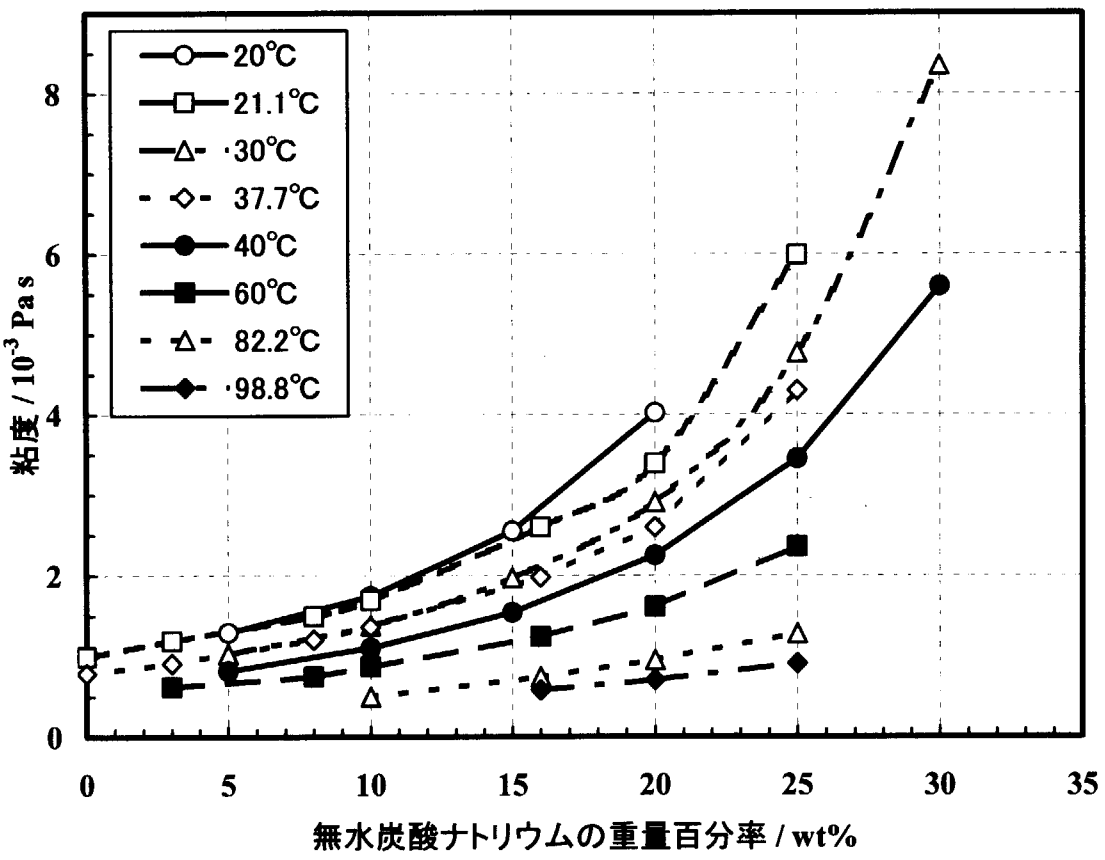


図１．２－８　無水炭酸ナトリウム水溶液の粘度[4、7]。

最後に、硝酸ナトリウム水溶液の粘度[4、7]を、**表１．２－８、図１．２－９**に示す。

表１．２－８　硝酸ナトリウム水溶液の粘度[4、7] / 10^{-3} Pa·s

$NaNO_3$の	温度 / ℃							
重量%	10	17.8	20	25	30	40	50	60
0.843	—	1.046	—	0.8971	—	—	—	—
2.08	—	1.050	—	0.9053	—	—	—	—
4.077	—	1.067	—	0.9177	—	—	—	—
7.835	1.368	1.095	—	0.9508	—	0.7110	—	—
10	1.38	—	1.07	—	0.88	0.72	0.63	0.54
14.53	1.476	1.199	—	—	—	0.7730	—	—
15	1.46	—	1.12	—	0.94	0.78	0.67	0.58
20	1.59	—	1.18	—	1.03	0.86	0.72	0.62
20.32	1.620	1.323	—	—	—	0.8516	—	—
25	1.78	—	1.25	—	1.14	0.95	0.80	0.69
29.83	2.063	1.666	—	—	—	1.058	—	—
30	2.05	—	1.33	—	1.30	1.07	0.91	0.71

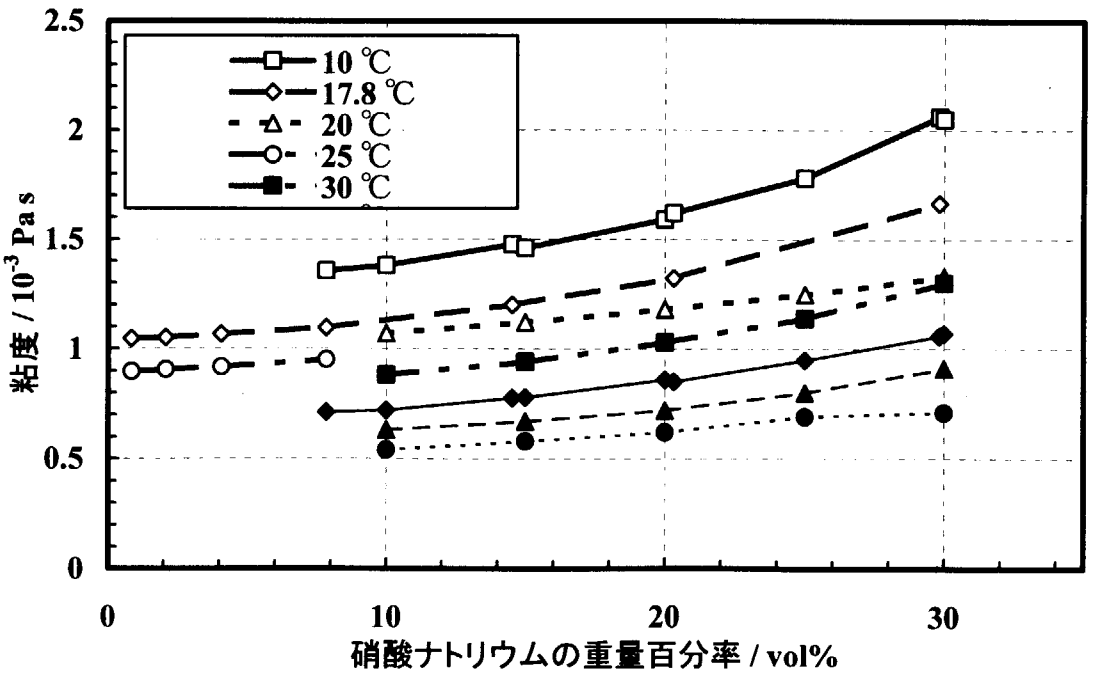


図１．２－９　硝酸ナトリウム水溶液の粘度[4、7]。

（引用文献）

1） 佐藤一雄：「物性定数推算法」、第６版、丸善、東京、77, 83(1972)。

2） 日本化学会 編：「改訂４版 化学便覧 基礎編Ⅱ」、丸善、東京、31, 33, 35-37, 42, 91-92, 131(1994)。

3） 化学工学協会 編：「改訂５版 化学工学便覧」、丸善、東京、85-88(1988)。

4） Fleming, R. F.: HW-57386, "A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department," (1958).

5） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual," Chapter 6, 51(1980).

6） Schultz, W. W., Navratil, J. D., Ed.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis", CRC press, Boca Raton (Florida), 31, 87(1984).

7） 日本化学会 編：「化学便覧 基礎編Ⅱ」、丸善、東京、(1966)。

１．３　表面張力／界面張力

液体の表面、正確には液－気界面では、その接線方向に、分子間の引力に基づく応力（単位長さの線に直角方向に働く力、単位：$N \cdot m^{-1} = 10^3\ dyn \cdot cm^{-1}$）が働く。これが表面張力（surface tension）で、通常、気相は、液体の蒸気（飽和または不飽和）を含む空気である。但し、空気で酸化されやすい物質の場合には、窒素、水素、ヘリウム、アルゴンなどに対する表面張力が用いられる。一般に、液－液、固－気、固－液、固－固など２相の境界面でも同様の応力が働き、これを界面張力（interfacial tension）という。実測されるのは、液－気界面または液－液界面における液体の界面張力の場合が多い。

一般に、純液体の表面張力は、温度上昇とともにほぼ直線的に低下し、臨界温度ではゼロとなる。Van der Waals は、実測データを、

$$\sigma = A \cdot (1 - T/T_c)^B \qquad \text{（式１．３－１）}$$

σ [10^{-3} $N \cdot m^{-1}$]：表面張力、A、B：定数、T [K]：絶対温度、T_c [K]：臨界温度

の形でまとめている。定数 A は物質に依存するが、定数 B は、非会合性液体の場合には、物質に依らずほぼ 1.25 である。会合性液体の場合には、標準沸点付近で 0.85 であるが、温度によって変化する[1)]。また、アルコール類では 1.00、炭化水素類とエーテル類では 1.16、その他の有機化合物では 1.24 である[2)]。

純物質のうち、有機化合物の場合には、**表１．３－１**に示した因数を合計して分子パラコール*：P、分子屈折（Na-D 線に対するもの）R_D を算出し、その温度での屈折率 n_D が知られていれば、表面張力σを下式により推算できる。平均誤差は３％である[2)]。

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

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

$$P_{mix} = x_1 \cdot P_1 + x_2 \cdot P_2 + \cdots \qquad \text{（式１．３－３）}$$

$$R_{D,\,mix} = x_1 \cdot R_{D,\,1} + x_2 \cdot R_{D,\,2} + \cdots \qquad \text{（式１．３－４）}$$

$$n_{D,\,mix} = x_1 \cdot n_{D,\,1} + x_2 \cdot n_{D,\,2} + \cdots \qquad \text{（式１．３－５）}$$

＊ パラコール：表面張力及び屈折率を表現するために考えられたパラメータ。

例として、ドデカンについて（**式１．３－２**）を用いると、**表１．３－２**に示すように、ドデカンの分子パラコールは 510.8、分子屈折は 57.616 と計算される。ドデカンの 20 ℃における屈折率を 1.4216 [3] とすると、ドデカンの 20 ℃における表面張力は、

$$\sigma = (510.8 / 57.616)^4 \{(1.4216^2 - 1)/(1.4216^2 + 2)\}^4 = 25.68 / 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}$$

と推算される。

表１．３－１　原子または構造因子ごとの分子パラコール及び分子屈折の因数[2]

原子または構造因子	P	R_D	原子、構造因子	P	R_D
C 原子	9.2	2.418	N 原子・ニトリル三重結合の分を含む	55.5	5.516
H 原子	15.4[*1]	1.100			
O 原子・水酸基	20	1.525	S 原子	50	—[*2]
O 原子・エーテル型	20	1.643	P 原子	40.5	—[*2]
O 原子・カルボニル型二重結合の分を含む	39	2.211	三員環	12.5	0
			四員環	6	0
F 原子	25.5	1.25	五員環	3	0
Cl 原子	55	5.967	六員環	0	0
Br 原子	69	8.865	七員環	-4.0	0
I 原子	90	13.90	二重結合	19.0	1.733
N 原子・一級アミン	17.5	2.322	配位結合	0	1.733
N 原子・二級アミン	17.5	2.502	三重結合	38	2.398
N 原子・三級アミン	17.5	2.840			

P 補正値	化合物または原子団
+3	環中のカルボニル
0	RCH_2X、RCHO、RCOR、RCH_2R、RNH_2、NOR、NOOR、R_2SeO
-3	$RCHX_2$、RCOOH、RCOOOR、RCOCl、R_2CHX、R_2CHR、$RCONH_2$、ROCOOR、ROCOCl、RSOOR、ROSOOR、R_2NH、NOCl、NO_2R、NO_2OR、N_2O、アジド、RSeOOH
-6	RCX_3、R_3CX、ClCOCl、ClSOCl、RSO_2Cl、R_3CR、RSO_2R、$ROSO_2R$、$ROSO_2OR$、R_2N、NCl_3、NO_2Cl、PX_3、R_3P、$PO(OR)_3$、BX_3、AsX_3、SbX_3
-9	CX_4、R_4C、SCl_4、SO_2Cl_2、$NOCl_3$、$POCl_3$、SiX_4、SnX_4
-12	$SOCl_4$、NCl_5、PCl_5、$SbCl_5$
-15	SCl_6

＊１　H-Cl 12.8、H-Br 16.4、H-O 10、H-N 12.5

＊２　化合物により異なる

表１．３－２　ドデカンについての分子パラコール、分子屈折の計算

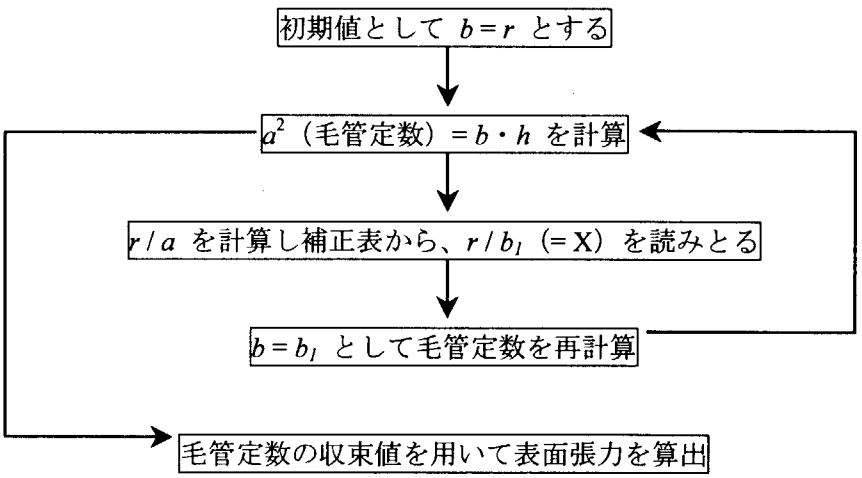
ドデカン	P	R_D
C_{12}	19.2×12＝110.4	2.418×12＝29.016
H_{26}	15.4×26＝400.4	1.100×26＝28.600
補正値	0	－
計	510.8	57.616

表面張力／界面張力の値は、液体に溶解あるいは界面に吸着した微量の物質により大きく変化する場合がある。従って、表面張力／界面張力の値は、実測することが推奨される。表面張力の測定法としては、ｉ）毛管上昇法、ii）最大泡圧法、iii）懸濁法、iv）滴重法または滴容法、ｖ）輪環法、vi）Wilhelmy 法、vii）静滴法をあげることができる[4]。ここでは、毛管上昇法について簡単に述べておく。

実測データと、計算式、補正表[4]を用いて表面張力を算出する。

r：毛管半径、h：液柱高さ、b：メニスカスの主曲率半径

毛管定数の決定



表面張力の計算

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

g_n：自由落下の標準加速度　$=9.80665\ m\cdot s^{-2}$

$\Delta\rho$：液体と気体間の密度の差

（１）　水の表面張力

表１．３－３に、報告されている温度 0～100 ℃における水の表面張力の測定値[2]を示す。

表１．３－３　水の表面張力[2)]

温度 / ℃	0	10	20	30	40	50
表面張力 / 10^{-3} N·m^{-1}	75.62	74.20	72.75	71.15	69.55	67.90
温度 / ℃	60	70	80	90	100	
表面張力 / 10^{-3} N·m^{-1}	66.17	64.41	62.60	60.74	58.84	

また、水の表面張力の測定値は、（式１．３－６）[4)]の形にまとめられている。この式で σ[10^{-3} N·m^{-1}]：表面張力、θ[℃]：セルシウス温度である。この式の定数[4)]を、測定方法ごとに表１．３－４に示す。

$$\sigma = a - b\cdot\theta - c\cdot 10^{-4}\cdot\theta^2 \qquad \text{（式１．３－６）}$$

表１．３－４　（式１．３－６）の定数[4)]

測定方法	接触気相	定数 a	定数 b	定数 c	温度範囲
Wilhelmy 法	自己蒸気	76.24	0.1379	3.124	20～100 ℃
Wilhelmy 法	空気	75.668	0.1396	2.885	10～47 ℃
毛管上昇法	窒素	76.05	0.1480	1.619	5～45 ℃
滴容法	窒素	75.94	0.1365	3.827	5～45 ℃
輪環法	空気	75.716	0.1416	2.5054	3～50 ℃

（式１．３－２）を用いて計算した値、および表１．３－３の値をまとめて図１．３－１に示す。

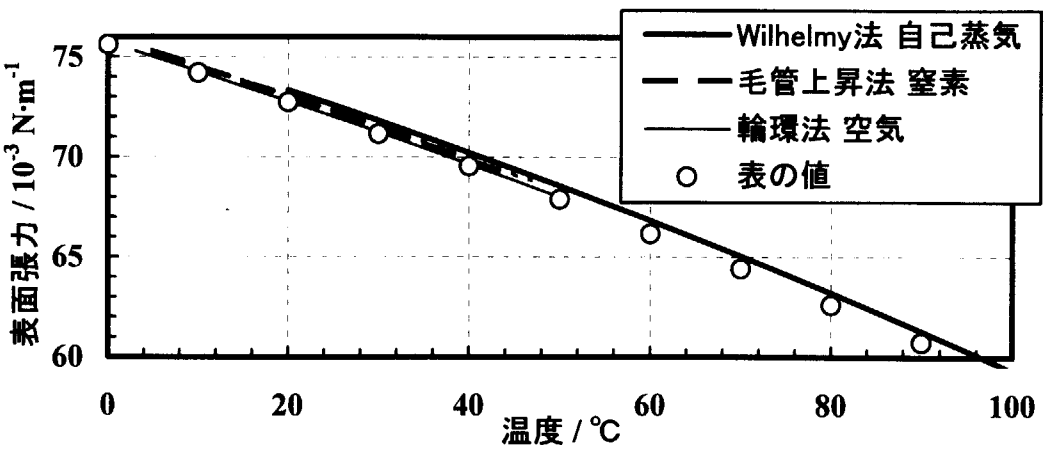


図１．３－１　水の表面張力。（式１．３－６）[4)]による計算値および表１．３－３[2)]の値。

（2） 水溶液の表面張力

表１．３－５には、硝酸水溶液の表面張力の測定値[5]をまとめて示す。**図１．３－２**には、これらの値を、**表１．３－３**中20℃の値とあわせて図示する。

表１．３－５ 20 ℃における硝酸水溶液の表面張力[5]

硝酸の重量%	4.21	8.61	14.99	34.84
表面張力 / 10^{-3} N·m^{-1}	72.15	71.65	70.95	68.75

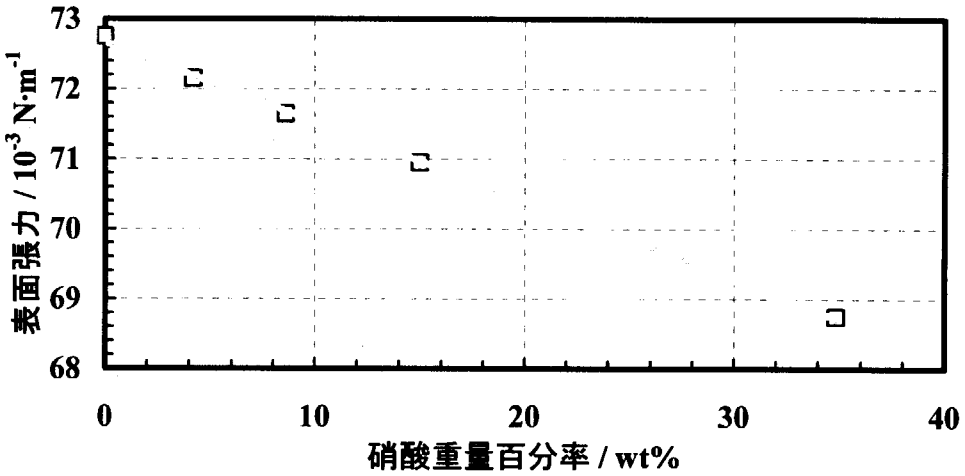


図１．３－２ 20 ℃における硝酸水溶液の表面張力[5]。

この図に最小自乗法を適用して１次の近似式を求めると、**（式１．３－７）**が得られる。この近似式による計算値の、実験値に対する相対偏差は、５つのデータに対して0.02～0.11 %、平均0.06 %である。

$$\sigma_{HNO_3} = 72.68 - 0.113 w_{HNO_3} \qquad \text{（式１．３－７）}$$

σ_{HNO_3} [10^{-3} N·m^{-1}]：硝酸水溶液の表面張力、w_{HNO_3} [wt%]：硝酸の重量百分率

次に、**表１．３－６**に硝酸ウラニル水溶液の表面張力[6]の値をまとめて示す。これらの値と、**（式１．３－６）**において、a = 75.716、b = 0.1416、c = 2.5054（**表１．３－４**中、輪管法の値）として計算した25℃における水の表面張力の値、72.02×10^{-3} N·m^{-1}、をあわせて、**図１．３－３**には示す。

表１．３－６　25 ℃における硝酸ウラニル水溶液の表面張力[6)]

ウランのモル濃度 / mol·l^{-1}	0.4107	0.6210	0.8260
表面張力 / 10^{-3} N·m^{-1}	72.7	73.0	73.9

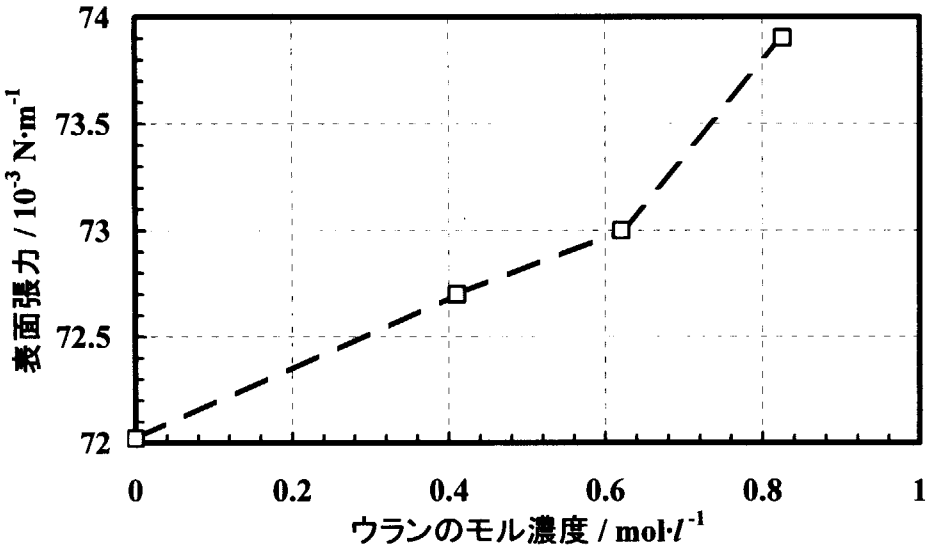


図１．３－３　25 ℃における硝酸ウラニル水溶液の表面張力。[6)]

（３）　溶媒・希釈剤系の表面張力

表１．３－７には、16.6～75.0 ℃における TBP[3)] の表面張力の値を示す。表１．３－８には、TBP または TBP 水溶液[3)] の様々な系についての、25 ℃における界面張力の値を示す。

表１．３－７　TBP の表面張力[3)]

温度 / ℃	16.6	25.0	25.0	25.0	25.0	50.0	62.1	75.0
表面張力 / 10^{-3} N·m^{-1}	28.15	27.59	26.70	27.17	24.90	25.95	24.99	24.94

表１．３－８　25℃におけるさまざまな系での界面張力[3)]

系	水飽和 TBP－空気	TBP 飽和水－空気	TBP－水	TBP－5 mol·l^{-1} 硝酸
界面張力 / 10^{-3} N·m^{-1}	42.1	35.6、31.7	7.4、8.0	8.7

TBPの表面張力の計算式として、（式１．３－７）をあげることができる[3]。

$$\log_{10}(\sigma / 10^{-3}\ \mathrm{N\cdot m^{-1}}) = (77.26/T) + 1.175 \qquad \text{（式１．３－７）}$$

σ[10^{-3} N·m^{-1}]：表面張力、T[K]：絶対温度

（式１．３－７）を用いて計算した値、表１．３－７に示した測定値をあわせて図１．３－４に示す。

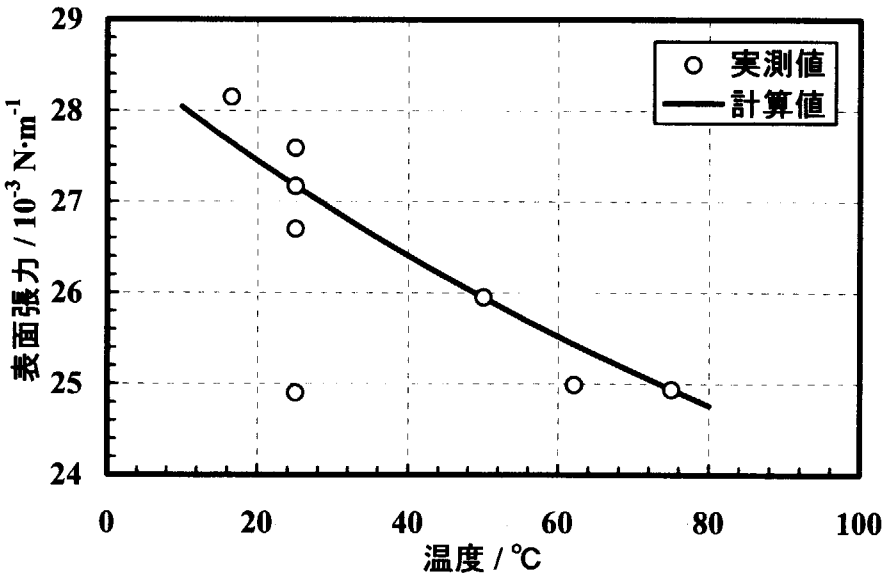


図１．３－４　TBPの表面張力。（式１．３－７）を用いた計算値、及び測定値。[3]

表１．３－９にドデカンの表面張力の測定値[3、6]、および、以前に（式１．３－２）と表１．３－１の値を用いて求めた推算値をまとめて示す。

表１．３－９　ドデカンの表面張力の測定値および推算値

温度 / ℃	20	25	20
	測定値		推算値
表面張力 / 10^{-3} N·m^{-1}	25.4[6]	24.9[3]	25.68

（式１．３－８）に、ドデカンの表面張力の測定値をまとめた式[4]を示す。適用できる温度は10～120 ℃である。

$$\sigma / 10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}} = 27.12 - 0.0884\theta \qquad \text{（式１．３－８）}$$

$\sigma[10^{-3}\ \mathrm{N \cdot m^{-1}}]$：表面張力、$\theta$[℃]：セルシウス温度

（式１．３－８）による計算値、表１．３－９の値をあわせて、図１．３－５に、示す。

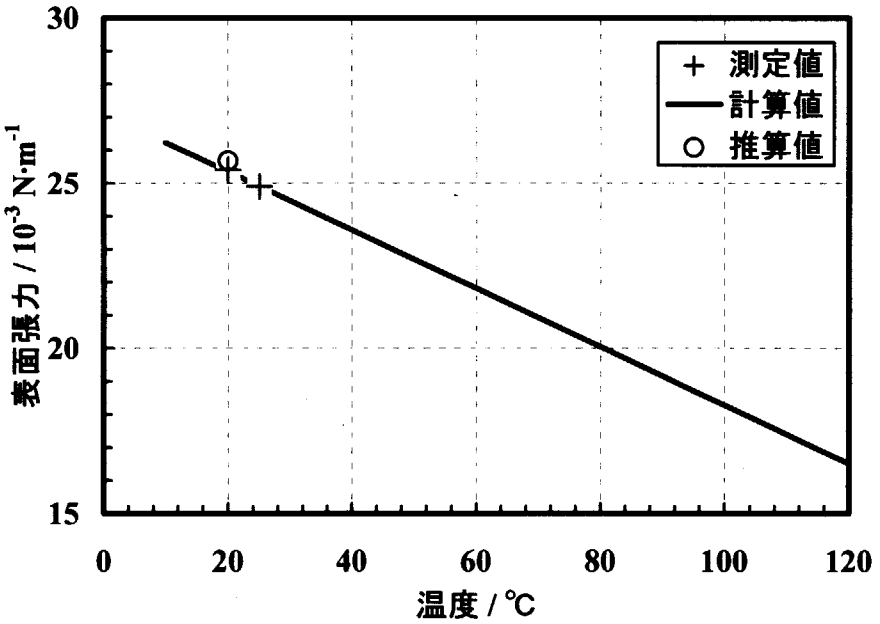


図１．３－５　ドデカンの表面張力。測定値[3、6]、（式１．３－８）[4]による計算値、および（式１．３－２）、表１．３－２による推算値。

TBP－希釈剤混合物の、純水または水溶液に対する界面張力[7]を、図１．３－６に示す。

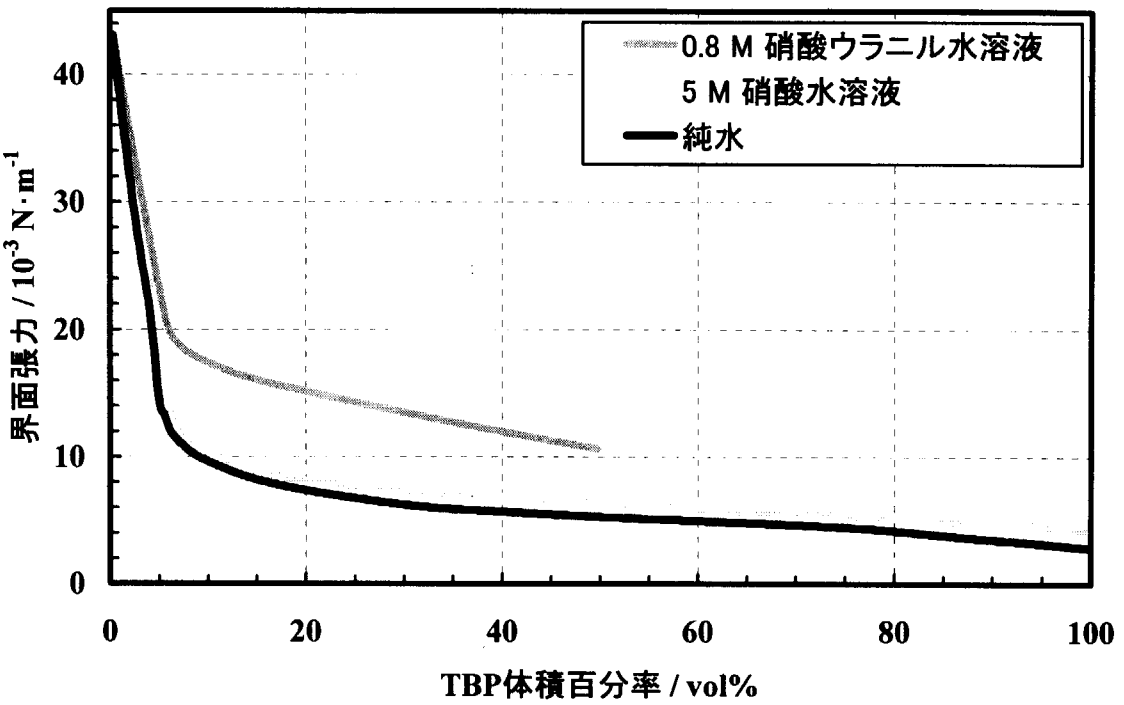


図　1．3－6　TBP－AMSCO 125-90W 希釈剤混合物の、純水、5 mol·l^{-1} 硝酸水溶液、または 0.8 mol·l^{-1} 硝酸ウラニル水溶液に対する界面張力[7)]。

（引用文献）

1）　佐藤一雄：「物性定数推算法　第６版」、丸善、東京、177-180(1972)。

2）　化学工学協会　編：「改訂５版　化学工学便覧」、丸善、東京、81-82(1988)。

3）　Schultz, W. W., Navratil, J. D., Ed.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis", CRC press, Boca Raton (Florida), 31-32, 72, 76(1984).

4）　日本化学会　編：「改訂４版　化学便覧　基礎編Ⅱ」、丸善、東京、 73-75, 79 (1994)。

5）　日本機械学会：「機械学会技術資料　流体の熱物性値集」、日本機械学会、東京、(1983)。

6）　日本化学会　編：「化学便覧　基礎編　Ⅱ」、丸善、東京、530(1966)。

7）　Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 67(1980).

１．４　蒸気圧

蒸気圧（vapor pressure）とは、ある温度における、液相または固相と平衡にある蒸気相の圧力、平衡蒸気圧、のことで、飽和蒸気圧をさす場合が多い。再処理に関係する様々な物質について、１．４．１項では純粋な物質の蒸気圧について、１．４．２項では混合物の蒸気圧について扱う。

１．４．１　純物質の蒸気圧

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_v - V_L)} \qquad \text{（式１．４－１）}$$

ここで、P は絶対温度 T [K]における平衡蒸気圧、L は分子蒸発潜熱、V_V、V_L は各々、平衡状態にある蒸気、液体の分子容である。V_V が V_L に比べて十分大きく、蒸気は理想気体、すなわち $PV_V = RT$ であり、L は T に依存しないとの仮定のもとに（**式１．４－１**）を変形すると、

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

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

となる。上式を辺々積分すると、

$$\ln P = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{T} \qquad \text{（式１．４－２）}$$

が得られる。A、B は、温度に依存しない定数である。但し、現実の系においては、上の仮定は必ずしも成立するわけではない。そこで、実測値は、多くの場合、ほぼ同じ形の Antoine の式で近似される。

$$\log_{10} P = \mathrm{A} - \frac{\mathrm{B}}{(\theta + C)} \qquad \text{（式１．４－３）}$$

θ[℃]：セルシウス温度

A、B、C は定数であるが、温度範囲によって変わることがある。最も代表的な液体である水につ

いて、0～150 ℃での実測値をAntoine の式で近似したときのA、B、C の値[1] を**表１．４－１**に示す。この表から、Antoine の式の定数、特にC が温度によって変化することがわかる。

表１．４－１　水の蒸気圧についてのAntoine 式、$\log_{10}(P / \mathrm{mmHg}) = A - B/(\theta - C)$、の定数[1]

温度：0～150 ℃、P [mmHg]：蒸気圧（1 mmHg = 133.322 Pa）、θ[℃]：セルシウス温度

温度範囲 / ℃	0～	30～	40～	50～	60～
A	8.1842540	8.1393986	8.0886767	8.0464204	8.0116295
B	1791.300	1767.262	1739.351	1715.429	1695.167
C	238.10	236.29	234.10	232.14	230.41
温度範囲 / ℃	70～	80～	90～	100～150	
A	7.9845588	7.9634288	7.9483960	7.9186968	
B	1678.948	1665.924	1656.390	1636.909	
C	228.97	227.77	226.86	224.92	

次に、100 %硝酸については、圧力を正確に10～760 mmHg とした時の精密な温度測定（-5.1～83 ℃）から、Antoine の式として下式[1] が得られている。適用できる温度は、-5.1～83℃である。

$$\log_{10}(P / \mathrm{mmHg}) = 7.5119 - \frac{1406}{(\theta + 221.0)} \qquad -5.1 \leqq \theta \leqq 83 \qquad \textbf{（式１．４－４）}$$

P [mmHg]：蒸気圧（1 mmHg = 133.322 Pa）、θ[℃]：セルシウス温度

また、100 %硝酸の蒸気圧について**表１．４－２**に示した値[2] も報告されている。これらの値を、**（式１．４－４）**による計算値とあわせて、**図１．４－１**に示す。

表１．４－２　100 %硝酸の蒸気圧[2]、（1 mmHg = 133.322 Pa）

温度 / ℃	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
蒸気圧 / mmHg	11	15	22	30	42	57	77	102	133	170
温度 / ℃	50	55	60	65	70	75	80	85	90	
蒸気圧 / mmHg	215	262	320	385	460	540	625	720	820	

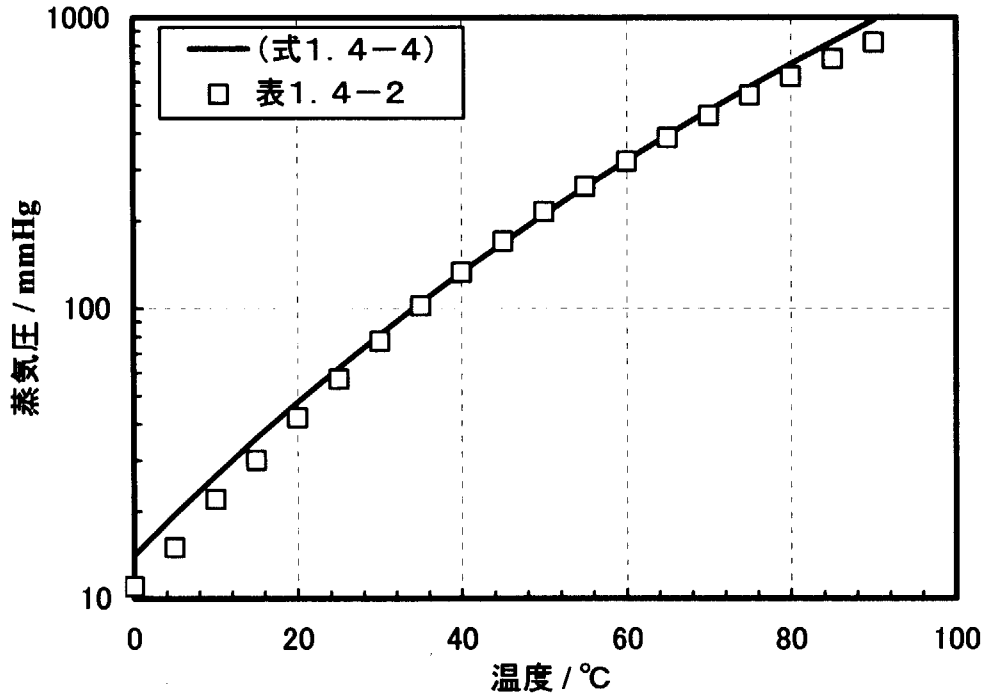


図１．４－１　硝酸の蒸気圧。（式１．４－４）[1] による計算値と表１．４－２[2] の値。

この図からわかるように、30～75 ℃の範囲で、**表１．４－２**の値と（**式１．４－４**）による値はよく一致し、**表１．４－２**の値を基準とした時の差は、0.1～7.0％、平均2.6％である。0～25 ℃および80～90℃の範囲では、（**式１．４－４**）は、やや大きい値を与える。

次に、有機物質としては、まず、TBPを挙げることができる。TBPの蒸気圧を近似する式は、いくつか提案されているが、推奨される式[3] を下に示す。適用できる温度は、60～230 ℃である。

$$\ln\left(P_{\mathrm{TBP}} / \mathrm{mmHg}\right) = 20.53 - \frac{7735}{T} \qquad 333.15 \leqq T \leqq 503.15 \qquad \text{（式１．４－５）}$$

P_{TBP} [mmHg]：TBPの蒸気圧（1 mmHg = 133.322 Pa）、T [K]：絶対温度

TBPの希釈剤のうち、ドデカンについては、圧力を正確に10～760mmHgとした時の精密な温度測定（91.6～216.28 ℃）から、Antoineの式として下式[1] が得られている。適用できる温度は、91.6℃から216.28 ℃である。

$$\log_{10}\left(P_{\mathrm{dodecane}} / \mathrm{mmHg}\right) = 6.98059 - \frac{1625.928}{\theta + 180.311} \qquad 91.6 \leqq \theta \leqq 216.28 \qquad \text{（式１．４－６）}$$

P_{dodecane} [mmHg]：ドデカンの蒸気圧（1 mmHg = 133.322 Pa）、θ [℃]：セルシウス温度

91.6℃より低い温度での蒸気圧については、下の概算式（ケロシンの場合の式）[4]を用いて、おおよその値が推定できる。

$$\log_{10}\left(P_{\text{diluent}} / \text{mmHg}\right) = 7.08 - \frac{2100}{T} \qquad \text{（式１．４－７）}$$

P_{diluent} [mmHg]：の蒸気圧（1 mmHg = 133.322 Pa）、T [K]：絶対温度

図１．４－２には、実測値および Antoine の式による計算値、および概算式による推定値をあわせて示す。この図から、概算式による推定値は、91.6～132.22 ℃での実測値より大きくなることがわかる。温度が室温付近の場合についても、おそらく、概算式を用いた推定値は、実際の値より、やや大きいと考えられる。

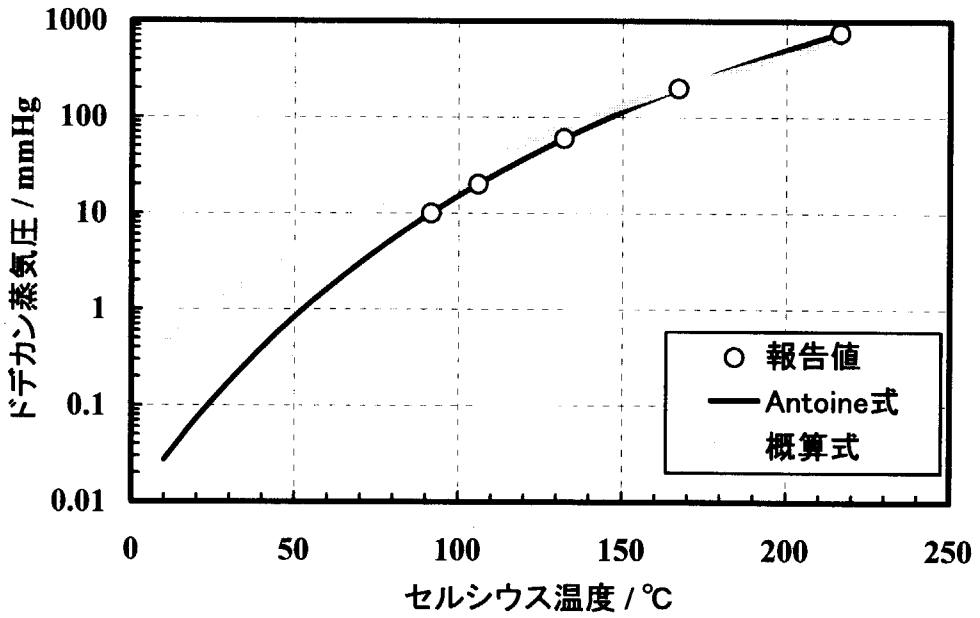


図１．４－２　ドデカンの蒸気圧。実測値と Antoine の式[1]による計算値および概算式[4]による推定値。

固体物質の中で、常温付近の蒸気圧が、プロセス上の意味がある程度に高い物質としては、ヨウ素、過酸化テクネチウム（Tc_2O_7）、四酸化ルテニウム（RuO_4）を挙げることができる。過酸化テクネチウム（Tc_2O_7）、四酸化ルテニウム（RuO_4）については、ともに、**４．３節「準揮発性核種」**で述べる。ここでは、以下に、ヨウ素単体、固体または液体の蒸気圧を表す式を示す。

ヨウ素単体・固体[5]の蒸気圧

$$\ln(P/\mathrm{atm}) = 13.3740 - \frac{3512.8}{T} - 2.013\ln(T/\mathrm{K}) \qquad (式1．4－8)$$

P [atm]：蒸気圧（1 atm = 1.01325×10^5 Pa）、T [K]：絶対温度

ヨウ素単体・液体[6]の蒸気圧

$$\ln(P/\mathrm{mmHg}) = 16.1597 - \frac{3709.23}{T - 68.16} \qquad (式1．4－9)$$

P [mmHg]：蒸気圧（1 mmHg = 133.322Pa）、T [K]：絶対温度

1．4．2 混合物の蒸気圧

① 気体物質の溶解

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

$c = \mathrm{K}\cdot P$　但し、c：溶解度、P：気体の分圧、K：定数　　(式1．4－10)

と記述できる。この関係をヘンリーの法則といい、比例定数 K はヘンリー定数とよばれる。その値は、気体、液体の種類、温度により異なる。また、

$P = \mathrm{H}\cdot x$　　(式1．4－10′)

P：気体の分圧、H：定数、x：液相中濃度（たとえばモル分率）

の形にした式も用いられ、この定数 H もヘンリー定数と呼ばれる。ヨウ素などの液相中濃度と気相分圧の間の平衡関係を表す場合に用いられる。

② 液体（揮発性）物質の混合物系

まず、再処理プロセスに関係する物質のうち、液体物質の混合物系として最も代表的な系である硝酸水溶液を考える。成分 a、b からなる２成分混合系について、それが理想溶液、すなわち、

成分 a-a 間、a-b 間、b-b 間の相互作用が全て等しい場合には、成分 a、b の分圧をおのおの P_a、P_b、溶液中のモル分率をそれぞれ x_a、x_b とすると、

$P_a = P_a° \cdot x_a$　　$P_a°$：その温度における成分 a の蒸気圧

$P_b = P_b° \cdot x_b$　　$P_b°$：その温度における成分 b の蒸気圧　　（式１．４－１１）

となる。この関係は理想溶液についてのラウールの法則とよばれる。

例として、硝酸－水２成分系について、ラウール則を考えてみる。温度 25 ℃における、硝酸のモル分率が 0～1 の範囲での硝酸、水の分圧の実測値[1、2)] およびラウール則による計算値を、**図１．４－３**に示す。この図から明らかなように、硝酸－水系では、各々の分圧の値は、ラウール則に基づいて予測した値よりも低くなる。これは、硝酸－水系の溶液としての性質が理想溶液からはかなり離れており、硝酸と水の間の相互作用が強いためである。

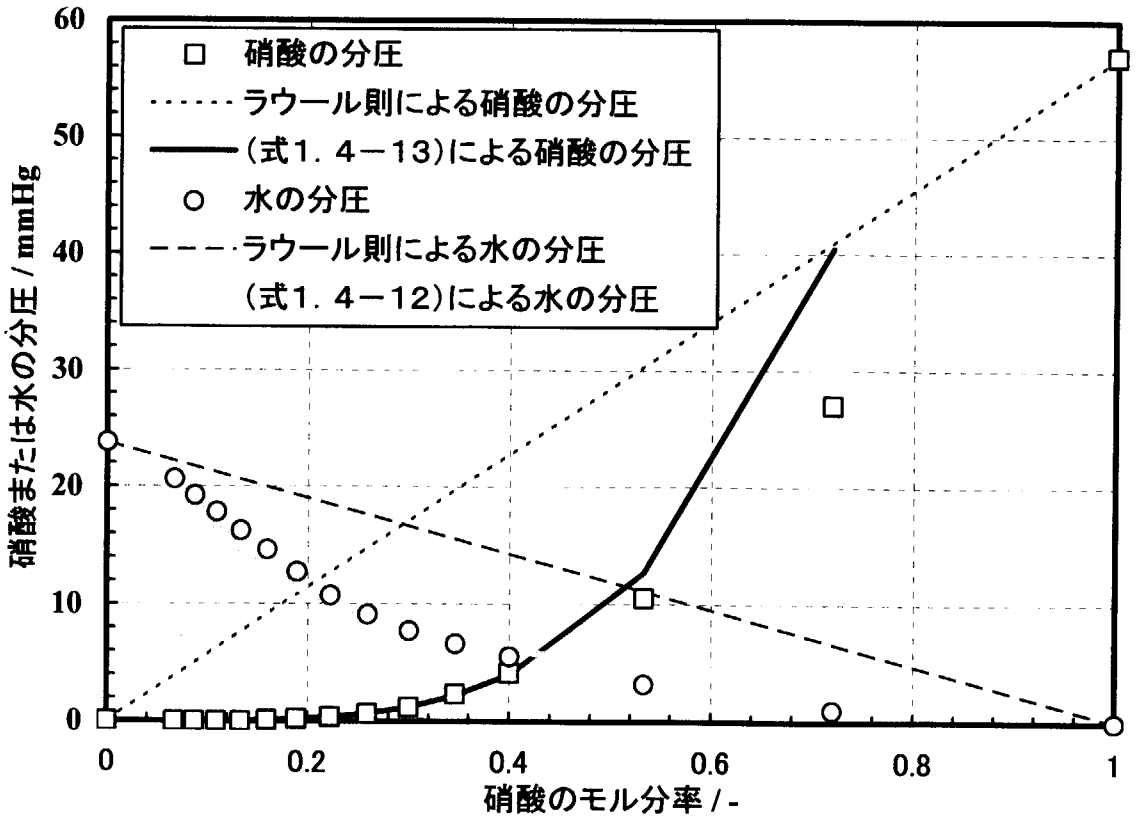


図１．４－３　硝酸－水系における硝酸、水の分圧[1、2、7)]。温度 25 ℃。

硝酸－水系については、温度 20、25、30、35 ℃について、硝酸および水の分圧の実験式[7]が報告されている。それらを、以下に示す。各々の式で用いる定数、a_1、b_1、a_2、b_2値は、**表１．４－３**にまとめて示す。

$$P_{HNO_3} = a_1 \exp(b_2 \cdot w_{HNO_3}) \qquad \text{（式１．４－１２）}$$

$$P_{H_2O} = a_2 \exp(b_2 \cdot w_{HNO_3}) \qquad \text{（式１．４－１３）}$$

P_{HNO_3} [mmHg]：硝酸の分圧（1 mmHg = 133.322Pa）、P_{H_2O} [mmHg]：水の分圧、

w_{HNO_3} [wt%]：硝酸の重量百分率、a_1、b_1、a_2、b_2：定数

表１．４－３　定数 a_1、b_1、a_2、b_2[7]

温度 / ℃	定数			
	硝酸		水	
	a_1	b_1	a_2	b_2
20	6.6898×10^{-4}	0.1205	27.3358	-0.02506
25	1.174×10^{-3}	0.1161	38.0417	-0.02590
30	1.62×10^{-3}	0.1163	50.9588	-0.02594
35	2.6387×10^{-3}	0.1135	66.7112	-0.02583

図１．４－３には、これらの実験式、**（式１．４－１２、１３）**、による計算値もあわせて示してある。この図から、硝酸、または水の分圧についての実験式[7]は、硝酸のモル分率が 約 0.07（20 wt%）～約 0.53（80 wt%）の範囲での値[2]をよく再現していることがわかる。この式で扱えない範囲の温度（40 ℃以上）における分圧の値[2]は、まとめて**表１．４－４**に示す。

気相については、それを理想気体として扱うならば、気相の成分のモル分率 y_a、y_bは、

$$y_a = P_a / P$$

$$y_b = P_b / P \qquad \text{（式１．４－１２）}$$

となる。Pは全圧で、$P = P_a + P_b$である。またこれらのモル分率は、蒸留操作において、気相が全て凝縮すると仮定するならば、凝縮液のモル分率ともなる。

表１．４－４　硝酸－水２成分系での硝酸、水の蒸気圧[2] / mmHg（1 mmHg = 133.322Pa）

硝酸の重量百分率 / wt%	20		25		30		35		40	
温度 / ℃	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水
40	－	47.5	－	44	0.11	41	0.20	37.7	0.36	33.5
45	－	62	0.09	57.5	0.17	53	0.25	48	0.52	43
50	－	80	0.13	75	0.25	69	0.42	63	0.75	56
55	0.09	100	0.18	94	0.35	87	0.59	79	1.04	71
60	0.13	128	0.28	121	0.51	113	0.85	102	1.48	90
65	0.19	162	0.40	151	0.71	140	1.18	127	2.05	114
70	0.27	200	0.54	157	1.00	174	1.63	159	2.80	143
75	0.38	250	0.77	234	1.38	217	2.26	198	3.80	178
80	0.53	307	1.05	287	1.87	267	3.07	243	5.10	218
85	0.74	378	1.44	352	2.53	325	4.15	297	6.83	268
90	1.01	458	1.95	426	3.38	393	5.50	359	9.0	325
95	1.37	555	2.62	517	4.53	478	7.32	436	11.7	394
100	1.87	675	3.50	628	6.05	580	9.7	530	15.5	480
105	2.50	800	4.65	745	7.90	690	12.7	631	20.0	573
110	－	－	－	－	－	－	16.5	755	25.7	688
115	－	－	－	－	－	－	－	－	32.5	810

硝酸の重量百分率 / wt%	45		50		55		60	
温度 / ℃	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水
40	0.68	29.3	1.13	25.0	1.82	21.3	3.10	18.1
45	0.96	38.0	1.57	32.5	2.50	28.0	4.20	23.7
50	1.35	49.5	2.18	42.5	3.41	36.3	5.68	31
55	1.83	62.5	2.95	54	4.54	46	7.45	39
60	2.54	80	4.05	70	6.15	60	9.9	51
65	3.47	100	5.46	88	8.18	76	13.0	64
70	4.65	126	7.25	110	10.7	95	16.8	81
75	6.20	158	9.6	138	13.9	120	21.8	102
80	8.15	195	12.5	170	18.0	148	27.5	126
85	10.7	240	16.3	211	23.0	182	34.8	156
90	13.7	292	20.9	258	29.4	223	43.7	192
95	17.8	355	26.8	315	37.3	272	55.0	233
100	23.0	430	34.2	383	47	331	69.5	285
105	29.2	520	43.0	463	58.5	400	84.5	345
110	37.0	625	54.5	560	73	485	103	417
115	46	740	67	665	90	575	126	495
120	－	－	84	785	110	685	156	590
125	－	－	－	－	－	－	187	700

表１．４－４（続き）

硝酸の重量百分率 / wt%	65		70		80	
温度 / ℃	硝酸	水	硝酸	水	硝酸	水
40	5.70	15.5	9.65	12.8	24.5	7
45	7.55	20.0	12.6	16.7	32	9.5
50	10.0	26.0	16.5	21.8	41	12
55	12.8	33.0	21.0	27.3	52	15
60	16.8	43.0	27.1	35.3	67	20
65	21.7	54.5	34.5	44.5	85	25
70	27.5	68	43.3	56	106	31
75	35.0	86	54.5	70	130	38
80	43.5	106	67.5	86	158	48
85	54.5	131	83	107	192	60
90	67.5	160	103	130	230	73
95	83.5	195	125	158	278	89
100	103	238	152	192	330	108
105	124	288	183	231	392	129
110	152	345	221	270	465	155
115	181	410	262	330	545	185
120	218	490	312	393	640	219
125	260	580	372	469	－	－

③ 液体（揮発性）物質と不揮発性物質との混合物系

液体物質と不揮発性物質の混合系の代表的なものとして、硝酸ウラニル－硝酸－水系[8]を考える。**図１．４－４**には、温度25℃、初期の硝酸重量百分率20.28～55.5 wt%（約3.5～約12 mol·l^{-1}）の硝酸水溶液に、$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$を溶解させた場合の硝酸分圧を示す。

図１．４－４から、初期の硝酸質量百分率40.25 %（約7.9 mol·l^{-1}）では、硝酸ウラニルの分率によらず硝酸の分圧は一定であること、それよりも硝酸の分率が低い、20.28 wt%の場合には、硝酸ウラニルの分率の増加にともない硝酸の分圧も増加することがわかる。

図１．４－５には、同じく温度25℃で、初期の硝酸質量百分率が55.5～83.8 wt%（約12 mol·l^{-1}～約19 mol·l^{-1}）の硝酸水溶液に$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$を溶解させた場合の硝酸分圧を示す。**図１．４－４**および**図１．４－５**から、初期の硝酸質量分率が40.25 wt%より多い、55.5、71.52、83.8 wt%の場合には、硝酸ウラニルの分率の増加にともない硝酸の分圧は低くなることがわかる。

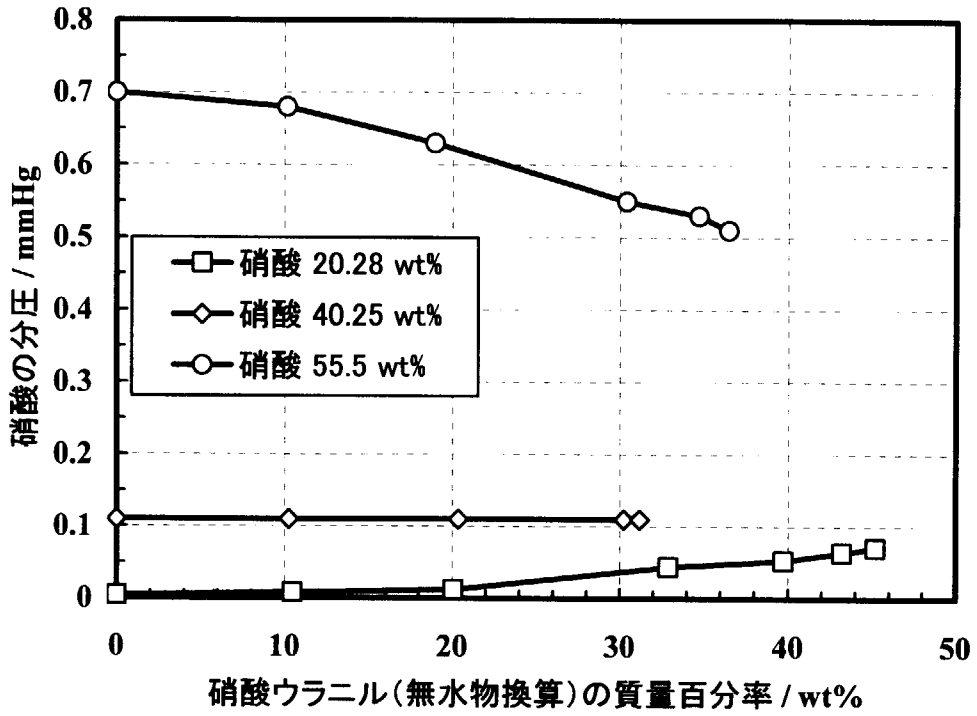


図１．４－４　硝酸ウラニル－硝酸－水系における硝酸の分圧[8]。温度 25 ℃。初期の硝酸質量百分率 20.28、40.25、55.5 wt%。

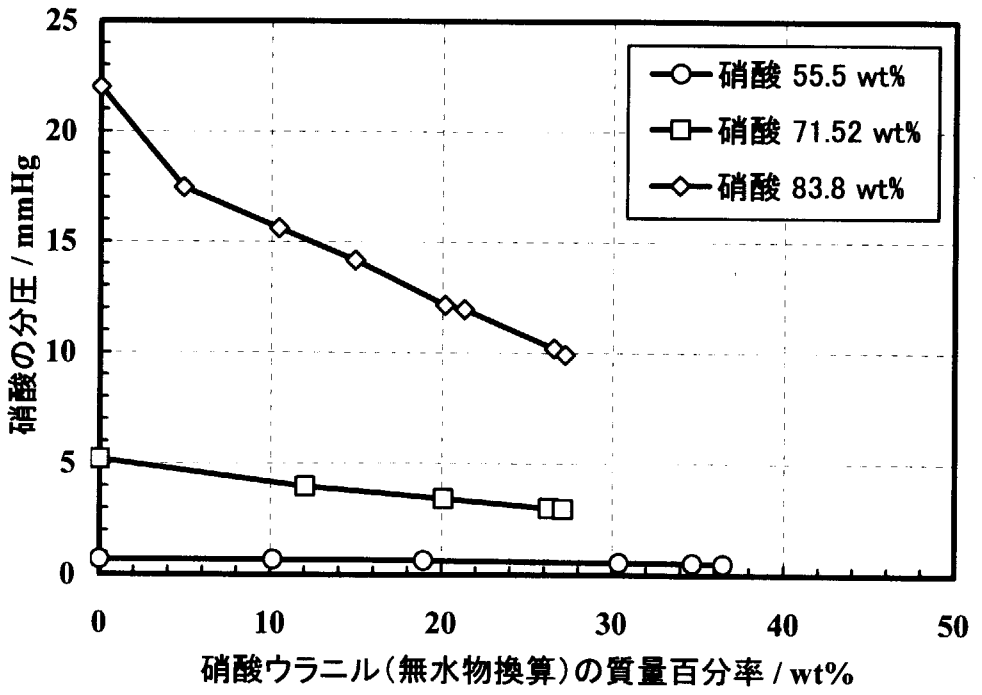


図１．４－５　硝酸ウラニル－硝酸－水系における硝酸の分圧[8]。温度 25 ℃。初期の硝酸質量分率、55.5、71.52、83.8 wt%。

図１．４－６には、**図１．４－４、－５**と同じ場合の、水の分圧について示す。この図から、初期の硝酸分率が 40.25 wt%の場合、硝酸と同様、水の分圧もほぼ一定値を示すことがわかる。さらに、水の分率がより多い（硝酸 20.28 wt%）場合には、硝酸ウラニルの分率の増加にともない水の分圧は減少し、これに対して、水の分率の少ない場合（硝酸 55.5、71.52、83.8 wt%）には、硝酸ウラニルの分率の増加にともない水の分圧は増加する。

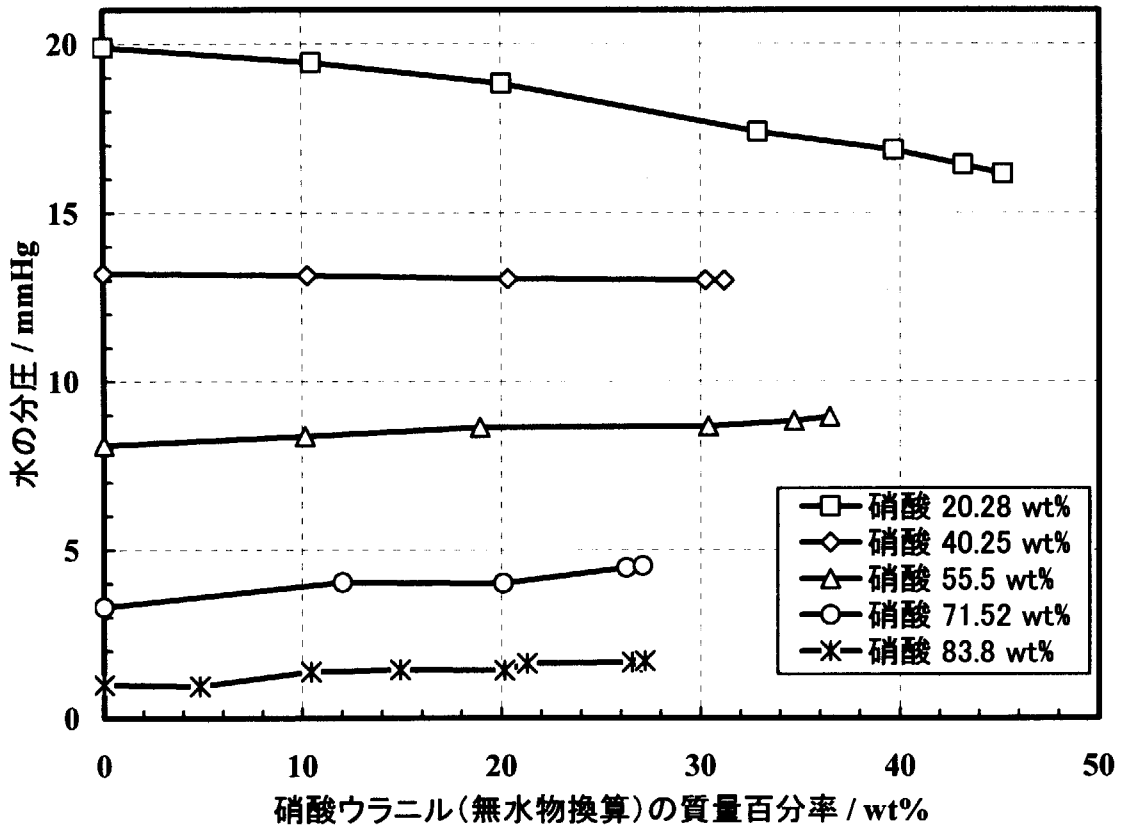


図１．４－６　硝酸ウラニル－硝酸－水系における水の分圧[8]。温度 25 ℃。初期の硝酸質量分率 20.28、40.25、55.5、71.52、83.8 wt%。

再処理に関係するその他の水溶液として、25 ℃における水酸化ナトリウムおよび硝酸ナトリウム水溶液の水の蒸気圧[1]を**表１．４－５**にまとめる。この表から明らかなように、塩の濃度の増加にともなって蒸気圧は減少する。

表１．４－５　水酸化ナトリウムおよび硝酸ナトリウム水溶液の水の蒸気圧[1)] / mmHg

1 mmHg = 133.322Pa、温度 25 ℃

質量モル濃度 / mol·kg^{-1}	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NaOH	22.951	22.086	21.110	20.003	18.767	17.435	16.016	14.536	13.049
$NaNO_3$	23.024	22.376	21.760	21.176	20.604	20.055	19.518	18.981	18.466
質量モル濃度 / mol·kg^{-1}	10	11	12	13	14	15	16	17	18
NaOH	11.581	10.227	8.975	7.832	6.837	5.963	5.229	4.597	4.072
$NaNO_3$	17.964	—	—	—	—	—	—	—	—

再処理において、蒸気圧が主に関係するプロセスとしては、ウラン製品、プルトニウム製品硝酸水溶液の濃縮、廃液の濃縮などが考えられる。ここでは、プロセスのデータとして、硝酸－硝酸ウラニル水溶液[9)]、および硝酸－硝酸プルトニウム水溶液[10)]を常圧蒸発・濃縮させた場合の蒸発液と凝縮液の硝酸濃度を、それぞれ、**図１．４－７**および**図１．４－８**に示す。

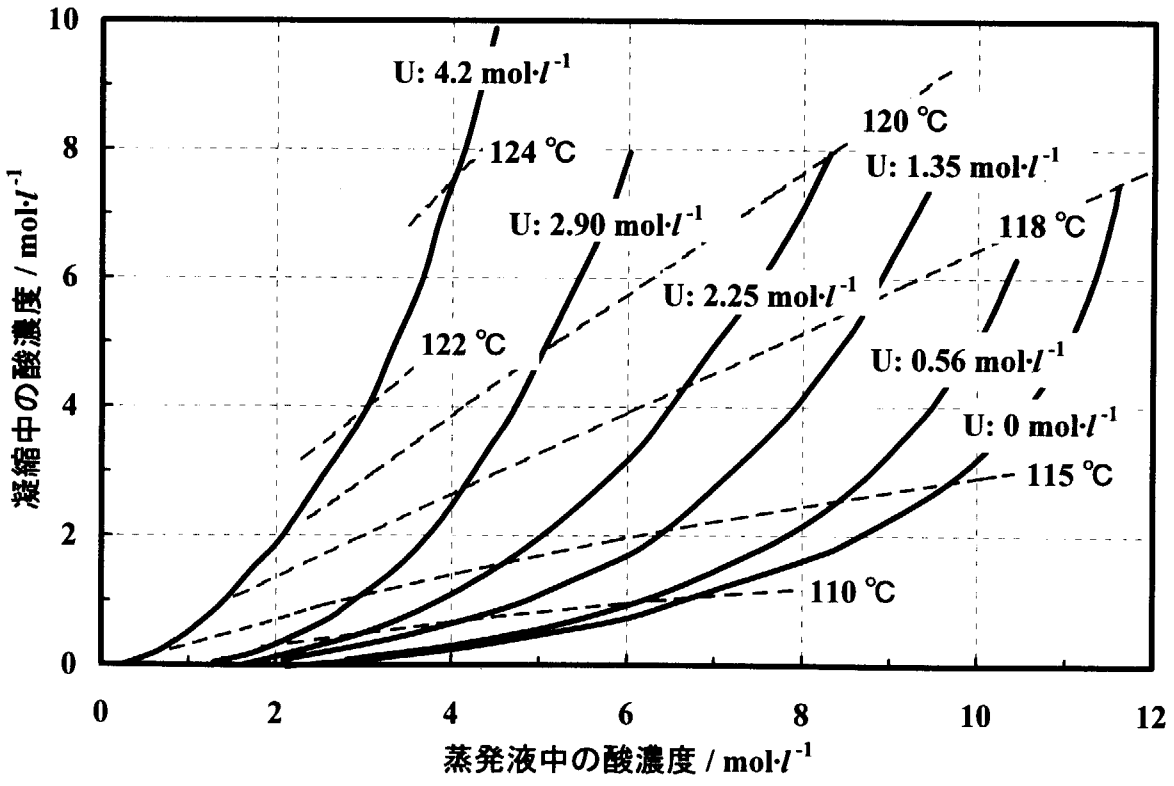


図１．４－７　硝酸ウラニル－硝酸水溶液の常圧蒸発濃縮[9)]。

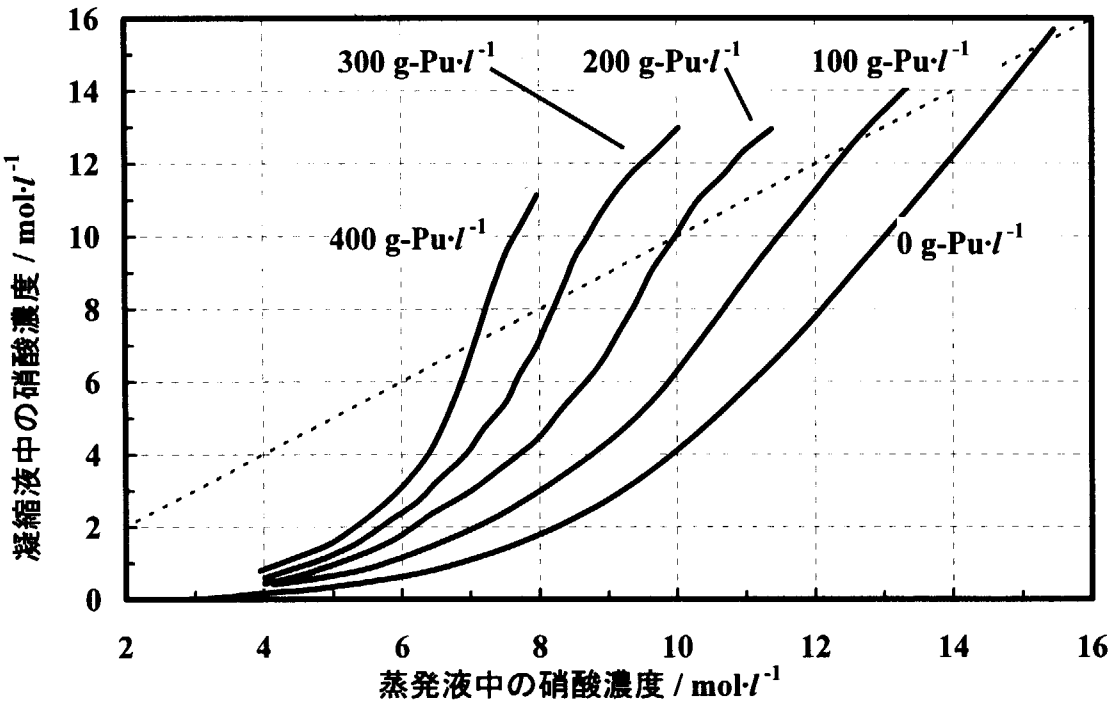


図１．４－８　硝酸プルトニウム－硝酸水溶液の常圧蒸発・濃縮[4)]。

（引用文献）

1）　日本化学会　編：「改訂４版　化学便覧　基礎編Ⅱ」、丸善、東京、121、123-124、131、138-139(1994)。

2）　Perry, J. H., Chilton, C. H., Ed.: "Chemical Engineer's Handbook 5th Ed.", McGraw-Hill, New York, Chapter 3, 63-64(1974).

3）　Schultz, W. W., Navratil, J. D., Ed.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis", CRC press, Boca Raton (Florida), 27(1984).

4）　Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 38; Chapter 7, 11(1980).

5）　柴田雄次：「無機化学全書　Ⅲ．ハロゲン　新版」、丸善、東京、272(1958)。

6）　リード、R. C.他（平田光穂　訳）：「気体、液体の物性推算ハンドブック　第３版」、マクグロウブック、東京、(1985)。

7）　Joshi, J. B., Mahajani, V. V., Juvekar, V. A.: Chem. Eng. Commun., 33, 1(1985).

8）　Yakimov, M. A., Mishin, V. Ya., Nosova, N. F., Filippov, V. K.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 6, 532(1964).

9）　Oak Ridge National Laboratory: ORNL-2993, "Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period Ending August 31, 1960", (1960).

１．５　沸点

沸点とは、液体状物質の蒸気圧が外圧（通常は常圧、1.01325×10^5 Pa、1 atm、あるいは 760 mmHg）と等しくなる温度で、ある純粋な物質について固有の値である。**表１．５－１**に、再処理に関係する純物質の沸点について報告されている値[1、2]をまとめて示す。**表１．５－２**には、希釈剤について、工業製品としての沸点範囲を示す。

表１．５－１　純物質の沸点

水[1]	硝酸[1]	TBP[2]	ドデカン[1]	ヨウ素[1]
100.00 ℃	83 ℃	284±5 ℃	216.278 ℃	184.4 ℃

表１．５－２　工業製品としての希釈剤[2]

製品名	沸点範囲
ドデカン：1-ドデカノールから合成されたもの	～214 ℃
「ドデカン-Lavers」：尿素付加生成物プロセス（仏）によって分離されたもの	170-240 ℃
TPH：プロピレン四量体の水素化物（仏）	160-220 ℃
無臭ケロシン（英）	180-250 ℃

混合物の沸点は、おのおのの成分が純粋な状態にある場合と比べると、高くなる場合と低くなる場合とがあり得る。ここでは、高くなる場合のみを扱う。

溶媒に不揮発性の溶質（典型的には塩）が溶解すると、溶媒の沸点θ_bは上昇する。希薄溶液において、溶質と溶媒の間の相互作用が無視できる程度に小さい場合には、沸点が上昇する程度$\Delta\theta_b$は、溶質濃度と、溶媒に固有の定数、モル沸点上昇 K_b のみで決まり、

$$\Delta\theta_b = K_b \frac{n}{m} \qquad \text{（式１．５－１）}$$

m [kg]：溶媒の質量、n [mol]：溶質の物質量

で与えられる。水については、K_bの値は 0.515 K [1] である。

ここで、質量百分率 w [wt%]の水酸化ナトリウム水溶液を例として考える。水酸化ナトリウムが、水溶液中で完全に解離すると考えると、物質量は NaOH としての物質量の２倍になる。水酸化ナ

トリウムの式量の値として40を用いると、この水溶液の純水に対する沸点上昇は、

$$\Delta\theta_b = K_b \frac{n}{m} = 0.515 \times \frac{\left(2 \times 1000 \times \frac{w}{100} \div 40\right)}{\left(1 \times \frac{100-w}{100}\right)} = \frac{25.75 \times w}{100-w} \qquad \text{（式１．５－２）}$$

となる。水酸化ナトリウム水溶液の沸点について、（式１．５－２）および純水の沸点100.00 ℃を用いた計算値を、実測値[3]（質量百分率5～80 wt%）とあわせて図１．５－１に示す。比較に用いた実測値は、まとめて表１．５－３に示す。この図から、水酸化ナトリウムの質量百分率の値が15 wt%までは、水のモル沸点上昇を用いた計算値は、実測値に近い値を与えることがわかる。このとき、値の差は0.5 ℃未満である。また、この図から、20 wt% 以上では、計算値は実測値よりもかなり低くなることがわかる。値の差は、1～22 ℃である。

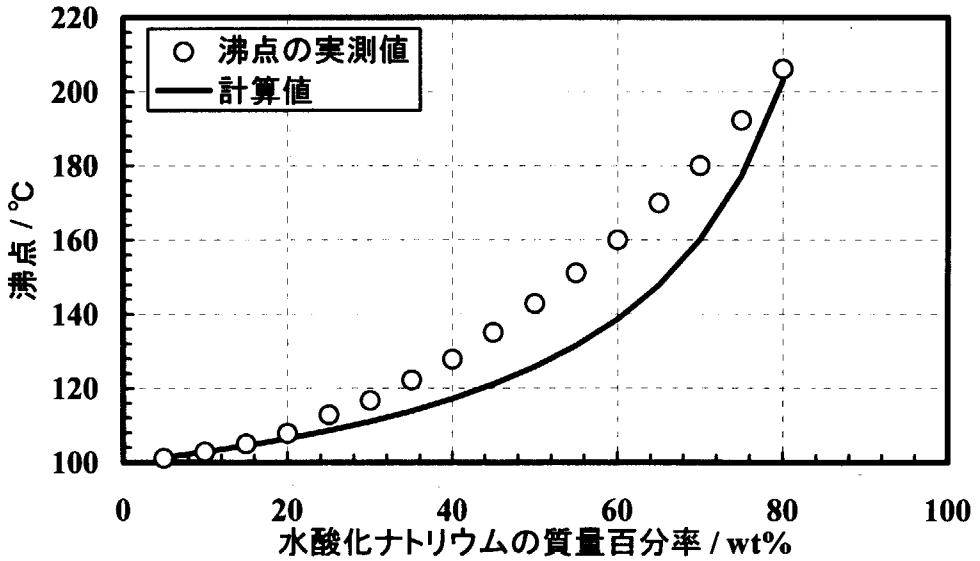


図１．５－１　水酸化ナトリウムの沸点。実測値[3]と水のモル沸点上昇を用いた計算値。

表１．５－３　水酸化ナトリウム水溶液の沸点[3]

質量百分率 / wt%	5	10	15	20	25	30	35	40
沸点 / ℃	101.1	102.8	105.0	107.8	112.8	116.7	122.2	127.8
質量百分率 / wt%	45	50	55	60	65	70	75	80
沸点 / ℃	135.0	142.8	151.1	160.0	170.0	180.0	192.2	206.1

その他の再処理に関係する塩類の水溶液について、塩が完全に解離すると仮定し、水のモル沸点上昇を用いた沸点上昇計算式をまとめて**表１．５－４**に示す。

表１．５－４　塩類水溶液の純水に対する沸点上昇（$\Delta\theta_b$ [K]）の計算式

w [wt%]：塩類の質量百分率

塩	式量	仮定した解離式	計算式
Na_2CO_3	106	$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$	$\Delta\theta_b = \frac{14.49 \times w}{100 - w}$ （式１．５－３）
$NaHCO_3$	84	$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-$	$\Delta\theta_b = \frac{12.26 \times w}{100 - w}$ （式１．５－４）
$NaNO_3$	85	$NaNO_3 \rightarrow Na^+ + NO_3^-$	$\Delta\theta_b = \frac{12.12 \times w}{100 - w}$ （式１．５－５）

溶媒に揮発性の溶質が溶解している場合を考えると、その典型的な例は、硝酸水溶液である。硝酸水溶液の場合、**１．４節**で述べたように、一定温度のもとでの蒸気圧は、ラウール則から予想されるよりも低くなる。これは、純粋な水または硝酸に対して沸点は上昇する、と言いかえることができる。

図１．５－２に、硝酸ウラニル－硝酸－水３成分の三元図として、これら３成分混合物の沸点[4)]を示す。例えば、この図の底辺は、硝酸ウラニルの質量百分率０％、すなわち硝酸水溶液に相当する。底辺の一番左の点は純水を表し、沸点（760 mmHg）は 100 ℃、この点から硝酸の質量分率が増加するにつれて沸点は上昇し、共沸組成の約 68.5 wt%で 121.9 ℃と最も高くなる。さらに硝酸の分率が増加すると沸点は低下し、一番右の点、100 ％硝酸で沸点（760 mmHg）は 83 ℃である。

さらにこの図の中には、硝酸ウラニル－硝酸－水溶液を常圧で蒸発・濃縮したときの、蒸発液の組成の変化を表す線も示す。これらの線と沸点を表す線との交点が、蒸発時の沸点である。温度が約 188 ℃に到達すると、全て硝酸が蒸発し、92 wt%の硝酸ウラニルと 8 wt%の水和水が残る。この温度のまま保持すれば、硝酸ウラニルの脱硝反応が始まる。

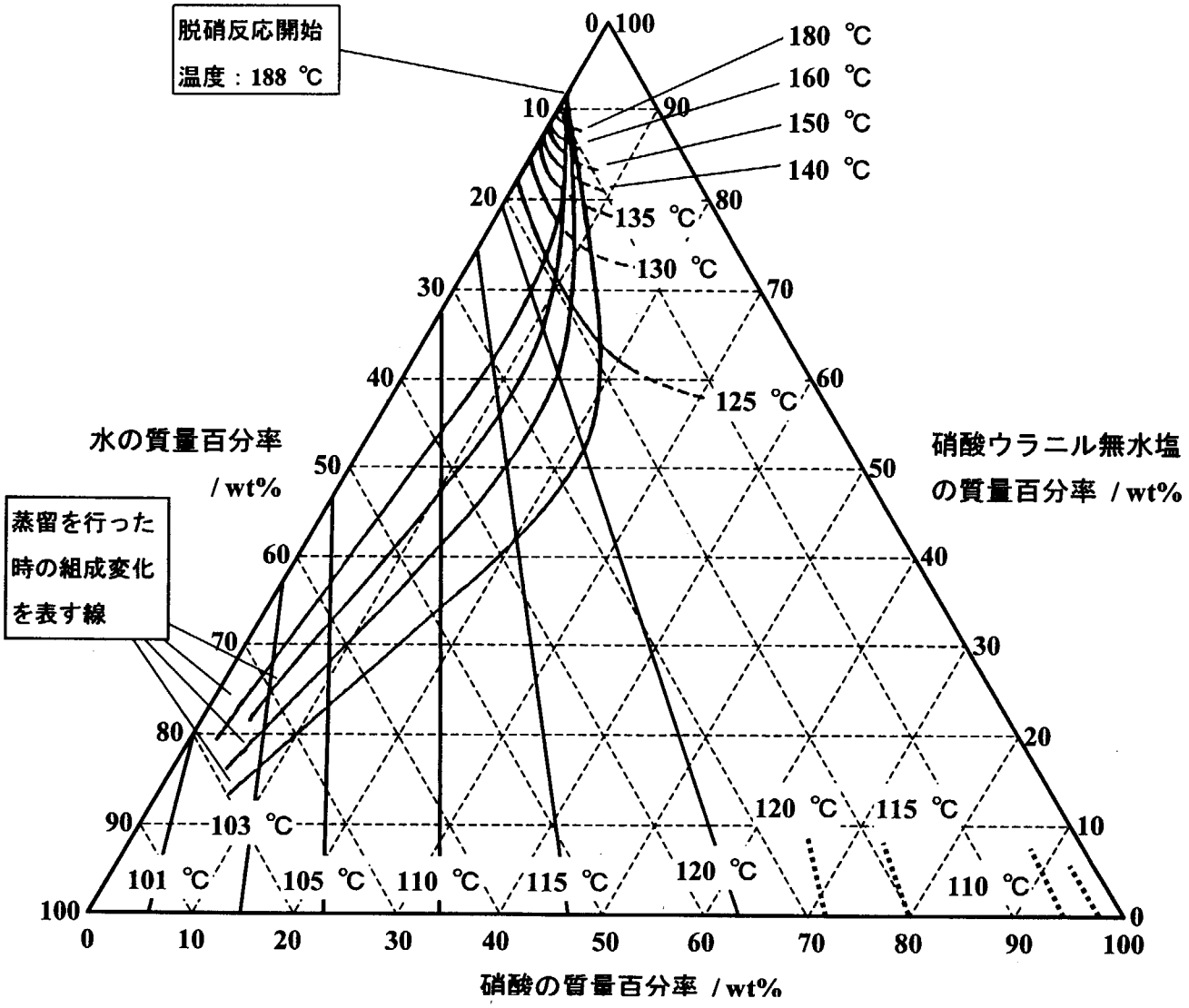


図１．５－２　硝酸ウラニル－硝酸－水３成分系の沸点。[4)]

（引用文献）

1）　日本化学会　編：「改訂４版　化学便覧　基礎編Ｉ」、丸善、東京、32, 177, 190, 340(1994)。

2）　Schultz, W. W., Navratil, J. D., Ed.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis", CRC press, Boca Raton (Florida), 62 (1984).

3）　Fleming, R. F. : HW-57386, "A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department", (1958).

4）　Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 54(1980).

１．６ 比熱

物質は、エネルギー、すなわち熱、を受け取るとその温度が変化する。一定量の物質の温度が 1 単位上昇することを考えた場合に、それに必要な熱量が熱容量である。単位質量当たりの熱容量の値が、比熱容量、あるいは単に比熱で、温度により変化する、物質に固有の値である。また、単位物質量当たりの値は、モル熱容量、あるいはモル比熱と呼ばれる。比熱には、体積が変化しない条件の下での値、定積比熱 C_v と、圧力が変化しない条件下での値、定圧比熱 C_p の二つの値があり、常に $C_p \geq C_v$ である。ただし、定積比熱を考慮するのはは、ほぼ気体の場合に限られ、本節で取り扱う比熱は、全て定圧比熱である。

以下に、純水、硝酸水溶液、硝酸ウラニル水溶液、ドデカン、TBP、ヨウ素、および炭酸ナトリウム水溶液について順に述べる。硝酸ウラニル水溶液については、25 ℃における値が報告されているみであり、硝酸との混合水溶液については報告されていない。また、硝酸プルトニウム水溶液については、全く報告されていない。

① 純水、硝酸および硝酸ウラニル水溶液の比熱

表１．６－１には、純水の 1 atm = 101.325 kPa における定圧比熱[1]を示す。**表１．６－２**には、温度 20℃における、硝酸重量百分率 0～90 wt%の硝酸水溶液の定圧比熱[2]を示す。

表１．６－１　純水の 1 atm = 101.325 KPa における定圧比熱[1]

温度 / ℃	0	5	10	15	20	25	30
比熱 / $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	4.2174	4.2019	4.1919	4.1855	4.1816	4.1793	4.1782
温度 / ℃	35	40	45	50	55	60	65
比熱 / $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	4.1779	4.1783	4.1792	4.1804	4.1821	4.1841	4.1865
温度 / ℃	70	75	80	85	90	95	100
比熱 / $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	4.1893	4.1925	4.1961	4.2002	4.2048	4.2100	4.2156

表１．６－２　20 ℃における硝酸水溶液の定圧比熱[2]

硝酸の重量百分率 / wt%		0	10	20	30	40
比熱	$cal \cdot g^{-1} \cdot ℃^{-1}$	1.000	0.900	0.810	0.730	0.675
	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	4.184	3.77	3.39	3.05	2.82
硝酸の重量百分率 / wt%		50	60	70	80	90
比熱	$cal \cdot g^{-1} \cdot ℃^{-1}$	0.650	0.640	0.615	0.575	0.515
	$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	2.72	2.68	2.59	2.41	2.15

図１．６－１に、硝酸水溶液の比熱の、硝酸濃度（0～100 wt%）、および温度（融点～沸点）に対する依存性[3]を示す。ただし、原報で用いられている、温度単位 °F、比熱単位 $BTU \cdot lb^{-1} \cdot °F^{-1}$

（BTU：British Thermal Unit）はSI単位に換算した。換算は、

θ_C / ℃ = (5/9)·(θ_F／°F -32)

1 / BTU·lb^{-1}·°F^{-1} → 1055.06÷453.59237×(9/5) / J·g^{-1}·K^{-1}

による。同図中には、**表１．６－１、－２**の値もあわせて示す。

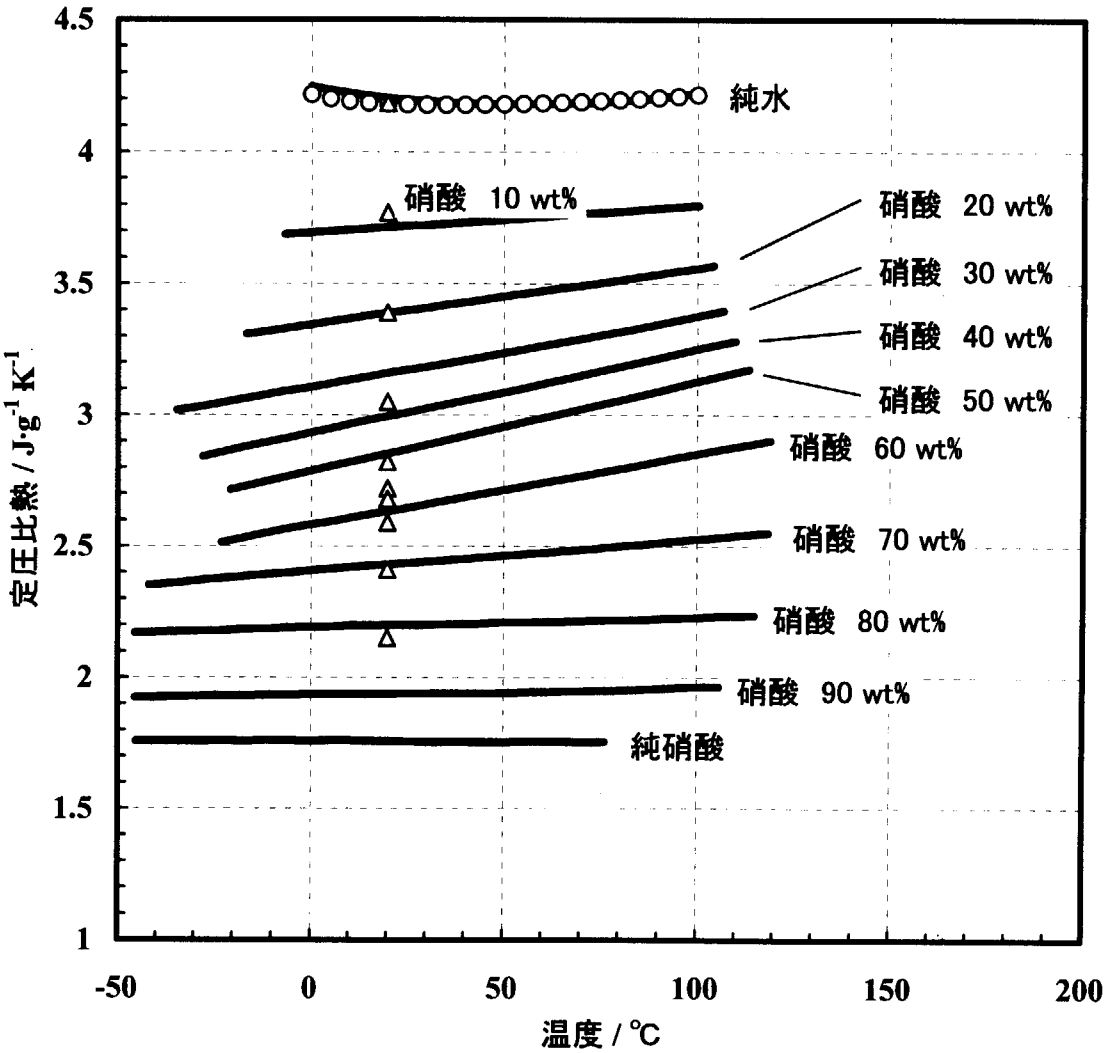


図１．６－１　－：硝酸水溶液の比熱[3]、融点～沸点、硝酸濃度 0～100 wt%。（○）：表１．６－１[1]の値、（△）：表１．６－２[2]の値。

図１．６－２に、報告されている硝酸ウラニル水溶液の比熱の、温度 25 ℃における硝酸ウラニル濃度（0.07～2.6 mol·l^{-1}）に対する依存性を示した図[4]を示す。ただし、原報で用いられている熱量の値を、1 cal → 4.184 J（熱化学カロリー）として換算した。

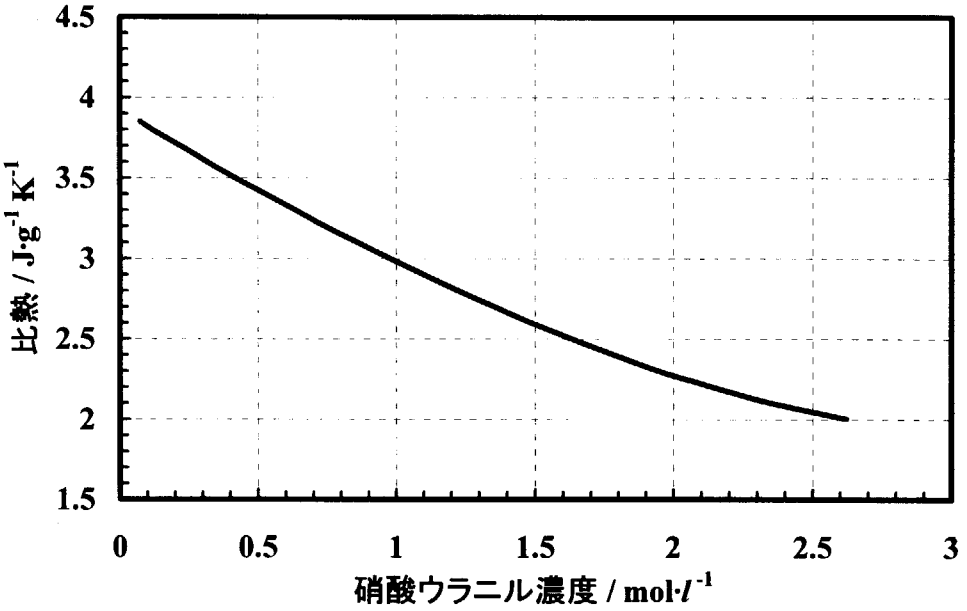


図１．６－２　硝酸ウラニル水溶液の比熱[4]。温度：25 ℃。硝酸ウラニル濃度：0.07～2.6 mol·l^{-1}。

②　ドデカン、TBP の比熱

希釈剤であるドデカンについて、温度 -253.15～25 ℃の範囲における定圧比熱[1] が知られている。それらの値を。**表１．６－３**に示す。ただし、原報の定圧モル熱容量の値を、ドデカンの分子量を 170.3 g·mol^{-1} として定圧比熱に換算した。

表１．６－３　１気圧におけるドデカンの定圧比熱[1]

温度 / ℃	-253.15	-233.15	-213.15	-193.15	-173.15
定圧比熱 / J·g^{-1}·K^{-1}	8.550×10^{-2}	0.3090	0.5179	0.6841	0.8144
温度 / ℃	-123.15	-73.15	-23.15	25	
定圧比熱 / J·g^{-1}·K^{-1}	1.068	1.302	1.627	2.208	

TBP については、TBP／希釈剤／硝酸ウラニル／硝酸混合系の定圧比熱[4] の値、25 ℃において、0.41～0.48 cal·g^{-1}·℃ = 1.7～2.0 J·g^{-1}·K^{-1} が与えられている。TBP／ドデカン混合系が理想溶液であると仮定すると、25 ℃における混合物の定圧比熱 $C_{p,\,mix,\,25\,℃}$ [J·g^{-1}·K^{-1}]は、**表１．６－３**の値、TBP の分子量 266.3 g·mol^{-1}、ドデカンの分子量 170.3 g·mol^{-1} を用いて、

$$C_{p,\,mix,\,25℃} = \frac{266.3 x_{TBP} C_{p,\,TBP,\,25℃} + 170.6(1 - x_{TBP})2.208}{266.3 x_{TBP} + 170.6(1 - x_{TBP})} \qquad (式１．６－１)$$

x_{TBP} [-]：混合物中の TBP モル分率、$C_{p,\,TBP,\,25\,℃}$ [J·g^{-1}·K^{-1}]：25 ℃での TBP 定圧比熱

と推算できる[5]。

③ ヨウ素、炭酸ナトリウム水溶液の比熱

ヨウ素単体 I_2 について、固体、液体[6]または気体[7]の状態での１気圧下における定圧モル熱容量が報告されている。液体では一定値、固体または気体では、温度依存性を表す式である。それらを**表１．６－４**に示す。

表１．６－４　ヨウ素の定圧モル熱容量

状態	C_p：定圧モル熱容量 / cal·mol^{-1}·K^{-1}	
固体[6]	$C_p = 13.07 + (3.21 \times 10^{-4}) \cdot (\theta - 25)^2$ （式１．６－２）	θ[℃]：セルシウス温度
液体[6]	$C_p = 19.5 \pm 0.3$	113.6～160 ℃の範囲
気体[7]	$C_p = 8.501 + (1.556 \times 10^{-3}) \cdot T - (1.669 \times 10^{-6}) \cdot T^2 + (0.677 \times 10^{-9}) \cdot T^3$ （式１．６－３）	T[K]：絶対温度

単位換算：1 / cal·mol^{-1}·K^{-1} → 1.649×10^{-2} / J·g^{-1}·K^{-1}

また、**表１．６－５**には、温度 20 ℃における炭酸ナトリウム水溶液の定圧比熱[3]を示す。ただし、原報で用いられている、温度単位 °F、比熱単位 BTU·lb^{-1}·°F^{-1} を、**図１．６－２**の場合と同様に、SI 単位に換算した。

表１．６－５　炭酸ナトリウム水溶液の定圧比熱[3]

炭酸ナトリウム重量百分率 / wt%	5	10	15	20
比熱 / J·g^{-1}·K^{-1}	4.0	3.8	3.7	3.6

（引用文献）

1） 日本化学会 編：「改訂４版 化学便覧 基礎編Ⅱ」、丸善、東京、229, 231(1994)。

2） Perry, J. H., Green, D. W., Ed.: "Perry's Chemical Engineer's Handbook 6th Ed.", McGraw-Hill, New York-Tokyo, chapter 3, 145(1984).

3） Fleming, R. F.: HW-57386, "A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department", (1958).

4） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 53, 55 (1980).

5） 佐藤一雄：「物性定数推算法 第６版」、丸善、東京、77, 83(1972)。

6） 柴田雄次：「無機化学全書 Ⅲ. ハロゲン 新版」、丸善、東京、273(1958)。

7） リード、R.C.他（平田光穂 訳）：「気体、液体の物性推算ハンドブック 第３版」、マクグロウヒルブック、東京、(1985)。

１．７　熱伝導率

熱伝導率（thermal conductivity, heat conductivity）は、物質系固有の物性値である。物質系のある方向yに温度勾配があるとき、等温面の単位面積を単位時間に垂直に通過する熱流束q_yは、

$$q_y = \frac{dQ}{Adt} = -k\frac{\partial T}{\partial y} \qquad \text{（式１．７－１）}$$

Q [J]：熱量、A [m^2]：伝熱面積、t [s]：時間、T [K]：絶対温度、y [m]：伝熱距離

k [J·s^{-1}·m^{-1}·K^{-1} = W·m^{-1}·K^{-1}]：定数

と表すことができて（フーリエの法則）、この式における定数kが熱伝導率である。熱伝導率は、温度、圧力により変化する。

以下に、純物質液体である水、アルコールなど有機化合物、および硝酸などの電解質水溶液の熱伝導率について述べる。TBP や、硝酸ウラニル水溶液、硝酸プルトニウム水溶液については、まだ報告されていない。

１．７．１　純物質液体

飽和蒸気圧下の水の熱伝導率について、報告されている値[1、2]をまとめて、**表１．７－１**に示す。文献１）の値について、最小自乗法による２次の近似多項式を求めると下式が得られる。この式による計算値の、実験値に対する相対偏差は、１０個のデータに対して 0.04～0.07 %、平均 0.06 %である。

$$k = -9.82\times10^{-6}\theta^2 + 2.17\times10^{-3}\theta + 0.559 \qquad \text{（式１．７－２）}$$

k [W·m^{-1}·K^{-1}]：熱伝導率、θ[℃]：セルシウス温度

表１．７－１　水の熱伝導率[1、2]

絶対温度 / K	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	文献1)
熱伝導率 / W·m^{-1}·K^{-1}	0.5730	0.5924	0.6098	0.6253	0.6387	0.6503	0.6598	0.6674	0.6731	0.6767	

セルシウス温度 / ℃	0	20	40	60	80	100	文献2）
熱伝導率 / W·m^{-1}·K^{-1}	0.551	0.599	0.634	0.659	0.674	0.683	

表１．７－１の値を、**（式１．７－２）**による計算値とあわせて、**図１．７－１**に示す。

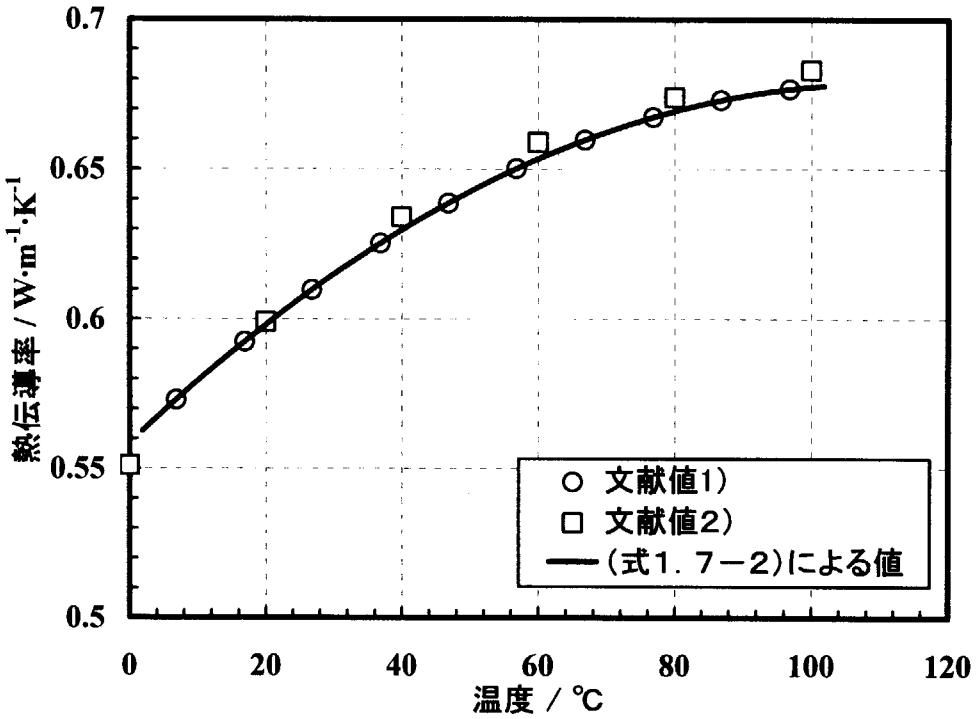


図１．７－１　水の飽和蒸気圧下での熱伝導率。○：文献値[1)]。□：文献値[2)]。－：（式１．７－１）による計算値。

この図からわかるように、温度の上昇にともない水の熱伝導率は大きくなる。これは、水素結合をもつ水や多価アルコール類（グリセリンなど）に特徴的な現象である。さらに高い温度（加圧下）においては、約 130 ℃で水の熱伝導率は極大となり、それを越えると減少する[1、3)]。

表１．７－２には、いくつかの純物質液体について、その熱伝導率をまとめて示す。この表からもわかるように、水、多価アルコールなどを除く分子性物質液体の熱伝導率は、温度の上昇にともなってほぼ直線的に減少する。常温常圧では、おおむね 0.05-0.2 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ の範囲の値をとる[3)]が、極性の強い液体 NH_3 の熱伝導率の値はかなり大きい。また、TBP の熱伝導率は知られていない。

表１．７－２　その他純物質液体[1)]の熱伝導率 k / 10^{-3} W·m^{-1}·K^{-1}

物質	絶対温度 / K										
	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400
液体 NH_3		0.660	0.614	0.569	0.524	0.479	0.433	0.388	0.343	0.297	0.252
ｸﾞﾘｾﾘﾝ				0.283	0.285	0.288	0.291	0.293	0.296	0.299	0.301
ﾍﾟﾝﾀﾝ	0.149	0.143	0.137	0.130	0.124	0.118	0.111	0.105	0.99	0.92	0.86
ﾍﾌﾟﾀﾝ	0.1523	0.1463	0.1403	0.1343	0.1283	0.1223	0.1163	0.1103	0.1042		
ﾃﾞｶﾝ			0.158	0.151	0.145	0.138	0.132	0.125	0.119	0.112	0.105
ﾒﾀﾉｰﾙ	0.231	0.225	0.219	0.214	0.208	0.202	0.197	0.191	0.185	0.179	0.174
ｴﾀﾉｰﾙ	0.196	0.190	0.184	0.176	0.172	0.166	0.160	0.154	0.148	0.142	0.136

１．７．２　水溶液の熱伝導率

硝酸水溶液の熱伝導率について、報告されている値[2、4)]をまとめて、**表１．７－３**に示す。

表１．７－３　硝酸水溶液の熱伝導率[2、4)] / W·m^{-1}·K^{-1}

硝酸濃度	温度/ ℃					
/ wt%	0	20	40	60	80	100
5		0.586*				
10		0.574*				
15		0.560*				
20		0.546*				
25	0.504	0.534	0.556	0.576	0.587	0.592
		0.534*				
30		0.520*				
40		0.497*				
50	0.443	0.458	0.469	0.479	0.484	0.486
75	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360	0.360
96	0.265	0.260	0.256	0.251	0.248	0.243

＊文献４）

また、**図１．７－２**には、別の報告[5)]による、硝酸水溶液の熱伝導率の、硝酸濃度（0～100 wt%）、温度（融点～沸点）に対する依存性を示す。ただし、原報で用いられている温度単位 °F、熱伝導率単位 BTU·hr^{-1}·ft^{-1}·°F^{-1} は SI 単位に換算した。換算は、$\theta_C = (5/9)\cdot(\theta_F - 32)$、1 / BTU·hr^{-1}·ft^{-1}·°F^{-1} → 1055.06÷(3600×0.3048)×(9/5) / W·m^{-1}·K^{-1} による。また、この図中には、**表１．７－１**の水についての値[1)]、**表１．７－３**のうち、硝酸濃度 50 wt%の場合の値[2)]（0～100 ℃）、および温度 20℃、10、20、30、40 wt%の場合の値[4)]もあわせて示す。

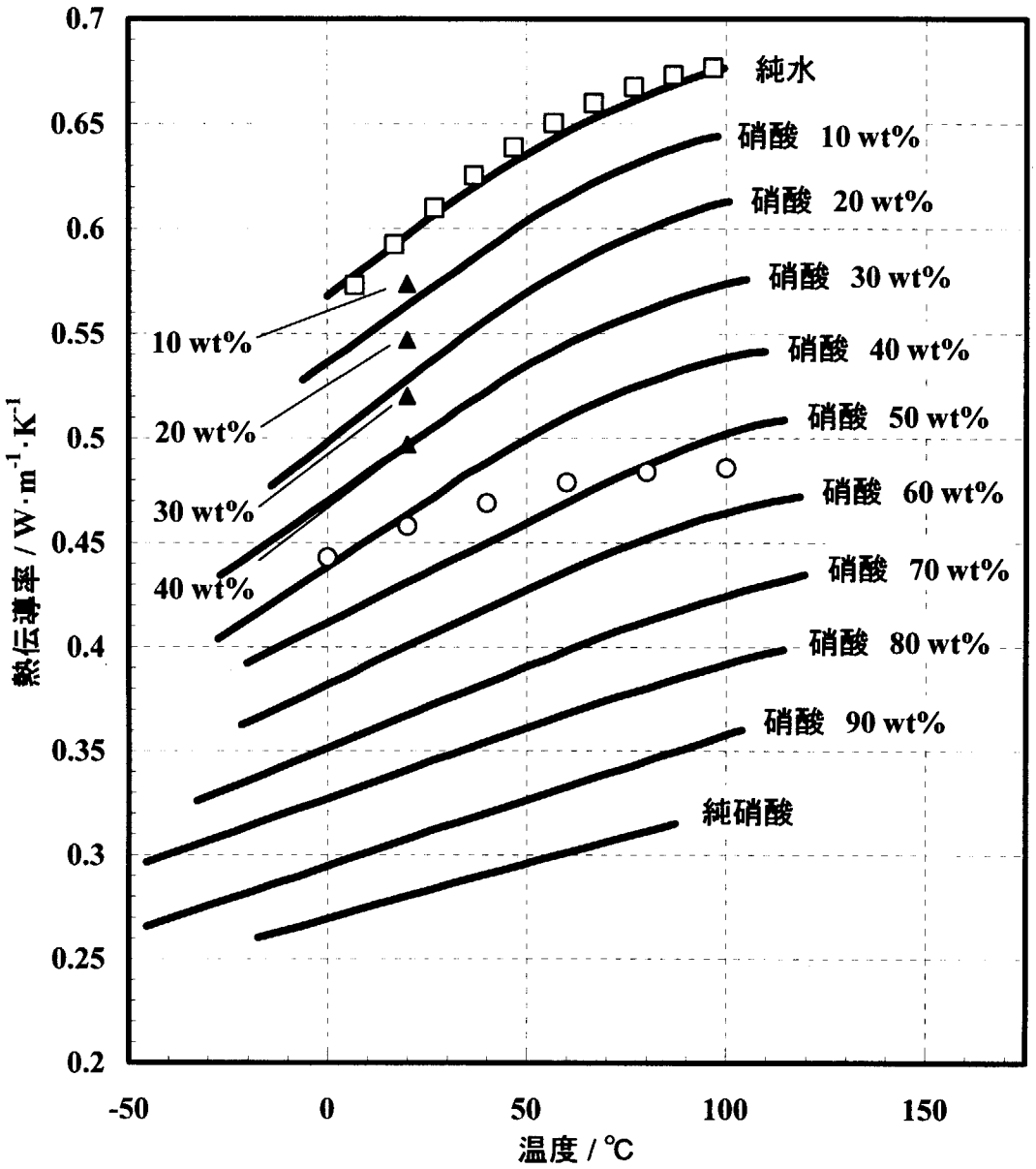


図１．７－２　－：硝酸水溶液の熱伝導率[5]、融点～沸点温度。□：表１．７－１、水の値[1]。○：表１．７－３、硝酸 50 wt%の値[2]。▲：温度 20 ℃、10、20、30、40 wt%の値[4]。

この図から、純水の熱伝導率についての報告値は相互によく一致しているが、硝酸水溶液の場合には、値にやや差があることがわかる。例えば、温度 20 ℃、50 wt%硝酸水溶液の場合で、熱伝導率の報告値は、それぞれ、0.431[5] $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$、または 0.458[2] $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ である。

表１．７－４には、その他の電解質水溶液[4]について、20 ℃における熱伝導率の値を示す。多くの場合で、溶質の濃度が高くなるのにともなって熱伝導率は小さくなる。逆に、熱伝導率が大きくなる電解質の代表なものは NaOH である。

表１．７－４　20℃における、その他の電解質水溶液の熱伝導率[4] / $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

電解質	溶質の質量百分率 / wt%							
	5	10	15	20	25	30	40	50
NaOH	0.613	0.626	0.633	0.639	0.642	0.644		
HCl	0.578	0.557	0.534	0.510	0.485	0.460		
H_2SO_4	0.589	0.579	0.569	0.557	0.546	0.533	0.505	0.474
H_3PO_4	0.586	0.578	0.568	0.556	0.543	0.532	0.509	0.485
NaCl	0.593	0.589	0.583	0.577	0.572			
$NaNO_2$	0.594	0.591	0.586	0.583	0.578	0.574	0.560	
$NaNO_3$	0.594	0.590	0.585	0.579	0.574	0.568	0.555	
Na_2CO_3	0.601	0.606	0.611					
Na_3PO_4	0.605	0.612						
$Sr(NO_3)_2$	0.593	0.589	0.584	0.578	0.571	0.565	0.549	
$AgNO_3$	0.592	0.586	0.581	0.574	0.565	0.557	0.539	0.513
$Th(NO_3)_4$	0.590	0.582	0.571	0.562				
NH_4Cl	0.582	0.565	0.548	0.531	0.513			
NH_3	0.565	0.534	0.506	0.483	0.462	0.445		

（引用文献）

1）　日本化学会　編：「改訂４版　化学便覧　基礎編Ⅱ」、丸善、東京、66-70(1994)。

2）　日本機械学会：「機械学会技術資料　流体の熱物性値集」、日本機械学会、東京、(1983)。

3）　化学工学協会　編：「改訂５版　化学工学便覧」、丸善、東京、92-99(1988)。

4）　佐藤一雄：「物性定数推算法　第６版」、丸善、東京、283-300(1972)。

5）　Fleming, R. F.: HW-57386, "A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department", (1958).

１．８　抽出エンタルピー変化

この項では、硝酸、または硝酸ウラニルの抽出反応に伴うエンタルピー変化、ΔH [J·mol^{-1}]、を扱う。**表１．８－１**または**－２**に、それぞれ、抽出、または逆抽出の場合について、エンタルピー変化の値[1)]を示す。各々の表中で、発熱する場合を負の値とする。これらの表からもわかるように、抽出反応は、硝酸ウラニルの場合が発熱反応、硝酸の場合が吸熱反応である。逆抽出の場合は、硝酸ウラニルの場合が吸熱反応、硝酸の場合が発熱反応である[1)]。

表１．８－１　抽出に伴うエンタルピー変化、25～75 ℃の平均値１）

初期水相ウラン濃度：0.416 mol·l^{-1}、有機相：30 vol% TBP／炭化水素希釈剤

初期水相硝酸濃度／ mol·l^{-1}	抽出に伴うエンタルピー変化 / 10^3 J·mol^{-1})	
	硝酸ウラニル	硝酸
2.0	-10	+7.5
3.0	-18	+5.0
4.0	-28	+2.9

表１．８－２　逆抽出に伴うエンタルピー変化、0～60 ℃の平均値１）

初期水相：純水、有機相：30 vol% TBP／炭化水素希釈剤

初期有機相モル濃度 / mol·l^{-1}		逆抽出に伴うエンタルピー変化 / 10^3 J·mol^{-1})
硝酸ウラニル	硝酸	
0.021	0.005	+25
0.210	0.05	+22
0.314	0.08	+25

（引用文献）

１）　Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 72-73(1980).

１．９　溶解度

再処理プロセスに関係する代表的な無機塩について、**表１．９－１**に水への溶解度をまとめて示す。この表中、硝酸ウラニル（$UO_2(NO_3)_2$）、硝酸ストロンチウム（$Sr(NO_3)_2$）、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）の場合には、特記した温度において飽和水溶液からの析出相が変化する。また、溶解度の値もその温度におけるものである。

表１．９－１　代表的な無機塩の水への溶解度[1]（飽和溶液 100 g 中の無水塩の g 数）/ wt%
析出相：飽和水溶液から析出する水和塩の水和数、および水和数の変化

１）　アクチノイド元素

無水塩	析出相	温度 / ℃									
		0	10	20	25	30	40	50	60	80	100
$UO_2(NO_3)_2$	6	49.7	52.0	54.4	55.9	57.9	62.3	67.3			
	3									79.0	82.6
	6→3								58.6 ℃ 75.7		
$Th(NO_3)_4$	0	65.0	65.2	65.6	66.0	66.4	67.4	68.7	70.3	74.3	78.8

２）　FP 元素

無水塩	析出相	温度 / ℃									
		0	10	20	25	30	40	50	60	80	100
$AgNO_3$	0	54.8	62.6	68.4	70.7	72.6	75.7	78.9	81.5	85.4	88.0
$BaNO_3$	1	4.72	6.25	8.27	9.27	10.30	12.35	14.6	16.9	21.4	25.6
$CsNO_3$	0	8.54	12.97	18.7	21.53	25.3	32.1	39.2	45.6	57.3	66.3
$La(NO_3)_3$	6	50.0	52.2	54.6	56.1	57.5	63.7	66.0	75.04	—	—
$Sm(NO_3)_3$	6				58.95						
$Nd(NO_3)_3$	6	56.0	56.9	58.8	59.1	59.5	61.7	64.7	68.6	75.34	—
$Sr(NO_3)_2$	4	28.4	34.5	40.7	44.1						
	0						47.4	47.8	48.3	49.4	50.8
	4→0					29.3 ℃ 47.0					

３）　その他の塩

無水塩	析出相	温度 / ℃									
		0	10	20	25	30	40	50	60	80	100
Na_2CO_3	10	6.54	10.8	18.1	22.7						
	1							32.2	31.6	31.1	30.9
	10→7					32 ℃ 31.2					
	7→1						35.37℃ 33.1				
$NaHCO_3$	0	6.48	7.52	8.72	9.32	9.96	11.29	12.64	14.10		19.1
$NaNO_2$	0	41.7	43.1	44.9	45.8	46.8	48.8	50.8	52.9	57.1	61.5
$NaNO_3$	0	42.2	44.6	46.8	47.9	49.0	51.2	53.3	57.1	59.7	63.7

水酸化ナトリウム（NaOH）の水に対する飽和・析出は、複雑な現象である。これは、NaOHの場合には、水和塩として無水塩～７水塩が存在し、さらに含水塩の融点が低いためである。NaOHの溶解度[1、2)]について、**表１．９－２**に示す。

表１．９－２　水酸化ナトリウムの溶解度[1、2)]（飽和溶液100 g中の無水塩のg数）/ wt%
析出相：飽和水溶液から析出する水和塩の水和数、水和数の変化、融点、共融点の別

析出相		温度 / ℃												
		0	5	10	12	15.5	20	25	30	40	50	61.8	64.3	80	110
4		29.6													
4→3.5			32.2												
3.5				34.0											
3.5	融点					38.9									
3.5→2	共融点		45.5												
2→1					50.7										
1							52.2	53.3	54.3	56.3	59.2				
1	融点												69.0		
1→0	共融点											74.2			
0														75.8	78.5

硝酸水溶液に対する、硝酸ウラニル（$UO_2(NO_3)_2$）の溶解度[3、4)]を**図１．９－１、２**に示す。**図１．９－１**から、温度の上昇にともなって$UO_2(NO_3)_2$の溶解度は、単純に増加することがわかる。一方、硝酸濃度に対しては、おおよそ7～8 $mol \cdot l^{-1}$で$UO_2(NO_3)_2$の溶解度は最小となり、それよりも濃度が低く、あるいは高くなったいずれの場合でも、溶解度は増加することもわかる。

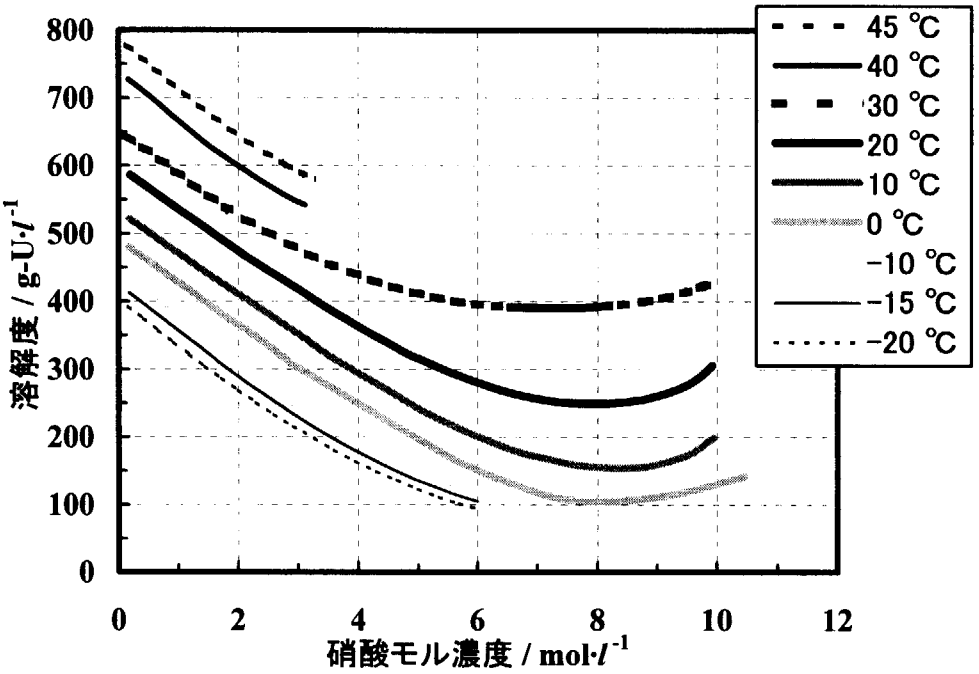


図１．９－１　硝酸ウラニルの溶解度[3]。

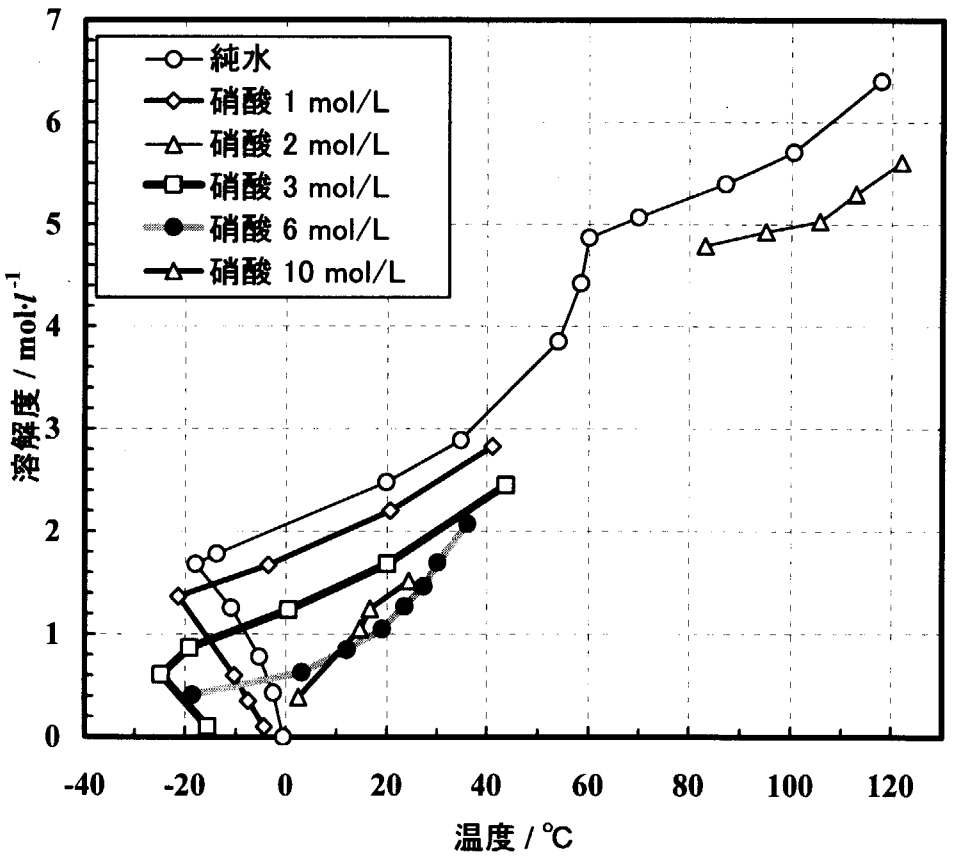


図１．９－２　硝酸ウラニルの溶解度[4]。

難溶性無機塩のうち、ヨウ化銀（AgI）、ヨウ化パラジウム（PdI_2）の水に対する溶解度について、I-131 放射性トレーサーを用いて測定した値[5]が報告されている。それらを**表１．９－３**に示す。表中 100 ℃における値は外挿値である。

表１．９－３　難溶性塩の溶解度[5] / mol·kg^{-1}

温度 / ℃	ヨウ化銀	ヨウ化パラジウム
25	8.0×10^{-9}	9.0×10^{-8}
50	3.0×10^{-8}	3.0×10^{-7}
90	6.5×10^{-9}	6.3×10^{-7}
100	(7.3×10^{-9})	(7.1×10^{-7})

()内は外挿値

ヨウ化銀の水に対する溶解度の値は、これまで与えられてきた値（20 ℃）[1]である 3.4×10^{-5} g·dm^{-3}（ほぼ 1.4×10^{-7} mol·kg^{-1} に相当）と比べてかなり小さい。

（引用文献）

1）　日本化学会　編：「改訂４版　化学便覧　基礎編Ⅱ」、丸善、東京、161-171(1994)。

2）　日本化学会　編：「化学便覧　基礎編Ⅱ」、丸善、東京、(1966)。

3）　EXXON Nuclear Company: DOCKET 50-564, “Nuclear fuel Recovering and Recycle Center: Preliminary Safety Analysis Report”.

4）　Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, “Purex Technical Manual”, Chapter 6, 49(1980).

5）　Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M., Adachi, T.: Nucl. Technol., 99, 70(1992).

１．１０　活量係数

表１．１０－１に、温度 25 ℃における硝酸水溶液[1)]について、硝酸モル濃度が 0～15.0 mol·l^{-1} の範囲での、硝酸の化学量論的活量係数（stoichiometric activity coefficient）γ_{st} [-]と平均イオン活量係数（mean ionic activity coefficient）$\gamma_{\pm}$ [-]、非解離硝酸の活量係数γ_u [-]、硝酸の解離度α [-]、および水の相対活量a_{H_2O} [-] を示す。

表１．１０－１　温度 25 ℃における硝酸水溶液[1)]中の硝酸の活量係数、解離度、水の活量

硝酸のモル濃度	化学量論的活量係数	平均イオン活量係数	非解離硝酸の活量係数	硝酸の解離度	水の相対活量
0	1.000	1.000	1.000	1.00000	1.000000
0.001	0.966	0.996	1.001	0.99994	0.999993
0.002	0.953	0.953	1.001	0.99988	0.999958
0.005	0.929	0.929	1.002	0.99972	0.999891
0.01	0.905	0.906	1.003	0.99947	0.999755
0.02	0.876	0.877	1.006	0.9990	0.99951
0.05	0.829	0.831	1.015	0.9978	0.99887
0.1	0.793	0.796	1.031	0.9960	0.99755
0.2	0.758	0.763	1.063	0.9930	0.9951
0.5	0.730	0.741	1.165	0.9852	0.9884
0.7	0.731	0.746	1.24	0.980	0.9793
1.0	0.746	0.766	1.36	0.973	0.9697
1.5	0.793	0.825	1.58	0.961	0.9526
2.0	0.859	0.906	1.84	0.948	0.9298
2.5	0.943	1.011	2.14	0.933	0.9048
3.0	1.05	1.149	2.49	0.914	0.8770
3.5	1.17	1.31	2.89	0.892	0.848
4.0	1.315	1.52	3.35	0.866	0.816
4.5	1.465	1.75	3.88	0.839	0.785
5.0	1.625	2.01	4.49	0.809	0.752
5.5	1.79	2.30	5.19	0.780	0.721
6.0	1.97	2.63	5.99	0.748	0.688
6.5	2.16	3.02	6.91	0.716	0.656
7.0	2.36	3.46	7.96	0.682	0.624
7.5	2.565	3.94	9.16	0.651	0.587
8.0	2.78	4.49	10.54	0.620	0.563
8.5	3.005	5.10	12.1	0.589	0.532
9.0	3.24	5.79	13.9	0.559	0.502
9.5	3.49	6.59	16.0	0.530	0.473
10.0	3.75	7.48	18.3	0.501	0.444
11.0	4.30	9.75	23.6	0.441	0.395
12.0	4.95	13.0	30.8	0.381	0.339
13.0	5.69	17.0	40.0	0.321	0.286
14.0	6.57	25.3	53.0	0.260	0.235
15.0	7.62	38.0	71.0	0.200	0.186
16.0	8.86	59.0	96.0	0.151	0.142
17.0	10.3	90.0	132.0	0.115	0.103

表１．１０－１（続き）

硝酸のモル濃度	化学量論的活量係数	平均イオン活量係数	非解離硝酸の活量係数	硝酸の解離度	水の相対活量
18.0	12.0	141.0	184.0	0.085	0.071
19.0	13.9	240.0	253.0	0.058	0.045
20.0	15.7	420.0	332.0	0.037	0.028
21.0	17.6	840.0	431.0	0.021	0.015
22.0	19.4	1800.0	542.0	0.011	0.008
23.0	20.7				
23.2	20.9				
23.4	21.1				
23.6	21.1				
23.867	21.0				

表１．１０－１に示した値の中で、硝酸モル濃度 0.05～9.0 mol·l^{-1} の範囲における平均イオン活量係数を、**図１．１０－１**に示す。

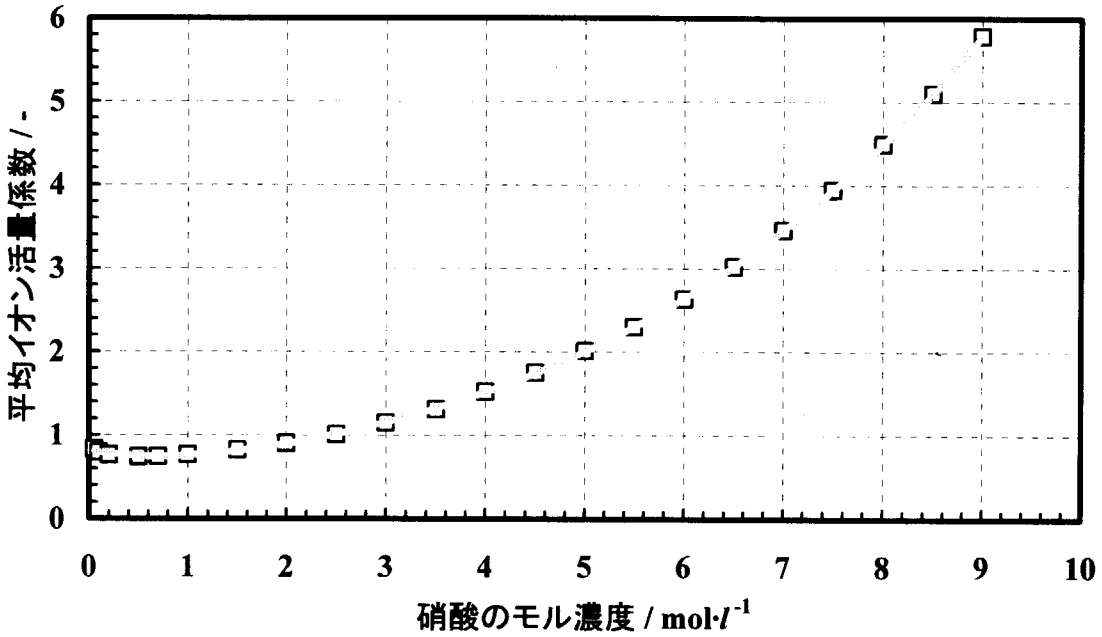


図１．１０－１　25℃における、硝酸水溶液中の硝酸の平均イオン活量係数。

この図中に示した値について、最小自乗法により６次の近似多項式を求めると（**式１．１０－１**）が得られる。この式による計算値の、実験値に対する相対偏差は、22 個のデータに対して 0.01～2.7 %、平均 0.7 %である。

$$\gamma_{\pm} = 2.445\times10^{-6}c^{6} - 7.372\times10^{-4}c^{5} + 9.026\times10^{-3}c^{4} - 5.275\times10^{-2}c^{3} + 0.2069c^{2} - 0.2232c + 0.8191 \quad \text{（式１．１０－１）}$$

$\gamma_{\pm}$ [-]：平均イオン活量係数、c [mol·l^{-1}]：25 ℃における硝酸のモル濃度

この式は、便宜のためのみの式で、より理論的には、イオン活量係数はイオン強度 I の平方根の関数として記述される[2)]。

表１．１０－２には、再処理プロセスに関係する様々な電解質について、温度 25 ℃、重量モル濃度 0.1～3.5 mol·kg^{-1} における、水溶液中の平均イオン活量係数[3)]を示す。

表１．１０－２　温度25 ℃における水溶液中の様々な電解質の平均イオン活量係数[3)] / -

電解質	重量モル濃度 / mol·kg^{-1}									
	0.1	0.2	0.4	0.6	1.0	1.4	2.0	2.5	3.0	3.5
$AgNO_3$	0.734	0.657	0.567	0.509	0.429	0.374	0.316	0.280	0.252	0.229
HNO_3	0.791	0.754	0.725	0.717	0.724	0.745	0.793	0.846	0.909	—
NH_4NO_3	0.740	0.677	0.606	0.562	0.504	0.464	0.419	0.391	0.368	0.348
Na_2CO_3	0.466	0.394	0.332	0.301	0.264	0.238	—	—	—	—
NaH_2PO_4	0.744	0.675	0.593	0.593	0.468	0.420	0.371	0.343	0.320	0305
$NaNO_3$	0.762	0.703	0.638	0.599	0.548	0.514	0.478	0.455	0.437	0.422
UO_2Cl_2	0.539	0.505	0.500	0.527	0.614	0.737	0.968	1.216	1.535	—
$UO_2(ClO_4)_2$	0.604	0.612	0.698	0.841	1.341	2.30	5.70	12.90	29.8	67.9
$UO_2(NO_3)_2$	0.543	0.512	0.518	0.555	0.679	0.855	1.218	1.602	2.00	2.37
UO_2SO_4	*0.150*	0.102	0.0689	0.0566	0.0439	0.0391	0.0367	0.0370	0.0383	0.0401

斜字：補外により求められた値。

（引用文献）

1）　Davis, W., Jr., De Bruin, H. J. : J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1069(1964).

2）　Sandler, S. I., Ed.: "Models for thermodynamic and phase equilibria calculations", Marcel Dekker, Inc., New York, 628(1994).

3）　日本化学会　編：「改訂４版　化学便覧　基礎編Ⅱ」、丸善、東京、457(1994)。

１．１１　凝固点

（１）　純物質の凝固点[1)]

再処理プロセスに関係する物質のうち、常温で液体である物質の凝固点（融点）をまとめて、**表１．１１－１**に示す。

表１．１１－１　液体純物質の凝固点[1)]

物質	H_2O	HNO_3	TBP	ドデカン	$N_2H_4 \cdot H_2O$
凝固点 / ℃	0.00	-42	-80	-9.587	-40

常温で固体の物質のうち、硝酸塩の融点（凝固点）について**表１．１１－２**に示す。この表からわかるように、融点が、100℃未満と比較的低いものは全て含水塩である。融点が、100℃以上と比較的高いのものは、全て無水塩である。

表１．１１－２　硝酸塩の融点[1)]

融点 100 ℃未満		融点 100 ℃以上	
塩	融点 / ℃	塩	融点 / ℃
$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	60.2	$NaNO_3$	306.8
$La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	40	KNO_3	339
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	78	$CsNO_3$	414
$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	85	$Ba(NO_3)_2$	592
$Gd(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	92	Sr(NO3)2	570
$Dy(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	88.6	$AgNO_3$	213
$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	60.5	NH_4NO_3	169.6
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	47.2		

その他の、再処理プロセスに関係する物質の融点について、**表１．１１－３**に示す。これの中で、特にRuO_4は、酸化物としては特異的に融点が低い。

表１．１１－３　その他の固体物質の融点[1)] / ℃

物質	KOH	NaOH	RuO_4	Tc_2O_7	NH_2OH
凝固点 / ℃	360.4±0.7	318.4	25.4	119.5	33

（２） 混合物（溶液）の凝固点

一般に、溶液の凝固点は、溶媒よりも低くなる。１．５節で述べた沸点の場合と同様に、希薄溶液において、溶質と溶媒の間の相互作用が無視できる程度に小さい場合には、凝固点が降下する程度 $\Delta\theta_f$ は、溶質濃度と、溶媒に固有の定数、モル凝固点降下 K_f のみで決まり、

$$\Delta\theta_f = K_f \frac{n}{m} \qquad \text{（式１．１１－１）}$$

m [kg]：溶媒の質量、n [mol]：溶質の物質量

で与えられる。水について、K_fの値は 1.853 K である。

水溶液の凝固点について、10～70 wt%硝酸の場合のおおよその値[2]、および、5～30 wt%炭酸ナトリウム、5～70 wt%水酸化ナトリウム水溶液についての値[2]を**表１－１１．４**に示す。

表１．１１－４ 水溶液の凝固点[2]

硝酸

濃度 / wt%	10	20	30	40	50	60	70
凝固点 / ℃	-7	-15	-29	-28	-21	-22	-34

炭酸ナトリウム

濃度 / wt%	5	10	15	20	25	30
凝固点 / ℃	-2	10	18	24	27	30

水酸化ナトリウム

濃度 / wt%	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
凝固点 / ℃	-12	-15	-21	-27	-17	0	11	14	10	10	32	52	62	66

（引用文献）

１） 日本化学会 編：「改訂４版 化学便覧 基礎編Ⅰ」、丸善、東京、177, 190, 340, 425(1994)。

２） Fleming, R. F.: HW-57386, "A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department", (1958).

１．１２　溶解熱

溶解熱（heat of dissolution）とは、混合熱の一種で、定温定圧下で溶質が溶媒に溶けるときに発生または吸収する熱量である。

図１．１２－１～－３に、硝酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムそれぞれの１ｇあたりの溶解熱を示す。溶解熱は、様々なモル比の溶液について報告されている 25 ℃における生成熱（エンタルピー）の値[1)]、すなわち、

（溶液の生成熱）＝（溶質の生成熱）＋（溶解熱）

から算出し、発熱する場合を正の値とした。生成熱には、モル比 0 の場合の値[1)]、すなわち各化合物の生成熱、を用いた。

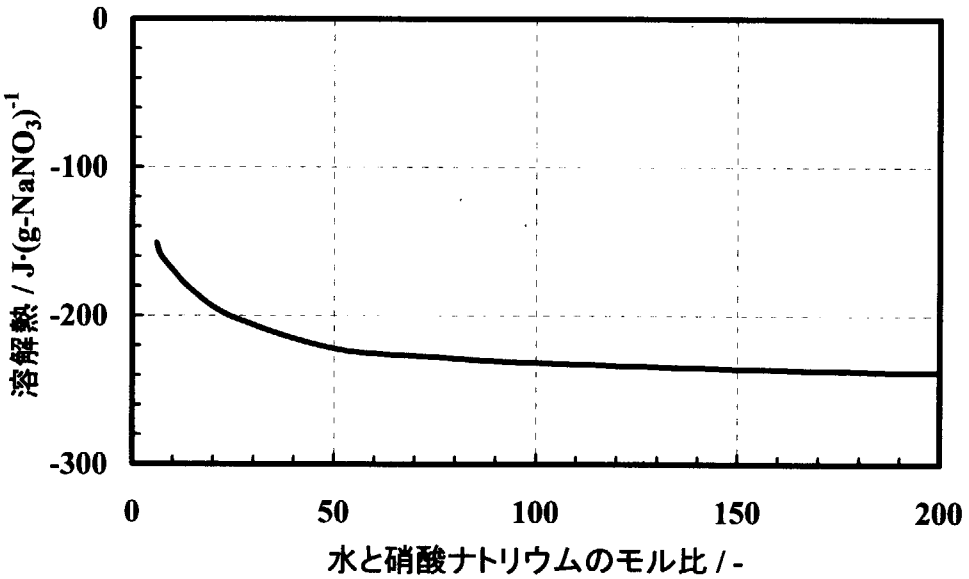


図１．１２－１　硝酸ナトリウムの水に対する溶解熱。25 ℃。

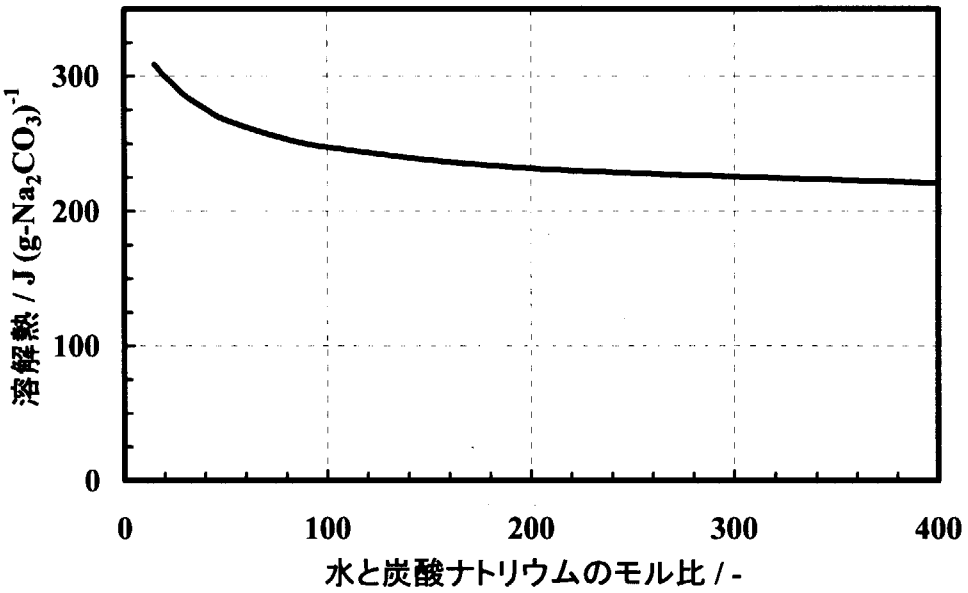


図１．１２－２　炭酸ナトリウムの水に対する溶解熱。25 ℃。

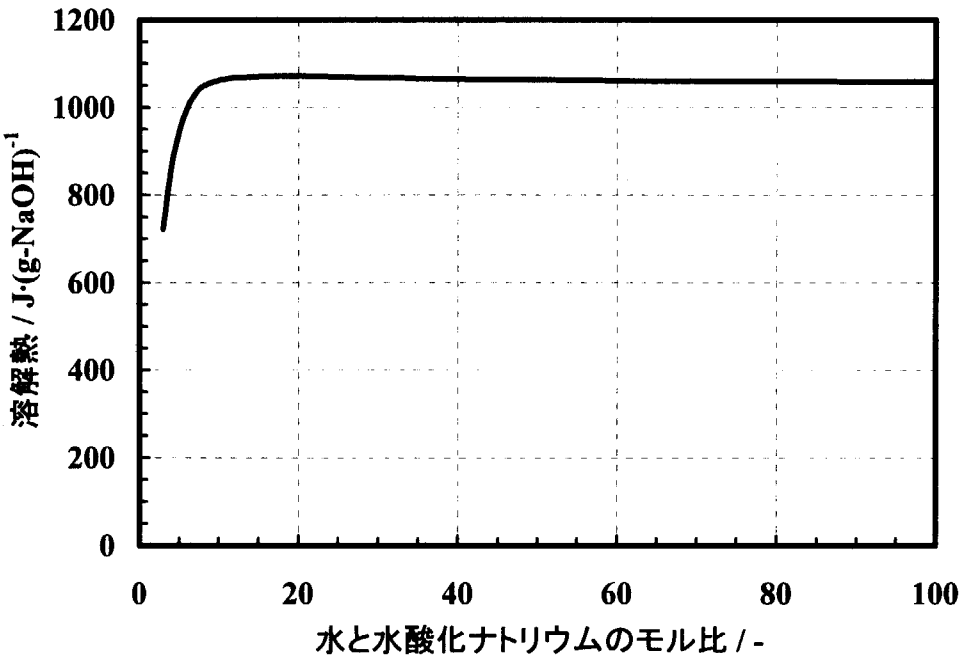


図１．１２－３　水酸化ナトリウムの水に対する溶解熱。25 ℃。

溶解熱の値は、低いモル比において大きく変化し、モル比が大きくなるに従って一定値に近づく。硝酸ナトリウム、水酸化ナトリウムの場合、これらの値は、表１．１２－１に示した、25 ℃、

無限希釈の場合における標準溶解エンタルピーの値[2)]とほぼ一致する。

表１．１２－１　標準溶解エンタルピー*（25 ℃）[2)]と相当する溶解熱

化合物	標準溶解エンタルピー / 10^3 J·mol^{-1}	相当溶解熱 / J·g^{-1}
$NaNO_3$	20.50	-241.2
NaOH	-44.52	1113

＊無限希釈

（引用文献）

1）　Fleming, R. F.: HW-57386, "A Compilation of Physical and Chemical Properties of Materials and Streams Encountered in the Chemical Processing Department", (1958).

2）　日本化学会　編：「改訂４版、化学便覧、基礎編Ⅱ」、丸善、東京、254-255, 290-291(1994)。

１．１３ 酸化還元電位

酸化還元電位（oxidation-reduction potential）は、

O（酸化体）$+ne^- \rightarrow$ R（還元体）

または

R（還元体）$\rightarrow$ O（酸化体）$+ne^-$

で表わされる酸化還元反応が起きているときに、これらの物質と反応しない電極が示す電位で、系の酸化力、または還元力の指標となる。ある系の酸化還元電位 E_e は、：酸化体 O、還元体 R の活量、それぞれ a_O または a_R、を用いて

$$E_e = E^\circ + (RT / nF) \cdot \ln (a_O / a_R) \qquad \text{（式１．１３－１）}$$

E°：標準電極（または酸化還元）電位、R：気体定数、T [K]：絶対温度、

n [-]：電子の数、F：ファラデー定数

と表わされる。一般的に、E_e が大きな正の値である系ほど酸化力が強いと言える。標準電極電位 E°は、1 atm、25 ℃で、

O（酸化体）$+ne^- \rightleftharpoons$ R（還元体）

の化学平衡が成立しているとき、この反応の自由ギブスエネルギー変化をΔG、平衡定数を K とすると、

$$E^\circ = -\Delta G / nF = (RT / nF) \cdot \ln K \qquad \text{（式１．１３－２）}$$

で与えられる。

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

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

表１．１３－１に、アクチノイド元素の酸化還元反応の標準電極電位[1－4]を示す。**表１．－１３－２**には、その他再処理に関連する酸化還元反応の標準酸化還元電位[1、2]を示す。

表 1．13－1 アクチノイド元素の酸化還元反応の標準電極電位[1－4)]

元素	酸化還元反応式	標準電極電位／V vs. NHE
U	$U^{3+} + 3e^- = U$	-1.789[1)] -1.66[2)]
	$U^{4+} + e^- = U^{3+}$	-0.607[1)] -0.52[2)]
	$UO_2^{2+} + e^- = UO_2^+$	-0.163[2)] +0.05[1)]
	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- = U^{4+} + 2H_2O$	+0.273[2)] +0.329[3)] +0.330[1)]
	$UO_2^+ + 4H^+ + e^- = U^{4+} + 2H_2O$	+0.62[1)]
Pu	$Pu^{4+} + e^- = Pu^{3+}$	+0.92[4)] +0.97[1)] +1.01[2)]
	$PuO_2^+ + 4H^+ + 2e^- = Pu^{3+} + 2H_2O$	+1.10[4)]
	$PuO_2^+ + 4H^+ + e^- = Pu^{4+} + 2H_2O$	+1.04[2)] +1.15[1)] +1.29[4)]
	$PuO_2^{2+} + e^- = PuO_2^+$	+0.91[4)] +0.93[1)] +1.016[2)]
	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- = Pu^{4+} + 2H_2O$	+1.04[1)] +1.10[4)]
	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- = Pu^{3+} + 2H_2O$	+1.04[4)]
Np	$Np^{3+} + 3e^- = Np$	-1.856[1)] -1.79[2)]
	$Np^{4+} + e^- = Np^{3+}$	+0.137[2)] +0.147[1)]
	$NpO_2^+ + 4H^+ + e^- = Np^{4+} + 2H_2O$	+0.75[1)]
	$NpO_2^{2+} + e^- = NpO_2^+$	+1.15[1)] +1.236[2)]
Am	$AmO_2^+ + 4H^+ + e^- = Am^{4+} + 2H_2O$	+1.261[1)]
	$AmO_2^{2+} + e^- = AmO_2^+$	+1.59[2)] +1.639[1)]
	$AmO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- = Am^{3+} + 2H_2O$	+1.694[1)]
	$AmO_2^+ + 4H^+ + 2e^- = Am^{3+} + 2H_2O$	+1.72[2)]
	$Am^{4+} + e^- = Am^{3+}$	+2.18[1)]

表 1．13－2 その他再処理に関連する酸化還元反応の標準電極電位[1、2)]

元素	酸化還元反応式	標準電極電位／V vs. NHE
H	**$2H^+ + 2e^-$ = H_2 ：標準水素電極**	**±0.0000**
	$H_2N_2O_2 + 6H^+ + 4e^- = 2NH_3OH^+$	+0.387[1)]
	$HN_{2\,(aq)} + 11H^+ + 8e^- = 3NH_4^+$	+0.695[1)]
	$HNO_{2\,(aq)} + H^+ + e^- = NO_{(g)} + H_2O$	+0.996[2)] +1.00[1)]
N	$N_2 + 5H^+ + 4e^- = N_2H_5^+$	-0.23[1)]
	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e^- = N_2O_{4\,(g)} + 2H_2O$	+0.803[1、2)]
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0.94[1、2)]
	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0.957[2)] +0.96[1)]
	$N_2O_{4\,(g)} + 4H^+ + 4e^- = 2NO_{(g)} + 2H_2O$	+1.03[1)] +1.039[2)]
	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e^- = 2HNO_2$	+1.07[1、2)]
	$N_2O_{4\,(g)} + 8H^+ + 8e^- = N_{2\,(g)} + 4H_2O$	+1.357[2)]
O	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1.299[1、2)]
Ru	$RuCl_5^{2-} + 3e- = Ru + 5Cl^-$	+0.601[1)]
	$RuO_2 + 4H^+ + 4e^- = Ru + 2H_2O$	+0.68[2)]
	$RuO_4 + 4H^+ + 4e^- = RuO_2 + 2H_2O$	+1.387[2)]
Tc	$TcO_2 + 4H^+ + 4e- = Tc + 2H_2O$	+0.272[2)]
	$Tc^{2+} + 2e^- = Tc$	+0.4[1)] +0.400[2)]
	$TcO_2 + 4H^+ + 2e^- = Tc^{2+} + 2H_2O$	+0.6[1)]
	$TcO_4^- + 4H^+ + 3e^- = TcO_2 + 2H_2O$	+0.7[1)] +0.738[2)]

（引用文献）

1） 玉虫伶太：「電気化学」、東京化学同人、東京、299-315(1967)。

2） 日本化学会 編：「改訂４版 化学便覧 基礎編Ⅱ」、丸善、東京、464-468(1994)。

3） Guorong, M., Liufang, Z., Chengfa, Z.: Radiochim. Acta, 38, 145(1985).

4） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 58(1980).

１．１４　吸収スペクトル

この節では、赤外線－可視光－紫外線の波長領域の光（電磁波）吸収スペクトルについて扱う。この波長領域における電磁波吸収は、分子振動準位の遷移（赤外線）、原子軌道または分子軌道におけ電子準位の遷移（近赤外線－可視光－紫外線）に対応する。ここでは、それらを区別するため、それぞれ、振動スペクトル、および電子スペクトルと呼ぶ。

まず、**表１．１４－１～３**に、再処理プロセス関係する代表的な物質について、電子スペクトル（近赤外線－可視光－紫外線域）における吸収極大の波長とモル吸光係数をまとめて示す。

表１．１４－１　水の吸収極大波長とモル吸光係数[1)]

吸収極大波長 / nm	760	970	1190	1450	1940
$\log_{10}(\varepsilon / l\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1})$	-3.33	-2.08	-1.72	-0.33	0.31

表１．１４－２　分子またはイオン[1)]の吸収極大波長とモル吸光係数

化学種	溶媒など	吸収極大波長 / nm	$\log_{10}(\varepsilon / l\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1})$
NO_3^-	H_2O	300	0.84
NO_2^-	H_2O	210	3.76
		287	1.18
		355	1.38
N_2O_3	トルエン	662	1.30
I^-	H_2O	194	4.1
		226	4.1
I_2	気体	520	2.91
	CCl_4	520	2.99
I_3^-	H_2O	288	4.60
		353	4.42
Cl^{-1}	H_2O	181	4.0
Cl_2	CCl_4	332	2.00

表１．１４－３　気体物質の吸収極大波長[1)]

物質	NO_2	N_2O_4	N_2H_4
吸収極大波長 / nm	400	260(ｼｮﾙﾀﾞｰ)、340	233、230、228、225、223

１．１４．１　硝酸イオンの電子スペクトル[2)]

硝酸の吸収は、主に硝酸イオン（NO_3^-）に起因する。**図１．１４－１**に、NO_3^-または硝酸の電子スペクトルを示す。この図からもわかるように、NO_3^-は可視光領域の光はほとんど吸収せず、300 nm 付近の吸収極大は、TBP に抽出されることにより短波長側（高エネルギー側）の 280 nm

付近にシフトする。

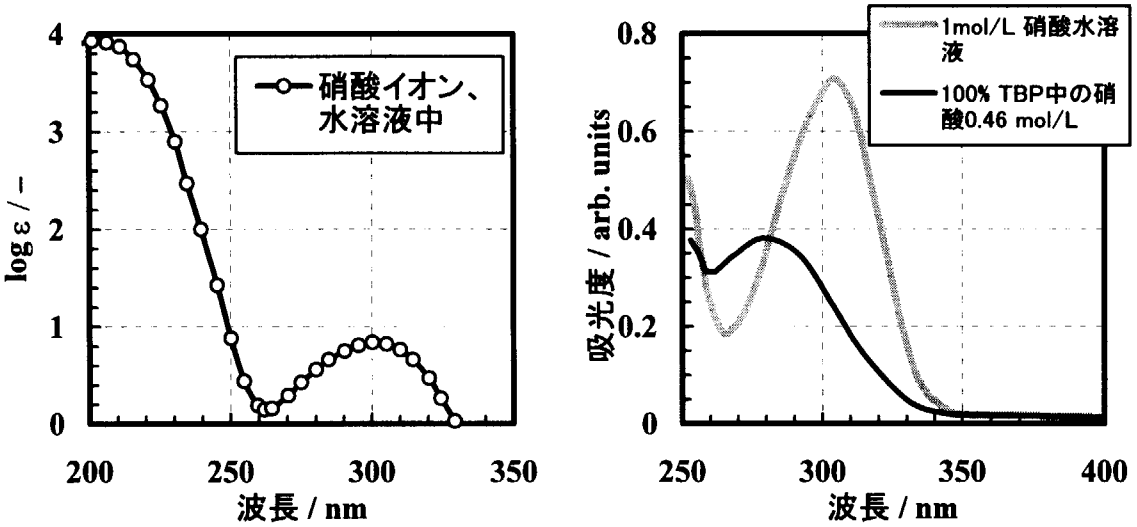


図１．１４－１　硝酸の電子スペクトル[2)]。

図１．１４－２～４には、様々な遷移および典型金属硝酸塩の *tert*-ブチルアルコール（2-メチル 2-プロパノール）溶液について、対カチオンおよび溶媒の吸収が補正された電子スペクトルを示す。これらの図から、NO_3^-の電子スペクトルは、共存する対カチオンの種類により影響を受けると考えられる。

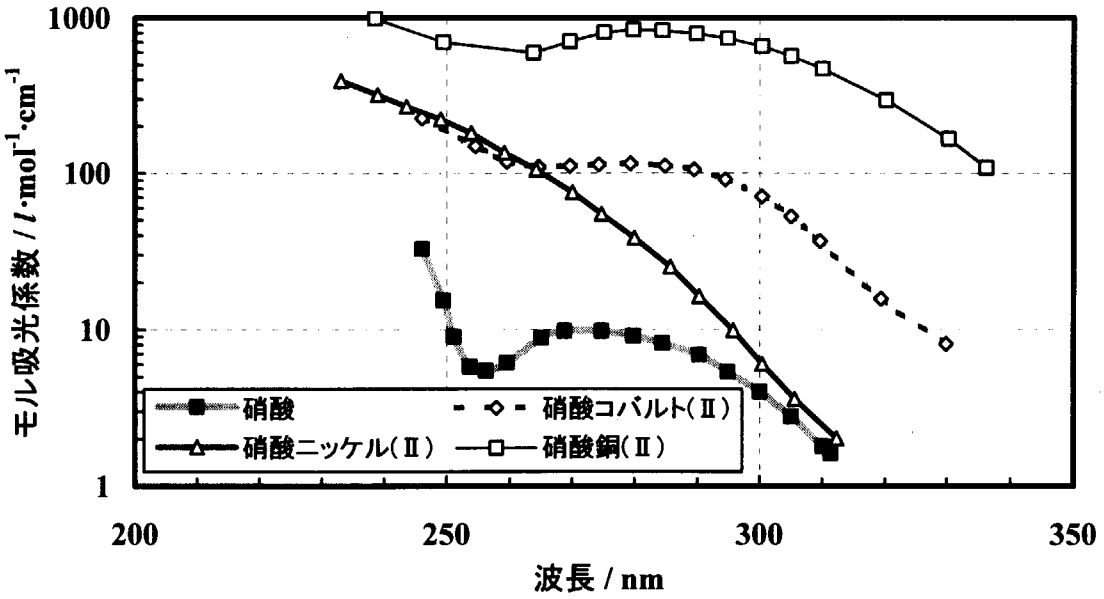


図１．１４－２　硝酸塩（２価カチオン）の場合の電子スペクトル[2)]。溶媒：tert-ブチルアルコール。対カチオン、溶媒による吸収を補正。

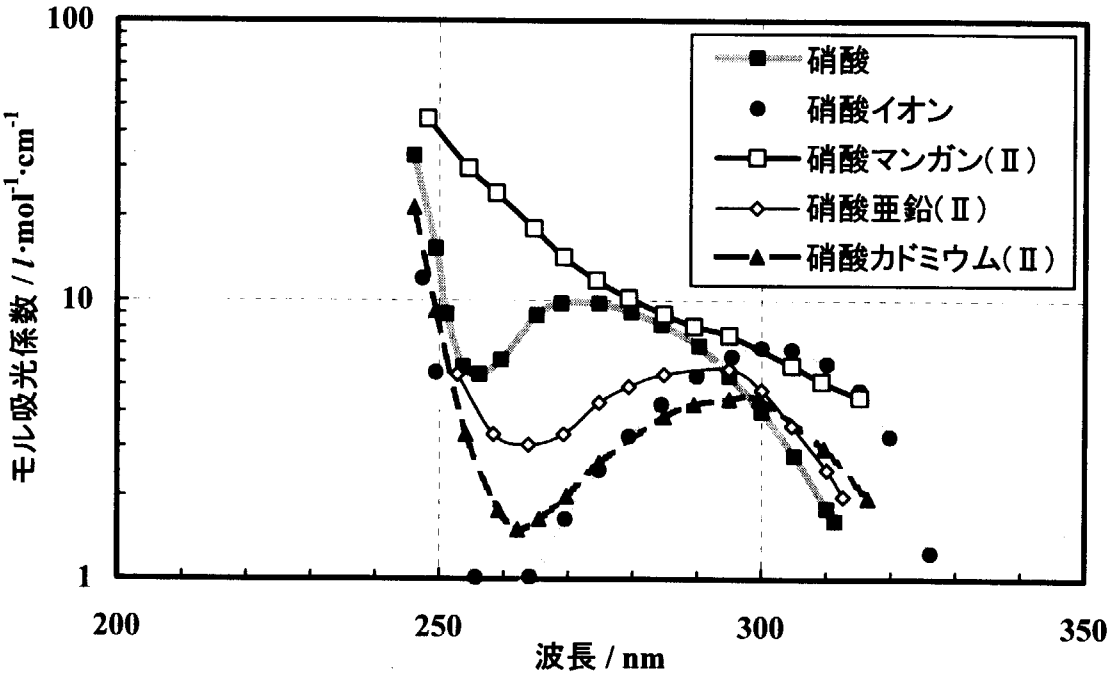


図１．１４－３　硝酸塩（２価カチオン）の電子スペクトル[2]。溶媒：tert-ブチルアルコール。対カチオン、溶媒による吸収を補正。

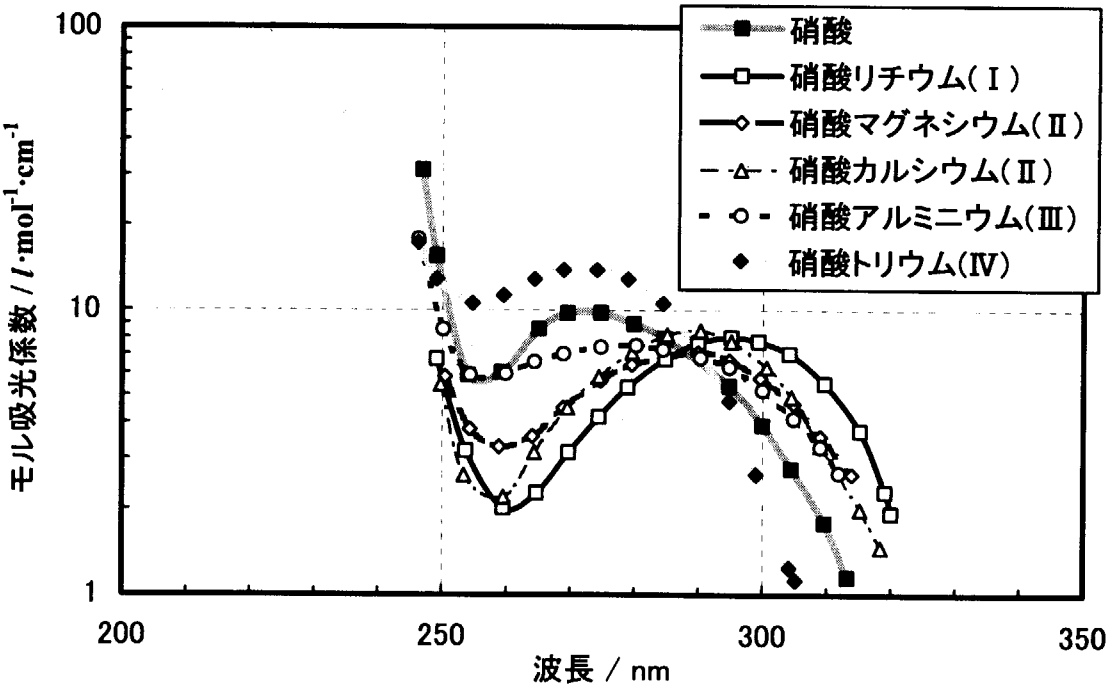


図１．１４－４　硝酸塩（１～４価カチオン）の電子スペクトル[2]。溶媒：tert-ブチルアルコール。対カチオン、溶媒による吸収を補正。

図１．１４－２に示したのは、スペクトルの変化、特にモル吸光係数の変化、が大きい場合で、対カチオンは遷移金属の Cu^{2+}、Co^{2+}または Ni^{2+}である。これらのイオンが、錯体を形成する典型的なイオンであることから、この場合には NO_3^-が錯体を形成してスペクトルが変化したと考えられる。**図１．１４－３、４**に示したのは、スペクトルの変化が比較的小さい場合で、対カチオンは、遷移金属の Mn^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+}および Th^{4+}、典型金属の Li+、Ca^{2+}、Al^{3+}である。

１．１４．２　アクチノイド元素イオンの電子スペクトル[2)]

（１）　ウラン（Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ）イオン

図１．１４－５に示したのは、希酸中の U^{3+}イオンの電子スペクトルである。

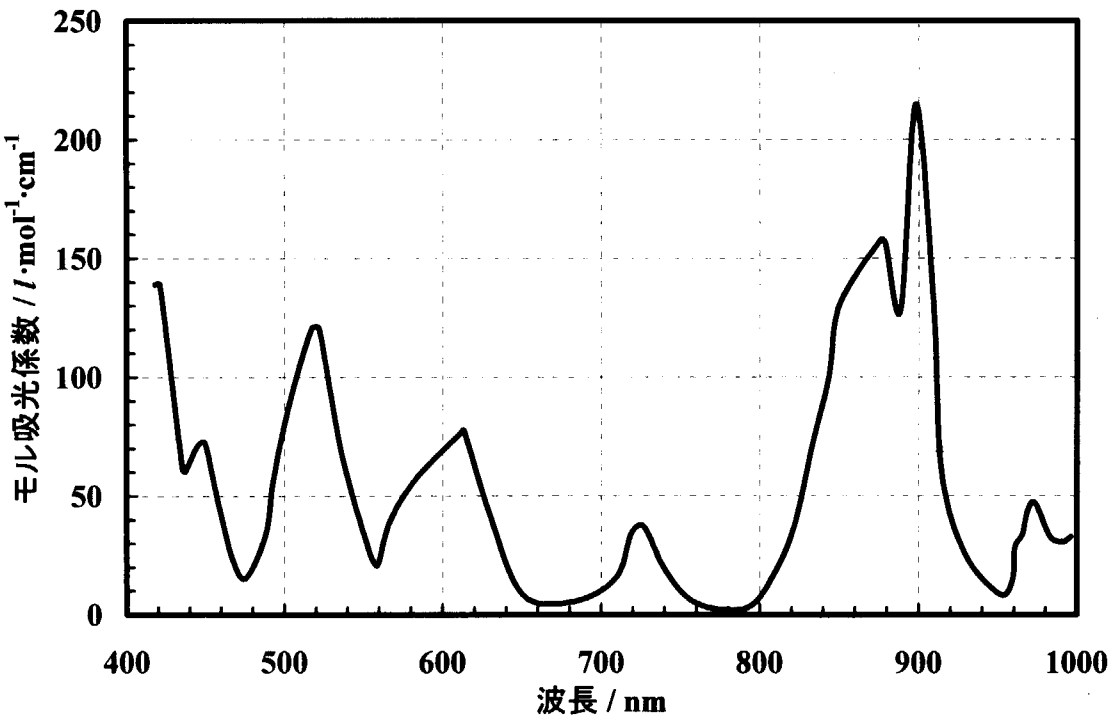


図１．１４－５　ウラン（Ⅲ）イオン U^{3+}の電子スペクトル[2)]。希酸水溶液中。

図１．１４－６には、U^{4+}イオンの電子スペクトル[10)]を示す。

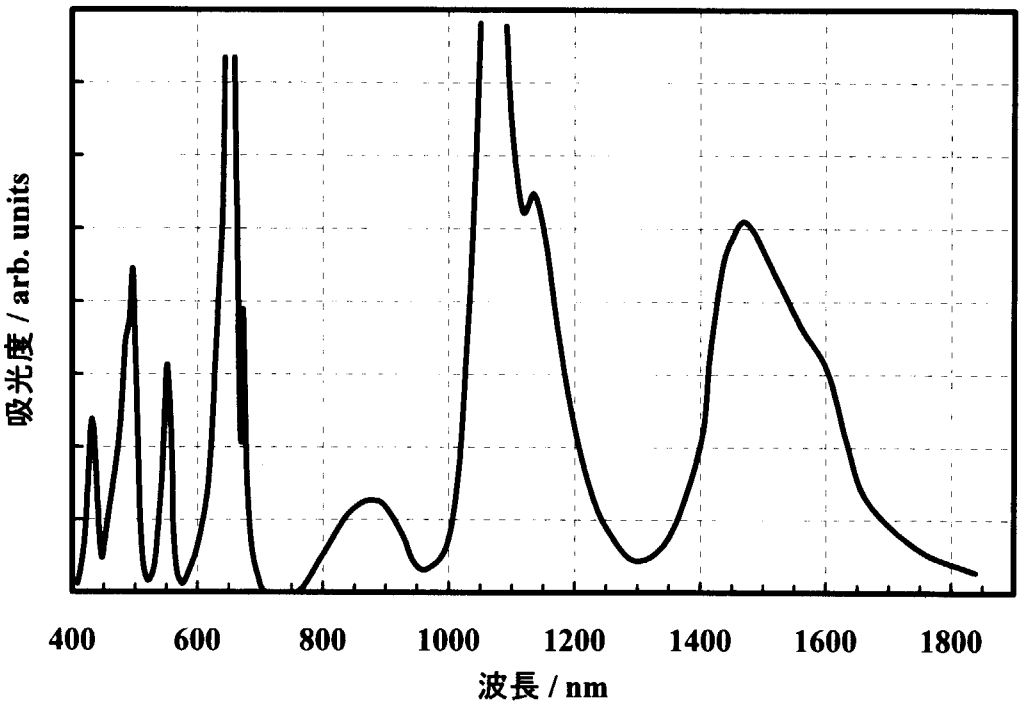


図１．１４－６　ウラン（Ⅳ）イオン U^{4+} の電子スペクトル[10]。

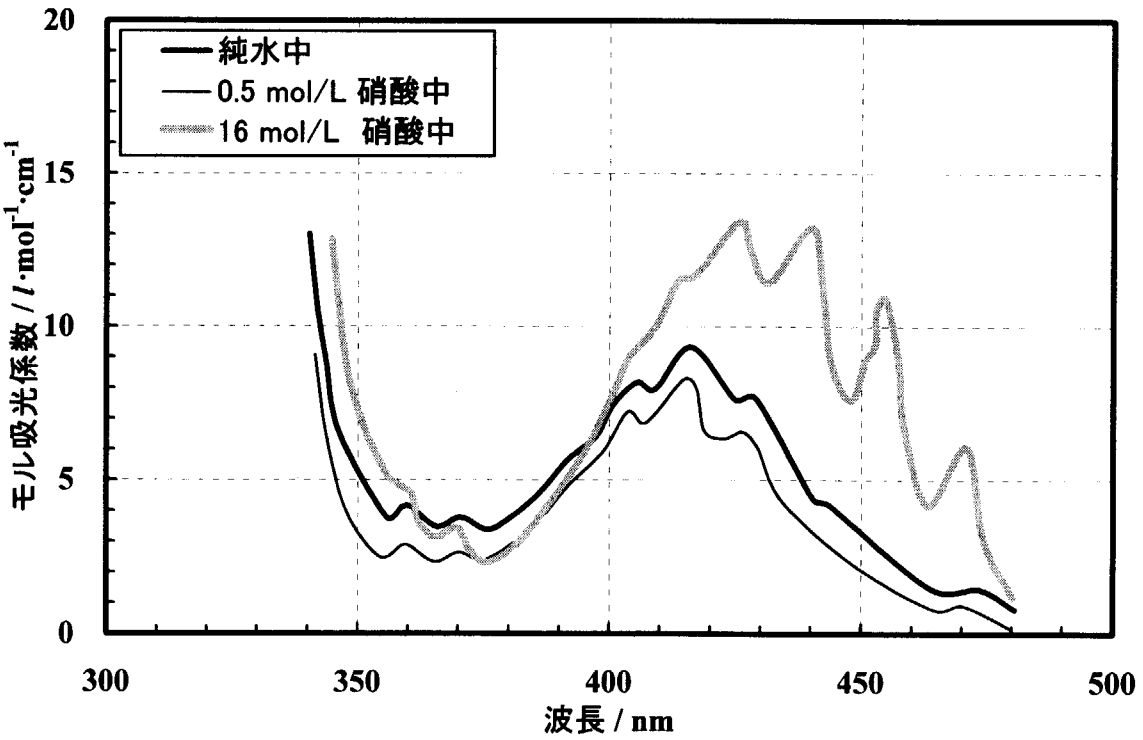


図１．１４－７　ウラン（Ⅵ）イオン UO_2^{2+} の電子スペクトル[2]。純水または硝酸水溶液中。対アニオン：硝酸イオン。

図１．１４－７に示したのは、硝酸ウラニル水溶液の電子スペクトルを示す。この図から、UO_2^{2+}の吸収極大は、純水溶液の場合と希硝酸水溶液（0.5 mol·l^{-1}）の場合とでは、吸収極大の波長もあまり変化しておらず、また、モル吸光係数の値も希硝酸水溶液の場合でやや小さくなる程度であることがわかる。これに対して、濃硝酸（16 mol·l^{-1}）の場合には、全体にモル吸光係数が大きくなり、また、ピーク位置、ピーク相互の相対強度も変化する。

図１．１４－８には、有機溶媒（100 % TBP）中の、硝酸ウラニルの電子スペクトルを示す。この図と、**図１．１４－７**に示した水溶液の場合と比べると、各吸収ピークがより明瞭になっていることがわかる。また、水相が酸性であるか中性であるかは、有機相中の UO_2^{2+}由来のピークには与える影響は少ないことも、この図からわかる。

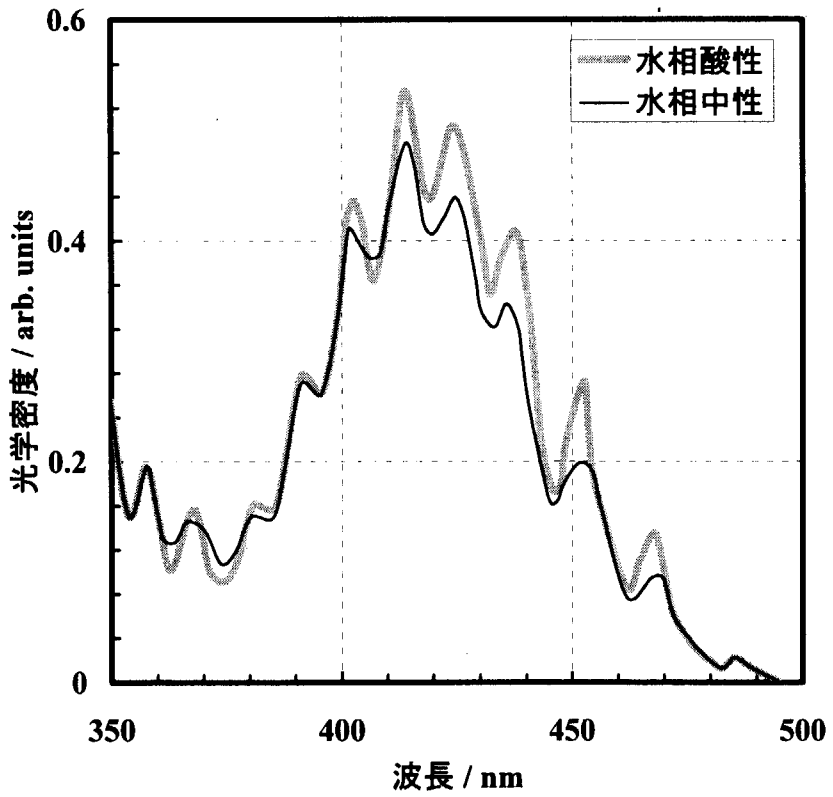


図１．１４－８　ウラン（Ⅵ）の電子スペクトル[2)]。TBP 中。ウラニル濃度 0.05 mol·l^{-1}。

図１．１４－９には、水溶液中に、過塩素酸イオンおよび硫酸イオンが共存する場合のウラニルの電子スペクトルを示す。この図から、過塩素酸イオンの共存はスペクトルにほとんど変化を与えないが、硫酸イオンの共存により、モル吸光係数が大きくなることがわかる。

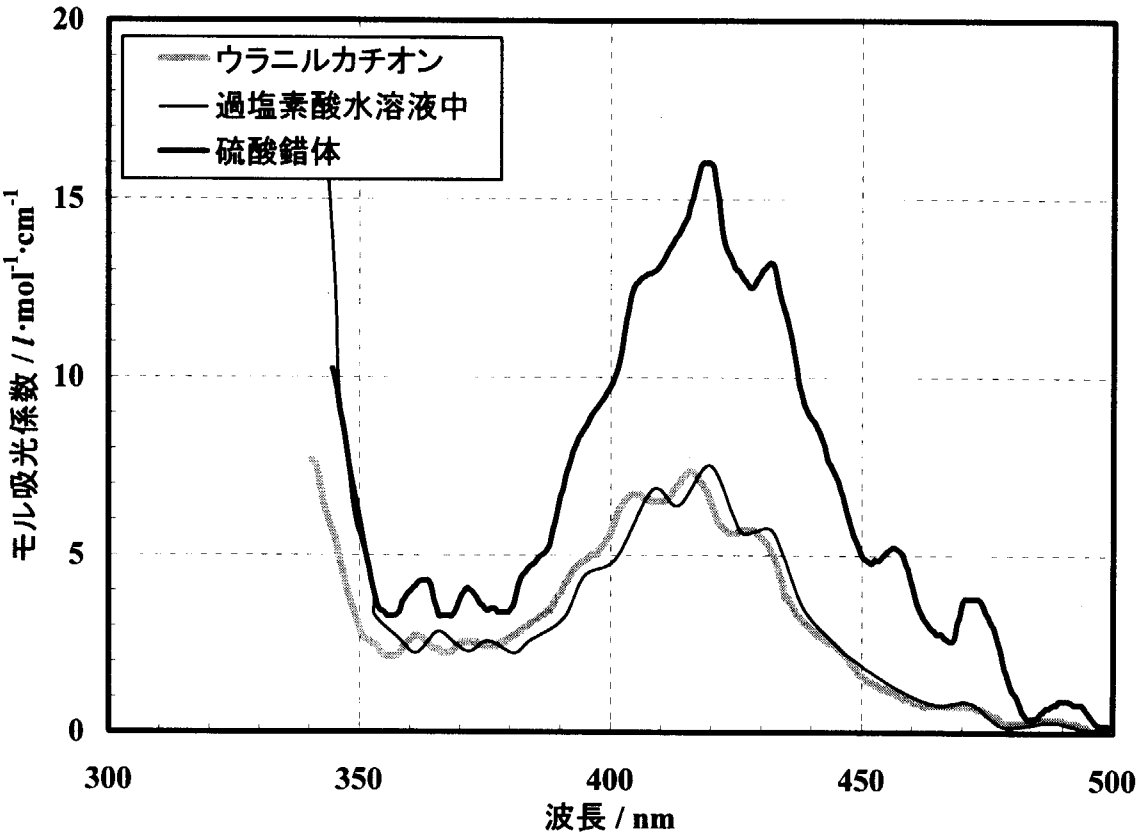


図１．１４－９　ウラン（Ⅵ）イオン UO_2^{2+}の電子スペクトル[2)]。水溶液中。対アニオン：過塩素酸イオン、または硫酸イオン。

（２）　プルトニウム（Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ）イオン

図１．１４－１０には、1 mol·l^{-1} 硝酸水溶液中における、プルトニウム（Ⅲ）、（Ⅳ）、（Ⅵ）イオンの電子スペクトルを示す。

図１．１４－１１には、有機相中のプルトニウム（Ⅳ）イオンの電子スペクトルを示す。図中に同時に示した水相の場合と比べると、480 nm の吸収ピークがわずかに長波長側にシフトすることがわかる。それ以外のピーク位置の変化は小さい。

そのほか、プルトニウムポリマーのスペクトルを**図１．１４－１２**に、プルトニウム（Ⅴ）のスペクトル（過塩素酸水溶液中）を**図１．１４－１３**に示す。

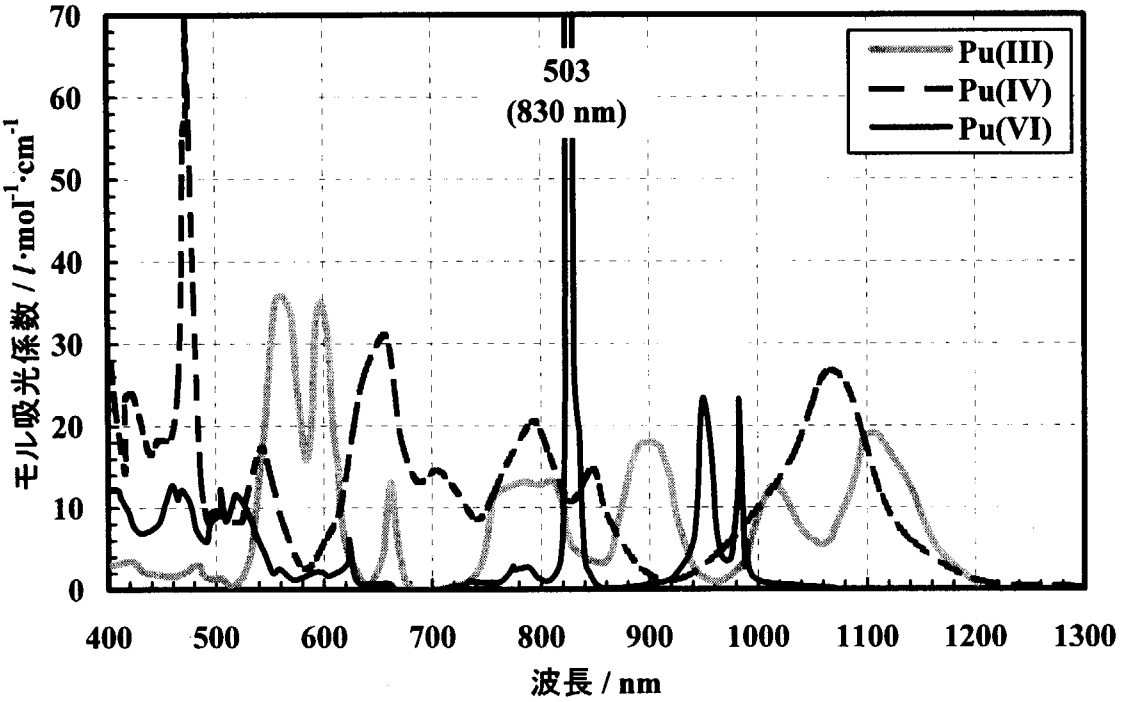


図１．１４－１０　水溶液中のプルトニウム（Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ）イオン Pu^{3+}、Pu^{4+}、PuO_2^{2+}の電子スペクトル[2]。1 mol·l^{-1} 硝酸水溶液。

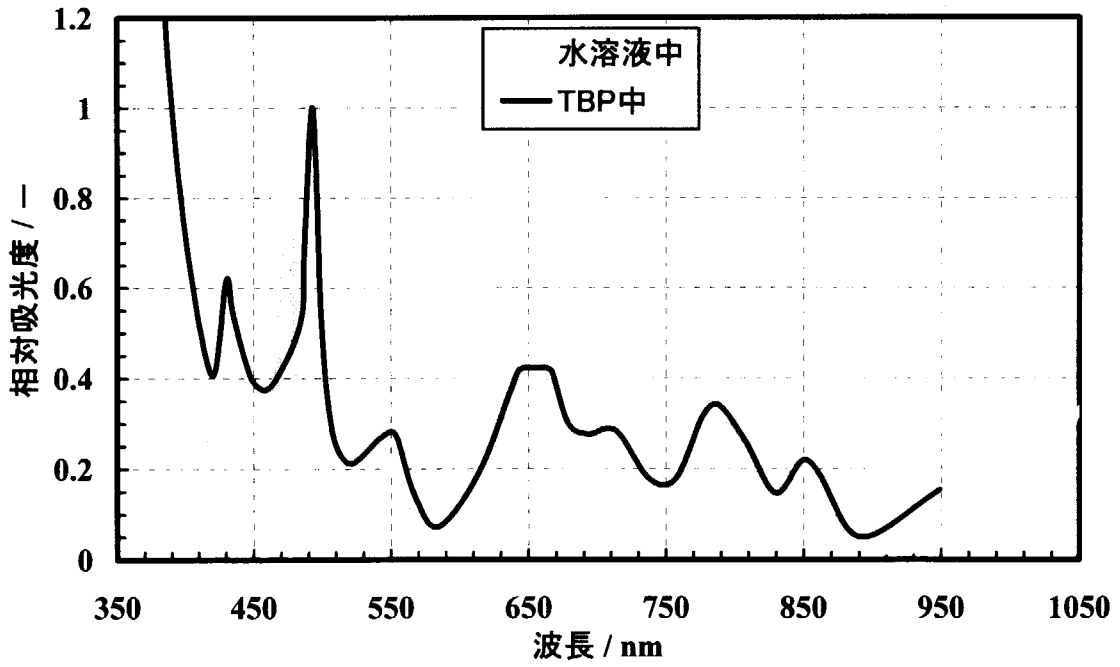


図１．１４－１１　プルトニウム（Ⅳ）の電子スペクトル[2]。TBP 中。TBP 中に共存する硝酸の濃度：0.05 mol·l^{-1}。水溶液中のスペクトルは図１．１４－１０に同じ。

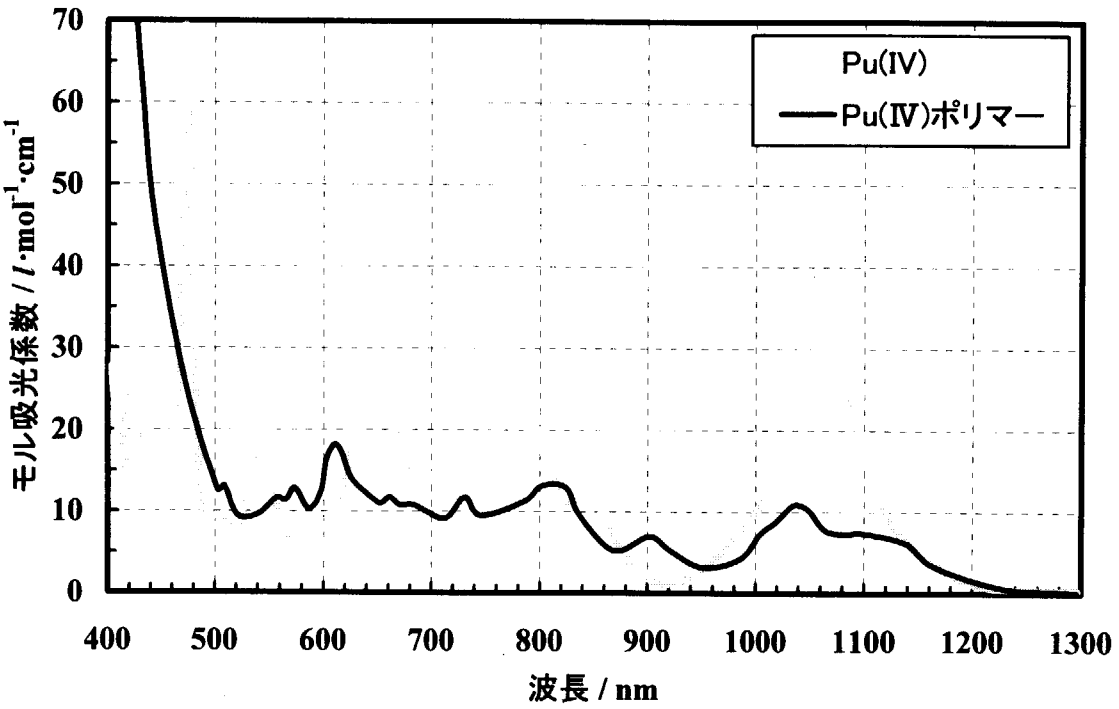


図１．１４－１２　プルトニウム（Ⅳ）ポリマーの電子スペクトル[2]。0.2 mol·l^{-1}硝酸水溶液中。Pu(Ⅳ)のスペクトルは図１．１４－１０に同じ。

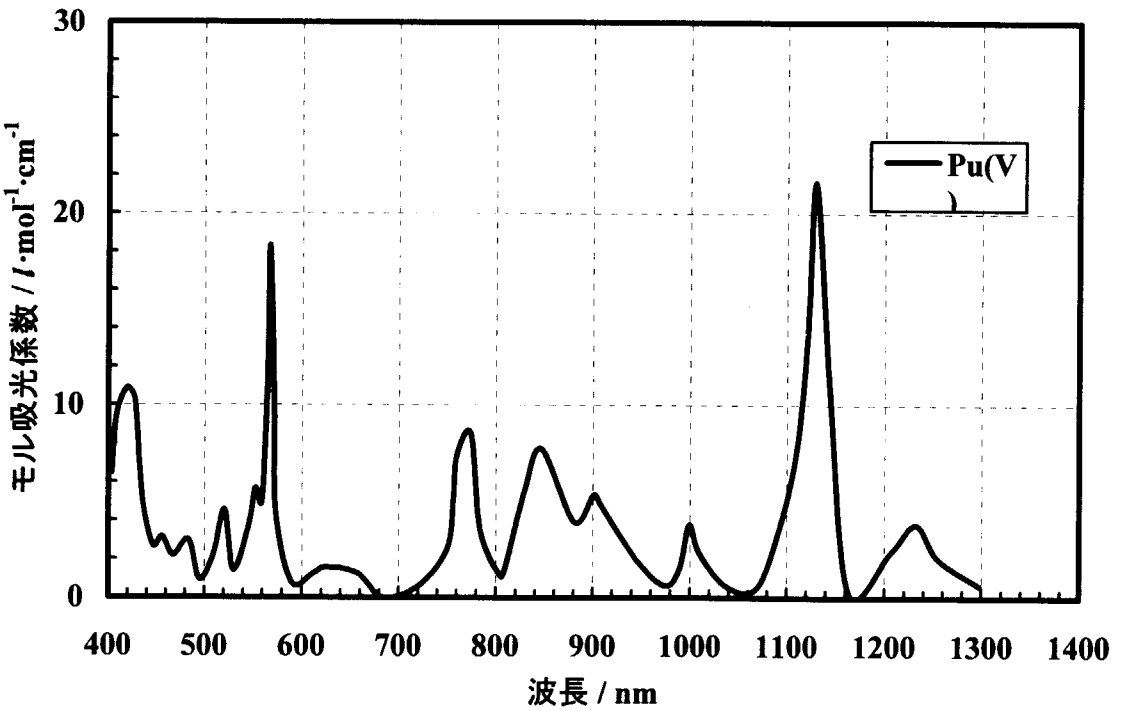


図１．１４－１３　プルトニウム（Ⅴ）イオンPuO_2^+の電子スペクトル[2]。1 mol·l^{-1}過塩素酸水溶液中。

（3） ネプツニウム（Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ）イオン

図１．１４－１４～１７には、ネプツニウムのⅢ～Ⅵイオンについて、いずれも水溶液中の電子スペクトルを示す。

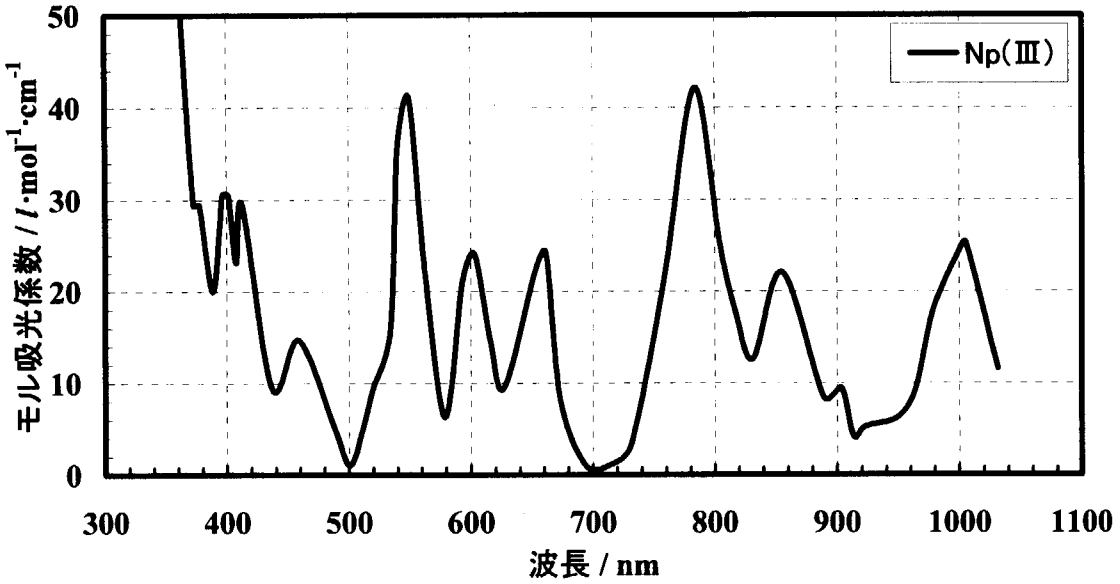


図１．１４－１４ ネプツニウム（Ⅲ）イオンの電子スペクトル[2]。希酸水溶液中。

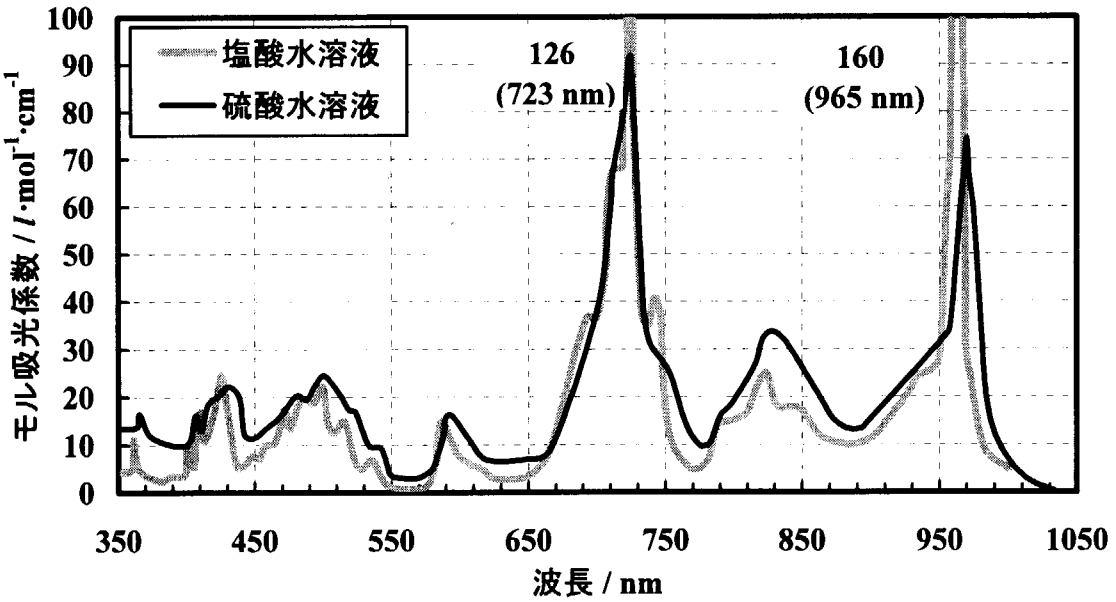


図１．１４－１５ ネプツニウム（Ⅳ）の電子スペクトル[2]。1.0 mol·l⁻¹塩酸、または1 mol·l⁻¹硫酸水溶液中。

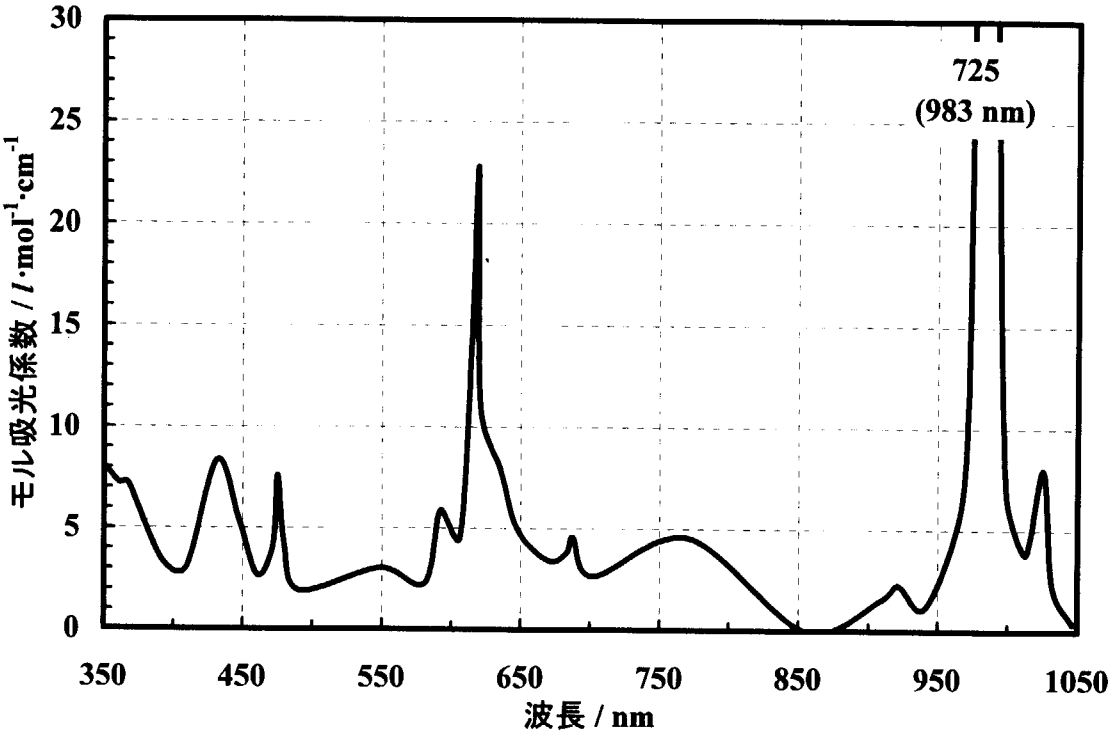


図１．１４－１６　ネプツニウム（Ⅴ）の電子スペクトル[2)]。1.0 mol·l^{-1} 塩酸水溶液中。

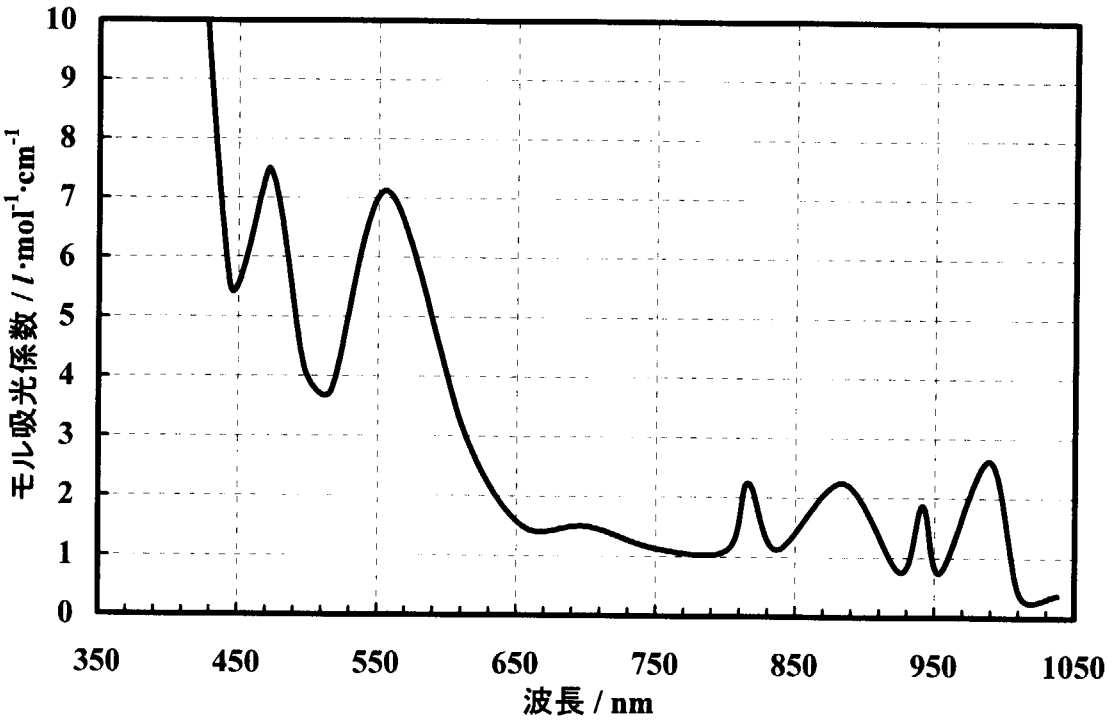


図１．１４－１７　ネプツニウム（Ⅵ）の電子スペクトル[2)]。1.0 mol·l^{-1} 過塩素酸水溶液中。

（4） アメリシウム（Ⅲ）イオン、キュリウム（Ⅲ）イオン

アメリシウム（Ⅲ）イオンの電子スペクトルを、**図１．１４－１８**に示す。この図から、500 nm付近のピークは、硝酸水溶液よりも過塩素酸溶液の方が大きいことがわかる。

図１．１４－１９には、キュリウム（Ⅲ）イオンの電子スペクトルを示す。

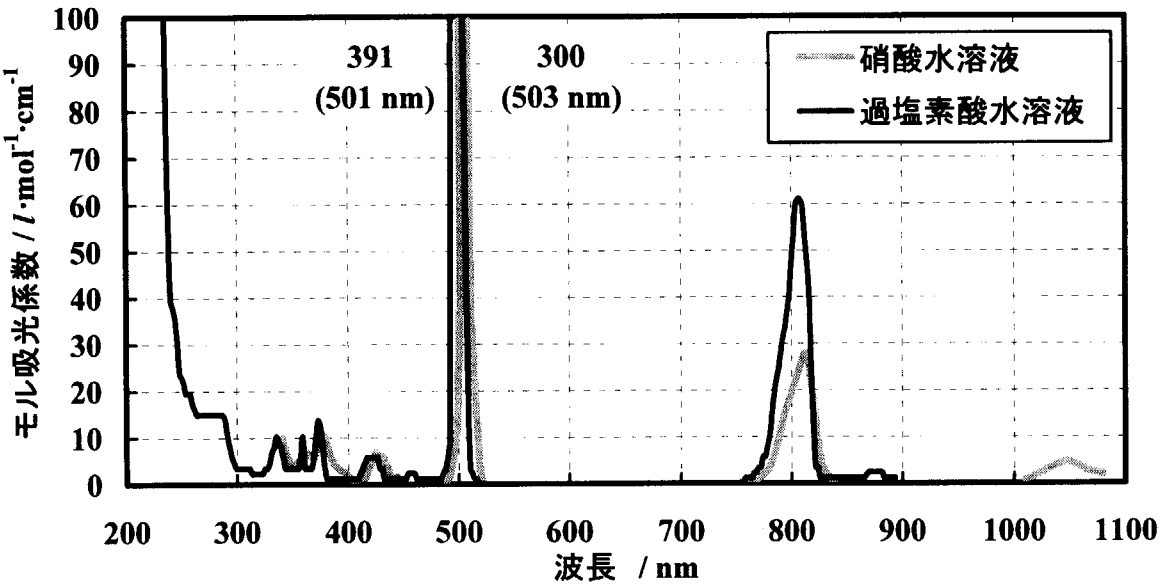


図１．１４－１８ アメリシウム（Ⅲ）イオン Am^{3+}の電子スペクトル[2)]。1.0 mol·l^{-1}硝酸、または1.0 mol·l^{-1}過塩素酸水溶液中。

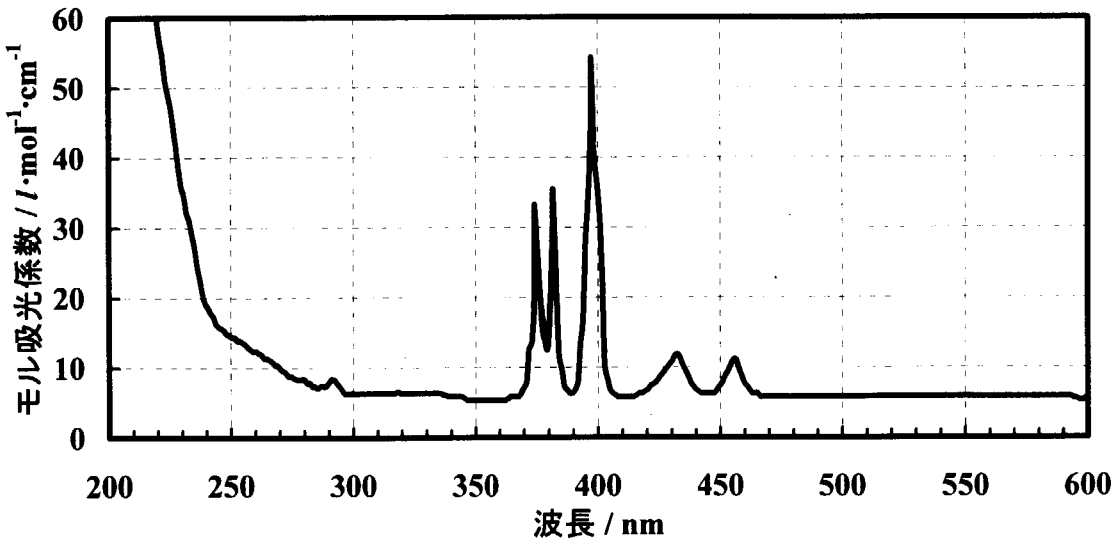


図１．１４－１９ キュリウム（Ⅲ）イオン Cm^{3+}の電子スペクトル[2)]。水溶液中。

以上の各アクチノイド元素イオンについて、**表１．１４－４**に、吸収極大の波長、およびその波長におけるモル吸光係数をまとめる。

表１．１４－４　アクチノイド元素イオン、350～1100 nm（可視光－近赤外線）における吸収極大波長およびモル吸光係数[2)]

（１）　ウラン

酸化数	イオン種	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
+4	U^{4+}	432† 496† 552† 652† 1064†	－
+6	$UO_2(NO_3)_2$	415	8

†図１．１４－６[10)]からの読みとり値。

（２）　プルトニウム

酸化数	イオン種	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
+6	PuO_2^{2+}	460 470 505 525 625 830 951 982	14 13 14 13 8 503 24 24
+5	PuO_2^{+}	415 569 770 850 900 1000 1130	11 19 10 9 6 4 22
+4	Pu^{4+}	400 425 480 550 650 710 800 855 1070	28 24 69 19 31 16 22 16 28
+3	$Pu(NO_3)_3$	562 601 665 800 900 1010 1105	38 36 19 14 19 14 20

（3） ネプツニウム

酸化数	イオン種	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
+6	NpO_2^{2+}	475	8
		555	7
+5	NpO_2Cl	365	7
		430	9
		476	9
		618	24
		629	9
		688	5
		770	5
		983	325
		1026	7
+4	$NpCl_4$	363	10
		403	8
		412	15
		429	24
		500	22
		590	14
		700	38
		723	126
		742	40
		820	26
		965	160

（4） アメリシウム

酸化数	イオン種	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
+3	$Am(NO_3)_3$	375	10
		440	7
		503	300
		812	65
		1050	5

（5） キュリウム

酸化数	錯体種	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
+3	Cm^{3+}	375	28
		381	31
		397	53
		430	5
		455	5

1．14．3 FP元素イオンの電子スペクトル[2)]

（1） ランタノイド元素（Ⅲ）イオン

図1．14－20～26に、ランタノイド元素（Ⅲ）のうち、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウムについて、水溶液中の電子スペクトルを示す。

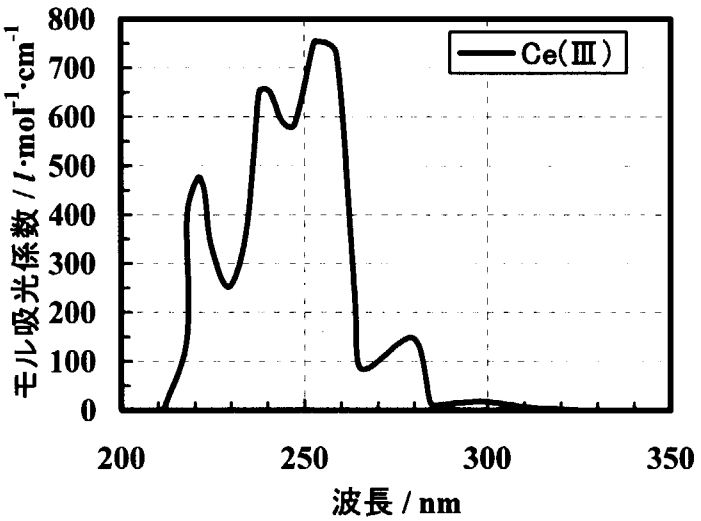


図１．１４－２０　セリウム（Ⅲ）イオンの電子スペクトル[2]。水溶液中。

図１．１４－２０に示したように、セリウム（Ⅲ）は、可視光域に吸収ピークを持たないが、紫外線領域に強い吸収を持つ。ピーク位置は、221 nm（476）、238 nm（655）、253 nm（755）である。プラセオジム（Ⅲ）以降ユーロピウム（Ⅲ）までは、可視光域に吸収ピークを持つ。ガドリニウム（Ⅲ）とテルビウム（Ⅲ）は、セリウム（Ⅲ）同様に、可視光域に吸収ピークを持たなくなる。

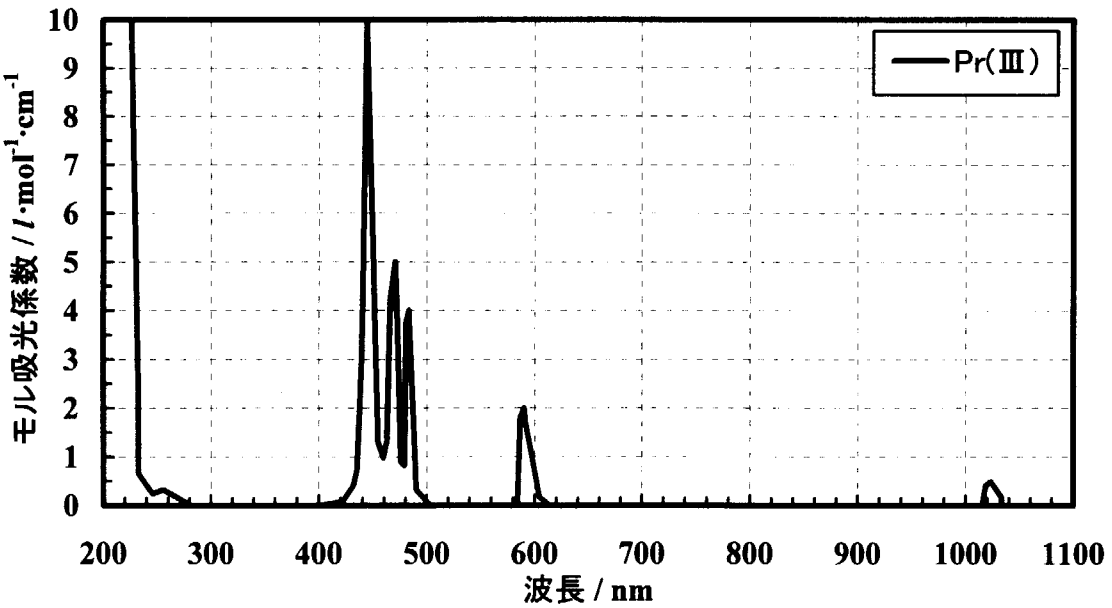


図１．１４－２１　プラセオジム（Ⅲ）イオンの電子スペクトル[2]。水溶液中。

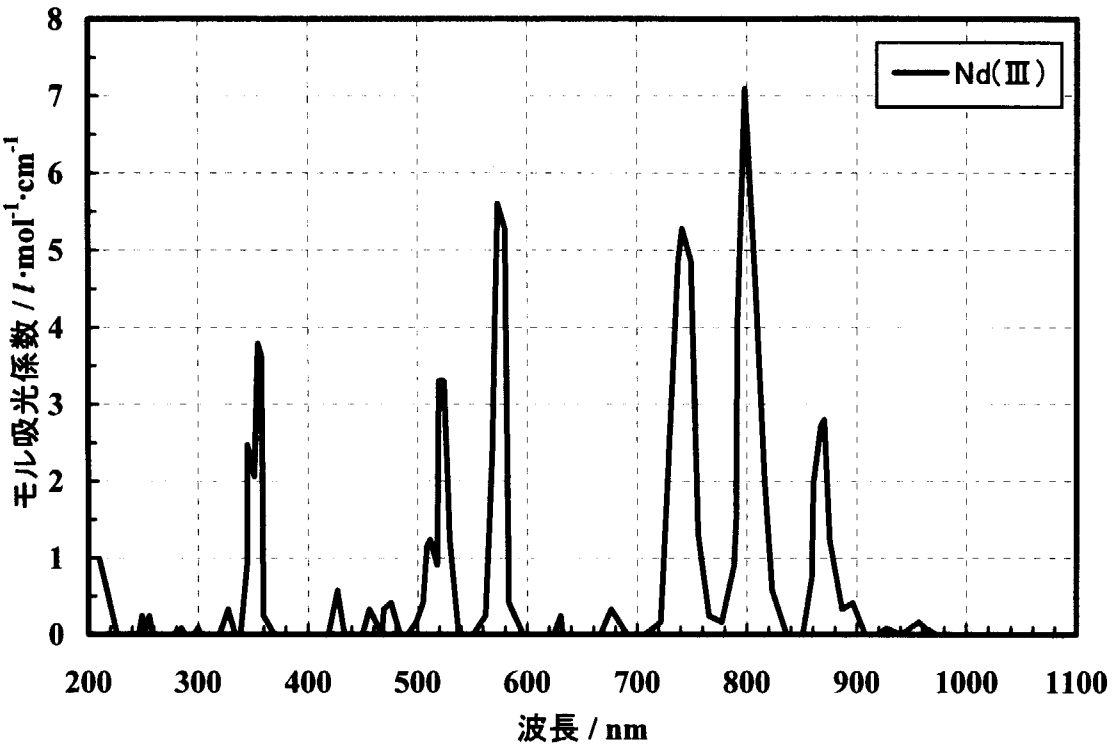


図１．１４－２２　ネオジム（Ⅲ）イオンの電子スペクトル[2]。水溶液中。

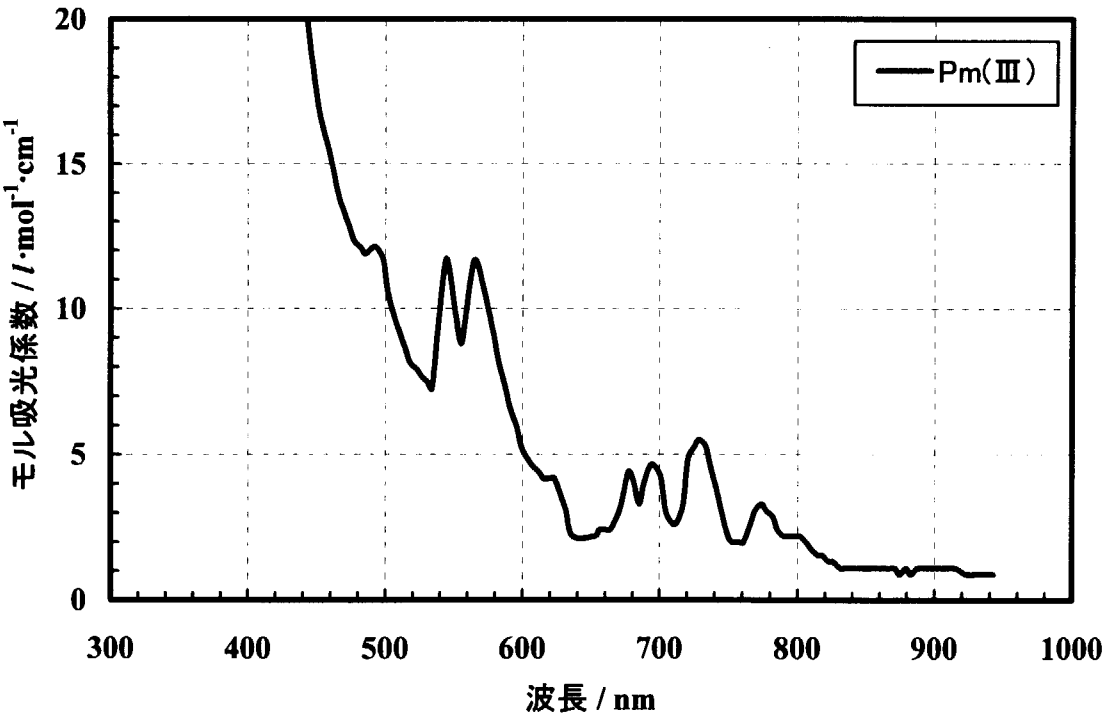


図１．１４－２３　プロメチウム（Ⅲ）イオンの電子スペクトル[2]。水溶液中。

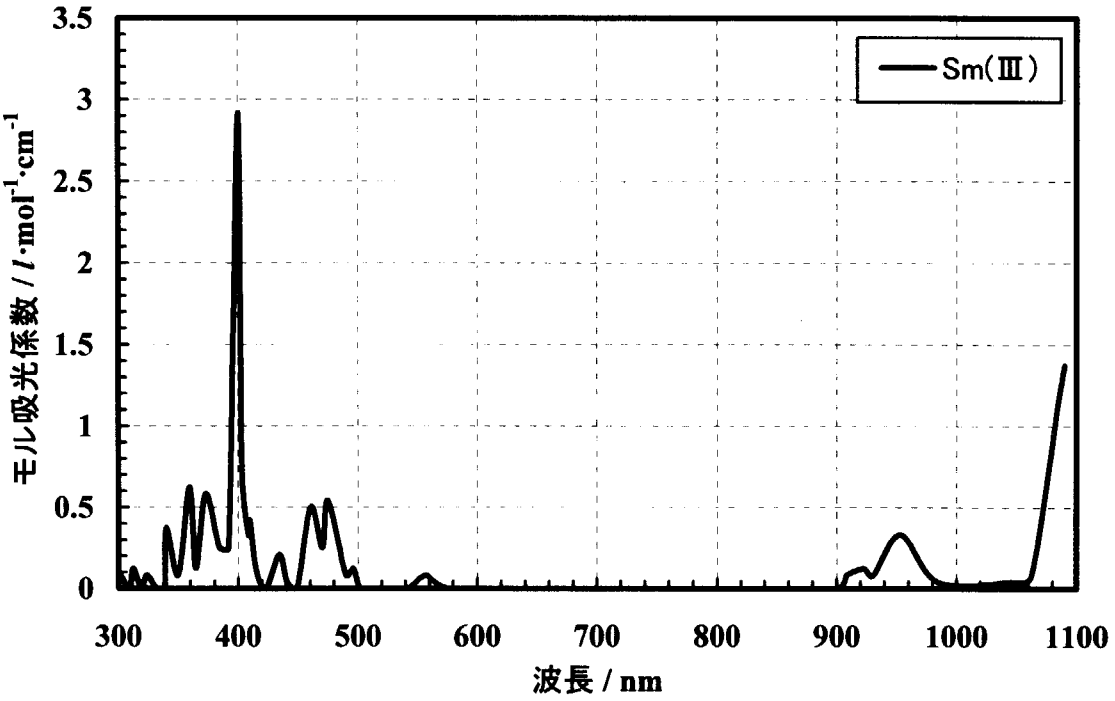


図１．１４－２４　サマリウム（Ⅲ）イオンの電子スペクトル[2]。水溶液中。

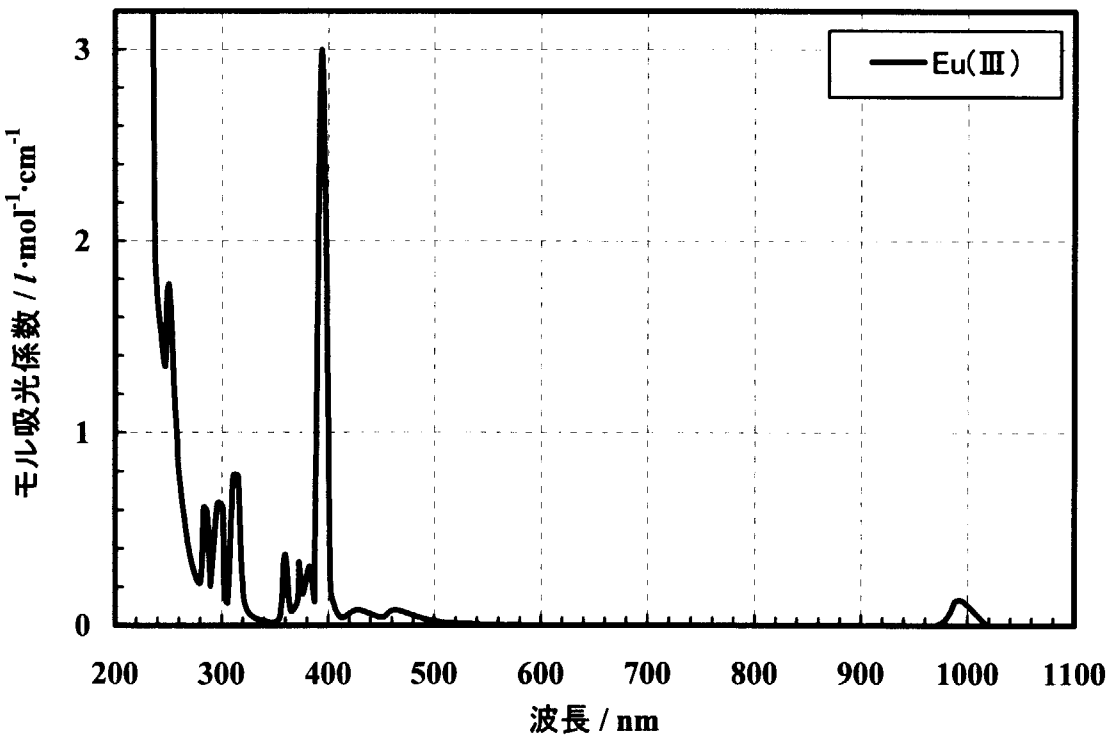


図１．１４－２５　ユーロピウム（Ⅲ）イオンの電子スペクトル[2]。水溶液中。

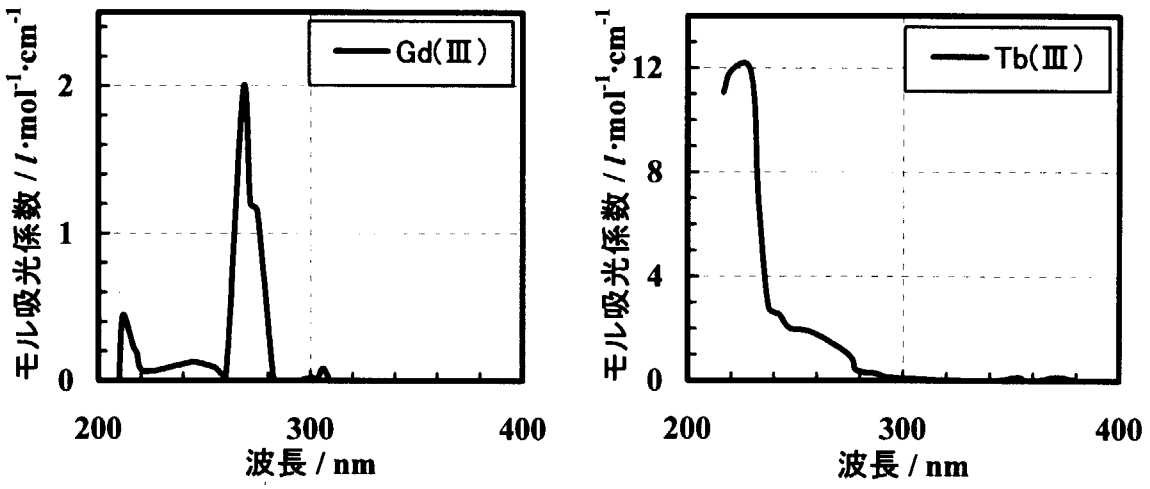


図１．１４－２６　ガドリニウム（Ⅲ）、またはテルビウム（Ⅲ）イオンの電子スペクトル[2)]。水溶液中。

以上示したランタノイド元素について、吸収極大の波長とモル吸光係数をまとめて**表１．１４－５**に示す。

表１．１４－５　ランタノイド元素イオン、350～1100 nm（可視光－近赤外線）における吸収極大波長およびモル吸光係数[2)]

イオン	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
Pr^{3+}	444	10
	470	5
	483	4
	590	2
Nd^{3+}	522	3
	576	6
	743	6
	800	7
	868	3
Pm^{3+}	380	50
	500	12
	540	12
	560	12
	670	5
	700	5
	730	7
Sm^{3+}	402	3
	1095	2
Eu^{3+}	394	3
Dy^{3+}	911	2
	1102	2

表１．１４－５　（続き）

イオン	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
Ho^{3+}	416	3
	452	5
	537	5
	641	3
Er^{3+}	379	7
	524	4
	654	2

（２）　白金属元素

白金元素について、水溶液中での錯形成は良く知られている。ここでは、FP 元素でもあるルテニウム、ロジウム、パラジウムについて扱う。ルテニウム、パラジウムについては６配位錯体、パラジウムについては４配位錯体がよく知られている。

①　ルテニウム（Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ）

ルテニウムは、使用済燃料溶解液中では、主にニトロシルルテニウム（$RuNO^{3+}$）の様々な錯体として存在し、硝酸イオン（ニトラト配位子）、水分子（アコ配位子）などが配位した６配位錯体を形成する。これらの錯体については、５．５節でより詳しく扱う。

図１．１４－２７に、8 $mol \cdot l^{-1}$ および 16 $mol \cdot l^{-1}$ 硝酸水溶液中における、ニトロシルルテニウムの電子スペクトルを示す。

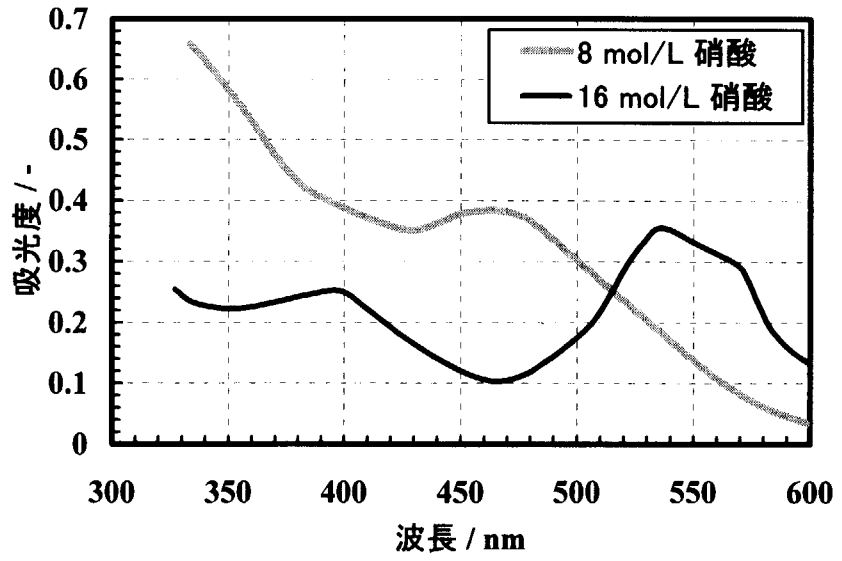


図１．１４－２７　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体の電子スペクトル[2]。水溶液中。光路長：1 cm。

この図からわかるように、硝酸濃度によってスペクトルが変化する。これは、硝酸濃度が変化することによって、配位するニトラト配位子の数が変化することに由来すると考えられる。

白金属元素の一つとして、ルテニウムがハロゲン化物イオンと６配位錯体を形成することは、よく知られている。**図１．１４－２８**にはルテニウム（Ⅲ）、または（Ⅳ）のヘキサ（６）クロロ（Cl^-）錯体の電子スペクトルをまとめて示す。

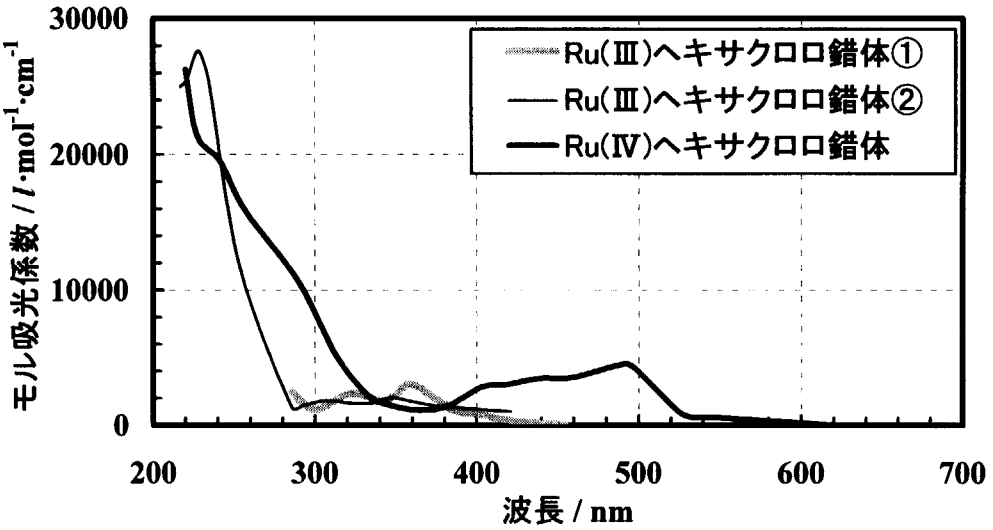


図１．１４－２８　ルテニウム（Ⅲ、Ⅳ）ヘキサクロロ錯体の電子スペクトル[2)]。Ru(Ⅲ)ヘキサクロロ錯体①：10 mol·l^{-1} 塩酸水溶液中。

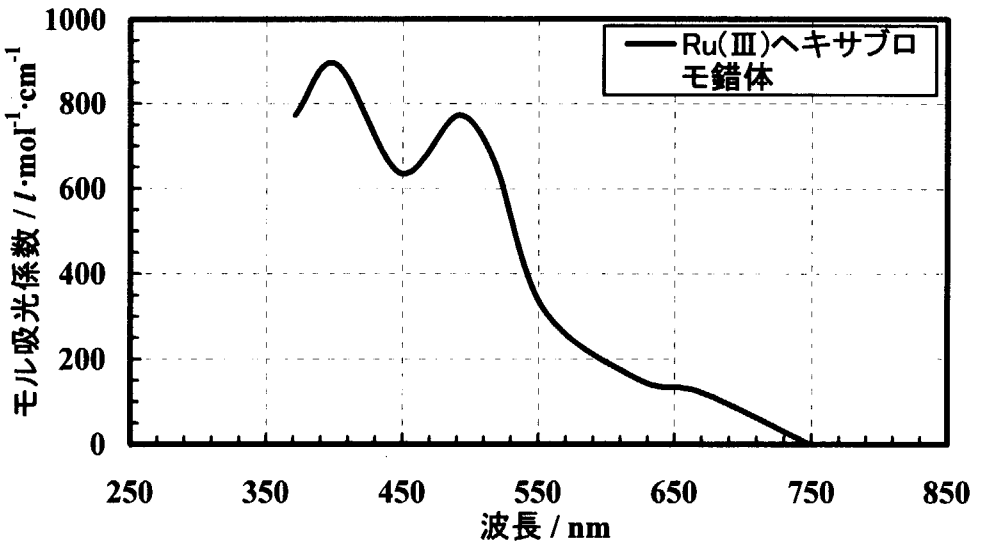


図１．１４－２９　ルテニウム（Ⅲ）ヘキサブロモ錯体の電子スペクトル[2)]。6 mol·l^{-1} 臭化水素酸水溶液中。

図１．１４－２９に示したのは、Ru(Ⅲ)のヘキサブロモ(Br^-)錯体の電子スペクトルである。

過塩素酸水溶液中のルテニウム（Ⅳ）の電子スペクトルを、**図１．１４－３０**に示す。図中には、すでに**図１．１４－２８**で示した、Ru(Ⅳ)ヘキサクロロ錯体の電子スペクトルもあわせて示す。クロロ錯体のスペクトルと比較すると、錯体を形成しづらい過塩素酸水溶液中の場合、吸収ピークがより小さく、クロロ配位子が配位することによって吸収ピークが大きくなることがわかる。

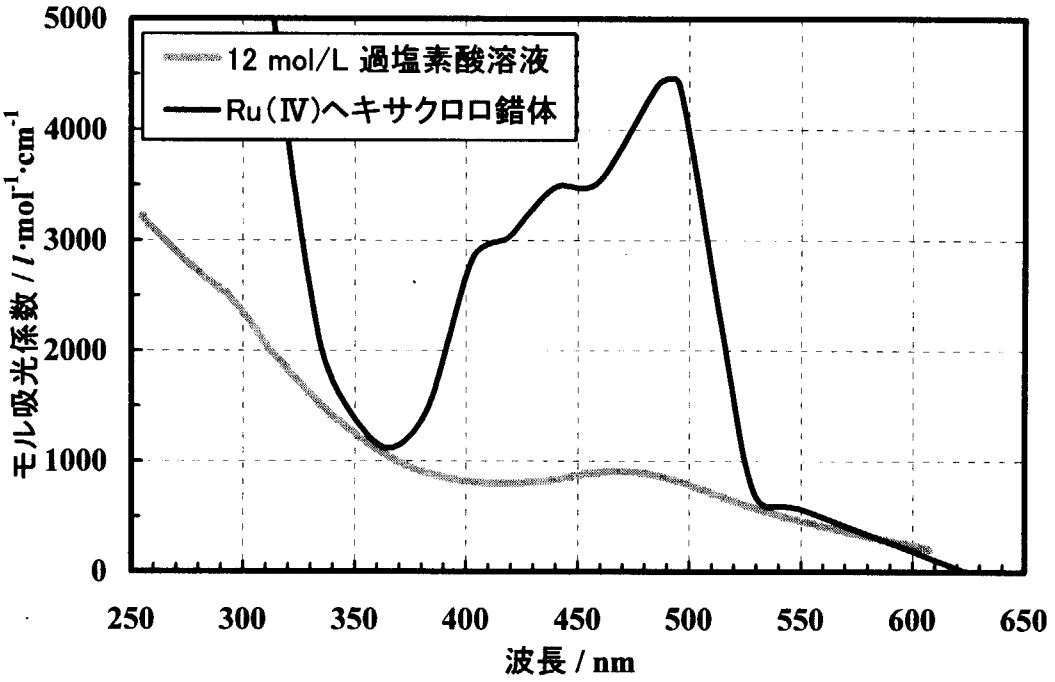


図１．１４－３０　ルテニウム（Ⅳ）の電子スペクトル[2)]。12 mol·l^{-1}過塩素酸水溶液中。ヘキサクロロ錯体のスペクトルは図１．１４－２８に同じ。

図１．１４－３１には、より高い酸化状態（Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ）の電子スペクトルを示す。これらの酸化状態の中で、特にルテニウム（Ⅷ）は、後に**４．３節**で述べるように、分子性の揮発性物質で、再処理プロセスにおいて特に重要な酸化状態である。

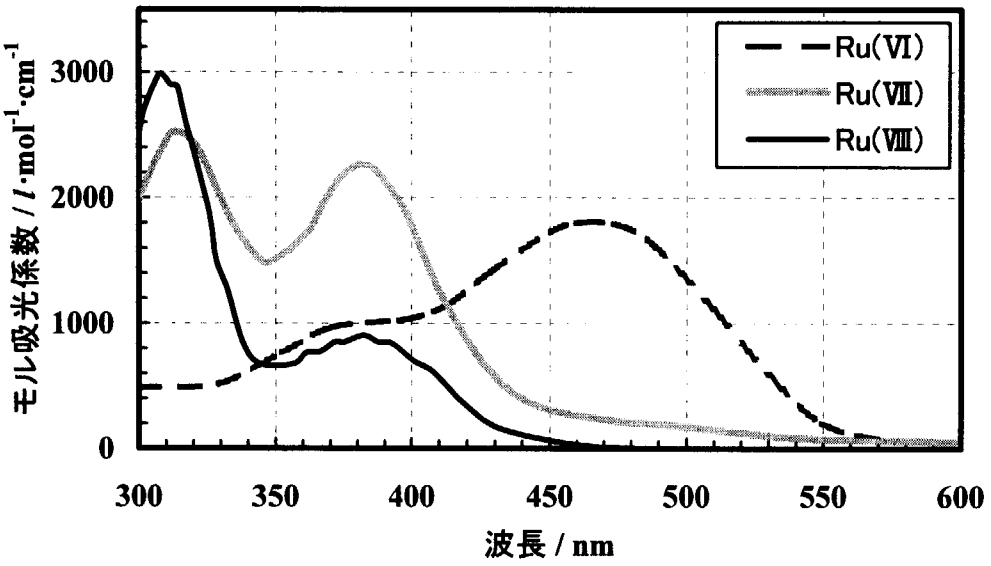


図１．１４－３１　ルテニウム（Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ）の電子スペクトル[2)]。

ルテニウムについて、吸収極大の波長とモル吸光係数を**表１．１４－６**にまとめて示す。

表１．１４－６　ルテニウム（Ⅱ、Ⅲ、Ⅵ、Ⅶ、Ⅷ）、350～1100 nm（可視光－近赤外線）における吸収極大波長およびモル吸光係数[2)]

酸化数	錯体種	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
+2	－	570	1130
		660	1250
+3	$RuNO(NO_3)_3$	333	240
		470	133
	$[RuCl_6]^{3-}$	349	2160
		521	43
	$[RuBr_6]^{3-}$	400	900
		485	770
		655	130
+6	－	380	1000
		465	1800
+7	－	380	2300
		485	200
+8	－	380	900

②　ロジウム（Ⅲ）錯体

図１．１４－３２～３５に、ロジウム（Ⅲ）のアコ（H_2O）錯体、１～６クロロ（Cl^-）錯体の

電子スペクトルを示す。これらの図から、クロロ配位子の数が増えるのにともない、吸収ピークの位置が、より長波長側にシフトすることがわかる。

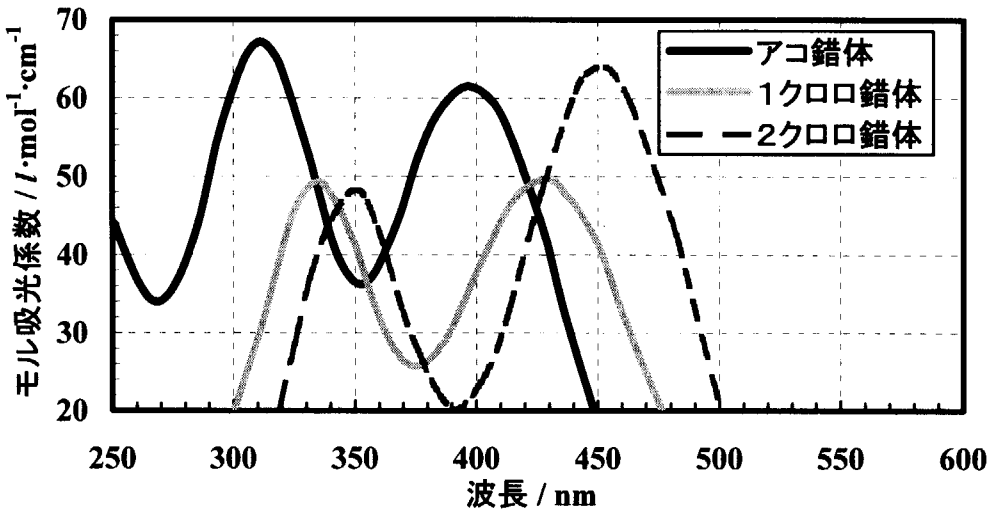


図１．１４－３２　ロジウム(Ⅲ)アコ～２クロロ錯体の電子スペクトル[2)]。アコ錯体：$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$、１クロロ錯体：$[RhCl(H_2O)_5]^{2+}$、２クロロ錯体：$[RhCl_2(H_2O)_4]^{+}$。酸濃度 6 mol·l^{-1} の塩酸／過塩素酸の混合水溶液中。

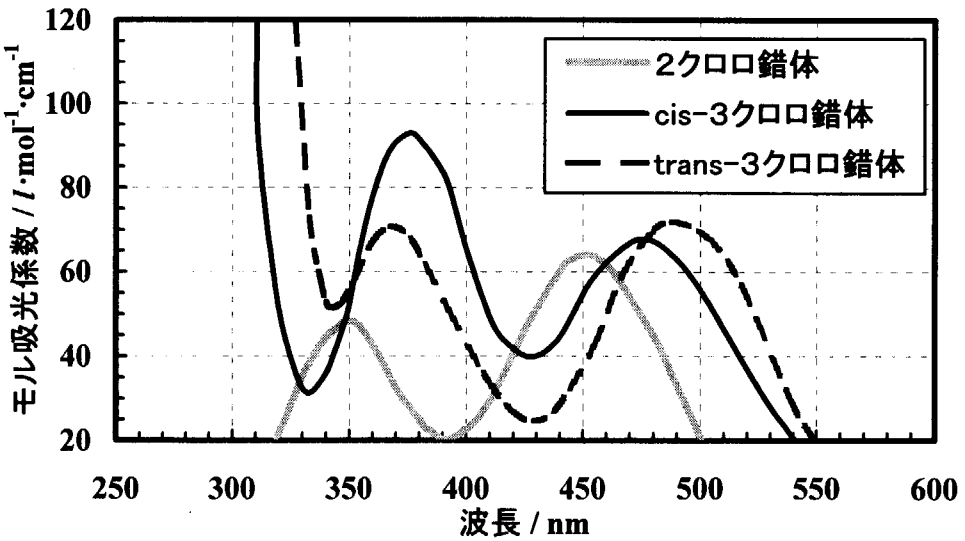


図１．１４－３３　ロジウム（Ⅲ）２、３クロロ錯体の電子スペクトル[2)]。２クロロ錯体：$[RhCl_2(H_2O)_5]^{+}$、３クロロ錯体：$[RhCl_3(H_2O)_3]^{\pm0}$。酸濃度 6 mol·l^{-1} の塩酸／過塩素酸の混合水溶液中。

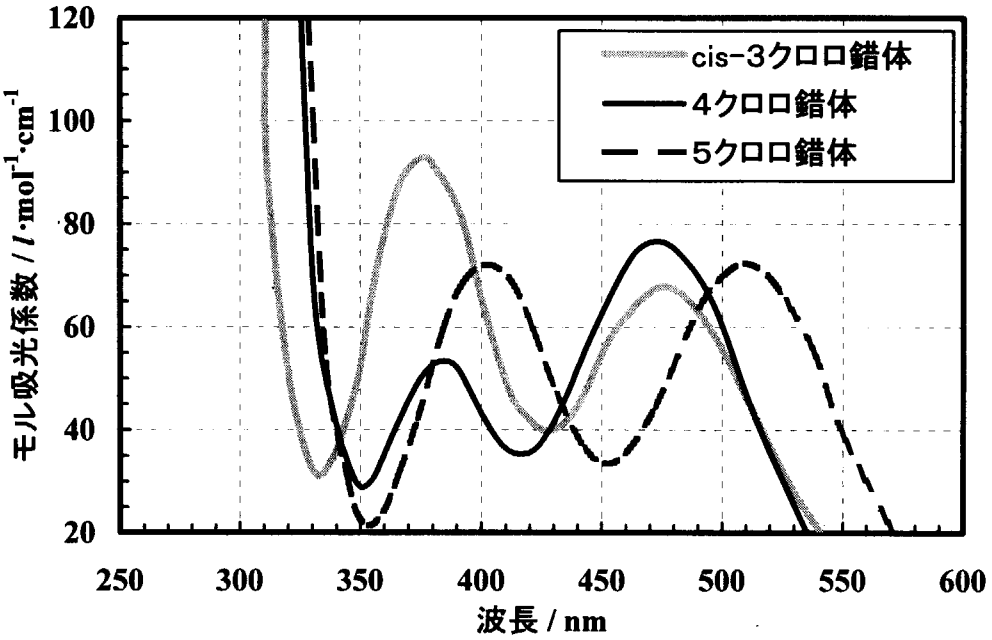


図１．１４－３４　ロジウム（Ⅲ）３～５クロロ錯体の電子スペクトル[2)]。３クロロ錯体：$[RhCl_3(H_2O)_3]^{\pm0}$、４クロロ錯体：$[RhCl_4(H_2O)_2]^{-1}$、５クロロ錯体：$[RhCl_5(H_2O)]^{-2}$。酸濃度 6 mol·l^{-1} の塩酸／過塩素酸の混合水溶液中。

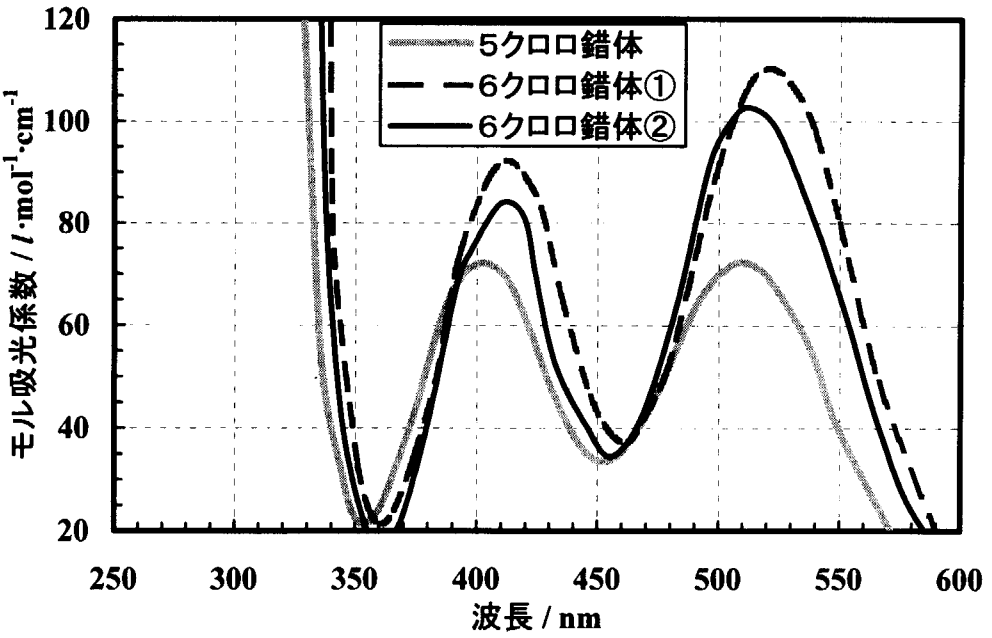


図１．１４－３５　ロジウム（Ⅲ）５、６クロロ錯体の電子スペクトル[2)]。５クロロ錯体：$[RhCl_5(H_2O)]^{-2}$、６クロロ錯体：$[RhCl_6]^{-3}$。５クロロ錯体、６クロロ錯体①：酸濃度 6 mol·l^{-1} の塩酸／過塩素酸の混合水溶液中。６クロロ錯体②：4 mol·l^{-1} 塩酸水溶液中。

図１．１４－３６には６ブロモ錯体の電子スペクトルを示す。図中には、すでに述べた６クロロ錯体のスペクトルもあわせて示す。この図から、ブロモ錯体では、ピークが長波長側にシフトし、モル吸光係数が大きくなることがわかる。

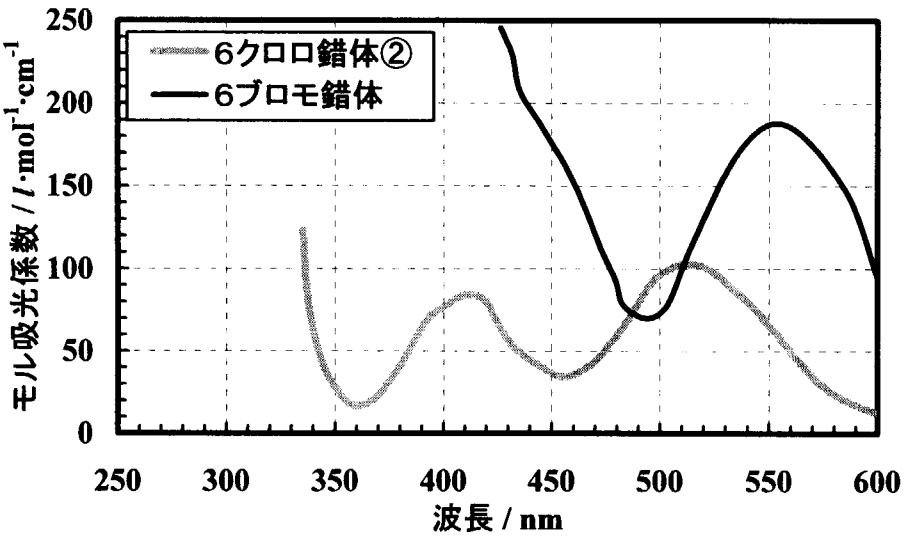


図１．１４－３６　ロジウム（Ⅲ）６クロロ、６ブロモ錯体の電子スペクトル[2)]。６ブロモ錯体：4 mol·l^{-1} 臭化水素酸水溶液中。６クロロ錯体②：4 mol·l^{-1} 塩酸水溶液中。

以上述べたロジウム錯体について、吸収極大の波長とモル吸光係数を**表１．１４－７**にまとめて示す。

表１．１４－７　ロジウム（Ⅲ）錯体、350～1100 nm（可視光－近赤外線）における吸収極大波長およびモル吸光係数[2)]

錯体種	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / l·mol^{-1}·cm^{-1}
Rh^{3+}	380	47-62
$[RhCl]^{2+}$	426	50
$[RhCl_2]^{+}$	349	50
	450	65
cis-$RhCl_3$	376	94
	474	68
trans-$RhCl_3$	370	72
	471	77
$[RhCl_4]^{-}$	385	54
	488	72

表１．１４－７　（続き）

錯体種	吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
$[RhCl_5]^{2-}$	402	73
	507	73
$[RhCl_6]^{3-}$	411	82-94
	518	102-112
	680	3
$[RhBr_6]^{3-}$	553	190

③　パラジウム（Ⅱ）錯体

図１．１４－３７に、ブロモ（Br^-）－ヨード（I^-）錯体の電子スペクトルを示す。各錯体の名称は、ブロモ配位子の数－ヨード配位の数によって示す。

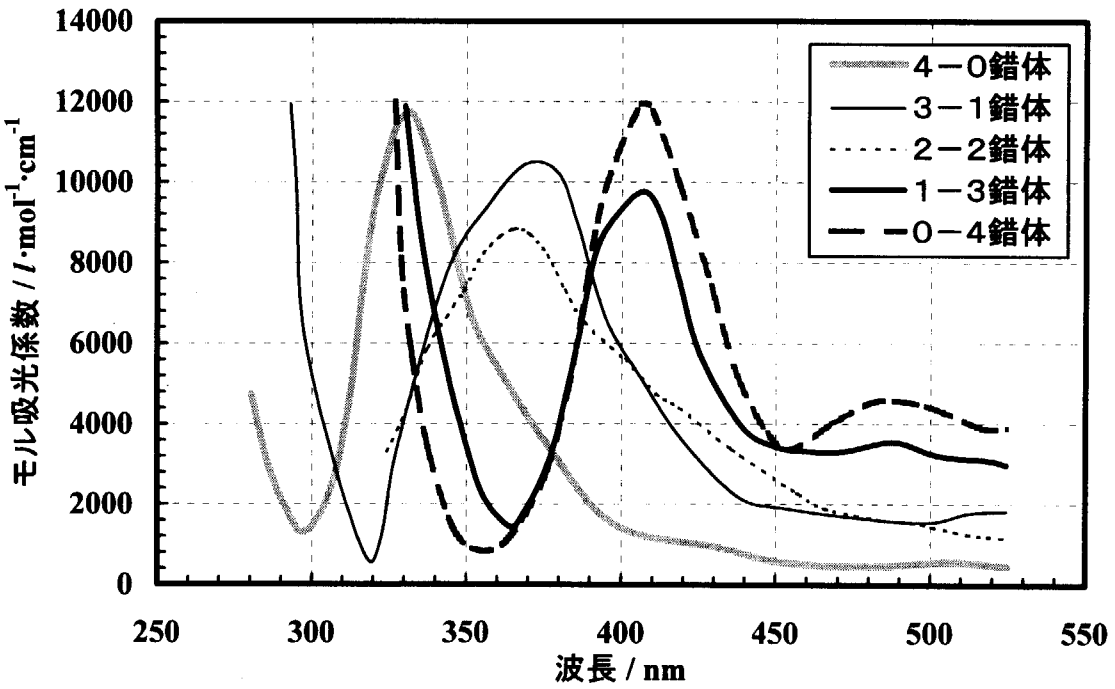


図１．１４－３７　パラジウム（Ⅱ）錯体の電子スペクトル[2)]。4-0 錯体：$[PdBr_4]^{2-}$、3-1 錯体：$[PdBr_3I]^{2-}$、2-2 錯体：$[PdBr_2I_2]^{2-}$、1-3 錯体：$[PdBrI_3]^{2-}$、0-4 錯体：$[PdBrI_3]^{2-}$。

この図から、4-0 錯体にある 330 nm 付近のピークが、ヨード配位子の数が増えることによって、より長波長側にシフトすることがわかる。

表１．１４－８　パラジウム（Ⅱ）錯体、350～1100 nm（可視光－近赤外線）における吸収極大波長およびモル吸光係数[2)]

錯体種		吸収極大波長 / nm	モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$
$[PdBr_4]^{2-}$	(4-0)	—	—
$[PdBr_3I]^{2}$	(3-1)	375	11800
$[PdBr_2I_2]^{2}$	(2-2)	370	8700
$[PdBrI_3]^{2}$	(1-3)	407	9800
$[PdI_4]^{2}$	(0-4)	407 487	11800 4700

（３）　テクネチウム（Ⅳ、Ⅶ）イオン

まず、表１．１４－９に、テクネチウム（Ⅶ）イオン、すなわち過テクネチウム酸イオン（TcO_4^-）の水溶液中における吸収極大の波長、モル吸光係数[1)]を示す。テクネチウム（Ⅶ）は可視光域には吸収極大を持たない。

表１．１４－９　水溶液中、テクネチウム（Ⅶ）[1)]の吸収極大波長とモル吸光係数

吸収極大波長 / nm	220	247	289
$\log_{10}(\varepsilon / l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1})$	3.26	3.60	3.30

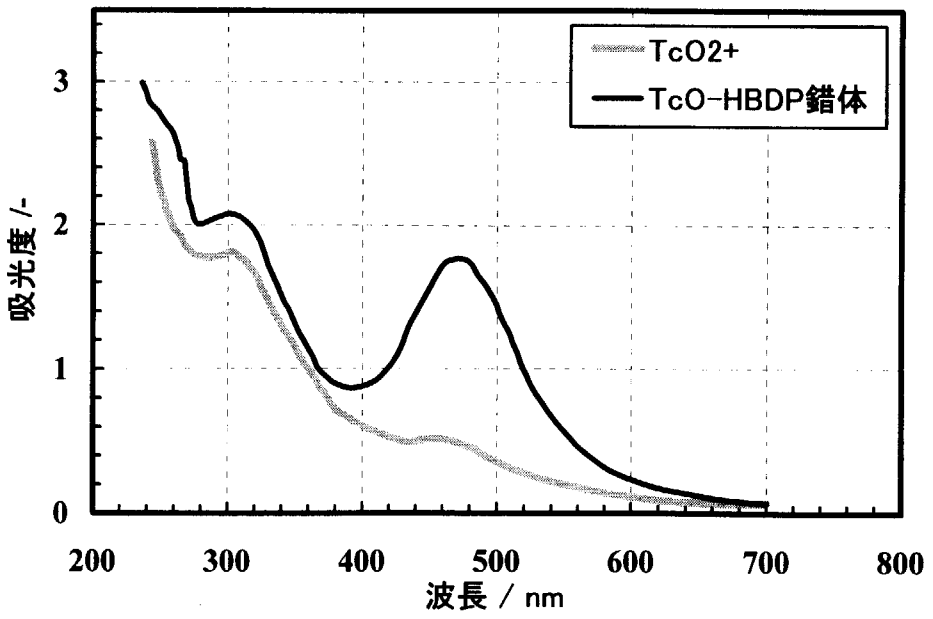


図１．１４－３８　テクネチウム（Ⅳ）の電子スペクトル[3)]。

図１．１４－３８に示したのは、テクネチウム（IV）イオン（TcO^{2+}）の電子スペクトル、および溶媒劣化生成物である HBDP との錯体の電子スペクトル[3]である。この図からわかるように、テクネチウム（IV）イオンは、可視光域の 450 nm 付近に吸収極大を持つ。また、HDBP と錯体を形成すると、このピークが大きくなる。**表１．１４－１０**には、HDBP 錯体の吸収極大波長、モル吸光係数をまとめて示す。

表１．１４－１０　TcO^{2+}-HDBP 錯体の吸収極大[3]

吸収極大波長 / nm	240	301	472
モル吸光係数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	10000<	2420	2220

（４）　その他の FP 元素の電子スペクトル

その他の FP 元素の電子スペクトルとして、**図１－１４－３９**にアンチモン(V)の電子スペクトルを示す。

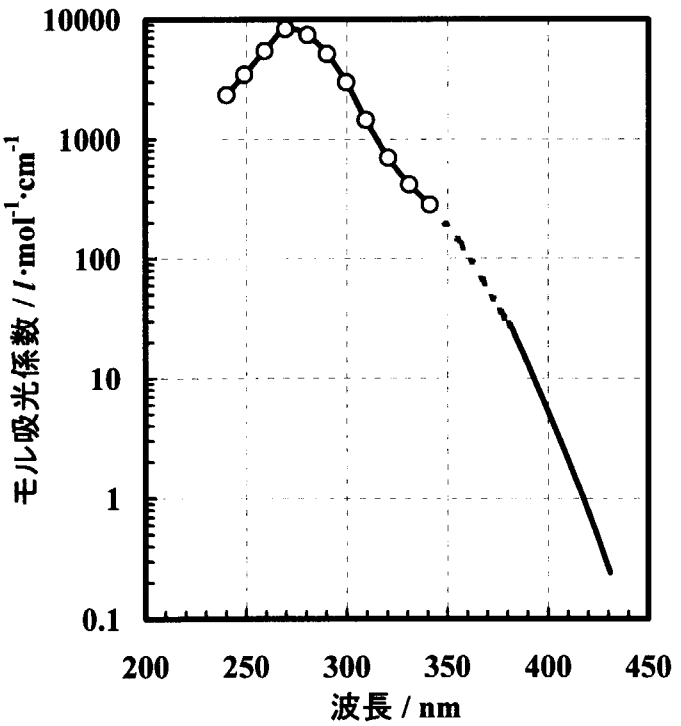


図１．１４－３９　アンチモン（V）の電子スペクトル。濃塩酸中。

１．１４．４　TBP のスペクトル

抽出溶媒として用いられる TBP は、通常無色で、可視光域には吸収極大を持たない。また、紫外域においても、210 nm までは吸収はない[4]。

赤外線領域では、様々な分子振動準位の遷移に起因する吸収を持つ。**図１．１４－４０**に、乾燥、または水飽和 TBP の振動スペクトル[4]を示す。水飽和 TBP のスペクトルのうち、3500 cm^{-1} 付近のブロードなピークは、遊離水分子に典型的な吸収である。

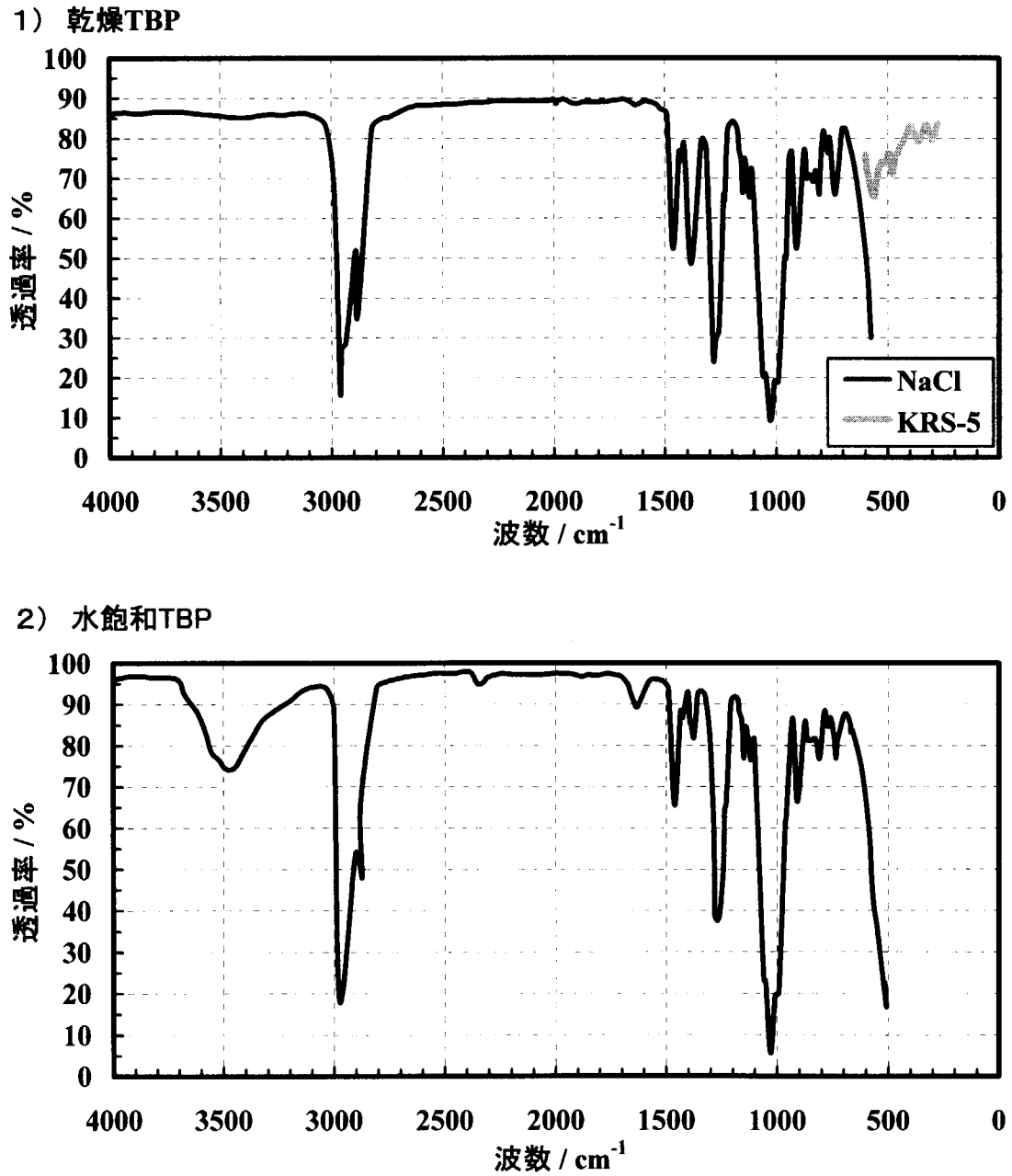


図１．１４－４０　乾燥、または水飽和 TBP の振動スペクトル[4]。

表１．１４－１１にTBPの振動スペクトルの吸収バンド[4]についてまとめて示す。各バンドに相当する振動型には、確定されていないものも多い。

表１．１４－１１　TBPの振動吸収バンド[4]

バンド波数 / cm^{-1}	振動型	バンド波数 / cm^{-1}	振動型
360	－	1075	－
425	？（O=P-O-C）	1120	CH_3 横ゆれ、同相
470	？（O=P-O-C）	1150	P-O(C) 逆対称伸縮
508	？（O=P-O-C）	1165	CH_3 横ゆれ、異相
543	？（O=P-O-C）	1235	－
557	－	1263	P-O 伸縮
736	$P-O_3$ 対称伸縮	1282	P-O 伸縮
772	－	1299	？（CH_2 ひねり）
810	CH_2 横ゆれ	1381	CH_3 変角
835	？（P-O(C)逆対称伸縮）	1390	？（CH_3 変角）
850	？（P-O(C)逆対称伸縮）	1430	？（CH 変角）
865	？（P-O(C)逆対称伸縮）	1457	－
910	P-O(C)逆対称伸縮	1466	CH_2 はさみ
960	－	1477	CH 変角
992	C-C 伸縮	2874	CH 伸縮
1007	－	2905	CH 伸縮
1028	C-O-(P)同相	2965	CH 伸縮
1061	C-O-(P)異相	2959	－

TBPの劣化により生成するHDBP、またはH_2MBPの振動スペクトル[4]を、TBPのスペクトルとあわせて、おのおの、**図１．１４－４１**、または**図１．１４－４２**に示す。

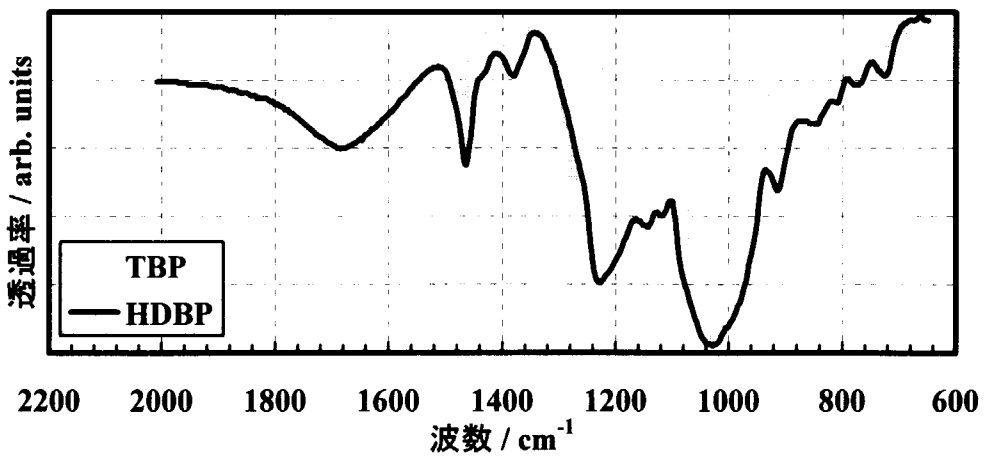


図１．１４－４１　HMBP またはTBPの振動スペクトル[4]。

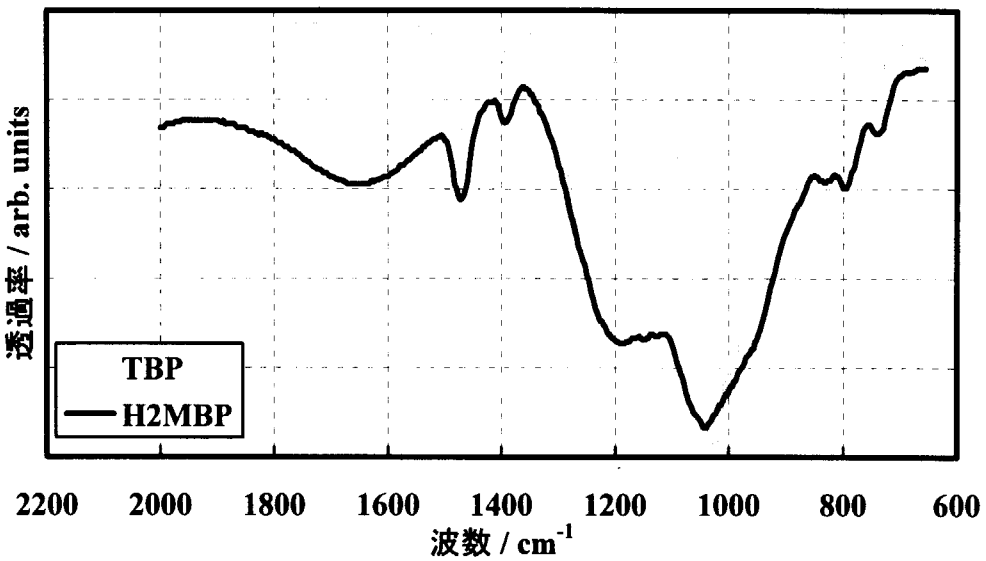


図１．１４－４２　H_2MBP または TBP の振動スペクトル[4]。

図１．１４－４３には、硝酸により化学的に劣化した 30 % TBP／NPH の電子スペクトル[5] を示す。

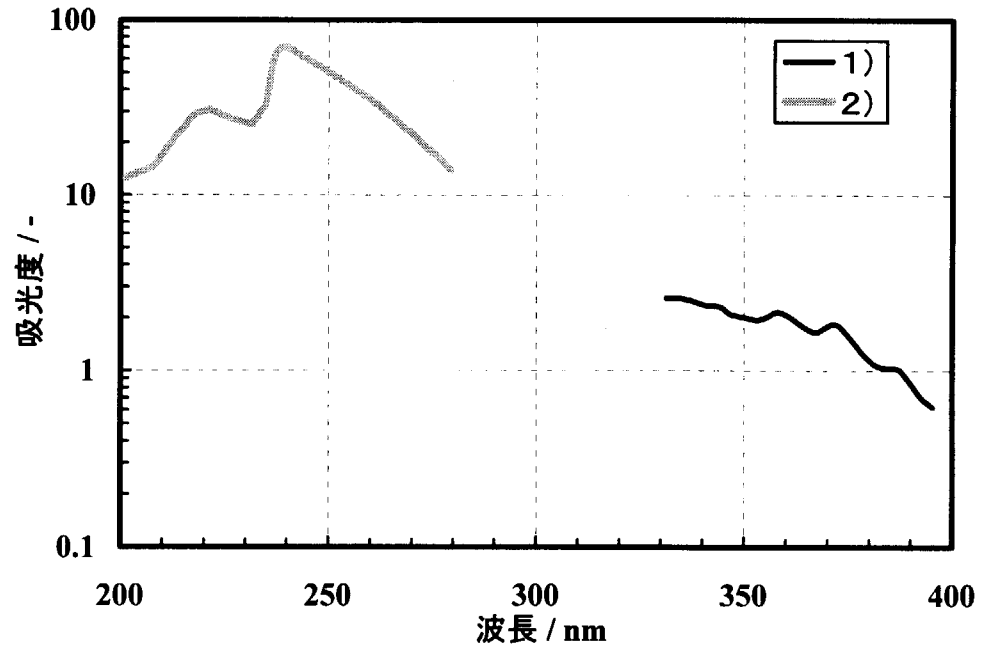


図１．１４－４３　化学劣化した 30 vol% TBP／NPH の電子スペクトル[5]。1）　希釈せずに測定。２）1/50 に希釈して測定された値を 50 倍。約 100 ℃、3.8 mol·l^{-1} 硝酸、24 時間。

１．１４．５　その他の物質のスペクトル

（１）　亜硝酸分子、ヨウ素分子の電子スペクトル

その他の、再処理プロセスに関係する物質として、水溶液中の非解離亜硝酸 HNO_2 と分子状 I_2 のスペクトル[6－8]が報告されている。**図１．１４－４４**のうち、２）は、亜硝酸ナトリウム、塩酸およびヨウ化カリウム混合水溶液の電子スペクトルである。このスペクトルには、348、359、372、387 nm に明瞭に分裂したピークがある。これらのピークは、亜硝酸ナトリウムと塩酸の混合によっても現れる。図中の１）が示すように、355 nm にある NO_2^- の吸収はブロードなものであることから、これらのピークは、非解離の HNO_2 分子による吸収と考えられる。また、I_2 の吸収極大は 460 nm 付近にある。

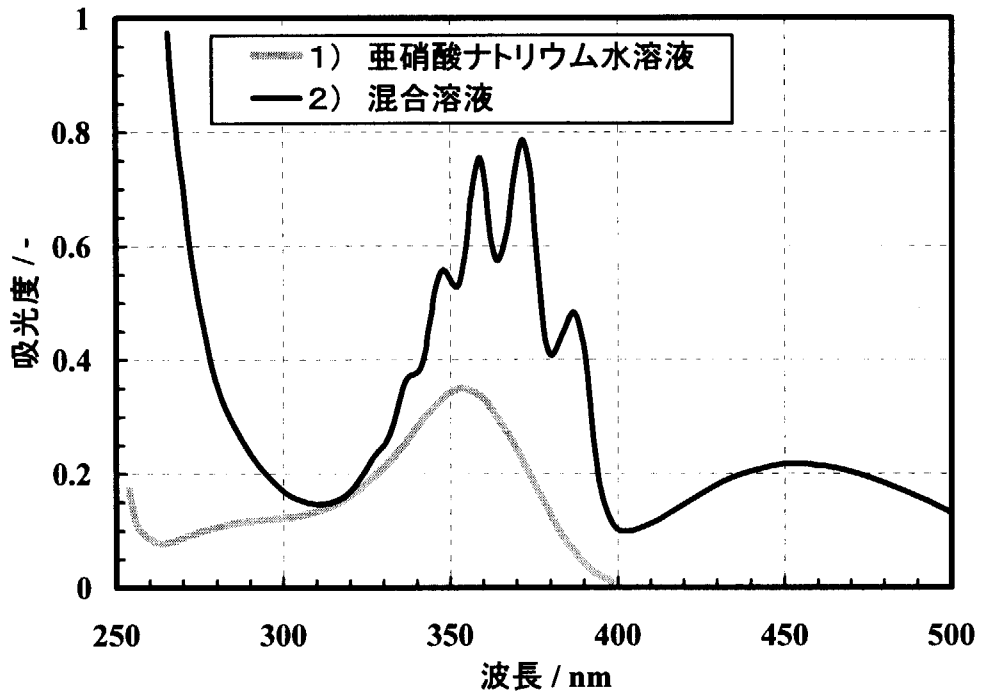


図１．１４－４４　亜硝酸塩水溶液の電子スペクトル。

１）　0.0149 mol·l^{-1} $NaNO_2$ 水溶液。

２）　0.0149 mol·l^{-1} $NaNO_2$ 水溶液、9.3×10^{-4} mol·l^{-1} KI 水溶液、0.122 mol·l^{-1} HCl 水溶液を混合 1 時間後。

２）　NO_xガスの振動スペクトル

まず、**表１．１４－１２**にNO_2分子の振動[1]についてまとめる。

表１．１４－１２　NO_2分子の振動

吸収バンドの波数 / cm^{-1}	1618	1318	750
振動型	逆対称伸縮	全対称伸縮	全対称変角

図１．１４－４５に示したのは、二酸化ウランペレットを3 mol·l^{-1}硝酸水溶液に溶解させたときに発生するNO_xガスについて測定された振動スペクトル[9]である。図中にも示したように、NO、N_2O_3、NO_2、N_2O_4の振動バンドが認められている。

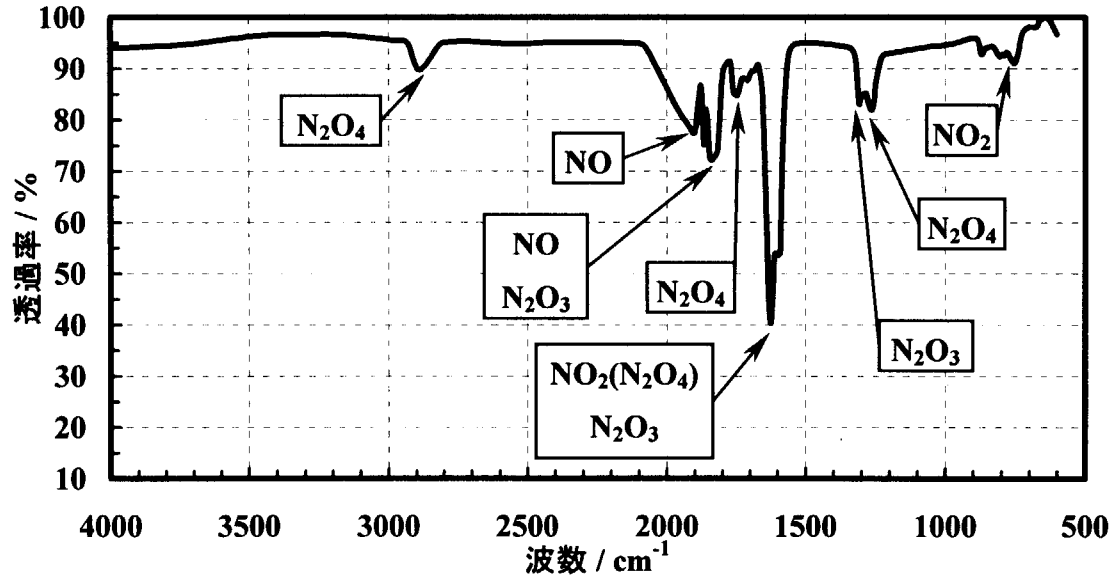


図１．１４－４５　NO_xガスの振動スペクトル[9]。二酸化ウランペレット溶解時。80 ℃、3 mol·l^{-1}硝酸。

（引用文献）

1） 日本化学会編：「改訂４版　化学便覧　基礎編Ⅱ」、丸善、東京、605-609(1993)。

2） Gangwer, T.: BNL 50175(TID-4500), "Photochemistry Relevant to Nuclear Waste Separation. A Feasibility Study", (1973).

3） Boukis, N., Kanellakopulos, B.: Radiochimica Acta, 49, 141(1990).

4） Schultz, W. W., Navratil, J. D., Ed.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis", CRC press, Boca Raton (Florida), 47-52(1984).

5） Tallent, O. K.: Nucl. Technol., 71, 417(1985).

6） 江口弥、谷垣昌敬、武藤邦夫、土屋博嗣：化学工学論文集、15、1109(1989)。

7） 谷垣昌敬、木村将弘、土屋博嗣、江口弥：日本原子力学会誌、34、84(1992)。

8） 江口弥、谷垣昌敬、武藤邦夫、土屋博嗣、後藤英司、佐藤俊樹：化学工学論文集、15、1102(1989)。

9） Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N.: Nucl. Technol., 83, 24(1988).

１０） Katz, J. J., Seaborg, G. T., Morss, L. R., Ed.: "The Chemistry of Actinides Elements Volume 2", Chapman and Hall, New York-London, 1265(1986).

１．１５　導電率

導電率（electric conductivity、あるいは単にconductivity）κとは、ある凝縮系（液体あるいは固体）について、電流の流れ易さを表す固有の物性値で、単位は$S \cdot m^{-1}$である。ここでSは電気伝導度（electric conductance）Gに用いる単位で、ジーメンスとよばれ、電気抵抗（electric resistance）R/Ωの逆数である。導電率は、ある系に固有の、温度に依存する物性値で、実用上$S \cdot cm^{-1}$単位も多く用いられる。**図１．１５－１**に、二端子法*による導電率測定法を示す。固体試料を直方体（底面積A/cm、長さL/cm）に成形し、両底面に電極をつける。電流I/Aおよび電圧E/Vの測定値から、

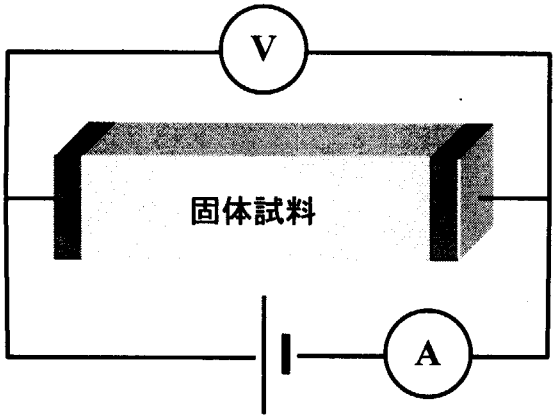


図１．１５－１　二端子法による固体の導電率測定。

$$\kappa = \frac{I}{V} \cdot \frac{L}{A} \qquad \text{（式１．１５－１）}$$

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

再処理プロセスにおいて、溶液の導電率の値は、密度の値と併用することで、溶液中のウラン濃度、硝酸濃度を迅速に決定することに用いることができる。**式１．１５－１～３**に、硝酸／硝酸ウラニル水溶液系の導電率を表す式[1)]を示す。

$$\kappa = f(c_{HNO_3}, \theta)\{1 - g(c_{HNO_3}, \gamma_U, \theta)\} \qquad \text{（式１．１５－１）}$$

$\kappa / 10^{-3}\ S \cdot cm^{-1}$：導電率、$c_{HNO_3}$ / $mol \cdot l^{-1}$：硝酸モル濃度、γ_U / $g\text{-}U \cdot l^{-1}$：ウラン質量濃度

θ/ ℃：セルシウス温度

但し、$f(c_{HNO_3}, \theta)$は硝酸モル濃度および温度の関数、$g(c_{HNO_3}, \gamma_U, \theta)$は硝酸モル濃度、ウラン質量濃度、および温度の関数で、それぞれ下式が与えられている。

---

*特に導電率の高い物質、典型的な例は金属、の場合には、この方法では正しい値が得られないため、別な方法（四端子法）が用いられる。

$$f(c_{HNO_3},\theta)=(255.7921+5.446796\theta-8.496950\times10^{-3}\theta^2)c_{HNO_3}$$
$$-(36.42003+1.043629\theta)c_{HNO_3}^2+(1.437531+0.1310446\theta)c_{HNO_3}^3$$
$$-6.48670\times10^{-3}\theta c_{HNO_3}^4$$

（式１．１５－２）

$$g(c_{HNO_3},\gamma_U,\theta)=(1.258519\times10^{-3}+2.976994\times10^{-4}c_{HNO_3}-6.529605\times10^{-6}\theta-1.575492\times10^{-5}c_{HNO_3}^2)\gamma_U$$
$$+(1.065403\times10^{-8}\theta-4.487609\times10^{-7}c_{HNO_3})\gamma_U^2$$

（式１．１５－３）

図１．１５－２～４に、温度 25、60、95 ℃、ウラン質量濃度 0、160.01、231.12、300.05 g-U·l^{-1}、硝酸濃度 0.13～7.9 mol·l^{-1} の範囲における導電率の実測値を、（式１．１５－１～３）による計算値と合わせて示す。

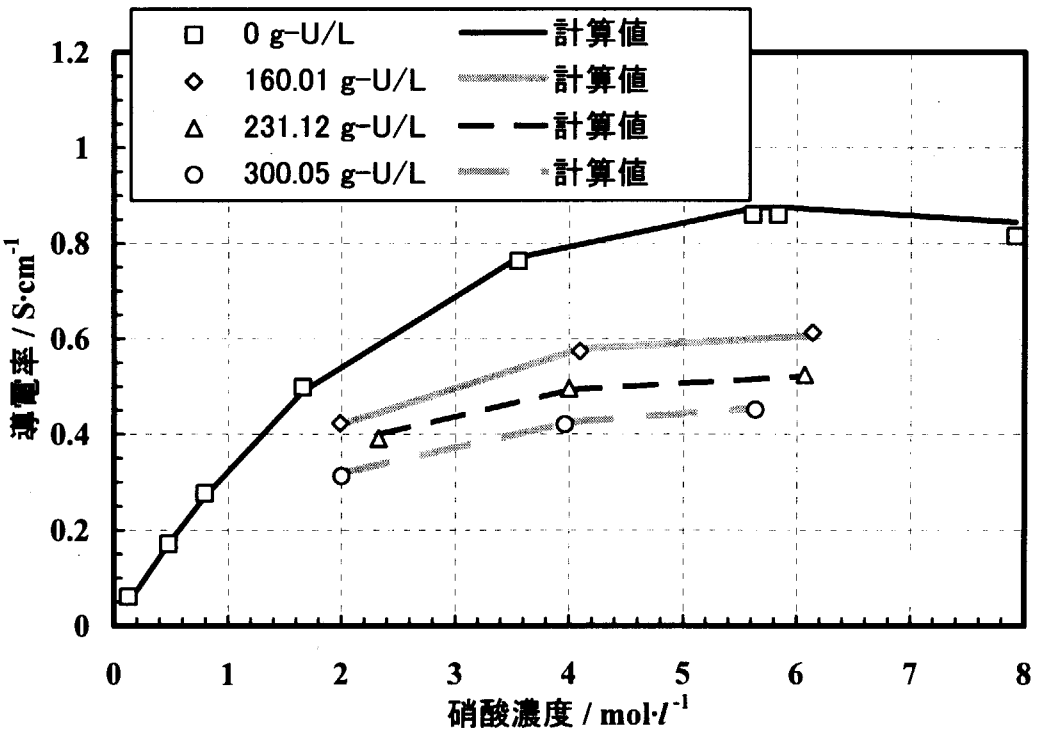


図　１．１５－２　温度 25 ℃における硝酸／硝酸ウラニル水溶液の導電率[1)]。ウラン質量濃度：0、160.01、231.12、300.05 g-U·l^{-1}。

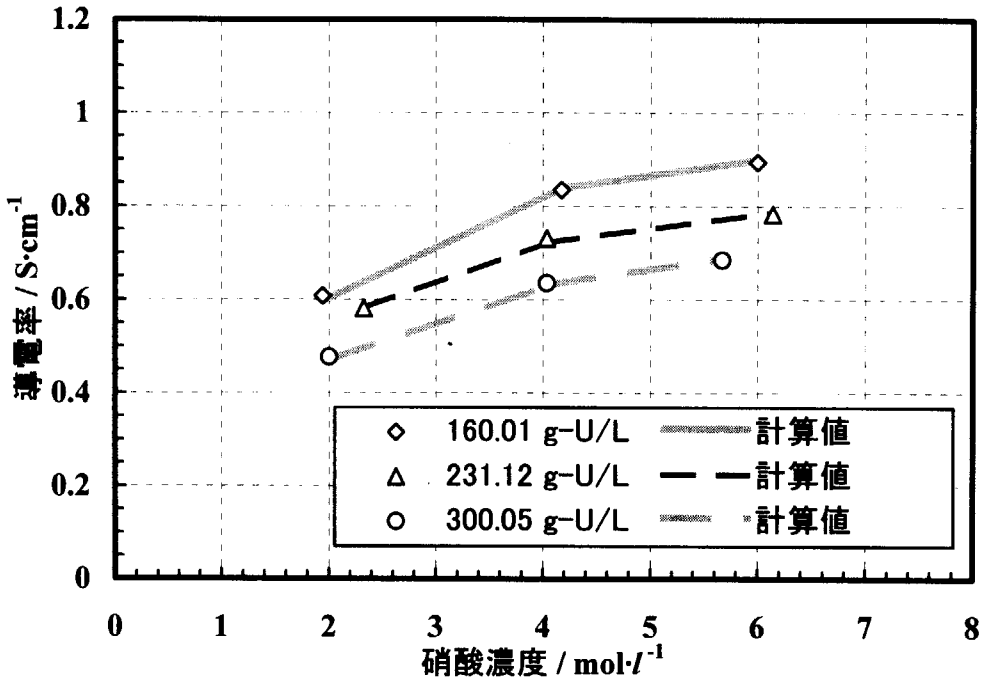


図　１．１５－３　温度 60 ℃における硝酸／硝酸ウラニル水溶液の導電率[1)]。ウラン質量濃度：0、160.01、231.12、300.05 g-U·l^{-1}。

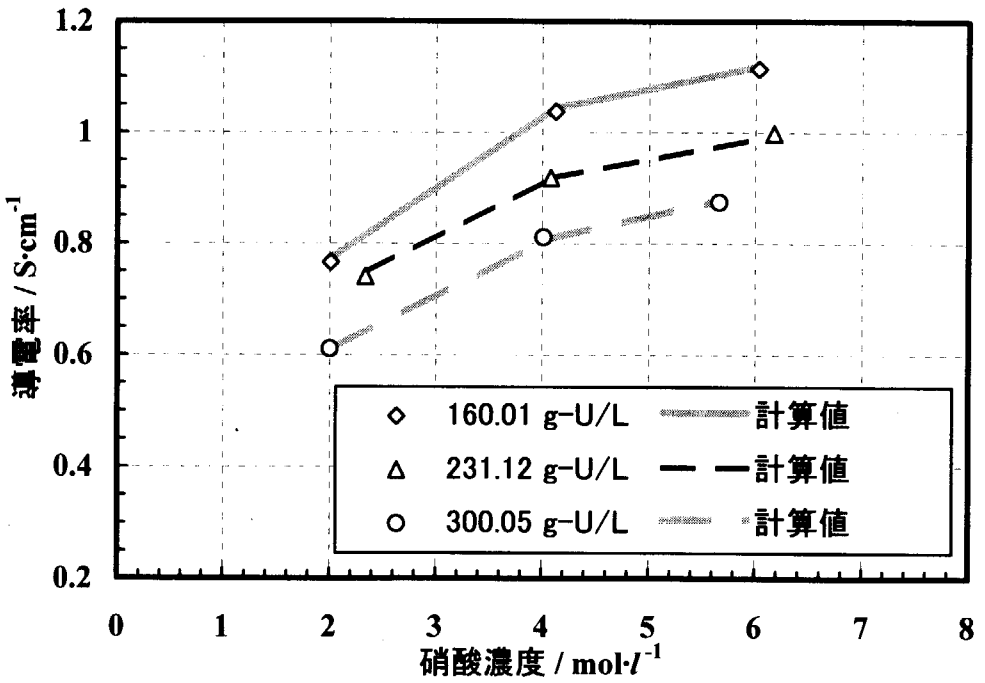


図　１．１５－４　温度 95 ℃における硝酸／硝酸ウラニル水溶液の導電率[1)]。ウラン質量濃度：0、160.01、231.12、300.05 g·l^{-1}。

これらの図からわかるように、（式１．１５－１～３）は、導電率の実測値をよく再現していることがわかる。溶液の導電率、密度および温度を同時に測定し、１．１節で扱った硝酸／硝酸ウラニル水溶液の密度の式と併用することによって、ウラン質量濃度と硝酸モル濃度を決定することができる。この方法によると、ウラン質量濃度は4.7％以下、硝酸モル濃度は6.6％以下の誤差で得ることができる。

（引用文献）

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

１．１６　製品仕様

米国、Hanford プラントのウラン製品の不純物[1]について、**表１．１６－１**に仕様をまとめて示す。

表１．１６－１　米 Hanford プラント・ウラン製品の仕様[1]

不純物元素またはRI		仕様
アクチノイド元素	プルトニウム	10 ppb
	トリウム	750 ppm
FP	ジルコニウム／ニオブ-95	8.2 MBq·(kg-U)$^{-1}$（10 μCi/lb-U）以下
	ルテニウム-103 ルテニウム／ロジウム-106	1.6 MBq·(kg-U)$^{-1}$（20 μCi/lb-U）以下
	その他(テクネチウム-99を除く)	1.6 MBq·(kg-U)$^{-1}$（20 μCi/lb-U）以下
その他の元素	鉄	40 ppm 以下
	クロム	16 ppm 以下
	ニッケル	12 ppm 以下
	ナトリウム	20 ppm 以下

同じく、プルトニウム製品の不純物[1]について、**表１．１６－２**に品質仕様と実績（1972年３月～９月）を示す。

表１．１６－２　米 Hanford プラント・プルトニウム製品の品質仕様と実績[1]

不純物元素		仕様	実績
アクチノイド元素	ウラン	2,000 ppm 以下	0.3 ppm ～ 4,200 ppm
	ネプツニウム	1,000 ppm 以下	－
その他の元素	ベリリウム	200 ppm	0.1 ppm 未満～0.8 ppm 未満
	チタン	500 ppm	20 ppm 未満 ～ 1,100 ppm
	ジルコニウム	500 ppm	10 ppm 未満 ～ 900 ppm
	クロム	2,000 ppm	8 ppm ～ 250 ppm
	モリブデン	100 ppm	0.5 ppm 未満 ～ 25 ppm
	マンガン	200 ppm	1 ppm 未満 ～ 10 ppm
	鉄	5,000 ppm	10 ppm ～ 1085 ppm
	ニッケル	1,000 ppm	1 ppm 未満 ～ 165 ppm
	銅	100 ppm	2 ppm ～ 62 ppm
	銀	100 ppm	5 ppm 未満 ～ 100 ppm
	ホウ素	200 ppm	0.2 ppm 未満～0.8 ppm 未満

表１．１６－２（続き）

不純物元素		仕様	実績
その他の元素	アルミニウム	2,000 ppm(平均 1,500 ppm)	2 ppm ～ 3,000 ppm
	ケイ素	500 ppm	1 ppm 未満 ～ 100 ppm
	錫	100 ppm	－
	鉛	100 ppm	1 ppm 未満 ～ 570 ppm
	リン	400 ppm	20 ppm ～ 900 ppm
	ビスマス	200 ppm	0.1 ppm 未満 ～ 50 ppm
	リチウム	5元素の合計 12,000 ppm	－
	ナトリウム		－
	カリウム		20 ppm 未満 ～ 100 ppm
	マグネシウム		1 ppm 未満 ～ 85 ppm
	カルシウム		8 ppm 未満 ～ 1,100 ppm
	バリウム	－	5 ppm 未満 ～ 19 ppm
	バナジウム	－	1 ppm 未満 ～ 20 ppm
	ニオブ	－	1 ppm 未満 ～ 25 ppm
	タンタル	－	50 ppm 未満 ～ 100 ppm
	タングステン	－	30 ppm 未満
	コバルト	－	2 ppm ～ 130 ppm
	亜鉛	－	1 ppm 未満 ～ 300 ppm
	カドミウム	－	0.2 ppm 未満 ～1 ppm 未満
	ガリウム	－	5 ppm 未満 ～ 50 ppm
	ヒ素	－	8 ppm 未満 ～ 490 ppm

（引用文献）

1） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, “Purex Technical Manual”, Chapter 7, 3, 13-14(1980).

2．前処理

再処理プロセスでは、核燃料物質の分離精製を容易にするための使用済燃料の剪断解体－脱被覆－溶解工程までを前処理工程という。この工程では、高放射線下の機械的操作が多く、機器の信頼性の他、遠隔保守技術が重要である。また、現在の商用再処理工場では、使用済燃料の剪断－溶解（浸出）（チョップ・アンド・リーチ）法が採用されているため、前処理工程では、使用済燃料中の揮発性核種のほとんどが放出されるので、それらを環境に放出させないオフガス処理技術も重要である。

ここでは、軽水炉使用済燃料の前処理工程で発生するジルカロイ被覆管剪断片の発熱特性及び揮発性核種の放出低減化技術として開発が行われたボロキシデーション法について述べる。

2．1 剪断時のジルカロイ発熱

軽水炉燃料被覆材として広く用いられているジルカロイは、水素との反応性に富み、また、酸素との反応において発火性を示す。

剪断工程で生じるジルカロイの発熱挙動（発火性、発火燃焼による爆発性）についてKWUのWuertzら(1989)[1]、BNFLのJamesら(1987)[2]、Alexanderら(1984)[3]及びGueら(1985)[4]が報告している。

Wuertzらは、ジルカロイ-2とジルカロイ-4の照射材と未照射材を用いて各種発火実験を行った結果についてまとめている。ジルカロイファインの粒径が小さくなるほど発火点は低下した。粒径100 μm以下のものの発火点は、照射材で231～260 ℃、未照射材で316 ℃であった。この差は、照射効果ではなく、照射材が脆いためファインの粒径分布が小さい方へ片寄ったためと考えられている。昇温速度が小さい時（5 ℃·min^{-1}）は、共存する不溶解残渣は不活性稀釈剤となるが、昇温速度が大きい時（30 ℃·min^{-1}）は、不溶解残渣中のMoO_3のような酸化物とファインはテルミット型反応を起こし、大きな発熱と同時に試料が飛散した。4 g·l^{-1}の量で 6～7 barの発火圧力が生じた。実際は、UO_2粉末が多量に存在することやファインの粒径分布が100 μm以下となることは少なくmmサイズが大部分であることなどから発火点は約600 ℃となり、現実には発火は生じにくいと結論づけている。

Jamesらは、THORPの酸化物燃料の剪断／溶解操作に伴うジルカロイ剪断片の発火・爆発の可能性と爆発に対する安全対策、例えば、爆発圧力を逃がす方法や発火の限界酸素濃度（アルゴンや窒素中では4％）等について定性的にまとめている。

Alexanderらは、燃料剪断機の設計・開発の基礎データを得る実験の際に、発火状況を調べている。ジルカロイの剪断時には、強い火花が発生する場合もあるが、発火が進展することも全体に発火が広がることもなかった（剪断速度0.15 in·s^{-1}の時の発火時間は約0.1 s）と報告している。

Gueらは UKAEA、KfK、CEAにおいて実施された前処理工程発生廃棄物の特性についてレビューしている[4]。La Hagueプラントおよび Dounreay（PFRの燃料）からのハルについて、中性子測定、αおよび$\beta\gamma$、ならびにマススペクトロメトリなどにより特性評価を行っている。

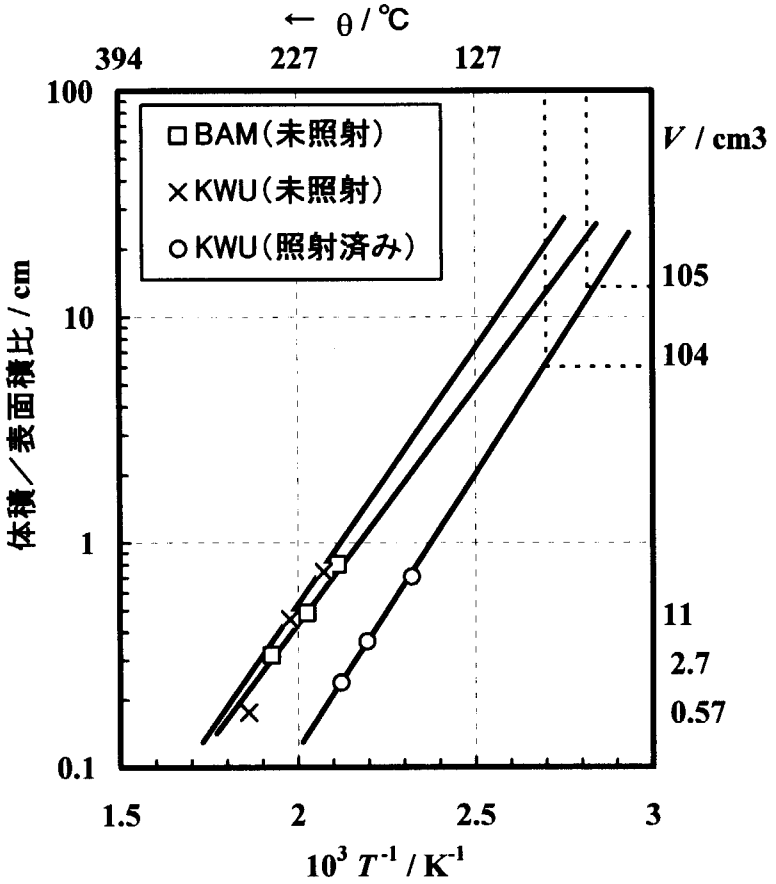


図２．１－１　ジルカロイファインの体積／表面積比と発火点との関係[2)]

（引用文献）

1）　Wuertz, R., Beresnai, T., Kroebel, R., Andriessen, H.: "Safety of the Nuclear Fuel Cycle", Ebert, K., v.Ammon, R., Ed., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 71-84(1989).

2）　James, N. J., Rutherford, J., Sheppard, G. T.: I. Chem. E. Symposium Series, No.97, 143-157(1987).

3）　Alexander, J. M., Shahin, N. M. A., Williams, J. A.: Nucl. Energy, 23, 365(1984).

4）　Gue, J. P., Findlay, J. R., Andrissen, H.: CEA-CONF-7947, "Characterization of spent fuel hulls and dissolution residues", (1985).

2．2 ボロキシデーション

ボロキシデーション法は、剪断した使用済燃料を溶解工程の前に高温で酸化・粉末化することにより、燃料中のトリチウムやヨウ素などの揮発性核種をガス相へ追い出し、オフガス処理系で高濃度のトリチウム水などとして捕集する方法である。特に、トリチウムについては溶解工程以降でのトリチウムの軽水素による希釈及び工程全液への拡散を防止することができるため、その他のトリチウム管理技術（液リサイクル法など）に比べ、原理的に優れた技術である。

ボロキシデーション法のプロセスフローを**図2．2－1**に示す[1)]。プロセスガスには、酸素、または酸素と窒素の混合ガスを用い、反応温度は400～600 ℃が適当と考えられている。二酸化ウランの酸化反応は次式で進行する。この酸化反応により、二酸化ウランペレットは粉末化し（平均粒径：4 μm）、被覆材から分離される。

酸化反応[1)]　$3UO_2(c)+O_2(g) \rightarrow U_3O_8(c)$　　$\Delta H298 = -320.3\ kJ\cdot(mol\text{-}U_3O_8)^{-1}$

（式2．2－1）

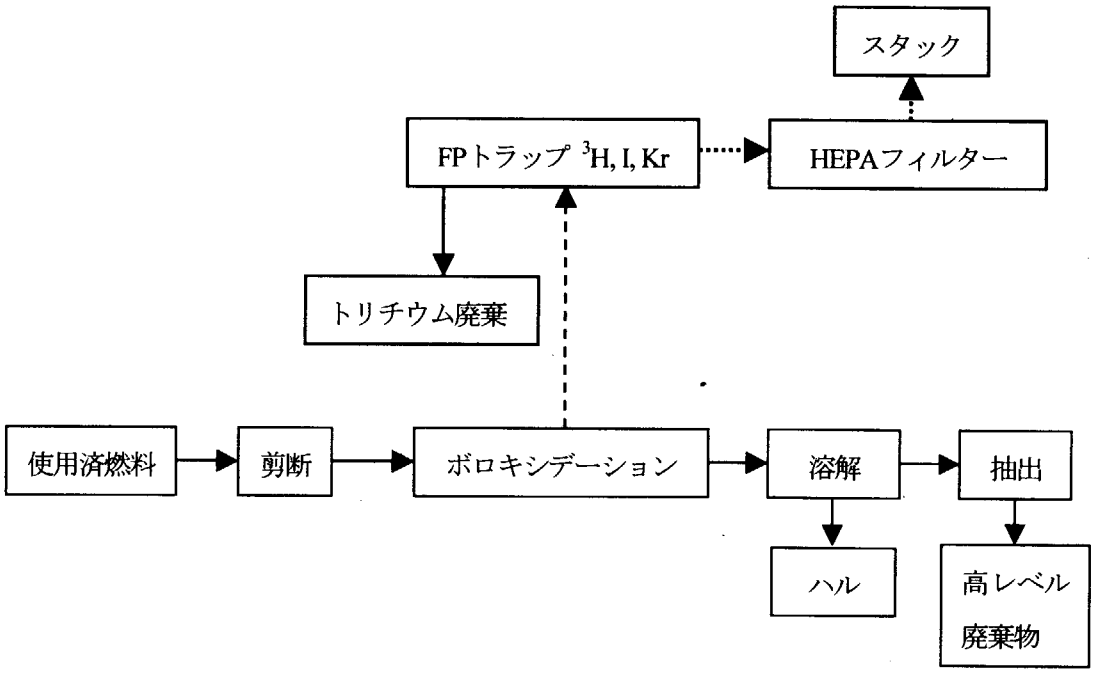


図　2．2－1　軽水炉燃料前処理のボロキシデーションプロセスの概要[1)]。

二酸化ウランの酸化反応は、$UO_2 \rightarrow U_3O_7$（あるいはU_4O_9）$\rightarrow U_3O_8$のような経路をたどり、特に結晶構造の変化が大きいが$U_3O_7 \rightarrow U_3O_8$の際に、トリチウムなどの揮発性核種の放出が起こると考えられている。反応速度は、反応ガスの酸素濃度、反応温度などに依存するが、反応速度をある程度抑制する条件で操作を行った方が反応物の発熱や焼結を防止する効果がある。**図2．2－2**にロータリーキル

ン型の横型反応器により模擬使用済燃料を酸化した際の燃料の酸化速度と温度との関係を示す[1)]。

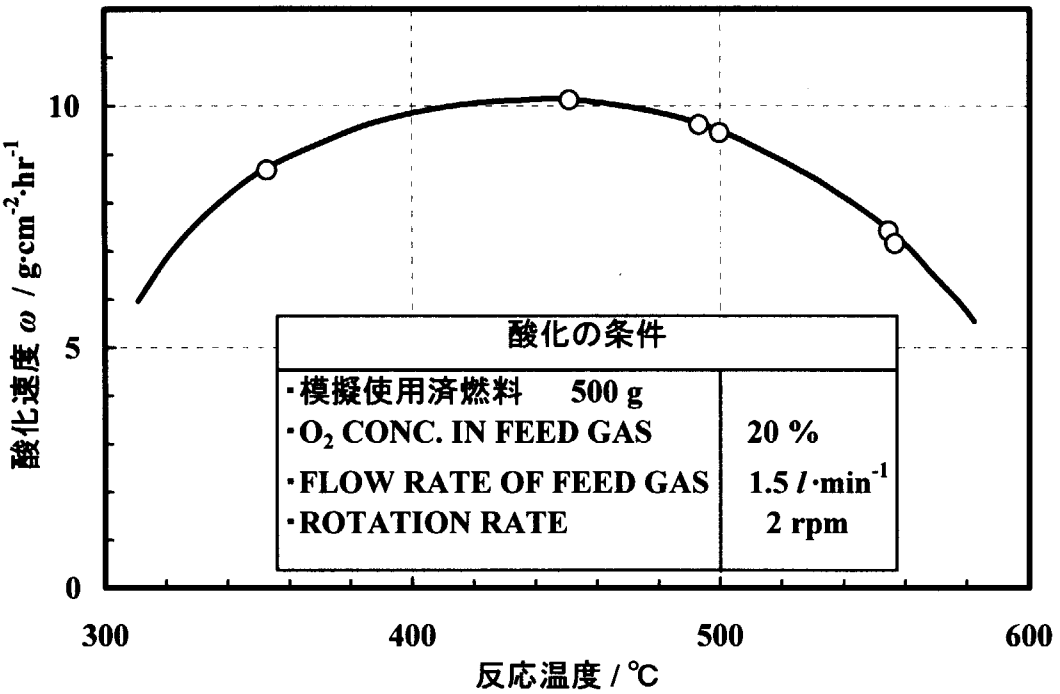


図２．２－２　被覆管付 UO_2 ペレット燃料の酸化挙動[1)]。

（酸化の条件）　模擬使用済燃料：500 g。供給ガス中の酸素濃度：20 %。ガス流速：1.5 *l*·min-1。回転速度：2 rpm。

在来のボロキシデーション法は、酸化工程のみのプロセスであるのに対し、酸化工程に還元工程を組み合わせ、二酸化ウランの酸化生成物 U_3O_8 を再び二酸化ウランに戻す改良型ボロキシデーションについても検討がなされている。還元反応は次式で進行する。

還元反応[1)]　$U_3O_8(c) + 2H_2(g) \rightarrow 3UO_2(c) + 2H_2O$　　$\Delta H298 = -251.7\ kJ\cdot(mol\text{-}U_3O_8)^{-1}$

（式２．２－２）

ロータリーキルン型の横型反応器を用いて行った模擬使用済燃料（二酸化ウランペレット）の酸化工程及びその後の還元工程に伴い生成した酸化物燃料粉末の粒径分布[1)]を**図２．２－３**に示す。

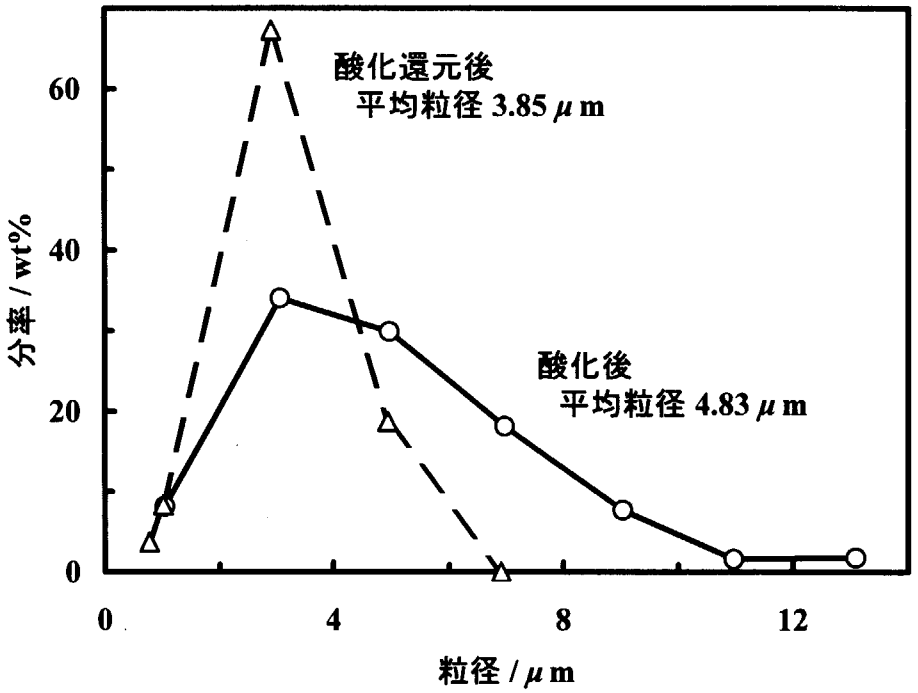


図２．２－３　ロータリーキルン型の横型反応器による模擬使用済燃料の酸化－還元に伴う粉末の粒径分布[1)]。

また、粉末化した酸化ウランは、剪断された被覆材と共に溶解した後、ハル（被覆管）と溶解液を分離する方法（アメリカ、ORNL）と、直ちに篩い分けにより剪断された被覆材片から大部分を分離回収した後、酸化ウラン粉末のみを溶解する方法(フランス)がある。現在は、いずれも工学研究段階にある。

各実験におけるトリチウム、ヨウ素、クリプトンのボロキシデーションプロセスにおける回収率を以下まとめる。

トリチウム	>99％（350 ℃以上で酸化　ホットセル試験）[2)]	
	～60％（酸化反応時）、>99.9％（左記後、窒素ガス追いだし２時間後）[1)]	
ヨウ素	～98％（高温）	～75％（通常の酸化条件）[2)]
クリプトン	～98％（高照射燃料）	～45％（通常の酸化条件）[2)]

酸化後に還元を行った場合について、還元反応の時に回収されたトリチウムは、僅かであったと報告されている[1)]。

ボロキシデーション法は当初高速炉使用済燃料要素に付着するナトリウムの不活性化、揮発性放射性核種（トリチウム、ヨウ素や希ガス）の除去を目的として開発された[3)]。ステンレス合金被覆の

UO_2は、575-650 ℃の空気又は酸素を流すことにより酸化されるが、ジルカロイ被覆の燃料に対しては、ジルコニウム火災の危険があって安全でなく、より反応性の低いN_2O_4を酸化剤として用いることが提案されている。

（引用文献）

1） Uchiyama, G., Kitamura, M., Yamazaki, K., Torikai, S., Sugikawa, S., Maeda, M., Tsujino, T.: Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle, 17, 63-79 (1992).

2） Goode, J. H.: ORNL-TM 3723, "Voloxidation Removal of Volatile Fission Product from Spent LMFBR Fuels", (1993).

3） Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W.（清瀬量平 訳）：「原子力化学工学 第IV分冊 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学」、日刊工業新聞社、東京、32 (1983)。

3．溶解特性

PUREX プロセスは、使用済燃料を硝酸水溶液に溶解し、使用済燃料の水溶液（溶解液：Dissolver solution）を作り、溶液中に溶解している成分を溶媒抽出法により分離するプロセスである。PUREX プロセスの中心は抽出分離工程にあるため、その供給物質（溶解液）を調整する溶解工程は、ヘッドエンドあるいは前処理工程と呼ばれており、概略は**図３—１**に示す流れになっている。

使用済燃料には核分裂や放射化により生じた様々な放射性核種が存在する。溶解工程では、使用済燃料の主成分であるウランおよび回収対象であるプルトニウムを含有する原料である溶解液を調製することを目的としており、使用済燃料を溶解して生じる気体や固体成分を分離し処理を行う。

溶解時に発生する主な気体には、硝酸による燃料の溶解反応で生じる NOx ガス、および使用済燃料にもともと含まれた FP ガスの２種類がある。NOx ガスはオフガス処理系に導かれ、洗浄吸収された後、溶解用の硝酸として再利用される。FP ガスでは、希ガス類、ヨウ素等がある。希ガス類(主に Xe、Kr)は溶解中に溶解槽よりオフガス処理系に導かれる。ヨウ素は他の章において説明するように溶解時にすべてがオフガス処理系に行くのではなく、溶解液に溶存する部分があるが、特にヨウ素追い出し操作を行い、オフガス側へそのほとんどを移行させ、オフガス処理系のアルカリ洗浄塔やヨウ素吸着フィルタで捕集する。

溶解時に発生する固体には、燃料被覆材や支持構造物等でハル等として回収されるものの他、使用済燃料に含まれていた物質で、通常の硝酸による溶解では溶けない残渣（不溶解残渣、不溶性残渣という）や溶解条件に依存して生成する沈殿の２種類がある。ハル等は溶解液と分離され洗浄される。溶解液には不溶解残渣や沈殿が含まれており、清澄工程にてフィルタ、遠心清澄機等を用いて分離される。

仏国ラアーグ再処理工場 UP3 は**図３－２**で示すせん断溶解工程を有しており、溶解槽は連続式溶解槽（**図３－３**）[1]である。これ以外の多くの再処理工場の溶解工程は、回分式溶解槽（**図３—４**）[2]を用いており、使用済燃料集合体をせん断してせん断片を溶解槽へ装荷し、必要量の硝酸を投入して昇温することで溶解を行っている。商業再処理工場が運転されている一方で、使用済燃料の溶解に関する公開データは少ない。結果的に、溶解に関する研究は、未照射 UO_2 燃料（および未照射 MOX 燃料）を用いたものが多く、溶解反応、溶解理論、溶解速度式等に関する研究が行われてきた。

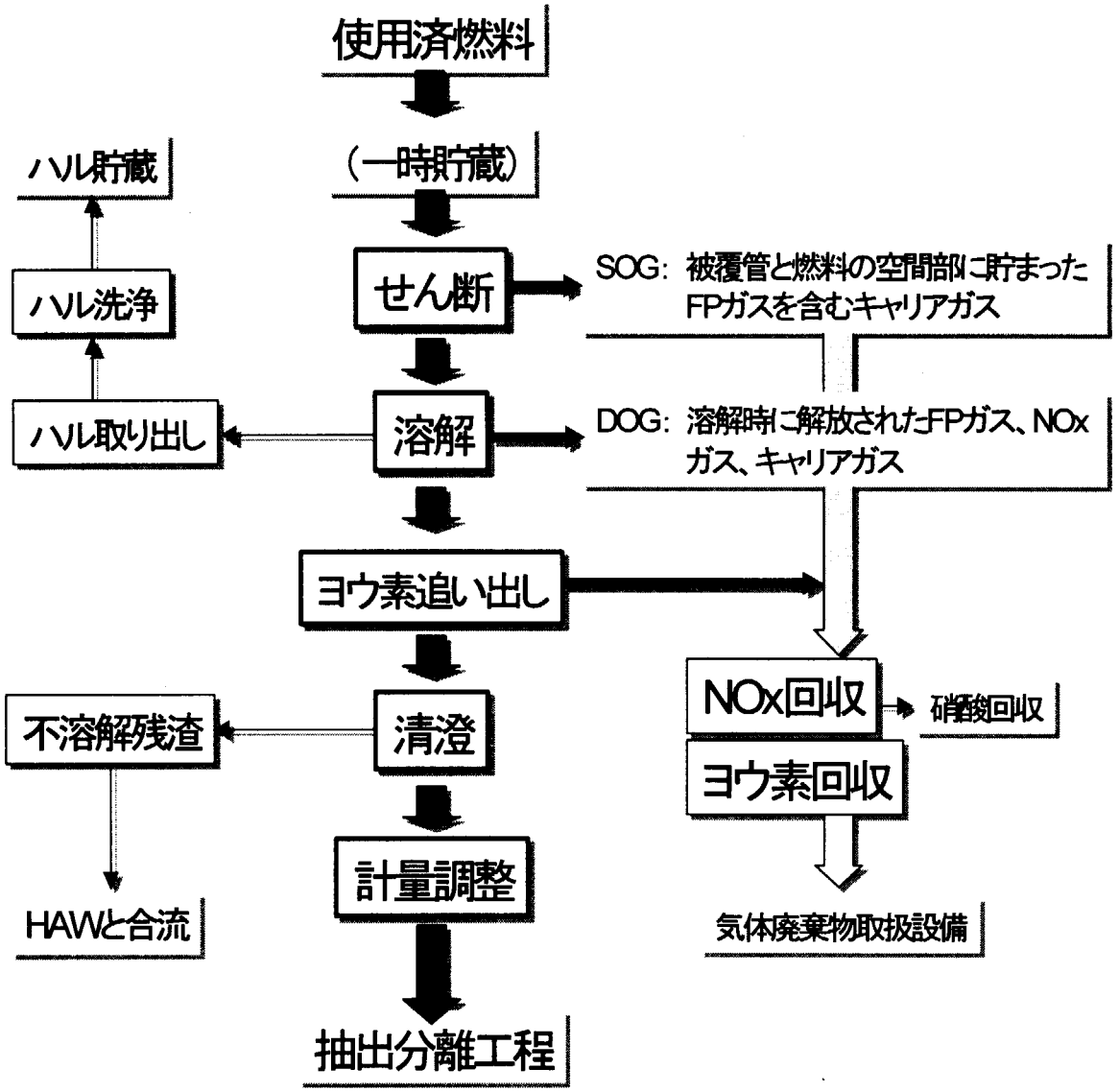


図３－１　前処理工程の概要。

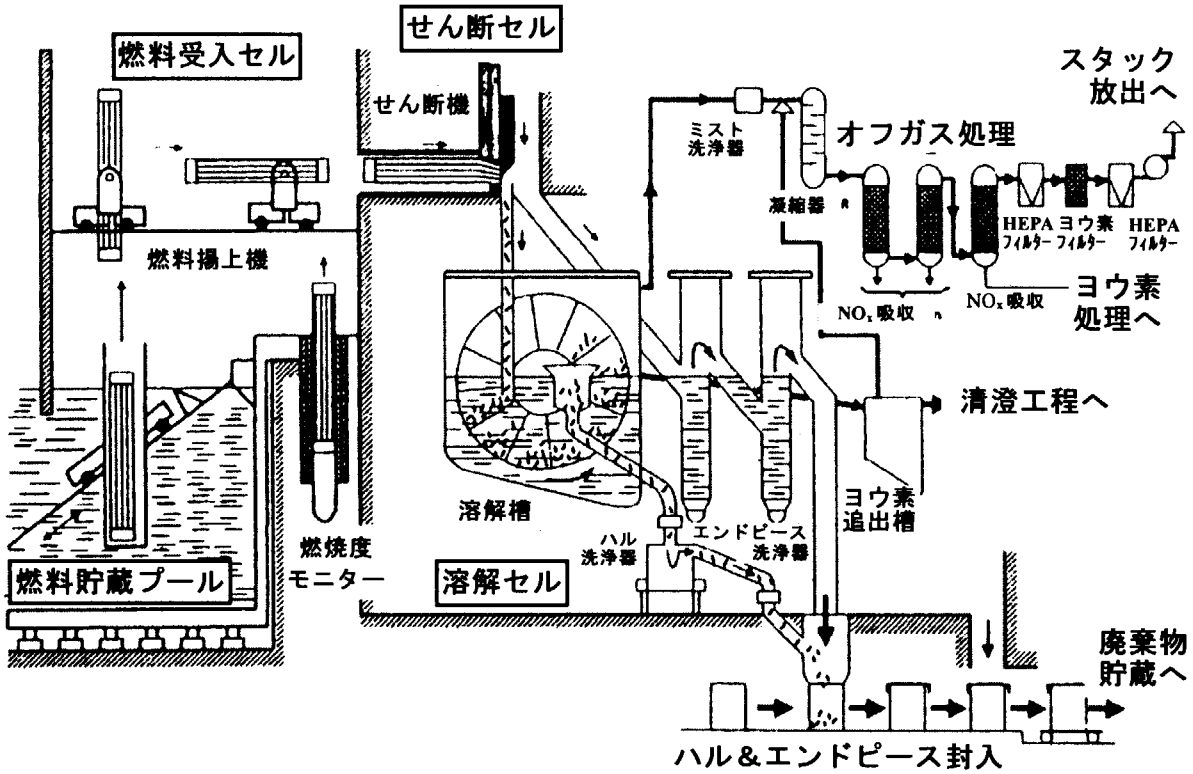


図３－２　ラアーグ再処理工場のせん断溶解工程概要（Bernard ら(1993)による）[1)]。

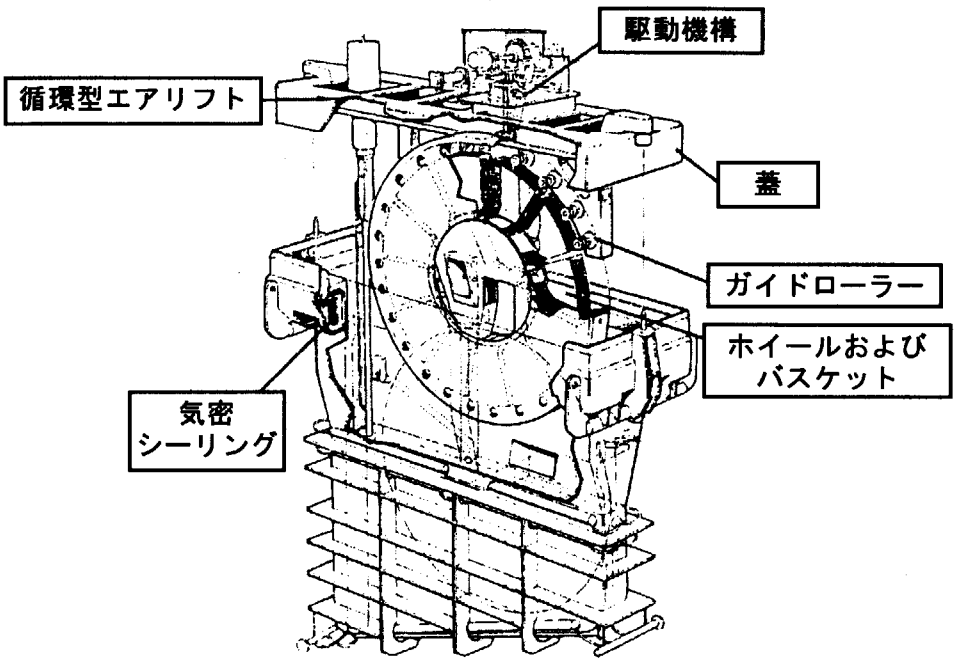


図３－３　連続式溶解槽（Bernard ら(1993)による）[1)]。

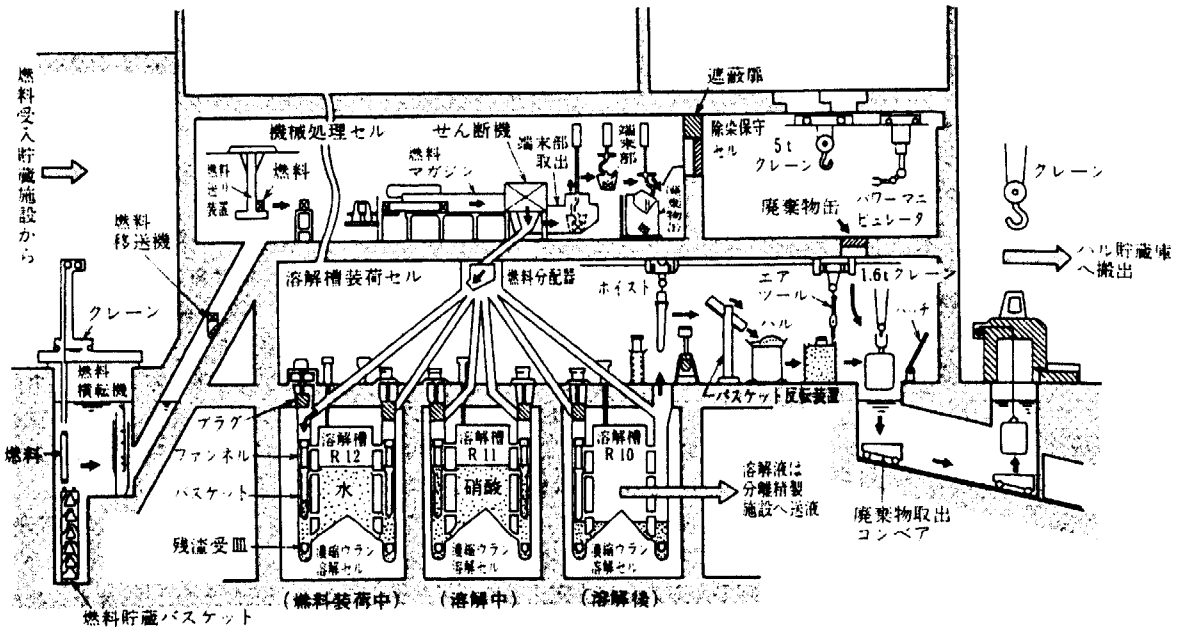


図３－４　東海再処理工場のせん断溶解工程概要（動燃技報(1985)による）[2]。

３．１　溶解速度

３．１．１　溶解反応式

UO_2の溶解反応については、総括反応式がいくつか存在する。これは使用する硝酸濃度、溶解時の温度、および酸素供給の有無によって、進行する反応が異なってくるためである。これらを表す総括反応式としては、沸騰下で酸素の供給がない場合、以下の（**式３．１－１**）および（**式３．１－２**）で示される反応式が挙げられる。

$$UO_2 + (8/3)HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + (2/3)NO + (4/3)H_2O \qquad (式３．１－１)$$

$$UO_2 + 4HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O \qquad (式３．１－２)$$

Benedictら(1987)によれば、硝酸濃度10規定未満のとき（**式３．１－１**）の反応が、10規定を越えると（**式３．１－２**）の反応が支配的となる[3]。溶解操作においては10規定未満の硝酸が良く用いられるため、（**式３．１－１**）の反応が代表的溶解反応式としてしばしば引用される。

Henrichら(1980)は、温度条件を指定せず2～7 $mol \cdot l^{-1}$の硝酸による溶解でNOとNO_2の発生割合がほぼ等しいとして、（**式３．１－１**）および（**式３．１－２**）の反応式から（**式３．１－３**）を示している[4]。Herrmannら(1984)は、90 ℃において、すなわち未沸騰下においてNO_2/NO比は1（4.85 $mol \cdot l^{-1}$ HNO_3）～1.3（6.1 $mol \cdot l^{-1}$ HNO_3）であることを報じている[5]。

$$UO_2 + 3HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + (1/2)NO + (1/2)NO_2 + (3/2)H_2O \qquad (式３．１－３)$$

なお、溶解時に空気攪はん等によって酸素が十分供給される場合は、（式３．１－１）および（式３．１－２）でそれぞれ生成するNOおよびNO_2がそれぞれ酸素や水と反応し、主に（式３．１－４）の反応が起こる（Uriarte and Rainey、1965）[6]。

$$UO_2 + (1/2)O_2 + 2HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + H_2O \qquad (式３．１－４)$$

（式３．１－４）は生成するNOやNO_2が最終的にすべて硝酸として溶解液へ回収されることを仮定している。現実にはこれらガスの回収は部分的でその度合いは装置にも依存すると考えられ、このため、単位ウラン量あたりに消費される硝酸の量にはばらつきが生じる。

Shabbirらは、溶解関連の素反応として以下を示した[7]。なお、U^{4+}に関連する式については、Ikedaら（1993）の赤外線吸収スペクトルの研究からU^{4+}を経由するのではなくUO_2固体表面の２電子移動反応の可能性が強い[8]との検討がなされている。

$$UO_2 + 4H^+ \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$$
$$U^{4+} + H_2O \rightarrow UOH^{3+} + H^+$$
$$UOH^{3+} + H_2O \rightarrow UO_2^+ + 3H^+ + e^-$$
$$UOH^{3+} + H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + 3H^+ + 2e^-$$
$$UO_2^+ \rightarrow UO_2^{2+} + e^-$$
$$2UO_2^+ + 3H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + UOH^{3+} + H_2O$$
$$U^{4+} + 2UO_2^+ + 2H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + 2UOH^{3+}$$
$$HNO_3 \rightarrow NO_3^- + H^+$$
$$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_2 + H_2O$$
$$NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow 2HNO_2$$
$$HNO_2 + H^+ + e^- \rightarrow NO + H_2O$$
$$2NO_2 + H_2O \rightarrow NO_3^- + HNO_2 + H^+$$
$$NO + NO_3^- + H^+ \rightarrow NO_2 + HNO_3$$

３．１．２　亜硝酸の影響とウラニルイオンの触媒作用

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

（1） 亜硝酸の影響

Fukasawa ら（1990）は未沸騰下では二酸化ウランの溶解速度と亜硝酸の生成速度は完全に一致していると報告している[9]。硝酸の消費量測定を行った結果から、まず（式３．１－５）に示されるように二酸化ウランが硝酸と反応してウランと等モルの亜硝酸が生成し、（式３．１－６）によって亜硝酸が分解した結果、全体の反応として（式３．１－３）となるとした。

$$UO_2 + 3HNO_3 \rightarrow UO_2(NO_3)_2 + HNO_2 + H_2O \qquad \text{（式３．１－５）}$$

$$HNO_2 \rightarrow (1/2)NO + (1/2)NO_2 + (1/2)H_2O \qquad \text{（式３．１－６）}$$

Honma ら（1993）は、さらに（式３．１－６）で生成した亜硝酸の酸化作用によりウラニルイオンが生成する反応（式３．１－７）を付加し、総括反応式として（式３．１－８）を示した[10]。

$$2HNO_2 + 2H^+ + UO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + NO + 2H_2O \qquad \text{（式３．１－７）}$$

$$UO_2 + (8/3)H^+ + (2/3)NO_3^- \rightarrow UO_2^{2+} + (2/3)NO + (4/3)H_2O \qquad \text{（式３．１－８）}$$

（2） ウラニルイオンの触媒作用

Uriarte と Rainey（1965）は、硝酸ウラニルの溶解における、自己触媒作用について述べている[6]。Shabbir ら（1968）は、硝酸濃度 0 mol·l^{-1}、硝酸ウラニル濃度 0.1～0.4 mol·l^{-1} の溶液に UO_2 粉末を 95 ℃で溶解した報告を行っている[7]。Honma ら（1993）は、硝酸ウラニル溶液—硝酸系で UO_2 の溶解試験を行い、硝酸ウラニル濃度の高い場合ほど溶解速度は大きいとの結果を示した。これを触媒作用と呼び、総括反応式を（式３．１－９）とした[10]。

$$3H^+ + NO_3^- + UO_2^{2+} + UO_2 \rightarrow 2UO_2^{2+} + HNO_2 + H_2O \qquad \text{（式３．１－９）}$$

これに対し、Ikeda ら(1995)は、硝酸根濃度を不変としウラニルイオン濃度を変えた溶解試験を行い、溶解速度とウラニルイオンとは無関係との結果を示して、溶解速度への影響は、ウラニルイオンよりむしろウラニルイオンに同伴する硝酸根濃度の効果によるものとしている[11]。

３．１．３ 溶解速度式

溶解挙動のモデル化は、溶解のメカニズムを物理化学的に解釈し、これを定量的に表現するために溶解速度式として定式化することに集約される。これまでの研究では、溶解速度に影響を与える因子として、化学的には、３．１．１および３．１．２で示したように酸濃度および

溶解温度が挙げられているほか、中間生成物である亜硝酸の濃度、ウラニルの触媒効果、酸化剤（HF 等）の添加等が検討されている。一方、物理的には、初期比表面積や溶解中の表面積変化と反応速度との関係が検討されている。このほか、燃料密度、燃料製造法、燃焼度の影響が検討されているが、これらは、結果的に表面積に影響を与える因子と考えられ、むしろ溶解速度に影響を与える間接的因子と考えられる。

溶解速度式確立へのアプローチは、基本的に面積理論と呼ばれるモデルおよび浸透理論と呼ばれる２つのアプローチが示されている。

（１） 面積理論

面積理論は、単位面積あたりの溶解速度がそのときの溶解条件によって決まり、条件が同じならば溶解速度は同じであるという仮定の上で、燃料と硝酸との間で溶解反応が行われる反応表面積の推移と溶解条件に応じた単位面積あたりの瞬間溶解速度(IDR : Instantaneous Dissolution Rate)によって溶解過程を記述し、得られる溶解速度式によって溶解過程を精度良く予測するものである。したがって、溶解速度式は、**（式３．１－１０）**に示すような反応速度式と反応表面積遷移曲線の組み合わせとなる。

$$W(t) = W_0 \frac{d\phi}{dt} = IDR \cdot S_0 \cdot F(\phi) \qquad \textbf{（式３．１－１０）}$$

ここで、

ϕ : 溶解率 [-]

S_0 : 初期表面積 [m^2]

W_0 : 初期重量 [kg]

$W(t)$: 時間 t における溶解重量 [kg]

IDR : 瞬間溶解速度 [$kg \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$]

t : 時間 [min]

$F(\phi)$: 反応表面積遷移曲線関数 [-]

である。

燃料が球形粒子であるとき、$F(\phi)$は、**（式３．１－１１）**で求められる。また、このときの燃料の初期比表面積 a_0 [$m^2 \cdot kg^{-1}$]は、球形粒子の初期直径を D_0 [m]、密度をρ [$kg \cdot m^{-3}$]として**（式３．１－１２）**で求められる。

$$F(\phi) = (1-\phi)^{\frac{2}{3}} \qquad \textbf{（式３．１－１１）}$$

$$a_0 = S_0 / W_0 = 6/(\rho D_0) \qquad \textbf{（式３．１－１２）}$$

IDRは、単位面積あたり単位時間あたりの溶解モル数 [$mol \cdot m^{-2} \cdot min^{-1}$]の場合もある。IDRについては、これまでに多くの研究がなされてきており、これらを**表３．１－１**にまとめる。

Taylorら(1963)は、溶解に有効な面積の変化を溶解時の重量変化を測定することにより求め、溶解開始時の面積との比（実際には開始時の重量との比）を溶解率の関数として**図３．１－１**を示した[12]。これがすなわち、$F(\phi)$であり、図で明らかなように溶解率が約 20%で比の値は最も大きくなることがわかる。

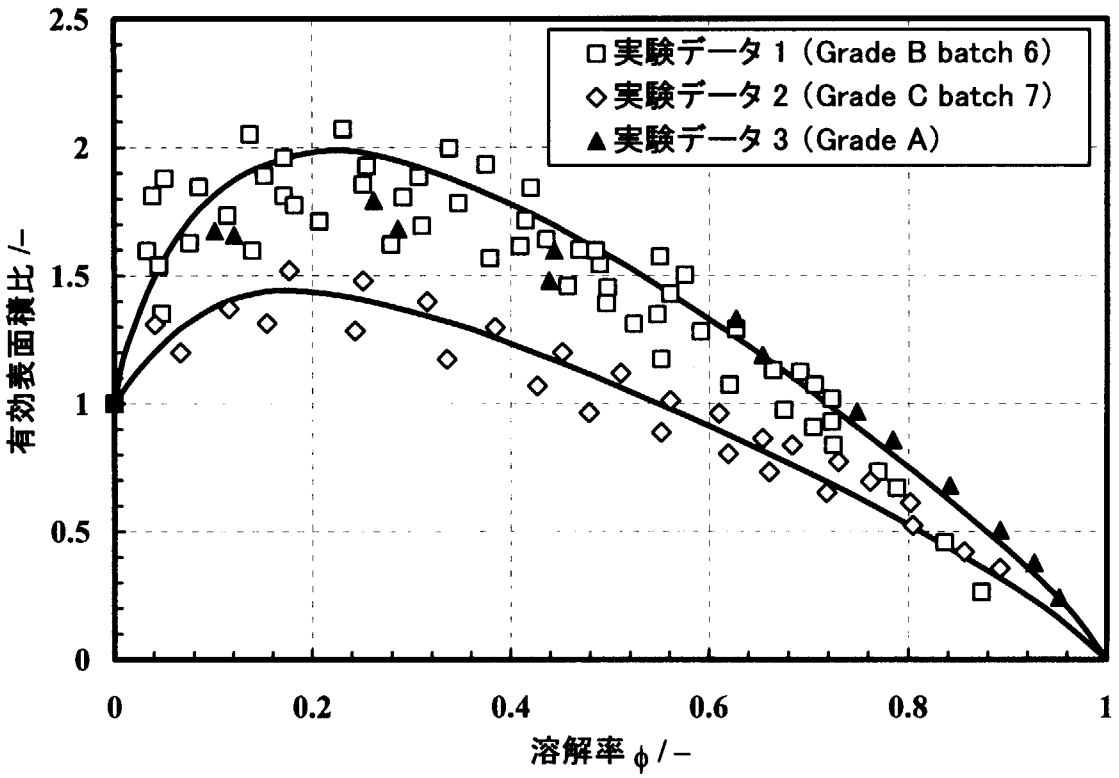


図３．１－１　有効表面積と溶解率の関係（Taylor et al. (1963)による）[12]。硝酸濃度：6～14 $mol \cdot l^{-1}$。温度：80～90 ℃。

Uriarte と Rainey(1965)[6] は、沸点における溶解開始時（溶解率 0.03 未満）の溶解速度を測定し、フッ化水素酸が共存する場合の影響、燃料密度（理論密度に対する比）の影響も IDR に取り込んで**表３．１－１**に示す IDR を得た。また、MOX 燃料について、PuO_2 のモル分率を用いて IDR を得る方法を示した。

表３．１－１　溶解速度式、IDR 等一覧

Authors	IDR etc.	Nomenclature	applicable range (experimental condition)
Talor et al. (1963)	$IDR \propto C_H^{2.3\sim3.3}$ IDR < 4 mg·cm^{-2}min^{-1} $IDR \propto C_H$ IDR > 4 mg·cm^{-2}min^{-1} 活性化エネルギー：14.8±1.3 kcalmol^{-1}	C_H:HNO_3 concentration	unirradiated UO_2 pellet Density: 10.50 – 10.72 g/cc HNO_3: 2 – 14 N Temp.: 20 – 95 ℃ (104 ℃)
Uriarte and Rainey (1965)	$IDR_{UO_2} = 480(C_H)^2 e(-0.091(\%TD))$ $IDR_{UO_2} \propto (C_H + C_U)^2$ $IDR_{PuO_2} = 5\times10^3 (C_H)^4 e(-0.27(\%TD)) + 4\times10^7 (C_{HF})^{1.4} e(-0.27(TD))$ $IDR_{PuO_2-UO_2} = IDR_{PuO_2}^n IDR_{UO_2}^{1-n}$	IDR: mgUO_2 · cm^{-2}min^{-1} C_H: HNO_3 concentration TD: Density[%] (ratio to theoretical density) C_{HF}: HF concentration n: Molar fraction of PuO_2 in MOX fuel	unirradiated UO_2 pellet Density: 10.3 g/cc size: ϕ10.6mm × 15.9mm HNO_3: 2 – 15.6 M Temp.: b.p. not irradiated Density variation: 7.6 – 10.7 g/cc unirradiated PuO_2 / MOX pellet Density: 10.3 g/cc size: ϕ.6.9 mm×5.5 mm HNO_3: 7 – 14 M HF: 0 – 0.1 M Temp.: b.p. not irradiated Density variation (PuO_2):8.86 – 10.38 g/cc
Fukasawa et al. (1986)	$IDR = 6.3\times10^7 (C_{H_0})^{2.8} e(-15200/RT)$	IDR: mg·cm^{-2}min^{-1} R: Gas const: 1.986 cal/molK T: Temperature, K C_{H0}:Initial HNO_3 concentration, mol/l	unirradiated UO_2 pellet Density: 10.48 g/cc size: ϕ10 mm×11.3 mm HNO_3: 3.6 – 10 M Temp.: 80 – 95 ℃

Authors	IDR etc.	Nomenclature	applicable range (experimental condition)
Fukasawa et al. (1990)	$\log R_0 = 2.81 \log C_{HNO_3\,0} - \frac{1}{0.0003T} + 7.8$	R_0:Initial dissolution rate (=*IDR*) Activation energy : 64 kJmol^{-1}	unirradiated UO_2 pellet Density: 10.5 g/cc size: ϕ10 mm × 11.3 mm HNO_3: 3.6 – 10 M Temp.: 80 – 95 ℃.
Ikeda et al. (1995)	$\phi = (k_1 + k_2 C_{HNO_2}) C_{NO_3^-}{}^{2.3}$ Temp [℃] / k_1 / k_2 70 / 1.6×10^{-6} / 1.3×10^{-4} 75 / 2.8×10^{-6} / 1.5×10^{-4} 80 / 4.1×10^{-6} / 1.8×10^{-4} 90 / 8.1×10^{-6} / 2.7×10^{-4}	ϕ: flux molcm^{-2}min^{-1} k_1: mol·cm^{-2}min^{-1} k_2: cm^{-2}min^{-1} Activation energy k_1: 79.5 kJ/mol k_2: 36.8 kJ/mol	unirradiated UO_2 powder density: 95%TD size: 90 – 150 μm 300 – 355 μm 850 – 1000 μm HNO_3: 2 – 10 M Temp.: 70 – 90 ℃
Swanson et al. (1985)	$R = K \cdot a \cdot (C_{HNO_3} + 2C_U)^{2.6}$ K = 4.6 (T=103 ℃)	R: dissolution rate mg·cm^{-2}h^{-1} K: rate constant C_{HNO_3}: HNO_3 concentration, mol/l C_U:U concentration mol/l a: Surface area	unirradiated and irradiated U metal size: t12.7mm, t5.4mm HNO_3: 3 – 9.8 M Temp.: 71 – 112 ℃
Sanyoshi et al. (1991)	$R = K' \cdot a \cdot C_{HNO_3}{}^{1.7} e(-E/RT)$	R: dissolution rate mg/min a: Surface area cm^2 C_{HNO_3}: HNO_3 concentration, mol/l K': rate constant	spent MOX pellet Pu:30 % density: 85%TD size:ϕ5.1–6.5 × 30 HNO_3: 2.5 – 8.7 M Temp.: 70 – 100 ℃ irradiated: 13.8–94 GWd/t
Nemoto et al. (1995)	$R = K' \cdot a \cdot C_{HNO_3}{}^{1.74} e(-E/RT)$ $a = a_0(1 - 0.6\phi + 2.7\phi^2 - 3.1\phi^3)$	E = 11 kcal/mol K' = 9.62×10^6 mg·min^{-1}M^{-1}cm^{-2}	

Fukasawa ら（1986）[13] は、溶解時の燃料の表面積を直接測定した。**図３．１－２(a)**に示すように溶解率が 25～30 %で表面積の比は最大になり、Taylor ら（1963）と同様な関係を得た。**表３．１－１**に示すように IDR は、初期硝酸濃度の 2.8 乗に比例した。その後、Fukasawa ら（1990）[9] は、溶解速度／初期溶解速度の比と表面積／初期表面積の比が良く一致すること（**図３．１－２(b)**）を示し、初期溶解速度式を得た（**表３．１－１**）。

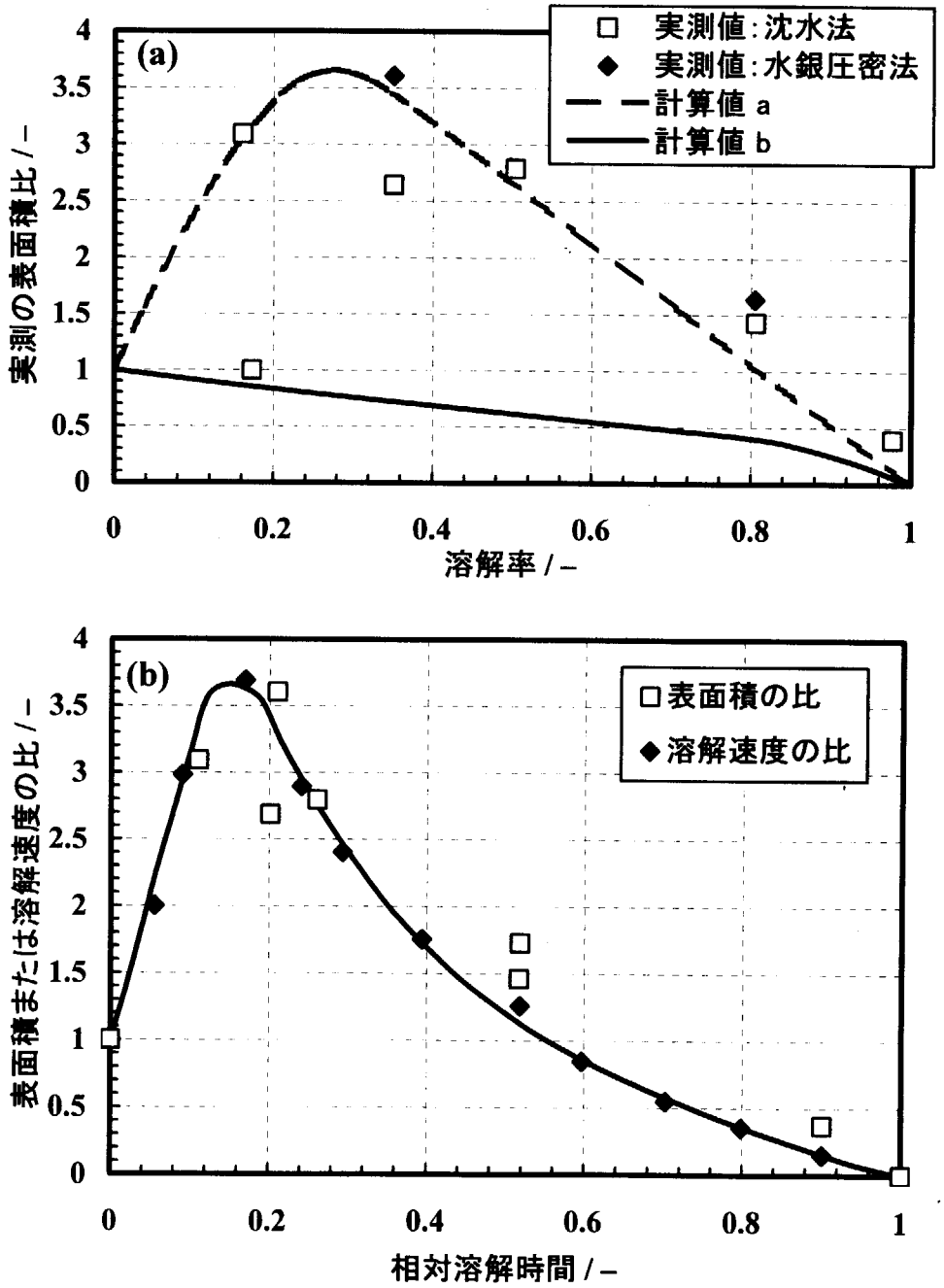


図３．１－２　溶解中の表面積の変化。(a) 硝酸濃度：7.4 moll-1。温度：90 ℃。計算値 a：均一溶解を仮定。計算値 b：溶解速度一定を仮定。Fukasawa ら（1986）による[9]。(b) Fukasawa ら（1990）による[13]。

Taylor らおよび Fukasawa らの結果から、表面積の変化は溶解率が 20～30 %で最大になることが示されたが、燃料形状はいずれもペレットである。粉末の場合は、Ohashi ら（1978）は硝酸濃度が 3 ないし 4 規定の場合[14]、Ikeda ら（1995）[11] は 8 mol·l^{-1} の場合に、それぞれ近似的に（**式３．１－３**）が成り立つことを示している。

前項で述べた亜硝酸の影響については、Fukasawa ら(1990)は、溶解速度と亜硝酸生成速度は一致するが、溶解速度は亜硝酸濃度の影響は受けないとしている[9]。Swanson ら(1985)は、金属ウラン燃料の溶解において亜硝酸濃度の影響は限定されたものでかつ小さいとした。一方、Ikeda ら(1995)、Asano ら(1996)[15] の報告では、未沸騰条件下において、亜硝酸濃度項を含む溶解速度式が示されている。Yasuike ら(1996) [16] は、開口率の異なるペレットを作製し溶解した結果、開口率の小さい方が、被覆管内で生成する亜硝酸が拡散されにくく、ペレット表面の亜硝酸濃度が高くなるため早く溶解することを示した。

ウラニルイオンの影響については、Uriarte と Rainey(1965)が IDR にウラニルイオンの自己触媒作用を考慮した式を提案している。Swanson ら(1985) [17] もウラニルイオンの影響を含め溶解速度式を提案している。

このほか、Greiling と Lieser(1984)は、燃料製造条件の溶解速度に与える影響を検討している[18]。Swanson ら(1985)は、金属ウラン燃料について溶解試験を行い、IDR の基本形を示した。

（２） 浸透理論

Hodgson(1987) [19] の示した浸透理論は、燃料の溶解は、硝酸が燃料の粒界やクラックに沿って浸透し溶解が進行する、すなわち、燃料溶解は硝酸の燃料体への浸透によって制御されるとするものである。

この理論では、燃料を溶解中の grain（exposed fuel）と未溶解の grain（unexposed fuel）の２つの部分に分け、溶解は、unexposed fuel → exposed fuel → solution のように進行する。それぞれの変化について以下の反応速度式を考える。

$$dW_u / dt = -f \cdot W_u / \lambda \qquad \text{（式３．１－１３）}$$

$$dW_d / dt = -W_e / \lambda \qquad \text{(式 3.1-14)}$$

ここで、

W_d : 時間 t で溶解した全燃料重量 [kg]

W_e : exposed fuel の時間 t における重量 [kg]

W_u : unexposed fuel の時間 t における重量 [kg]

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

λ : 定数 [min]

であり、これを解くと、溶解率ϕはW_d/W_0で与えられるので、

$$\phi=\left(\frac{f}{1-f}\right)\left(\frac{1}{f}-1+e^{\left(-\frac{t}{\lambda}\right)}-\frac{1}{f}e\left(-\frac{f}{\lambda}t\right)\right) \qquad \text{（式３．１－１５）}$$

が得られる。Hodgsonは、fが１のときについて解き、（式３．１－１６）を得ている。この式を用いて、図３．１－３に示すように未照射ウラン燃料の溶解曲線との比較を行った。使用済燃料についても良い一致を見たとしているが、論文中に図示されていない。また、溶解率約30％で最大の溶解速度が得られたとしている。この結果は、前項で述べたTaylorらやFukazawaらの実験結果にほぼ一致する。

$$\phi=1-\left(\frac{t}{\lambda}+1\right)e^{\left(-\frac{t}{\lambda}\right)} \qquad \text{（式３．１－１６）}$$

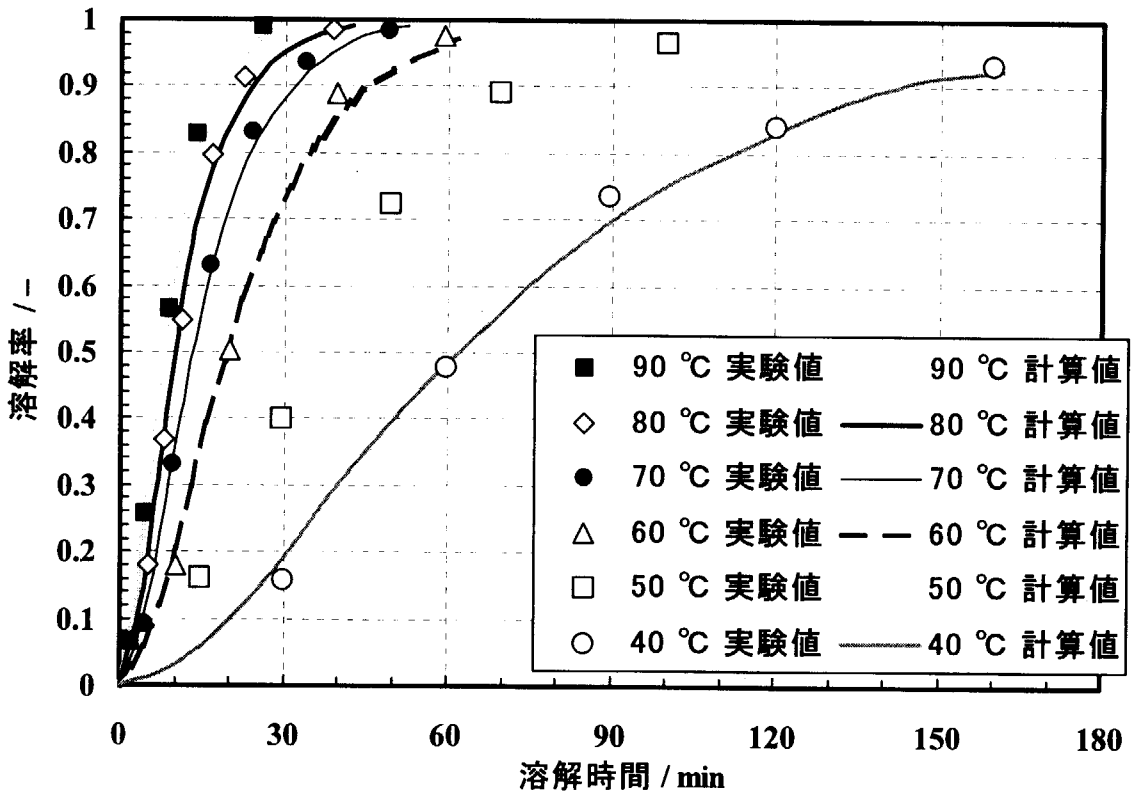


図３．１－３　未照射UO_2ペレットの溶解。硝酸濃度：8 mol·l^{-1}。計算に用いられたλの値：4.74 min（90 ℃）、6.1 min（80 ℃）、8.1 min（70 ℃）、11.8 min（60 ℃）、20.4 min（50 ℃）、36.7 min（40 ℃）。Hodgson（1987）による[19]。

λは、反応速度定数の逆数と考えることができ、Hodgson と Jenkins（1991）[20]は、characteristic lifetime と呼んでいる。今までに求められたλの値を**表３．１－２**にまとめる。この定数は、溶解速度に影響を与える因子：硝酸濃度、温度の他、亜硝酸の影響、燃料形状の影響等が取り込まれるはずである。Koga ら（1991）[21] および Honma ら（1993）は、Hodgson のモデルを基に unexposed fuel → exposed fuel を硝酸の浸透過程、exposed fuel → solution を反応過程として各々の過程の速度式を提案し、λを用いる代わりにこれらの速度定数を試験結果から**表３．１－２**に示すように決定した。

（３） 両理論の結合

Ohsaki ら(1991)は表面積理論に基づく溶解速度式を示し、反応表面積遷移曲線関数 $F(\phi)$を浸透理論から導いている[22]。**図３．１－４**に示すように Taylor が実験的に得た $F(\phi)$を２つのパラメータ（C：exposed fuel の初期重量割合（$= W_{e0} / W_0$）、f：Hodgson と同定義）を用いて解析的に表せることを示した。すなわち、適切なパラメータを与えれば実験によって求めなければならない $F(\phi)$を決定することができる。今後これらパラメータに関する知見の蓄積が必要である。

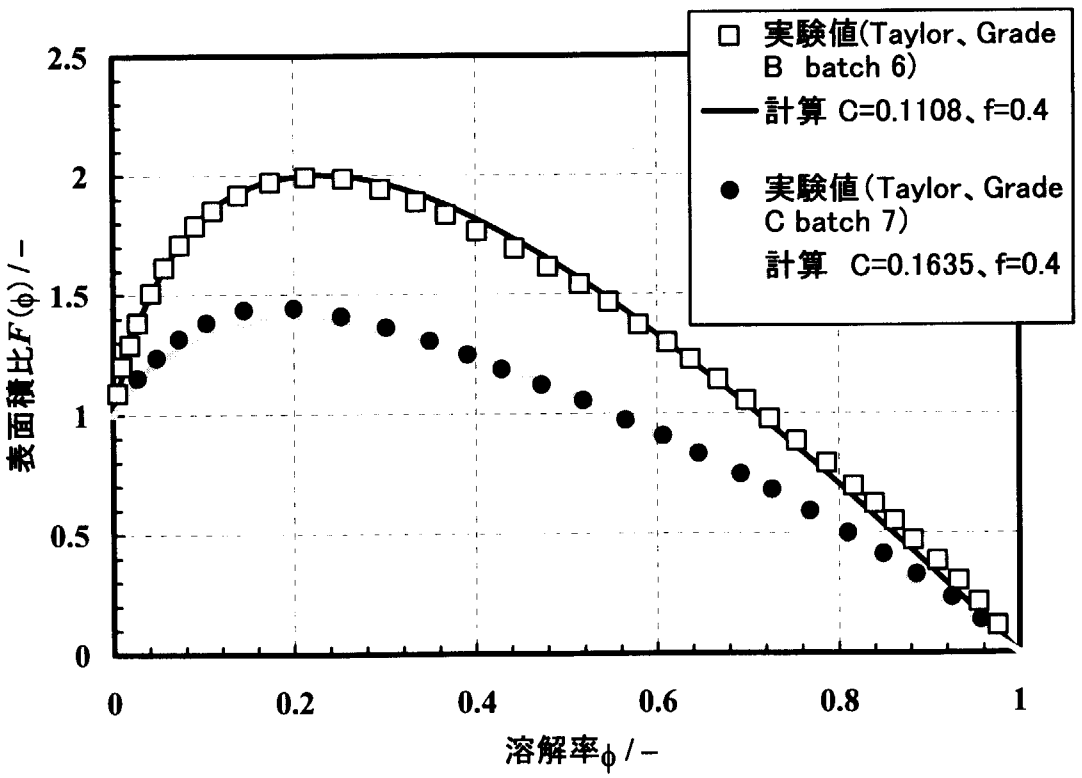


図３．１－４ 理論的に求められた $F(\phi)$と Taylor の $F(\phi)$に関する実験結果（図３．１－１のデータを fitting したもの）との比較（Ohsaki ら(1991)による）[22]。

表３．１－２　浸透理論による溶解速度式

Authors	Proposed equation	Nomenclature	applicable range (experimental condition)
Hodgson (1987)	$\phi = 1-\left(\frac{t}{\lambda}+1\right)e^{\left(-\frac{t}{\lambda}\right)}$ 8M HNO_3 Temp.(℃) / λ [min] 40 / 36.7 50 / 20.4 60 / 11.8 70 / 8.1 80 / 6.1 90 / 4.74		unirradiated UO_2 pellets (irradiated: no available data)
Honma et al. (1993)	$\frac{dW_{ue}}{dt} = -k_p C_{HNO_3} W_{ue}$ $\frac{dW_e}{dt} = k_p C_{HNO_3} W_{ue} - 1.5\left(k_h C_{HNO_3}{}^2 + k_C C_{HNO_3}{}^2 C_{UO_2{}^{2+}}\right) W_e$ $\frac{dC_{UO_2{}^{2+}}}{dt} = 1.5\left(M_{UO_2} V\right)^{-1}\left(k_h C_{HNO_3}{}^2 + k_C C_{HNO_3}{}^2 C_{UO_2{}^{2+}}\right) W_e$ $\frac{dC_{HNO_3}}{dt} = -4\left(M_{UO_2} V\right)^{-1}\left(k_h C_{HNO_3}{}^2 + k_C C_{HNO_3}{}^2 C_{UO_2{}^{2+}}\right) W_e$ k_p [(l/mol)/min] / $2.10\times10^{-3}\pm4.3\times10^{-4}$ k_h [(l/mol)²/min] / $2.91\times10^{-3}\pm4.7\times10^{-4}$ k_c [(l/mol)³/min] / 5.00×10^{-4}	M_{UO2}: molecular weight of UO_2 V: volume of reacting solution W_e: exposed mass of fuel W_{ue}: unexposed mass of fuel(= W_u)	unirradiated UO_2 pellets size: ϕ14.5mm × 20.0mm HNO_3: 5 – 7 M Temp.: 80 – 100 ℃.

（４） 使用済燃料溶解への適用

Gonda ら(1994)は、せん断された燃料はペレット級の大きい粒子と粉末からなることから、両方の溶解反応表面積を考察し、両者の溶解速度を組合わせてフィッティングすることを提案している[23]。彼らは、未照射ウラン燃料集合体せん断済燃料の溶解反応表面積について検討を行い、**図３．１－５**で示す反応表面積変化を得、Well shaped pellet（切断したペレット）と Sheared pellet（せん断したペレット）はほぼ同様に変化することが示された。また、粉末状燃料の表面積変化は指数関数的に減少することが示された。次にせん断された燃料中の粉末状燃料のサイズおよび重量割合について検討し、未照射燃料の場合 590 μm 未満で 20 wt%程度、照射済燃料の場合 590 μm 未満で 30 wt%程度であることが示された。これらから、BWR および PWR 使用済燃料の溶解試験結果に対し適用を試みている（**図３．１－６、７**）。計算結果はうまく実験結果を近似しているとはいえないが、このようにせん断された使用済燃料を比表面積変化の違いにより分類し、溶解速度を計算することは合理的である。なお、再処理工場におけるせん断時の粉末の重量割合については、燃焼度 30,000 $MWd \cdot t^{-1}$ の使用済燃料では 50 %以上であるとの報告もある[24]。

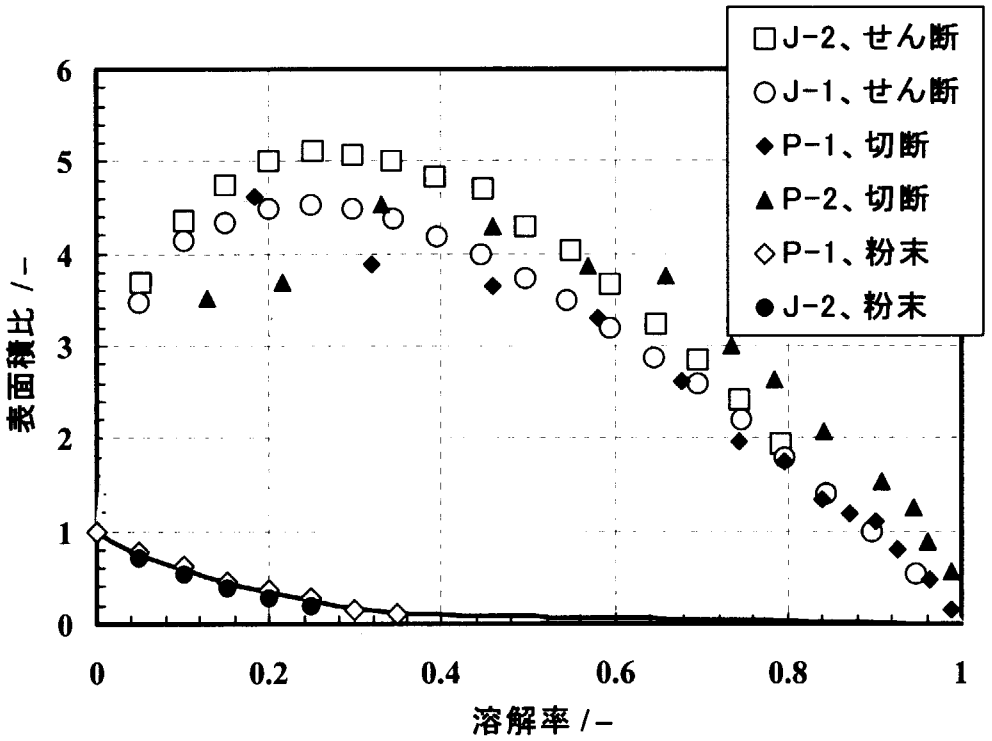


図３．１－５ 未照射せん断ペレット、切断ペレットおよび粉末状ペレットの溶解比表面積の変化。Gonda ら（1994）による[23]。

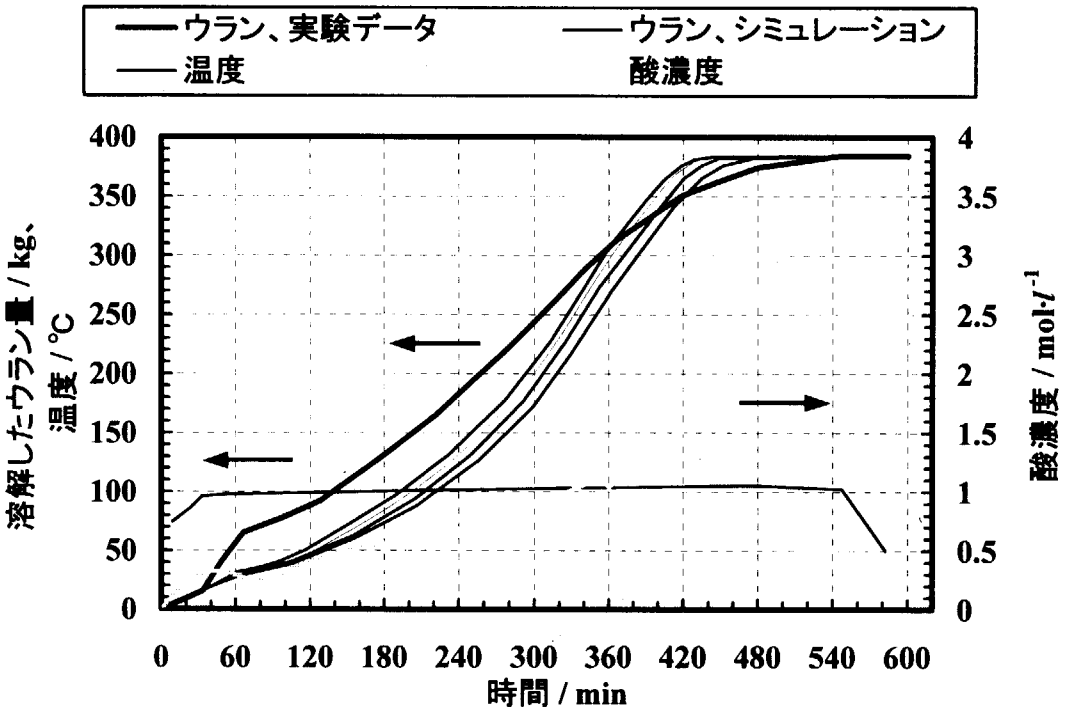


図３．１－６ せん断された BWR 使用済燃料の溶解曲線と計算による近似曲線（Gonda ら（1994）による[23]。

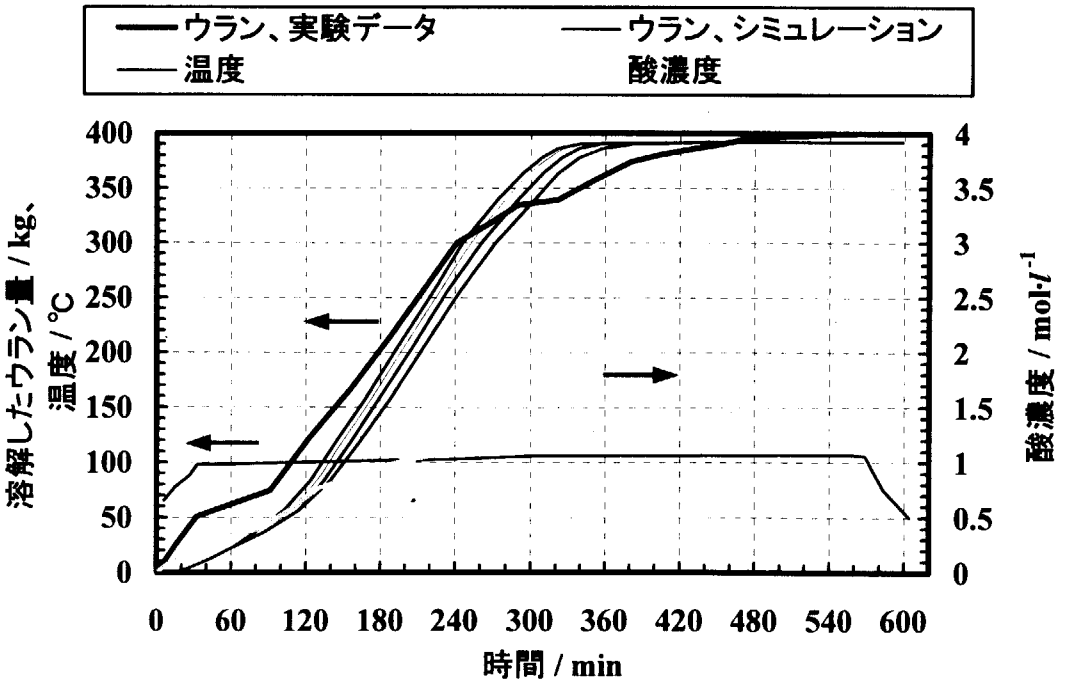


図３．１－７ せん断された PWR 使用済燃料の溶解曲線と計算による近似曲線（Gonda ら（1994）による[23]。

３．１．４　MOX燃料の溶解

MOX 燃料の溶解については、今までに高速増殖炉燃料および軽水炉燃料に関する研究がなされてきている。このうち高速増殖炉燃料に関しては、燃料の製造と溶解性の関連に着目した研究や溶解速度に関する研究が行われている。一方、軽水炉用 MOX 燃料に関しては、前者の研究が多く溶解速度に関する研究は少ない。

（１）　溶解反応式

PuO_2の硝酸による溶解反応としては（**式３．１－１７**）が示されている（Fellows ら（1984）[25]）。混合酸化物（MOX）燃料では、前述のウランの溶解反応とこの反応が並行して起こると考えられる。また、PuO_2は硝酸に溶けにくいため、フッ化水素酸を加えることによって溶解速度を高くできる[6]。MOX 溶解における Pu の残渣については、不溶性残渣の項で述べる。

$$PuO_2 + 4HNO_3 \rightarrow Pu(NO_3)_4 + 2H_2O \qquad (式３．１－１７)$$

（２）　溶解速度式

Uriarte と Rainey（1965）は、PuO_2焼結ペレットの IDR については、**表３．１－１**に示すように硝酸濃度の４乗に比例する結果を得た。フッ化水素酸を添加した場合も硝酸濃度の４乗に比例する。MOX 燃料の IDR については、得られたUO_2燃料の IDR とPuO_2燃料の IDR を用い、PuO_2のモル分率を考慮することによって計算できるとした。

高速炉の使用済 MOX 燃料に対しては、常陽の照射済み燃料を用いた溶解試験が行われた（Sanyoshi ら（1991）[26]）。硝酸濃度、溶解温度および燃焼度の影響が調べられており、溶解速度式が示されている（**表３．１－１**）。すなわち、溶解速度は硝酸濃度の 1.7 乗に比例し、見かけの活性化エネルギーとしてビーカースケールの試験では 11 $kcal \cdot mol^{-1}$、ベンチスケールの試験では 6 $kcal \cdot mol^{-1}$が得られた。Nemoto ら（1995）[27]は、ビーカースケールの結果に対して溶解時の表面積と初期表面積との比を実験結果から求めている（**表３．１－１**）。Sanyoshi らは、上記の活性化エネルギーの違いは撹拌強度によるものとし、後者を推奨している。また、燃焼度の影響については、硝酸濃度に依存しており、硝酸濃度 5 $mol \cdot l^{-1}$以上では溶解速度にほとんど影響が見られないが、硝酸濃度が 3.5 $mol \cdot l^{-1}$程度では、燃焼度とともに溶解速度が小さくなる傾向が認められた。Nemoto らは、燃料のせん断によるつぶれの影響を評価しせん断片両端開口部の開口率を 20～30 %以上に保つことによって溶解速度への影響をほとんど無視できる結果を得ている。これは、前述の Yasuike ら（1996）[16]の結果と異なるが、Nemoto らの溶解は 100 ℃程度で行っており、亜硝酸酸濃度が極めて低かったためと考えられる。

軽水炉使用済 MOX 燃料については、Gue ら(1993)が、燃焼度 30,000GWd/t の使用済燃料について 6.2 $mol \cdot l^{-1}$の硝酸を用いた溶解試験を行い、溶解速度は長さ 35 mm のせん断片に対し 10～23 $g \cdot cm^{-1} \cdot h^{-1}$と整理した。99.9 %以上の溶解率を得るには、1.5 時間以下の溶解時間でよく、

不溶解残渣へのプルトニウム同伴量を低減するために最小溶解時間は3時間であるとした[28]。

燃焼度 42.6 GWd·t^{-1} の使用済 MOX 燃料の溶解は 7 mol·l^{-1} および 4 mol·l^{-1} の硝酸を用いて行われている[29]。7 mol·l^{-1} を用いた際の溶解時間が 4 mol·l^{-1} の場合の１／３に短縮されたことが示された。すなわち、溶解速度が 7 mol·l^{-1} で 4 mol·l^{-1} の速度の約３倍となったことから溶解速度は硝酸濃度のほぼ２乗に比例すると考えられ、使用済 MOX 燃料の溶解の酸濃度依存性は、ウラン燃料の溶解速度に関し従来の研究で示された酸濃度への依存性とほぼ同様と考えられる。高燃焼度（62.8 GWd·t^{-1}）の使用済ウラン燃料も同条件下で溶解試験が行われており、使用済 MOX 燃料とほぼ同様な溶解曲線が得られている（**図３．１－８**）。

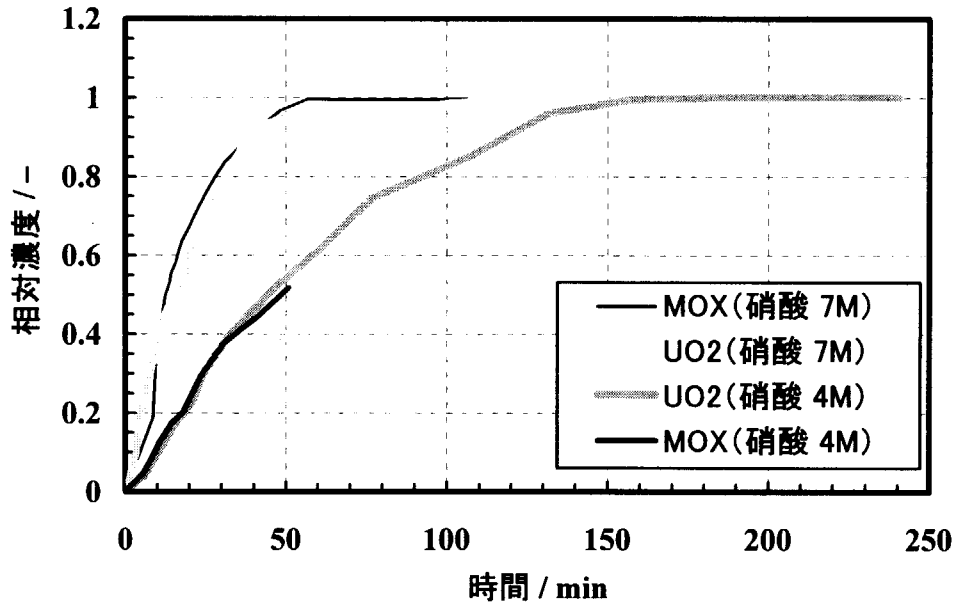


図３．１－８ 溶解液中のウラン濃度変化（Tsukada ら(1998)による）[28]。

（引用文献）

1) Bernard, C., Moulin, J.-P., Ledermann, P., Pradel, P.: "Proc. of the International Conference and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles & Waste Disposal Options GLOBAL '93", American Nuclear Society, Le Grand Park (Illinois), 57(1993).

2) 東海再処理工場　処理部前処理課：動燃技報、(55), 13(1985)。

3) Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W.: "Nuclear Chemical Engineering 2nd Ed.", McGraw-Hill, New York, (1981).

4) Henrich, E., Hufner, R., and Sahm, A.: IAEA-SM-245/16, "Improved Procedures for Efficient Iodine Removal from Fuel Solutions in Reprocessing Plants", 139(1980).

5) Herrmann, B., Bumiller, W., Henrich, E., and Ammon, R. V.: KfK Nachr., 16, 87(1984). [in German]

6) Uriarte, A. L., Rainey, R. H.: ORNL-3695, "Dissolution of High-Density UO_2, PuO_2 and UO_2-PuO_2 Pellets in Inorganic Acids", (1965).

7) Shabbir, M., Robins, R. G.: J. Appl. Chem., 18, 129(1968).

8) Ikeda, Y., Yasuike, Y., Takashima, Y., Park, Y. Y., Asano, Y., Tomiyasu, H.: J. Nucl. Sci. Technol., 30, 962(1993).

9) Fukasawa, T., Ozawa, Y., Kawamura, F.: Nucl. Technol., 94, 108(1990).

10) Honma, S., Koga, J., Matsumoto, S., Kawata, T.: J. Nucl. Sci. Technol., 30, 959(1993).

11) Ikeda,Y., Yasuike, Y., Nishimura, K., Hasegawa, S., Takashima, Y.: J. Nucl. Mat., 224, 266(1995).

12) Taylor, T. F., Sharratt, E. W., de Chazal, L. E. M., Logsdail, D. H.: J. Appl. Chem., 13, 32(1963).

13) Fukasawa, T., Ozawa, Y.: Radioanal. Nucl. Chem. Letters, 106, 345(1986).

14) Ohashi, H., Kato, S., Morozumi, T.: Bulletin of the Faculty of Engineering, Hokkaido University, 86, 45(1978).

15) Asano, Y., Kataoka, M., Tomiyasu, H., Ikeda, Y.: J. Nucl. Sci. Technol., 33, 152(1996).

16) 安池由幸、後藤一郎、池田泰久、高島洋一、西村健二、近沢孝弘、長谷川伸一：「日本原子力学会　1996年秋の大会　予稿集」、日本原子力学会、東京、621(1996)。

17) Swanson, J. L., Bray, L. A., Kjarmo, H. E., Ryan, J .L., Matsuzaki, C. L., Pitman, S. G., Haberman, J. H.: PNL-5708/UC-70, "Laboratory Studies of Shear/Leach Processing of Zircaloy Clad Metallic Uranium Reactor Fuel" (1985).

18) Greiling, H. D., Lieser, K. H.: Radiochimica Acta, 35, 79(1984).

19) Hodgson, T. D.: "Proc. of International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 87", Société Française D'Energie Nucléaire, Paris, 591(1987).

20) Hodgson, T. D., Jenkins, J. A.: "Proc. of International Waste Management Conference", Seoul, 116(1991).

21) Koga, J., Honma, S., Kanehira, O., Matsumoto, S., Goto, M., Yasu, T., Kawata, T.: "Proc. of the

Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '91", Japan Atomic Industrial Forum, Tokyo, 687(1991).

22) Ohsaki, H., Fujine, S., Maeda, M., Adachi, T., Sakurai, T., Kudoh, H.: "Proc. of the Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '91", Japan Atomic Industrial Forum, Tokyo, 682(1991)

23) Gonda, K.: "Dissolution Performance of Spent Nuclear Fuel" in the "Proc. the Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 94 Volume II", British Nuclear Industry Forum, London, (1994).

24) 吉岡龍司、大谷吉邦、小杉佳昭、榊健明：「1993 年秋の大会　予稿集」、日本原子力学会、東京、673(1993)。

25) Fellows, R. L., Campbell, D. O., Mailen, J. C.: "Proc. of ANS International Topical Meeting on Fuel Reprocessing and Waste Management", Vol.2, 470(1984).

26) Sanyoshi, H., Nishina, H., Toyota, O., Yamamoto, R., Nemoto, S., Okamoto, F., Togashi, A., Kawata, T, Hayashi, S.: "Proc. of the Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '91", Japan Atomic Industrial Forum, Tokyo, 710(1991).

27) 根本慎一、柴田淳広、塩浦隆夫、岡本文敏、田中康正：動燃技報、(95)、43(1995)。

28) Gue, J. P., Phillipe, M., Farrugia, J. M., Decobert, V.: "Proc. of the International Conference and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles & Waste Disposal Options GLOBAL '93", American Nuclear Society, Illiois, 190(1993).

29) Tsukada, T., Yokoyama, H., Satmark, B., Glatz, J.-P., Koch, L., Pagliosa, G.: "Proc. of The 5th International Nuclear Conference on Recycling, Conditioning and Disposal RECOD 98", Société Française D'Energie Nucléaire, Paris, 274(1998).

３．２　不溶解残渣

使用済燃料溶解時、溶解せずに残留する物質がある。不溶解残渣は、このような物質の一般的総称であり、ある特定の成分を指しているものではない。**図３．２－１**に使用済燃料溶解で発生する不溶解残渣を示す。

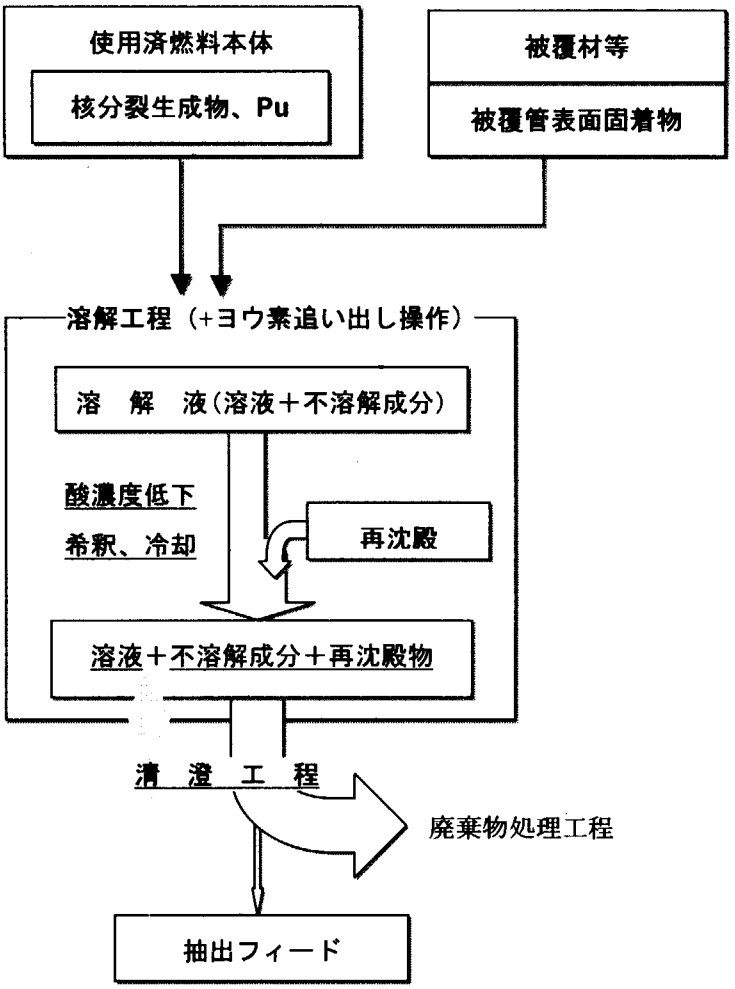


図３．２－１　使用済燃料溶解時の不溶解残渣の流れ。

使用済燃料には核分裂生成物が炉内での照射によって生じ、被覆管の外側表面には水垢成分が固着する。せん断時には被覆管や構造材の切り屑が発生する。14 規定に近い硝酸で沸騰溶解するとほとんど清澄な溶解液が得られるが、再処理工場での溶解条件（回分式溶解：初期 6～8 $mol \cdot l^{-1}$、最終 3～4 $mol \cdot l^{-1}$）では懸濁物として核分裂生成物のうち硝酸に溶けにくい元素や被覆材および固着物が溶解液に含まれる。このほか、溶解条件によって溶解の進行中に再沈殿が起こる場合や、溶解後の希釈、冷却の操作によって生成する沈殿物もある。このようにこれらの生成の経過から

見ると、溶け残り分と溶液からの再沈殿分の両方が不溶解残渣として観測されうることに留意しなければならない。また、これら不溶解残渣は最終的に溶解操作、ヨウ素追出操作を経て、清澄工程において遠心清澄機やフィルタで濾過されほとんど全てが除去されたのち、通常高レベル廃液とともにガラス固化体とされる。しかしながら、完全に除去することは難しく、抽出工程ではある程度不溶解残渣を許容し、共存を図る設計が必要である。

本章では、まず、未照射燃料の溶解、特に未照射 MOX 燃料の溶解時の不溶解残渣について述べ、さらに使用済燃料の不溶解残渣として、使用済 MOX 燃料並びに使用済ウラン燃料の溶解時の残渣について述べる。**表３．２－１**には既往の不溶解残渣に関する研究をまとめた。

３．２．１　未照射 MOX 燃料の不溶解残渣

未照射 MOX 燃料の不溶解残渣は、酸化プルトニウムが対象である。PuO_2 単体は、本来溶けにくく、触媒作用を有するフッ化水素酸を加えた硝酸で溶解しなければならない。あるいは、銀イオンを触媒とする電解酸化を用いる方法もある。これに対し、燃料中のプルトニウムは、UO_2-PuO_2 の共晶の形であれば沸騰硝酸で溶解可能である。しかし、共晶の形成のためには、PuO_2 を偏析がないように混合し、成形したものを高温で焼結し、固体反応を起こす必要があるとされてきた。未照射 MOX 燃料の溶解性のデータは、燃料の製造条件や溶解条件に影響を受ける。

Lerch（1972）は、機械的混合法、ゾルゲル法および共沈法によって混合し焼結した MOX 燃料を溶解し、未溶解のプルトニウム量を測定している。その結果、共沈法による燃料の場合が最も少なく、機械的混合法が最も多かった。また、焼結温度の影響も調べており、焼成温度が高いと未溶解プルトニウムは少ないことが示された[1)]。

Vollath ら（1985）は様々な Pu 分率の未照射 MOX 燃料を用い、Pu 分率および(U, Pu)O_2 の固溶体形成の均質性と溶解性の関係を調べた。その結果、固溶した MOX 中の Pu は不均一で、Pu 濃度に幅があること（**図３．２－２(a)**）、その幅（FWHM）は、Pu 濃度が高くなると大きくなること（**図３．２－２(b)**）を明らかにした。例えば、硝酸濃度が 5 $mol \cdot l^{-1}$ の時、Pu 分率が 0.35 未満の場合は溶解度から完全に溶解することが期待されたが、実際には Pu 分率が 0.35 未満の燃料であっても、非均質性により Pu 分率が 0.55 を超える部分が存在するため、完全には溶解しない。このように MOX の溶解性は固溶体中の Pu 分率によって決まる溶解度と固溶体の非均質性によって説明できることを示した[2)]。

Pu の均一性を向上させる目的で開発された MOX 燃料の加工法に MIMAS（Micronized–Masterblend）法および COCA 法がある。MIMAS 法は、ベルギーで開発されたもので Pu 濃度が 25～30 %の MOX 粉末を粉砕し、250 μm 未満の粉末を篩い分けした後に、UO_2 粉末と混合し Pu 濃度を製品濃度に調整し焼結する。この方法は、ボールミルによる粉砕を１／３に減らすことができる。COCA 法は仏国で開発されたもので、製品濃度の Pu 濃度とした MOX 粉末をボールミルで粉砕し、篩い分けを行い 250 μm 未満の粉末を焼結する。**図３．２－３**に COCA、MIMAS および独国で開発された AUPUC/OCOM 法の燃料製造概要を示す[3), 4)]。

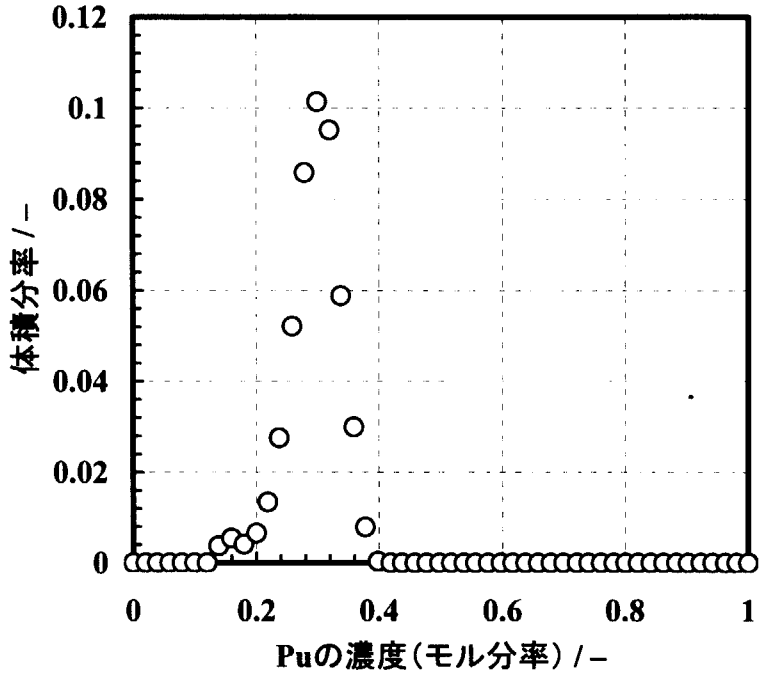


図３．２－２(a)　平均プルトニウム濃度（＝Pu/(Pu+U)）が 0.30 のサンプルのプルトニウム濃度分布。Vollath ら（1985）による[2)]。

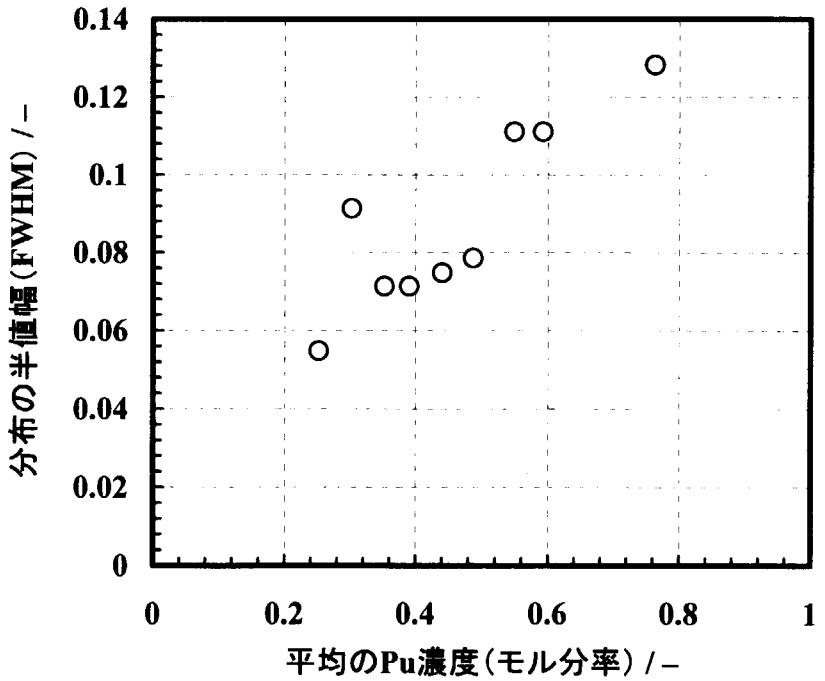


図３．２－２(b)　プルトニウム濃度の不均一性（FWHM:Full Width at Half Maximum）のプルトニウム平均濃度との関係。（Vollath ら(1985)による）[2)]。

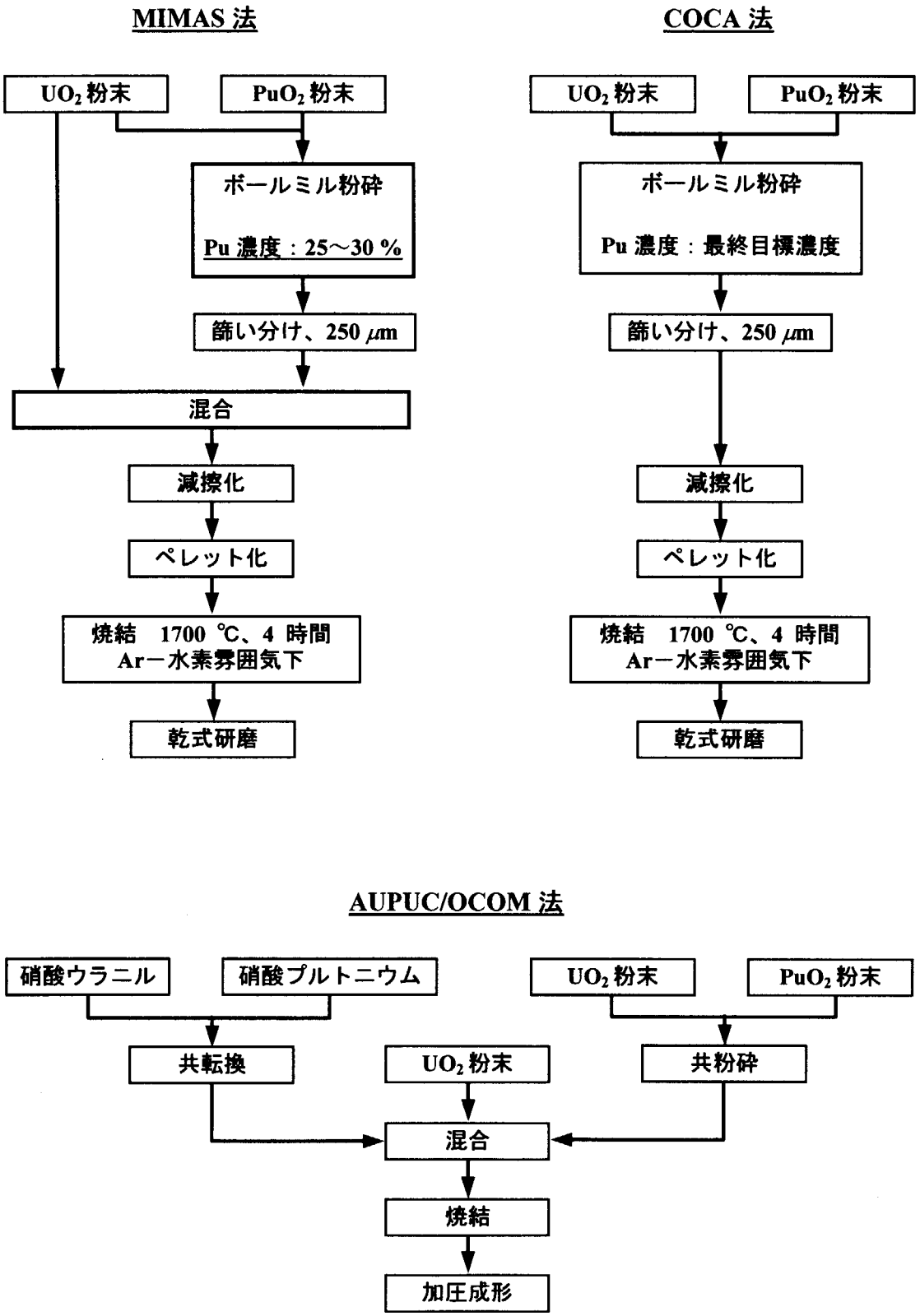


図３．２－３　MOX 燃料ペレット製造プロセスの概要。Beche ら（1990）[3]、および Schneider ら（1990）[4] による。

Beche ら（1990）は、MOX 燃料を再処理する観点から、照射済 MOX 燃料と装荷前の MOX 燃料について同一条件下での溶解性を確認する試験を行う必要性を示した[3]。COGEMA では、5.5 $mol \cdot l^{-1}$ 硝酸で6時間の溶解試験が行われた。COCA 法によって作成された装荷前燃料については、未溶解プルトニウムの割合は 0.5 %以下であった。オープンポロジティ（空隙率）が 0.2～0.3 %以上であれば、溶け残るプルトニウムの割合はさらに小さくなるが、燃料の炉内性能が悪くなる。Vliet ら（1990）は、MIMAS 法による MOX 燃料について溶解試験を行い[5]、空隙がある程度以上（再焼結テストで 0.3 %TD 以上）大きい場合に溶け残るプルトニウムは全プルトニウムの 0.1 %以下になるが、COCA 法の場合と同様に再焼結性の良い（再焼結テストの値が小さい）ものほど未溶解プルトニウムは増える傾向を示した。

３．２．２　使用済 MOX 燃料の不溶解残渣

燃料の焼結は、炉内での燃焼によっても進行する。このため、燃焼度の進んだ使用済燃料であれば、プルトニウムに関する製造時の焼結度の溶解性への影響は小さくなっていると考えられている。使用済 MOX 燃料の溶解性については、1970 年代においては、主に高速炉燃料を対象に調べられており、特に溶け残るプルトニウム量に着目している。1980 年代以降では、高速炉燃料のほか軽水炉 MOX 燃料溶解で得られる不溶解残渣についても調べられている。

高速炉燃料の不溶解残渣については、製法、燃焼度、溶解条件等を変え幅広く測定がなされている。Lerch と Cooley（1972）は、137 $GWd \cdot t^{-1}$ までの燃焼度の高速炉燃料の溶解性を調べ、高燃焼度は溶解性に必ずしも悪影響を与えないこと、溶け残りの量は燃焼度の増加と共に増大し、これは核分裂生成物の増加によるものであることを示した[6]。また、当時の機械的混合による MOX 燃料には混合が十分でないためにプルトニウムが多く溶け残る場合が観測された。Goode ら（1973）は、製造条件（ゾルゲル法、共沈法、機械的混合）による溶解性の違いを 81 $GWd \cdot t^{-1}$ までの使用済燃料を用い実験的に検討しており、ゾルゲル法や共沈法ではより少ない Pu 残存量を示した[7]。機械的混合においては高い温度（1700 ℃）で焼成した燃料は低い Pu 残存量を示した。また、燃焼度の増加により Pu 残存量が減少する、すなわち溶解性が良くなることを示した。Vaughen と Goode（1979）は、ボロキシデーション処理した場合の残渣の量を測定し、処理を行った場合、若干 Pu 残存量が増えることを示した[8]。Bleyl（1983）は、MOX 燃料製造条件に着目し、それまでに行われたいくつかの研究結果（すなわち Baestle ら（1979）[10]、Ochsenfeld ら（1977、1979）[11),12)]、Wilkinson ら（1979）[13)]）から共沈法の 1 つである AUPUC 法（ammonia uranyl plutonyl carbonate technique）で作成した燃料の場合、他の方法に比べ溶解時に残る Pu が少ないことを示した[9]。また、プルトニウムの残存量が元の Pu 量の 0.1 %程度に抑えられれば製造法として十分であるとの見解を示した。

軽水炉燃料については、Schneider ら（1990）は、AUPUC 法と OCOM（Optimized Co-Milling）法で加工された各軽水炉 MOX 燃料の溶解性の燃焼度への依存性を示し、いずれも 40 $GWd \cdot t^{-1}$ 程度までは Pu の残存量は 0.05 %未満であることを示した（**図３．２－４**）[4]。

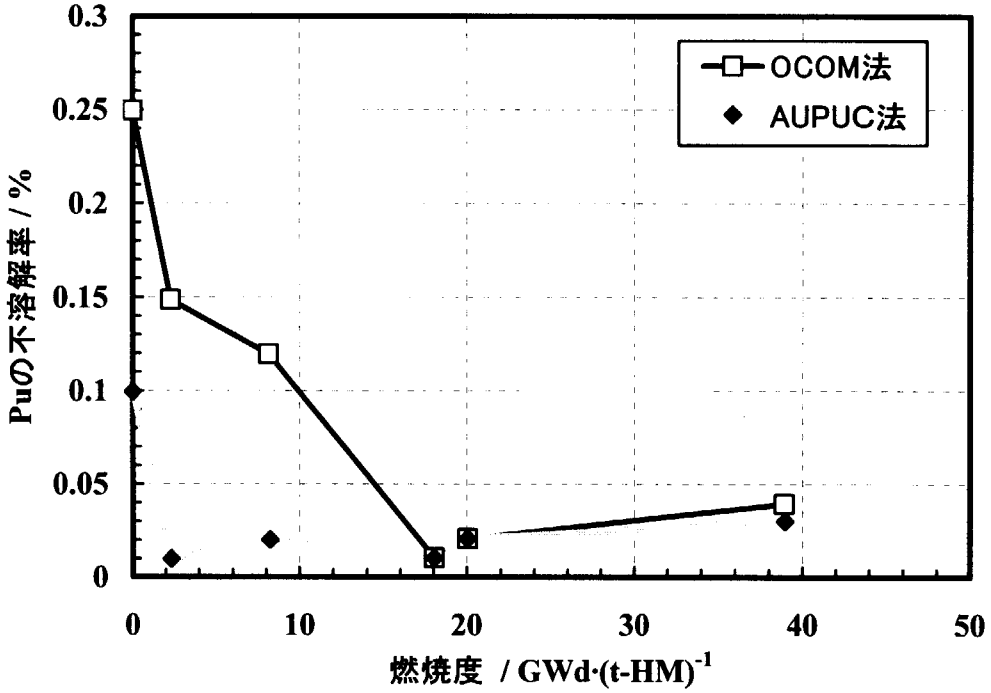


図３．２－４　MOX 燃料の溶解性の燃焼度による変化。Schneider ら（1990）による[4]。

Regge ら（1980）は、不溶解残渣の金属成分の５元素（Mo、Tc、Ru、Rh、Pd）の組成を示した[14]。さらに Regge ら（1985）は、広範囲の高速炉および軽水炉の使用済 MOX 燃料の不溶解残渣の性質を調べており、両者の間に大差はないが、軽水炉 MOX 燃料の場合、質量数の高い Pu 同位体が存在することを示した[15]。また、残渣中と溶解液中の Pu 同位体組成を測定した結果、残渣中の Pu の方が照射量が多いことがわかった。Pu の完全な溶解には HF が必要であるが、HF の触媒作用のため、0.1 mol·l^{-1} でよいことも示した。

Ohuchi ら（1984）は、高速実験炉「常陽」の使用済燃料の溶解試験を行った結果を示している[16]。不溶解残渣の量は燃料重量との比で 0.4～0.6 %であり、主成分はモリブデンおよびルテニウムであった。

Gue ら（1993）は、高速炉燃料および軽水炉 MOX 燃料について溶解試験を行った[17]。CYRANO における実験室規模の試験では、高速炉燃料については、99.8～99.9 %の溶解率が得られた。ただし、Pu 分率が 30 %の燃料については、燃料加工時に固溶体が得られず Pu 回収率は低かった。高速炉燃料は照射中に 2,200 ℃まで加熱されるため、燃料製造時の非均質性は「消されて」しまうとしている。軽水炉では、燃料温度が 1,300～1,500 ℃を超えないため、燃料製造時の非均質性の影響を調べる必要がある。このため、燃焼度 30～40 GWd·t^{-1} の軽水炉（PWR）MOX 燃料の溶解性について調べた。Pu の溶解性については、**表３．２－２**に示すように、新燃料の未溶解プルトニウムの割合は 0.4～0.5 %であったのに対し、照射によって 0.03 %程度であった。これらの比を Erasing factor と呼んでいる。また、溶け残ったプルトニウムについての補完的溶解法についても

試験を行っており、10 mol·l^{-1} 硝酸で6～12時間処理した場合に8割程度まで更に回収できる（同表参照)。不溶解残渣については、燃料の位置によっても異なり、燃料棒の端部は温度が下がり不溶性残渣成分が生成されやすく、端部1／4に不溶性残渣の60％程度が偏在する。SEM観察では中心部の粒状残渣の大きさは1～2 μm で端部では10～15 μm であった。このほか、APMおよびUP2-400における工業的規模での測定結果が示されている。APMにおいては2.1 t、UP2-400では4.8 tのMOX燃料を処理している。UP2-400では、不溶解残渣中Puは、全Pu量の0.013％のみであった。

表３．２－２　機械的混合によって製造されたMOX/PWR燃料のプルトニウム溶解性測定結果。Gueら（1993）による。

燃料			不溶解性		Eracing Factor	残渣の溶解 10 N-12時間 沸騰条件
Source	Pu含有率	燃焼度 / GWd·t^{-1}	初期	照射後		
ドイツ	5％	30.3	0.05％	0.024％	2.08	65％
	〃			0.013％	3.85	
	〃	30.1	0.05％	0.019％	2.6	
	〃	30.3	0.2％	0.018％	11.1	
	4.5％*	30.2	0.1％	0.006％	16.7	
フランス	5％	27.4	0.4％	0.016％	25	
		27.4	0.4％	0.028％	14.3	
ドイツ	4.7%	34	0.42％	0.025％	16.8	80％
		34	0.42％	0.028％	15	80％

*共沈法により作製されたもの。

溶解試験条件：燃料ピン長さ 35mm, 硝酸濃度 6.2mol·l^{-1}, 溶解時間 3h, 沸騰状態, 溶解後(U+Pu)濃度 250 g·l^{-1}。

Kleykampf（1987）は、LWRウラン燃料とともにMOX燃料について、7規定硝酸による溶解を実施した[18]。残渣量は、溶解する燃料重量に対する溶解に用いる硝酸量の比（ﾘｯﾄﾙ/kg）によって異なり、初期酸濃度が同じ場合この比が大きくなると残渣量は減少した。溶解に用いたMOX燃料は機械的混合によって製造されたもので、不溶解残渣中には50 μm 程度のPuO_2リッチの相が観測された。さらに、Kleykampf（1994）は高燃焼度の高速炉燃料（～185 GWd·t^{-1}）の溶解における不溶解残渣について調べた[19]。不溶解残渣は、①核分裂生成物を含む溶け残った燃料、②Ru等白金族の金属相および③一旦溶解した核分裂生成物が再度沈殿したものからなり、燃焼度に関係なく燃料重量の14％程度であった。この値は他の高速炉燃料や軽水炉MOX燃料より大きい値

である。このため、未溶解燃料および再沈殿については燃料溶解に関連付け、これらの影響を除去した上で不溶解残渣（多くは核分裂生成物）と燃焼度との関係を**図３．２－５**に示し、燃焼度が増加すると不溶解残渣の割合は増加したが、その増加は燃焼度の１乗以上に比例することを示した。

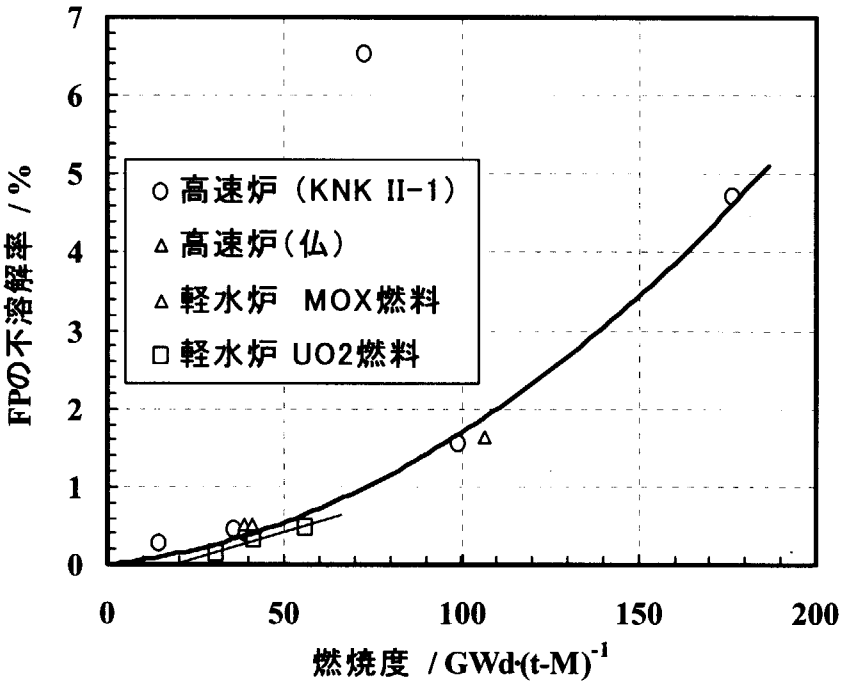


図３．２－５　照射済燃料の 7 mol·l^{-1} 硝酸による溶解時に生成する不溶解残渣に含まれる核分裂生成物（FP）重量の燃料重量との比。Kleykampf（1994）による[19]。

また、残渣の組成は軽水炉 MOX 燃料と同様であるが、軽水炉ウラン燃料で同じ燃焼度の場合に比べ、白金族の収率が大きいため残渣量が多かった。一方、溶け残った燃料中のプルトニウム富化度は 50～65 %でかなり高い。また、Schneider ら（1990）と同様に高速炉燃料においても燃焼度が増大すると残渣に残るプルトニウムの量が減少することを明らかにした（**図３．２－６**）。

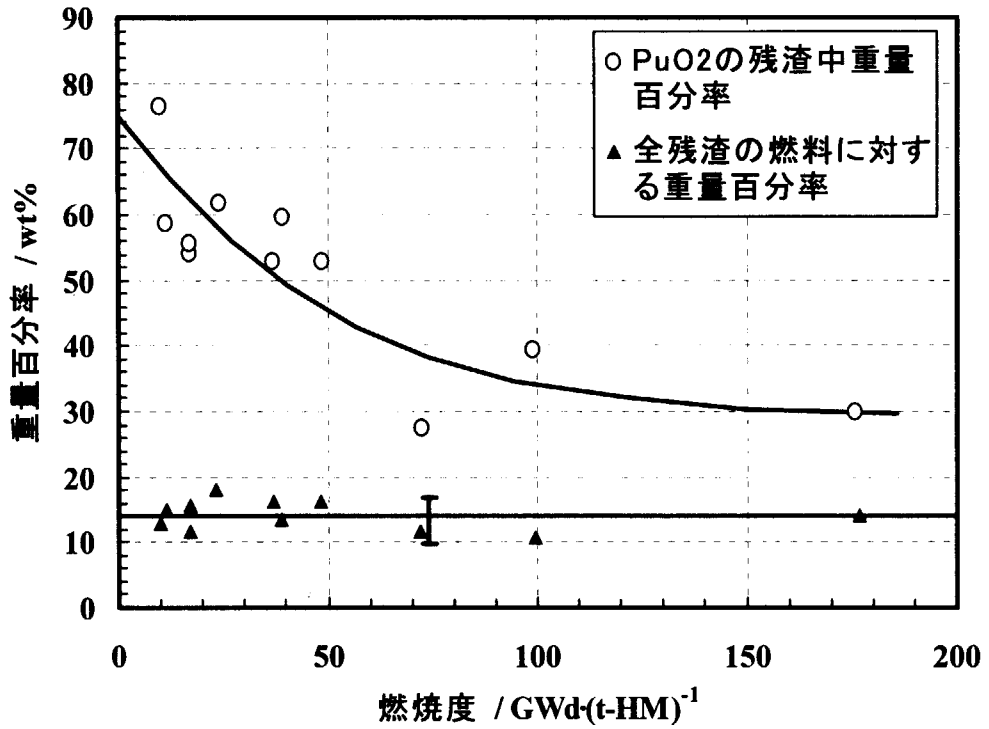


図３．２－６　高速炉 MOX 燃料の 7 mol·l^{-1} 硝酸による溶解時に生成する不溶解残渣重量と酸化プルトニウム重量。Kleykampf（1994）による[19]。

Tsukada ら（1998）は、軽水炉 MOX 燃料（43 GWd·t^{-1}）の使用済燃料について、溶解速度、不溶解残渣等について調べ、63 GWd·t^{-1} の軽水炉ウラン燃料と大差なく溶けるが、不溶解残渣量についてはプルトニウム凝集体が存在し、測定からその燃焼度が 200 GWd·t^{-1} に達するために同じ燃焼度の軽水炉ウラン燃料に比べ若干増加することを示した[20]。また、不溶解残渣のうち、Mo、Tc、Ru、Rh および Pd からなる部分のこれら元素の存在割合は、使用済ウラン燃料に比べ、Mo が少なく Ru が多くなった。これはプルトニウム 239 とウラン 235 の核分裂収率の違いによるものとした。

３．２．３　使用済ウラン燃料の不溶解残渣

Campbell（1978）は、溶解時の不溶性残渣の元素組成を調べ、Mo、Tc、Ru、Rh および Pd が主なものであることを示した[21]。Johnson と Stone（1978）は、不溶解残渣量が燃焼度ともに増大することを示した[22]。彼らは、使用済燃料にボロキシデーション処理を行うと不溶性残渣量が増加することを示した。ボロキシデーション処理による上記 5 元素の組成は、処理を行わない場合と比べあまり変わらなかったことから、ボロキシデーション処理によってより溶けにくい化学形に変化したと考えられた。GONDA ら（1982、1984）は燃焼度による不溶解残渣量の増大を示し、さらに工業規模の溶解工程（東海再処理工場）で得られる残渣を分類した[23), 24]。その結果、

Mo、Tc、Ru、Rh および Pd の核分裂生成物によるもの、被覆管外表面に付着した水垢成分によるもの、およびせん断粉の 3 種類に分類された。

Adachi ら（1988）は、5～30 %FIMA の燃焼度を模擬した燃料を用いたコールド溶解試験を行い、残渣量の燃焼度依存量を調べた[25]。まず、1600 ℃以上で熱処理した模擬使用済燃料の残渣量は処理温度を上昇させるとともに減少した。これは硝酸に溶けやすい相が高い温度で生成するためである。残渣量は 10 %FIMA までは 1 %以下と少ないが、それ以上の燃焼度では著しく増大した。また、いずれの燃焼度においても中程度の酸素ポテンシャルで残渣量は大きくなった。これは、この条件において溶解時にモリブデン酸ジルコニウム（$ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$）が生成するためであるとした。

Adachi ら（1990、1991）は、さらに 7～39 GWd·t^{-1} の PWR 使用済燃料について溶解実験を行い、不溶解残渣の重量、粒径分布、外観、相の同定、元素分析、α 核種の放射能、γ 核種の放射能について測定を行った[26), 27)]。初期濃度 3 mol·l^{-1}、100 ℃の条件で溶解した不溶解残渣量と燃焼度の関係は、**図３．２－７**に示したように 30 GWd·t^{-1} まではほぼ直線的に増加し、それ以上の燃焼度では急激に増加する。また、不溶解残渣は凝集のために溶解後時間が経つとその粒径は増大する。走査型電子顕微鏡による測定では平均粒径は 10～20 μm 程度であったが、溶解後 2.5、3.5 時間後の溶解液中の浮遊物について測定すると 70～120 μm であり、3.5 時間程度においても凝集が観察される。

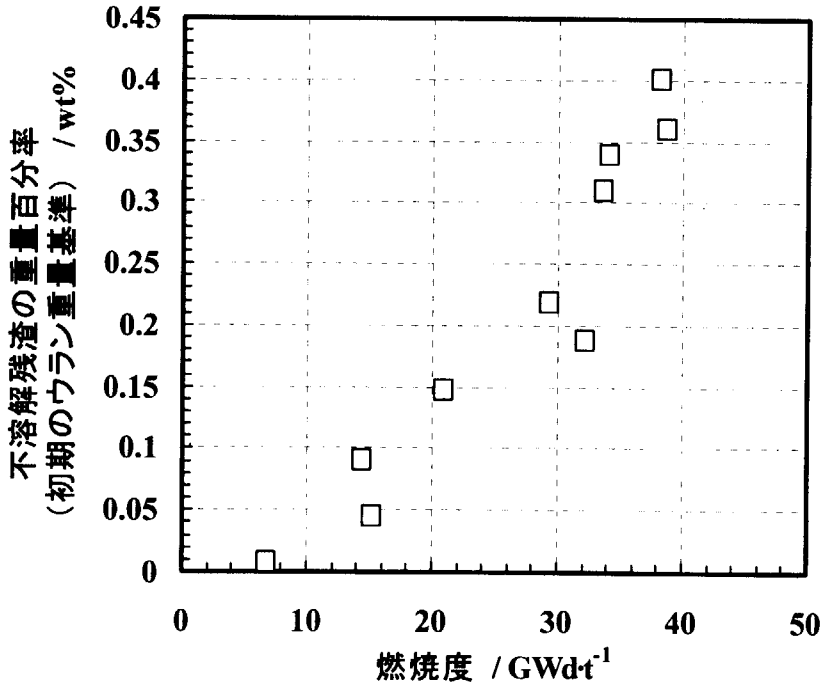


図３．２－７　不溶解残渣量と燃焼度との関係。Adachi ら（1990）による[27)]。

不溶解残渣の組成はMo、Tc、Ru、Rh、Pdの5元素が主なもので全体の70％以上を占める。この結果を**図３．２－８**に示す。Ru、MoおよびPdが不溶解残渣の主な成分である。ORIGEN2計算によるとモリブデンが最も大きな割合になるはずであるが、そうでない理由としてモリブデンは金属のみでなく一部は酸化物として存在しており、溶解されたためとしている。燃焼度34.1 GWd·t^{-1}の使用済燃料でのMo、Tc、Ru、Rh、Pdの5元素の残渣中量とORIGEN計算による生成量との比は、Moが15.5％、Ruは58.2％、Tcが2.9％、Rhが39.9％、Pdが13.9％であった。また、不溶解残渣中にプルトニウムが検出されたが、この量は全Pu量の0.005～0.02％であり、セシウムのそれとほぼ等しいことから検出されたプルトニウムは溶け残りではなく洗浄不足によるものとしている。

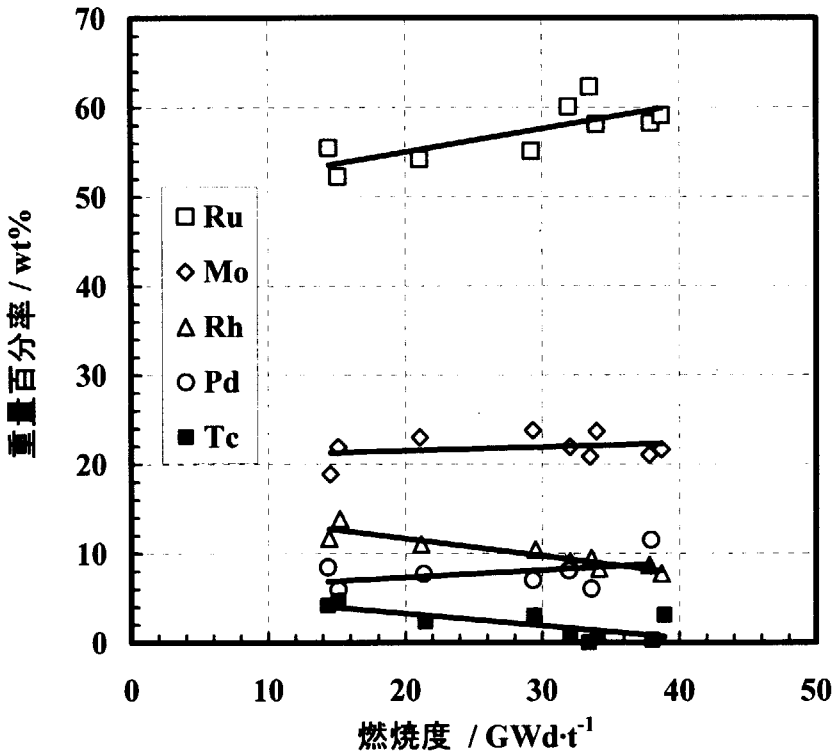


図３．２－８　不溶解残渣におけるモリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウムおよびパラジウムの存在比。Adachiら（1990）による[27]。

Etohら（1991）は、BWR燃料について、燃焼度の増加により不溶解残渣が増加することを示した[28]。

Kleykampf（1987、1988、1990）は、MOX燃料も含め使用済燃料中、不溶解残渣中およびガラス固化体中の金属FPの化学形態について調べた[18), 29), 19)]。不溶解残渣中の金属FPは、Mo、Tc、Ru、RhおよびPd等であり、炉内で生成される組成と同じである。金属相の径は通常の軽水

炉燃料（線出力 20 kW·m^{-1}）では、1 μm 程度である（45 kW·m^{-1} の FBR では 20 μm）。これらの組成を Rh+Pd/Mo/Ru+Tc（Tc と Ru は固溶体を形成。Rh および Pd の比が一定の場合）の擬 3 元系状態図上に表した（**図３．２－９**）。

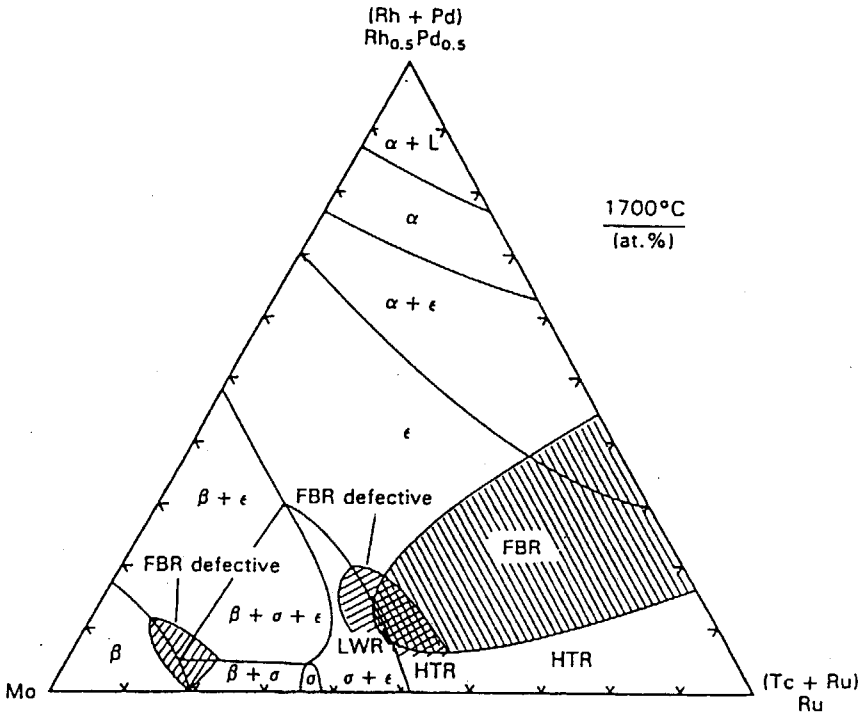


図３．２－９ Rh+Pd/Mo/Ru+Tc 擬 3 元系状態図における FBR、LWR および HTR 燃料中の Mo-Tc-Ru-Rh-Pd 沈殿の組成領域。Kleykampf（1988）による[29]。

Gue ら（1993）は、UP2-400 での不溶解残渣に関するデータを使用済 MOX 燃料の結果とともに示した[17]。Lausch ら（1994）は、WAK 再処理工場の不溶解残渣を分析した[30]。その結果、Mo-Ru-Rh からなる金属相および Zr-Mo からなる酸化物相であった。後者にはプルトニウムも含まれていた。この酸化物相は再沈殿物で、モリブデン酸ジルコニウムからなることが示唆された。

Tsukada ら（1994、1998）および Glatz ら（1994）は、63～70 GWd·t^{-1} の高燃焼度燃料の溶解を行い、不溶解残渣の分析を行っている[31), 20), 32)]。Tsukada ら（1994）は、70 GWd·t^{-1} の高燃焼度燃料について調べ、不溶解残渣中の金属 FP は溶解残渣の 80 %を占め、Mo、Tc、Ru、Rh および Pd 等であり、炉内で生成される組成と同じであったため、金属 FP は硝酸に溶解せず、溶解残渣として残ったと考えられた[31)]。さらに Glatz ら（1994）は溶解直後の残渣を除去し、室温および 50 ℃で再沈殿した物質の分析を行った。低い酸濃度で再沈殿の量が多く、また、高い温度での貯蔵を行った場合は、Zr、Mo、Ba、Pu 以外の元素の沈殿は抑えられたが、これら元素は 1 週間後においても沈殿が続くことを示した[32)]。Tsukada ら（1994）は、不溶解残渣の発生量と燃焼

度との関係をPWRおよびBWRに対して以下の式にまとめた（**図３．２－１０**）。

y（初期ウラン重量に対する不溶解残渣 [wt%]）

＝（0.000289～0.00043）×(x（燃焼度 [GWd·t^{-1}])^2

（**式３．２－１**）

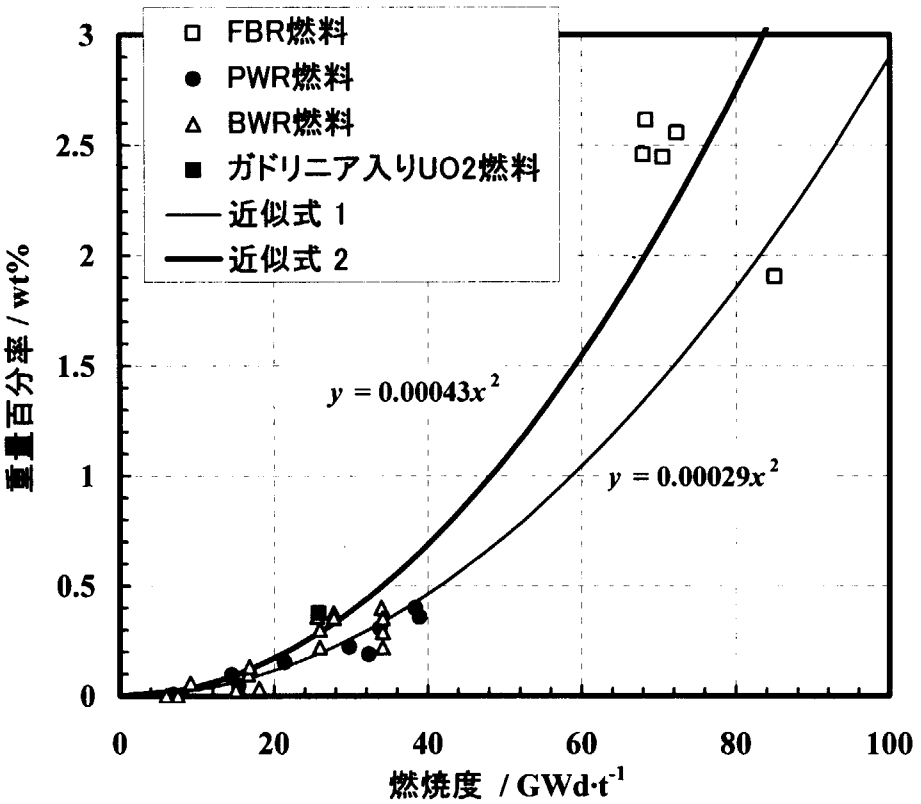


図３．２－１０　残渣量と燃焼度の関係。Tsukadaら（1994）による[31]。

残渣量が見かけ上燃焼度の二乗に比例する結果となる理由については、明らかにされていないが、高橋ら（1997）は計算コードによる不溶解残渣生成量との比較において、低燃焼度では金属FPが凝集していないため、硝酸に溶けやすく、貴金属はかなり溶解していること、実験では、凝集の大きさが小さい場合にフィルタをすり抜けて不溶解残渣として捕集できない可能性のあること、一方、高燃焼度燃料では、不溶解残渣成分の凝集が十分に進むためにこれらが溶け残ることを挙げている[33]。

高燃焼度の商用燃料についてはTsukadaら（1998）は、63 GWd·t^{-1}の使用済燃料の不溶解残渣を43 GWd·t^{-1}の商用使用済MOX燃料とともに分析した[20]。その結果、不溶解残渣中の金属FPは、

Mo、Tc、Ru、Rh および Pd 等で組成は溶解前の使用済燃料中の組成と大きく変わることはなく、前項にて述べたように MOX 燃料ともほぼ同様であることを示した。Mo、Tc、Ru、Rh、Pd の 5 元素の残渣中量と ORIGEN 計算による生成量との比は、Mo が 25～60 %で酸濃度に依存し、Ru は 51～58 %、Tc は 37～41 %、Rh は 48～53 %、Pd は 32～35 %、であった。Mo の酸濃度依存性はモリブデン酸ジルコニウムの生成に関連するとされた。

３．２．４　不溶解残渣の溶解度等

Matsui ら（1990）は、Mo-Tc-Ru-Rh-Pd の５元系金属の硝酸への溶解速度を測定するため、Ru と Tc および Rh と Pd の化学的性質が同一であることから、Mo、Ru および Pd からなる合金（Mo:Ru:Pd = 29:59:12）をミル粉砕し、0.36 μm および 0.66 μm として溶解試験を行った[34]。X 線回折で粉末が単相ε-hcp（六方最密充填）であることを確認した。球状粒子を仮定し反応律速の場合の速度定数を**表３．２－３**に求めた。8 規定硝酸への溶解はいずれの成分も 3 規定硝酸への溶解より早い。また、Pd の溶解が最も早く Ru の溶解が最も遅い。得られた溶解速度は、Kleykampf（1987）より２桁ほど小さかった。Naito ら（1986）は、不溶解残渣の貴金属回収法として鉛抽出の一連のコールド実験の報告をしている[35]。

表３．２－３　Mo、Ru および Pd の溶解速度定数、Matsui ら（1990、球状粒子を仮定した反応速度解析）、および Kleykampf（1987）

金属または合金		溶解の条件		速度定数 / $mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$		
成分	形状	硝酸濃度	温度	全	各成分ごと	
Mo	ホイル	7 $mol \cdot l^{-1}$	110 ℃	1×10^{3}	–	
Pd	5-10 μm の粉末			5×10^{-1}	–	
Rh	50-100 μm の粉末			1×10^{-2}	–	
Ru	50-100 μm の粉末			2×10^{-3}	–	
$Mo_{0.29}Ru_{0.59}Pd_{0.12}$[34]	0.36 μm の粉末	3 $mol \cdot l^{-1}$		3×10^{-4}	Mo	3×10^{-4}
					Ru	7×10^{-5}
					Pd	9×10^{-4}
	0.36 μm の粉末	8 $mol \cdot l^{-1}$		9×10^{-4}	Mo	8×10^{-4}
					Ru	7×10^{-4}
					Pd	2×10^{-3}
	0.66 μm の粉末			1×10^{-3}	Mo	6×10^{-4}
					Ru	6×10^{-4}
					Pd	3×10^{-3}
$Mo_{0.50}Ru_{0.20}Pd_{0.15}Rh_{0.15}$	塊状	7 $mol \cdot l^{-1}$		5×10^{-1}	–	
$Mo_{0.35}Ru_{0.20}Pd_{0.15}Rh_{0.15}$	塊状			1×10^{-1}	–	
$Mo_{0.10}Ru_{0.20}Pd_{0.15}Rh_{0.15}$	塊状			1×10^{-2}	–	

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（MOX 燃料）

Authors	初期 Pu 分率[%]	燃焼度（線出力）	燃料製造条件			溶解条件				残渣性状		元素										その他
			原料 Pu	焼成密度 [%TD]	焼成温度 [℃]	硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m^3]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Am [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}]	
Lerch (1972)	15	0	機械的混合 ゾルゲル 共沈法		1400-1700 1400-1700 1400-1700																1-4.6 0.2-1.7 <0.2	焼成温度が高いと未溶解 Pu 少ない。
Lerch (1972)	20	0	機械的混合 ゾルゲル 共沈法		1400-1700 1400-1700 1400-1700																2-6.4 <1 <0.2	焼成温度が高いと未溶解 Pu 少ない。
Lerch (1972)	25	0	機械的混合 ゾルゲル 共沈法		1400-1700 1400-1700 1400-1700																2.6 –8.2 <0.2 <0.2	焼成温度が高いと未溶解 Pu 少ない。
Vollath et al. (1985)	25.8	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												0.2	
Vollath et al. (1985)	30.5	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												0.5	
Vollath et al. (1985)	32.6	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												0.3	
Vollath et al. (1985)	35.4	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												0.4	
Vollath et al. (1985)	37.8	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												22.6	
Vollath et al. (1985)	40.4	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												49.5	
Vollath et al. (1985)	44.0	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												61.6	
Vollath et al. (1985)	44.8	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												71.4	
Vollath et al. (1985)	48.6	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												80.9	
Vollath et al. (1985)	49.2	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												89.8	
Vollath et al. (1985)	54.9	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												97.4	

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（MOX 燃料／続き）

Authors	初期 Pu 分率[%]	燃焼度（線出力）	燃料製造条件			溶解条件				残渣性状		元素											その他
			原料 Pu	焼成密度 [%TD]	焼成温度 [℃]	硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m³]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Am [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}]	
Vollath et al. (1985)	61.9	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												98.4	
Vollath et al. (1985)	75.1	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	5		Boil	6												99.7	
Vollath et al. (1985)	25.1	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												0.3	
Vollath et al. (1985)	35.5	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												0.3	
Vollath et al. (1985)	37.8	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												1.1	
Vollath et al. (1985)	40.4	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												1.9	
Vollath et al. (1985)	44.0	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												18.7	
Vollath et al. (1985)	48.6	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												46.7	
Vollath et al. (1985)	54.9	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												88.4	
Vollath et al. (1985)	61.9	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												89.9	
Vollath et al. (1985)	63.9	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												97.2	
Vollath et al. (1985)	75.1	0	Oxalate UO_2:AUC		1597	10		Boil	6												99.1	
Lerch and Cooley (1972)	25	71,000 19.1 kw/ft	Burned Metal	94.75	1680	12		Boil	6+6		0.05										0.02	
Lerch and Cooley (1972)	25	113,500 16 kw/ft	Burned Metal	95.26	1680	12		Boil	6+6		1.47										0.02	
Lerch and Cooley (1972)	25	137,000 17.9 kw/ft	Burned Metal	96.36	1680	12		Boil	6+6		1.86										<0.01	
Lerch and Cooley (1972)	25	4,200 5.3 kw/ft	Burned Metal	91.30	1600	12		Boil	6+6		0.01										0.05	
Lerch and Cooley (1972)	25	10,000 7.5 kw/ft	Burned Metal	95.60	1650	12		Boil	6+6		0.03										0.02	
Lerch and Cooley (1972)	25	68,400 13.5 kw/ft	Burned Metal	95.60	1650	12		Boil	6+6		0.34										0.02	
Lerch and Cooley (1972)	25	26,000 5.4 kw/ft	Oxalate	95.43	1675	12		Boil	6+6		0.19										0.07	
Lerch and Cooley (1972)	25	25,000 5.0 kw/ft	Burned Metal	88.77	1500	12		Boil	6+6		0.46										0.75	

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（MOX 燃料／続き）

Authors	初期 Pu 分率[%]	燃焼度 (線出力)	燃料製造条件			溶解条件				残渣性状		元素										その他
			原料 Pu	焼成密度 [%TD]	焼成温度 [℃]	硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m^3]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Am [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}]	
Lerch and Cooley (1972)	25	40,450 9.6 kw/ft	Oxalate	92.92	1690	12		Boil	6+6		0.22										0.03	
Lerch and Cooley (1972)	25	37,900 9.2 kw/ft	Oxalate	90.08	1450	12		Boil	6+6		0.53										0.82	
Lerch and Cooley (1972)	25	38,600 8.6 kw/ft	Burned Metal	90.94	1500	12		Boil	6+6		0.49										0.14	
Lerch and Cooley (1972)	25	45,650 13.5 kw/ft	Burned Metal	92.15	1675	12		Boil	6+6		0.37										0.11	
Goode et al. (1973)	15	6,000	ゾルゲル		1150-1250	8		Boil	12												0.04	
Goode et al. (1973)	15	42,000	ゾルゲル		1150-1250	8		Boil													0.02	
Goode et al. (1973)	20		共沈法		1550 4hr	3.5-10			4												0.01	
Goode et al. (1973)	20	1,800	共沈法		1550	8			8												0.19	
Goode et al. (1973)	28	70,000<	共沈法		1550	4, 8															0.1	
Goode et al. (1973)	25	0	Mechani-cal mix.	90	1600 4hr	8															16	
Goode et al. (1973)	25	20,000	Mechani-cal mix.		1600 4hr	8															5	
Goode et al. (1973)	25	61,000	Mechani-cal mix		1600 4hr	8															1.5 –2.7	
Goode et al. (1973)	25	81,000	Mechani-cal mix		1600 4hr	8			4 h												0.5 1.5	
Goode et al. (1973)	25	20,000	Mechani-cal mix		1700 4hr	8															0.54	
Vaughen and Goode (1979)	25	60,000 4.8 kW/ft			1525	7 + 3		373 373	6 h + 6 h		2.7* 7.1											*:Voloxidation 処理による増加量 _部全体量 被覆管なし
Vaughen and Goode (1979)	25	60,000 4.8 kW/ft			1660	7 + 3		373 373	6 h + 6 h		3.1* 8.2											*:Voloxidation 処理による増加量 _部全体量 被覆管なし

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（MOX 燃料／続き）

Authors	初期 Pu 分率[%]	燃焼度 (線出力)	燃料製造条件			溶解条件				残渣性状		元素										その他
			原料 Pu	焼成密度 [%TD]	焼成温度	硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m³]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Am [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}]	
Vaughen and Goode (1979)	25	60,000 4.8 kW/ft			1575	7 + 3		373 373	6 h + 6 h		2.1* 2.1											*:Voloxidation 処理による増加量 _部全体量 被覆管付き
Vaughen and Goode (1979)	25	60,000 4.8 kW/ft			1660	7 + 3		373 373	6 h + 6 h		2.8* 2.8											*:Voloxidation 処理による増加量 _部全体量 被覆管付き
Ochsenfeld et al. (1979) in Bleyl (1983)	30	40,000– 53,000 360 W/cm				10		Boil	8 h	0.1<	3.4~ 3.9	0.7~1. 0									3.5~ 4.7	
Ochsenfeld et al. (1977) Bleyl	15	61,000	共沈法			8-1 0			1.5-3		0.3- 0.7	10-80 x10^{-3}									10-80 x10^{-3}	
Baetsle et al. (1979) in Bleyl (1983)	30	81,000 440 W/cm				10		Boil	15 h	2.2<	6.8	5.7									10.3	Ce-144 7% of total Ce144 Ru-106 91% of total Ru106
Baetsle et al. (1979) in Bleyl (1983)	30	91,000 480 W/cm				10		Boil	6 +6 h	1 0.2<	10.7 6.1 .	7.6 3.4									12.4 6.2	Ce-144 4.4-9.5% of total Ce144 Ru-106 80-88% of total Ru106
Wilkinson et al. (1979) in Bleyl (1983)	15	40,000 – 80,000	共沈法			6-7			23	遠心清澄	0.39- 0.53	0.4– 3 x10^{-3}									5– 35 x10^{-3}	Ce-144 0.05-0.03% of total Ce144 Ru-106 30-58% of total Ru106
Regge et al. (1980)	30	91,500 48.0 kW/m		85.0		10		boil	12 +8 0.1M HF	<0.45	6.1 8h +HF: 2.0										7.2 0.0	燃料重量 11.80g
Regge et al. (1980)	30	88,400 45 kW/m		85.0		10		boil	15 +8 0.1M HF		15h: 6.8 8h +HF: 6. 4					20 -19	34	36 -37	8	3	15h: 10.3 8h +HF: 0.0	燃料重量 9.8 g
Regge et al. (1980)	30	78,300 44 kW/m		85.2		10		boil	15 +8 0.1M HF													燃料重量 24.4 g
Regge et al. (1980)	30	78,000 42.9 kW/m		84.8		10		boil	15 +8 0.1M HF													燃料重量 10.8 g
Regge et al. (1985)	30	53,000				10			15		2.65		22								2.35	燃料重量 478.2g

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（MOX 燃料／続き）

Authors	初期 Pu 分率[%]	燃焼度 (線出力)	燃料製造条件			溶解条件				残渣性状		元素										その他
			原料 Pu	焼成密度 [%TD]	焼成温度	硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m^3]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Am [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}] etc.	
Regge et al. (1985)	30	52,200				10			8		4.22		39								6.25	燃料重量 665.4g
Regge et al. (1985)	3.7	35,200				10			6		0.37		3.9								0.69	燃料重量 589.1g
Regge et al. (1985)	4.5 － 8	41,300				10			6		0.68		17								3.44	燃料重量 621.2g
Regge et al. (1985)	30	91,500				10			6		6.06		0.2								6.2	燃料重量 11.80g
Regge et al. (1985)	30	80,300				10			15		6.81		0.4								10.3	燃料重量 45.08g
Regge et al. (1985)	2.71	21,200				10					0.19		3.8								4.0	燃料重量 26.28g
Regge et al. (1985)	2.71	21,300				10					2.26		5.8								8.3	燃料重量 24.69g
Regge et al. (1985)	2.71	24,400				10					0.80		0.5								0.24	燃料重量 23.26g
Regge et al. (1985)	2.71	26,200				10					0.58		0.3								0.11	燃料重量 24.83g
Regge et al. (1985)	8.1	58,200				10					1.67		9.3								3.95	燃料重量 32.41g
Regge et al. (1985)	8.3	20,100				10					-		-								30.0	燃料重量 13.15g
Regge et al. (1985)	4.5	29,900				10					-		-								1.69	燃料重量 11.91g
Regge et al. (1985)	3.7	39,300				10					-		-								0.06	燃料重量 17.90g
Regge et al. (1985)	5.0	17,100				10					3.48		28								26.0	燃料重量 18.22g
Regge et al. (1985)	5.0	31,200				10					2.01		25								15.0	燃料重量 19.01g
Ohuchi et al. (1984)	18	40,100 27.7 kW/m	Oxalate Mechani-cal mixing		1,700 2-3hr	3.6	3.7 L	Boil (373-374)	10		0.4											
Ohuchi et al. (1984)	18	40,100 27.7 kW/m	Oxalate Mechani-cal mixing		1,700 2hr	3.5	2.0 L	363	10		0.5											
Ohuchi et al. (1984)	18	40,100 27.7 kW/m	Oxalate Mechani-cal mixing		1,700 2hr	3.5	2.0 L	353	10		0.6											

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（MOX 燃料／続き）

Authors	初期 Pu 分率[%]	燃焼度 (線出力)	燃料製造条件			溶解条件				残渣性状		元素										その他
			原料 Pu	焼成密度 [%TD]	焼成温度	硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m^3]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Am [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}] etc.	
Ohuchi et al. (1984)	18	40,100 27.7 kW/m	Oxalate Mechani-cal mixing		1,700 2hr	3.5	2.0 L	343	10		0.6											
Ohuchi et al. (1984)	18	40,100 27.7 kW/m	Oxalate Mechani-cal mixing		1,700 2hr	2.5	4.1 L	363	10		0.6											
Kleykamp f (1987)	4	38,700	mechani-cal mixing			7	3-4 L/kg	boil	5-8		0.65	4.3	6.9	0.4	0.3	14	7	28	9	20		_部残渣中重量分率
Gue et al. (1993)	5	30,000				6.2					0.4 – 0.45	ND	0.3		2.9	12	4	16	13	8.4		_部残渣中重量分率 Cyrano 測定
Gue et al. (1993)	Puf: 2 -3.2	34,000	co-griding			5.8			3			1.4	0.29		2.1	13	4.2	22	5.4	11		_部残渣中重量分率 APM 測定
Gue et al. (1993)	4.1 – 4.4	33,000 – 41,000	Mechanical mixing			6			4			0.72	0.12		5.6	8.7	7.1	16	3.8	8.8	0.013	_部残渣中重量分率 UP2-400 測定
Kleykamp f (1994)	30	10,000 (24kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	13.6**	20	78								FP:<1	*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Kleykamp f (1994)	30	12,000 (29kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	15.4**	39	59	<1*								*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Kleykamp f (1994)	30	18,000 (43kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	16.0**	43	55									*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Kleykamp f (1994)	30	18,000 (44kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	11.8**	42	56									*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Kleykamp f (1994)	30	25,000 (22kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	18.5**	33	62									*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Kleykamp f (1994)	30	39,000 (34kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	16.4**	42	53	2*							FP:<3	*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Kleykamp f (1994)	30	41,000 (35kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	14.1**	35	60	2*							FP:<2	*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Kleykamp f (1994)	30	51,000 (44kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	16.4**	42	53									*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（MOX 燃料／続き）

Authors	初期 Pu 分率[%]	燃焼度 (線出力)	燃料製造条件			溶解条件				残渣性状		元素										その他
			原料 Pu	焼成密度 [%TD]	焼成温度	硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m^3]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Am [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}] etc.	
Kleykamp f (1994)	30	76,000 (31kW/m)	Mechanical mixing			10	5 L/kg	boil	18	(1<)	12.0** FP:6**	16*	28*	1.*	0.9*	11.8	5.1	13.4	4.6	3.3	RE: 0.6* (Ba,Sr) :0.2* Ag:1.5 Sn:0.5 Te:2.0 I:0.15 O:3	*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Kleykamp f (1994)	30	105,000 (44kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	11.2** FP: 1.9**	38*	40	2.*	1.0*	4.0	1.5	3.0	1.0	1.0	RE: 1.5* (Ba,Sr) :0.3* Te:0.8 I:<0.1 O:3	*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Kleykamp f (1994)	30	185,000 (44kW/m)	Mechanical mixing			7	5 L/kg	boil	18	(1<)	14.7** FP: 5.1**	33*	31*	1.5*	1.9*	9.4	4.2	8.1	2.3	1.5	Cm: <0.1* RE: 2.1* (Ba,Sr) :2.0* Te:0.3 I:<0.1 O:3	*:酸化物 _部残渣中重量分率 **:燃料重量との比
Tsukada et al. (1998)	3.5	43,000				4	90ml	375	2.5		0.87*	1.7	0.17	0.02	1.0	21	8.3	37	7.8	19	Ag: 0.39 Cd: 0.75 Te: 0.14	燃料重量: 20.31 g _部残渣中重量分率 *：初期 HM 重量との比
Tsukada et al. (1998)	3.5	43,000				7	90ml	375	50 min			1.7	0.13	0.02	0.68	20	8.2	36	7.9	20	Ag: 0.49 Cd: 0.79 Te: 0.12	燃料重量: 20.34 g _部残渣中重量分率 *：初期 HM 重量との比

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（ウラン燃料）

Authors	燃焼度 (線出力)	溶解条件				残渣性状		元素									その他
		硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m^3]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}] etc.	
Campbell (1978)							0.2-0.3				10-20*	2-20*	30-50*	2-20*	2-20*		_部使用済燃料 UO_2 重量との比 *:重量分率
Johnson and Stone (1978)	28,000 10,000-12,000 3,000-4,500	5.5	450-500ml	25－90	4		2-3* 1.* 0.5*			0.3	27	5	26	5	5		*:kg/U(使用済燃料)：各燃焼度に対応 _部残渣中重量分率
Gonda et al. (1984)	~28,000					>4mm: 4** 2-4: 22** 1-2: 22** .5-1: 14** .1-.5: 28** <.1: 10**	<0.5 mm せん断粉：5.3* ｸﾗｯﾄﾞ：1.8* 不溶解FP: 1.0*	2 to 3	<0.1	20-30	.002		.007			Fe:20 - 30 Cr: 10 - 17 Ni: 5 - 18	_部残渣中重量分率 ｸﾗｯﾄﾞおよびせん断粉も含む *:kg/U(使用済燃料)
Kleykampf (1987)	30,650	7	3-4 L/kgSF	boil	5-8		0.19	3.5	<0.18	2	19	3	33	6	5	Structural material Zr: 2 Sn: 0.03 Ti: 1 Fe: 3 Cr: 2 Ni: 3 Al: 1 Si: 2	_部残渣中重量分率
Kleykampf (1987)	40,500	7	3-4 L/kgSF	boil	5-8		0.43	1.5	0.2	-	23	8	45	7	11	Structural material Zr: 0.2 Sn: Ti: Fe: 1.3 Cr: 0.3 Ni: 0.2 Al: 0.3 Si: 0.2	_部残渣中重量分率

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（ウラン燃料／続き）

Authors	燃焼度 (線出力)	溶解条件				残渣性状		元素									その他
		硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m³]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}] etc.	
Kleykampf (1987)	55,900	7	3-4 L/kgSF	boil	5-8		0.64	0.7	0.1	4.1	15.0	4.1	34.2	4.4	6.5	Structural material Zr: 1.5 Sn: 0.02 Ti: 0.8 Fe: 2.1 Cr: 0.3 Ni: 0.2 Al: Si:	_部残渣中重量分率
Adachi et al. (1990)	6,900	4	30 ml	373	~3		0.0072		1	18	12	6	40	-	-	Fe:19	_部初期 U 重量との比
Adachi et al. (1990)	15,300	4	30 ml	373	~3		0.0480		0.2	2	20	5	49	13	6	Fe: 3	_部初期 U 重量との比
Adachi et al. (1990)	21,200	4	30 ml	373	~3		0.1548		0.05	2	22	3	52	11	8	Fe:3	_部初期 U 重量との比
Adachi et al. (1990)	14,600	4	30 ml	373	~3		0.0931		0.08	7	17	4	50	11	8	Fe: 7	_部初期 U 重量との比
Adachi et al. (1990)	29,400	4	30 ml	373	~3		0.2245		0.06	16	19	2.6	44	8.2	5.7	Fe: 4	_部初期 U 重量との比
Adachi et al. (1990)	32,100	4	30 ml	373	~3		0.1922		0.03	11	18	0.6	50	7.7	7.0	Fe: 4	_部初期 U 重量との比
Adachi et al. (1990)	33,600	4	30 ml	373	~3		0.3141		0.04	6.2	19	0.5	57	8.9	5.9	Fe: 1	_部初期 U 重量との比
Adachi et al. (1990)	34,100	4	30 ml	373	~3		0.3251		0.07	5.5	22	1	53	7.6	8.1	Fe: 3	_部初期 U 重量との比
Adachi et al. (1990)	38,700	4	30 ml	373	~3		0.3400		0.05	2.1	20	3.1	54	7.3	7.5	Fe: 4	_部初期 U 重量との比
Adachi et al. (1990)	38,100	4	30 ml	373	~3	70-117 nm (浮遊物) 15 μm (SEM 測定)	0.3830		0.04	2.4	20	0.5	55	8.2	11	Fe: 3	_部初期 U 重量との比
Etoh et al. (1991)	7,000	3*		378 ±2	2	0.26	0.0036										*:平均硝酸濃度、 _部初期 U 重量との比 被覆管：Zry-2
Etoh et al. (1991)	7,000	3*		378 ±2	2	0.32	0.0018										*:平均硝酸濃度 _部初期 U 重量との比 被覆管：Zr ライナ付 Zry-2

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（ウラン燃料／続き）

Authors	燃焼度 (線出力)	溶解条件				残渣性状		元素									その他
		硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m^3]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}] etc.	
Etoh et al. (1991)	16,000	3*		378 ±2	2	0.40	0.023										*:平均硝酸濃度、 _部初期 U 重量との比 被覆管：Zry-2
Etoh et al. (1991)	16,000	3*		378 ±2	2	0.41	0.027										*:平均硝酸濃度 _部初期 U 重量との比 被覆管：Zr ライナ付 Zry-2
Gue et al. (1993)	32,700 -33,700							1	0.1	13	12	3.8	17	8.4	3.5		_部残渣中重量分率 UP2-400 測定
Gue et al. (1993)	16,000 -26,000							1.59	.033	5.3	12	3.4	28	5.6	5		_部残渣中重量分率 UP2-400 測定
Gue et al. (1993)	53,300							2.34	.062	6.5	16	3.2	24	3.6	7.7		_部残渣中重量分率 Cyrano 測定
Gue et al. (1993)	25,900 -35,200							ND	ND	1.9	18	2.3	36	1.3	0.3		_部残渣中重量分率 Cyrano 測定
Lausch et al. (1994)	31,700 –35,100	2.4 to 3* + 0.39	0.465 + 0.130	Boil Boil	4 + 4	Filter size: (15)	0.8	2.4	4.1	14.1	48.3	3.2	18.8	3.0	2.6	Te: 3.5	*:初期 2.4M、順次 13M 硝酸を追加 3M に硝酸濃度を一定にして沸騰 _部残渣中重量分率
Tsukada et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	3*	100ml	371	2 +3		2.25**	2.92	0.61	6.36	28.88	1.33	27.66	1.89	12.60	Te:2.03	*:3M に維持(7M 硝酸計 15ml を添加) 燃料重量: 32.39 g **:燃料重量との比 _部残渣中重量分率
Tsukada et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	4	100ml	371	110 min +3		2.16*	3.11	2.34	9.13	22.32	1.17	22.70	1.77	11.08	Te:3.13	燃料重量: 31.55 g *:燃料重量との比 _部残渣中重量分率
Tsukada et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	5	100ml	371	80 min +3		2.17*	3.12	0.15	2.34	24.2	5.46	30.90	2.41	14.75	Te: 0.91	燃料重量: 32.14 g *:燃料重量との比 _部残渣中重量分率
Tsukada et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	6	100ml	371	1 +3		2.28*	1.15	1.20	5.91	28.6	5.36	26.5	1.87	12.35	Te:1.20	燃料重量: 32.39 g *:燃料重量との比 _部残渣中重量分率
Tsukada et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	7	100ml	371	40 min +3		1.69*	8.27	0.37	3.94	19.23	3.97	18.48	1.45	9.18	Te.1.37	燃料重量: 31.75 g *:燃料重量との比 _部残渣中重量分率
Glatz et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	7	100ml	371		(1) and (0.2)	2.12*										燃料重量: 32.63 g *:燃料重量との比

表３．２－１　既往の溶解試験と不溶解残渣（ウラン燃料／続き）

Authors	燃焼度 (線出力)	溶解条件				残渣性状		元素								その他
		硝酸濃度 [M]	硝酸体積 [m^3]	溶解温度 [K]	時間 [h]	粒径 [μm] (Filter)	重量割合 [%]	U [% of U_{total}]	Pu [%]	Zr [%]	Mo [%]	Tc [%]	Ru [%]	Rh [%]	Pd [%]	Pu [% of Pu_{total}] etc.	
Glatz et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	7	100ml	371		(1) and (0.2)	1.99*	62.6	7.95	4.15	1.14	0.13	1.78			Ag**: 5.78 I: 4.38 Cs: 2.41 Ba: 9.67	元素割合は溶解直後の残渣除去後の再沈殿物のもの 燃料重量: 32.66 g *:燃料重量との比 再沈殿物重量：0.11492 mg 再沈殿時温度：室温 _部残渣中重量分率 **:燃料加工時に混入したもの
Glatz et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	7	100ml	371		(1) and (0.2)	1.99*	77.8	7.85	2.99	0.65	0.20	0.54			Ag**: 0.20 I: 1.77 Cs: 1.84 Ba: 6.25	元素割合は溶解直後の残渣除去後の再沈殿物のもの 燃料重量: 32.66 g *:燃料重量との比 再沈殿物重量：0.15851 mg 再沈殿時温度：50℃ _部残渣中重量分率 **:燃料加工時に混入したもの
Glatz et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	4	100ml	371		(1) and (0.2)	2.26*	87.21	3.07	3.20	0.19	0.11	0.39			Ag**: 3.34 I: 0.17 Cs: 0.68 Ba: 1.64	元素割合は溶解直後の残渣除去後の再沈殿物のもの 燃料重量: 36.44 g *:燃料重量との比 再沈殿物重量：0.96055 mg 再沈殿時温度：室温 _部残渣中重量分率 **:燃料加工時に混入したもの
Glatz et al. (1994)	70,000 (40 kW/m)	4	100ml	371		(1) and (0.2)	2.26*	64.8	12.9	10.6	0.55	0.10	0.57			Ag**: 1.11 I: 0.91 Cs: 1.72 Ba: 6.70	元素割合は溶解直後の残渣除去後の再沈殿物のもの 燃料重量: 36.44 g *:燃料重量との比 再沈殿物重量：0.24628 mg 再沈殿時温度：50℃ _部残渣中重量分率 **:燃料加工時に混入したもの
Tsukada et al. (1998)	62,800	4	90ml	375	2.5			2.3	1.3	9.3	35	6.4	27	3.3	10	Ag: 0.27 Cd: 0.43 Te: 0.23 Am:<0.01	燃料重量: 20.29 g _部残渣中重量分率
Tsukada et al. (1998)	62,800	7	90ml	375	50 min			2.8	0.08	1.2	26	8.6	36	4.6	15	Ag: 0.31 Cd: 0.62 Te: 0.14 Am: 0.01	燃料重量: 20.41 g _部残渣中重量分率

（引用文献）

1） Lerch, R. E.: HEDL-TME 72-67, "Dissolution of Unirradiated Mechanically Blended, Sol Gel, and Coprecipitated Mixed Oxide Fuel", (1972).

2） Vollath, D., Wedemeyer, H., Elbel, H., Günter, E.: "On the Dissolution of (U,Pu)O_2 Solid Solutions with Different Plutonium Contents in Boiling Nitric Acid," Nucl. Technol., 71, 240(1985).

3） Beche, M., and Warin, D.: IWGFPT/35, "Proc. of IAEA Technical Committee Meeting, Recycling of Plutonium and Uranium in Water Reactor Fuels", 159(1990).

4） Schneider, V. W., Güldner, R., Brähler, G.: IWGFPT/35, 99(1990).

5） Van Vliet, J., Haas, D., Eeckhout, F., Verschuere, Y., Trauwaert, E.: IWGFPT/35, 166(1990).

6） Lerch, R. E., Cooley, C. R.: Trans. Am. Nucl. Soc., 15, 86(1972).

7） Goode, J. H., Fitzgerald, C. L., Vaughen, V. C. A.: CONF-731041, "Effects of Fabrication and Irradiation on the Dissolution of (U, Pu)O_2 Reactor Fuels," (1973).

8） Vaughen, V. C. A., Goode, J.H.: CONF-791086-4, "Dissolution of Irradiated Mixed Oxide Fuels", (1979).

9） Bleyl, H. J.: "Nuleare Entsorgung Nuclear Fuel Cycle Band 2", Baumgärtner, F., Ebert, K., Gelfort, E., Lieser, K. H. Ed., Verlag Chemie, 141(1983).

10） De Regge, P., Huys, D., Ketels, J., Vandevelde, L., Baestle, L. H.: "Fast Reactor Fuel Reprocessing", Society of Chemical Industry, London, 133(1980).

11） Ochsenfeld, W., et al.: KfK-2396, (1977).

12） Ochsenfeld, W. Bleyl, H.-J., Ertel, F., Petrich, G.: "Fast Reactor Fuel Reprocessing, revised version", Society of Chemical Industry, London, 77(1980).

13） Crofts, J. A., Douglas, J. A. M., Weatherley, L. R., Wilkinson, K. L.: "Fast Reactor Fuel Reprocessing", Society of Chemical Industry, London, 149(1980).

14） De Regge, P., Huys, D., Ketels, J., Baestle, L. H.: "Experimental Study on the Dissolution Behaviour of Mechanically Mixed UO_2-PuO_2 Fuels," presented at the "Trilateral Seminar on Reprocessing of Spent Nuclear Fuel and Associated Radioactive Waste," Leningrad, 17-21 November, (1980).

15） De Regge, P., Huys, D., Boden, R., Daniels, A., Van Loon, C., Klein, M., Vandevelde, L.: Rad. Waste Manag. Nucl. Fuel Cycle., 6(3-4), 207(1985).

16） Ohuchi, J., Horie, M., Kashihara, H., Yamato, M.: "Proc. of ANS International Meeting Fuel Reprocessing and Waste Management", 2-243(1984).

17） Gue, J. P., Phillipe, M., Farrugia, J. M., Decobert, V.: "Proc. of the International Conference and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options GLOBAL '93", American Nuclear Society, Le Grand Park (Illinois), 190(1993).

18） Kleykampf, H.: "Proc. of International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 87", Société Française d'Energie Nucléaire, Paris, 583(1987).

１９） Kleykampf, H.: “Residues from the Dissolution of KNK II/1 in Nitiric Acid after Different Burnups up to 18.5 %” in the “Proc. of the Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 94”, British Nuclear Industry Forum, London, (1994).

２０） Tsukada, T., Yokoyama, H., Sätmark, B., Glatz, J.-P., Koch, L., Pagliosa, G.: “Proc. of the Fifth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 98”, Société Française d’Energie Nucléaire, Paris, 274(1998).

２１） Campbell, D. O.: CONF-780304, “Proc. ANS Topical Meeting on Back-end of the LWR Fuel Cycle”, Session III, 23(1978).

２２） Johnson, D. R., Stone, J. A.: CONF-780304-5, “Light Water Reactor Fuel Reprocessing: Dissolution Studies of Voxidized Fuel”, (1978).

２３） Gonda, K., Oka, K., Nemoto, T.: Nucl. Technol., 57, 192(1982).

２４） Gonda, K., Oka, K., Hayashi, K.: ibid, 65, 102(1984).

２５） Adachi, T., Muromura, T., Takeishi, H., Yamamoto, T.: J. Nucl. Mater., 160, 81(1988).

２６） Adachi, T., Ohnuki, M., Yoshida, N., Sonobe, T., Kawamura, W., Takeishi, H., Gunji, K., Kimura, T., Suzuki, T., Nakahara, Y., Muromura, T., Kobayashi, Y., Okashita, H., Yamamoto, T.: ibid, 174, 60(1990).

２７） 化学部溶解試験グループ：JAERI-M 91-010、「使用済燃料の溶解試験」、(1991)。

２８） Etoh, Y., Itoh, K., Ohuchi, A., Oi, N., Nomata, T., Kobayashi, Y., Suzuki, K.: “Proc. of the Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 91”, Japan Atomic Energy Forum, Tokyo, 704(1991).

２９） Kleykampf, H.: Nucl. Technol., 80, 412(1988).

３０） Lausch, J., Berg, R., Koch, L., Coquerelle, M., Glatz, J.-P., Walker, C.T., Mayer, K.: J. Nucl. Mater., 208, 73(1994).

３１） Tsukada, T., Kameyama, T., Yokoyama, H., Glatz, J.-P., Koch, L., Garcia-Alonso, I.: “Dissolution Study of High Burnup LWR Fuel and Ceramographic Characterization of Residue” in the “Proc. of the Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 94”, British Nuclear Industry Forum, London, (1994).

３２） Glatz, J.-P., Koch, L., Pagliosa, G., Garcia-Alonso, I., Matsumura, T., Tsukada, T.: “Characterization of Residues and Reprecipitates from Dissolver Solution of Highly Burnt LWR Fuel”in the “Proc. of the Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 94”, British Nuclear Industry Forum, London, (1994).

３３） 高橋恵樹、藤田智成、杉山大輔、塚田毅志、塚本政樹、横山速一：電力中央研究所報告書 T96075、(1997)。

３４） Matsui, T., Yamamoto, T., Naito, K.: J. Nucl. Mater., 174, 16(1990).

３５） Naito, K., Matsui, T., Tanaka, Y.: J. Nucl. Sci. Technol., 23, 540(1986).

３．３ ハル

使用済燃料溶解後に発生するハルおよびスラッジは、再処理工場前処理工程からの主要なアルファおよび高レベル廃棄物である。運転管理および臨界安全管理上、これらに残留しているプルトニウム等の量を把握することは重要である。これらの放射能をできるだけ除去し、除染したハルやスラッジの管理のため、残留する放射能を測定することが重要である。このため、アクティブ中性子計数法やパッシブ中性子計数法を用いた非破壊測定法が開発されている。

Hirabayashi ら（1990）は、ハル（hull、cladding ともいう）に残留する放射能は、以下の項目に起因するとしている[1)]。

① 中性子照射による放射性核種の生成
② 核分裂リコイルによる核分裂片の注入(implantation)
③ 燃料および冷却材で生成したトリチウムの捕集
④ 照射時におけるアクチノイドおよび核分裂生成物のハル表面での取り込み
⑤ 冷却材中の放射化物質がクラッドとして沈着
⑥ 使用済燃料溶解時のアクチノイドや核分裂生成物の付着

わが国では軽水炉（PWR）使用済燃料（燃焼度約 7～40 $GWd \cdot t^{-1}$）1.8～3.3 g の 4 $mol \cdot l^{-1}$ 硝酸による小規模な溶解で得られたハル小片 0.4～0.7 g（長さ 3～5 mm、外径 10.72 mm、厚さ 0.62 mm）の含む放射能について詳細な測定が行われた（Hirabayashi ら（1990））。トリチウム、核分裂生成物（^{137}Cs や ^{106}Ru）および放射化生成物（^{60}Co 等）の量は燃焼度に比例して増加し、^{134}Cs や ^{154}Eu などの核分裂生成物の中性子捕獲で生成する放射性核種の量は、燃焼度の 2 乗に比例して増大した。

一方、アルファ放射能は、**図３．３－１**に示すように内側（燃料と接する面）が外側（冷却水と接する面）より高く、内側は燃焼度の 3.1 乗に比例して増大し、外側は 1.3 乗に比例して増大した。また、ほとんどのアルファ核種はハルの内表面および外表面のみに存在し、ハル内部にはわずかに存在した。ハル内部で検出されたアルファ核種はジルコニウムに不純物として含まれる天然ウランへの中性子照射により生成したものと考えられた。たとえば燃焼度 29.4 $GWd \cdot t^{-1}$ の使用済燃料のハル内表面では 2.0×10^{6} $Bq \cdot g^{-1}$、外表面では 2.2×10^{5} $Bq \cdot g^{-1}$ で、これらを除くハル内部でのアルファ放射能は平均で 2 $kBq \cdot g^{-1}$ であった。

ハル内部の放射性核種の分布を**図３．３－２、３**に示す。核分裂生成物の 98 %以上が、ハル内側表面から内部に 10 μm 以内に存在し、放射化生成物は外側表面を除くハルの厚み全体にわたって均一に分布する傾向を示した。また、トリチウムは燃焼度が高くなると分布が不均一になる傾向が見られた。

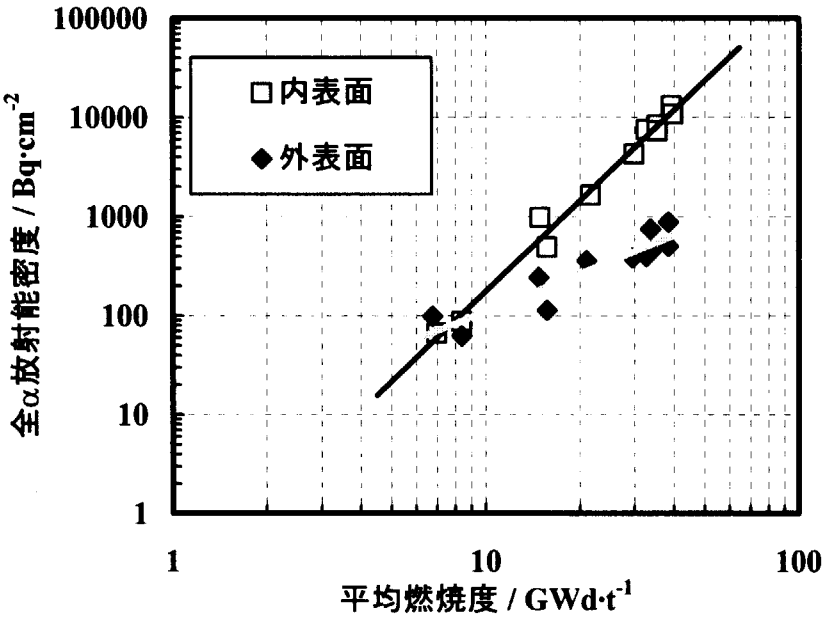


図３．３－１　ハル内表面および外表面の総アルファ放射能の燃焼度依存性。Hirabayashi ら（1990）による[1)]。

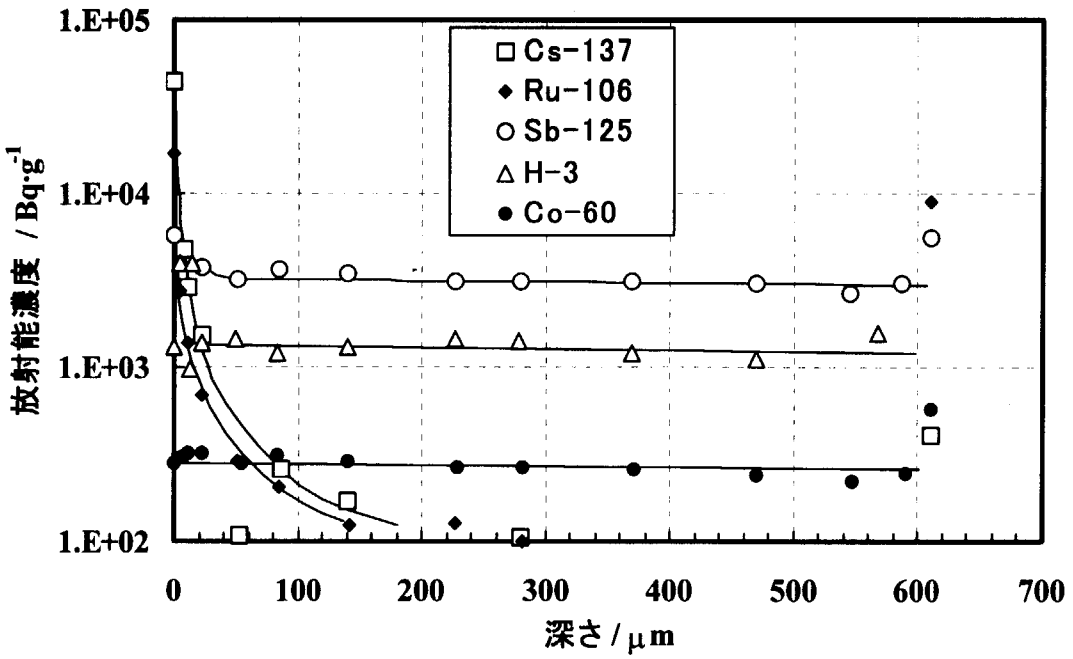


図３．３－２　ハル内部の主な放射性核種の分布。燃焼度：6.9 GWd·t^{-1}。Hirabayashi ら(1990)による[1)]。

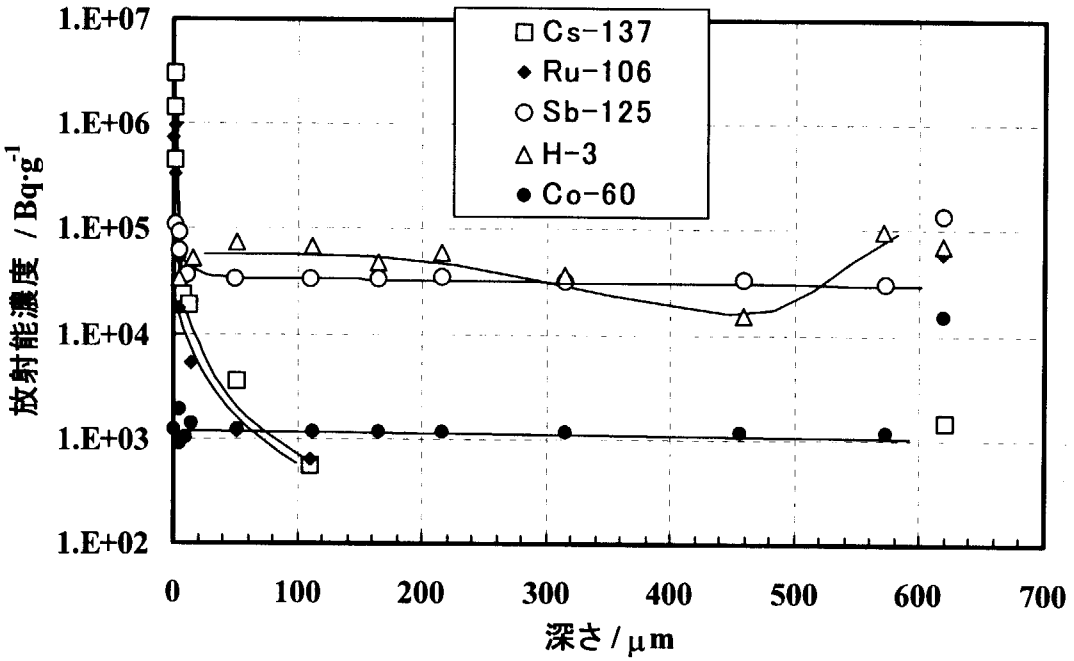


図３．３－３　ハル内部の主な放射性核種の分布。燃焼度 29.4 GWd·t^{-1}。Hirabayashi ら(1990)による[1)]。

Gue ら（1985、1987）はラアーグ再処理工場から発生する軽水炉使用済燃料ハルについてウラン、ネプツニウム、プルトニウム、アメリシウム量の他、核分裂生成物、放射化生成物の量を報告している[2), 3)]。測定したハルは UP2 で得られたもので、Obrigheim 炉（独、燃焼度 30.136 GWd·t^{-1}）からのハルおよび Stade 炉（独、燃焼度 33.153 GWd·t^{-1}）からのハル（5 年冷却）である。溶解は 6 規定硝酸で 3 時間沸騰させて行い、溶解液を分離した後、13.6 規定の硝酸で洗浄しさらに水で洗浄したものである。得られた結果を**表３．３－１**に示す。ジルカロイ中に含まれたトリチウムは理論発生量の 55～62 %に達した。測定された主なβγ核種は、^{106}Ru、^{134}Cs、^{137}Cs、^{154}Eu や放射化生成物（^{60}Co、^{125}Sb、^{54}Mn）であった。α放射能は Obrigheim 炉からのハルが 8.5×10^{7}～4.5×10^{8} Bq·kg^{-1}、Stade 炉からのハルが 5.2×10^{7}～9.6×10^{8} Bq·kg^{-1} であった。また、ハルの放射能を低減するため硝酸を用いた追加の洗浄による効果について試験を行っている。**図３．３－４**に結果を示す。これは、ハル 1 kg あたり 2 リットルの 3 規定硝酸を 10～12 時間循環させ洗浄を行ったものである。90～95 %のプルトニウムおよびα放射能が除去された一方でβγ放射能は 15～50 %程度の除去が認められたのみであった。最終的にプルトニウムの残留量は 1～3 mg-Pu·kg^{-1} であった。

表３．３－１　ラアーグで回収されたObrigheim炉およびStade炉からのハル（5年冷却）の放射化学的特性、Gueら（1987）による[3)]

アクチノイド元素

	元素濃度/ mg·(kg-hull) = ppm						全生成量に対する分率 / %
	Obrigheim 炉			Stade 炉			
	ハルを溶解		直接測定	ハルを溶解		直接測定	
U	1140	(430～1140)	2520	1100	(570～2410)	2520	0.04～0.1
Np	0.27	(0.11～0.54)	–	0.36	(0.17～0.99)	–	0.03
Pu	14.2	(4.6～23.5)	23.3	14.1	(6.4～27.6)	23.3	0.05～0.1

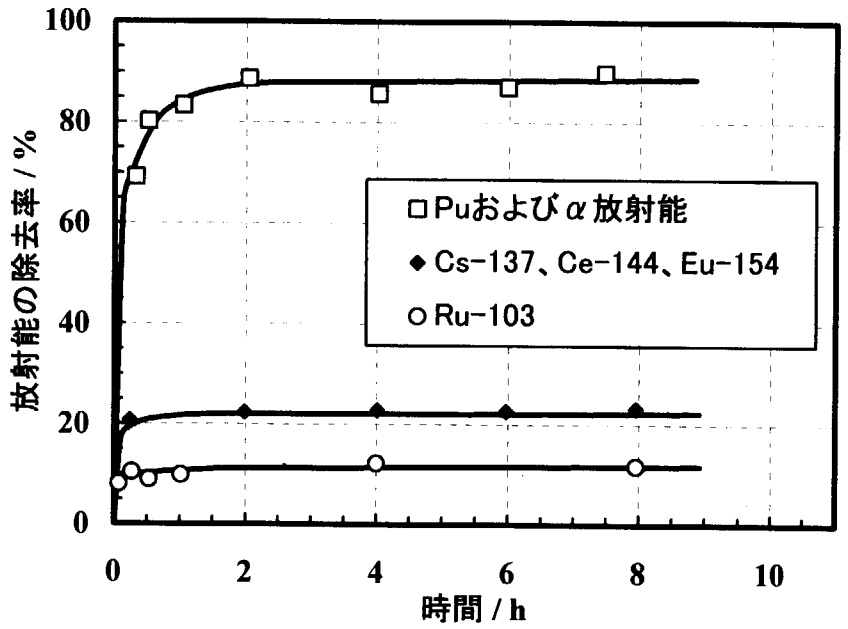
α核種

	αスペクトロメトリーによる核種分率 / %	全α放射能濃度 / mCi·(kg-hull)$^{-1}$ （1 mCi = 3.7×10^7 Bq）			
		Obrigheim 炉		Stade 炉	
		ハルを溶解	直接測定	ハルを溶解	直接測定
Pu-238	43	7.1 (2.3～12.1)	12	9.7 (1.4～26)	20
Am-241	18				
Cm-244	23				
Pu-239/240	15				
Am-243/Cm-242	1				

FP、AP核種

	βγ放射能濃度 / Ci·(kg-hull)$^{-1}$ （1 Ci = 3.7×10^{10} Bq）				全生成量に対する分率 / %
	Obrigheim 炉		Stade 炉		
	ハルを溶解	直接測定	ハルを溶解	直接測定	
Ru/Rh-106	0.47	–	0.47	0.52	0.44～0.55
Cs-134	0.16	0.13	0.19	0.16	0.16～0.2
Cs-137	0.57	0.42	0.63	0.50	0.17～0.19
Ce/Pr-144	0.15	–	0.17	–	0.26～0.19
Eu-154	0.02	–	0.02	0.02	0.44～0.27
Sr-90	0.42	–	0.48	–	0.2 ～0.21
H-3	0.82	–	0.75	–	56 ～ 62
Kr-85	0.04	–	0.033	–	0.15～0.18
Sb-125	0.88	0.52	1	0.71	78.5～88.4
Co-60	0.13	4.05	0.21	11.2	
Mn-54	0.004	0.07	0.005	0.1	

(a) Obrigheim 炉ハル



(b) Stade 炉ハル

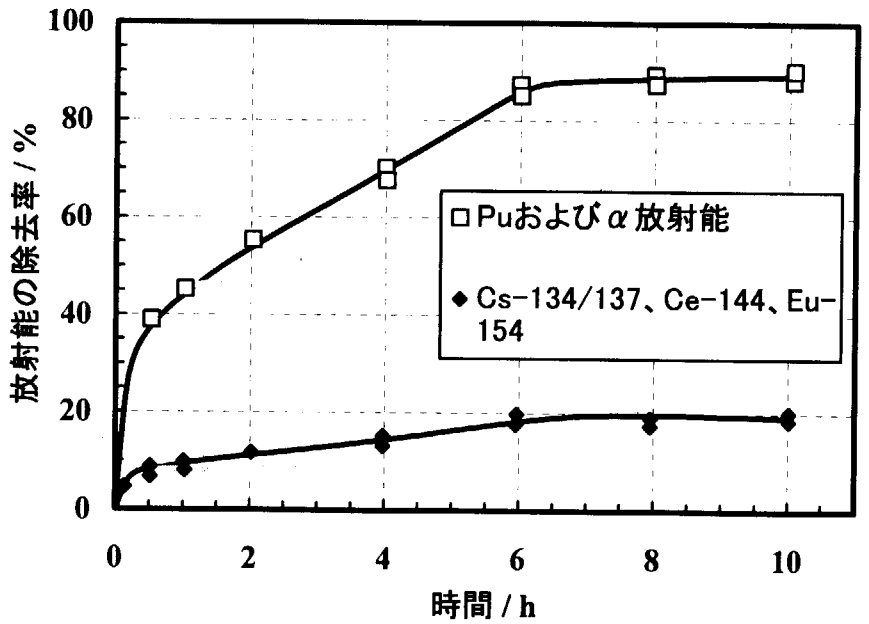


図３．３－４　追加硝酸洗浄時のα、βγ核種の挙動。(a) Obrigheim 炉ハル。(b) Stade 炉ハル。Gue ら(1987)による[3]。

軽水炉 MOX 燃料のハルに残留する放射能については、仏 CYRANO での測定結果が Gue ら（1993）により報告されている[4]。ハルは、6.2 $mol \cdot l^{-1}$ 硝酸を用いて、燃焼度 30 $GWd \cdot t^{-1}$ の使用済 MOX 燃料を溶解して得られたものである。洗浄後のハルに残留するプルトニウムの量は 3～6 $mg\text{-}Pu \cdot (kg\text{-}ハル)^{-1}$ で、全α放射能は 185～296 $MBq \cdot (kg\text{-}ハル)^{-1}$ であった。使用した燃料は 5 年間の冷却後のもので FP による放射能の 20 %は Ru/Rh-106、20 %は Cs-137 および 45 %が被覆管のスズが放射化した Sb-125 によるものであった。また、いくつかの MOX 燃料ハルを分析した結果、残留するプルトニウムの量は、燃焼終了時の燃料中の Pu 濃度（= Pu / (U+Pu) × 100 %）に比例し、Pu 濃度 1 %あたり 1 $mg\text{-}Pu \cdot (kg\ ハル)^{-1}$ であることがわかった。

WAK 工場において得られた PWR 燃料ハル 28 バッチ、スラッジ 22 バッチ中の残留放射能が測定された（Würz ら（1990）[5]）。本測定においては、これらに含まれるプルトニウム量および全中性子放出量を、^{252}Cf 外部中性子線源を装備したアクティブ中性子計数法およびパッシブ中性子計数法によって評価している。**図３．３－５**にハルおよびスラッジに対するそれぞれの測定体系を示す。

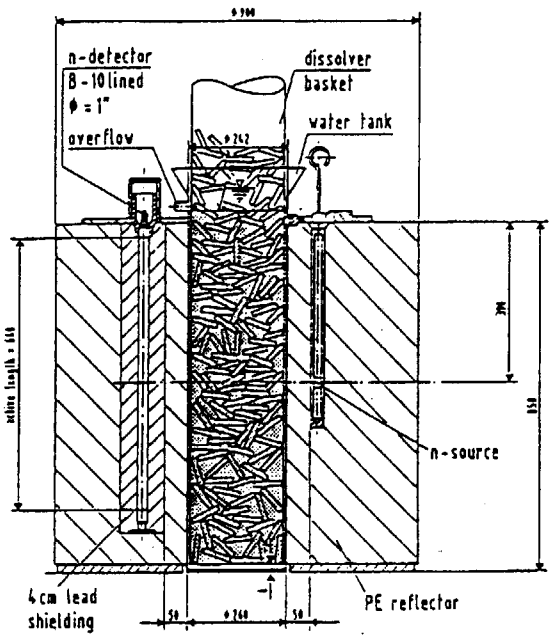


Fig. 2. Arrangement for measurement of hulls in the dissolver basket.

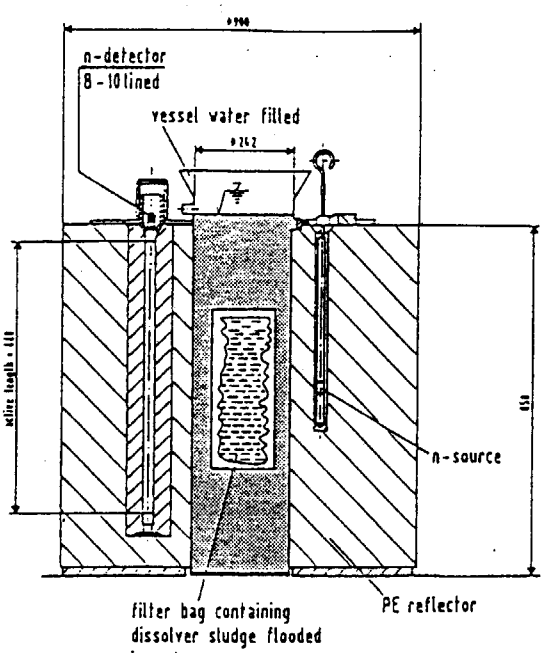


Fig. 3. Arrangement for measurement of dissolver sludge in filter bag.

(a) **(b)**

図３．３－５　中性子計数法によるハルおよびスラッジ中放射能測定体系。(a) ハル、(b) スラッジ。Würz ら（1990）による[5]。

測定の結果、測定対象に空気が付着していないという前提のもとで得られた結果は、ハル中のPu残存量は最大0.5％（37 g-Pu_{total} / t-使用済燃料）、平均0.3％（24 g-Pu_{total} / t-使用済燃料）であった。一方，スラッジのPu残存量は最大0.25％（14 g-Pu_{total} / t-使用済燃料）であった。Würzらはこの測定法の実プラントにおける精度や誤差、検出限界および燃焼度依存性についても考察している（Würzら（1990）[5]、WagnerとWürz（1986）[6]）。アクティブ中性子計数法では中性子源からの中性子の計数率への寄与を減らすため水中で測定する。一方、水による遮蔽効果も考慮しなければならない。このため、本方法は直径50 cmまでのバスケットに適用可能であり、これ以上大きくなると自己遮蔽の影響が大きくなるため適用できなくなる。アクティブ中性子計数法の正確さは、スラッジ量、ハル／水体積比、さらにハル中の空気泡、ハルやスラッジフィルタバグ表面に付着する空気膜などに影響される。上記ハル中Pu残留量に関し、ハルに付着する空気量の実験室規模での評価では全体積の約1％であり、これを考慮するとPu残存量は平均0.1％（8 g-Pu_{total} / t-使用済燃料）となる。

（引用文献）

1) Hirabayashi, T., Sato, T., Sagawa, C., Masaki, N. M., Saeki, M., Adachi, T.: J. Nucl. Mater., 174, 45(1990).
2) Gue., J. P., Findlay, J. R., Andrissen, H.: CEA-CONF--7947, "Characterization of Spent Nuclear Fuels and Dissolution Residues", (1985).
3) Gue, J. P., Isaac, M., Hebel, W.: CEA-CONF--8969, "Characterization of Whole Assembly Hulls Produced by Industrial Reprocessing of LWR Fuels", (1987)
4) Gue, J. P., Phillipe, M., Farrugia, J. M., Decobert, V.: "Proc. of the International Conference and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options GLOBAL '93", American Nuclear Society, La Grange Park (Illinois), 190(1993).
5) Wurz, H., Wagner, K., Becker, H. J.: Nucl. Eng. Design, 118, 123(1990).
6) Wagner, K., Wurz, H.: CONF-860654, "A Monitor for Characterization of Leached Hulls and Dissolver Sludges", Vol. 15, 412(1986).

３．４　使用済燃料試験の結果（溶解の概要）

３．４．１　試験装置及び溶解条件[1)]

（１）　溶解清澄試験装置

試験装置の概略を図３．４－１に示す。本試験設備は原研東海研究所 NUCEF のαγセル内に設置されたものである。

溶解槽は回分式であり、あらかじめせん断した使用済燃料を用い、1 回あたり 0.3～0.5 kg の使用済燃料を溶解できる。所定濃度・体積の硝酸を溶解槽に準備し、使用済燃料を溶解槽に装荷し、スチームによる加熱によって硝酸温度を上げ溶解する。

得られた溶解液を溶解槽からヨウ素追出槽に移し、NO_2 や KIO_3 によるヨウ素追い出しを行った後、清澄濾過器を経て不溶解残渣を除去し、給液調整槽へ移送する。給液調整槽で濃縮等により抽出分離試験のため硝酸濃度 3 mol·l^{-1} ウラン濃度 250 g-U·l^{-1} を目標に濃度調整が行われる。溶解中及びヨウ素追い出し時のオフガスは、洗浄塔を経て、ヨウ素捕集試験装置へ導入される。オフガス中クリプトン及び NO_2 濃度はヨウ素捕集試験装置内のモニターにて測定される。オフガス中のヨウ素-129、ヨウ素-131 等は、ヨウ素捕集試験装置にて捕集される。オフガスに関する試験については４．６節で述べる。

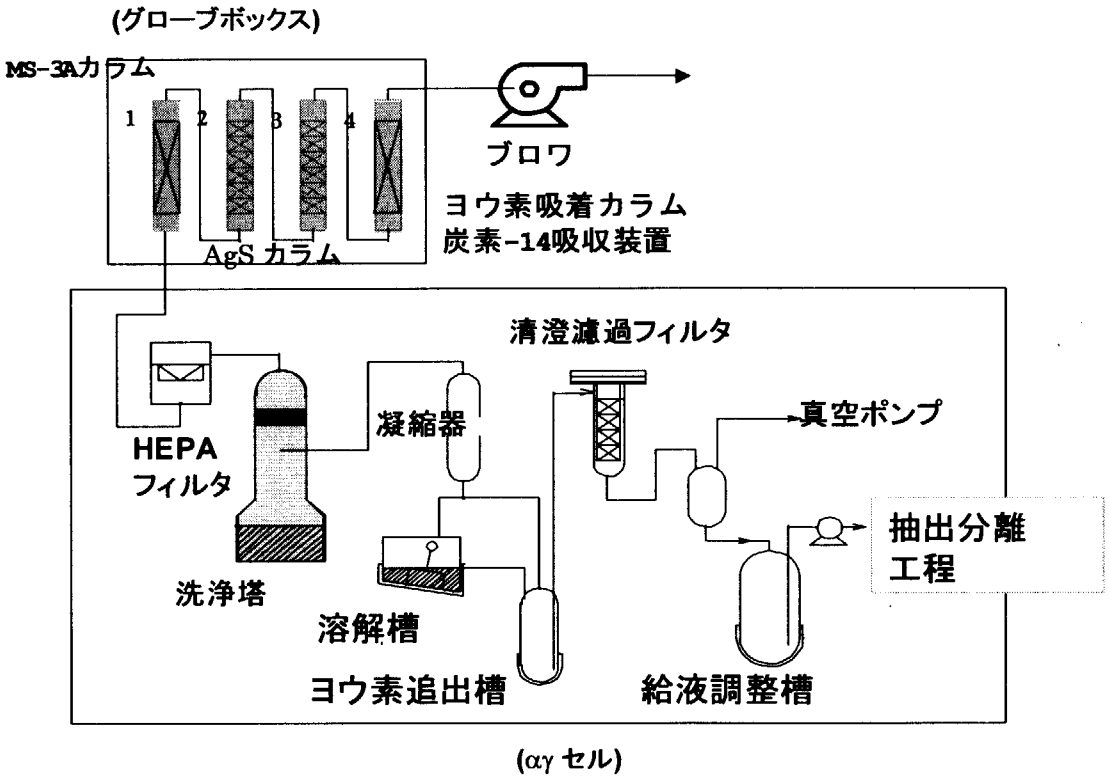


図３．４－１　溶解清澄・オフガス処理試験装置の概要

（2） 溶解条件

溶解時の溶解条件を表３．４－１に示す。8,000、29,000 及び 44,000 MWdt ^{1} の燃焼度の使用済燃料を 1～1.5 kg 用いた。使用した燃料の外観を写真３．４－１に示す。被覆管の長さは 40 mm程度である。写真から明らかなように 8,000 MWdt^{-1} の燃料は 60 %程度が被覆管から脱落した状態で、他の燃焼度の燃料は、被覆管に詰まった状態であった。

表３．４－１ NUCEF で行われた使用済燃料溶解試験条件

燃焼度 / GWd·t-1	冷却期間 / 年	試験番号	ウランの元素重量 / g	硝酸濃度 / mol·l^{-1} (体積 / l)	温度 / K
8	19.5	SFD1-1	436.05	5.00 (1.64)	373
		SFD1-2	443.01	4.12 (1.69)	373
		SFD1-3	439.90	3.34 (1.63)	373
29	17	SFD2-1	372.66	5.21 (1.57)	373
		SFD2-2	283.95	3.98 (1.44)	373
		SFD2-3	274.36	4.06 (1.29)	373
44	12.25	SFD3-1	332.66	5.26 (1.59)	373
		SFD3-2	332.48	4.68 (1.64)	373
		SFD3-3	350.04	3.93 (1.61)	373

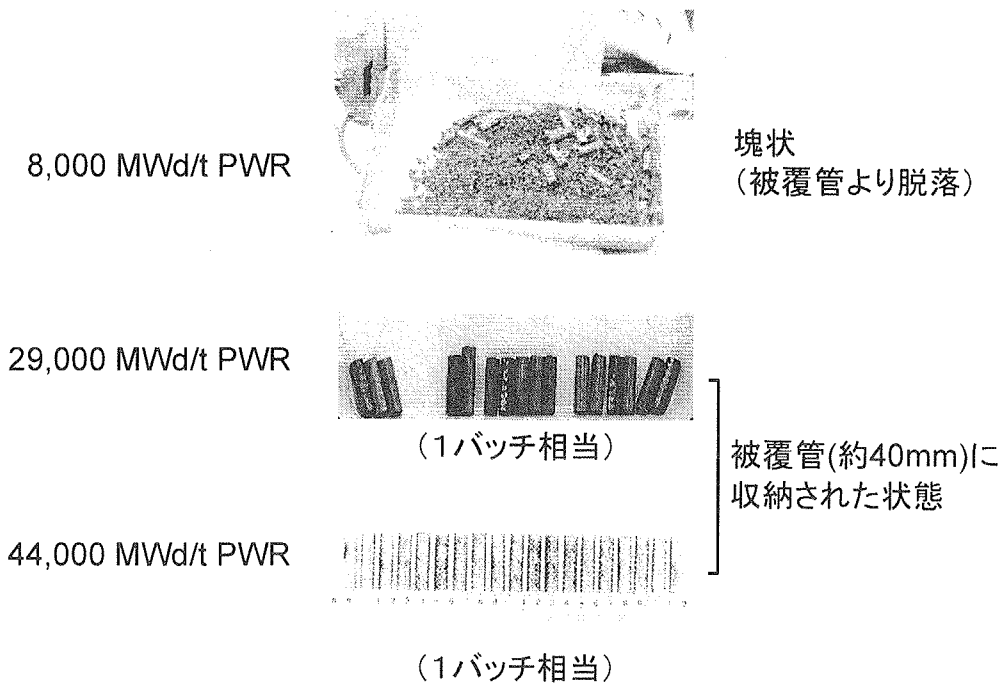
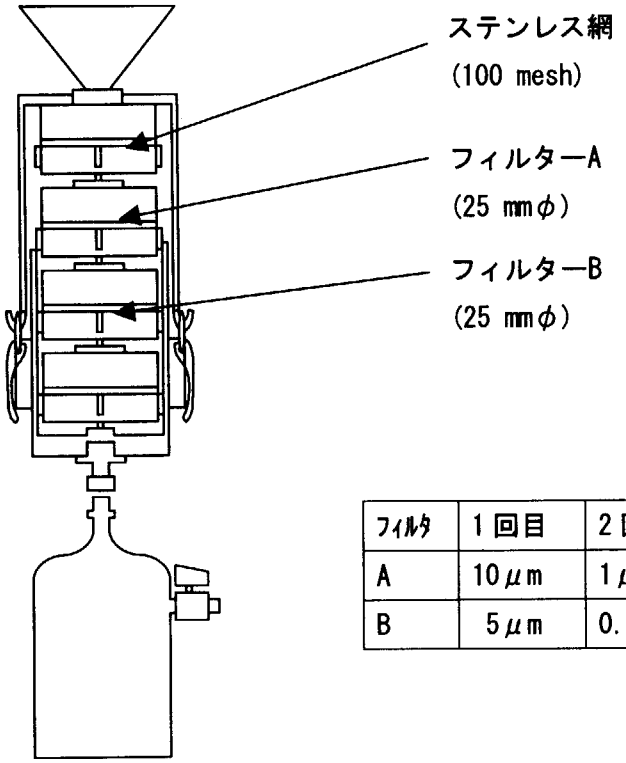


写真３．４－１ 溶解試験に用いた使用済燃料の外観

（4） 溶解液フィルタ

溶解液中に含まれる残渣を分析するため、**図３．４－２**に示すフィルタを使用した。孔径10.0、5.0、1.0及び0.45 μmのメンブレンフィルタを用い、ヨウ素追い出し槽からサンプリングした溶解液について、残渣を採取し元素分析等を実施した。



フィルタ	1回目	2回目
A	10μm	1μm
B	5μm	0.45μm

図３．４－２　溶解液フィルタ構造図

３．４．２　溶解試験結果

（1） ウラン濃度及び硝酸濃度

図３．４－３に8 GWd·t^{-1}の溶解の溶解液中ウラン及び硝酸の濃度の時間変化を温度やKr-85濃度の変化とともに示す。溶解時間は蒸気による加熱開始を0分としている。

槽内温度は加熱開始後30分程度で100℃に達する。溶解時のKr-85のオフガス中濃度と使用済燃料の溶解を比較すると、溶解が進行するにつれKr-85が発生し、Kr濃度がピークとなる付近でウランの溶解曲線の傾き、すなわち溶解速度が最も大きくなることがわかる。さらに100分を超えるとKr濃度は非常に小さくなり、ウラン濃度はほぼ一定になる。したがって、この時間付近で溶解がほぼ終了になったと考えられる。このように溶解挙動とKrの発生は関連付けることができる。さらに、**図３．４－４～図３．４－１１**には、NUCEFでの溶解試験で得られた溶解の溶解液中ウラン及び硝酸の濃度の時間変化を温度やKr-85濃度の変化とと

もに示す。

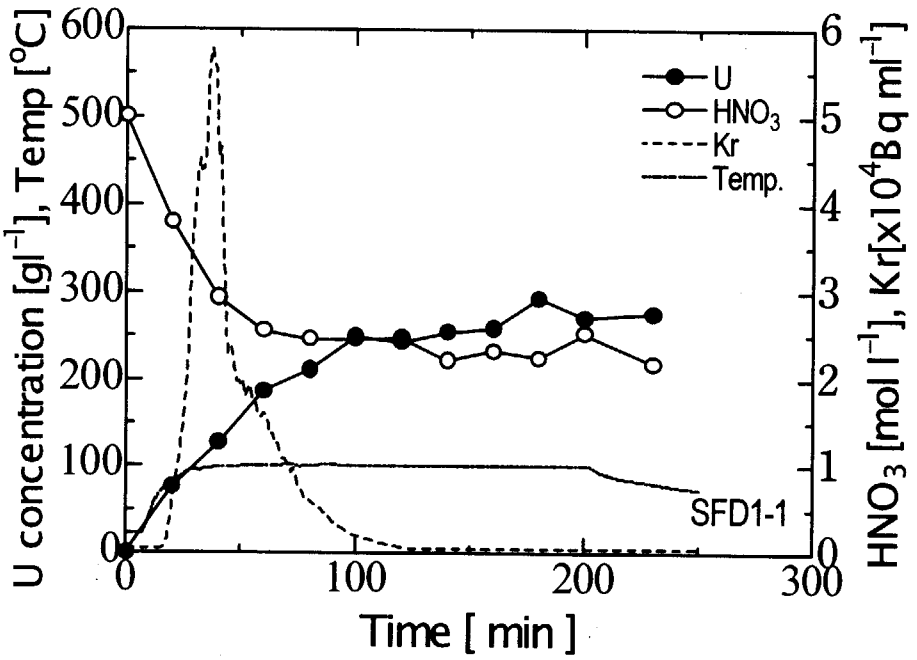


図３．４－３　燃料溶解時のウラン、硝酸濃度、Kr 及び温度の時間変化。燃焼度：8 GWd·t^{-1}。

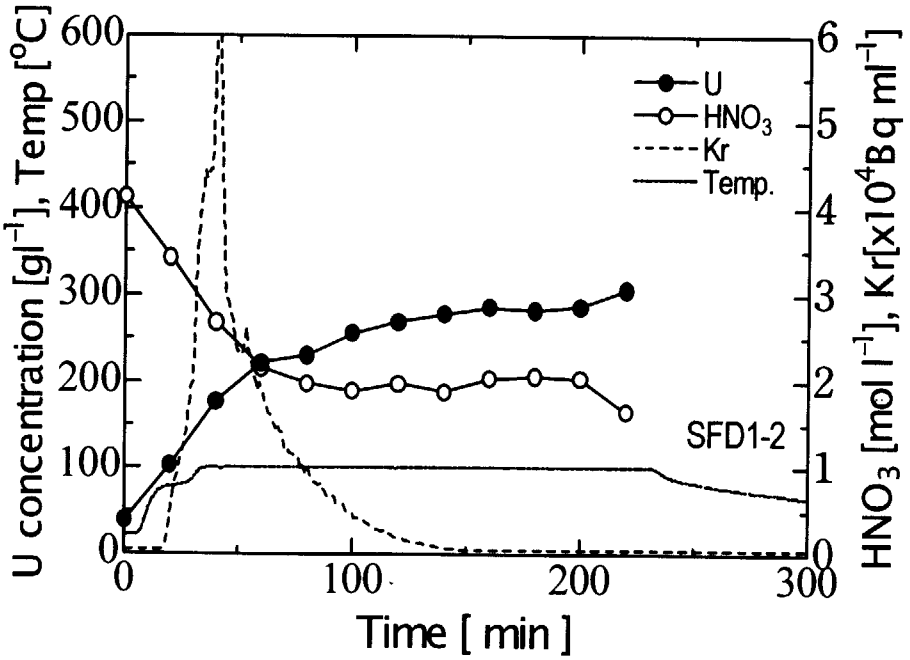


図３．４－４　燃料溶解時のウラン、硝酸濃度、Kr 及び温度の時間変化。燃焼度：8GWdt^{-1}。

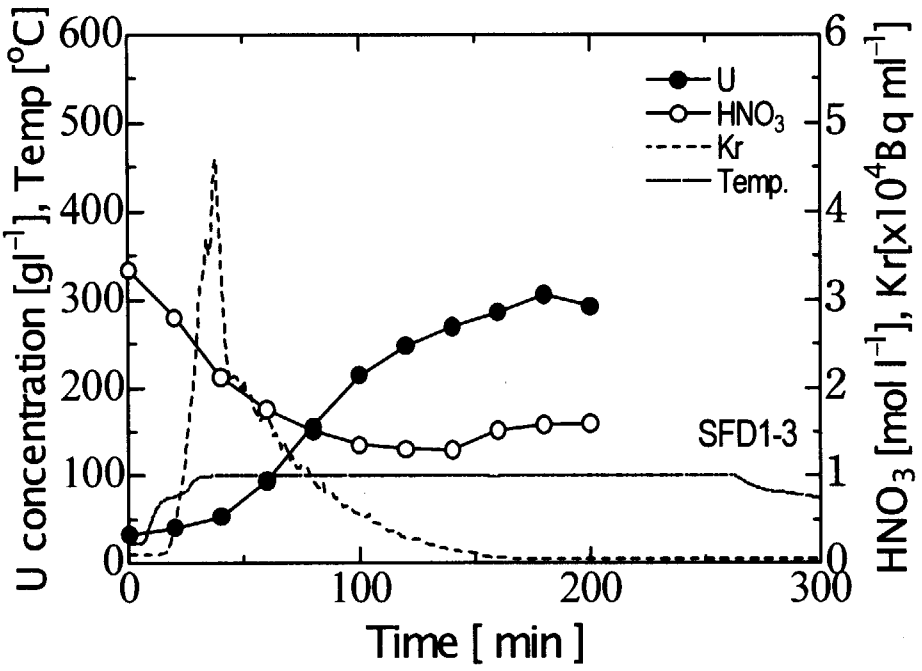


図３．４－５　燃料溶解時のウラン、硝酸濃度、Kr 及び温度の時間変化。燃焼度：8 GWd·t^{-1}。

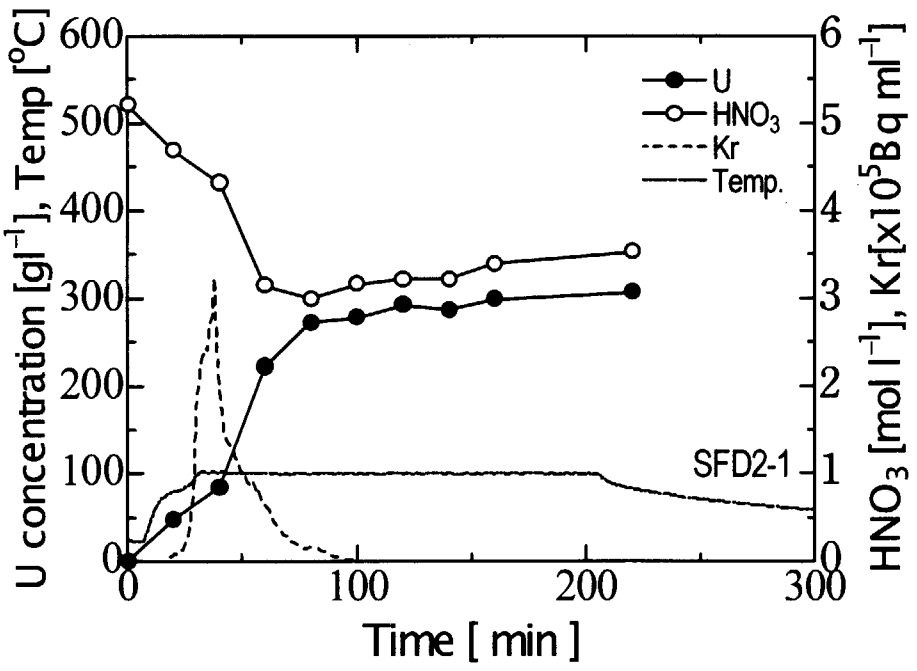


図３．４－６　燃料溶解時のウラン、硝酸濃度、Kr 及び温度の時間変化。燃焼度：29 GWd·t^{-1}。

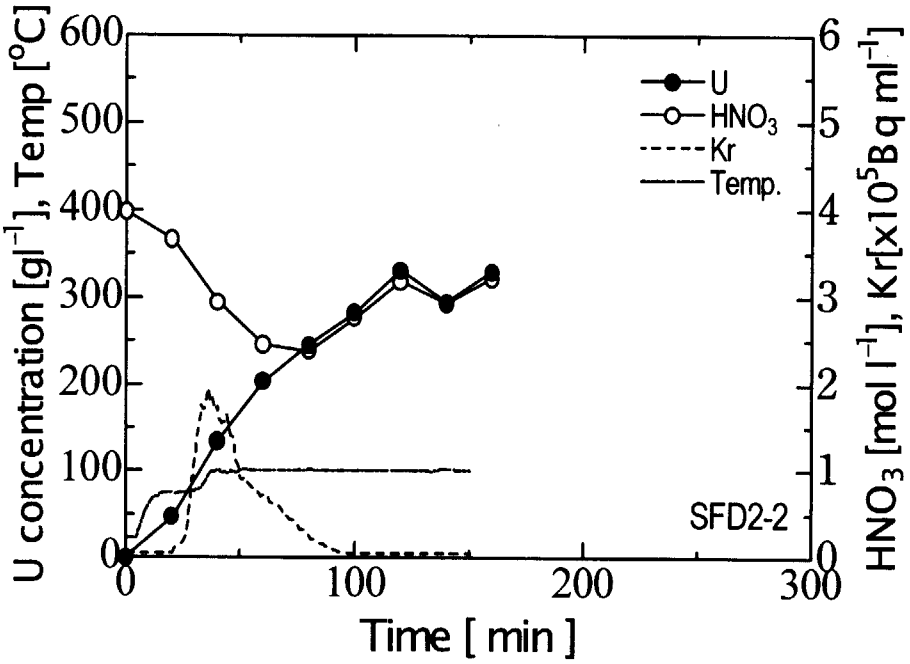


図３．４－７　燃料溶解時のウラン、硝酸濃度、Kr 及び温度の時間変化。燃焼度、29 GWdt^{-1}。

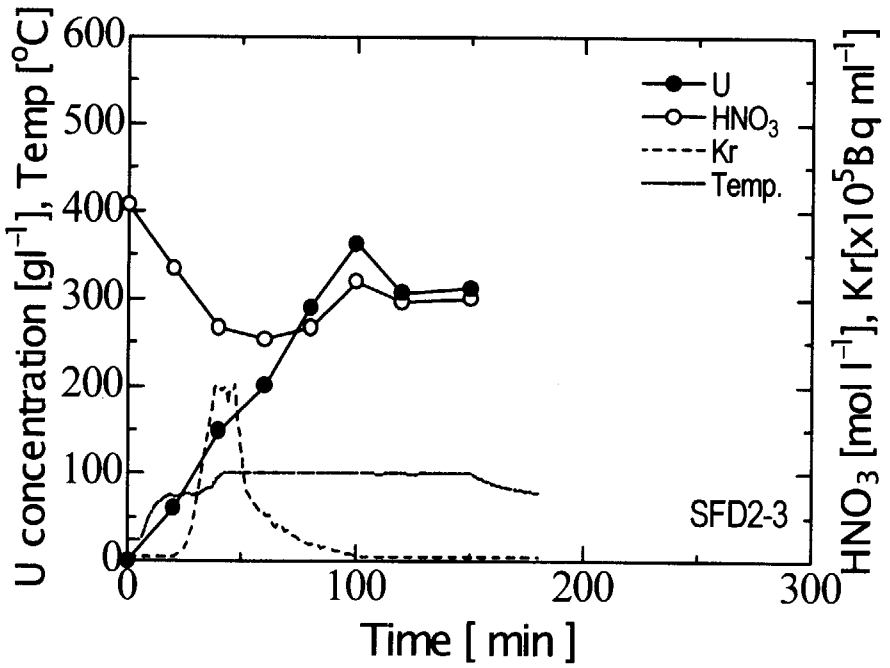


図３．４－８　燃料溶解時のウラン、硝酸濃度、Kr 及び温度の時間変化。燃焼度：29 GWd·t^{-1}。

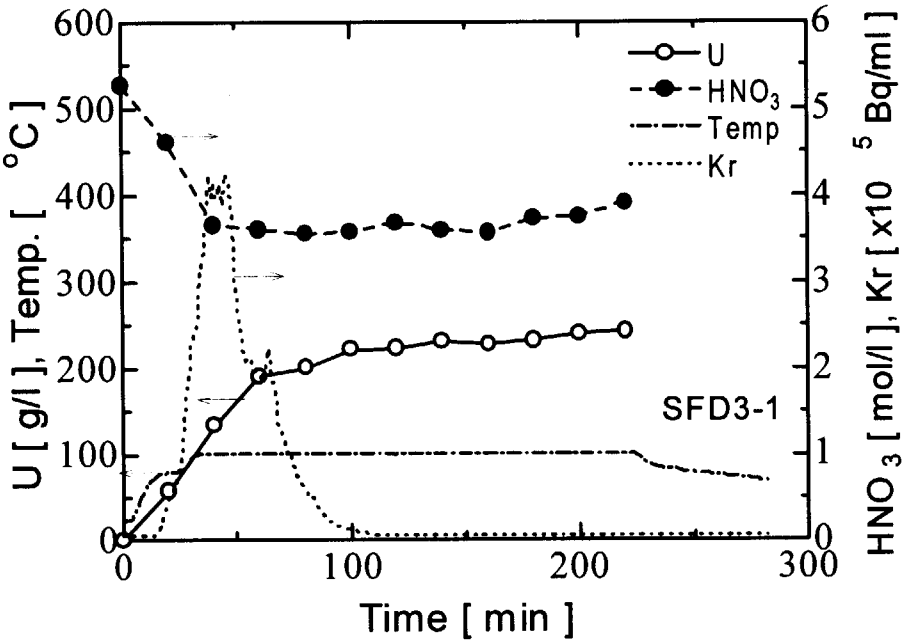


図３．４－９　燃料溶解時のウラン、硝酸濃度、Kr 及び温度の時間変化。燃焼度：44 GWd·t^{-1}。

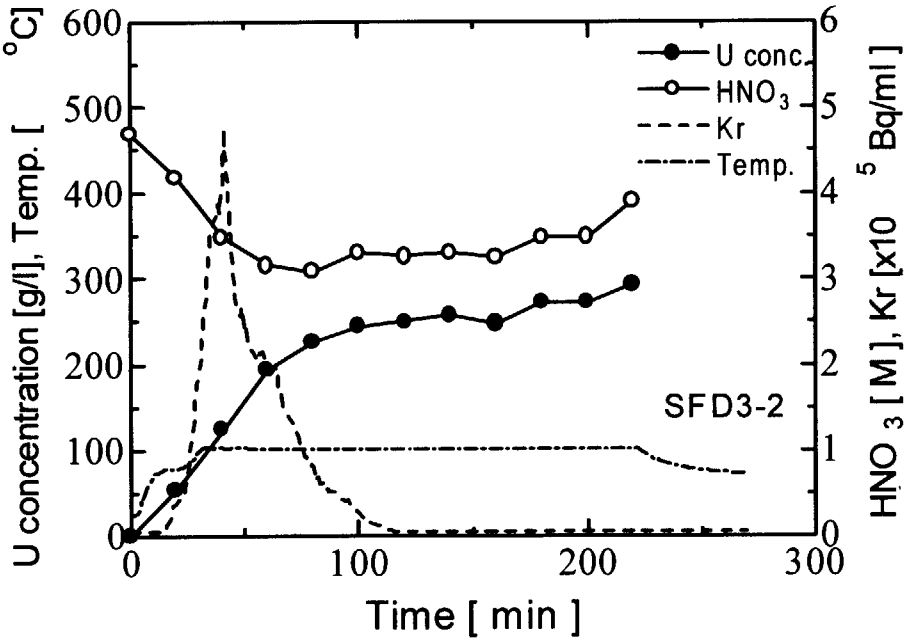


図３．４－１０　燃料溶解時のウラン、硝酸濃度、Kr 及び温度の時間変化。燃焼度：44 GWd·t^{-1}。

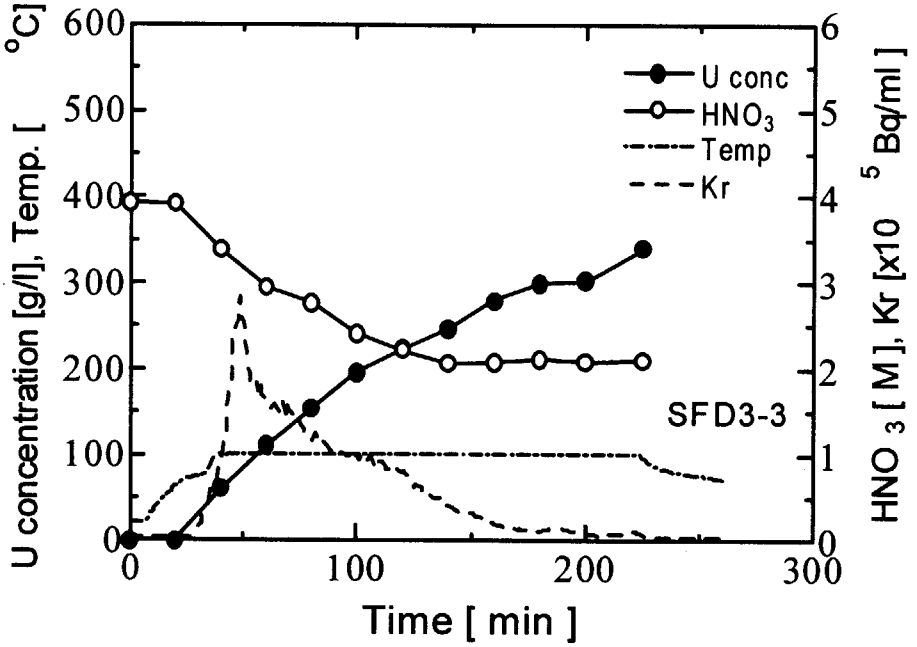


図３．４－１１　燃料溶解時のウラン、硝酸濃度、Kr 及び温度の時間変化。燃焼度：44 GWd·t^{-1}。

（２）　FP

溶解試験で得られた FP 元素の各時刻における濃度と同時刻のウラン濃度との比の値を ORIGEN 計算で得られる FP 核種生成重量とウラン重量の比の値で除したものを各時刻毎にプロットしたものを**図３．４－１２**に示す。各 FP が沈殿せずにウランと同様な割合で溶解すればこの値は１となる。この結果は、燃焼度 29 GWd·t^{-1} の場合に得られたものである。

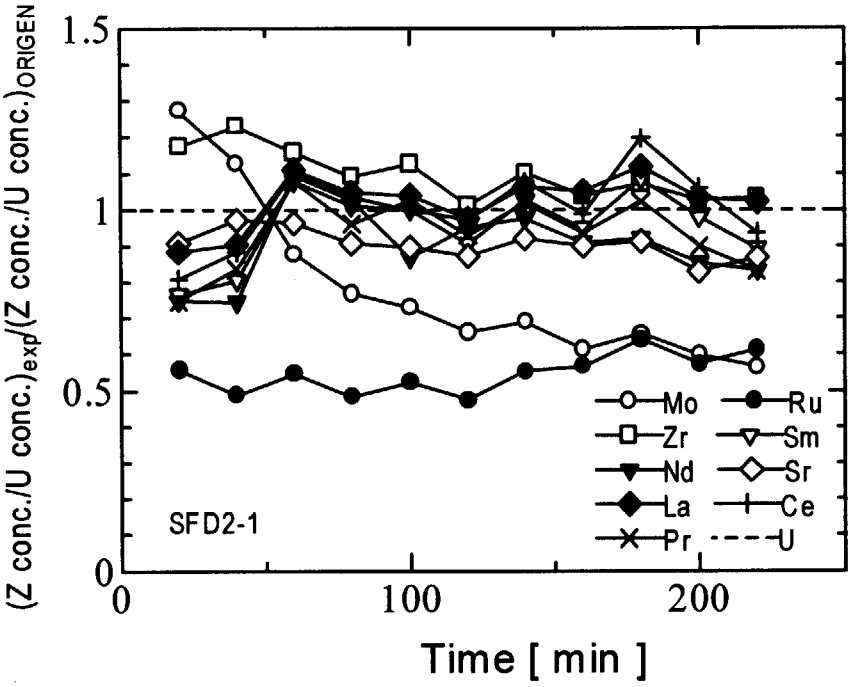


図３．４－１２　FP 溶解率（燃焼度：29,000MWdt^{-1}）

不溶解残渣の主な成分元素である、Ru、Mo、Tc、Rh 及び Pd については、1 より小さい値を示すはずである。図から明らかなように、Ru は溶解開始 20 分後から 0.5～0.7 の値を示している。しかしながら Mo の濃度は他の元素と異なり溶解が進むにつれ低くなる傾向を示している。本溶解試験は回分式で行っているため、硝酸濃度が溶解進行と共に低下しており、Mo に関連した沈殿物が生成する可能性がある。３．２で述べたように、Lausch ら(1994)は、WAK 再処理工場の不溶解残渣を分析しており、Mo-Ru-Rh からなる金属相及び Zr-Mo からなる酸化物相を測定している。この酸化物相は再沈殿物で、モリブデン酸ジルコニウムからなることが示唆された[2]。NUCEF における溶解試験では不溶解残渣に対し XRD による測定を行った結果この物質の存在を確認した。上記以外の元素（Sm、Nd、Sr、La、Pr）は各時刻において 1 に近い値を示した。これらの元素は、ウランとほぼ同様に溶解したと考えられる。以上は 29,000 MWdt^{-1} の結果であるが 44,000 MWdt^{-1} 燃料の溶解においても同様な傾向が見られた。

（３）　残渣の元素分析

ヨウ素追い出し槽で採取した溶解液を 0.45 μm のフィルタでろ過し得られた残渣を加圧溶解した後、ICP-AES で測定した。29 GWd·t^{-1} 燃料の溶解時に得られた残渣を分析し、Mo、Tc、Ru、Rh 及び Pd の存在割合を Adachi らの結果[3] と比較したものが**図３．４－１３**である。Mo 及び Ru は数 10 %をしめ、他の元素は数%程度となり、Adachi らとほぼ一致する結果を得た。

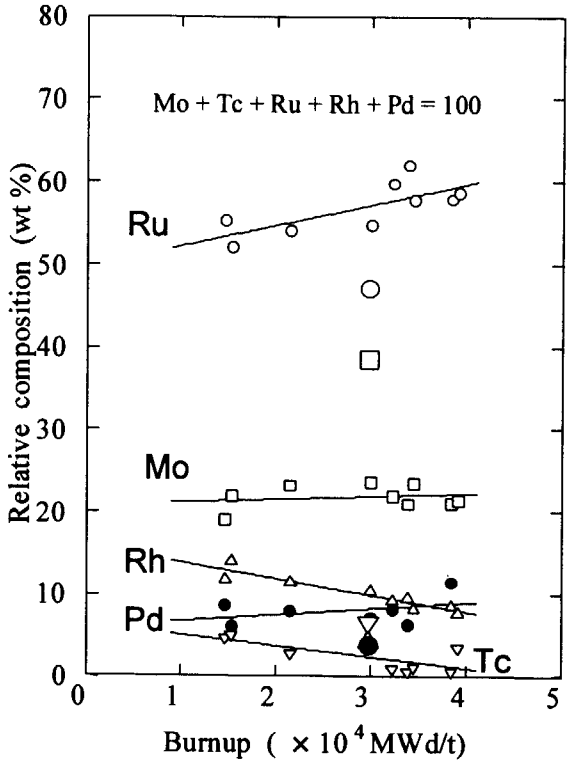


図３．４－１３　ヨウ素追い出し操作後不溶解残渣元素含有量

（○：Ru、□：Mo、△：Rh、●：Pd、▽：Tc）

（引用文献）

1) Mineo, H., Kihara, T., Nakano, Y., Kimura, S., Takahashi, A., Yagi, T., Uchiyama, G., Hotoku, S., Watanabe, M., Kamei, K., Hagiya, H., Iijima, T., Fujine, S.: JAERI-Conf 99-004, "The 2nd International Symposium NUCEF '98", 498(1999).

2) Lausch, J., Berg, R., Koch, L., Coquerelle, M., Glatz, J.-P., Walker, C.T., Mayer, K.: J. Nucl. Mater., 208, 73(1994).

3) Adachi, T., Ohnuki, M., Yoshida, N., Sonobe, T., Kawamura, W., Takeishi, H., Gunji, K., Kimura, T., Suzuki, T., Nakahara, Y., Muromura, T., Kobayashi, Y., Okashita, H., Yamamoto, T.: J. Nucl. Mater., 174, 60(1990).

4．オフガス

再処理工場では建家全体を負圧に維持し内部の雰囲気ガスを無管理状態で出さないように設計されている。さらに、建家内のセル内部やグローブボックス内部等放射能の高い区域ほど負圧の深さを増すようにしている。工程内で直接放射性物質に触れるガスは大部分が塔槽類を通過するもので、これを Vessel Off-Gas（VOG）という。特に使用済燃料のせん断機部分の排気ガスを SOG（Shearing Off-Gas）、使用済燃料の溶解槽部分の排気ガスを DOG（Dissolver Off-Gas）と呼び特別に扱っている。**図４－１～３**にオフガス系統の例を示す。

独国で運転されたカールスルーエ再処理工場（WAK）のオフガス系は、**図４－１**に示すように DOG と SOG の区別はされていない。また、VOG はプロセス容器オフガス、中レベル廃液貯蔵、高レベル廃液貯蔵の３系統に分けられている[1)]。

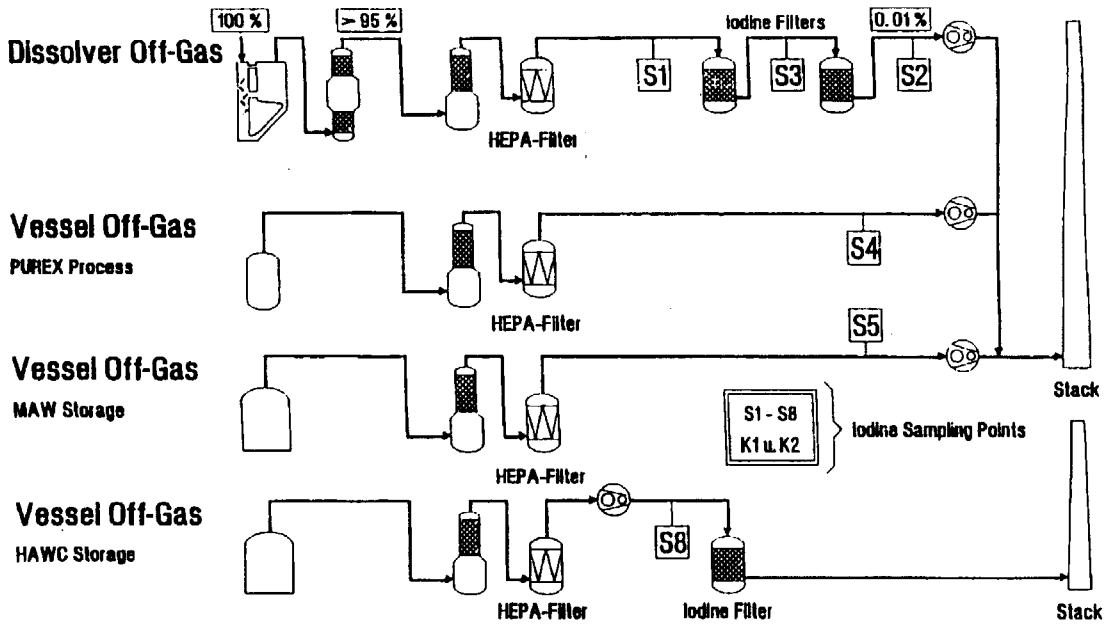


図４－１　WAKにおけるオフガス処理系統。Herrmann ら（1994）による[1)]。

我が国の東海再処理工場の分離精製工場のオフガス系統のうち、槽類換気系は、**図４－２**に示すようにせん断・溶解、分離精製濃縮、高レベル廃液貯蔵等からの排気を処理する。特に、溶解槽および燃料せん断装置からの排気には廃ガス貯槽を設け、気象条件に応じこれら排気を一時貯留するようになっている[2)]。

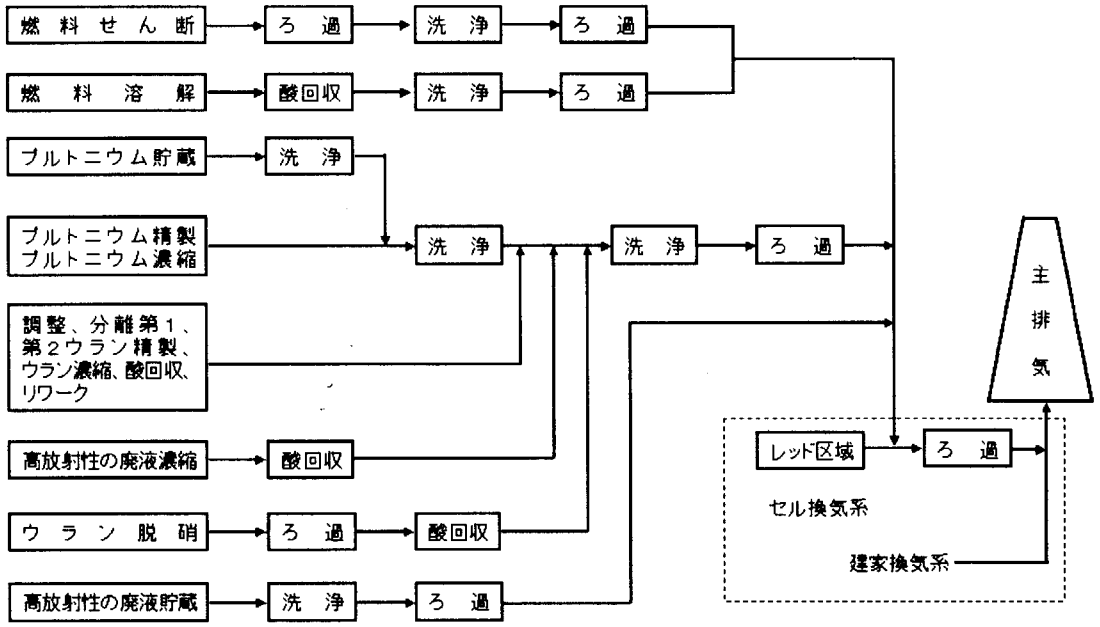


図４－２　東海再処理工場（分離精製工場）の槽類換気基本系統概念図。動燃技報（1985）による[2)]。

英国のTHORP再処理工場のオフガス系は、**図４－３**に示すようにDOGとCOG(Central Off-Gas)に分けられる。DOG はせん断および溶解工程で発生するもので、COG は前処理および化学分離工程における溶解槽以外の槽類や工程機器の排気ガスを処理する系統である[3)]。

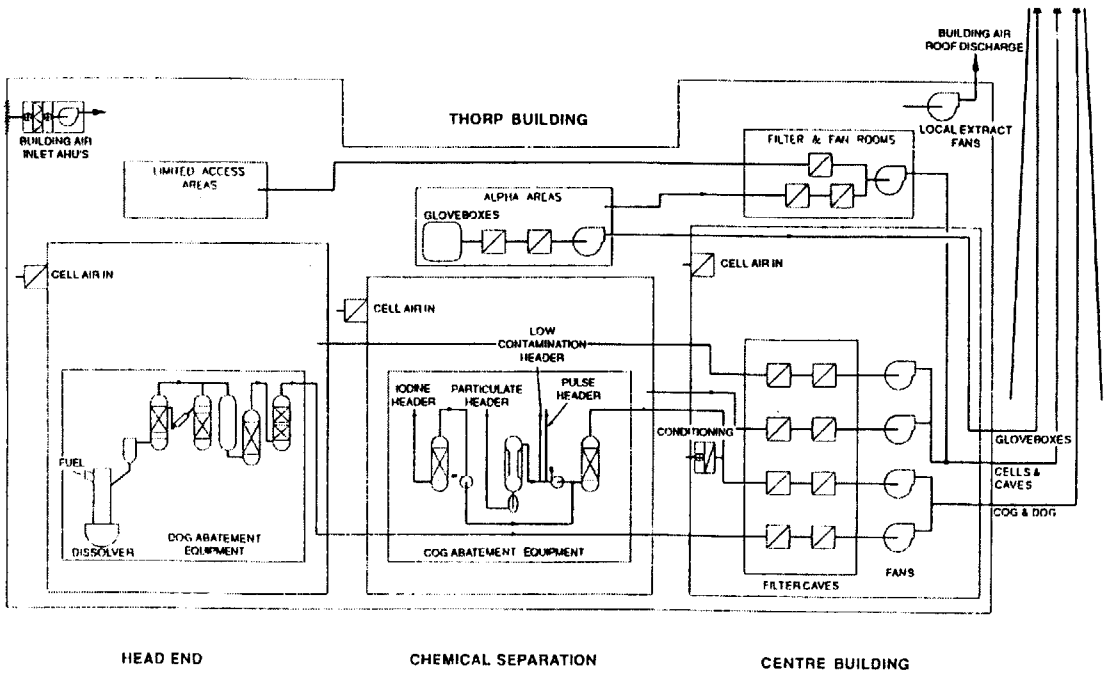


図４－３ THORP再処理工場の換気設備概要。Hudson と Buckley（1995）による[3)]。

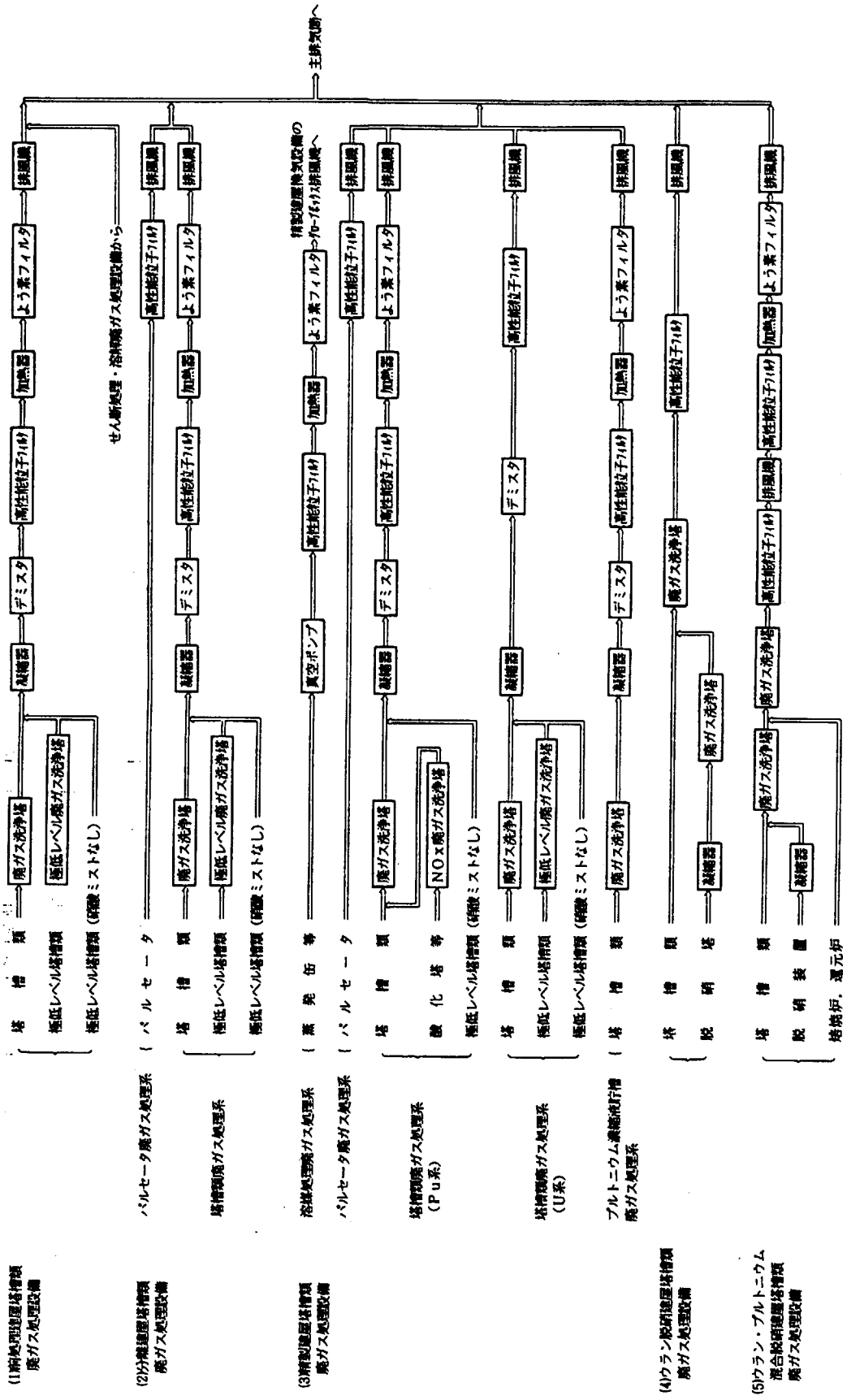


図４－４ 六ヶ所再処理施設の塔槽類廃ガス処理設備系統概要図[4]。

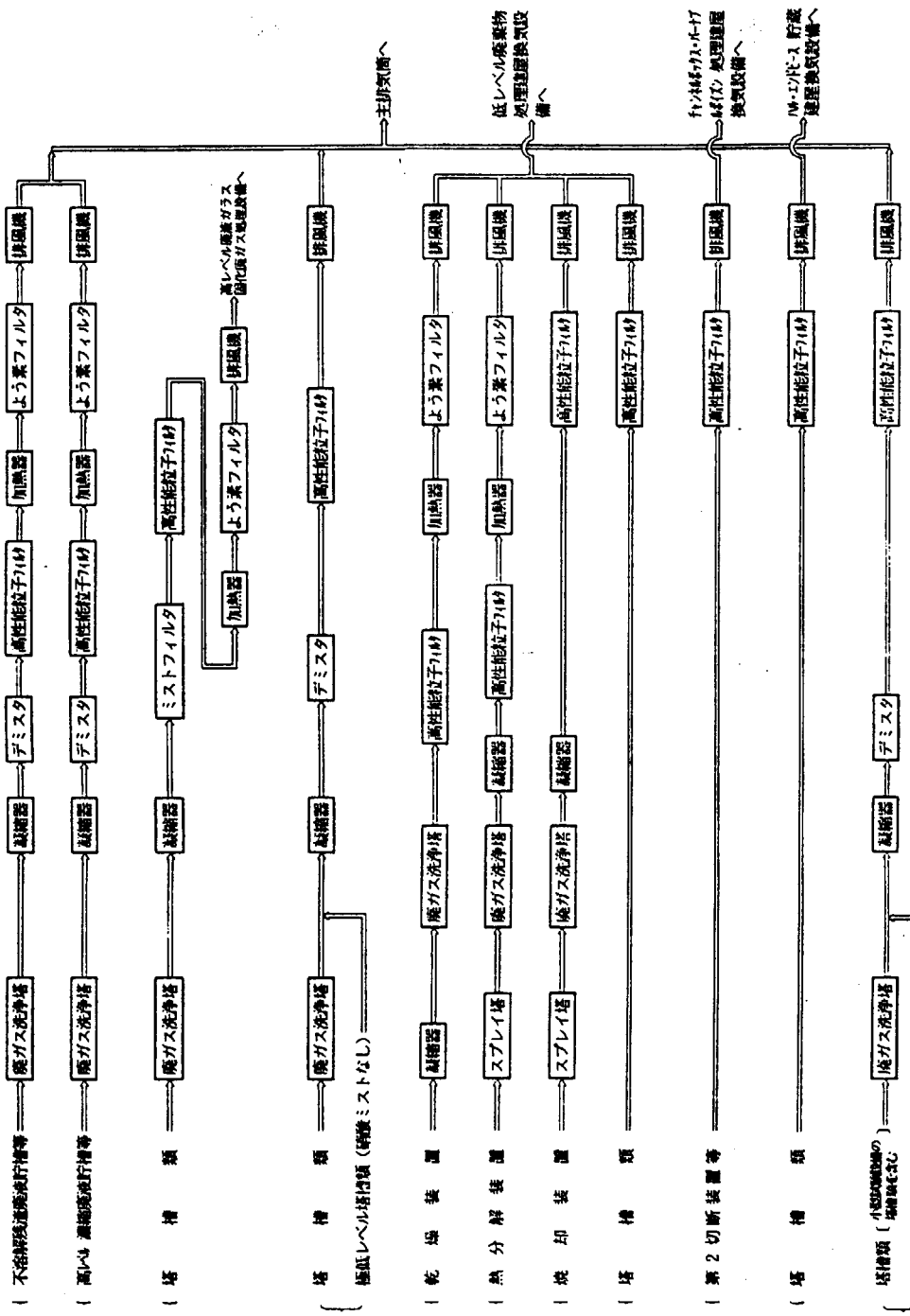


図４－５　六ヶ所再処理施設の塔槽類廃ガス処理設備系統概要図（続き）[4]。

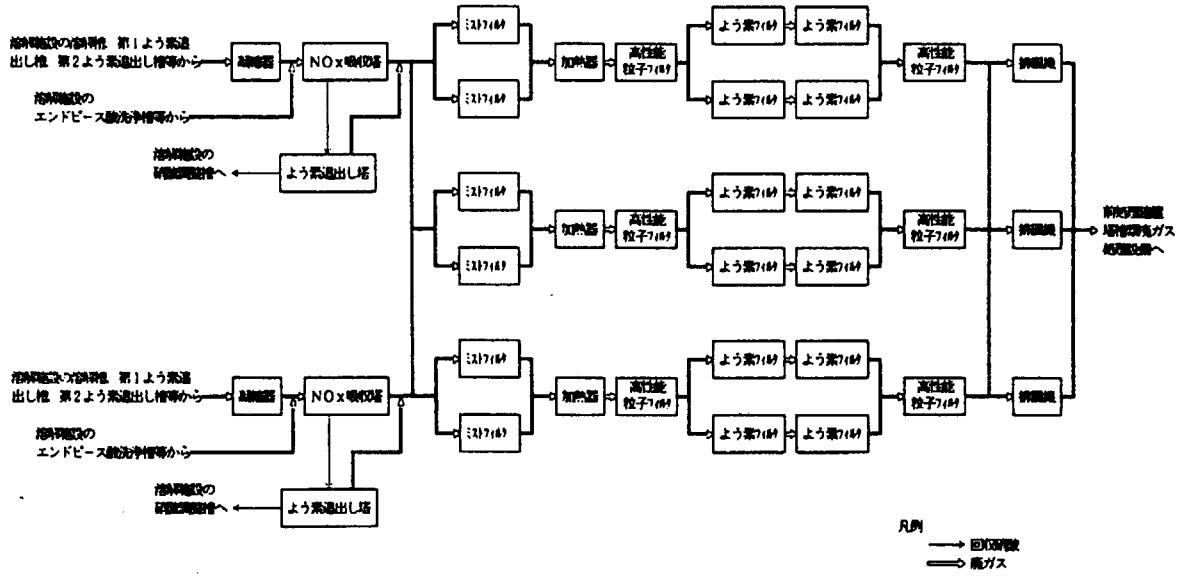


図４－６ 六ヶ所再処理施設のせん断処理･溶解廃ガス処理設備系統概要図[4]。

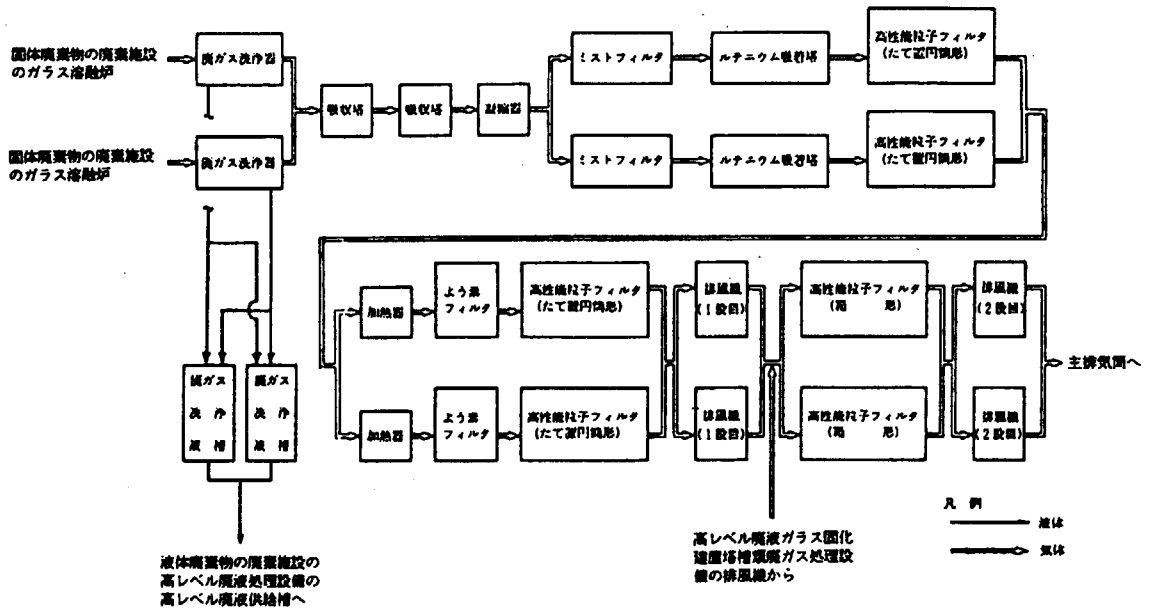


図４－７ 六ヶ所再処理施設の高レベル廃液ガラス固化廃ガス処理設備系統概要図[4]。

六ヶ所再処理施設の系を図４－４～７に示す[4]。図４－４、５は、塔槽類廃ガス（VOG）の処理系統を示しており、廃ガス処理は洗浄塔、フィルタによる処理が行われる。ヨウ素フィルタも設置してあり、その除去効率は90 %（DF = 10）である。溶解オフガスは図４－６に示すようにNOx吸収塔、フィルタを経てヨウ素フィルタに導入され溶解時およびヨウ素追い出し操作時にオ

フガスへ移行したヨウ素を除去する。ヨウ素フィルタの除去効率は99.6 %（DF＝250）としている。**図４－７**は高レベル廃液のガラス固化を行うときの廃ガスを処理する系統であり、各種フィルタ、ルテニウム吸着塔、ヨウ素フィルタ（DF＝10）等から構成されている。

VOGは、工程内の各部分の給排気を行う結果生じるもので、その構成はキャリアーガスと同伴成分に分類される。同伴成分として、放射性物質、有害化学物質が含まれ、これらは大気中へ決められた限度内でしか放出を認められない。これらの成分の物理的な性状は、気体、ミスト、エアロゾル、粉塵等である。このため、再処理工場では、洗浄塔、吸収塔、フィルタ、吸着剤等でこれら成分を除去することによって放出許容限界を満足させている。

本章では、上記同伴成分のうち、オフガスに取り込まれる放射性物質の放出挙動の概要を示し、特に放射性ヨウ素の特性や準揮発性核種の挙動について述べる。また、オフガスに含まれる化学物質の主な成分である窒素酸化物（NO_x）の性質を示すとともに希ガス分離法について概要を述べる。

４．１　放出挙動

オフガスに含まれる放射性物質の量は、せん断し溶解を行う使用済燃料に依存する。使用済燃料は、輸送上の理由から通常炉サイトで1年以上冷却された後、再処理工場に輸送され、さらに再処理に入るまで数年間の冷却期間におかれる。したがって、せん断時の使用済燃料に含まれる放射性核種のうち、短半減期のものは減衰して少なくなっており、長半減期の核種が大部分を占めることになる。

SOGのラインには、放射性物質として使用済燃料棒内に核分裂生成ガスとして存在していた放射性の希ガス（XeやKr）等が取り込まれる。一方、DOGのラインには、放射性物質としてせん断後の使用済燃料内部に含有される希ガス、放射性ヨウ素、C-14やH-3が取り込まれるほか、硝酸水溶液で溶解を行うことから窒素酸化物および水蒸気が含まれる。なお、高レベル廃液貯槽気相部の換気ガスには、自発核分裂性核種から生成するI-131などの核分裂生成物（FP）等が取り込まれる。

使用済燃料溶解工程におけるDOG(溶解オフガス)の組成については、報告例が少ない。また、燃料（燃焼度）、溶解条件、オフガス流量、装置構成等に依存する。**表４．１－１**には、NO_x洗浄塔出口での想定されるオフガス組成の例（Fumotoら（1986））[4]、NO_x洗浄塔を通過しヨウ素吸着除去後のオフガス組成の例（Henrichら（1987））[5]が示されている。

表４．１－１　溶解オフガス組成例

Fumoto ら（1986）		Henrich ら（1987）	
NO_x 洗浄塔出口		NO_x 洗浄塔ヨウ素吸着フィルタ通過後 ($10\ m^3 \cdot (t\text{-}U)^{-1}$ とする)	
NO_x:	3,500 ppm（最大　1 vol%）	NO_x:	約 1 vol%
I_2:	200 ppm（最大　900 ppm）	N_2O:	≤ 0.1 vol%
CO_2:	150 ppm（最大　300 ppm）	CO_2:	0.04 vol%
Kr:	1,000 ppm	Kr:	0.01 vol%
Xe:	10,000 ppm	Xe:	0.1 vol%
H_2O:	5 vol%	H_2O:	4 - 7 vol%
O_2:	20 %　（最大　30 %）	CH_4:	2×10^{-4} vol%
N_2:	バランス	Air:	バランス

４．１．１　溶解時の揮発性核種放出挙動

DOG および SOG に取り込まれる使用済燃料溶解時の揮発性核種の放出挙動については、Campbell と Buxston（1976）[6]、Leudet ら（1983）[7] および古牧ら(1991)[8] の報告がある。

Campbell らの研究では、平均燃焼度 28.026 $GWd\cdot t^{-1}$（最高 31.364 $GWd\cdot t^{-1}$）の使用済燃料 200～300 g を容量２リットルの溶解槽で連続溶解を模擬しながら溶解し、I-129、C-14、H-3 等の挙動を調べている[6]。オフガス処理系は水冷の凝縮器、凝縮液受槽、逆流防止トラップ、アルカリ洗浄器（２基）、乾燥器、流量調整弁からなる。I-129 については、ORIGEN 計算で得られる生成量の 80～84 %にあたる量の存在が確認され、約 1 %が溶解液に残り、他はオフガスに移行した。残渣に残った I-129（**４．２節**参照）が溶解液中 I-129 量として含められているかは不明である。**表４．１－２**に I-129 の移行分布の一例を示す。H-3 については、ORIGEN 計算で得られる生成量の約 60 %がジルコニウム被覆材中に水素化ジルコニウムとして確認され、約 1 %はトリチウムガスとしてオフガスに移行した。**表４．１－３**にトリチウムの移行分布を示す。C-14 は、主に燃料中の不純物窒素および酸素が、それぞれ $^{14}N(n, p)^{14}C$、$^{17}O(n, \alpha)^{14}C$ の反応により発生するが、この核種については、アルカリスクラバーに捕集された量から、装荷前の燃料中の不純物窒素を 6～8 ppm と推定した（**表４．１－４**）。

表４．１－２　ヨウ素 129 分布の一例。Campbell ら（1976）による[6)]

Run No.	捕捉量 / g/MTU	ORIGEN 計算値に対する相対値 / %	分布 / %			
			溶解液	凝縮液	洗浄液 1	洗浄液 2
1	118	82	0.52	0.14	99.3	0.08
2	157	84	0.97	1.08	97.4	0.57
3	45	41	0.50	0.90	98.3	0.30
4*	149	80	0.20	0.01	98.9	0.80
5*	169	84	0.23	0.23	99.4	0.18
6	141	76	0.98	2.89	94.6	1.57

*溶解後、空気吹き込み。

表４．１－３　トリチウム分布の一例。Campbell ら(1976)による[6)]。

Run No.	捕捉量 / Ci/MTU	ORIGEN 計算値に対する相対値 / %	分布 / %			
			溶解液	凝縮液	洗浄液 1	洗浄液 2
1	138	46*	98.3	1.29	0.047	0.0009
2	264	53	98.6	1.29	0.11	0.0003
3	201	63*	99.0	0.95	0.04	0.006
4	312	61	96.6	2.75	0.17	0.47
5	373	73	96.8	2.81	0.12	0.25
6	310	61	59.0	40.4	0.26	0.29

*ORIGEN 計算値は、照射履歴不明のため概算。

表４．１－４　炭素 14 分布の一例。Campbell ら（1976）による[6)]。

Run No.	捕捉量 / Ci/MTU	N の計算値* / ppm	分布 / %			
			溶解液	凝縮液	洗浄液 1	洗浄液 2
1	0.14	~3.6	<<	<<	99.5	0.5
2	0.27	7.3	<<	0.44	97.5	2.1
3	0.15	~6.5	<<	0.65	97.5	1.85
4	0.24	5.6	<<	0.41	58.7	40.9
5	0.29	8.2	<<	0.16	83.2	16.8
Ave. 2-5		6.9±1.1				

*C-14 の捕捉量に基づき、O-17 の (n, α) 反応について補正。

Leudetらの研究では、燃焼度32 GWd·t^{-1}（1年冷却）の燃料棒を1回あたり1/2本溶解し、I-129、C-14、希ガス等の物質収支を求めた[7]。燃焼計算で得られるI-129生成量に対して、4時間の加熱のみによるヨウ素追出し操作を行った結果その99％以上が揮発し、溶解液中の残留ヨウ素は1％以下であった。この研究において残渣に含まれるI-129が溶解液での量として含められているかは不明である。C-14はほとんどがCO_2として揮発しCOは1～2％、有機ヨウ素は認められなかった。また、せん断時に放出されたC-14は、全C-14の1％以下である。H-3は、溶解液中に燃料中に残ったH-3（すなわちハルに捕捉されたH-3を除く）の99.5 ％が存在し、0.2～0.4 ％がH-3ガスとして放出された。また、せん断の際、10^{-3}～10^{-2}％が放出された。希ガス（Kr、Xe）は、せん断の際4～5 ％が放出され、残りは溶解時に放出される。

古牧ら（1991）は、燃焼度6.9～38.7 GWd·t^{-1}のPWR使用済燃料2～3 gを4規定硝酸に100 ℃で溶解した場合のH-3、Kr/XeおよびI-129の挙動を報告している[8]。H-3については、溶解時にほとんどが溶解液中に留まり、気体として放出される量は生成全H-3の0.5％であった。Kr-85はORIGEN計算との比較で91 ％以上が溶解時に放出された。I-129については、**４．２節**に示すように、21～38.7 GWd·t^{-1}の燃料について、燃料中ヨウ素の3％以下が残渣に沈着し、10％以下が溶解液に残り、バランス分はオフガス側に移行することを見出した（Sakuraiら（1992））[9]。

４．１．２　オフガス中に取り込まれる化学物質の概要

化学物質としては、溶解時に生成するNOxガス、高レベル廃液貯蔵で特に留意すべき水の放射線分解で発生する水素ガスがある。抽出工程中では、酸化還元剤として使用されるヒドラジン、ヒドラジンが分解して発生するアジ化水素、同じく酸化還元剤として使用されるヒドロキシルアミン、TBP、n-ドデカン等、また、脱硝に使用されるホルムアルデヒドおよびギ酸が挙げられる。このうち、特にNOxガスについては**４．４節**で、アジ化水素については**１０．２節**で、それぞれ述べる。

（引用文献）

1) Herrmann, B., Herrmann, F. J., Knoch, W., Stollenwerk, A.: "Iodine-131 in the Off-Gas of Karlsruhe Reprocessing Plant(WAK)" in the "Proc. of the Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '94 Volume III", British Nuclear Industry Forum, London, (1994).

2) 東海事業所再処理工場　処理部化学処理第１課、工務部保守課：動燃技報、(55) 、33(1985).

3) Hudson, P. I., Buckley, C. P.: JAERI-Conf 96-003, "Proc. of the First NUCEF International Symposium NUCEF '95; Engineering Safety of Nuclear Fuel Cycle Facility", 155(1996).

4) 日本原燃株式会社：「再処理事業所再処理事業変更許可申請書」、(1996)。

5) Fumoto, H., Sato, S., Ito, W., Tamura, T.: Nucl. Technol., 75, 96(1986).

6) Henrich, E., Bauder, U., Weirich, F.: "Proc. of the International Confenrence on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 87", Société Française D'Energie Nucléaire, Paris, 553(1987).

7) Campbell, D. O., Buxston, S. R.: "Hot Cell Studies of Light Water Reactor Fuel Reprocessing," American Nuclear Society Meeting in Washington D.C., (1976).

8) Leudet, A., Miquel, P., Goumondy, P. J., Charrier, G.: "Proceedings of the 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference, Volume 1", 40(1983).

9) 古牧、石川、高橋、横山、桜井、大貫、小林、安達：「使用済軽水炉燃料溶解時の揮発性核種の分析方法と挙動」、日本原子力学会誌，33，489(1991).

10) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohuchi, M., Adachi, T.: Nucl. Technol., 99, 70(1992).

４．２　ヨウ素の特性

再処理施設で発生する放射性ヨウ素として、長寿命核種である I-129（半減期：1.57×10^7 年）、Cm-244 等の自発核分裂や中性子吸収核分裂で生成する I-131（半減期：8.04 日）等が挙げられる。本項では、特に I-129 について述べる。他の短半減期放射性ヨウ素については**７．４節**で示す。なお、桜井と高橋（1997）により、再処理工程中のヨウ素に関し、彼らの一連の研究を中心とした詳細な総説が示されている[1)]。

４．２．１　使用済燃料溶解工程でのヨウ素の放出

使用済燃料を硝酸で加熱して溶解すると、ヨウ素はオフガス、溶解液、不溶性残渣などの固体表面に移行する。ヨウ素追い出し工程を含めた移行率については後述する。

使用済燃料溶解に伴って発生するヨウ素の DOG 中濃度の時間変化について、独カールスルーエ再処理工場（WAK）における測定結果の例（Furrer ら（1979））[2)] を**図４．２－１**に示す。溶解は回分式で行われており、溶解開始後 50 分程度でヨウ素の濃度は最大に達しその後減少する。

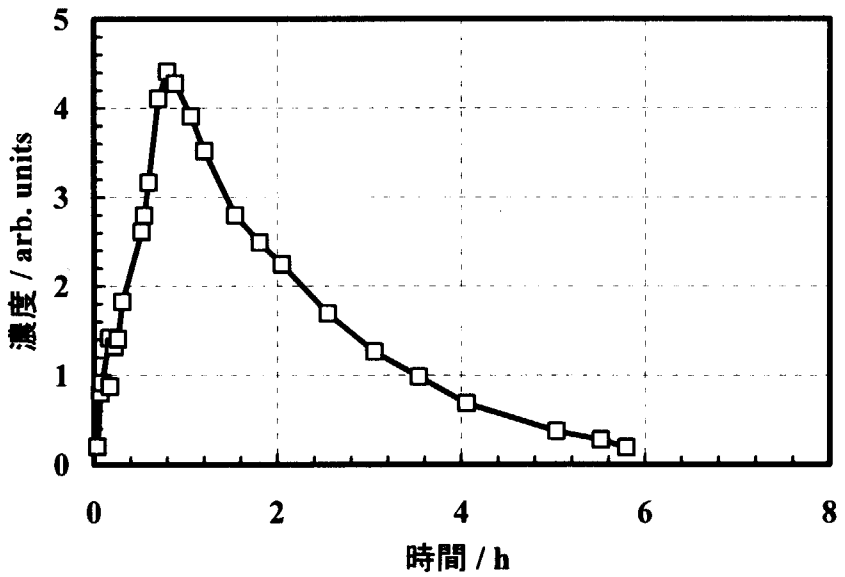


図４．２－１　使用済燃料溶解時のヨウ素濃度の時間変化。Furrer ら(1979)による[2)]。

Bray（1980）はジルコニウム被覆金属ウラン燃料を PUREX 法で再処理する際のヨウ素処理システムを構築するため、燃焼度 2 $GWd\cdot t^{-1}$ の使用済燃料（濃縮度 0.947 %）を 10 $mol\cdot l^{-1}$ 硝酸に溶解し、溶解液中の残存ヨウ素量を求めた[3)]。その結果、6 時間の溶解において 20～30 %のヨウ素が残留することを示した。

４．２．２　ヨウ素追い出し法

溶解液中に残留したヨウ素は、そのまま抽出分離工程へ送られ、一部は VOG に移行するとともに溶媒および廃液中に移行し、再処理工程の広い範囲に広がることになる。この場合ヨウ素の除去は困難になるため、溶解工程において溶解液中のヨウ素をできる限り溶解オフガス中へ追い出し、高性能の吸着剤等で除去することが望ましい。この観点から、溶解液からヨウ素を積極的に追い出すことを目的とする研究がなされてきた。

ヨウ素の追い出し法は、ヨウ素の溶解液中での化学形に関連する。Morgan ら(1980)は、溶解液ではなく初期ヨウ素 10^{-4}～10^{-5} mol を含む 0.001～4 $mol \cdot l^{-1}$ 硝酸溶液に温度 50～90 ℃で空気を導入する試験を行いヨウ素濃度が 6×10^{-7} まで低下することを示した[4]。ヨウ素の放出が止まった時点で過酸化水素水を加えるとさらにヨウ素が追いされた。

従来、溶解液中の残留ヨウ素の主成分はヨウ素酸（IO_3^-）であると考えられ、NOx の吹き込みによる追い出しが有効であることが広く知られていた。これは以下の反応により、IO_3^-のヨウ素が還元され分子状ヨウ素になるためである。

$$2IO_3^- + 10\,NO_2 + 4H_2O \rightleftarrows I_2 + 8H^+ + 10NO_3^-$$

さらに微量の残留ヨウ素（$^{129}IO_3^-$）を追い出すためには、キャリアとして過剰の非放射性ヨウ素酸塩（KIO_3）を添加し NOx を吹き込む。

Boukis と Henrich（1991）は、上記の従来法によるヨウ素追い出しが十分でないため、さらに効率の良い追い出し法を検討した[5]。この方法は第１段階で生成するヨウ素の 10 %程度にあたるモル数の KIO_3 を添加して加熱し、第２段階で NO を吹き込みながら加熱するものである。彼らはこの方法により使用済燃料溶解液中ヨウ素を 0.02 %まで除去できることを確認した。

Sakurai ら（1987）は、Boukis らの研究の以前に照射ウラン溶解液からのヨウ素追い出しを試みた際、NOx 吹き込みによって除去できないヨウ素が予想以上に多いことを見出し、従来考えられてきたヨウ素酸とは異なるヨウ素の化学種が溶解液中に残留している可能性を示した[6]。この化学種は Sakurai ら（1989）によりヨウ化銀やヨウ化パラジウムなど難溶性ヨウ化物のコロイドであることが示され、このコロイドの分解法として過剰の KIO_3 を添加して加熱する方法が見出された[7]。さらに模擬使用済燃料を用いた溶解で 2～5 %にあたるヨウ素を含む難溶性ヨウ化物が残渣に移行すること、残渣中ヨウ素は上記の方法で分解した上で NO を吹き込むことで 50～90 %がオフガス側に追い出されることが確認された（Sakurai ら（1991））[8]。これらの結果をもとに燃焼度 21～39 $GWd \cdot t^{-1}$ の PWR 使用済燃料片を溶解し、オフガス、溶解液および残渣への I-129 の分布を求めた。その結果、燃料中ヨウ素の 3 %以下が残渣に沈着し、10 %以下が溶解液に残り、バランスがオフガスに移行することを見出した（Sakurai ら（1992））[9]。溶解液中残留ヨウ素の化学種を確認するため、従来の NOx 吹き込み法とヨウ素酸添加の上 NO を吹き込む方法を用い、除去効

率を比較したところ、前者の方法では残留ヨウ素の27～46％が追い出されずに残るのに対し、後者の場合はほぼすべてがオフガス中に追い出された。以上から、溶解時に溶解液に残留するヨウ素はこれまで考えられてきたようなヨウ素酸ではなく、コロイド状ヨウ素であることが明らかになった。また、ヨウ素の追い出し法として、過剰量のヨウ素酸塩を添加して加熱する際に一部の分子状ヨウ素が酸化されてヨウ素酸に戻る現象を抑えるため、この後NOを吹き込んで少量生成するヨウ素酸をオフガス側に追い出す方法が示された。この方法はBoukisらの示したヨウ素追い出し法と同様である。このときの反応は以下のとおりである。

$$5AgI + HIO_3 + 5HNO_3 \rightleftarrows I_2 + 5AgNO_3 + 3H_2O$$
$$5PdI_2 + 2HIO_3 + 10HNO_3 \rightleftarrows 2I_2 + 5Pd(NO_3)_2 + 6H_2O$$

燃料溶解時にヨウ素酸が生じにくいことは、化学平衡計算によっても確かめられた（Sakuraiら（1993））[10]。生成直後のコロイド状ヨウ素は不安定であり、硝酸溶液中で加熱されると大部分が分解する。一部のコロイド状ヨウ素は熟成が進み安定化し溶液中に残留する。この量はAg^+またはPd^{2+}が単独で存在するより、両者が共存すると多くなる。

Sakuraiら（1995）は燃料中のヨウ素（CsIを想定）について、3～4 mol·l^{-1}硝酸で100 ℃にて溶解する場合について以下の３つの反応を示している[11]。

(a) 大部分のヨウ素（I^-）は、硝酸により酸化され、オフガスに移行する。

$$I^- + 2H^+ + NO_3^- \rightleftarrows 1/2I_2 + NO_2 + H_2O$$

(b) ヨウ素（I^-）は溶解時に生成する硝酸イオンによっても酸化され、オフガスに移行する。

$$I^- + 4H^+ + NO_2^- + NO_3^- \rightleftarrows 1/2I_2 + 3NO_2 + 2H_2O$$

(c) Ag^+、Pd^{2+}と反応しコロイドを生成して溶解液中に残留する。

$$3I^- + Ag^+ + Pd^{2+} \rightleftarrows AgI + PdI_2$$

彼らは、(b)と(c)の反応は競争反応であるとし、溶解速度が大きいと生成する亜硝酸が増加するため、高燃焼度燃料の場合でもコロイド状で残留するヨウ素の量は少なくなるとしている。

４．２．３　ヨウ素除去法

（１）　ヨウ素化学種

溶解オフガス中のヨウ素化学種は分子状ヨウ素（I_2）が大部分であり、それに少量の有機ヨウ素が同伴する（桜井と高橋（1997））。有機ヨウ素は主に回収酸中の有機溶媒劣化物との反応によ

り生成するとされている[2)]。Furrer ら（1979）は、溶解オフガス中の有機ヨウ素としてヨウ化メチル、ヨウ化エチルおよびヨウ化ブチルを検出しており、その割合はオフガス中ヨウ素全量の 0.05 %であったと報じている[2)]。Sakurai ら（1992）は使用済燃料溶解時にオフガスに移行したヨウ素のうち有機ヨウ素の割合は 6.5 %またはそれ以下であったと報じている[9)]。

（2） ヨウ素除去

オフガス中のヨウ素を除去する方法として実用化されているものには、アルカリ洗浄法と吸着剤による除去法がある。

アルカリ洗浄法は、苛性ソーダ水溶液とオフガスを接触させ、ヨウ素をオフガスから洗い落とす方法で、東海再処理施設、フランス UP-3 および英国 THORP 再処理工場で採用されている。アルカリ洗浄法は、充填塔にてオフガスと 1～2 $mol \cdot l^{-1}$ NaOH を接触させ、ヨウ素を NaI および $NaIO_3$ として溶液に吸収させる（桜井と高橋（1997））。オフガス中にはヨウ素の他、二酸化窒素、炭素 14 を含む二酸化炭素が存在するため、これらも洗浄液に吸収される[1)]。

$$3I_2 + 6NaOH \rightarrow 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

アルカリ洗浄法は、発生する洗浄液を希釈放出できる場合には、プロセスが単純であり、経済的であるが、放出ができない場合は、洗浄液中のヨウ素を濃縮し貯蔵または処分に適した化学形に転換するプロセスが必要となる。また、オフガス中の有機ヨウ素を分離できないのが難点である[1)]。

活性炭はヨウ素の吸着剤として古くからよく知られているが、特に溶解オフガスは水分、高濃度の NO_2 ガス等を含むため、活性炭のヨウ素吸着量が小さくなることや、活性炭が可燃性物質であることから使用されていない（Wilhelm ら（1976））。このため、吸着による除去法で用いられる吸着剤として、活性炭以外の銀添着吸着剤が注目されている[12)]。代表的なものに銀シリカゲル吸着剤（AGS）がある。AGS は、非晶質のシリカゲルに硝酸銀を添着したもので、ドイツで開発され AC6120 と命名された。WAK 再処理工場のオフガス処理系において長年にわたる使用実績がある（Herrmann ら（1996））。吸着剤中の銀の重量分率は約 12 %で、WAK の溶解オフガス処理においては銀の利用効率が 60～80 %との報告がある[12), 13)]。このほか合成ゼオライトのナトリウムイオンを銀イオンで置換した AgX、モルデナイト系ゼオライト NaZ のナトリウムイオンを銀イオンで置換した AgZ、さらに銀イオンを銀に還元し分子状ヨウ素とともにヨウ化メチル等有機ヨウ素への吸着容量を高めた Ag^0Z 等銀ゼオライト吸着剤が開発された。我が国ではアルミナに硝酸銀を含浸させた AgA（Hattori ら（1985））、スチレン－ジビニルベンゼン共重合体に銀を添着させた AgP（Takeshita ら（1989））が開発された。AgA は吸着容量が大きく、AgP は減容処理が容易である[14), 15)]。銀添着吸収材は、①ヨウ素が銀と化学的に結合し、比較的安定な AgI および $AgIO_3$ を生成する。②分子状ヨウ素や有機ヨウ素に高い除去効率を有する。③化学反応で固定されるた

め 100 ℃以上の温度が高い場合に除去効率が高い（桜井と高橋（1997））。以上の吸着剤について桜井と高橋がとりまとめたものを**表４．２－１**に示す。なお、AgX に吸着するヨウ素の化学形態については、Matsuoka ら（1984）が検討している[16]。

表４．２－１　ヨウ素吸着剤の比較、桜井と高橋（1997）による[1]

吸着剤	温度 / ℃	吸着容量 / $(mg\text{-}I_2)\cdot g^{-1}$	除染係数	耐 NOx 性	開発状況
AgX	～150	80～120	10^2～10^5	低	プラント規模
AgZ	～150	～170 (I_2) 140～180 (有機ヨウ素)	10^2～10^5	高	実験室規模
Ag°Z	～150	～170 (I_2) 140～180 (有機ヨウ素)	10^2～10^5	高	実験室規模
AC6120 (AGS)	～130	～135	10^2～10^5 (>10^3、プラント)	高	プラント規模
AgA	～130	～120 (Ag:12 wt%) ～350 (Ag: 24 wt%)	10^2～10^5	高	実験室規模
AgP	≦110	373～467 (CH_3I, I_2)	10^2～10^5	高	実験室規模
Zeolite (13X)	＜50	～364 (乾燥)	～10^5	低	実験室規模
Carbon	任意	～ 5	10～10^3	発火	プラント規模
CdX, PbX	～150	5～ 10	－	低	実験室規模

（３）　ヨウ素除去システム

仏国 UP-3 の溶解オフガス中ヨウ素の処理は、ヨウ素追い出し操作、アルカリ洗浄および吸着剤による除去から構成されている。**図４．２－２**にヨウ素除去システムの概要を示す。生成したヨウ素の 96 %以上はアルカリ洗浄塔で除去される。吸着剤は洗浄塔による除去のバックアップとして用意されている。ここで用いられているのは銀塩を含浸させたゼオライトで、吸着塔としての除染係数は 1000 であるとしている（Simonnet（1995））[17]。

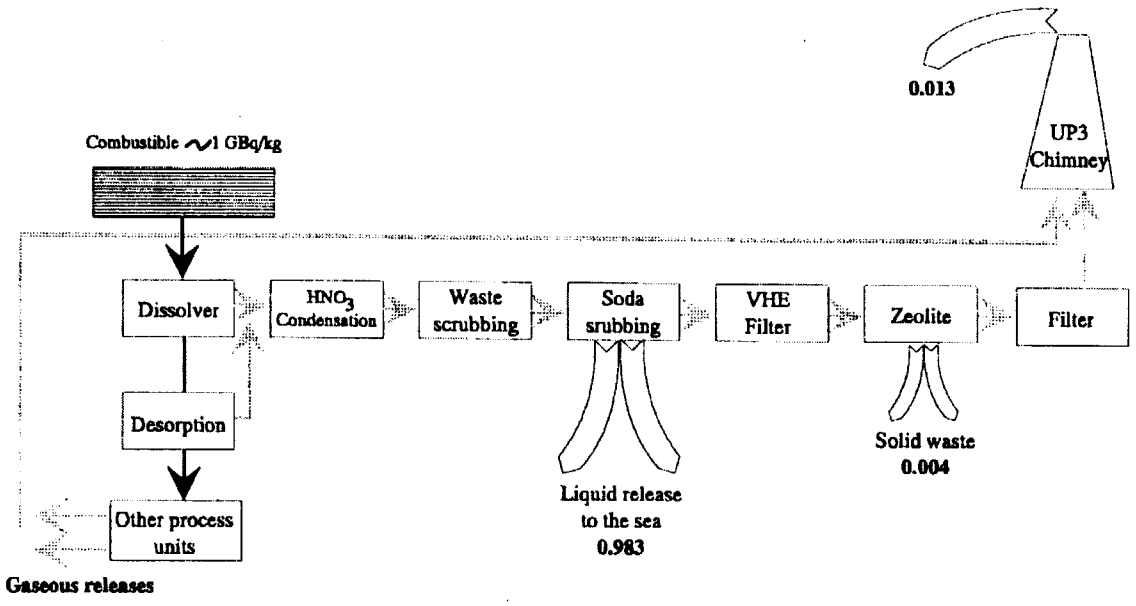


図４．２－２　UP-3 のヨウ素除去システム構成。図中の数字はヨウ素の移行率。Simonnet (1995) による[17]。

英国 THORP の溶解オフガス処理システムは、主に充填塔での酸およびアルカリによる洗浄法を採用しており、**図４．２－３**に示す構成になっている。オフガスは凝縮器を通過した後、酸による洗浄塔に導入される。ここでは、6 $mol \cdot l^{-1}$ 硝酸による洗浄で窒素酸化物を除去する役割を持っている。少量のヨウ素が洗浄液に吸収されるため、洗浄液を加熱しヨウ素をオフガス中に脱着させる。また、圧縮空気と混合しオフガス中の一酸化窒素を二酸化窒素に酸化する。この処理により、すぐ下流側にあるアルカリ洗浄塔によりオフガス中の窒素酸化物を吸収除去し、濃度を 1000 ppm より低く抑えることができる。このアルカリ洗浄塔で C-14 については除染係数にして 70、ヨウ素に対しては 100 を達成している（Hudson と Buckley（1995））[18]。

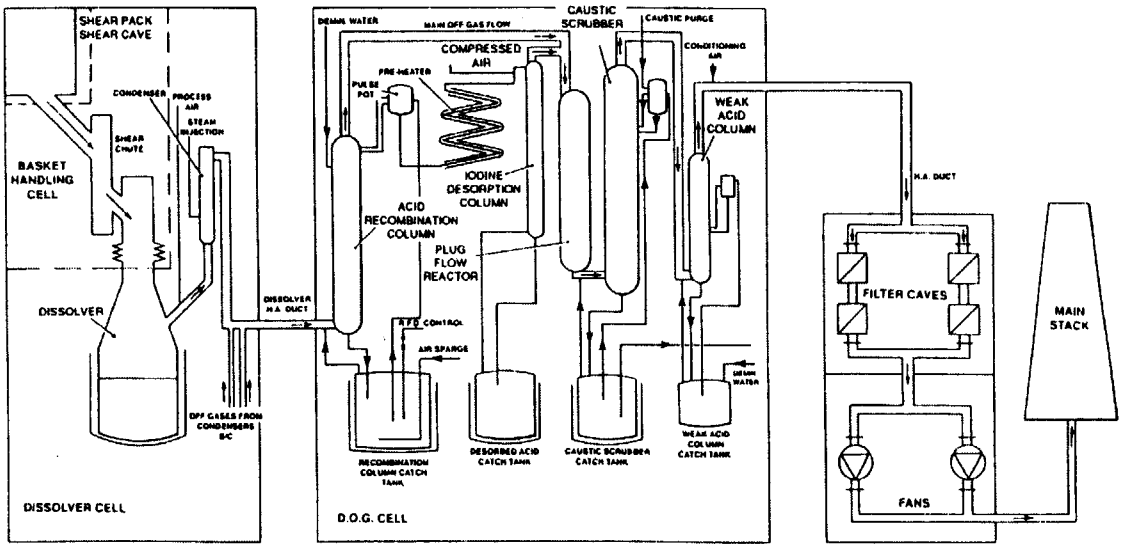


図４．２－３　英国 THORP 再処理工場の溶解オフガス処理システム。Hudson と Buckley (1995) による[18]。

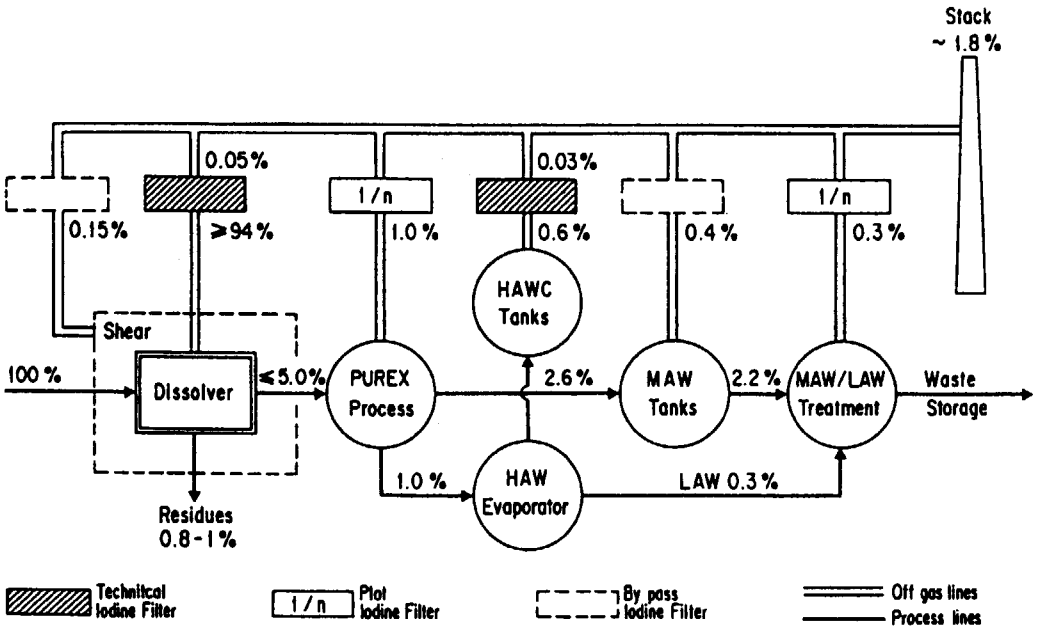


図４．２－４　WAK 再処理工場におけるヨウ素 129 の再処理工程内移行率。Herrmann ら (1993) [19] による。

ドイツの WAK 再処理工場では 1975 年から 1993 年まで２つのヨウ素フィルタを直列に接続し

ヨウ素除去に用いた(**図４．１－１**参照)。吸着剤は既に述べたようにAC6120(AGS)で、110～130 ℃で運転された。各フィルタは外径400 mmのアニュラ型（アニュラ部厚み：147 mm）であり、35 kgのAC6120を格納した。処理流量は80～120 $m^3 \cdot h^{-1}$でガスのフィルタ内滞留時間は1.4秒であった。溶解時は、1段目フィルタの除去効率が99～99.9 %、2段目については90 %程度が得られた[13]。**図４．２－４**は、WAK 再処理工場におけるヨウ素 129 の再処理工程内の移行率を示したもの（Herrmannら（1993））で、使用済燃料に含まれるI-129のうち、94 %以上が溶解オフガス中に移行した[19]。一方、溶解液中には、低燃焼度燃料（7～14 $GWd \cdot t^{-1}$）を溶解した場合4～12 %、高燃焼度燃料（30 $GWd \cdot t^{-1}$以上）の溶解では2～3 %のI-129が残留し、平均では約5 %であった。このうちの2.6 %が抽出工程内に移行し、残り約2 %が高レベル廃液およびオフガス系に移行した。また、溶解時にその他1 %が不溶解残渣に移行した（Herrmannら（1996））[20]。

東海再処理工場では、アルカリ洗浄による捕集と銀ゼオライト吸着剤（AgX）を用いた捕集を行っている（Inamiら（1996））[21]。六ヶ所再処理施設での溶解せん断工程のオフガスに含まれるヨウ素については、溶解後にヨウ素追い出しを行いオフガス中にできるだけヨウ素を移行させ、吸着剤にてオフガス中より除去する。吸着剤には銀添着吸着剤の使用が考えられており、除染係数を250として環境への放出を評価している（日本原燃ら（1996））[22]。

このほか、ヨウ素は加熱されていない配管に付着することにも留意すべきである。WAK 再処理工場で14 $GWd \cdot t^{-1}$の使用済燃料溶解を5回行ったところ、ヨウ素は約34 %しか検出されなかった。その後、約76 %に上昇し、32回溶解を行った段階で84 %のヨウ素がサンプリングフィルタに捕集された。このラインを加熱するとオフガス中のヨウ素濃度が上昇した。このため、80 ℃以上に加熱することにより、ヨウ素のラインへの付着を防ぐことができた。ラインを加熱しない場合は、長期間にわたる測定を行うことが重要である[20]。古牧らは、ガラス製実験装置の場合には配管接続用にゴム製Oリングやコック類を使用せず、鏡面仕上げガラス製品のみを使用し、凹凸のない一体化構造を採用してHeを流すことにより、溶解中のヨウ素の装置への付着を最小限にとどめることが可能としている[23]。

４．２．４　ヨウ素の気液分配、気液平衡

Eggleton（1967）は、I_2、I_3^-、I^-、IO_3^-、HIOなどヨウ素化学種間の８個の反応を検討し、この中から元素状ヨウ素とその加水分解生成物の間の平衡を支配する４つの早い反応を選択した[24]。元素状ヨウ素は唯一の揮発性化学種であると仮定して、水・ガス相の分配係数を平衡定数から示している。気液分配係数の定義は以下のとおりである。

P（気液分配係数）＝（mass of I_2/cm^3 in liquid phase）/（mass of I_2/cm^3 in gas phase）

ただし、mass of I_2 = I_2換算量。

すなわち、この係数は気液平衡状態にあるヨウ素化学種全体の分配状態を総括的に表している。これに対し、揮発性のヨウ素化学種毎に気液平衡状態を示しているのが気液平衡定数である。Eggleton は、①～④の反応が重要であるとし、I_2 のみが揮発性化学種であることから（**式４．２－１**）を誘導し、平衡定数から種々の pH における分配係数を算出する式（**式４．２－２**）を得た。

$$P=\frac{[I_2]_{aq}+\frac{1}{2}\left\{[HIO]_{aq}+\left[H_2OI^+\right]_{aq}+\left[I^-\right]_{aq}+3\left[I_3^-\right]_{aq}\right\}}{[I_2]_{gas-phase}} \qquad \text{（式４．２－１）}$$

$$P=\frac{[I_2]_{aq}+\left(1+2K_2[I_2]_{aq}\right)\left(\frac{K_3}{[H^+]}+K_4\right)^{1/2}\left(\frac{1}{[I_2]_{aq}}+K_2\right)^{-1/2}}{[I_2]_{aq}/K_1} \qquad \text{（式４．２－２）}$$

① $I_2(\text{gas phase}) \overset{K_1}{\rightleftarrows} I_2\ (\text{aqueous})$ $\quad K_1=[\,I_2\,]aq\,/\,[\,I_2\,]gas$

② $I_2(\text{aqueous}) + I^- \overset{K_2}{\rightleftarrows} I_3^-$ $\quad K_2=[I_3^-]/\,[I^-]\,[I_2]aq$

③ $I_2(\text{aqueous}) + H_2O \overset{K_3}{\rightleftarrows} H^+ + I^- + HIO$ $\quad K_3=[H^+][I^-][HIO]/[I_2]aq$

④ $I_2(\text{aqueous}) + H_2O \overset{K_4}{\rightleftarrows} H_2OI^+ + I^-$ $\quad K_4=[H_2OI^+][I^-]/[I_2]aq$

⑤ $3I_2 + 3H_2O \overset{K_5}{\rightleftarrows} IO_3^- + 5I^- + 6H^+$ $\quad K_5=[IO_3^-][I^-]^5[H^+]^6/[I_2]aq^3$

⑥ $HIO \overset{K_6}{\rightleftarrows} H^+ + IO^-$ $\quad K_6=[H^+]\,[IO_3^-]\,/[HIO]$

⑦ $IO^- + I^- + H_2O \overset{K_7}{\rightleftarrows} I_2OH^- + OH^-$ $\quad K_7=[I_2OH^-]\,[OH^-]\,/[IO^-][I^-]$

⑧ $IO^- + I^- \overset{K_8}{\rightleftarrows} I_2O^{2-}$ $\quad K_8=[I_2O^{2-}]\,/\,[IO^-][I^-]$

表４．２－２に Eggleton が既往の研究からまとめた平衡定数を、計算結果を**図４．２－５**および

４．２－６に示す。25 ℃の値は他の研究者の結果と一致しており使用可能であるが、100 ℃の値は確度が乏しいとしている。なお、溶液の酸濃度は pH 領域であり、再処理プロセスへの適用は限定される。

表４．２－２　分配係数算出に使用された平衡定数、Eggleton（1967）[24]による

	25 ℃	100 ℃
K_1	83	9.1
K_2	768	305
K_3	5.40×10^{-13}	1.57×10^{-10}
K_4	1.2×10^{-11}	3.9×10^{-11}

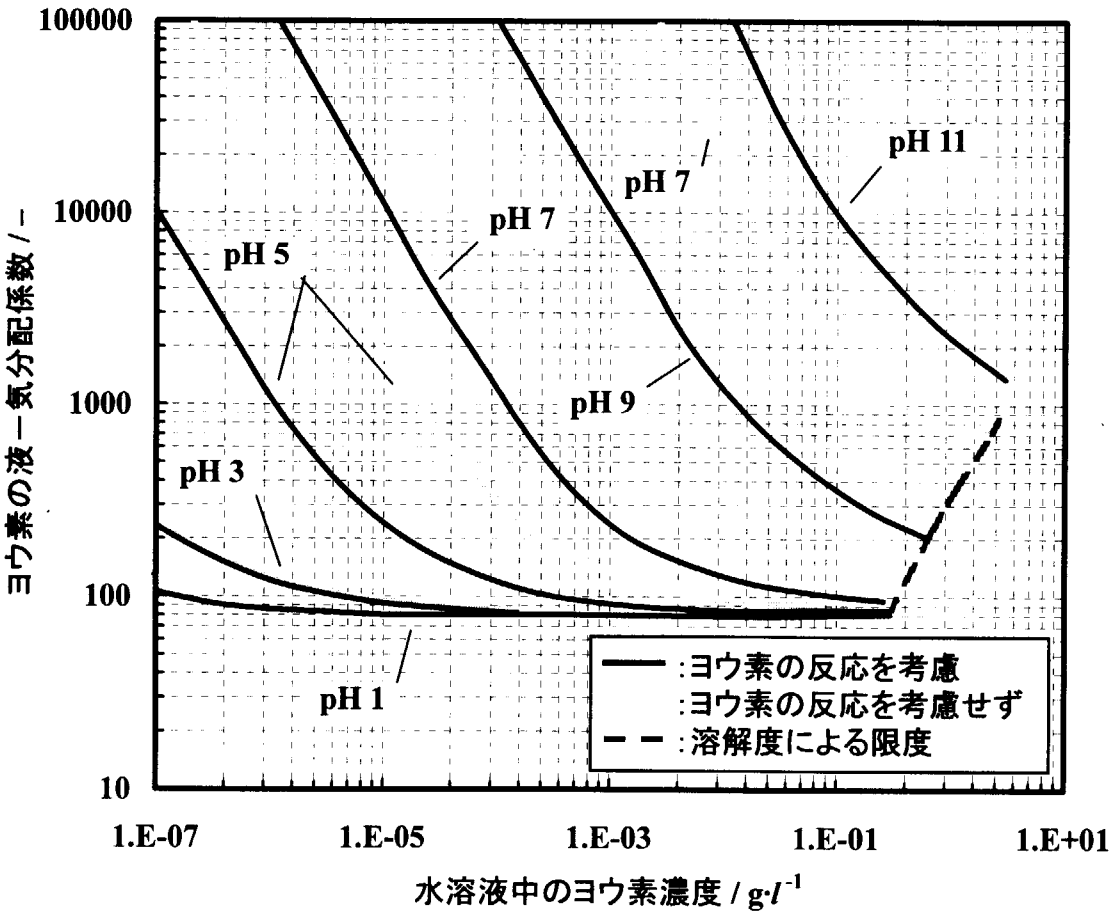


図４．２－５ 分配係数算出結果。温度：25 ℃。Eggleton（1967）[24]による。

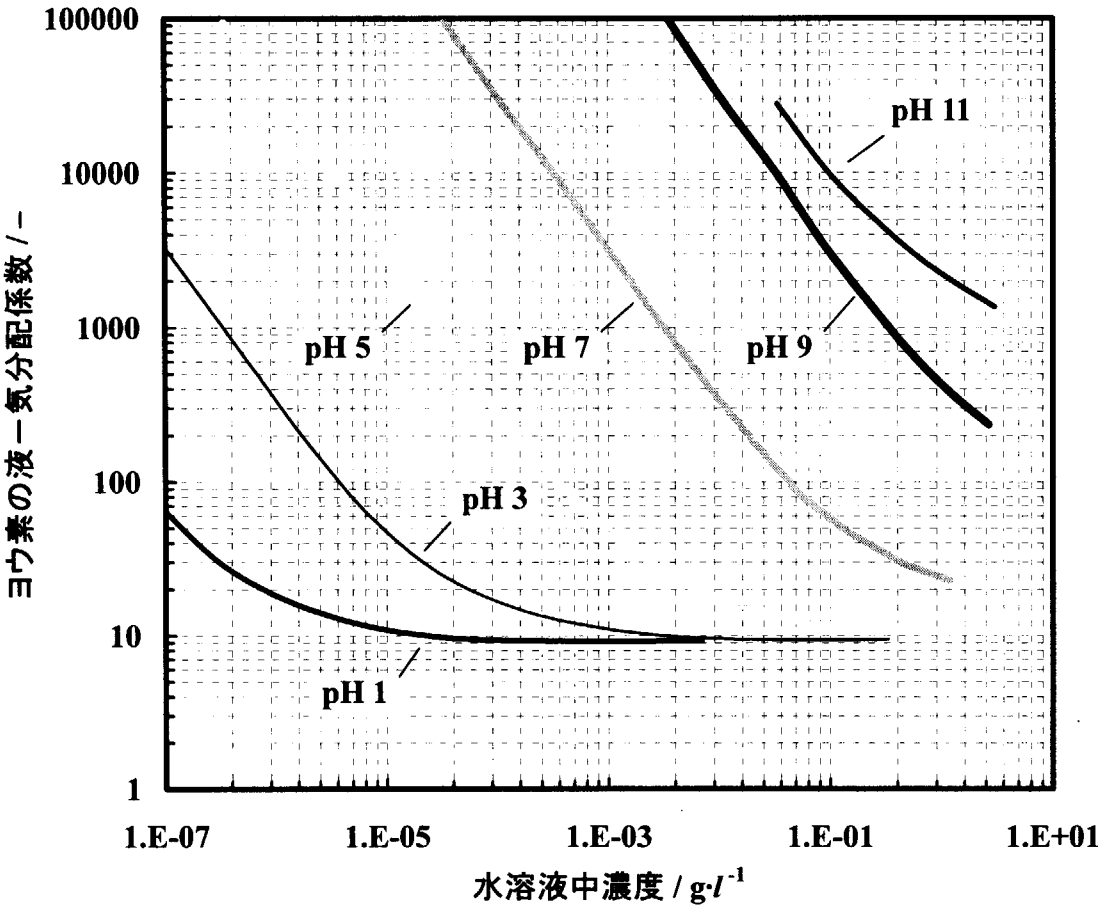


図４．２－６ 分配係数算出結果。温度：100 ℃。Eggleton（1967）による[24]。

Henrich ら（1980）は、4 mol·l^{-1} 硝酸中での I_2 の気液分配係数を温度 20～120 ℃、ヨウ素濃度 2.5×10^{-4}～2.5×10^{-8} mol·l^{-1} の範囲で求めている[25]。この結果は、NOx 吸収塔、溶解槽、ヨウ素追い出し槽等でのヨウ素の挙動を解析する上で有用である。しかしながら、4 mol·l^{-1} 硝酸中では I_2 の一部は IO_3^- に酸化されるが、この取り扱いについては記述がないため、注意を要する。**図４．２－７**に得られた図を示す。

江口ら(1989)は、所定濃度の $NaNO_2$-KI 溶液を HCl 溶液にすばやく混合し、469 nm の吸光度の経時変化を追跡することにより、亜硝酸（HNO_2）によるヨウ素イオン（I^-）の 15～40 ℃における酸化反応速度を求めた[26]。また、江口ら（1992）は、所定濃度の $NaNO_2$-KIO_3 溶液と硝酸溶液をすばやく吸光度測定用セルの中で混合し、460 nm の吸光度の経時変化を測定することにより 15～40 ℃での亜硝酸によるヨウ素酸イオン（IO_3^-）の還元反応速度を求めている。測定温度が 40 ℃以下であるが、実験手法は参考になる。さらに高温における亜硝酸の熱力学データ（比熱の温度係数等）の収集が望まれる[27]。

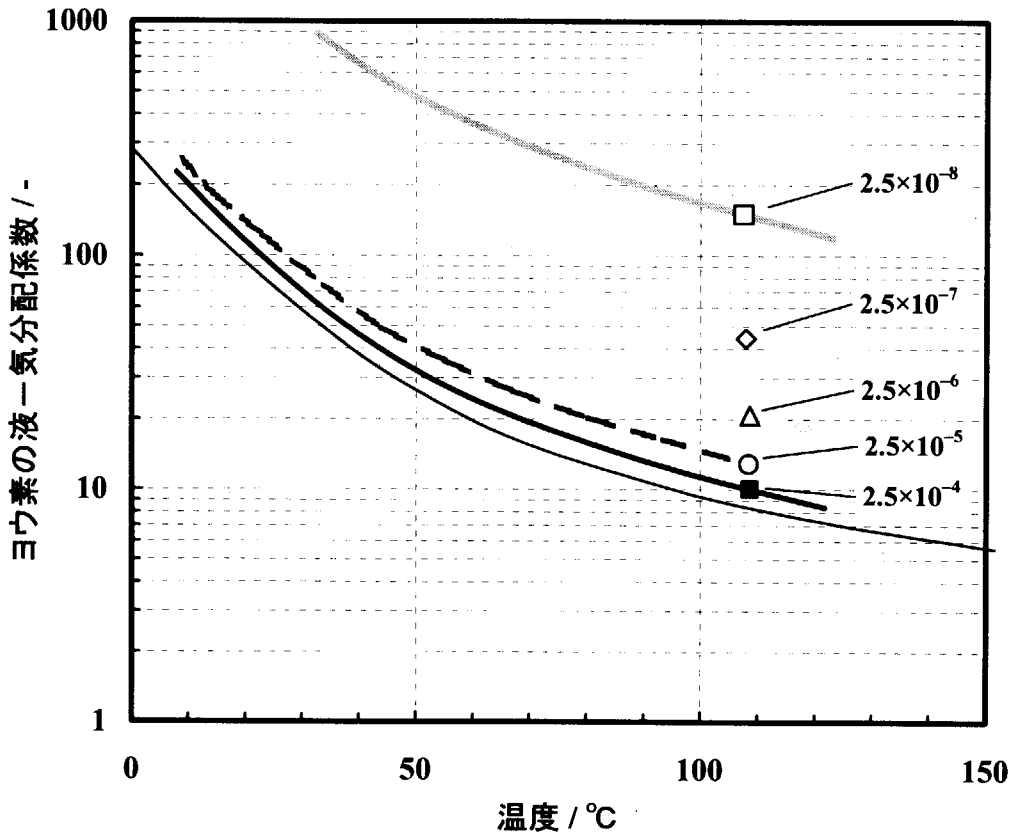


図４．２－７ ヨウ素の分配係数。硝酸濃度：4 mol·l^{-1}。ヨウ素濃度 / mol·l^{-1}：2.5×10^{-4}（■）、2.5×10^{-5}（○）、2.5×10^{-6}（△）、2.5×10^{-7}（◇）、2.5×10^{-8}（□）。曲線は外挿値。Henrich ら（1980）[25] による。

（引用文献）

1) 桜井勉、高橋昭: JAERI-Review 97-002、「再処理プロセス中のヨウ素の挙動　研究と調査」、(1997)。

2) Furrer, J., Wilhelm, J.G., Jannakos, K.: CONF-780819, "Proceedings of the 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conference", 494(1979).

3) Bray, L. A.: PNL-3359, UC-70, "Laboratory Studies on the Evolution of Iodine-129 during Purex-Uranium Metal Solution", (1980).

4) Morgan, J. G., Holland, W. D.: CONF-800802-18(Draft), "Iodine Evolution from Nuclear Fuel Dissolver Solutions by Air Sparging", 32(1980).

5) Boukis, N., Henrich, E.: Radiochim. Acta, 55, 37(1991).

6) Sakurai, T., Izumo, M., Takahashi, A., Komaki, Y.: J. Nucl. Sci. Technol., 24, 931(1987).

7) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y.: Nucl. Tecnol., 85, 206(1989).

8) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y.: ibid, 94, 99(1991).

9) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohuchi, M., Adachi, T.: ibid, 99, 70(1992).

10) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M., Adachi, T.: J. Nucl. Sci. Technol., 30, 533(1993).

11) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M., Kato, K.: NUREG/CP-0141, CONF-940738, "Proc. of the 23rd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference", 321(1995).

12) Wilhelm, J., Furrer, J., Schultes, E.: CONF-760822, "Proc. of the 14th ERDA Air Cleaning Conference", 447(1976).

13) Herrmann, F. J., Herrman, B., Hoeflich, V., Beyer, Ch.: NUREG/CP-0153, CONF-960715, "Proc. of the 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, 609(1996).

14) Hattori, S., Kobayashi, Y., Ozawa, Y., Kunitake, M.: NUREG/CP-0141, CONF-940738, "Proc. of the 23rd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference", 333(1995).

15) Takeshita, K., Matsumoto, S., Kumagai, M., Koga, J., Sazarashi, M., Takashima, Y., Tamura, T.: NUREG/CP-0098-V1, "Proc. of the 20th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference", (1989).

16) Matsuoka, S., Nakamura, H., Tamura, T., Takano, T., Ito, Y.: J. Nucl. Sci. Technol., 21, 862(1984).

17) Simmonet, J.: JAERI-Conf 96-003, "Proc. of the First NUCEF International Symposium NUCEF '95", 177(1996).

18) Hudson, P. I., Buckley, C. P.: JAERI-Conf 96-003, "Proc. of the First NUCEF International Symposium NUCEF '95; Engineering Safety of Nuclear Fuel Cycle Facility", 155(1996).

19) Herrmann, F. J., Motoi, V., Herrmann, B., Fang, D., Finsterwalder, L., Kuhn, K. D., van Schoor, A., Beyer, Ch., Furrer, J., Knoch, W.: NUREG/CP-0130, CONF-902083-V1, "Proc. of the 22nd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference", 75(1993).

20) Herrmann, F. J., Herrmann, B., Kuhn, K. D., van Schoor, A., Weishaupt, M.: NUREG/CP-0153, CONF-960715, "Proc. of the 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference", 609(1996).

21) Inami, S., Kawasaki, M., Tachihara, T., Okamoto, H.: "Proc. of the Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '91", Japan Atomic Energy Industry Forum, Tokyo, 230(1996).

22) 日本原燃　他：JNFS R-91-001 改１、「再処理施設における放射性核種の挙動」、(1996)。

23) 古牧睦英、石川二郎、高橋昭、横山淳、桜井勉、大貫守、小林義威、安達武雄：日本原子力学会誌、33、489(1991).

24) Eggleton, A. E. J.: AERE-R4887, "A Theoretical Examination of Iodine-Water Partition Coefficients," (1967).

25) Henrich, E., Hufner, R., Sahm, A.: IAEA-SM-245/16, "Improved Procedures for Efficient Iodine Removal from Fuel Solutions in Reprocessing Plants," 139 (1980).

26) 江口彌、谷垣昌敬、武藤邦夫、土屋博嗣：化学工学論文集、15、1109(1989).

27) 谷垣昌敬、木村将弘、土屋博嗣、江口彌：日本原子力学会誌、34、84(1992).

４．３　準揮発性核種

放射性核種の中には、液相または固相中に存在するが、昇温または化学反応により揮発する準揮発性核種がある。**表４．３－１**に、軽水炉使用済燃料に含まれるいくつかの放射性核種の含有量[1)]を示す。

表４．３－１　軽水炉使用済燃料（燃焼度 28.7 GWd·t^{-1}、1.5 年冷却）に含まれる放射性核種の含有量[1)]、1 Ci = 3.7×10^{10} Bq

同位体	半減期	放射能 / Ci·(t-U)$^{-1}$	重量 / g·(t-U)$^{-1}$
揮発性			
H-3	12.33 y	33	3.5×10^{-3}
Kr-85	10.73 y	8×10^{-3}	2.0×10^{-5}
I-129	1.59×10^{7} y	3×10^{-5}	0.2
準揮発性			
Se-79	6.5×10^{4} y	0.34	4.9
Tc-99	2.13×10^{5} y	13	7.2×10^{2}
Ru-103	0.1084 y	72	2.2×10^{-3}
Ru-106	1.01 y	1.8×10^{5}	54
Rh-103m*	56 min	72	—
Rh-106*	29.9 s	1.8×10^{5}	—
Te-123m	0.3275 y	1.5×10^{-2}	1.8×10^{-6}
Te-127m	0.298 y	4.2×10^{2}	4.5×10^{-2}
Sb-124	0.1648 y	0.68	3.9×10^{-5}
Sb-125	2.73 y	5.7×10^{3}	5.5
Sb-126m*	19.0 min	0.54	6.8×10^{-9}
Sb-126*	12.4 d	0.53	6.4×10^{-6}
Cs-134	2.06 y	1.2×10^{5}	91
Cs-135	2.3×10^{6} y	0.31	2.7×10^{2}
Cs-137	30.1 y	9.3×10^{4}	1.1×10^{3}
不揮発性			
Ce-144	0.7787 y	2.4×10^{5}	—
Pr-144	17.28 min	2.4×10^{5}	—
Sr-90	29 y	6.0×10^{4}	—
Y-90	64.0 h	6.0×10^{4}	—
Cm-244	17.9 y	7.0×10^{3}	—

＊より長寿命の核種の娘核種

この表に示すように、準揮発性核種としての性質を有する代表的な元素は、セレン：Se、テク

ネチウム：Tc、ルテニウム／ロジウム：Ru/Rh、アンチモン：Sb、テルル：Te、セシウム：Cs である。この節では、これらの中で、特に放射能量の多いルテニウム／ロジウム（3.6×10^5 Ci･(t-U)$^{-1}$、ロジウムは、ルテニウムの放射性核種の娘として随伴する）、セシウム（2.1×10^5 Ci･(t-U)$^{-1}$）、および長寿命のテクネチウムを扱う。これらの揮発挙動が関係する再処理プロセスは、主に高レベル廃液濃縮及びガラス固化である。

４．３．１　ルテニウム／ロジウム

ルテニウムの酸化物のうち、四酸化ルテニウム（Ⅷ）、RuO_4、は、よく知られている四酸化オスミウム（Ⅷ）、OsO_4、と同様の分子性物質で、**表４．３－２**に示した物理的性質[2、3]からも明らかなように、常温付近で液体となる。その蒸気圧、言い替えると揮発性は、**図４．３－１**に示すように、水[4]よりやや小さい程度である。

表４．３－２　ルテニウム酸化物の物理的性質[2、3]、融点、沸点、蒸気圧、
***p* / Torr：蒸気圧、*T* / K：絶対温度、1 Torr = 133.322 Pa**

酸化物			
RuO_4	融点	25.4±0.1 ℃	
	沸点	133.4±1.0 ℃	
	蒸気圧	$\log_{10} p = 10.665 - 2875.8 \cdot T^{-1}$　（式４．３－１）	温度範囲：5～83 ℃
RuO_2	融点	分解	
	沸点	－	

ルテニウムは、高レベル廃液などでは、主にニトロシルルテニウム（Ⅲ）、$Ru^{III}(NO)$、の錯体として存在すると考えられる[5]。その錯体の構造を、**図４．３－２**に示す。図中の、配位子 L_2～L_5 について、NO_3^-、OH^-、H_2O だけを考えた $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y(H_2O)_z$、（x, y, z は整数、$0 \leqq x, y, z \leqq 5$、$x+y+z=5$）の場合でも、立体異性体を除き 21 種類の錯体があり得る。錯体の詳細については、**５．５節「ルテニウムの挙動」**で述べる。この錯体が酸化されて、揮発性の RuO_4 が生成する[1、6]。

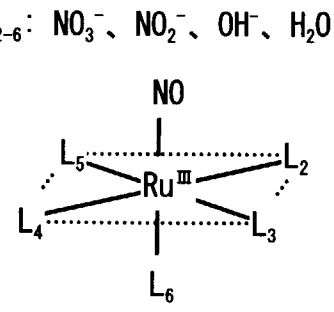


図４．３－２　ニトロシルルテニウム錯体の構造

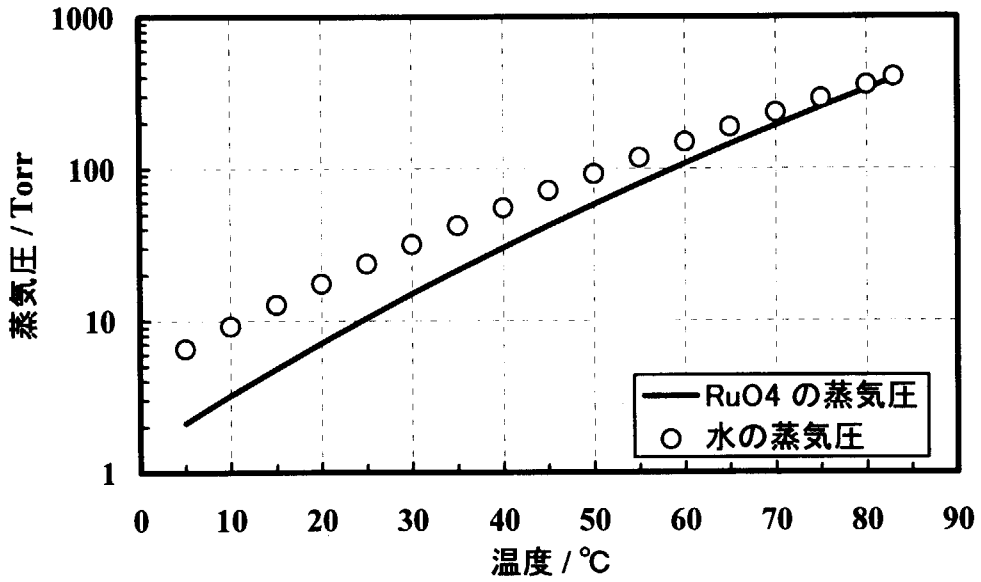


図４．３－１　（式４．３－１）[2]による四酸化ルテニウム（Ⅷ）蒸気圧の計算値、および水の蒸気圧[4]。

（１）　RuO_4の生成

①　硝酸水溶液中での $Ru^{Ⅲ}(NO)$錯体の酸化

硝酸水溶液中で加温された $Ru^{Ⅲ}(NO)$錯体の酸化による RuO_4 生成の反応機構については、十分明らかにされてはいないが、Ru^{4+}を経由する機構[1]が提案されている。生成速度については、便宜的にそれを表すことのできる式として下式[6]が提案されている。

$$\frac{dc_{\mathrm{Ru(Ⅷ),aq}}}{dt} = 1.2\times10^{10} a_{\mathrm{HNO_3}}^{1.5} \exp\left(0.3 c_{\mathrm{HNO_3,aq}}\right) \exp\frac{-130000}{RT} \qquad \text{（式４．３－２）}$$

$c_{\mathrm{Ru(Ⅷ),aq}}$ / mol·l^{-1}：Ru(Ⅷ)の水相中モル濃度、t / s：時間、$a_{\mathrm{HNO_3}}$ / -：硝酸の活量

$c_{\mathrm{HNO_3,aq}}$ / mol·l^{-1}：硝酸の水相中モル濃度、R：気体定数（8.314 J·K^{-1}·mol^{-1}）

T / K：絶対温度

式の形からわかるように、この式では、Ru(Ⅷ)の生成速度は溶液中の Ru 濃度に依存しない。

②　固体 $Ru^{Ⅲ}(NO)$錯体の分解

硝酸水溶液を蒸発させて得た $Ru^{Ⅲ}(NO)$錯体の固体を加熱*したとき、錯体が分解して NO、NO_2 ガスが発生[7]し、また、重量減少が始まる温度[8]は 250 ℃である。

---

*明示されてはいないが、大気下であると考えられる。

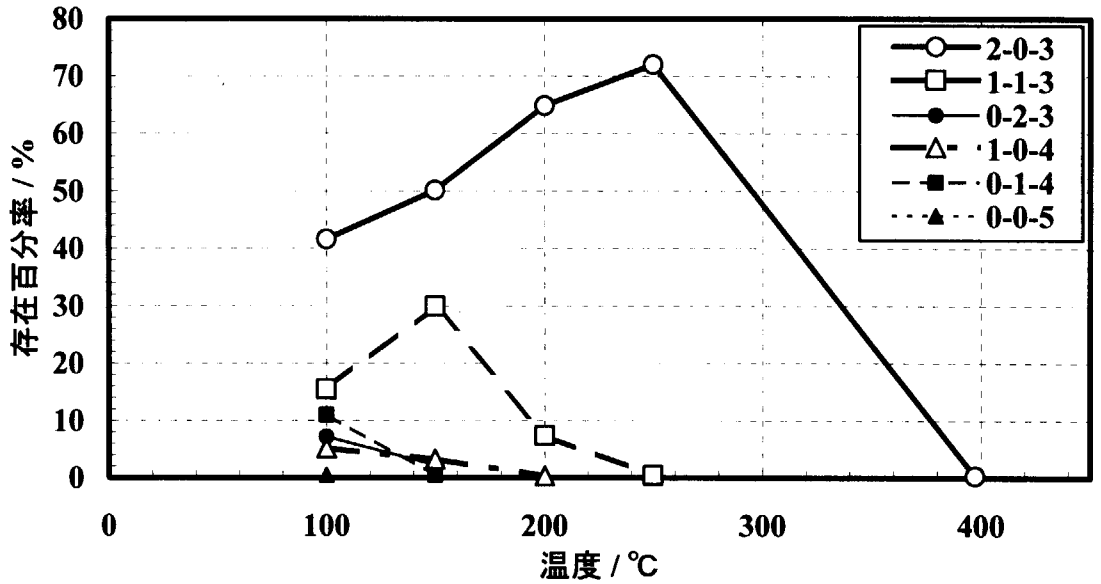


図４．３－３　$Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y(H_2O)_z$錯体の固体中、カチオン種の存在百分率[7]。加熱時間：2 hr。

図４．３－３に、$Ru^{III}NO$錯体の 0.01 $mol \cdot l^{-1}$硝酸水溶液から得た固体を、100～400 ℃で 2 hr 保持したときの、各々の温度におけるカチオン種錯体の存在分率[7]を示す。ここで用いている x-y-z の表記は、錯体種 $Ru(NO)(NO_3)_x(OH)_y(H_2O)_z$を示す。この図から、250 ℃までの間に、1-1-3 錯体の比率は 150 ℃で増加したのち温度とともに減少し、2-0-3 錯体の比率が 250 ℃まで増加することがわかる。250℃でNO_xが発生し始め、また重量減少が始まることをあわせて考えると、250 ℃までは、$Ru^{III}(NO)$錯体の分解はほとんど起こらず、カチオン種錯体の場合、対アニオンのNO_3^-が配位子に変化する、錯体の転換が主に起こると考えられる。

温度が 250 ℃をこえると、固体の錯体が分解し始める。反応機構などは明らかではないが、より酸化数の高い、RuO_2、RuO_3、RuO_4が生成すると考えられる。

（２）　RuO_4の気相移行

硝酸水溶液上のRuO_4分圧を表す式として、提案されている式[6]を下に示す。

$$p_{RuO_4} = \frac{3.36 \times 10^{13} \exp\left(\frac{-6670}{T}\right)}{a_{H_2O} + 0.125 a_{H^+}} c_{RuO_4,aq} \qquad \text{（式４．３－３）}$$

p_{RuO4} / Pa：RuO_4の気相分圧、$c_{RuO4,aq}$ / $mol \cdot \ell^{-1}$：水溶液中のRuO_4モル濃度

T / K：絶対温度、a_{H2O} / -：水溶液中の水の活量、a_{H+} / -：水溶液中のH^+の活量

（式４．３－３）は、ヘンリーの法則に基づく。この式を用いて計算したRuO_4分圧を、図４．３－４に示す。ここで、RuO_4濃度は10^{-3} mol·l^{-1}で(a_{H2O} +0.125a_{H+})は仮に0.5*とした。

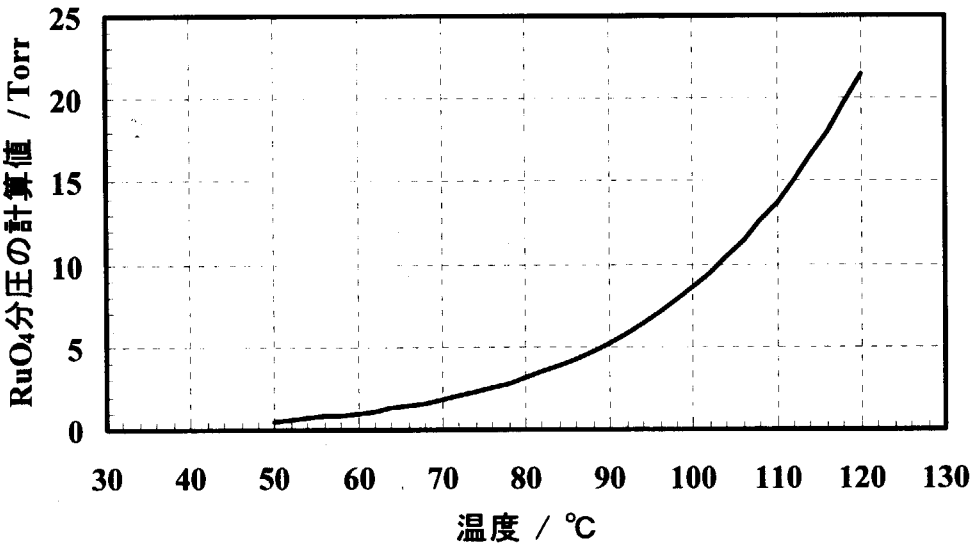


図４．３－４　（式４．３－３）[6]を用いたRuO_4分圧の計算値。1 Torr = 133.322 Pa。RuO_4濃度：10^{-3} mol·ℓ$^{-1}$、(a_{H2O} +0.125a_{H+})：0.5。

固体からRuO_4が生成する場合、温度は、（２）で述べたことから、250 ℃を越えていると考えることができ、その温度は、表４．３－２に示したRuO_4の沸点を越える。したがって、この場合では、生成したRuO_4は速やかに気化すると考えられる。

（３）　気相に移行したRuO_4の反応

気相に移行したRuO_4については、

$$RuO_4\,(g) \rightleftharpoons RuO_2\,(s) + O_2\,(g) \qquad （式４．３－４）$$

$$RuO_4\,(g) + 2NO\,(g) \rightleftharpoons RuO_2\,(s) + 2NO_2\,(g) \qquad （式４．３－５）$$

などで表される平衡反応[1]によりその挙動が決まる。例えば、大気中、温度が120 ℃以上の場合、（式４．３－４）の正反応によりRuO_4は数十秒で熱分解[8]し、また、さらに、気相にNOxガス

*a_{H2O}の値は、１．１０節から、25 ℃、9 mol·ℓ$^{-1}$の硝酸水溶液で約0.5である。また、a_{H+}の値は、報告[6]では0.2以下の値である。

が多量に共存する場合には、（式４．３－５）の正反応により速やかに分解し[8]、いずれもRuO_2を生成する。（式４．３－４）は可逆反応であり、条件により反応の進む方向は変わる。高温、760-1204 ℃、の場合[2]では、

$$RuO_2\,(s) + 0.5O_2\,(g) \rightleftharpoons RuO_3\,(g) \qquad （式４．３－６）$$

の反応によるRuO_3が共存し、温度またはO_2分圧が高いほど、RuO_4およびRuO_3が増加する。また、RuO_4とRuO_3の間の比率については、温度が低いほど、またはO_2分圧が高いほどRuO_4の比率が増加する。

硝酸水溶液の蒸発の場合には、揮発したRuO_4は、水、NOと反応し凝縮液にRuNO錯体として含まれると考えられている[8]。また、RuO_4は、シリカゲル、アルミナ、モレキュラーシーブス、金属、金属酸化物、金属炭酸塩、ポリエチレンなどに、吸着またはRuO_2として析出すること[1]も知られている。

（４） プロセス挙動

① 高レベル廃液濃縮プロセス

高レベル廃液濃縮における主な化学過程は、（式４．３－２）で表される硝酸水溶液中でのRu(Ⅷ)の生成反応と、（式４．３－３）で表されるRuO_4の硝酸水溶液からの気相移行である。模擬の高レベル廃液を連続的に蒸発缶に供給して、減圧蒸発・濃縮したときのルテニウムの揮発[9]について、図４．３－５に示す。ここで用いているRu揮発率とは、

$$(\text{Ru揮発率}) = \frac{(\text{凝縮液中のRu濃度}) - (\text{ミスト混入による寄与 分})}{(\text{蒸発缶液中のRu濃度})} \qquad （式４．３－７）$$

で定義される。ここで、ミスト寄与分は、模擬FPとして含まれているCs、Ceの凝縮液中濃度を用いて算出される。

図４．３－５から、揮発率は8×10^{-7}以下であり、9 hr以降、揮発率の値が小さくなることがわかる。これは、主に、濃縮が進んで蒸発缶液中のRu濃度が高くなることにより、（式４．３－７）の分母が大きくなるためである。また、（式４．３－２、３）を用いた反応・揮発・凝縮のシミュレーション計算結果は、9 hr以降での実験結果と良く一致している[9]。しかし、8 hr以前での揮発率の値は、シミュレーション計算よりも大きく、このことに対する十分な説明は、まだなされていない。

ここでは、減圧濃縮のみを扱ったが、常圧下、より高い温度で濃縮を行った場合には、気相に移行したRuO_4 (g)の反応により、RuO_2 (s)が生成する。

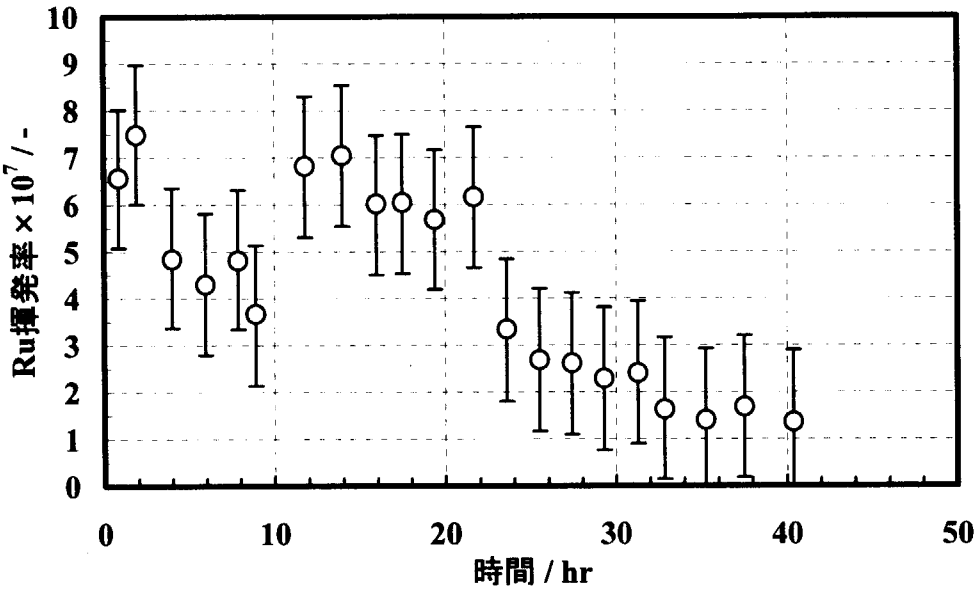


図４．３－５　模擬高レベル廃液の減圧蒸発・濃縮[9]。Ru 揮発率の時間変化。
Ru 揮発率＝（凝縮液中 Ru 濃度－ミストの寄与分）／（蒸発缶液中 Ru 濃度）。
模擬廃液の硝酸モル濃度：3 mol·l^{-1}、Ru^{III}(NO)錯体のモル濃度：8.0×10^{-3} mol·l^{-1}、模擬 FP 元素濃度の合計：0.0969 mol·l^{-1}。蒸発缶の液量：0.9 l、模擬廃液の供給流量：0.30～0.34 l·hr^{-1}、圧力：12700 Pa、蒸発缶温度：54～65 ℃。

②　か焼、ガラス固化プロセス

高レベル廃液濃縮と比べると、か焼、ガラス固化において起きる現象は、硝酸水溶液中での Ru(Ⅷ)の生成、RuO_4 の硝酸水溶液からの気相移行に加えて、固体として析出した Ru^{III}(NO)錯体の分解による Ru(Ⅳ、Ⅵ、Ⅷ)酸化物の生成、生成した Ru 酸化物の反応など多くの過程を含む複雑なもので、いまのところ十分に説明できない。ここでは、Ru の揮発率として報告されている値をまとめて**表４．３－３**に示すにとどめる。

表４．３－３ Ruの揮発率

操作	温度	Ru揮発率	文献
模擬高レベル廃液のか焼	～200 ℃ 300～1100 ℃	30～75 % 75～90 %	1)
模擬高レベル廃液のか焼 流動床を使用	400 ℃ 400 ℃ 500 ℃	0.1～40 % 0.02 %未満 (溶液を脱硝) 0.02 %	
ルテニウム錯体／硝酸水溶液のか焼	170～700 ℃	5～8 %	8)
Magnox模擬廃液のか焼	100 ℃→400 ℃ 400～600 ℃ 700～1100℃	数%→約65 % 温度とともに増加 約65% 50～75 %	
ガラス固化	－	2～9 %	
模擬高レベル廃液のか焼 連続操作	300 ℃→500 ℃ 500～700 ℃ 800 ℃	約20%→数% 温度とともに減少 1～2 % 4～5 %	10)
模擬高レベル廃液のか焼 バッチ操作	135 ℃→300 ℃ 400～500 ℃	数% → 60～80 % 温度とともに増加 数%	

４．３．２ テクネチウム、セシウム

テクネチウムは、高レベル廃液のような硝酸水溶液中では、酸化数（Ⅶ）の$HTcO_4$の状態で存在する。これが気相に移行する場合には、

$$HTcO_4\,(aq) \rightleftharpoons H^+\,(aq) + TcO_4^-\,(aq) \qquad (式４．３－７)$$

$$2HTcO_4\,(aq) \rightleftharpoons Tc_2O_7\,(aq) + H_2O \qquad (式４．３－８)$$

$$Tc_2O_7\,(aq) \rightleftharpoons Tc_2O_7\,(g) \qquad (式４．３－９)$$

の平衡[6]によると考えられる。気相において、

$$Tc_2O_7\,(g) + H_2O\,(g) \rightleftharpoons 2HTcO_4\,(g) \qquad (式４．３－１０)$$

の平衡も考えられるが、$HTcO_4$が純物質として単離できるかどうかについては異論もあること[11]から、ここでは、気相化学種は Tc_2O_7 であるとする。この Tc_2O_7 について、いくつかの性質[11]をまとめて、**表４．３－４**に示す。この表からわかるように、Tc_2O_7は、金属酸化物と考えると融点、沸点ともに低い。これは、Tc_2O_7が分子性物質であるためで、その点でRuO_4と共通する。

表４．３－４　Tc_2O_7 の性質[11]、融点、沸点、蒸気圧

p / Torr：蒸気圧、1 Torr = 133.322 Pa、T / K：絶対温度

融点		119.5±0.1 ℃	
沸点		310.6±2 ℃	
蒸気圧 25～260 ℃	固体	$\log_{10} p = 18.279 - \frac{7205}{T}$ （式４．３－１１） $\log_{10} p = 41.11 - 8.07 \log_{10} T - \frac{7969}{T}$ （式４．３－１２）	誤差 8％
	液体	$\log_{10} p = 8.999 - \frac{3571}{T}$ （式４．３－１３） $\log_{10} p = 48.38 - 12.59 \log_{10} T - \frac{6264}{T}$ （式４．３－１４）	誤差 1％

Tc_2O_7の蒸気圧の温度依存性について、**図４．３－６**に実験値[11]及び（**式４．３－１１～－１４**）による計算値を示す。この図からわかるように、固体の蒸気圧についての式、（**式４．３－１１**）と（**式４．３－１２**）との間の差は小さく、いずれの式も用いることができる。一方、液体の蒸気圧についての式、（**式４．３－１３**）と（**式４．３－１４**）では、実験値とよく一致していることから、（**式４．３－１４**）の方が推奨される。Tc_2O_7の蒸気圧は、**図４．３－１**に示したRuO_4と比べると２桁以上低く、蒸気圧は 123.6 ℃において 1 Torr である。

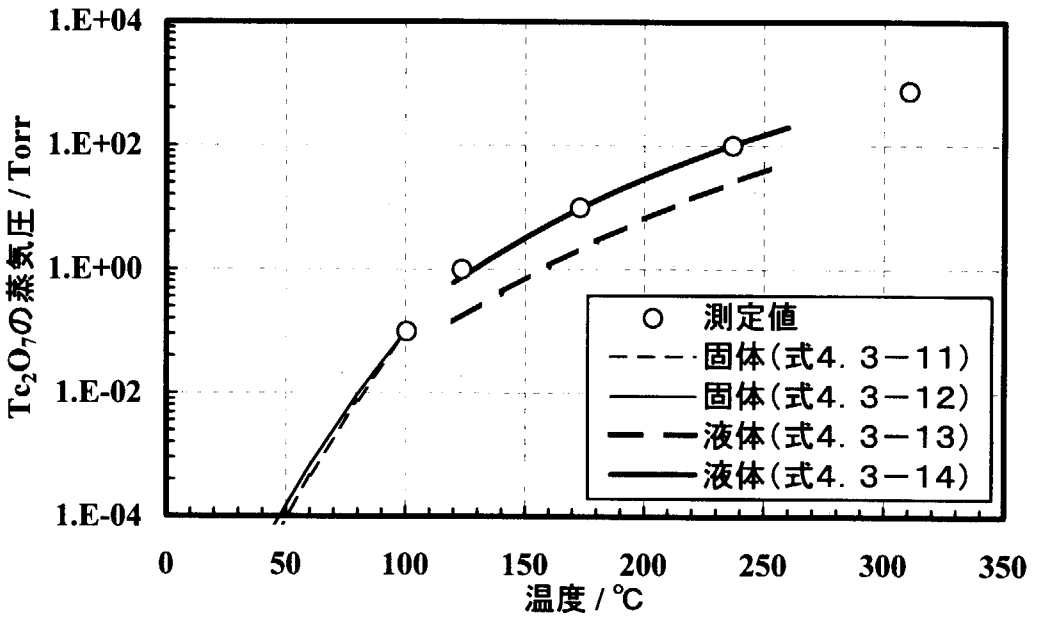


図４．３－６　Tc_2O_7固体および液体の蒸気圧[11]。○：実験値、及び（式４．３－１１～１４）を用いた計算値。

硝酸水溶液上のTc_2O_7の分圧を表す式としては、ヘンリーの法則を用いた、

$$p_{Tc_2O_7} = \frac{5.33\times10^{10}\exp\frac{-9549}{T}}{a_{H_2O}} c_{Tc,aq} \qquad \text{（式４．３－１５）}$$

p_{Tc2O7} / Pa：Tc_2O_7の分圧、$c_{Tc,aq}$ / mol･ℓ$^{-1}$：水溶液中のTcモル濃度、T / K：絶対温度
a_{H2O} / -：水の活量

の式[6]が提案されている。この式を用いて計算したTc_2O_7分圧を、**図４．３－７**に示す。ここで、Tcのモル濃度は10^{-3} mol･ℓ$^{-1}$、水の活量は0.5とした。**図４．３－４**に示したRuO_4の場合と比較すると、硝酸水溶液上でのTc_2O_7の分圧は、RuO_4の分圧より６桁低い値となる。

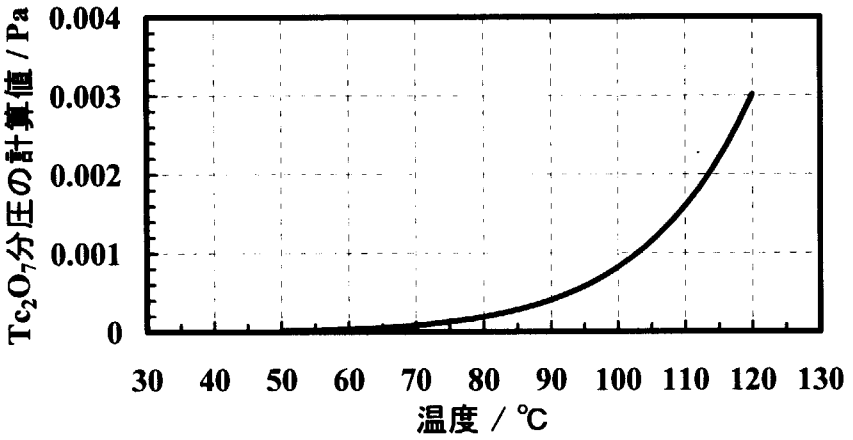


図４．３－７　（式４．３－１５）[6] を用いた Tc_2O_7 分圧 / Pa の計算値。水溶液中の Tc_2O_7 モル濃度：10^{-3} mol·l^{-1}。水の活量：0.5。

か焼またはガラス固化において、硝酸水溶液相が存在しなくなる場合には、Tc_2O_7 は直接気化すると考えられる。Tc_2O_7 についても、RuO_4 の場合と同様に、加熱により分解して TcO_2 になること[12] が知られている。この TcO_2 の揮発性は低く、また 1100 ℃まで安定である[11]。

セシウムの場合、テクネチウムと異なり、硝酸水溶液からの揮発性は低く[9]、セシウムが揮発するのは、か焼、ガラス固化などのプロセスであると考えられる。まず、セシウムの単体及び化合物についていくつかの性質[3、13、14] をまとめて、**表４．３－５**に示す。セシウムは、金属単体（沸点 668.4 ℃）、水酸化セシウム、酸化セシウムなどの形で揮発すると考えられている[1]。

表４．３－５　セシウム単体及び化合物の性質[3、13、14]

		融点[3]	沸点[3]	その他
セシウム単体	Cs	28.45 ℃	668.4 ℃	
酸化セシウム	Cs_2O	約 490 ℃ （但し N_2 雰囲気下） 400 ℃で分解		400 ℃で、単体と過酸化物に分解[13]
過酸化セシウム	Cs_2O_2	594 ℃ 650 ℃で O_2 発生		大気中で金属を燃焼させたときの生成物[14]
三酸化二セシウム	Cs_2O_3	400 ℃		
超酸化セシウム	CsO_2	432 ℃		
水酸化セシウム	CsOH	273.2 ℃		
硝酸セシウム	$CsNO_3$	414 ℃	分解	加熱により亜硝酸セシウムに分解[13]

か焼またはガラス固化における、セシウムまたはテクネチウムの揮発率について報告されている値[8、10]をまとめて、**表４．３－６**に示す。表中、セシウムとテクネチウムが共存する条件下600 ℃でか焼した場合[8]に、セシウムの揮発率とテクネチウムの揮発率との間に強い相関が見られる。これは、$CsTcO_4$ の形で揮発していることを示すと考えられる。1050 ℃では、セシウム揮発率とテクネチウム揮発率の間の相関は弱い。

表４．３－６セシウム、テクネチウムの揮発率[8、10]

操作	温度	Cs 揮発率		Tc 揮発率	文献
		Tc 非共存	Tc 共存		
か焼	600 ℃	0.4 %前後	0.9～40 %	0.7～19 %	8)
ガラス固化	1050 ℃	1 %前後	4～6 %	4～10 %	
か焼	300→400 ℃			数%→10 数% 温度とともに増加	10)
	400→500 ℃			10%→0.3 %程度 温度とともに減少	
	500→800 ℃			0.3 %→10 数% 温度とともに増加	

４．３．３　準揮発性核種への対策

ルテニウム、セシウムについては、通常のオフガス処理システム（凝縮器、洗浄塔、フィルター）でも、10^9 以上の除染係数が得られる[1]。テクネチウムについては、明確な報告はない。しかし、Tc_2O_7 の蒸気圧が RuO_4 と比べて低いことから考えると、凝縮器、洗浄塔では同程度の除染係数が得られると考えられる。また、ルテニウムについては、シリカゲルを用いたフィルターによって、さらに 10^2～10^3 の除染係数を得ることができる[1]。

（引用文献）

1） International Atomic Energy Agency: STI-DOC-10-220, “Control of Semivolatilie Radionuclides in Gaseous Effluents at Nuclear Facilities (IAEA Technical Reports Ser. No. 220)”, (1982).

2） “Gemelins Handbuch der Anorganischen Chemie System Nummer 63 Ruthenium Ergänzungsband”, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr., 63(1970).

3） 日本化学会 編：「改訂４版 化学便覧 基礎編Ⅰ」、丸善、東京、28, 143, 205(1994)。

4） 日本化学会 編：「改訂４版 化学便覧 基礎編Ⅱ」、丸善、東京、123-124(1994)。

5） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed. : RHO-MA-116, “Purex Technical Manual”, Chapter 6, 96-97(1980).

6） Sasahira, A., Hoshikawa, T., Kamoshida, M., Kawamura, F.: J. Nucl. Sci. Technol., 31, 1222(1994).

7） Blasius, E., Mueller, K.: Radiochim. Acta, 37, 217(1984).

8） Cains, P. W., Yewer, K. C., Warnig, S.: Radiochim. Acta, 56, 99(1992).

9） Sasahira, A., Hoshikawa, T., Kamoshida, M., Kawamura, F.: J. Nucl. Sci. Technol., 33, 753(1996).

10） Igarashi, H., Kato, K., Takahashi, T.: PNC-TN-8410-91-274, “Volatilization Behavior of Semivolatile Elements in Vitrification of High-Level Liquid Waste; Research Report on Solidification of High-Level Liquid Waste”, (1991).

11） “Gemelin Handbook for Inorganic Chemistry, Technetium, Supplement Volume 2, Metal, Alloy, Compounds, Chemistry in Solution, System Number 69,” Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 46, 49, 53(1983).

12） Heslop, R. B., Jones, K.（齋藤喜彦 訳）:「無機化学 下」、東京化学同人、東京、778(1978)。

13） 化学大事典編集委員会 編：「化学大事典 縮刷版」、共立出版、東京、３巻、915(1963)；４巻、781(1987)。

4．4 NO_x

窒素の酸化物としては、窒素の取り得る形式酸化数（Ⅰ～Ⅴ）に応じて、N_2O、NO、N_2O_3、NO_2（N_2O_4）、N_2O_5が知られており、これらの化学種のいくつかは、様々な反応により同時に存在し得る。そのため、しばしば、窒素酸化物を、化学種を特定しないでNO_xと呼ぶ。N_2O～N_2O_5のいくつかの性質[1)]をまとめて**表4．4－1**に示す。

表4．4－1 NO_xの性質[1)]

分子式	分子量	融点	沸点	色
N_2O	44.0	-90.8 ℃	-88.5 ℃	無色
NO	30.0	-163.6 ℃	-151.8 ℃	気体 無色 固体、液体 青色
N_2O_3	76.0	-102 ℃	3.5 ℃	気体 赤褐色 固体、液体 青色
NO_2 （液体ではN_2O_4）	46.0 (92.0)	-9.3 ℃	21.3 ℃	気体 赤褐色 液体 黄色 固体 無色
N_2O_5	108.0	30 ℃	分解 45～50 ℃	無色

表中に示した沸点の値から、常圧、常温付近で、N_2O、NO、N_2O_3が気体、NO_2は液体（N_2O_4）または気体、N_2O_5は固体であることがわかる。再処理プロセスに関係が深いものとして、この節では、これらの中で特にNO、NO_2を扱う。

4．4．1 NO_xの化学反応

NO_xは、硝酸の製造をはじめとする重要な化学工業の原料の一つであり、それらの反応について、多くの研究が行われてきた。現在では、オフガス中NO_xの各化学種の組成比、NO_xの水またはアルカリ水溶液への吸収などのシミュレーション計算も行われる。NO_xの化学反応のうち、代表的な気相反応、または気－液相反応について、反応式、平衡式および平衡定数[2－4)]をまとめて、**表4．4－2**に示す。

表４．４－２　NO_xの代表的な反応[2－4)]

p_A [atm または Pa]：化学種 A の分圧（1 atm = 1.01325×10^5 Pa）、T [K]：絶対温度

$c_{A,g}$ [mol·m^{-3}]：化学種 A の気相中モル濃度

反応式	平衡式	平衡定数	文献
$2NO_2\,(g) \rightleftarrows N_2O_4\,(g)$ 反応① （式４．４－１）	$K_{1p,g}=\dfrac{p_{N_2O_4}}{p_{NO_2}^2}$	$\log_{10}\left(K_{1p,g}/\mathrm{atm}^{-1}\right)=\dfrac{2993}{T}-9.226$ あるいは $\log_{10}\left(K_{1p,g}/10^3\ \mathrm{Pa}\right)=\dfrac{2993}{T}-11.232$ （式４．４－２）	2)
		$K_{1p,g}/\mathrm{atm}^{-1}=1.0\times10^{-9}\exp\dfrac{6781}{T}$ （式４．４－３）	3)
$NO\,(g)+NO_2\,(g)$ $\rightleftarrows N_2O_3\,(g)$ 反応② （式４．４－４）	$K_{2p,g}=\dfrac{p_{N_2O_3}}{p_{NO}p_{NO_2}}$	$\log_{10}\left(K_{2p,g}/\mathrm{atm}^{-1}\right)=\dfrac{2073}{T}-7.234$ あるいは $\log_{10}\left(K_{2p,g}/10^3\ \mathrm{Pa}\right)=\dfrac{2073}{T}-9.240$ （式４．４－５）	2)
		$K_{2p,g}=7.58\times10^{-10}\exp\dfrac{4700}{T}\ /\mathrm{atm}^{-1}$ （式４．４－６）	3)
$NO\,(g)+NO_2\,(g)+H_2O\,(g)$ $\rightleftarrows 2HNO_2\,(g)$ 反応③ （式４．４－７）	$K_{3p,g}=\dfrac{p_{HNO_2}^2}{p_{NO}p_{NO_2}p_{H_2O}}$	$K_{3p,g}/10^3\ \mathrm{Pa}=1.67\times10^{-2}$ 25 ℃　（式４．４－８）	2)
$NO\,(g)+NO_2\,(g)+H_2O\,(l)$ $\rightleftarrows 2HNO_2\,(aq)$ 反応③' （式４．４－７'）	$K'_{3c,gl}=\dfrac{c_{NO,g}c_{NO_2,g}}{c_{HNO_2,l}^2}$	$K'_{3c,gl}/--=9.462\times10^{11}\exp\dfrac{-11320}{T}$ 0～40 ℃　（式４．４－９）	4)
$3NO_2\,(g)+H_2O\,(g)\rightleftarrows$ $2HNO_3\,(g)+NO\,(g)$ 反応④ （式４．４－１０）	$K_{4p,g}=\dfrac{p_{HNO_3}^2p_{NO}}{p_{NO_2}^3p_{H_2O}}$	$K_{4p,g}/\mathrm{atm}^{-1}=1.12\times10^{-9}\exp\dfrac{4800}{T}$ （式４．４－１１）	3)

（1） NOの反応

① NOの溶解度[2)]

純水に対するNOの溶解度は、ヘンリー定数として、

$$\log_{10} H_{\mathrm{NO,\,water}} / \mathrm{mol}\cdot l^{-1}\cdot \mathrm{Pa}^{-1} = -0.822 - \frac{1463.32}{T} \qquad \text{（式4．4－12）}$$

$H_{\mathrm{NO,\,water}}$ [mol·l^{-1}·Pa^{-1}]：NO (g)の純水に対するヘンリー定数、T [K]：絶対温度

が得られている。この式から明らかなように、温度の上昇にともない、ヘンリー定数または溶解度は減少する。電解質水溶液の場合、NOのヘンリー定数は、イオン強度の関数として、

$$\log_{10} \frac{H_{\mathrm{NO,\,electrolyte}}}{H_{\mathrm{NO,\,water}}} = -\sum k_s I_c \qquad \text{（式4．4－13）}$$

$H_{\mathrm{NO,\,electrolyte}}$ [mol·l^{-1}·Pa^{-1}]：NOの電解質水溶液に対するヘンリー定数

k_s / l·mol^{-1}：塩析効果を表すパラメータ

I_c / mol·l^{-1}：イオン強度（モル濃度）

で表される。この式からわかるように、塩類の濃度の増加にともない、塩析効果によってNOの溶解度は減少する。k_sは、

$$k_s = i^{+} + i^{-} + i_g \qquad \text{（式4．4－14）}$$

i^{+}またはi^{-}：ある特定のカチオン、またはアニオンについて定められたパラメータ

i_g：ある特定の溶質ガスについて定められたパラメータ

で表され、NOについては、$i_g = 0.037$とされている。イオン強度が一定であれば、溶液のpHは、溶解度にはほとんど影響を与えない。

② NOの酸素による酸化反応

NOの酸素による酸化反応は、気相中または水溶液中のいずれでも起こる。まず、気相中での反応[2)]については、その化学量論的な反応式は、

$$2NO\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2NO_2\,(g)$$ 反応⑤ （式４．４－１５）

で表され、その反応機構は、

$$2NO\,(g) \rightleftharpoons (NO)_2\,(g)$$ 反応⑥ （式４．４－１６）

$$(NO)_2\,(g) + O_2\,(g) \rightleftharpoons N_2O_4\,(g)$$ 反応⑦ （式４．４－１７）

$$N_2O_4\,(g) \rightleftharpoons 2NO_2\,(g)$$ 反応① （式４．４－１）

の３つの素反応によると考えられている。また、（式４．４－１７）による酸化ステップが律速で、温度 350 ℃以下においては、その逆反応は無視できる程度に遅い。この反応の活性化エネルギーの値として提案されている値をまとめて、表４．４－３に示す。

表４．４－３　反応$(NO)_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow N_2O_4\,(g)$の活性化エネルギー[2)]

E_A / kJ·mol^{-1} (kcal·mol^{-1})	温度範囲
-7.1 (-1.7)	30～90 ℃
-6.48±0.8 (-1.55±0.2)	0～60 ℃
-7.32 (-1.75)	20～70 ℃
-4.2 (-1.0)	205 ℃

反応速度式[3)]としては、圧力を用いた式、

$$\frac{dp_{NO_2}}{dt} = 0.2166 \exp\frac{1399}{T} p_{NO}^2 p_{O_2}$$ （式４．４－１８）

p_A [atm]：化学種 A の分圧（1 atm＝1.01325×10^5 Pa）、t [s]：時間、T [K]：絶対温度

が提案されている。（式４．４－１８）からも明らかなように、この反応は低温、または高圧であるほど速い。また、この式の活性化エネルギーの値を計算すると、-11.6 kJ·mol^{-1} となり、表４．

４－３の値よりも絶対値は大きい。

次に、水溶液中における反応[4]は、

$$2NO\,(aq) + O_2\,(aq) \longrightarrow 2NO_2\,(aq) \qquad \text{反応⑤'} \qquad \text{（式４．４－１５'）}$$

で表され、反応速度式として、

$$\frac{dc_{NO_2,aq}}{dt} = 1.8\times10^8 \exp\frac{-1.03\times10^4}{RT} c^2_{NO,aq} c_{O_2,aq} \qquad \text{（式４．４－１９）}$$

$c_{A,aq}$ [mol·l^{-1}]：化学種 A の水溶液中モル濃度、t [s]：時間、

R：気体定数（8.314510 J·K^{-1}·mol^{-1}）、T [K]：絶対温度

が提案されている。

（２） NO_2の水への溶解 [2]

NO_2の水への溶解は、単純な溶解ではない化学反応をともなう。NO_2 (g)の水への溶解・吸収反応は、

$$N_2O_4\,(g) \rightleftarrows N_2O_4\,(aq) \qquad \text{反応⑧} \qquad \text{（式４．４－２０）}$$

$$N_2O_4\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftarrows H^+\,(aq) + NO_3^-\,(aq) + HNO_2\,(aq) \qquad \text{反応⑨} \qquad \text{（式４．４－２１）}$$

で表される。この反応の速度は、擬一次の速度式で表され、

$$r_{N2O4} = p_{N2O4} H_{N2O4} (D_{N2O4} k^{(1)}_{1,gl})^{0.5} \qquad \text{（式４．４－２２）}$$

r_{N2O4} [10^3 mol·m^{-2}·s^{-1}]：N_2O_4の吸収速度、p_{N2O4} [10^3 Pa]：N_2O_4の分圧

H_{N2O4} [mol·m^{-3}·Pa^{-1}]：N_2O_4のヘンリー定数、D_{N2O4} [m^2·s^{-1}]：液相中のN_2O_4拡散係数

$k^{(1)}_{1,gl}$ [m^{-1}]：擬一次反応速度定数

である。N_2O_4分圧 0.0013～30.4 Pa、温度 3～75 ℃での実験から、以下の式が提案されている。

$$\log_{10}\frac{r_{N_2O_4}}{p_{N_2O_4}} = -2.486 - \frac{760}{T} \qquad (式4．4－23)$$

T [K]：絶対温度

（3） $(NO+NO_2)$のアルカリ水溶液による吸収[3)]

NO_2 ガスのアルカリ水溶液による吸収反応は、これまで、水による吸収とあまり差がないと考えられてきた。しかし、平面接触撹拌槽を用い、NO_x 0.5-15 %／ヘリウムバランス混合ガスを水酸化ナトリウム水溶液に吸収させ、液境膜における挙動、水酸化ナトリウムの濃度の影響についての実験から、$(NO+NO_2)$混合ガスの場合、吸収速度が高くなることが見いだされている。その理由は、亜硝酸の生成であると考えられている。

気相における反応は、

$$2NO_2\,(g) \rightleftarrows N_2O_4\,(g) \qquad 反応① \qquad (式4．4－1)$$

$$NO\,(g) + NO_2\,(g) \rightleftarrows N_2O_3\,(g) \qquad 反応② \qquad (式4．4－4)$$

で表され、気－液相間の反応は、

$$N_2O_3\,(g) + H_2O\,(l) \rightleftarrows 2HNO_2\,(aq) \qquad 反応⑩ \qquad (式4．4－24)$$

$$N_2O_4\,(g) + H_2O\,(l) \longrightarrow HNO_2\,(aq) + H^+\,(aq) + NO_3^-\,(aq) \qquad 反応⑨' \qquad (式4．4－21')$$

で表される。反応で生成した HNO_2、H^+は、液本体から拡散した OH^-と、

$$HNO_2\,(aq) + OH^-\,(aq) \longrightarrow NO_2^-\,(aq) + H_2O\,(l) \qquad 反応⑪ \qquad (式4．4－25)$$

$$H^+\,(aq) + OH^-\,(aq) \longrightarrow H_2O\,(l) \qquad 反応⑫ \qquad (式4．4－26)$$

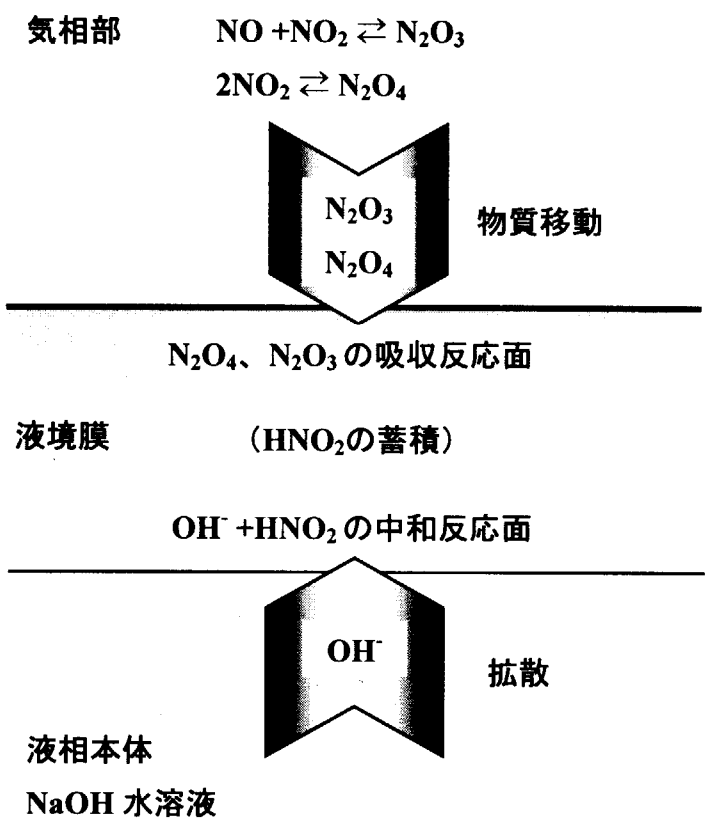


図４．４－１　OH^-の拡散が遅い場合の（$NO+NO_2$）混合ガスのアルカリ水溶液による吸収の機構

により表される反応で中和される。このとき、液相表面付近に境膜を考え、**図４．４－１** のように、気相部、吸収反応面（境膜内）、中和反応面（境膜内）、液相本体部（境膜外）に分かれていると考える。

OH^-の拡散速度が吸収速度に比べて十分に速い場合、中和反応面はほとんど吸収反応面と一致し、このとき、吸収速度は擬一次の反応速度式で表される。すなわち、

$$\frac{r_{N_2O_3}}{c_{N_2O_3,i}} = k^{(l)}{}_2 \qquad \text{（式４．４－２７）}$$

$$\frac{r_{N_2O_4}}{c_{N_2O_4,i}} = k^{(l)}{}_3 \qquad \text{（式４．４－２８）}$$

$r_{N_2O_3}$ [mol·m^{-2}·s^{-1}]：N_2O_3の吸収反応速度　　$c_{N_2O_3,i}$ [mol·m^{-3}]：気相界面のN_2O_3モル濃度

$k^{(l)}{}_2$ [m·s^{-1}]：N_2O_3吸収の擬一次反応速度定数

$r_{N_2O_4}$ [mol·m^{-2}·s^{-1}]：N_2O_4の吸収反応速度　　$c_{N_2O_4,i}$ [mol·m^{-3}]：気相界面のN_2O_4モル濃度

$k^{(l)}{}_3$ [m·s^{-1}]：N_2O_4吸収の擬一次反応速度定数

である。報告されている擬一次反応速度定数を、**表４．４－４**に示す。

表４．４－４　OH^-の拡散が十分速い場合に（$NO+NO_2$）混合ガスの吸収速度を表す擬一次反応速度定数[m·s^{-1}] の値[3)]

分子	定数	温度	
		2 ℃	25 ℃
N_2O_3	$k^{(l)}{}_2$ / m·s^{-1}	2.94	1.84
N_2O_4	$k^{(l)}{}_3$ / m·s^{-1}	0.024	0.026

これに対して、OH^-の拡散が遅い場合には、**図４．４－１**に示したように、中和反応面が吸収反応面から離れる。このとき、それらの中間部分にHNO_2分子が蓄積し、**（式４．４－２４、－４）**で表される平衡が成立することで、**（式４．４－２１'）**の反応が主となり、水による吸収とあまり変わらないようになり得る。**図４．４－２**に示したように、N_2O_4の吸収速度r_{N2O4}は濃度に依存せず、ほぼ一定値を示す。これに対し、N_2O_3の吸収速度r_{N2O3}の場合には、アルカリ濃度が0から増加するのにともなって、吸収速度も増加する。さらにアルカリ濃度が増加し、10^3 mol·m^{-3}を越えると吸収速度r_{N2O3}は、ほぼ一定になる。

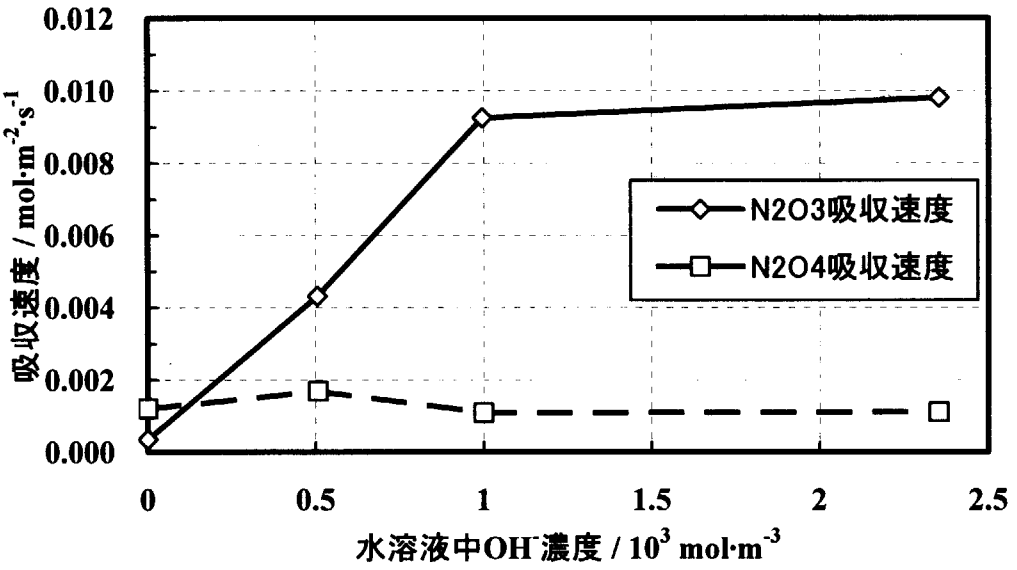


図４．４－２　温度25 ℃におけるアルカリ水溶液へのN_2O_3、N_2O_4の吸収速度。NO 2.5 %、NO_2 2.5 %／He バランス。

４．４．２　亜硝酸塩と酸の平衡反応

亜硝酸塩の水溶液に酸を加えて、亜硝酸を生成させ、それを自己分解させることは、NO_xガスを発生させる方法としてよく知られた方法である。このとき、溶液が気相に開放されている場合には、水溶液中での反応により生成したNO_xは気相に移行することにより、亜硝酸の分解が継続する。これに対して、NO_xが気相に移行しない場合には、反応が平衡となり、亜硝酸が分解しなくなることが報告されている[4)]。

図４．４－３に、溶液が密封され気相が共存しない実験条件下での、溶液中の亜硝酸濃度の時間変化[4)]を示す。ここで、温度は298 K、初期のH^+濃度は一定で、初期のNO_3^-濃度を変化させている。このとき、溶液中で起きる反応は、

$2HNO_3\,(aq) \rightleftarrows NO\,(aq) + NO_2\,(aq) + H_2O\,(l)$　反応③"　（式４．４－７"）

平衡定数 $K''_{-3c,aq} = \dfrac{c_{NO,aq}\,c_{NO_2,aq}}{c_{HNO_2,aq}}$　（式４．４－２９）

$2NO\,(aq) + O_2\,(aq) \longrightarrow 2NO_2\,(aq)$　反応⑤'　（式４．４－５'）

$2NO_2\,(aq) \rightleftarrows N_2O_4\,(aq)$　反応①'　（式４．４－１'）

平衡定数：$K'_{1c,aq} = \dfrac{c_{N_2O_4,aq}}{c^2_{NO_2,aq}}$　（式４．４－３０）

$N_2O_4\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftarrows HNO_2\,(aq) + H^+\,(aq) + NO_3^-\,(aq)$　反応⑨　（式４．４－２１）

平衡定数：$K_{9c,aq} = \dfrac{c_{N_2O_4,aq}}{c_{H+,aq}\,c_{NO3-,aq}\,c_{HNO_2,aq}}$　（式４．４－３１）

$c_{A,aq}$ [mol·l^{-1}]：水溶液中の化学種 A のモル濃度

で表される。

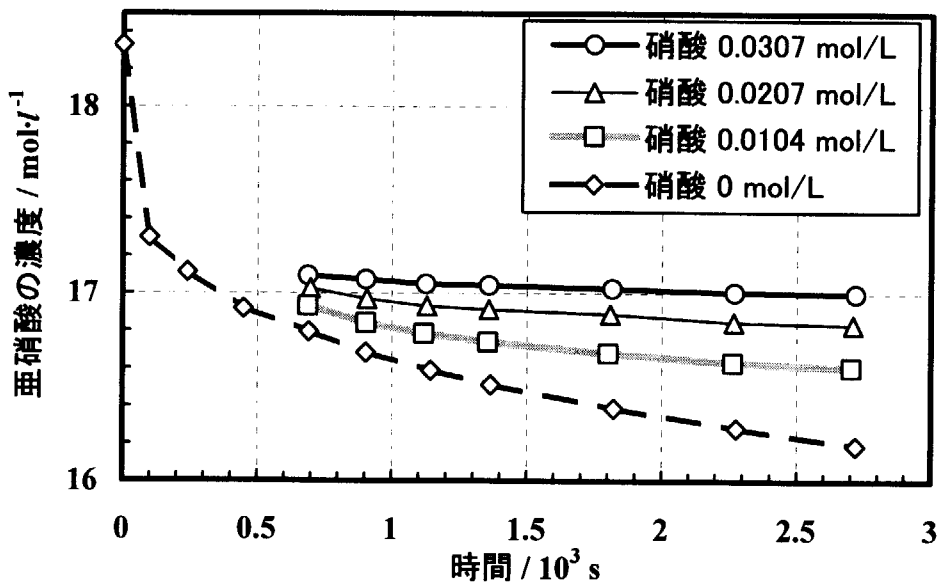


図４．４－３　気相非共存下での亜硝酸の分解反応[4]。亜硝酸濃度の時間変化への NO_3^- 濃度の影響。温度：298 K、初期 $NaNO_2$ 濃度：0.0183 mol·l^{-1}、（硝酸＋塩酸）の初期濃度：0.123 mol·l^{-1}、硝酸の初期濃度：0～0.0307 mol·l^{-1}。

まず、反応の初期では、溶存酸素があるために、（式４．４－２８）の反応によって、溶液中の亜硝酸濃度は、相対的に速く減少する。その後、亜硝酸の濃度は、本来の分解反応により相対的にゆっくり減少する。図４．４－３からわかるように、NO_3^-濃度の増加にともなって、分解反応速度は遅くなり、平衡時の亜硝酸濃度は高くなる。本来の分解反応による遅い反応速度は、NO_3^-の濃度変化として、

$$\frac{dc_{NO_3^-,aq}}{dt} = 8.46\times10^{11}\exp\left(-\frac{1.36\times10^5}{RT}\right)\left(\frac{c^4_{HNO_2,aq}}{c^2_{NO,aq}} - \frac{c_{H^+,aq}c_{NO_3^-,aq}c_{HNO_2,aq}}{2.97\times10^8\exp\left(-\frac{6.94\times10^4}{RT}\right)}\right)$$

（式４．４－３２）

t [s]：時間、R：気体定数（8.314510 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$）、$T$ [K]：絶対温度

で記述される。また、プロトン濃度の値は、亜硝酸に対して十分過剰(モル濃度比で 6.6 倍以上)であれば、ほとんど影響を与えない。

４．４．３　硝酸・亜硝酸の気液平衡・蒸気圧

硝酸水溶液では、硝酸の分子は、気相と液相に分かれて存在し平衡状態になる。液相中の硝酸分子は、硝酸イオンおよび水素イオンと平衡に達している。反応式で表すならば、

$$HNO_3\,(g) \rightleftarrows HNO_3\,(l) \rightleftarrows H^+_{aq} + NO_3^-{}_{aq} \qquad \underline{反応⑬} \qquad （式４．４－３３）$$

となる。硝酸イオン、水素イオンが直接気相に移行することは起きないが、平衡状態では、HNO_3 (l)を経由することによって、見かけ上、

$$HNO_3\,(g) \rightleftarrows H^+_{aq} + NO_3^-{}_{aq} \qquad \underline{反応⑭} \qquad （式４．４－３４）$$

の平衡が成立する。この平衡に基づいて、硝酸水溶液の蒸気圧が決まる。硝酸の蒸気圧については、１．４節で扱う。亜硝酸の場合にも、硝酸と同様の平衡反応、

$$HNO_2\,(g) \rightleftharpoons HNO_2\,(l) \rightleftharpoons H^+_{aq} + NO_2^-{}_{aq} \qquad (式4．4－35)$$

によって、見かけ上、亜硝酸イオン、水素イオンと気相中の亜硝酸分子との間に平衡が成立する。その平衡定数をK_{12}とすると、

$$K_{12} = \frac{a_{H^+} a_{NO_2^-}}{a_{HNO_2}} \qquad (式4．4－36)$$

であり、25 ℃おける値として、pHによって大きく変化するが、

$$K_{12} = 5.1\times10^{-1} \text{ または } 7.1\times10^{-1} \text{ mol·m}^{-3}$$

の値が提案されている[2)]。また、$K_{12} = 5.1\times10^{-1}$ mol·m^{-3}と、自由生成エネルギーから算出された、

$$H_{HNO_2} = \frac{a_{HNO_2}}{P_{HNO_2}} = \frac{K_{12p}}{K_{12}} = 0.484 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$$ ：亜硝酸のヘンリー定数

から、

$$K_{12p} = \frac{a_{H^+} a_{NO_2^-}}{P_{HNO_2}} = 2.47\times10^{-1} \text{ mol}^2\cdot\text{m}^{-6}\cdot\text{Pa}^{-1}$$

が算出されている[2)]。

（引用文献）

1） 日本化学会 編：「改訂４版 化学便覧 基礎編Ｉ」、丸善、東京、175-176(1994)。

2） Joshi, J. B., Mahajani, V. V., Juvekar, V. A.: Chem. Eng. Commun., 33, 1(1985).

3） 化学工学協会 編：「プロセス設計シリーズ４ 反応吸収を中心とする設計」、丸善、東京、120-132(1974)。

4） 二宮康平、栗林敦、河野尚志：化学工学論文集、8、590(1982)。

5） 江口弥：化学工学論文集、15、1102(1989)。

４．５　希ガスの回収

再処理オフガス処理は、すでに４．１及び４．２で示したように従来より開発・改良が加えられ、希ガスや ^{3}H、^{14}C を除けば既に確立した技術として稼働中のプラントに採用されている。再処理工場からの放射性物質放出量の一層の低減を目的として、オフガスからの希ガスの分離除去技術について様々な研究が行われてきた。

４．５．１　回収法

（１）　深冷蒸留法

液化蒸留法そのものは、気体成分間の沸点の差を利用して分離を行うもので、一般産業界では従来から行われている。同様の原理を利用して、溶解オフガス等に含まれる希ガス等の沸点近傍まで冷却（例えば液体窒素を用いガス全体を-180℃程度にまで冷却）し、分離・回収する方法が深冷蒸留法である。回収率が高く、高い分離性能を有するが、Kr-85 からの放射線により酸素から爆発性のオゾンが発生するため、前もって酸素除去を行う必要がある。

米国 ICPP（アイダホ化学処理工場）でパイロット試験によりその有用性は確認された。独国においても液化蒸留法を用いたコールド試験が行われた。国内では核燃料サイクル開発機構（旧動力炉核燃料開発事業団）によりパイロット規模の実証試験が行われ、その後クリプトン回収技術開発施設において東海再処理工場のヘッドエンドからのオフガスを用い、回収・固定化技術に関する研究が行われた[1、2)]。

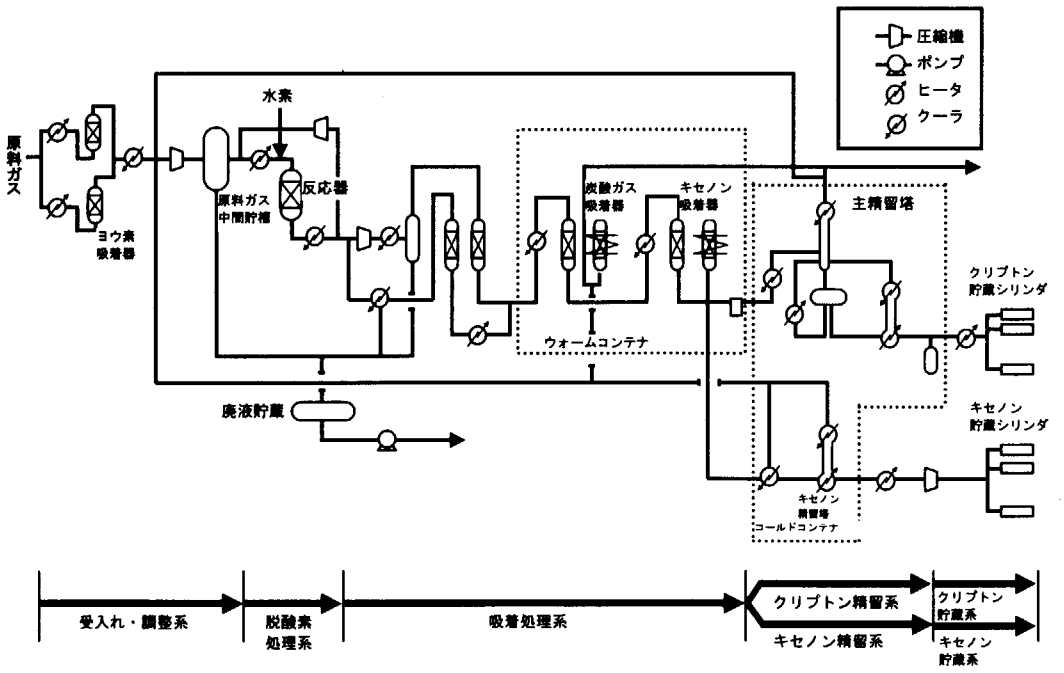


図４．５－１　クリプトン回収技術開発施設工程概要[1)]

図４．５－１にクリプトン回収技術開発施設の工程概要を示す[1)]。工程は、受入調整系、脱酸素処理系、吸着処理系、クリプトン精留系及びクリプトン貯蔵系、並びにキセノン精留系及びキセノン貯蔵系からなる。

①受入調整系では、銀ゼオライト吸着剤による放射性ヨウ素の除去を行うほか、オフガスの流動変動を吸収し次の工程へ一定の流量で供給する。②脱酸素処理系では、酸素、NOx 等を除去する。受入調整系からのガスに窒素を加え約2%程度の酸素濃度とし、予熱器で加熱後触媒により水素と結合させ除去する。③吸着処理系では、ガスを低温にした際に閉塞の原因となる水分の他、二酸化炭素（C-14 を含む）、キセノンをそれぞれ吸着分離する。水分については、大部分の水を凝縮分離し、残分はアルミナ等により吸着分離する。水分除去後冷却し、モレキュラーシーブにより二酸化炭素(C-14 を含む)を吸着分離する。二酸化炭素を除去したガスはさらに冷却後、シリカゲルによりキセノンが吸着分離される。これら吸着器はそれぞれ２基ずつ設置され、１基が運転されている間、他の１基は再生され交互に使用される。④クリプトン精留系及びクリプトン貯蔵系は、主精留塔とクリプトン精留塔の２つの精留塔からなり、主精留塔でガス中に微量に含まれるクリプトンが回収された後、クリプトンが蓄積された液はクリプトン精留塔へ送られ、濃縮減容される。濃縮されたクリプトンはステンレス製シリンダ(50 リットル)に封入貯蔵する。⑤キセノン精留系及びキセノン貯蔵系では、キセノン吸着器で分離したガス（キセノンを含む窒素ガスで微量のクリプトンも含む）をキセノン液化塔に入れ、液体窒素で冷却することにより、窒素、クリプトンを液化させ、キセノン及びクリプトンの一部を凍結させる。次に沸点の低い窒素を蒸発させ、凍結したキセノン及びクリプトンを融解液化しキセノン精留塔にてキセノンを微量のクリプトンと分離する。回収したキセノンは気化させた後、圧縮機を用いステンレス製シリンダ(50 リットル)に封入貯蔵する[1、2)]。

（２） 溶媒吸収法

溶媒への低温での吸収係数の差が大きいことを利用して、希ガスを選択的に吸収分離する方法であり、連続操作が可能で濃度変動に対する裕度が大きいほか、オゾンによる爆発、燃焼などの危険性が少ないと言われている。しかしながら、溶媒の放射線損傷が生じ、溶媒再生系等の２次廃棄物が発生する。米国 ORNL（オークリッジ国立研究所）で開発、パイロット規模の試験が行われた。独国では、深冷蒸留法、吸着法の他溶媒吸収法が検討された結果、溶媒吸収法が採用され、さらに改良が進められた上、パイロット規模の実証試験が行われた。

独国では大型再処理施設における希ガス回収のため、米国 ORNL で開発研究が行われていた溶媒吸収法の技術をベースとして、高圧下のプロセスを常圧に変更し、さらに単位操作毎に独立していた塔をまとめて１塔にする等の改良を加えた後、溶解オフガス系統全体のパイロット実験装置を用いて運転データを取得し、性能評価を行った[3－5)]。パイロット実験装置の概要を**図４．５－２**に示す。前段には硝酸洗浄塔とフィルタを設け、溶解オフガスからエアロゾル、NOx 及びヨウ素を除去している。続く後段でキセノン、クリプトン及び二酸化炭素（C-14

含む）を分離除去する。後段のプロセスは、**表４．５－１**で示す装置で構成される。これらは、すべて大気圧以下で運転され、－30℃の冷凍庫内（図中の破線で囲んだ部分）に格納される。このうち、洗浄塔で用いられる吸収液としてR-12（フロン－12、CCl_2F_2）を用いている。しかしながら、現在フロンは環境影響の点から使用できないため、代替となる吸収溶媒を選定する必要がある。

表４．５－１　キセノン、クリプトン、二酸化炭素分離除去装置構成機器の概要[5)]

機　　器	分離対象成分	吸収液	操作温度[℃]
低温洗浄・吸着塔	NOx、HNO_3蒸気、H_2O蒸気等	HNO_3	-30
ガス冷却器	凍結成分	—	-130
希ガス洗浄塔	キセノン、CO_2	R-12	-30, -120
希ガス洗浄塔	クリプトン	R-12	-30, -148

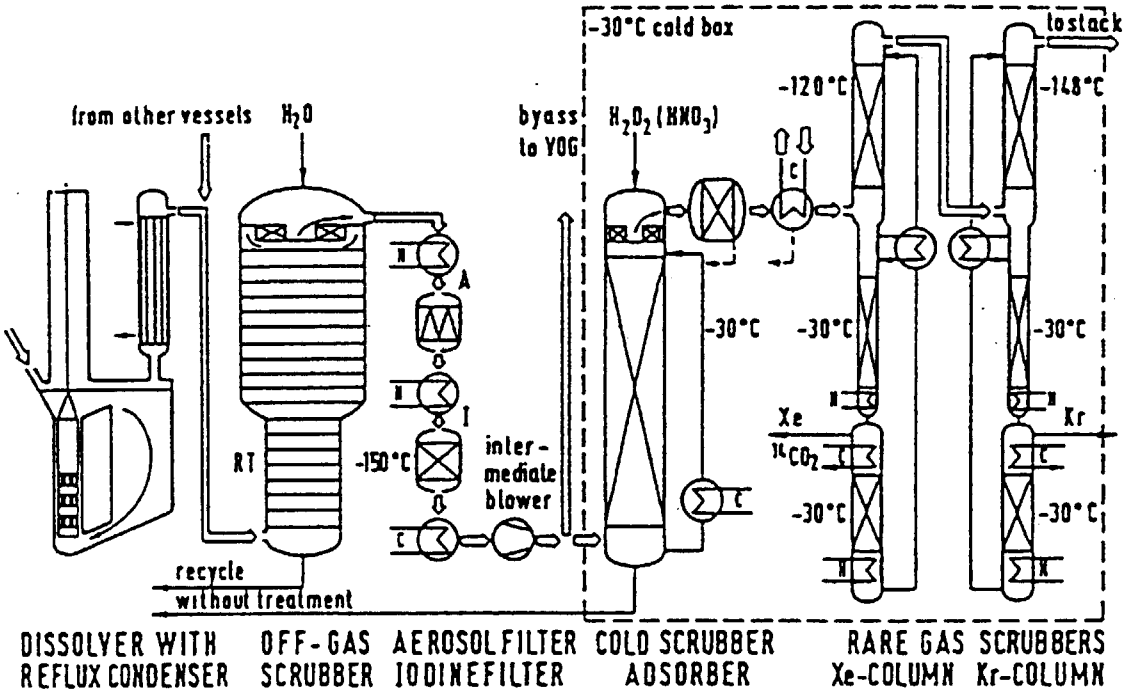


図４．５－２　溶解オフガス処理システム概要[5)]

（3） 活性炭吸着法

活性炭への吸着効率の相違を利用し、希ガスを低温で選択的に吸着分離する方法である。オゾンの蓄積による危険性はなく、装置がコンパクトな上、低温での希ガスの分離回収性能が優れているが、活性炭が可燃物であるため火災の危険性がある。実験室規模であるが米国 ICPP 及び独国で試験が行われた。このうち、独国では以下の構成からなるプロセスが検討された[6]（**図４．５－３**参照）。クリプトン除去プロセスフローシートを**図４．５－４**に示す。フローシート中に示されたカラムサイズは、125 kg/hr の処理量の溶解槽に対応するものである。

①NOx 及び H-3 を含む水分をモレキュラーシーブにより除去し、溶解槽中へガスとともにリサイクルする。

②オフガス中のクリプトンの濃縮を行うとともに活性炭によりキセノンを分離する。

③残ったオフガス中のクリプトンをガスクロマトグラフィーの方法により分離し、活性炭入りのシリンダに純粋なクリプトンに封入する。

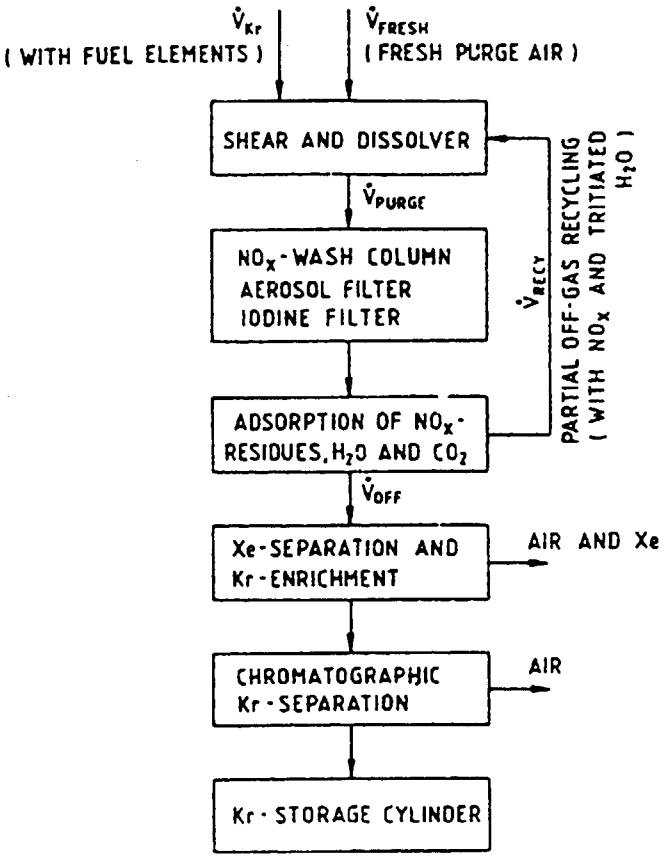


図４．５－３ 吸着を用いたクリプトン分離システム概要[6]

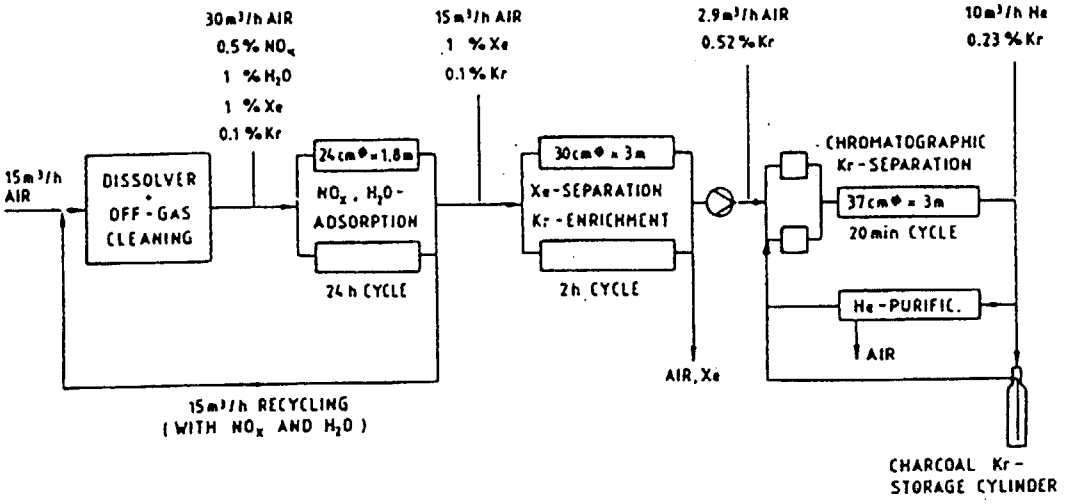


図４．５－４　吸着法によるクリプトン回収・固定化プロセスフローシート[6)]

（４）　選択透過膜法

隔膜の透過係数の相違を利用し、希ガスを選択的に透過分離する方法であり、希ガスに対し、選択透過性を持つある種の有機膜（シリコンゴム、ポリエチレン、ポリエステル等）が利用される。なお、ウラン濃縮法の１つであるガス拡散技術で用いられる多孔質の隔膜（アルミナ）とそのカスケード分離技術を応用した隔膜法も報告されている。有機膜法は透過膜の分離係数が大きく、カスケード所要段数は少ないが、耐放射線性に劣る。また、多孔質膜法は、隔膜の耐放射線性に優れているものの、カスケード所要段数が比較的大きくなる。有機膜法については、米国及び日本での研究実績があるほか、多孔質隔膜法については原研における工学規模試験の実績がある[7)]。

４．５．２　固定化法

回収したクリプトンを長期的に安定な貯蔵を行う技術として以下の方法が開発されている[1)]。希ガスの分離回収そのものは技術的に確立したものであるにしても、回収した希ガスの減容並びに安定な長期的貯蔵については、実用化の過程にあるものと考えられる。

（１）　シリンダ内活性炭吸着法

シリンダ内に活性炭を充填し、クリプトンの活性炭への吸着特性を利用して低温低圧で封入し、吸着状態で貯蔵する方法である。シリンダ封入法に比べ数分の一の圧力で封入できる。封

入後シリンダに外筒を装着することにより密閉度の高い二重封じ込め構造とする。

（２） シリンダ封入法

一般的なガス封入法で、クリプトンをそのままシリンダに高圧充填するものである。

（３） ゼオライト封入固定法

ゼオライトは細孔径より大きな分子は取り込まないという分子篩効果を有するが、数百℃数百気圧という高温高圧になると活性化拡散効果により細孔径より大きな分子でも結晶内空洞に封入され、しかも低温低圧に戻してもその状態で保持されるという性質を有する。この性質を利用してクリプトンをゼオライトの格子中に封入固定化する。

（４） イオン注入固定化法

低圧のクリプトンガスをグロー放電させ、イオン化し、クリプトンイオンを加速し、ターゲット金属に衝突させ打ち込むとともに、この金属表面にスパッタリングにより新しく金属表面を形成することで、連続的にクリプトンを金属内に固定化することができる。この方法はイオン注入固定化法と呼ばれ、独国で開発が行われた[3]ほか、国内では核燃料サイクル開発機構が開発を行っている[8]。

（引用文献）

1) 東海事業所再処理工場　技術開発部試験運転第１課：動燃技報、(55)、60(1985)。

2) 中島健太郎、中西芳雄：日本原子力学会誌、21、463(1979)。

3) Henrich, E., Hüfner, R.: CONF-801038, "Proc. of the 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conference Volume 1", Fisrt, M. W. Ed., 597(1981).

4) Henrich, E., Hüfner, R.: IAEA-CN-43/447, "Modular Design of a Reprocessing Plant Dissolver Off-Gas System", 455(1984).

5) Henrich, E., Bauder, U., Weirich, F.: "Proc. of the International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 87", Société Française D'Energie Nucléaire, Paris, 553(1987).

6) Ringel, H.: CONF-820833-Vol. 2, "the 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference: Proceedings Volume 2", First, M. W. Ed., 664(1982).

7) 吉田浩、藤根幸雄、清水徳、斉藤恵一郎、大内操、水林博、岩田功、成瀬雄二：JAERI-M 8494、「多孔質隔膜法によるクリプトン放出低減化プラントの概念設計」、(1979)。

8) 隅田幸生、森本和幸、大谷武久、木村典道、土橋雅彦、林晋一郎：「日本原子力学会　2000年春の年会　要旨集」、日本原子力学会、東京、848(2000)。

４．６　使用済燃料試験の結果（オフガス試験概要）

４．６．１　試験装置および溶解条件

（１）　溶解清澄試験装置

試験装置の概略は**図３．４－１**に示した。本試験設備は原研東海研究所 NUCEF のαγセル内に設置されたものである。溶解槽は回分式であり、あらかじめせん断した使用済燃料を用い、1 回あたり 0.3～0.5 kg の使用済燃料を溶解できる。所定濃度・体積の硝酸を溶解槽に準備し、使用済燃料を溶解槽に装荷し、スチームによる加熱によって硝酸温度を上げ溶解する。

得られた溶解液を溶解槽からヨウ素追出槽に移し、NO_2 や KIO_3 によるヨウ素追い出しを行った後、清澄濾過器を経て不溶解残渣を除去し、給液調整槽へ移送する。給液調整槽で濃縮等により抽出分離試験のため硝酸濃度 3 mol·l^{-1} ウラン濃度 250 g-U·l^{-1} を目標に濃度調整が行われる。溶解中およびヨウ素追い出し時のオフガスは、洗浄塔を経て、ヨウ素捕集試験装置へ導入される。オフガス中クリプトンおよび NO_2 濃度はヨウ素捕集試験装置内のモニターにて測定される。オフガス中のヨウ素 129、ヨウ素 131 等は、ヨウ素捕集試験装置にて捕集される。

（２）　ヨウ素追い出し条件

燃焼度 8 および 29 GWd·t^{-1} の使用済燃料溶解液のヨウ素追い出し試験では、溶解液を 100℃まで加熱後、KIO_3 水溶液を添加し、2 時間 100℃で保温し、さらに同じ温度にて、50%NO_2 ガスを 170 l·hr^{-1} で 2 時間溶解液に吹き込んだ[1)]。なお、KIO_3 の添加量は、ORIGEN 計算によるヨウ素の含有推定値と等モル程度とした。

燃焼度 44 GWd·t^{-1} の使用済燃料溶解液のヨウ素追い出し試験では、通常の NO_x による追い出しと KIO_3 を用いる追い出しの 2 つの方法を、その効果の違いを比較するため用いた。1 回目は通常の追い出し方法で、溶解液を 90 ℃まで加熱後、2 時間 90 ℃で保持し、その間 50 % NO_2 ガスを 170 l·hr^{-1} で吹き込んだ。2 回目は、100 ℃まで加熱し KIO_3 水溶液を添加後 2 時間 100℃で保持し、その後 100 ℃に保持したまま、50 % NO_2 ガスを 170 l·hr^{-1} で 2 時間溶解液に吹き込んだ。なお、KIO_3 の添加量は、ORIGEN 計算によるヨウ素の含有推定値と等モル程度とした。

（３）　ヨウ素捕集試験

ヨウ素捕集試験装置を**図４．６－１**に示す。ヨウ素捕集装置は、4 つの吸着カラム（Column：外径 60.5 mmφ×全長 500.1 mm）で構成されている。カラムⅠ（60℃加熱保持）は水分除去用吸着材としてシリカゲルおよびモレキュラーシーブス（MS-3A、1/8”、約 130 g）が充填されている。カラムⅡ（150 ℃加熱保持）およびカラムⅢ（150 ℃加熱保持）はヨウ素捕集用吸着材の銀添着シリカゲル（**写真４．６－１**参照：AGS と略称、3.385 g/カートリッジ 1 個）を充填したカートリッジ（外径 44 mmφ×全長 15 mm、内寸法 25 mmφ×長さ 9 mm）がテフロンパッキンを介して 7 段で内筒に挿入され、カラム内にセットされている。カラムⅣ（150℃加熱保持）はロングカートリッジに AGS（約 115 g）を充填し、ヨウ素捕集のバックアップとして使用した。各溶解試験におけるオフガスの流量は約 7 l·min^{-1} であった。

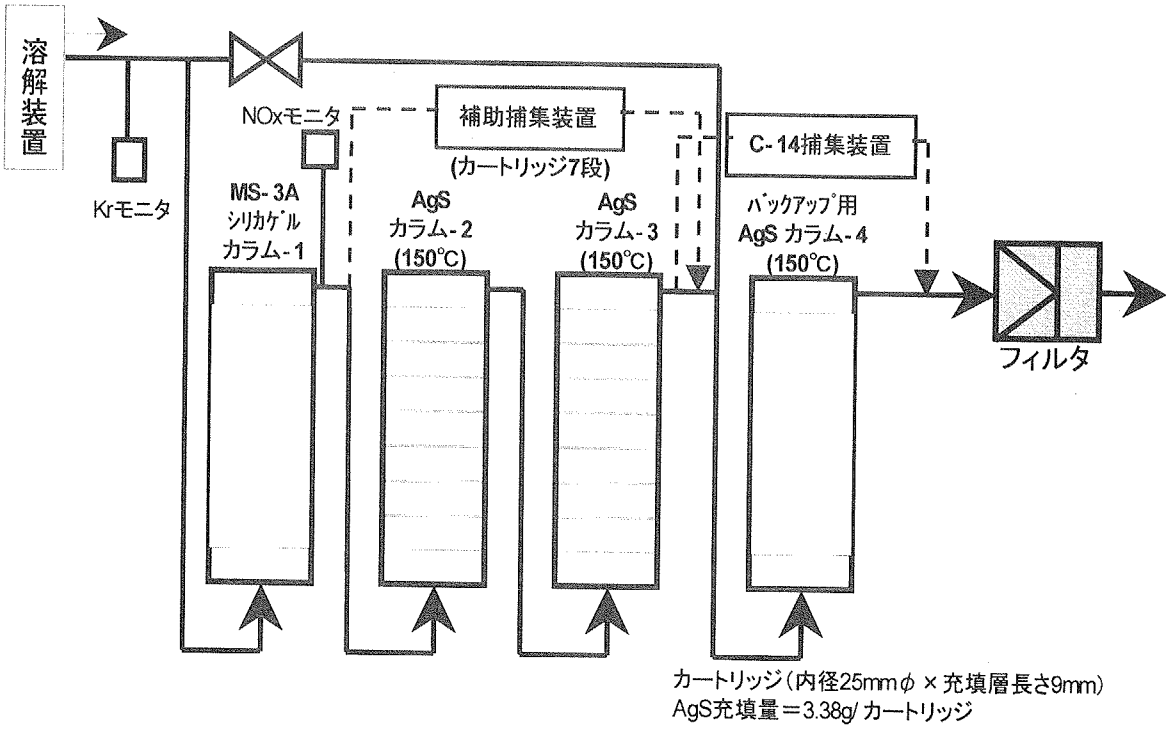


図４．６－１　ヨウ素捕集試験装置の概要。

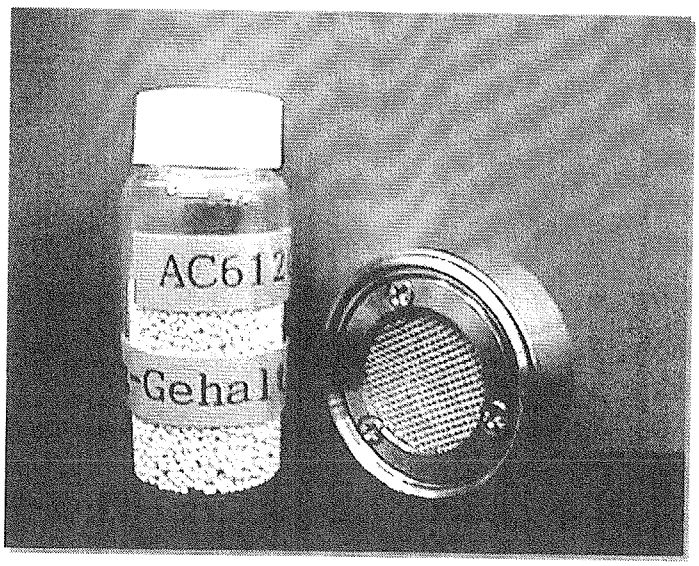


写真４．６－１　ヨウ素捕集試験に用いた吸着剤とカートリッジの外観。

（4） 炭素14捕集試験

炭素14捕集試験装置の概略を**図4．6－2**に示す。本試験装置は、ヨウ素捕集試験試験装置を設置しているグローブボックス内に設置されており、カラムIIIの後段に接続され、オフガスの一部が導入されるようになっている。燃料中の炭素14は、ほとんどCO_2としてオフガス中に移行すると考えられるため、捕集には2 mol·l^{-1} KOH水溶液を使用し、100 ml·min^{-1}でオフガスを導入した。

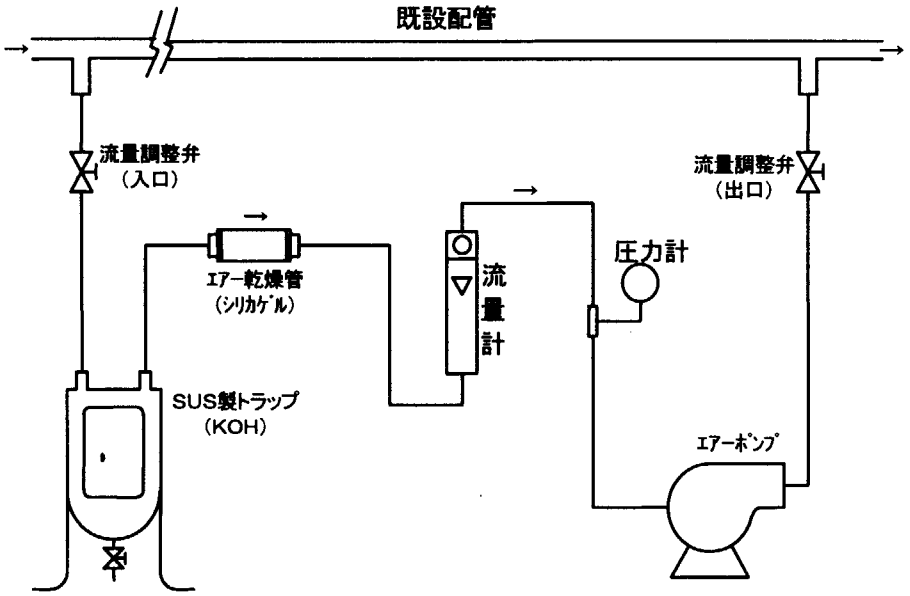


図4．6－2 炭素14捕集装置。

4．6．2 オフガス試験結果[2、3]

（1） ヨウ素捕集試験結果

NUCEFのヨウ素吸着試験装置で捕集するヨウ素-129を定量するため、NUCEFでの発生量とほぼ等量のヨウ素-129を用いてカートリッジ内ヨウ素の吸着量と放射能強度の関係を求め、**図4．6－3**に示す装置を用い検量線を作成した。**図4．6－4**に示すように良い直線性が得られた。

図4．6－5に燃焼度29 GMWd·t^{-1}の溶解時およびヨウ素追い出し時に得られたヨウ素129およびヨウ素131のカラム内分布を示す。カラムに導入されたヨウ素129の90 %以上は1組目カラムの1段目カートリッジ(Ⅱ-1)で捕集された。また、ヨウ素追い出し時は、ヨウ素酸カリウムを添加しているため、カラム内へ導入されたヨウ素の量がキャリアー(非放射性ヨウ素)も加わって大きくなっているためカラム内の分布の勾配が溶解時と異なる。

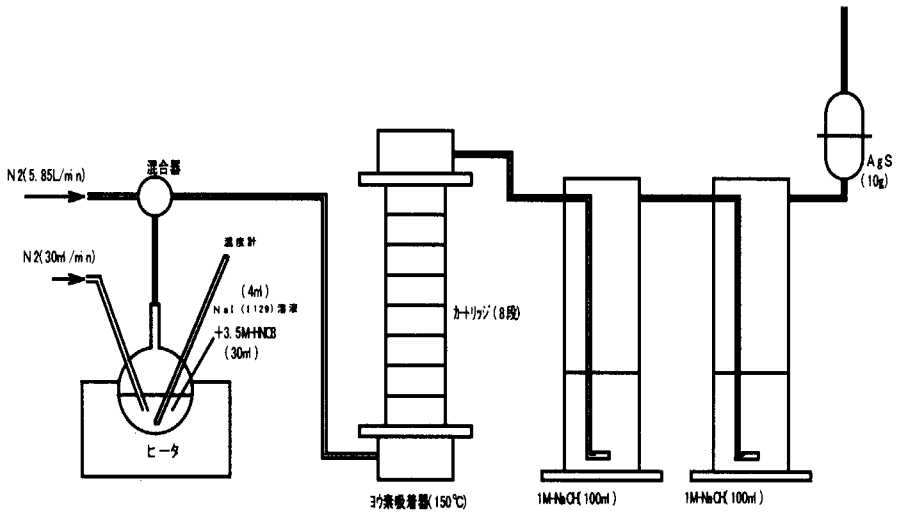


図４．６－３　ヨウ素１２９（AGS）捕集試験装置。

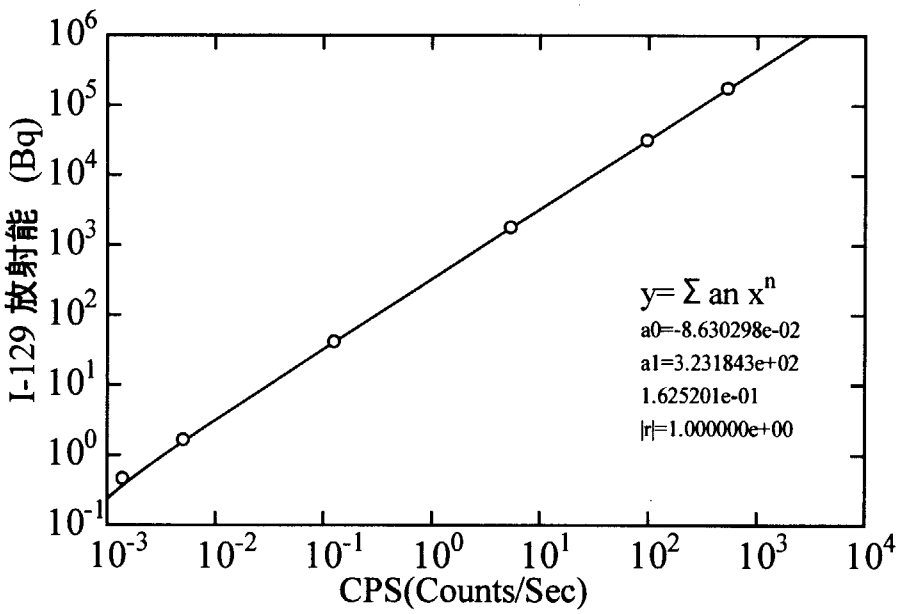


図４．６－４　ヨウ素１２９（AGS）検量線。

ヨウ素131については、使用済燃料（29 GWd·t^{-1}）の溶解試験時ではヨウ素129の200分の1程度の量が捕集された。一方、ヨウ素追い出し操作時では自発核分裂が進んだため、ヨウ素131はヨウ素129の数十分の1の量が捕集された。吸着分布にヨウ素129と同様な曲線が得られたことから、ヨウ素131は同様な化学形で吸着していることが示唆された。燃焼度44 GWd·t^{-1}の使用済燃料溶解においても同様の測定を行った（**図4．6－6**）。溶解時においてヨウ素131はヨウ素129の数十分の1の量が捕集され、ヨウ素追い出し操作時においては自発核分裂が進んだため、ヨウ素129の数分の1の量が捕集された。この違いは、燃焼度の増加により、Cm-244などの自発核分裂性核種が増加し、ヨウ素131のヨウ素-129に対する生成量の割合が増加したことによると考えられた。

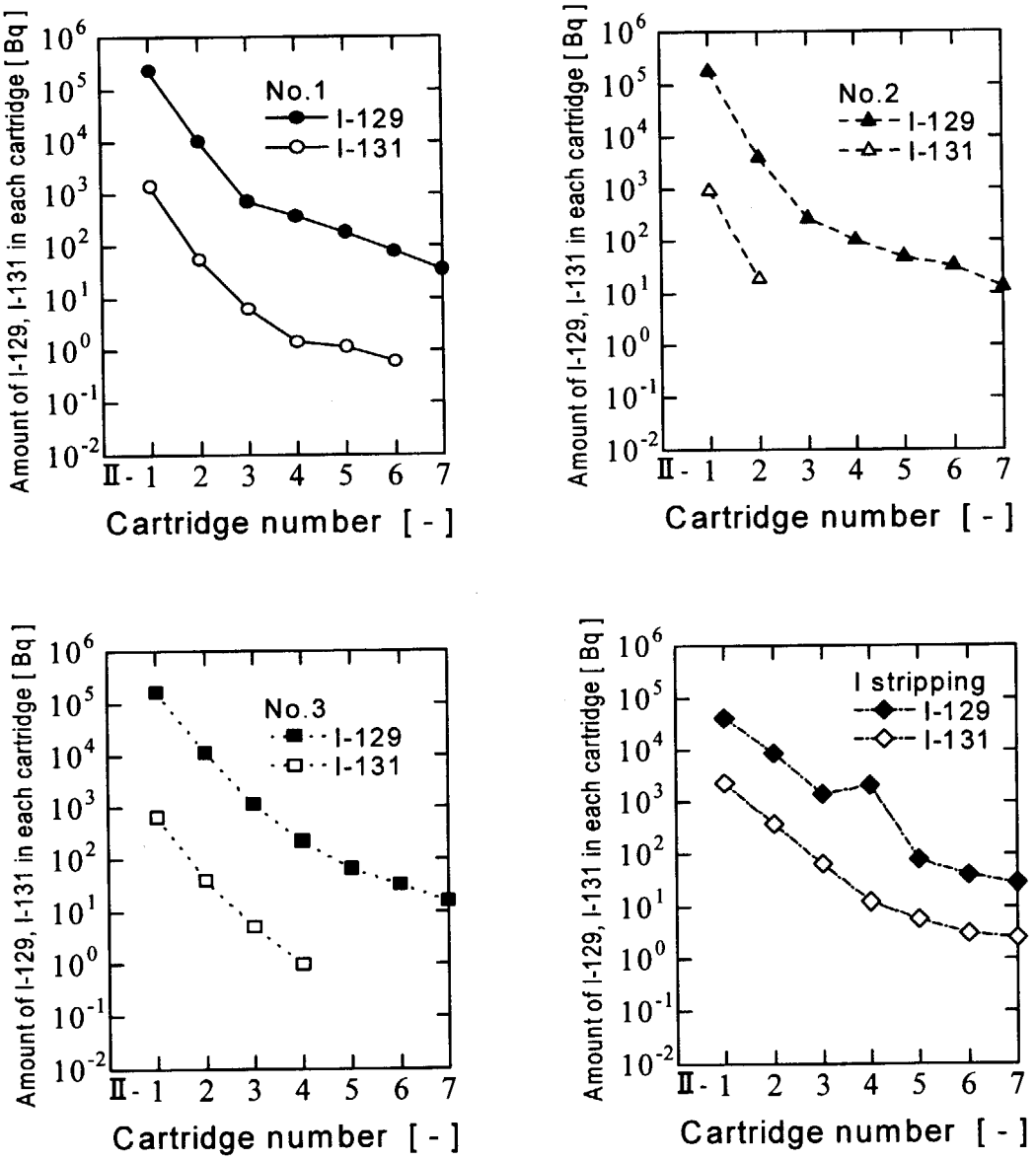
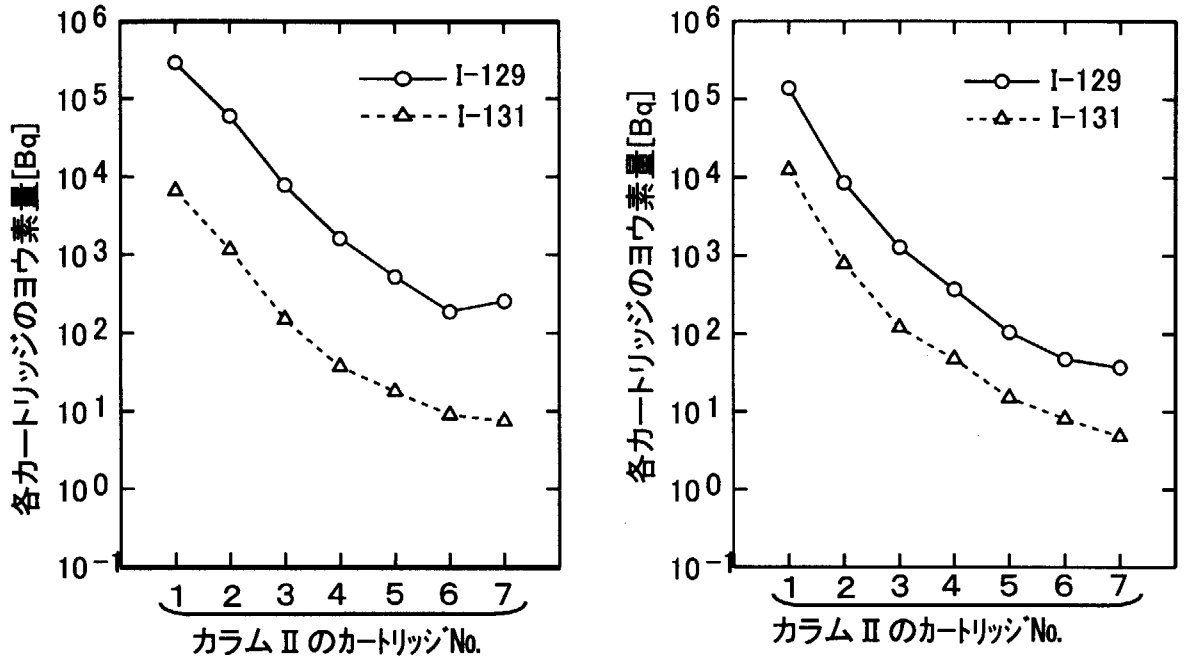


図4．6－5　ヨウ素129とヨウ素131のカラム内の分布（29,000MWd/t）。



(a)溶解時　　(b)ヨウ素追い出し時

図４．６－６　ヨウ素129とヨウ素131のカラム内の分布(44,000MWd/t)。

燃焼度8、29および44 GWd·t^{-1}のヨウ素129捕集結果を**表４．６－１**に示す。いずれの燃焼度においても、ORIGEN-Ⅱの約70%程度の移行率を示している。その他のヨウ素はI-131トレーサー試験の結果[4]からその前段にあるHEPAフィルタやオフガス配管内側に付着したと考えられた。

表４．６－１　ヨウ素１２９カラム捕集結果

単位:Bq

燃焼度 [MWd/t]	ORIGEN-Ⅱ (A)	RunNo.①	RunNo.②	RunNo.③	I追出	合計 (B)	移行率 (B)/(A)
8,000	2.97E+05	4.4E+04	8.5E+04	5.9E+04	2.2E+04	2.1E+05	70.8%
29,000	9.86E+05	2.5E+05	1.9E+05	1.9E+05	5.7E+04	6.8E+05	69.3%
44,000	1.78E+06	3.7E+05	3.5E+05	3.6E+05	2.0E+05	1.3E+06	72.0%

ORIGEN-Ⅱ:燃焼計算ｺｰﾄﾞ

ヨウ素 129 の溶解時およびヨウ素追い出し時における工程内への移行率については、**4．2節**で示したようにオフガス、溶解液、不溶解残渣への移行が考えられる。これらの移行率を 44 $GWd \cdot t^{-1}$ 使用済燃料試験およびヨウ素 131 トレーサー試験において測定した。その結果、**表4．6－2**に示すように大型再処理施設での放出量評価で用いられた溶解液および不溶解残渣への移行率とほぼ同等であることがわかった。

表4．6－2　ヨウ素 129 の移行率の比較

著者		Boukis と Henrich (1991)[5]	Herrmann ら(1993)[6]	本研究		大型再処理施設 (1996)[7]
規模		実験室	WAK 工場	ベンチスケール		工場
燃焼度等		45GWd/t	SF	I-131 トレーサー[4]	44 GWd/t	45 GWd/t
ヨウ素移行率	オフガス	残り	残り	残り (74%: AGS)	残り (70%: AGS)	100 %*
	溶解液	0.52 %	<5% (2–3 % for high B.U.)	0.37%	<0.57%	2 %*
	残渣	0.18 %	1 %	1.49 %	≦2.72%	3 %*

*：移行挙動評価時に使用された移行率

溶解液中ヨウ素量の定量については、Castleman ら[8] によって提案されている四塩化炭素抽出法がある。この方法では、溶液中の I_2（有機ヨウ素含む：今回は分離せず）、I^-、IO_3^-、をこの順序で分離・定量する。最後に水相に残ったフラクションは非イオン性のコロイド状微粒子である。溶解①最終試料 2ml を水で 10ml に希釈したものを分析試料とする。

（ステップ-1）最初にこの試料溶液を、1 mg の I_2 を溶解した四塩化炭素(25 mg-I_2 / 500 ml-CCl_4) 20 ml とバイアル瓶（50 ml 用）で 1 分間振とうし、溶解液中の溶存ヨウ素（I_2*）と有機ヨウ素を四塩化炭素に抽出する。（ここで、*は、もともと試料溶液中にあったヨウ素化学種を表す。）有機相 10 ml を放射能測定する。

（ステップ-2）次に溶液中のヨウ素イオン I^-*を分離・定量するため、試料溶液にキャリアーとして 0.001 mol·l^{-1} KI を 1 ml 加えて振とう・攪拌し、さらに全 I^-（I^-*）を I_2 に酸化するため、0.01 mol·l^{-1} KIO_3 を 1 ml 加える。

$5I^-(I^-*) + IO_3^- + 6H^+ = 3I_2(I_2*) + 3H_2O$ (1)

生成した $I_2(I_2*)$は、四塩化炭素 20 ml と振とうし、抽出する。有機相 10 ml を放射能測定する。

（ステップ-3）溶液中のヨウ素酸イオン IO_3^-*を分離・定量するため、0.1 mol·l^{-1} KI 1 ml を加えて I_2*に還元する。

$IO_3^-(IO_3^-*) + 5I^- + 6H^+ = 3I_2(I_2*) + 3H_2O$ (2)

生成した $I_2(I_2*)$は、四塩化炭素 20 ml で抽出する。有機相 10 ml を放射能測定する。

（ステップ-4）ステップ-3 の過程で、生成した I_2（I_2*）の一部が過剰の I^-と I_3^-*を形成しているので、次に 10 % $NaNO_2$ 1 ml を加えて、これを I_2 に酸化する。

$I_3^-(I_3^-*) + NaNO_2 + 4H^+ + 2NO_3^- = 3/2I_2(I_2*) + Na+ + 3NO_2 + 2H_2O$ (3)

生成した $I_2(I_2*)$を四塩化炭素 20 ml で抽出する。有機相 10 ml を放射能測定する。

水相に残っているのが、微粒子(コロイド)である。水相は、減圧ろ過（0.45 μm メンブランフィルタ）後、フィルタを水で洗浄する。微粒子（コロイド）付フィルタをバイアル瓶へ水 10 ml とともに封入し、放射能測定する。本測定においては、溶解液が高放射性のため、$\alpha\gamma$ セル内にて四塩化炭素による抽出分離したものを適宜希釈分取して用いている。

（２） 炭素 14 捕集試験結果

使用済燃料溶解オフガス中の炭素14測定については、燃焼度8 GWd·t^{-1}および29 GWd·t^{-1}のPWR使用済燃料溶解時に発生する炭素14の分離・定量を行った。双方の場合とも燃料の窒素初期含有率については、29 GWd·t^{-1}のPWR燃料では8 GWd·t^{-1}と同様に5 ppm程度の窒素が含まれていたと推定された。この含有率は、大型再処理施設からの$^{14}CO_2$放出に関する既往の研究では、5～20 ppm [7] と示されており、放出量評価の際の窒素含有量設定値である50 ppm [7] に比べ十分低いことがあきらかになった。また、燃焼度29 GWd·t^{-1}のPWR燃料において使用済燃料溶解時の炭素14（$^{14}CO_2$）放出量を測定した結果、**図４．６－７**に示すように$^{14}CO_2$の放出は、溶解に伴って放出されるKr-85とほぼ同時期に起こることを明らかにした。

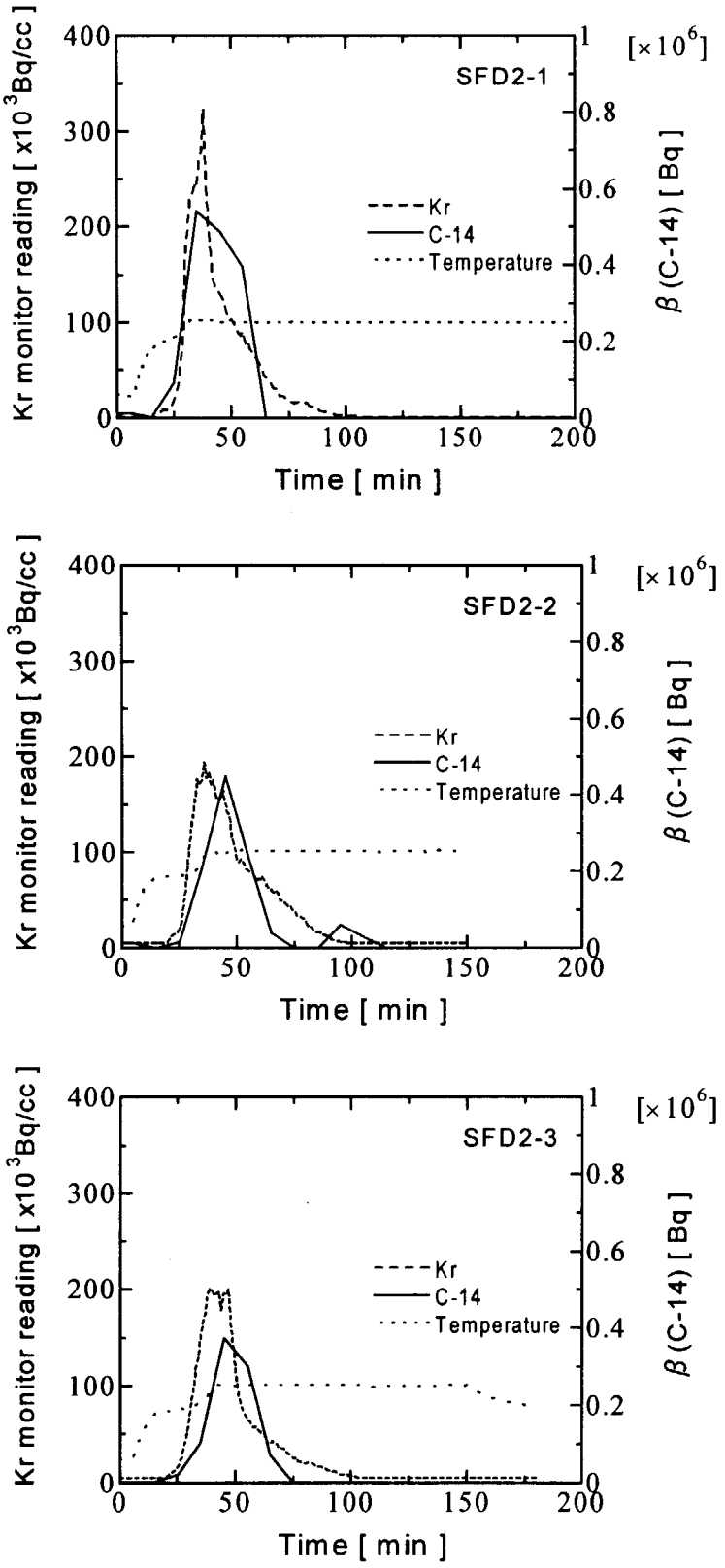


図４．６－７ 炭素 14 の発生と Kr-85 放出との関係（29 GWd·t^{-1}）。

（引用文献）

1) Sakurai, T., Izumo, M., Takahashi, A., Komaki, Y.: J. Nucl. Sci. Technol., 24, 931(1987).

2) Mineo et al.: "Study on Gaseous Effluent Treatment during Dissolution Tests of Spent Fuel", Proc. Waste Management '99, (1999).

3) Mineo et al.: "Proc. of the 26th Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference", Volume III, 1(2000).

4) Kihara, T., Sakurai, T., Nakano, Y., and Fujine, S.: "Proc. of the 5th international Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 98", Société Française D'Energie Nucléaire, Paris, 830(1998).

5) Boukis, N., Henrich, E.: Radiochimica Acta, 55, 37(1991).

6) Herrmann, F. J., Motoi, V., Herrmann, B., Fang., D., Finsterwalder, L., Kuhn, K. D., van Shoor, A., Beyer, C., Furrer, J., Knoch, W.: NUREG/CP-0130, CONF-902083-VI, "Proc. of the 22nd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference", 75(1993).

7) 日本原燃　他：JNFS R-91-001、(1996)。

8) Castleman, A. W., Jr., Tang, I. N., Mulkelwits, H. R.: J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 5(1968).

5．抽出特性

PUREX 抽出プロセスの概要

使用済燃料は、溶解工程で硝酸水溶液に溶解され、揮発性成分がオフガス工程に送られ、不溶解成分が清澄工程で分離された後、清澄液として PUREX 抽出プロセスに送られてくる。抽出プロセスでは、リン酸トリブチル（TBP、$(C_4H_9)_3PO_4$）による溶媒抽出法を用いて、ウラン（U）、プルトニウム（Pu）及び FP 等のその他の元素に分離される。ウラン、プルトニウムは、再使用するために必要な純度まで精製される。これらの製品仕様は、分離後のニーズによって決定される。抽出プロセスは、以下の工程に分けることができる。

（1） **共除染工程** ウラン、プルトニウムの TBP 溶媒抽出および FP 洗浄を行う工程で、洗浄により FP 等のその他の元素とウラン、プルトニウムが分離される工程である。**図５－１**に、共除染工程のフローシートを示す。ウラン、プルトニウムは、溶媒に装荷された形で次のウラン／プルトニウム分配工程へ送られる。最初の装荷溶媒を分配工程に送らず、水相に逆抽出する例もある。核燃料サイクル開発機構（JNC、サイクル機構）、東海再処理工場がそれで、共除染が２回行われる。２回目の共除染も、同様のフローシートによって行なわれ、装荷溶媒が分配工程に送られる。

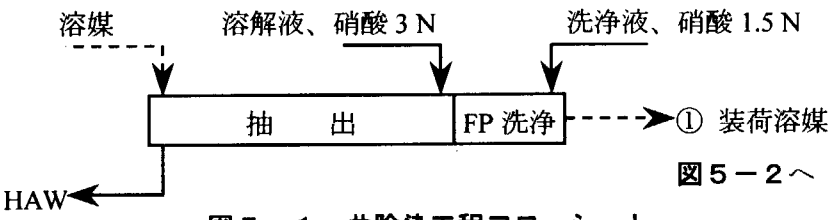


図５－１　共除染工程フローシート

（2） **分配工程** ウラン、プルトニウムの分離を行う。プルトニウムは、ウラナス（U(IV)）、ヒドロキシルアミン等の還元剤を用いて、Pu(IV)から Pu(III)に還元することにより、分配係数を小さくして水相へ逆抽出する。ウランは有機相中に残る。Pu バリアでは、還元剤を用いることによって、ウラン逆抽出工程に送られる装荷溶媒中のプルトニウム濃度を可能な限り低くする。 Pu バリアを通過したウランは、次のウラン逆抽出工程で水相へ移される。

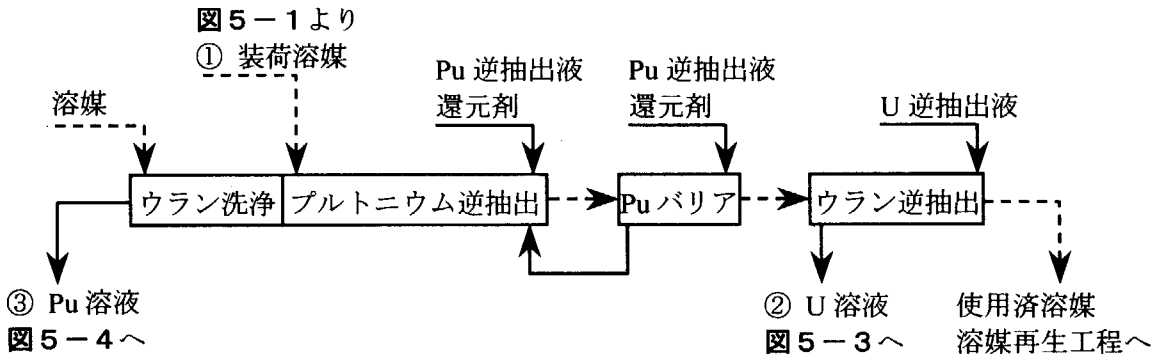


図５－２　ウラン／プルトニウム分配工程フローシート

（３）　ウラン精製工程　水溶液の形で精製工程に送られたウランは、蒸発濃縮・酸濃度調整の後、 溶媒抽出、洗浄（FP 洗浄）、逆抽出によって、必要な純度にまで精製される。

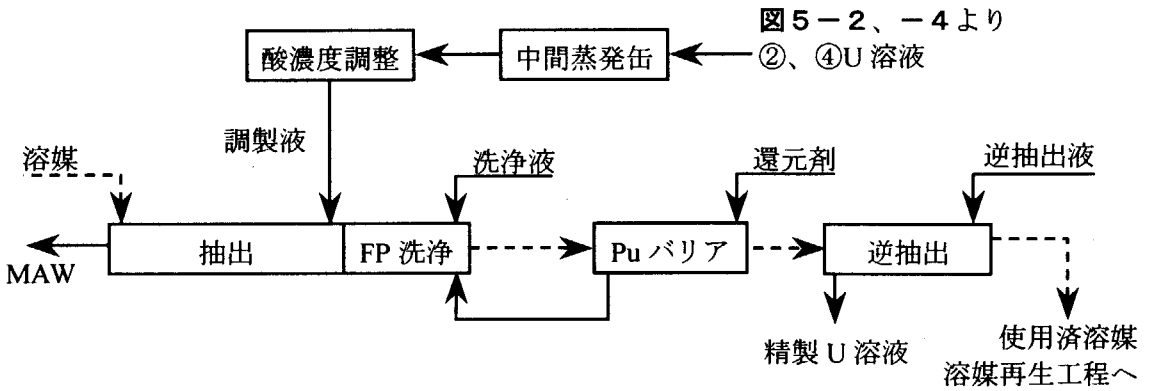


図５－３　ウラン精製工程フローシート

（４）　プルトニウム精製工程　水溶液の形で精製工程に送られたプルトニウムは、NO_2 ガスにより Pu(III)から Pu(IV)に酸化され、酸濃度調整、溶媒抽出、洗浄（FP 洗浄）、還元逆抽出により精製される。分配時に分離されなかったウラン、および還元剤として使用したウラナスのウランは、回収されてウラン精製工程に送られる。

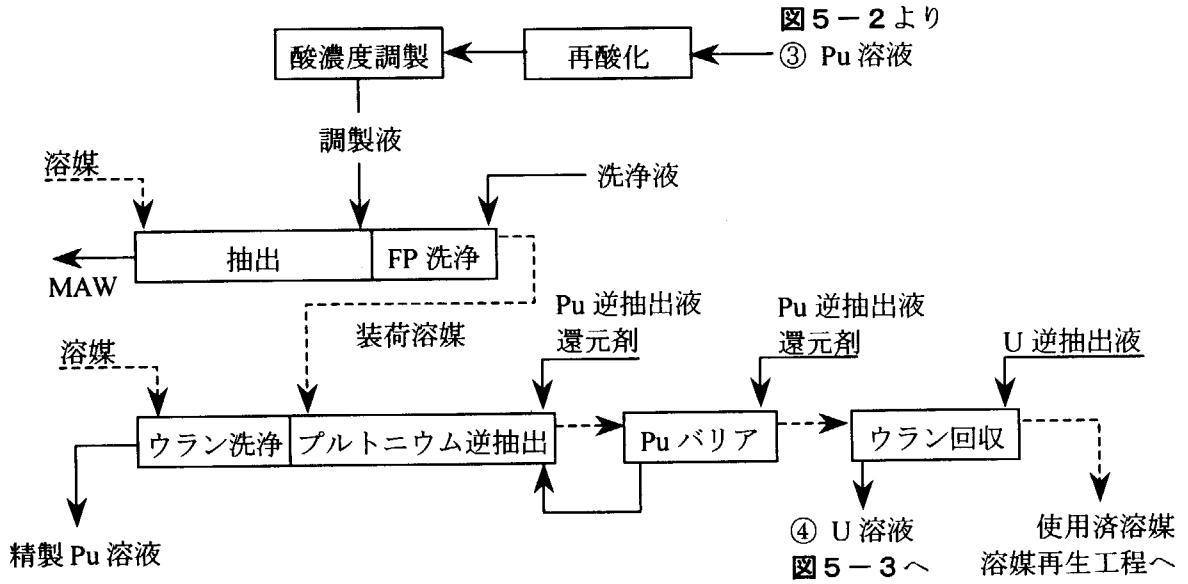


図５－４　プルトニウム精製工程フローシート

（５）　溶媒再生工程

①　アルカリ洗浄等による１抽出サイクルごとの溶媒再生

溶媒は、放射線により劣化し抽出精製性能が低下する。TBP は、例えばリン酸ジブチル（HDBP、$H(C_4H_9)_2PO_4$）に分解される。この HDBP は、ウラン、プルトニウムと強く結合して有機相中に存在するため、逆抽出を行ってもウラン及びプルトニウムが溶媒内に残留する。このような状態を避けるために、溶媒は１抽出サイクルごとにアルカリ等で洗浄再生し、分解生成物の蓄積を防止し、HDBP 濃度 10^{-5} mol· ℓ^{-1} 以下、または１サイクル中に吸収する放射線エネルギーを 0.1 wh· ℓ^{-1} 以下に保つようにしている[2)]。

②　長期対策としての減圧蒸留精製等による再生

長期にわたって溶媒を使用し続けるためには、TBP の劣化以外の劣化にも対応する必要がある。希釈剤においては、放射線により劣化して脂肪族炭化水素が脂肪酸となり、溶媒洗浄のアルカリと反応し鹸化して界面活性剤となり油水界面の形成速度を低下させて、溶媒抽出操作における油水分離を困難にする。この対策には、溶媒の補給、交換等の手段が用いられていたが最新のプラントでは、減圧蒸留精製プロセスを導入して、このプロセスに循環溶媒流量の 10 %程度を流して常時生成物の除去を行うように計画されている。

プラント

操業されているプラントの例として、**図５－５**に英・THORP（Thermal Oxide Reprocessing Plant）第１サイクル（HA サイクルと呼ばれる）のフローシート[8)]を示す。

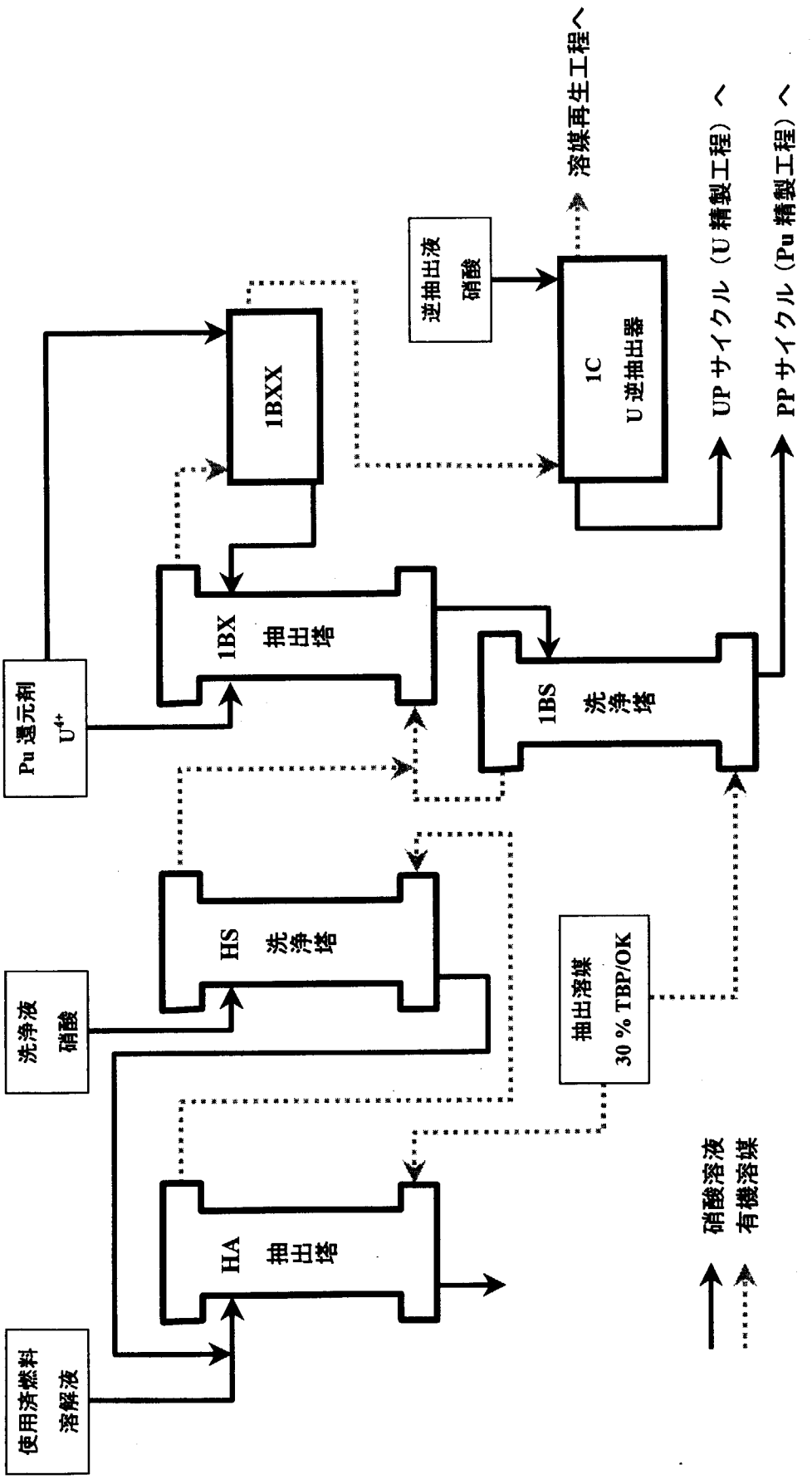


図５－５　英・THORP 再処理工場の第１サイクル（HA サイクル）フローシート

表５－１に、英・THORP のプラント性能[8)] についてまとめて示す。

表５－１　英・THORP プラントの性能[8)]

（１）　共除染・FP 洗浄工程（HA/HS カラム）における FP 核種の分離性能

	除染係数/－			
	Tc-99	Ru-106	Cs-134/Cs-137	Ce-144
実績値	1.0～1.3	1200～7000	6.9×10^{4}～1.9×10^{5}	1.1×10^{4}～1.7×10^{5}
設計値	1.0	1000	4500	3300

（２）　U/Pu 分配工程（1BX/1BS カラムおよび 1BXX ミキサセトラ）における分離性能

	Pu の U 製品についての除染係数 /－	U の Pu 製品についての除染係数 /－
実績値	14000～65000	4500～84000
設計値	3300	2100

（３）　プラント全体のウラン精製性能・UO_3 製品における除染係数 / -

	FP 核種				TRU	
	Tc-99	Ru-106	Cs-134/ Cs137	Ce-144	Np-237	Pu
実績値	8200～ 1.2×10^{4}	4.3×10^{6} ～1.3×10^{7}	5.7×10^{9} ～1.4×10^{10}	9.4×10^{5} ～5.0×10^{6}	3.3×10^{4} ～6.8×10^{4}	8.6×10^{6} ～2.0×10^{7}
設計値	4000	8.7×10^{5}	8.7×10^{5}	8.7×10^{5}	8.7×10^{5}	8.7×10^{5}

（４）　プラント全体のプルトニウム精製性能・$Pu(NO_3)_4$ 製品における除染係数 /－

	FP 核種				アクチノイド	
	Tc-99	Ru-106	Cs-134/ Cs137	Ce-144	Np-237	U
平均実績値	100	1.0×10^{6}	1.3×10^{8}	2.1×10^{7}	66	4.6×10^{4}
設計値	100	3.2×10^{5}	5.0×10^{6}	3.7×10^{6}	45	4200

（５） PuO_2 製品における除染係数 /－

	全 FP 核種	U
実績値	3.4×10^8～7.1×10^8	5.8×10^8～7.1×10^8
設計値	2.8×10^8	2.1×10^8

表５－２には仏・UP-3 のプラント性能[9] についてまとめて示す。

表５－２　仏・UP-3 プラントの性能[9]

（１）　共除染工程および分配工程（第１サイクル）

FP 分離	FP 除染係数 /－		U/Pu 分離	U 中の Pu 濃度	
	ウラン	プルトニウム			
実績値	200000 <	80000 <		実績値	10 μg-Pu / kg-U
設計値	2500	1250		設計値	1 mg-Pu / kg-U

（２）　ウラン精製工程

	Np 除染係数 /－		β γ 放射能濃度
実績値	100～250	実績値	74 kBq (2 μCi) / kg-U
設計値	–*	仕様値	925 kBq (25 μCi) / kg-U

* α 放射能の仕様値は、ウランによる分を除いて 250 Bq / g-U

（３）　プルトニウム精製工程

	FP の除染係数 /－		β γ 放射能濃度
実績値	100～1600	実績値	37 kBq (1 μCi) / kg-U
設計値	–	仕様値	296 kBq (8 μCi) / kg-U

（４）　溶媒再生工程（蒸留）

	蒸留缶残率	蒸留缶残の β γ 放射能濃度	回収希釈剤中の TBP 濃度	回収溶媒
実績値	約 1 %	7.4×10^6 Bq (0.2 mCi) / *l*	< 200 ppm	80 % TBP
設計値	5 %	6.66×10^8 Bq (18 mCi) / *l*	< 200 ppm	60 % TBP

このように、PUREXプロセスは多くの工程によって構成され、各工程内では、多くの化学種が共存する。例を挙げると、第一サイクルに抽出フィード液として供給される使用済燃料の溶解液中には40種以上の元素が存在し、それらの中には複数の化学種として存在し得る元素（複数の原子価状態を取り得るアクチノイド及びいくつかの遷移金属元素、錯体が複数種存在し得るルテニウムなど）もある。また、有機溶媒中にもTBPの劣化生成物（リン酸ジブチル（HDBP）、リン酸モノブチル（H_2MBP、$H_2(C_4H_9)PO_4$）などが共存し得る。これら多数の化学種の、抽出プロセスの中での挙動を予測するには、**１１．４節**で扱うような抽出プロセスを模擬する計算コードを用いることが必要である。この章では、様々な化学種の抽出プロセス内における挙動の予測するに当たって基本的な知見となる、分配係数、反応速度などについて述べる。

５．１　主要化学種の分配係数推算式

抽出プロセスに存在する多数の化学種のうち、この節では、主要な化学種として、HNO_3、$UO_2(NO_3)_2$、$U(NO_3)_4$、$PuO_2(NO_3)_2$、$Pu(NO_3)_4$、$Pu(NO_3)_3$、及びHNO_2を選び、これらの分配係数、特にその推算式を取り扱う。

抽出において、水相中の（金属）カチオンM_n^{m+}は、

$$M_n^{m+}{}_{(aq)} + mNO_3^-{}_{(aq)} + aTBP_{(org)} \rightleftharpoons M_n(NO_3)^m \cdot aTBP_{(org)} \qquad \text{（式５．１－１）}$$

a：TBP配位数、m　　：カチオンの価数

の式で表される化学反応によってTBPと錯体を形成し、有機相に溶解することで抽出される。この化学反応は、水相と有機相をある時間混合状態にしておくことで平衡に達する。この平衡は、各成分の濃度を用いて、

$$K_n = \frac{[M_n(NO_3)_m \cdot aTBP_{(org)}]}{[M_n^{m+}{}_{(aq)}] \cdot [NO_3^-{}_{(aq)}]^m \cdot [TBP_{(org)}]^a}$$

$$= \frac{y_n}{x_n \cdot [NO_3^-{}_{(aq)}]^m \cdot [TBP_{(org)}]^a} \qquad \text{（式５．１－２）}$$

K_n	：n 成分の上記の反応式による平衡定数
$[M_n(NO_3)_m \cdot aTBP_{(org)}]$	：M_n 成分硝酸塩の有機相における TBP 錯体のモル濃度、$= c_{n,org}$
$[M_n^{m+}{}_{(aq)}]$	：M_n 成分カチオンの水相におけるモル濃度、$= c_{n,aq}$

の式で記述される。モル濃度を用いた式が用いられるのは、ウラン、プルトニウムのような、重要な金属イオンの活量係数が知られていないことが多いためである。M_n 成分の分配係数、D_n は、平衡状態にあるときの M_n 成分の有機相濃度 $c_{n,org}$ と M_n 成分の水相濃度 $c_{n,aq}$ を用いて、

$$D_n = \frac{c_{n,org}}{c_{n,aq}}$$

と定義され、（**式５．１－２**）を、

$$D_n = K_n \cdot [NO_3^-{}_{(aq)}]^m \cdot [TBP_{(org)}]^a \qquad \text{（式５．１－３）}$$

と書きかえることが出来る。すなわち、分配係数 D_n は、平衡定数 K_n、硝酸イオン濃度の m 乗 $[NO_3^-{}_{(aq)}]^m$、フリーTBP 濃度の a 乗$[TBP_{(org)}]^a = T_f^a$ を用いて表わすことができる。この形をした式として、Richardson の式、Rozen の式をあげることができる。

５．１．１　Richardson の近似式[1－3)]

（**式５．１－３**）を、$K_{n,app}$ をみかけ上の平衡定数として $K_n \cdot [NO_3^-{}_{(aq)}]^m = K_{n,app}$ とおき、

$$D_n = K_{n,app} \cdot [TBP_{(org)}]^a \qquad \text{（式５．１－３′）}$$

と変形する。この式で用いる $K_{n,app}$ が、$[NO_3^-{}_{(aq)}]$の関数として実験的に求められている。この近似式は、R.MIXSET、ESSCAR コードで採用されている。**表５．１－１**に、UO_2^{2+}、U^{4+}、PuO_2^{2+}、Pu^{4+}、Pu^{3+}およびH^+の各カチオンについての、$K_{n,app}$ の計算式をまとめて示す。

表５．１－１　Richardson のみかけの平衡定数計算式[1－3)]

分配係数：$D = K \cdot T_f^2$（２配位錯体）、$K \cdot T_f$（１配位錯体）

$c_{NO_3^-,aq}$ [mol·l^{-1}]：硝酸イオンの水相中モル濃度、ϕ[-]：TBP の体積分率、τ=1/298 -1/T、

T[K]：絶対温度、T_f/ [mol·l^{-1}]：フリーTBP の有機相中モル濃度

イオン	Richardson のみかけの平衡定数計算式			
UO_2^{2+}	$K_{UO_2^{2+}} = \left(3.7c_{NO_3^-,aq}^{1.57} + 1.4c_{NO_3^-,aq}^{3.9} + 0.011c_{NO_3^-,aq}^{7.3}\right)\left(4\phi^{-0.17} - 3\right)\exp(2500\tau)$			（式５．１－４）
U^{4+}	$K_{U^{4+}} = \exp\left(-3.336 + 1.9331c_{NO_3^-,aq}\right)$			（式５．１－５）
PuO_2^{2+}	$c_{NO_3^-,aq}$ / mol·l^{-1} の範囲			
		≦0.2	$K_{PuO_2^{2+}} = 10^{-0.600} c_{NO_3^-,aq}^{0.35}$	（式５．１－６a）
	0.2<	≦0.5	$K_{PuO_2^{2+}} = 10^{0.084} c_{NO_3^-,aq}^{1.34}$	（式５．１－６b）
	0.5<	≦1.5	$K_{PuO_2^{2+}} = 10^{0.200} c_{NO_3^-,aq}^{1.73}$	（式５．１－６c）
	1.5<		$K_{PuO_2^{2+}} = 10^{0.008} c_{NO_3^-,aq}^{2.81}$	（式５．１－６d）
Pu^{4+}	$K_{Pu^{4+}} = \left(3.7c_{NO_3^-,aq}^{1.57} + 1.4c_{NO_3^-,aq}^{3.9} + 0.011c_{NO_3^-,aq}^{7.3}\right)\left(4\phi^{-0.17} - 3\right)\left(0.2 + 0.55\phi^{1.25} + 0.0074c_{NO_3^-,aq}^{2}\right)\exp(-200\tau)$			（式５．１－７）
Pu^{3+}	$K_{Pu^{3+}} = 0.04c_{NO_3^-,aq}^{1.8} + 0.000156\phi c_{NO_3^-,aq}^{7.0}$			（式５．１－８）
H^+	TBP 1 配位錯体 $K_{H^+} = \left(0.135c_{NO_3^-,aq}^{0.82} + 0.0052c_{NO_3^-,aq}^{3.44}\right)\left\{1 - 0.54\exp(-15\phi)\right\}\exp(340\tau)$			（式５．１－９）
	TBP 2 配位錯体 $K_{2H^+} = K_{H^+}$			（式５．１－１０）

分配係数の算出に用いる T_f は、以下の手順で求められる。H^+／UO_2^{2+}／U^{4+}／Pu^{4+}／Pu^{3+}／NO_3^- の TBP 抽出の場合を例とし、抽出による有機相の体積変化が無視できるとき、有機相中の TBP について、物質収支の式を立てると（式５．１－１１）となる。

$$T_f = T_0 - 2\left(K_{2H^+}c_{H^+,aq} + K_{UO_2^{2+}}c_{UO_2^{2+},aq} + K_{U^{4+}}c_{U^{4+},aq} + K_{Pu^{4+}}c_{Pu^{4+},aq} + K_{Pu^{3+}}c_{Pu^{3+},aq}\right)T_f^2 + K_{H^+}c_{H^+,aq}T_f$$

（式５．１－１１）

T_0　　：初期の TBP モル濃度、たとえば 30 vol% TBP（25 ℃）の場合で約 1.096 mol·l^{-1}

$c_{i,aq}$　：カチオン i の平衡水相モル濃度

この式を、T_fに関する２次方程式に変形して、それを解くことでフリーTBP 濃度の計算式が得ら

れる。

$$T_f = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \qquad (式５．１－１２a)$$

$$A = 2\left(K_{2H^+} c_{H^+,aq} + K_{UO_2^{2+}} c_{UO_2^{2+},aq} + K_{U^{4+}} c_{U^{4+},aq} + K_{Pu^{4+}} c_{Pu^{4+},aq} + K_{Pu^{3+}} c_{Pu^{3+},aq}\right) \qquad (式５．１－１２b)$$

$$B = 1 + K_{H^+} c_{H^+,aq} \qquad (式５．１－１２c)$$

$$C = -T_0 \qquad (式５．１－１２d)$$

硝酸ウラニル／硝酸水溶液／30 vol% TBP 系におけるウラン、または硝酸の分配係数の値[1]を、**表５．１－１**中の K_{UO22+}、K_{H+}、K_{H2+}を用いて計算した値とあわせて、ウランの分配係数について**図５．１－１**、硝酸の分配係数について**図５．１－２**にそれぞれ示す。**図５．１－１**からわかるように、ウランの分配係数の場合、計算値と既報値はおおむねよく一致しているが、ウラン濃度が低いほど差が大きくなる。計算値の、既報値に対する相対偏差は、24 個のデータに対して、0.2～19.5 %、平均 7.8 %である。

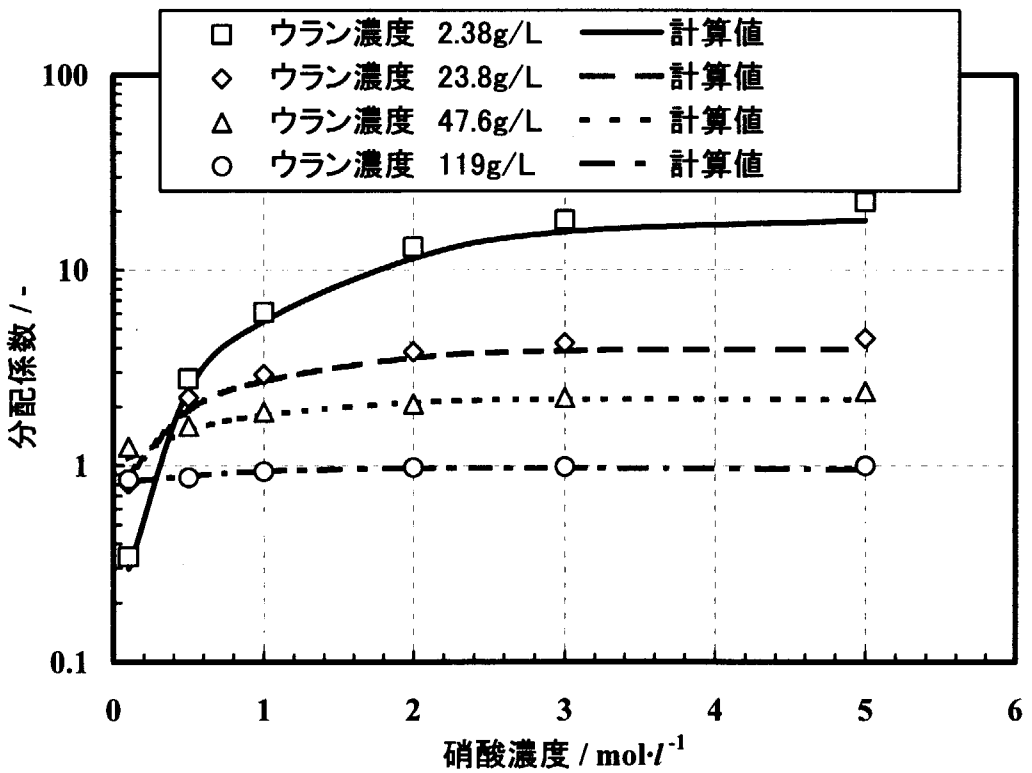


図５．１－１　Richardson のみかけの平衡定数に基づいた硝酸ウラニルの分配係数

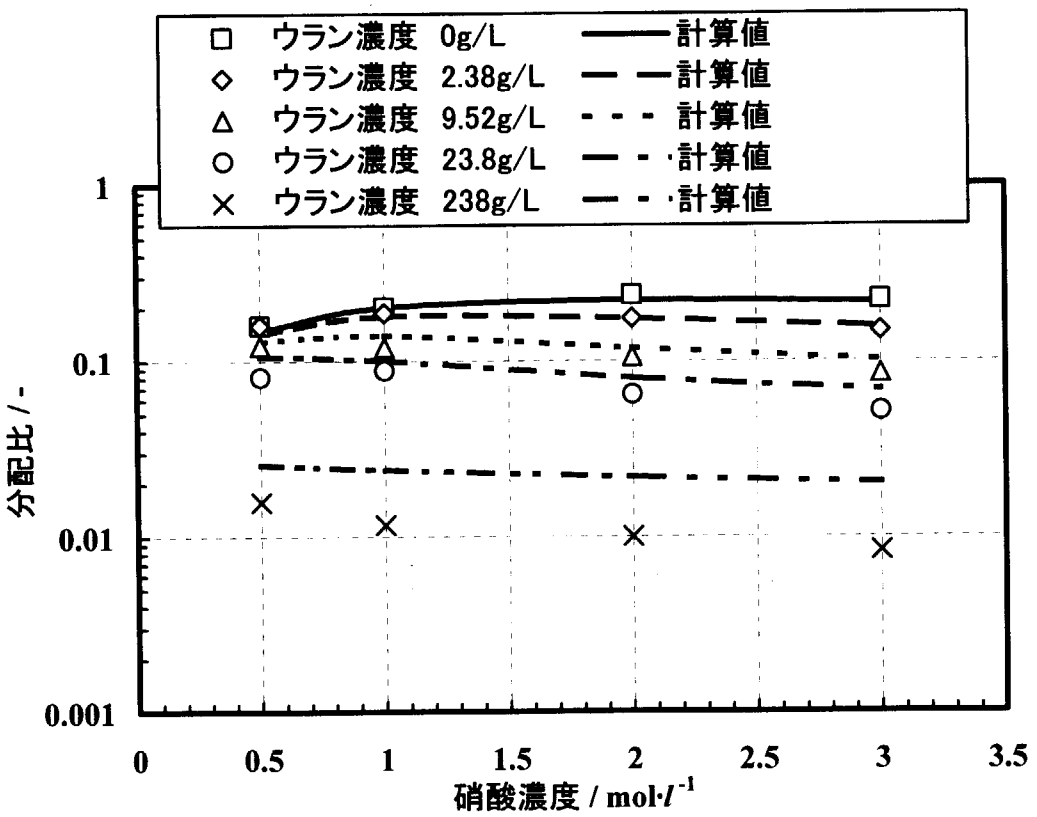


図５．１－２　Richardson のみかけの平衡定数に基づいた硝酸の分配係数

図５．１－２からわかるように、ウラン濃度が低い、0 または 2.38 g-U·l^{-1} の場合には、硝酸の分配係数の計算値は既報値とよく一致する。この場合での、計算値の既報値に対する相対偏差は、8 個のデータに対して 0.1～9.6 %、平均 4.4 %である。ウラン濃度が高くなるほど誤差は大きくなり、ウラン濃度が 9.52 g·l^{-1} 以上の場合では、計算値の既報値に対する相対偏差は、12 個のデータに対して 5.9～140 %、平均 47 %である。

５．１．２　Rozen の近似式[4、5)]

分配係数の計算式は、**（式５．１－３）**と同じ形をしているが、水相中のイオンの活量係数が考慮されている。

$$D_n = K'_{n,app} \cdot [NO_3^-{}_{(aq)}]^m \cdot [TBP_{(org)}]^a \qquad \text{（式５．１－１３）}$$

ここで、$K'_{n,app}$ は、Rozen らによるみかけの平衡定数で、この定数は、各々のイオンの活量係数を

含んでいる。実験データをから得られる $\ln K_{n,\,app}$ を $I_c^{1/2}$（I_c：モル濃度で定義されたイオン強度）の整関数で近似している。（一般に、イオンの活量係数は $I^{1/2}$（I：イオン強度）の関数で記述される。）UO_2^{2+}、U^{4+}、PuO_2^{2+}、Pu^{4+}、Pu^{3+}の各イオンについての、Rozen らによるみかけの平衡定数を**表５．１－２**に示す。この表中で、Pu^{3+}の TBP 配位数は 3 であり、**表５．１－１**の場合における 2 とは異なる。

表５．１－２　Rozen らのみかけの平衡定数計算式

分配係数：$D = K \cdot T_f^{a}$、a [-]：TBP の配位数、T_f [mol·l^{-1}]：フリーTBP の有機相中モル濃度

I_c [mol·l^{-1}]：イオン強度、θ [℃]：セルシウス温度

イオン種	a	Rozen らのみかけの平衡定数	
UO_2^{2+}	2	20 ℃	$\ln K'_{UO_2^{2+},20} = 4.8 - 5.77\sqrt{I_c} + 4.17 I_c - 0.712\sqrt{I_c}^{3}$ **（式５．１－１４a）**
		任意温度 θ [℃]	$\ln K'_{UO_2^{2+},t} = \ln K_{UO_2^{2+},20} - 6.82\left(\frac{\theta - 20}{\theta + 273}\right)$ **（式５．１－１４b）**
U^{4+}	2	$\ln K'_{U^{4+}} = 8.745 - 15.495\sqrt{I_c} + 7.177 I_c - 1.032\sqrt{I_c}^{3}$	**（式５．１－１５）**
PuO_2^{2+}	2	$\ln K'_{PuO_2^{2+}} = 2.166 - 3.751\sqrt{I_c} + 2.645 I_c - 0.416\sqrt{I_c}^{3}$	**（式５．１－１６）**
Pu^{4+}	2	$\ln K'_{Pu^{4+}} = 9.44 - 13.02\sqrt{I_c} + 5.71 I_c - 0.76\sqrt{I_c}^{3}$	**（式５．１－１７）**
Pu^{3+}	3	$\ln K'_{Pu^{3+}} = 4.006 - 11.066\sqrt{I_c} + 5.173 I_c - 0.710\sqrt{I_c}^{3}$	**（式５．１－１８）**

ここで用いられる I_c は、溶液中にある正負両イオンの全てについての総和として、下式により定義される。

$$I_c = \frac{1}{2}\sum c_i z_i^2 \qquad \textbf{（式５．１－１９）}$$

c_i [mol·l^{-1}]：i 成分イオンのモル濃度、z_i [-]：i 成分イオンの電荷数、

例として、硝酸ウラニル／硝酸水溶液についてそのイオン強度を計算すると、以下のようになる。

$$I_c = \frac{\left\{c_{UO_2^{2+}} \times 2^2 + c_{H^+} \times 1^2 + c_{NO_3^-} \times (-1)^2\right\}}{2}$$
$$= \frac{\left\{4c_{UO_2^{2+}} + c_{H^+} + \left(2c_{UO_2^{2+}} + c_{H^+}\right)\right\}}{2}$$
$$= 3c_{UO_2^{2+}} + c_{H^+}$$

$c_{UO_2^{2+}}$ [mol·l^{-1}]：ウランの水相中モル濃度

c_{H^+} [mol·l^{-1}]：硝酸（水素イオン）の水相中モル濃度

また、質量モル濃度 m_i [mol·kg^{-1}]で定義する場合、イオン強度の記号には I_m を用いる。

図５．１－３に、温度20℃における、ウラン質量濃度 119 g·l^{-1} の硝酸ウラニル／硝酸水溶液について計算した $K'_{UO22+,\,app}c_{NO3-}{}^2$ (Rozen) を、$K_{UO22+,\,app}$ (Richardson) とあわせて示す。これらの値は、$T_f{}^2$ を掛けることにより分配係数が得られると言う意味で同じものである。この図から、T_f が同じという条件のもとでは、硝酸イオンのモル濃度が 5 mol·l^{-1} 以下では、Richardson の式は、Rozen の式に較べてやや低い分配係数を与え、5 mol·l^{-1} を越えると、やや高い分配係数を与えることが分かる。

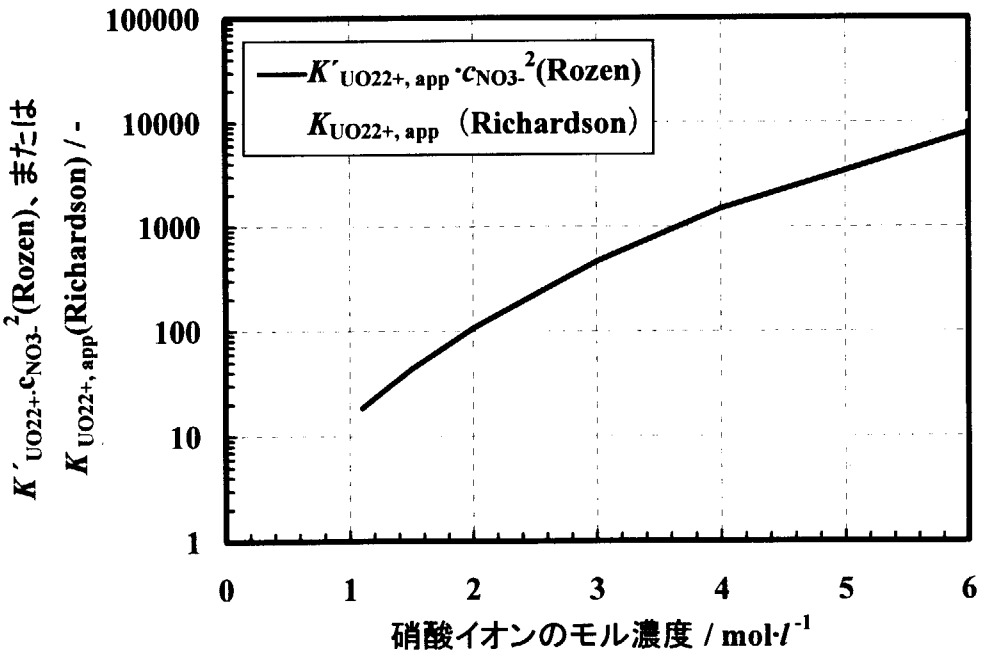


図　５．１－３　Richardson の平衡定数と Rozen の平衡定数の比較。ウラン質量濃度：119 g·l^{-1}。温度 20 ℃。

５．１．３　硝酸の分配平衡定数

硝酸については、水溶液中での活量係数が知られており、活量を用いた分配平衡の記述が可能である。ここではChaikoらによる分配平衡定数、Mokiliらによる分配平衡定数を取り上げる。

（１）　Chaikoらによる分配平衡[6)]

ここで想定している抽出平衡反応式は、

$$H^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} + TBP_{(org)} \rightleftharpoons TBP\cdot HNO_{3(org)} \qquad (式５．１－２０)$$

$$H^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} + 2TBP_{(org)} \rightleftharpoons (TBP)_2\cdot HNO_{3(org)} \qquad (式５．１－２１)$$

$$H^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} + TBP\cdot HNO_{3(org)} \rightleftharpoons TBP\cdot 2HNO_{3(org)} \qquad (式５．１－２２)$$

で、これらのうち（式５．１－２２）による反応は、硝酸濃度8 mol·l^{-1}以下では無視できるとし、最終的には除外している。（式５．１－２０）、（式５．１－２１）の反応を、平衡定数と活量を用いて記述すると、

$$K_1 = \frac{a_{TBP\cdot HNO_3,\,org}}{a_{TBP,\,org}\,a_{HNO_3,\,aq}} \qquad (式５．１－２２)$$

$$K_2 = \frac{a_{(TBP)_2\cdot HNO_3,\,org}}{a^2_{TBP,\,org}\,a_{HNO_3,\,aq}} \qquad (式５．１－２３)$$

となる。水溶液中の硝酸の活量$a_{HNO_3,\,aq}$は、硝酸の化学量論的平均イオン活量係数γ_{st}を用いて、

$$a_{HNO_3,\,aq} = c_{H^+,\,aq}\,c_{NO_3^-,\,aq}\,\gamma_{st} \qquad (式５．１－２４)$$

と表わされる。有機相成分の平均活量係数を、おのおの、$\gamma_{TBP,\,org}$、$\gamma_{TBP\cdot HNO_3,\,org}$または$\gamma_{(TBP)_2\cdot HNO_3,\,org}$とし、各成分の有機相モル濃度を用いて活量を表わすと、

$$a_{TBP,\,org} = \gamma_{TBP,\,org}\,c_{TBP,\,org} \qquad (式５．１－２５)$$

$$a_{TBP\cdot HNO_3} = \gamma_{TBP\cdot HNO_3,\,org}\,c_{TBP\cdot HNO_3,\,org} \qquad (式５．１－２６)$$

$$a_{(TBP)_2\cdot HNO_3} = \gamma_{(TBP)_2\cdot HNO_3,org} c_{(TBP)_2\cdot HNO_3,org} \qquad (式５．１－２７)$$

となる。これらを、(式５．１－２２)、(式５．１－２３）に代入して整理すると、

$$K_{T1} = K_1 \frac{\gamma_{TBP,org}}{\gamma_{TBP\cdot HNO_3,org}} = \frac{c_{TBP\cdot HNO_3,org}}{c_{TBP,org} a_{HNO_3,aq}} \qquad (式５．１－２８)$$

$$K_{T2} = K_2 \frac{\gamma^2_{TBP,org}}{\gamma_{(TBP)_2\cdot HNO_3,org}} = \frac{c_{(TBP)_2\cdot HNO_3,org}}{c^2_{TBP,org} a_{HNO_3,aq}} \qquad (式５．１－２９)$$

となる。ここで与えた平衡定数、K_{T1}、K_{T2} は、有機相成分の活量係数を含んでいると考える。有機相成分の濃度測定値、及び水相硝酸濃度から計算した水相の硝酸の活量を得ればこの平衡定数を計算できる。初期 TBP 濃度に関係なく、一定値の K_{T1}、K_{T2} が得られるとされており、その値は、

TBP 配位数 1　　$K_{T1} = 0.185$

TBP 配位数 2　　$K_{T2} = 0.444$

である。Richardson の式でも、硝酸については、みかけの平衡定数への初期 TBP 濃度の影響は小さく計算されている。分配係数を計算する形にすると、

$$D_H = D_{H1} + D_{H2} \qquad (式５．１－３０)$$

$$D_{H1} = K_{T1} c_{H^+,aq} c_{NO_3^-,aq} y^2_{st} c_{TBP,org} \qquad (式５．１－３１)$$

$$D_{H2} = K_{T2} c_{H^+,aq} c_{NO_3^-,aq} y^2_{st} c^2_{TBP,org} \qquad (式５．１－３２)$$

となる。純粋な硝酸水溶液であれば、$c_{H^+,aq} = c_{NO_3^-,aq}$ であり、(式５．１－３１、３２）は、次のように書き換えることができる。

$$D_{H1} = K_{T1} c^2_{H^+,aq} y^2_{st} c_{TBP,org} \text{ または } D_{H1} = K_{T1} c^2_{NO_3^-,aq} y^2_{st} c_{TBP,org} \qquad (式５．１－３１')$$

$$D_{H2} = K_{T2} c^2_{H^+,aq} y^2_{st} c^2_{TBP,org} \text{ または } D_{H2} = K_{T2} c^2_{NO_3^-,aq} y^2_{st} c^2_{TBP,org} \qquad (式５．１－３２')$$

（２） Mokili らの分配平衡定数[7)]

ここで想定している硝酸に関する抽出平衡反応式は、

$$H^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} \rightleftharpoons HNO_3 \cdot H_2O_{(org)} \qquad （式５．１－３３）$$

$$H^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} + TBP_{(org)} \rightleftharpoons TBP \cdot HNO_{3(org)} \qquad （式５．１－２０）$$

$$H^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} + H_2O_{(aq)} + 2TBP_{(org)} \rightleftharpoons HNO_3 \cdot (TBP)_2 \cdot H_2O_{(org)} \qquad （式５．１－３４）$$

$$2H^+_{(aq)} + 2NO_3^-{}_{(aq)} + TBP_{(org)} \rightleftharpoons (HNO_3)_2 \cdot TBP_{(org)} \qquad （式５．１－３５）$$

である。抽出平衡反応式を一般化して、

$$iH^+(aq) + iNO_3^-(aq) + jTBP(org) + hH_2O(aq) \rightleftharpoons (HNO_3)_i(TBP)_j(H_2O)_h(org) \qquad （式５．１－３６）$$

と書くと、熱力学的平衡定数、$K°_{ijh}$ は、

$$K^\circ_{ijh} = \frac{a_{ijh,\,org}}{a^i_{HNO_3,\,aq}\, a^j_{TBP,\,org}\, a^h_{H_2O,\,aq}} = \frac{m_{ijh,\,org}\gamma_{ijh,\,org}}{m^i_{HNO3,\,aq}\gamma^i_{HNO3,\,aq} m^j_{TBP,\,org}\gamma^j_{TBP,\,org} a^h_{H_2O,\,aq}} \qquad （式５．１－３７）$$

と書ける。ここで、a は活量、γは活量係数、m は重量モル濃度である。水溶液中の硝酸の活量を、重量モル濃度を用いて表わすと、

$$a_{HNO_3,\,aq} = m_{H^+,\,aq} m_{NO_3^-,\,aq} \gamma_{st} \qquad （式５．１－２４'）$$

となる。γ_{st} は、（式５．１－２４）でも用いた硝酸の化学量論的イオン平均活量係数である。有機相中の水の濃度は、水が、有機相に、非化学量論的に溶解することを考慮に入れて、

$$m_{H_2O,org} = \sum h_k m_{k,org} + \sum s_k^* a_{H_2O,aq} m_{k,org} \qquad (式５．１－３９)$$

と書ける。ただし、k は有機相のある錯体種、すなわち$(HNO_3)_i \cdot (TBP)_j \cdot (H_2O)_h$ を表し、h_kはこの錯体種の水和数、s_k^*は、$a_{H_2O,aq}=1$、すなわち純水、の場合の、化学種 k の非化学量論的水和数である。次に、化学種 k の活量係数は、

$$\gamma_{k,org} = \gamma_k^* \exp\left\{s_k^*\left(1-a_{H_2O,aq}\right)\right\} \qquad (式５．１－４０)$$

と表される。但し、γ_k^*は、化学種 k の、純水、すなわち$a_{H_2O,aq}=1$、と平衡になった有機相中での活量係数である。ここで、比率$\gamma_{TBP,org}^* / \gamma_{ijh,org}^*$が一定であると仮定すると、下式によって定義される$K_{ijh}$を定数と見なすことができる。

$$K_{ijh} = K_{ijh}^\circ \frac{\left(\gamma_{TBP,org}^*\right)^j}{\gamma_{ijh,org}^*} = \frac{m_{ijh,org} \exp\left\{\left(s_{ijh}^* - j s_{TBP}^*\right)\left(1-a_{H_2O,aq}\right)\right\}}{a_{HNO_3,aq}^i m_{TBP,org}^j a_{H_2O,aq}^h} \qquad (式５．１－４１)$$

表５．１－３に、温度 25℃、TBP 濃度 10、30、50、100 vol%の場合についての、s_{ijh}^*またはK_{ijh}の値を示す。ただし、これらの値は、重量モル濃度 m の単位として mol·(kg-溶媒)$^{-1}$（溶媒：水またはドデカン）を用いて求められたものである。この表に示された定数、および硝酸、水の活量を用いて、有機相中における、化学種$(HNO_3)_i \cdot (TBP)_j \cdot (H_2O)_h$の重量モル濃度$m_{ijh,org}$、硝酸の重量モル濃度$m_{HNO_3,org}$、フリーTBP の重量モル濃度$m_{TBP,org}$を計算することができる。

$$m_{ijh,org} = K_{ijh} a_{HNO_3,aq}^i a_{H_2O,aq} m_{TBP,org}^j \exp\left\{\left(s_{ijh}^* - j s_{TBP}^*\right)\left(a_{H_2O,aq}-1\right)\right\} \qquad (式５．１－４２)$$

$$m_{HNO_3,org} = \sum_i \sum_j \sum_h i m_{ijh,org} \qquad (式５．１－４３)$$

$$m_{TBP,org} = m_{TBP,org,init} - \sum_i \sum_j \sum_h j m_{ijh,org} \qquad (式５．１－４４)$$

表５．１－３　非化学量論的水和数 s^*、または平衡定数 K_{ijh} の値

温度：25 ℃、濃度の単位：mol·kg^{-1} 溶媒（水、あるいはドデカン）、
100 vol% TBP の TBP 質量モル濃度は 3.759 mol·kg^{-1}

化学種	TBP 濃度/vol%	s^*_{TBP}	s^*_{ijh}	K_{ijh}
$HNO_3 \cdot H_2O_{(org)}$	10	0.206	0.10	3.31×10^{-5}
	30	0.30	0.04	2.89×10^{-4}
	50	0.41	0.19	8.53×10^{-4}
	100	0.46	0.30	9.06×10^{-4}
$TBP \cdot HNO_{3(org)}$	10	0.206	0.11	1.82×10^{-1}
	30	0.30	0.18	2.36×10^{-1}
	50	0.41	0.21	2.76×10^{-1}
	100	0.46	0.48	2.95×10^{-1}
$HNO_3 \cdot (TBP)_2 \cdot H_2O_{(org)}$	10	0.206	0.99	1.475×10^{-1}
	30	0.30	1.03	9.925×10^{-2}
	50	0.41	0.40	1.87×10^{-1}
	100	0.46	1.39	2.99×10^{-1}
$(HNO_3)_2 \cdot TBP_{(org)}$	10	0.206	0.40	1.30×10^{-5}
	30	0.30	0.37	2.42×10^{-5}
	50	0.41	0.89	4.46×10^{-5}
	100	0.46	0.30	1.29×10^{-4}

（引用文献）

1） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 4, 76-77 (1980).

2） Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W.: "Nuclear Chemical Engineering 2nd Ed.", McGraw-Hill, New York, (1981).

3） 権田浩三、岡　紘一郎、福田章二：PNCT 841-79-26 (TN841 79-26)、「Purex プロセス計算コード Revised MIXSET」、(1979)。

4） Renard, E. B., Chizhov, A. A., Vlasov, V. S., Rozen, A. M.: Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 35, 281(1993).

5） Rozen, A. M., Zel'venskii, M. Ya.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 18, 572(1976).

6） Chaiko, D. J., Vandegrift, G. F.: Nucl. Technol., 82, 52(1988).

7） Mokili, B., Poitrenaud, C.: Sol. Extr. Ion Exch., 13, 731(1995).

8） Phillips, C : "Value Adding Through Solvent Extraction Volume 1 Proc. of ISEC '96", Shallcross, D. C., Paimin, R., Prvcic, L. M., Ed., The Univ. of Melbourne, Melbourne, 783(1994); "Proc. of the 5t International Nuclear Conference on Recycling, Conditioning and Disposal REROD 98", Société Française D'Energie Nucléaire, Paris, 19(1998).

9） Desvaux, J. L., Drain, F., Dutertre F., Huron, Ph., Pineau, J. N., Vinoche, R.: "Proc. of the 5t International Nuclear Conference on Recycling, Conditioning and Disposal REROD 98", Société Française D'Energie Nucléaire, Paris, 27(1998).

５．２　反応速度

プルトニウムは、Ⅳ価からⅢ価に還元されることによりその分配比が大きく変化する。この性質を利用して、第一サイクル・ウラン／プルトニウム分離工程、またはプルトニウム精製工程では、プルトニウムの還元、水相への選択逆抽出が行われる。酸化還元反応が抽出器（パルスカラムまたはミキサセトラ）内で行われるため、抽出器におけるプルトニウムの挙動を計算するためには、**５．１節**で述べた分配係数の知見に加えて、酸化還元反応速度の知見が必要となる。本節では、プルトニウムの酸化還元反応、および、同時に起きる、還元剤の酸化反応を取り扱う。

５．２．１　Pu^{4+}の還元反応速度

再処理工場でのプルトニウムの還元剤としては、主に、U^{4+}またはHAN（hydroxylamine nitrate、硝酸ヒドロキシルアミン）が用いられる。U^{4+}については、再処理工場内で、$UO_2(NO_3)_2$溶液の電解還元、または高圧水素還元により調製される。HANは、自己反応性物質であるため、再処理工場では希薄水溶液の形で取り扱われる。還元剤の選択については、純度の高いPuを必要とする場合にはHAN、PuにUが混合されることを許容する場合にはU^{4+}となる。

硝酸水溶液系での酸化還元反応は単純ではなく、亜硝酸は、Pu^{3+}に対しては酸化剤、Pu^{4+}に対しては還元剤として働く。亜硝酸に関しては、ヒドラジンを加えて反応させることにより、プルトニウム、ウランなどとの反応を抑制することが行われる。

（１）　U^{4+}によるPu^{4+}の還元反応速度

化学反応式：$2Pu^{4+} + U^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2Pu^{3+} + UO_2^{2+} + 4H^+$　　**（式５．２－１）**

この反応は、水相中または有機相のいずれでも起こる。U^{4+}還元剤によるPu^{4+}の還元反応速度式としては、Revised-MIXSET コード[1]で用いられている式をあげることができる。水相中での反応について（**式５．２－２**）に、有機相中での反応について（**式５．２－３**）に、それぞれ示す。温度は、室温程度である。

$$-\frac{dc_{Pu^{4+},aq}}{dt} = 1.5\times10^{2}\,\frac{c_{U^{4+},aq}\,c_{Pu^{4+},aq}}{c^{2}_{H^{+},aq}}$$　　**（式５．２－２）**

$c_{Pu^{4+},aq}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{4+}の水相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{U^{4+},aq}$ [mol·l^{-1}]：U^{4+}の水相モル濃度　　$c_{H^{+},aq}$ [mol·l^{-1}]：H^{+}の水相モル濃度

$$-\frac{dc_{Pu^{4+},org}}{dt}=6.5\frac{c_{U^{4+},org}c_{Pu^{4+},org}}{c^2_{H^+,org}}$$ （式５．２－３）

$c_{Pu^{4+},org}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{4+}の有機相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{U^{4+},org}$ [mol·l^{-1}]：U^{4+}の有機相モル濃度　　$c_{H^+,org}$ [mol·l^{-1}]：H^+の有機相モル濃度

（２）　HANによるPu^{4+}の還元反応速度

化学反応式：$2Pu^{4+}+2NH_3OH^+ \rightarrow 2Pu^{3+}+4H^+ +2H_2O+N_2$ （式５．２－４）

HANは、有機相にほとんど抽出されないことが知られており、還元反応についても水相中でのみ起こると考えられる。水相中での、HAN還元剤によるPu^{4+}の還元反応速度式としては、まず、（式５．２－５）をあげることができる。

$$-\frac{dc_{Pu^{4+},aq}}{dt}=k'\frac{c^2_{Pu^{4+},aq}c^2_{NH_3OH^+,aq}}{c^2_{Pu^{3+},aq}c^4_{H^+,aq}\left(K_d+c_{NO_3^-,aq}\right)^2}$$ （式５．２－５）

$c_{Pu^{4+},aq}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{4+}の水相モル濃度　　t [sec]：時間

$c_{NH_3OH^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：HANの水相モル濃度　　$c_{Pu^{3+},aq}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{3+}の水相モル濃度

$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度　　$c_{NO_3^-,aq}$ [mol·l^{-1}]：NO_3^-の水相モル濃度

ここで、k'、K_dは定数で、30 ℃における値として、おのおの、0.029±0.008 mol^5·l^{-5}·sec^{-1}、0.33±0.15 mol·l^{-1}が、k'のみかけの活性化エネルギーとして31±1 kcal·mol^{-1}→(130±4)×10^3 J·mol^{-1}が与えられている[2)]。

ESSCARコード[3)]では、既報のデータをまとめて、任意温度における式を提案している。それらを（式５．２－６～－８）に示す。

$$-\frac{dc_{Pu^{4+},aq}}{dt}=K_1\frac{c^2_{Pu^{4+},aq}c^2_{NH_3OH^+,aq}}{c^2_{Pu^{3+},aq}c^4_{H^+,aq}\left(1+\beta c_{NO_3^-,aq}\right)^2}$$ （式５．２－６）

$c_{Pu^{4+},aq}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{4+}の水相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{NH_3OH^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：HANの水相モル濃度　　$c_{Pu^{3+},aq}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{3+}の水相モル濃度

$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度　　$c_{NO_3^-,aq}$ [mol·l^{-1}]：NO_3^-の水相モル濃度

$$K_1 = 2\times10^{33}\exp\frac{-22100}{T} \qquad \text{（式５．２－７）}$$

$$\beta = 31650\exp\frac{-2625}{T} \qquad \text{（式５．２－８）}$$

T [K]：絶対温度

（式５．２－６）の右辺は、分母に$[Pu^{3+}]_{aq}$を含む。$c_{Pu^{3+},aq} \leqq 10^{-10}$ mol·l^{-1}の場合には、$c_{Pu^{3+},aq} = 10^{-10}$ mol·l^{-1}として扱う。表５．２－１に、（式５．２－７、８）にある温度値、20、30、40または50 ℃、を代入して得た計算値と、（式５．２－５）の定数k' (=$(K_1\cdot\beta^{-2})/60$)、K_d (=β^{-1}) またはRevised MIXSETコードで用いられている定数[1]と比較して示す。

表５．２－１　（式５．２－７、－８）による計算値と既報値[1、2]の比較

式またはコード	定数	既報値	計算値	温度 / ℃
（式５．２－５）[3]	k' / mol^5·l^{-5}·sec^{-1}	0.005	0.004	20
		0.029±0.008	0.024	30
		0.15	0.14	40
		0.71	0.75	50
	K_d / mol·l^{-1}	0.33±0.15	0.18	30
Revised MIXSETコード[1]	K_1 / mol^5·l^{-5}·min^{-1}	6.5	6.1	22
	β / -	4.3	4.3	22

（３）　その他の還元剤によるPu^{4+}の還元反応速度

化学反応式：$Pu^{4+} + V^{3+} + H_2O \rightarrow Pu^{3+} + VO^{2+} + 2H^+$　　（式５．２－９）

V^{3+}還元剤によるPu^{4+}の還元反応速度については、水相中での反応について報告されており[4]、反応速度式として（式５．２－１０）に示した式が提案されている。定数k_1、k_2に対して、20 ℃に

おける値として、各々11.9 sec^{-1}、20.1 $mol \cdot l^{-1} \cdot sec^{-1}$ が与えられている。

$$-\frac{dc_{Pu^{4+},aq}}{dt} = c_{Pu^{4+},aq} c_{V^{3+},aq} \left(\frac{k_1}{c_{H^+,aq}} + \frac{k_2}{c^2_{H^+,aq}} \right) \qquad \text{（式５．２－１０）}$$

$c_{Pu^{4+},aq}$ [$mol \cdot l^{-1}$]：Pu^{4+}の水相モル濃度　　t [sec]：時間

$c_{V^{3+},aq}$ [$mol \cdot l^{-1}$]：V^{3+}の水相モル濃度　　$c_{H^+,aq}$ [$mol \cdot l^{-1}$]：H^+の水相モル濃度

５．２．２　硝酸－亜硝酸によるプルトニウムの酸化・還元反応速度

（１）　水相中の Pu^{3+}酸化反応

硝酸水溶液中での $Pu^{3+} \rightarrow Pu^{4+}$の酸化反応は、自触媒的[1、5]で、反応が進行するのに伴い反応速度が速くなる。反応初期では、Pu^{3+}は（式５．２－１１）で表される遅い酸化反応によって酸化され、また硝酸が還元されることで亜硝酸が生成する。この反応速度を表す式としては、Revised-MIXSET コードについての報告[1]で提案されている式を、（式５．２－１２）に示す。

（硝酸による遅い酸化反応）

化学反応式：$2Pu^{3+} + 3H^+ + NO_3^- \rightarrow 2Pu^{4+} + HNO_2 + H_2O$　　（式５．２－１１）

$$-\frac{dc_{Pu^{3+},aq}}{dt} = 5.1 \times 10^{-3} c_{Pu^{3+},aq} c^{1.8}_{H^+,aq} \qquad \text{（式５．２－１２）}$$

$c_{Pu^{3+},aq}$ [$mol \cdot l^{-1}$]：Pu^{3+}の水相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{H^+,aq}$ [$mol \cdot l^{-1}$]：H^+の水相モル濃度

反応が進行して亜硝酸濃度が増加すると、（式５．２－１３）で表される、亜硝酸による早い酸化反応により Pu^{3+}が酸化され、反応速度が速くなる。また亜硝酸が、（式５．２－１４）の反応により再生成する。

（亜硝酸による早い酸化反応）

化学反応式：$Pu^{3+} + H^+ + HNO_2 \rightarrow Pu^{4+} + NO + H_2O$　　（式５．２－１３）

（亜硝酸の生成反応）

$2NO + HNO_3 + H_2O \rightarrow 3HNO_2$　　（式５．２－１４）

（式５．２－１３）で表される、亜硝酸による Pu^{3+} の酸化反応速度を表す式は、主に水相中の亜硝酸濃度により、いくつかの式[1、5、6]が提案されている。それらを以下にまとめて示す。（式５．２－１５～１７）に示す。

ｉ）　**低い亜硝酸濃度**[5]：$5\times10^{-5} \leqq c_{HNO_2,aq} / mol\cdot l^{-1} \leqq 10^{-3}$

$$-\frac{dc_{Pu^{3+},aq}}{dt} = k_1 c_{Pu^{3+},aq} c_{H^+,aq} c_{NO_3^-,aq} c_{HNO_2,aq} \qquad （式５．２－１５）$$

温度 24 ℃において $k_1 / l^3\cdot mol^{-3}\cdot min^{-1} = 90\pm20$

k_1 の見かけの活性化エネルギーは、15～40 ℃の範囲で 14.0±0.5 kcal·mol^{-1} → 58.5× 10^3 J·mol^{-1}

硝酸濃度 $1.2 \leqq [HNO_3]_{aq} / mol\cdot \ell^{-1} \leqq 4.2$ の実験データに基づく。

ii）　**中程度の亜硝酸濃度**[1]：$10^{-3} < c_{HNO_2,aq} / mol\cdot l^{-1} < 10^{-2}$

$$-\frac{dc_{Pu^{3+},aq}}{dt} = 10^{-\left(0.54+1.3\log_{10} c_{H^+,aq}\right)} c_{Pu^{3+},aq} \left(c_{HNO_2,aq}\right)^{\left(0.44-0.76\log_{10} c_{H^+,aq}\right)} \qquad （式５．２－１６）$$

温度は室温程度

硝酸濃度 0.27～1.0 mol·l^{-1} の実験データに基づく。

iii）　**高い亜硝酸濃度**[6]：$7.6\times10^{-3} \leqq c_{HNO_2,aq} / mol\cdot l^{-1} \leqq 0.1$

$$-\frac{dc_{Pu^{3+},aq}}{dt} = k_3 c_{Pu^{3+},aq} c_{H^+,aq}^{0.5} c_{NO_3^-,aq}^{0.4} c_{HNO_2,aq}^{0.5} \qquad （式５．２－１７）$$

温度 26 ℃、イオン強度 2 mol·l^{-1} において $k_3 / l^{1.4}\cdot mol^{-1.4}\cdot min^{-1} = 1.70\pm0.04$

k_3 の見かけの活性化エネルギーは、16～32 ℃の範囲で 14.5±0.5 kcal·mol^{-1} → 60.6×10^3 J·mol^{-1}

イオン強度 2 mol·l^{-1} の実験データに基づく。

$c_{Pu^{3+},aq}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{3+} の水相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+ の水相モル濃度　　$c_{HNO_2,aq}$ [mol·l^{-1}]：HNO_2 の水相モル濃度

$c_{NO_3^-,aq}$ [mol·l^{-1}]：NO_3^- の水相モル濃度

図５．２－１～－３に、温度 25 ℃、硝酸濃度 0.5、1、2 mol·l^{-1} として、（式５．２－１５～１７）を用いて計算した亜硝酸による Pu^{3+} 酸化反応の１次反応速度定数の値、すなわち、各式の右辺において $c_{Pu^{3+},aq}$ 以外の項の積を、亜硝酸濃度に対して図示する。図中には、報告されている実験データ[1、5、6]、（式５．２－１２）から計算される亜硝酸濃度 0 mol·l^{-1} の場合の値も併せて示す。

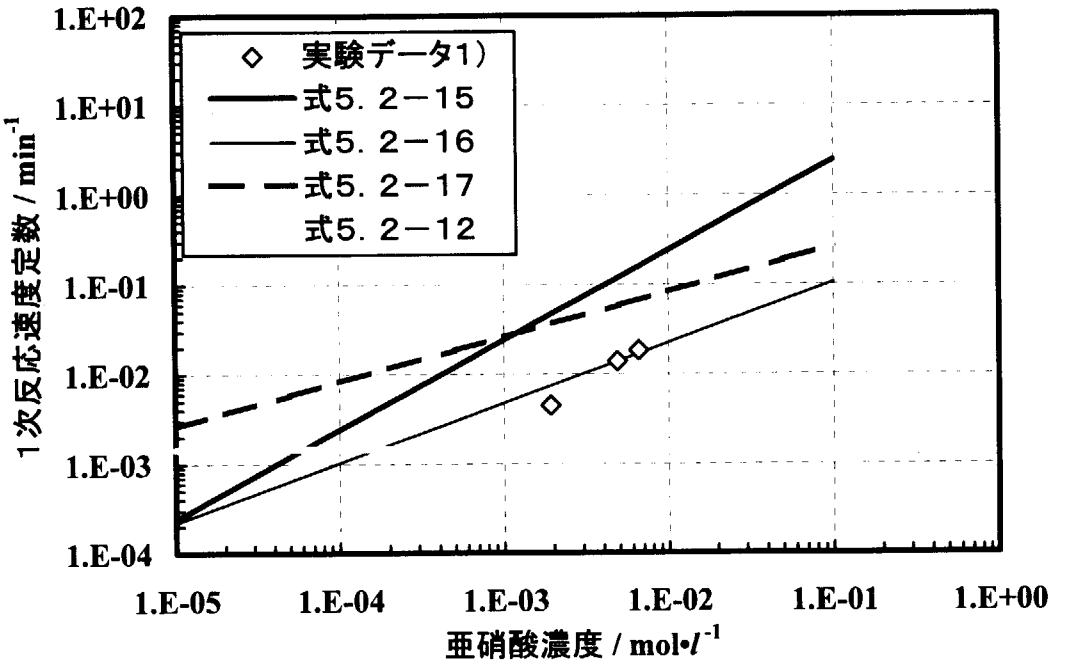


図５．２－１ Pu^{3+}酸化反応の１次反応速度定数の（式５．２－１２、１５～１７）による計算値：温度 25 ℃、硝酸濃度 0.5 mol·l^{-1}。実験データ[1)]：温度 25 ℃程度、硝酸濃度 0.5 mol·l^{-1}。

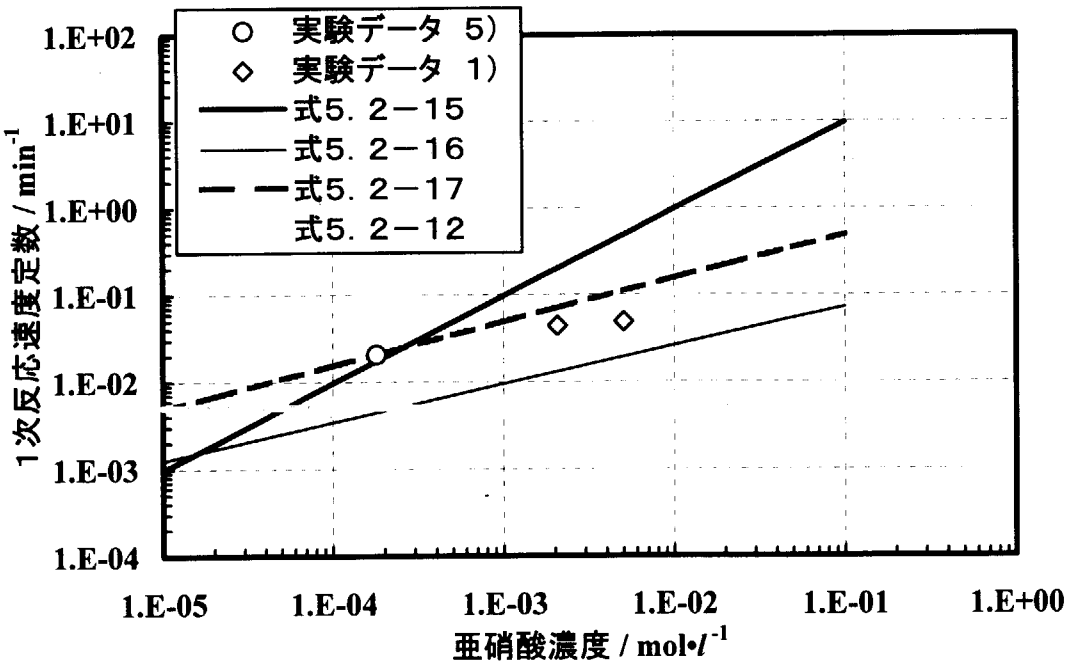


図５．２－２ Pu^{3+}酸化反応の１次反応速度定数の（式５．２－１２、１５～１７）による計算値：温度 25 ℃、硝酸濃度 1 mol·l^{-1}。実験データ[1、5)]：温度 25 ℃程度または 24 ℃、硝酸濃度 1 または 1.2 mol·l^{-1}。

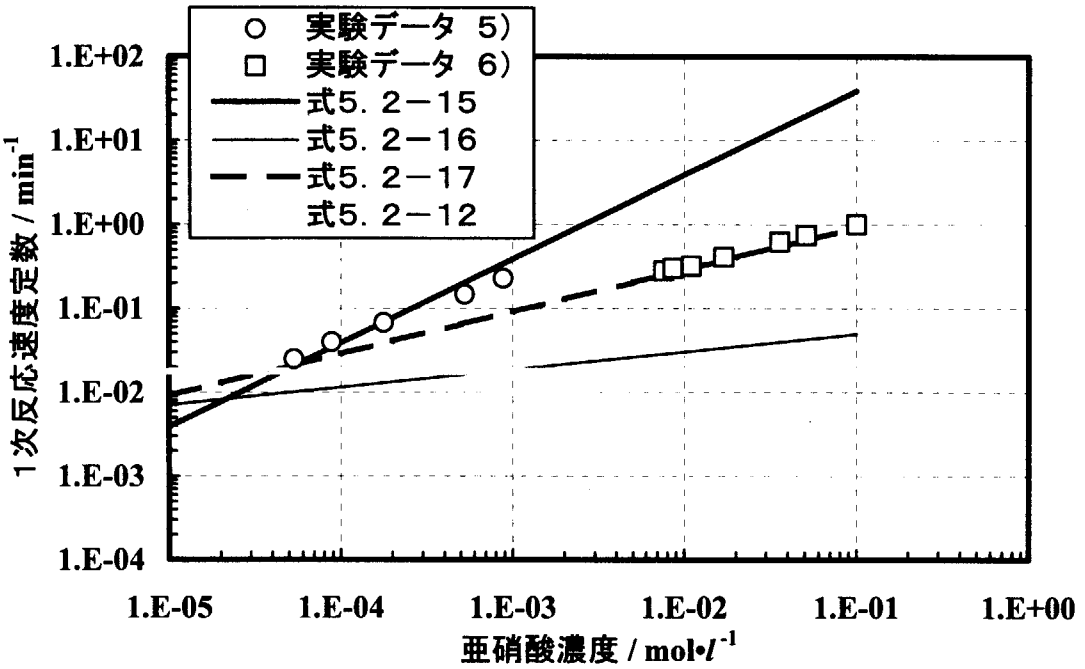


図５．２－３　Pu^{3+}酸化反応の１次反応速度定数の（式５．２－１２、１５～１７）による計算値：温度 25 ℃、硝酸濃度 2 mol･l^{-1}。実験データ[5、6]：温度 24～26 ℃、硝酸濃度 2～2.06 mol･l^{-1}。

これらの図から明らかなように、（式５．２－１６）から計算される値は、他の２式にから計算される値と比べて小さい。

図５．２－４に、（式５．２－１６）の基となった実験データを示す。この図は、硝酸濃度が高くなるのに伴い、亜硝酸濃度 10^{-3}～10^{-2} mol･l^{-1} の範囲で、反応速度定数の亜硝酸濃度依存性が低くなることを示していると考えられる[1]。同様の傾向は、図５．２－１～３において、（式５．２－１５）と（式５．２－１７）を比較することによっても認めることができる。亜硝酸濃度 10^{-3} mol･l^{-1} における（式５．２－１５）による計算値と、亜硝酸濃度 10^{-2} mol･l^{-1} における（式５．２－１７）による計算値の大小関係を３つの図で比較してみると、

ｉ）　硝酸濃度が 0.5 mol･l^{-1} である図５．２－１では、亜硝酸濃度 10^{-3} mol･l^{-1} における（式５．２－１５）による計算値よりも、亜硝酸濃度 10^{-2} mol･l^{-1} における（式５．２－１７）による計算される値の方が大きい、すなわち、亜硝酸濃度依存性がある。

ii）　硝酸濃度が 1 mol･l^{-1} である図５．２－２の場合には、両者の値の差は、図５．２－１の場合より小さくなる、すなわち、亜硝酸濃度依存性は、より小さい。

iii）　硝酸濃度 2 mol･l^{-1} である図５．２－３においては、計算では大小関係が逆転しているが、実験値そのものの大小関係は変わらず、かつ値も近い、すなわち、亜硝酸濃度依存性は、さらに小さい。

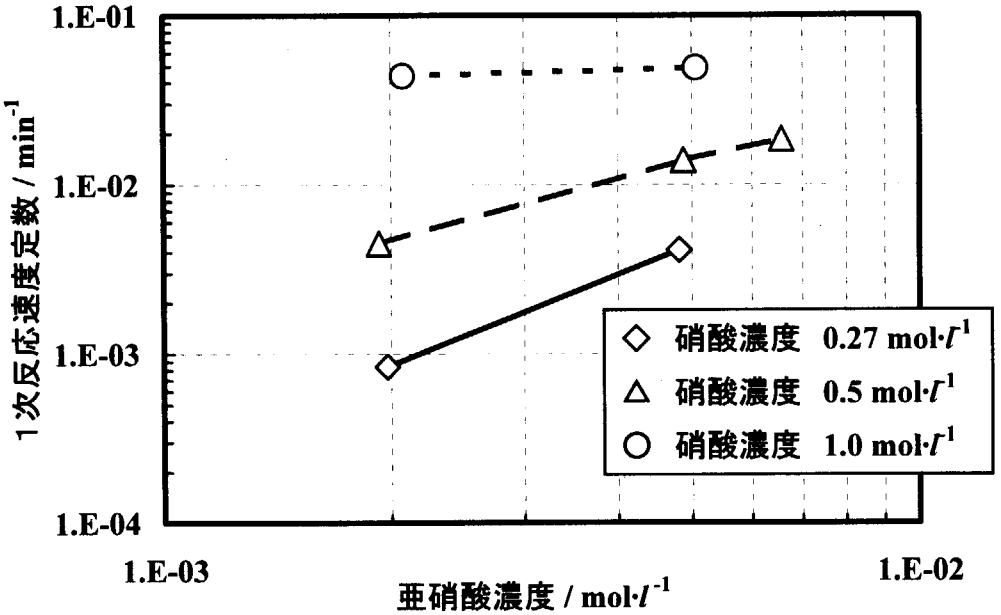


図５．２－４　Pu^{3+}酸化反応の１次反応速度定数[1]。温度 25 ℃程度、硝酸濃度 0.27～1.0 $mol \cdot l^{-1}$。

ここでは、**（式５．２－１５）**と**（式５．２－１７）**とは相互に矛盾していないと仮定する。この仮定の下では、亜硝酸濃度の範囲に依存してPu^{3+}酸化反応機構が変化する、と考えられる。

ｉ）　低い亜硝酸濃度、約 10^{-4} $mol \cdot l^{-1}$以下では、Pu^{3+}の酸化反応速度は、**（式５．２－１２）**と**（式５．２－１５）**の和で記述することができる。**（式５．２－１５）**で表される反応機構については、下記の機構が提案されている[5]。

$$HNO_2 + HNO_3 \rightleftarrows N_2O_4 + H_2O$$
$$N_2O_4 + Pu^{3+} \longrightarrow NO_2^- + NO_2 + Pu^{4+} \qquad \text{（式５．２－１８）}$$

ii）　高い亜硝酸濃度、10^{-2} $mol \cdot \ell^{-1}$以上では、Pu^{3+}の酸化反応速度は、**（式５．２－１７）**で記述することができる。**図５．２－１～３**から明らかなように、**（式５．２－１５）**の寄与は無視してよい程度に小さい。**（式５．２－１７）**で表される反応の機構については、下記の機構が提案されている[6]。

$$HNO_2 + H^+ + NO_3^- \rightleftarrows 2NO_2 + H_2O$$
$$Pu^{3+} + NO_2 \longrightarrow Pu^{4+} + NO_2^-$$
$$NO_2^- + H^+ \rightleftarrows HNO_2 \qquad \text{（式５．２－１９）}$$

iii)　i）とii）の中間の亜硝酸濃度、10^{-3}～10^{-2} mol·l^{-1}は、Pu^{3+}の酸化反応の機構が（式５．２－１５）で表される機構から（式５．２－１７）で表される機構への遷移域である。反応速度の数式化は困難である。

（２）　有機相中でのPu^{3+}酸化反応

化学反応式：

$Pu^{3+} + N_2O_4 \rightarrow Pu^{4+} + NO_2 + NO_2^-$	：N_2O_4による酸化反応	（式５．２－２０a）
$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$	：N_2O_4生成平衡反応①	（式５．２－２０b）
$HNO_2 + HNO_3 \rightleftarrows N_2O_4 + H_2O$	：N_2O_4生成平衡反応②	（式５．２－２０c）
$HNO_2 \rightleftarrows H^+ + NO_2^-$	：亜硝酸の酸解離反応	（式５．２－２０d）

有機相中での、亜硝酸によるPu^{3+}の酸化反応速度については、Revised MIXETで用いられている式[1]を、（式５．２－２１）に示す。

$$-\frac{dc_{Pu^{3+},org}}{dt} = 1.5\times10^{-1} c_{Pu^{3+},org} c_{HNO_2,org} c_{H^+,org}^{3.1} \qquad \text{（式５．２－２１）}$$

$c_{Pu^{3+},org}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{3+}の有機相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{HNO_2,org}$ [mol·l^{-1}]：HNO_2の有機相モル濃度　　$c_{H^+,org}$ [mol·l^{-1}]：H^+の有機相モル濃度

（３）　亜硝酸によるPu^{4+}の還元反応速度

化学反応式： $2Pu^{4+} + HNO_2 + H_2O \rightarrow 2Pu^{3+} + NO_3^- + 3H^+$　　（式５．２－２２）

水相中での、亜硝酸によるPu^{4+}の還元反応速度について提案されている式[6]を、（式５．２－２３）に示す。温度は25 ℃、イオン強度2 mol·l^{-1}である。

$$-\frac{dc_{Pu^{4+},aq}}{dt} = (1.22\pm0.22)\frac{c_{Pu^{4+},aq} c_{HNO_2,aq}}{c_{H^+,aq}} \qquad \text{（式５．２－２３）}$$

$c_{Pu^{4+},aq}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{4+}の水相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{HNO_2,aq}$ [mol·l^{-1}]：HNO_2の水相モル濃度　　$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度

５．２．３ U^{4+}還元剤の酸化反応

（１） 硝酸－亜硝酸によるU^{4+}の酸化反応

化学反応式[7]：

（硝酸による遅い酸化反応）

$$U^{4+} + NO_3^- + H_2O \rightarrow UO_2^{2+} + HNO_2 + H^+ \qquad (式５．２－２４a)$$

（亜硝酸による早い酸化反応）

$$U^{4+} + 2HNO_2 \rightarrow UO_2^{2+} + 2NO + 2H^+ \qquad (式５．２－２４b)$$

$$2NO + HNO_3 + H_2O \rightarrow 3HNO_2 \qquad (式５．２－１４)$$

この化学反応は、水相中、または有機相中で起こる。水相中の、亜硝酸によるU^{4+}の酸化反応速度式[1]を（式５．２－２５、２６）に示す。

ｉ） $c_{H^+,aq}$ / mol·l^{-1}＜0.8 の場合

$$-\frac{dc_{U^{4+},aq}}{dt} = 2.5\times10^{-2} c_{U^{4+},aq} c_{HNO_2,aq}^{0.38} c_{H^+,aq}^{2.7} \qquad (式５．２－２５)$$

ii） 0.8≦ $c_{H^+,aq}$ / mol·l^{-1} の場合

$$-\frac{dc_{U^{4+},aq}}{dt} = 1.3\times10^{-2} c_{U^{4+},aq} c_{HNO_2,aq}^{0.38} \qquad (式５．２－２６)$$

$c_{U^{4+},aq}$ [mol·l^{-1}]：U^{4+}の水相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{HNO_2,aq}$ [mol·l^{-1}]：HNO_2の水相モル濃度　　$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度

有機相中での、亜硝酸によるU^{4+}の酸化反応速度式[1]を（式５．２－２７、２８）に示す。

ｉ） $c_{H^+,org}$ / mol·l^{-1}≦0.34 の場合

$$-\frac{dc_{U^{4+},org}}{dt} = 1.6\times10^{-2} c_{U^{4+},org} c_{HNO_2,org}^{0.49} \qquad (式５．２－２７)$$

ii） $0.34 < c_{H^+,org} / mol \cdot l^{-1}$ の場合

$$-\frac{dc_{U^{4+},org}}{dt} = 4.0\times10^{-2} c_{U^{4+},org} c_{HNO_2,org}^{0.49} c_{H^+,org}^{0.63} \qquad (式５．２－２８)$$

$c_{U^{4+},org}$ [mol·l^{-1}]：U^{4+}の有機相中モル濃度　　t [min]：時間

$c_{HNO_2,org}$ [mol·l^{-1}]：HNO_2の有機相モル濃度　　$c_{H^+,org}$ [mol·l^{-1}]：H^+の有機相モル濃度

2）　空気によるU^{4+}の酸化反応

化学反応式：$2U^{4+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2UO_2^{2+} + 4H^+$　　(式５．２－２９)

この化学反応は、水相中、または有機相中で起こる。（式５．２－３０）に、水相中での、空気によるU^{4+}の酸化反応速度式[1)]を示す。

$$-\frac{dc_{U^{4+},aq}}{dt} = 2.5\times10^{-4} \frac{c_{U^{4+},aq}}{c_{H^+,aq}} \qquad (式５．２－３０)$$

$c_{U^{4+},aq}$ [mol·l^{-1}]：U^{4+}の水相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度

（式５．２－３１）には、有機相中での、空気によるU^{4+}の酸化反応速度式[1)]を示す。

$$-\frac{dc_{U^{4+},org}}{dt} = 1.6\times10^{-3} \frac{c_{U^{4+},org}}{c_{H^+,org}^{0.86}} \qquad (式５．２－３１)$$

$c_{U^{4+},org}$ [mol·l^{-1}]：U^{4+}の有機相中モル濃度　　t [min]：時間

$c_{H^+,org}$ [mol·l^{-1}]：H^+の有機相モル濃度

５．２．４　亜硝酸によるHAN還元剤の酸化反応速度

化学反応式：$NH_3OH^+ + HNO_2 \rightarrow H^+ + 2H_2O + N_2O$　　(式５．２－３２)

HANは有機相にほとんど抽出されず、この酸化反応は、水相中でのみ起こると考えられる。（式５．２－３３）には、Revised MIXETコード[1)]で用いられている、水相中での、亜硝酸によるHAN

の酸化反応速度式を示す。ただし反応速度は、亜硝酸についてのもので表されている。

$$-\frac{dc_{HNO_2,aq}}{dt}=3.2\times10^{2}c_{H^+,aq}c_{HNO_2,aq}c_{NH_3OH^+,aq} \qquad (式５．２－３３)$$

（式５．２－３４）には、ESSCAR コード[3] で用いられている、水相中での、亜硝酸による HAN の酸化反応速度式を示す。この式において温度を 22 ℃とすれば（式５．２－３３）が得られる。

$$-\frac{dc_{HNO_2,aq}}{dt}=7.59\times10^{11}\exp\left(\frac{-6350}{T}\right)c_{H^+,aq}c_{HNO_2,aq}c_{NH_3OH^+,aq} \qquad (式５．２－３４)$$

$c_{HNO_2,aq}$ [mol·l^{-1}]：HNO_2 の水相モル濃度　　t [min]：時間　　T [K]：絶対温度

$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度、$c_{NH_3OH^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：HAN の水相モル濃度

５．２．５　ヒドラジンの酸化反応

ヒドラジンは、有機相にはほとんど抽出されないことが知られており、この酸化反応は水相中でのみ起こると考えられる。

１）　亜硝酸によるヒドラジンの酸化反応

化学反応式：$N_2H_5^+ + HNO_2 \rightarrow H^+ + 2H_2O + HN_3$　　（式５．２－３５）

この反応は、５．２．２～４で述べた、亜硝酸による余分な酸化反応を抑制するために用いられる。（式５．２－３６）に、水相中での、亜硝酸によるヒドラジンの酸化反応速度式[1] を示す。

$$-\frac{dc_{HNO_2,aq}}{dt}=3.7\times10^{4}c_{H^+,aq}c_{HNO_2,aq}c_{N_2H_5^+,aq} \qquad (式５．２－３６)$$

$c_{HNO_2,aq}$ [mol·l^{-1}]：HNO_2 の水相モル濃度　　t [min]：時間

$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度　　$c_{N_2H_5^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：$N_2H_5^+$の水相モル濃度

2） 硝酸によるヒドラジンの酸化反応

$$\text{化学反応式：}\ 2N_2H_5^+ + NO_3^- \xrightarrow{Tc} HN_3 + N_2H_3^+ + 3H_2O \qquad \text{（式５．２－３７）}$$

硝酸によるヒドラジンの酸化反応速度は、PUREX プロセスの溶液条件下では遅いが、Tc が共存することにより早くなる。（式５．２－３８）に、ESSCAR コード[3] で用いられている、水相中での、硝酸によるヒドラジンの酸化反応速度式を示す。

$$-\frac{dc_{N_2H_5^+,aq}}{dt} = 2.833\times10^{11}\exp\left(\frac{-71000}{RT}\right)c_{Tc,aq}\left(\frac{c_{N_2H_5^+,aq}}{0.1}\right)^{0.66} \qquad \text{（式５．２－３８）}$$

$c_{N_2H_5^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：$N_2H_5^+$の水相モル濃度　　t [min]：時間

R：気体定数　8.3145 J·mol^{-1}·K^{-1}　　T [K]：絶対温度

$c_{Tc,aq}$ [mol·l^{-1}]：Tc の水相モル濃度

（引用文献）

1） 権田浩三、岡　紘一郎、福田章二：PNCT 841-79-26 (TN841 79-26)、「PUREX プロセス計算コード Revised MIXSET」、(1979)。

2） Barney, G. S.: J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1677(1976).

4） Newton, T. W.: TID-26506, "The Kinetics of the Oxidation-Reduction Reactions of Uranium, Neptunium, Plutonium, and Americium in Aqueous Solutions", (1975).

5） Dukes, E. K.: J. Am. Chem. Soc., 82, 9(1960).

6） Koltunov, V. S., Marchenko, V. I. : Sov. Radiochem. (a translation of Radiokhimiya), 15, 787, 791(1973).

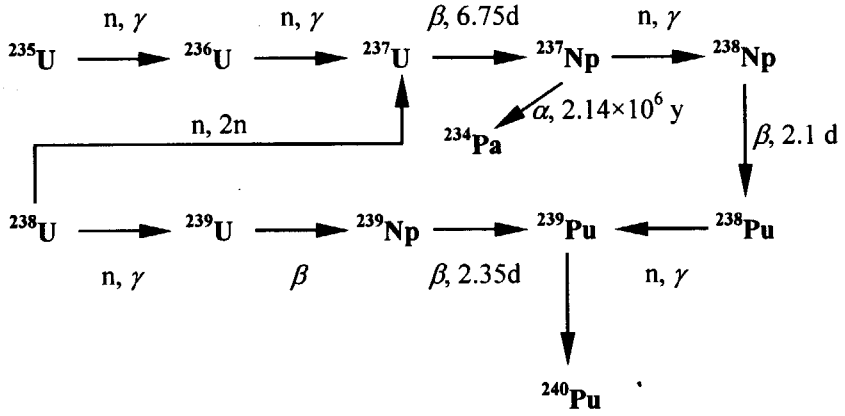
7） Slade, A. L.: DP-554, "Oxidation of Uranium(IV) by Oxygen and Nitrous Acid", (1961).

５．３ ネプツニウムの挙動

５．３．１ 一般性状

ネプツニウム（英名：neptunium）、元素番号：93、元素記号：Np、最長半減期同位体の質量数：237、は熱中性子炉においては次式で生成する。

Np の生成と壊変 ^{235}U、^{238}U をソースとし，中性子が存在する環境（中性子吸収がある）における Np の生成と壊変を以下に示す[1)]。



ネプツニウム（Np）の生成量と燃焼度との関係を**図５．３－１**に示す。また比較のために、図中には、プルトニウム（Pu）生成量、および Np/Pu の比もあわせて示す。また、**表５．３－１**には、III～VII 価のネプツニウム化合物についてまとめて示す。

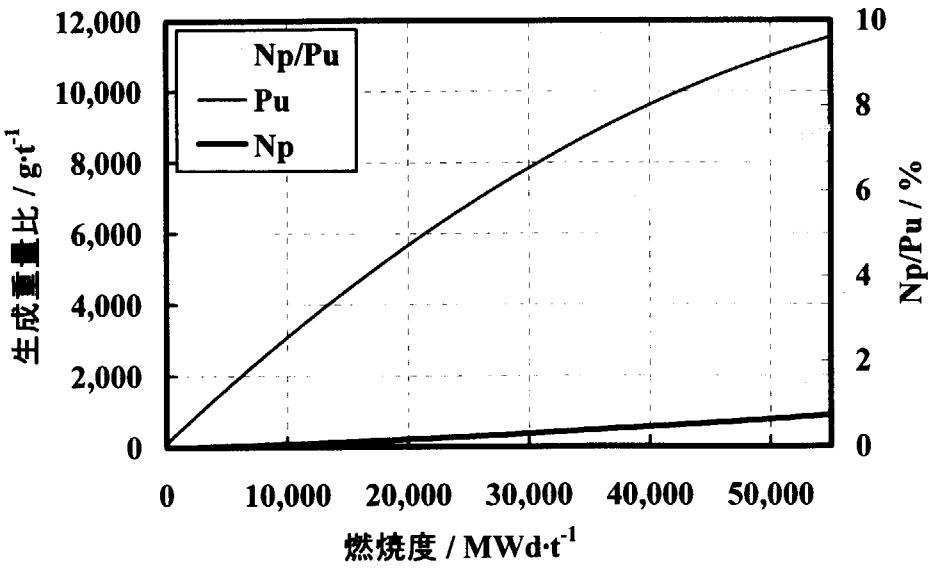


図５．３－１ Np 生成量、および生成 Np/Pu 比と燃焼度との関係

表５．３－１ Npの化合物[1)]

原子価	酸化物		水溶液中のイオン	
III		—	Np^{3+}	
IV	NpO_2	最も安定	Np^{4+}	
V	Np_2O_5 ($NpO_{2.5}$)		NpO_2^+	
V、VI	Np_3O_8 ($NpO_{2.7}$)	U_3O_8と類似の結晶構造	—	
VI	$NpO_3 \cdot 2H_2O$		NpO_2^{2+}	
VII	$NpO_3 \cdot H_2O$		NpO_5^{3-}	アルカリ性溶液のみ

５．３．２ 分配係数

まず、Npとウラン（U）、Puなどについての、硝酸水溶液／30 vol% TBP系における分配係数の比較例[1)]（TBPの80 %はUで飽和）を図５．３－２に示す。

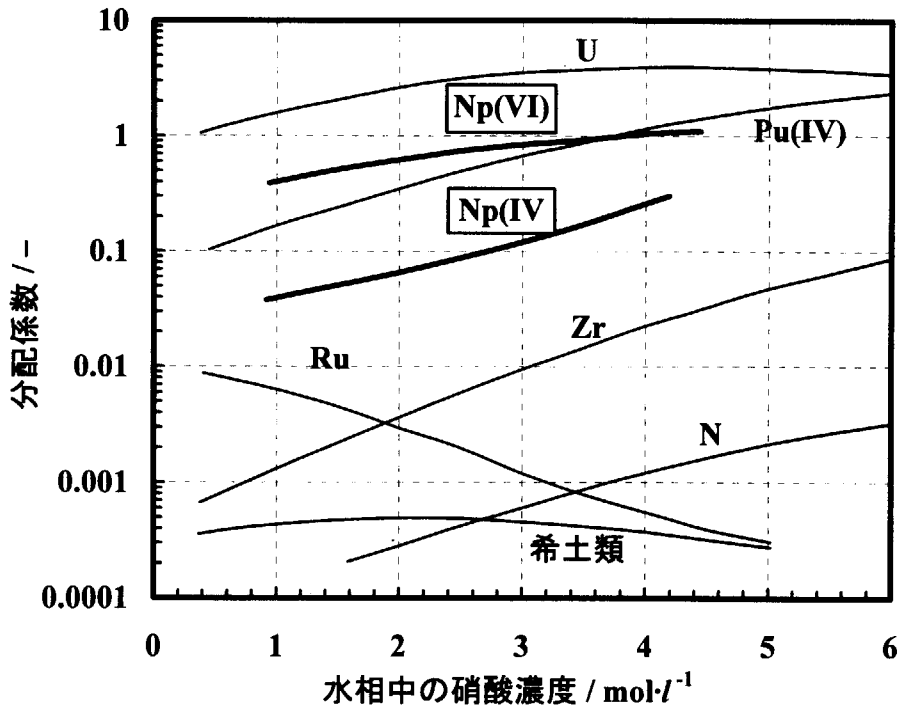


図５．３－２ ウランで80 %飽和した30 vol% TBPにおける分配係数[1)]。25 ℃。

30 % TBP溶媒系におけるNpO_2^{2+}（原子価VI）およびNp^{4+}（原子価IV）の分配係数は大きく、十分高い抽出性を有している。一方、NpO_2^+（原子価V）は、10^{-3}オーダーと小さく、ほとんど抽出されない。

Npの分配係数についても、５．１節で扱った硝酸、U、Puと同様、① Richardson型、② Rozen型、③その他の型の分配係数の計算式が知られている。以下に、Npの原子価ごとの、① Richardson型（ESSCARコード、またはMIXSETコード）、または② Rozen型の分配係数計算式と見かけの平衡定数についてまとめる。

（１） Np^{4+}の分配係数

T_f [mol·l^{-1}]：フリーTBPの有機相モル濃度、$c_{NO_3^-,aq}$ [mol·l^{-1}]：NO_3^-の水相モル濃度

I_c [mol·l^{-1}]：モル濃度で表したイオン強度

① Richardson型計算式

分配係数の計算式：$D_{Np^{4+}} = K_{Np^{4+},app} T_f^2$ （式５．３－１）

見かけの平衡定数$K_{Np^{4+},app}$の近似式

(ESSCARコード)

$$\log_{10} K_{Np^{4+},app} = -1.17672 + 1.055994 c_{NO_3^-,aq} - 4.123843\times10^{-2} c_{NO_3^-,aq}^2 \quad \text{（式５．３－２）}$$

(MIXSETコード)

$$\log_{10} K_{Np^{4+},app} = A c_{NO_3^-,aq} + B \quad \text{（式５．３－３）}$$

$c_{U,aq} < 0.035$ mol·l^{-1} で $A = 0.78$

$c_{U,aq} < 0.035$ mol·l^{-1} で $A = 0.437 - 0.24 \log c_{U,aq}$

$c_{U,aq} < 0.05$ mol·l^{-1} で $B = 0.78$

$c_{U,aq} < 0.05$ mol·l^{-1} で $B = -0.548 + 0.175 \log c_{U,aq}$

② Rozen型計算式

分配係数の計算式：$D_{Np^{4+}} = K'_{Np^{4+},app} c_{NO_3^-,aq}^4 T_f^2$ （式５．３－４）

見かけの平衡定数$K'_{Np^{4+},app}$の近似式

$$\ln K'_{Np^{4+},app} = 6.339 - 11.536\sqrt{I_c} + 5.61 I_c - 0.834\sqrt{I_c}^3 \quad \text{（式５．３－５）}$$

（2） NpO_2^+の分配係数

① Richardson 型計算式

分配係数の計算式： $D_{NpO_2^+} = K_{NpO_2^+,app} T_f$ （式５．３－６）

見かけの平衡定数 $K_{NpO_2^+,app}$ の近似式

（ESSCAR コード）

$$K_{NpO_2^+,app} = 0.0234 c_{NO_3^-,aq}^{1.41} \quad （式５．３－７）$$

（3） NpO_2^{2+}の分配係数

① Richardson 型計算式

分配係数の計算式： $D_{NpO_2^{2+}} = K_{NpO_2^{2+},app} T_f^2$ （式５．３－８）

見かけの平衡定数 $K_{NpO_2^{2+},app}$ の近似式

（ESSCAR コード）

$$\log_{10} K_{NpO_2^{2+},app} = -0.01279311 + 0.8445494 c_{NO_3^-,aq} - 0.03396187 c_{NO_3^-,aq}^2 \quad （式５．３－９）$$

（MIXSET コード）

$c_{NO_3^-,aq} / mol \cdot l^{-1} < 1$ で $K_{NpO_2^{2+},app} = 4.67 c_{NO_3^-,aq}^{1.433}$ （式５．３－１０）

$1 \leqq c_{NO_3^-,aq} / mol \cdot l^{-1} < 3.4$ で $K_{NpO_2^{2+},app} = 5.00 c_{NO_3^-,aq}^{3.055}$ （式５．３－１１）

② Rozen 型計算式

分配係数の計算式： $D_{NpO_2^{2+}} = K'_{NpO_2^{2+},app} c_{NO_3^-,aq}^2 T_f^2$ （式５．３－１２）

見かけの平衡定数 $K'_{NpO_2^{2+},app}$ の近似式

$$\ln K'_{NpO,app} = 4.593 - 9.078\sqrt{I_c} + 8.355 I_c - 2.673\sqrt{I_c}^3 + 0.289 I_c^2 \quad （式５．３－１３）$$

Purex 法で通常用いられる 4 $mol \cdot l^{-1}$ 以下の硝酸濃度では，同じ硝酸および硝酸ウラニル濃度において分配係数は、$NpO_2^{2+} > Np^{4+} \gg NpO_2^+$の大きさとなる。抽出の際にはいずれも２個の TBP 分子と錯体をつくり、$Np(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ および $NpO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP$ として抽出される[1)]。

また、NpO_2^{2+}、Np^{4+}の分配係数をUO_2^{2+}の分配係数との相関から推算するために、Np^{4+}、NpO_2^{2+}とUO_2^{2+}の分配係数が、硝酸および硝酸ウラニル濃度の関数として測定されている。その結果、Np^{4+}、NpO_2^{2+}とUO_2^{2+}の分配係数の間の相関は、下式で近似できると考えられている[1)]。

$D_{Np^{4+}}$と$D_{UO_2^{2+}}$の近似相関式

$$\frac{D_{Np^{4+}}}{D_{UO_2^{2+}}} = 0.01129\exp\left(0.3208c_{NO_3^-,aq} + 0.03636\theta\right) \qquad \text{（式５．３－１４）}$$

25 ℃では平均偏差は18％、45 ℃または60 ℃で平均偏差は6％以内[1)]

$D_{NpO_2^{2+}}$と$D_{UO_2^{2+}}$の近似相関式

$$\frac{D_{NpO_2^{2+}}}{D_{UO_2^{2+}}} = 0.54 \qquad \text{（式５．３－１５）}$$

ウラン濃度：全領域、硝酸の水相モル濃度：1～4 mol·l^{-1}

25、45、および60 ℃で平均偏差5％[1)]。

$$\frac{D_{NpO_2^{2+}}}{D_{UO_2^{2+}}} = 0.27 \qquad \text{（式５．３－１６）}$$

Germainらの測定値平均、22 ℃

（４） Richardson型の計算式による分配係数計算値と実測データとの比較

ここで、Richardson型の分配係数計算式による計算値について、実測値との比較を行う。まず、**図５．３－３**には、**（式５．３－２、７、９）**を用いて計算したみかけの分配平衡定数を、NO_3^-の水相モル濃度に対する依存性として示す。

硝酸水溶液／30 vol% TBP系におけるNp^{4+}、NpO_2^+、およびNpO_2^{2+}の分配係数について、上に示した見かけの分配平衡定数、**（式５．３－１、６、８）**、および**５．１節**で扱った主要化学種の分配平衡定数を用いて計算した結果を、硝酸濃度に対する依存性として**図５．３－４**に示す。**図５．３－４**から、NpO_2^{2+}の分配係数は、硝酸濃度4 mol·l^{-1}以下の範囲内では、Np^{4+}より大きいが、硝酸濃度約7 mol·l^{-1}以上では逆に小さくなることがわかる。

図５．３－５には、硝酸の初期水相濃度を3mol·l^{-1}で一定とし、硝酸ウラニルが、平衡水相濃度として0.01～0.5 mol·l^{-1}共存した場合についての同様な計算結果を示す。硝酸ウラニルが共存することにより、分配係数が小さくなることが、この図からわかる。

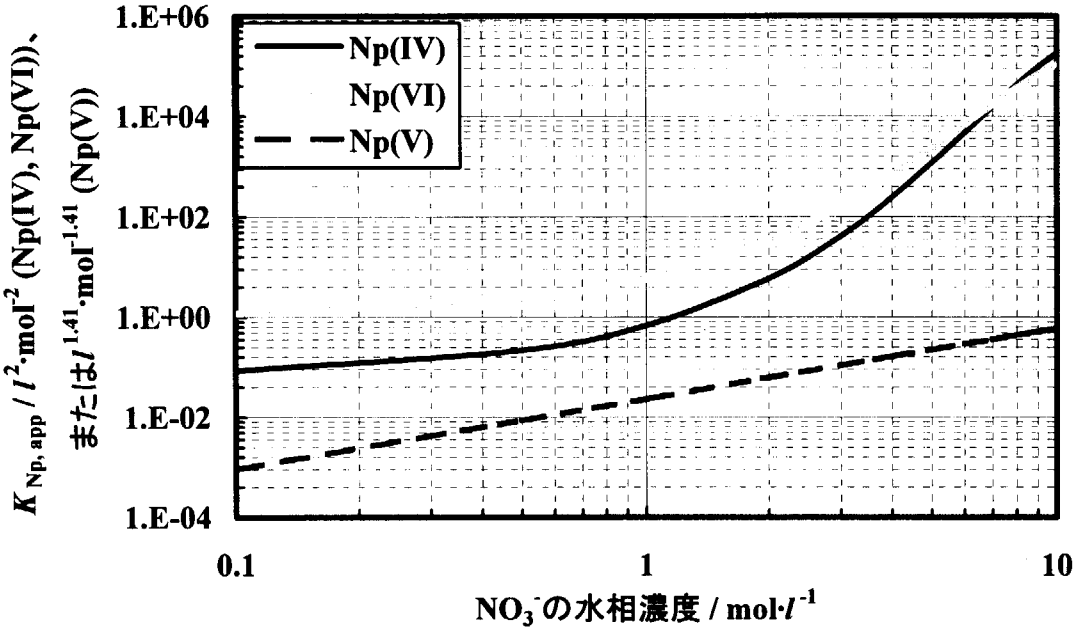


図５．３－３　Np のみかけの分配平衡定数の計算値。硝酸イオン濃度に対する依存性。Np^{4+}：（式５．３－２）。NpO_2^+：（式５．３－７）。NpO_2^{2+}：（式５．３－９）。温度：25 ℃。

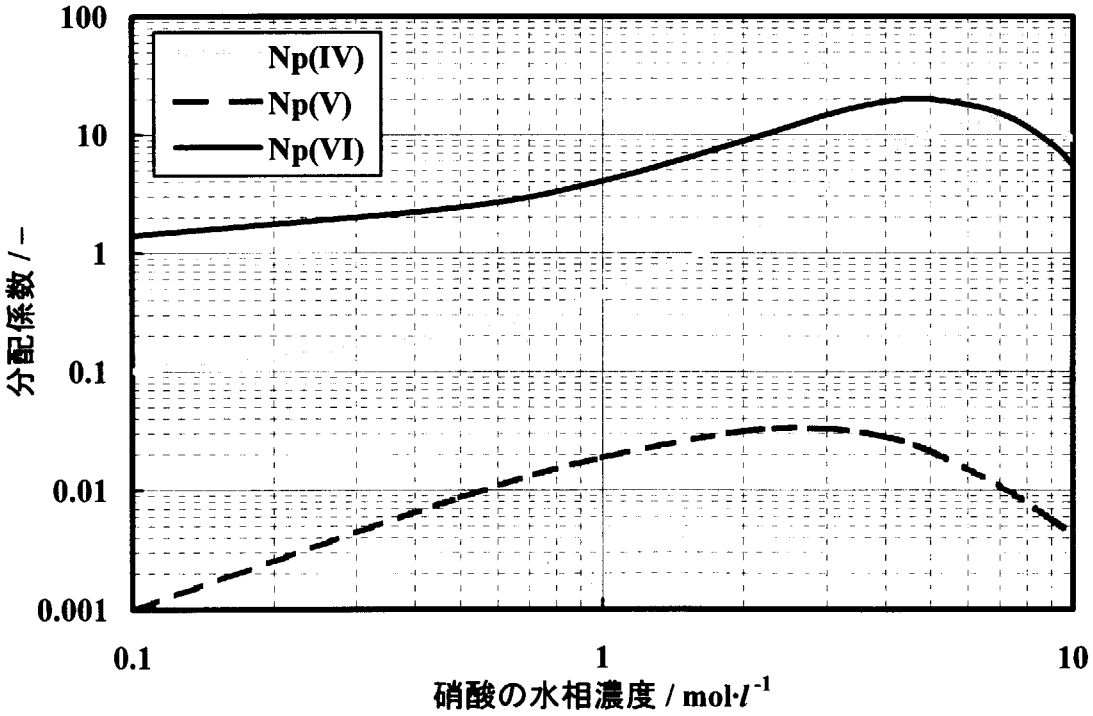


図５．３－４　Np の分配係数計算値。硝酸濃度依存性。系：硝酸水溶液／30 vol% TBP。Np^{4+}：（式５．３－１）。NpO_2^+：（式５．３－６）。NpO_2^{2+}：（式５．３－８）。温度：25 ℃。

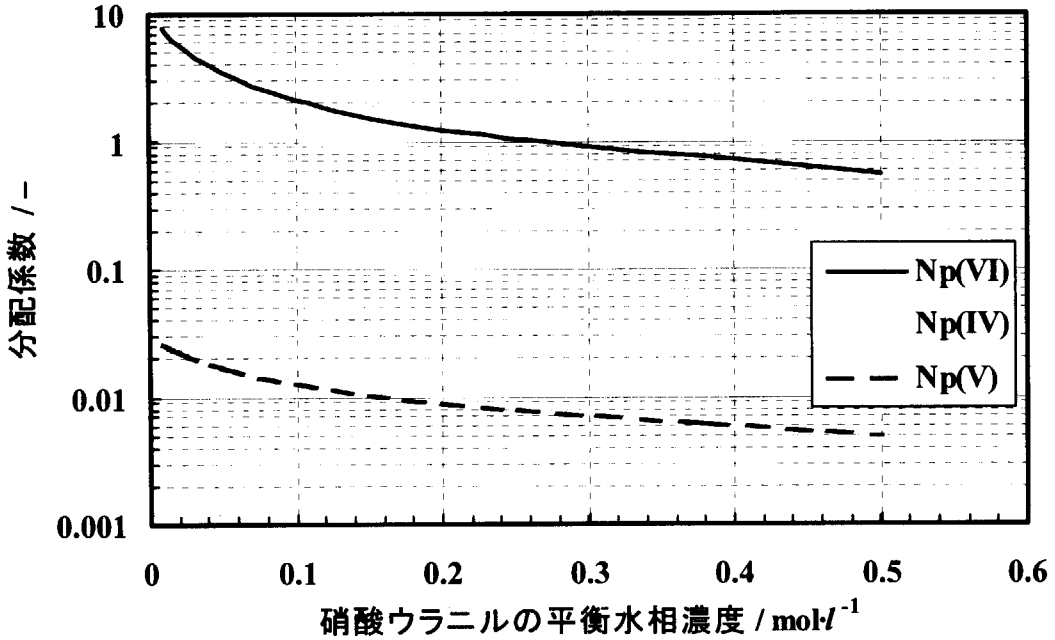


図５．３－５　Np の分配係数計算値。硝酸ウラニル濃度依存性。系：硝酸ウラニル／硝酸水溶液／30 vol% TBP。硝酸の初期水相濃度：3 mol·l^{-1}。温度：25 ℃。

次に、Np 分配係数の代表的な報告値[6、23)]をまとめて、**表５．３－２**に示す。

表５．３－２　Np の分配係数、30 vol% TBP

（１）　硝酸濃度依存性、RHO-MA-116[23)]

水相硝酸濃度 / mol·l^{-1}	分配係数 /－	
	Np^{4+}	NpO_2^{2+}
1.0	1.5	4.4
2.0	2.3	9.7
3.0	3.5	13.5
4.0	5.1	16.6
5.0	7.3	16.7
6.0	10.0	15.4

（２）　硝酸濃度依存性、Guillaume ら[6)]、22 ℃

水相硝酸濃度 / mol·l^{-1}	分配係数 /－		
	Np^{4+}	NpO_2^{+}	NpO_2^{2+}
0.5	0.20		2.2
1	0.75	0.012	5.3
2	2.1	0.0145	12.5
3	3.5	0.0175	17
4	5.2	0.02	20
5	7.1		22

（3） ウラン飽和度依存性、初期硝酸水相濃度 3.0 mol·l^{-1}、RHO-MA-116[23)]

U 飽和度 / %	$D_{Np^{4+}}$ / －	$D_{NpO_2^{2+}}$ / －
32	1.1	7.1
57	0.4	3.7
76	0.2	1.3
79	0.1	1.1
82	0.1	0.7
86	0.08	0.4

図５．３－６には、表５．３－２（１）、（２）に示した値と、図５．３－４の計算値とあわせて示す。この図から、Np^{4+}、NpO_2^{2+}の分配係数については、報告値、計算結果ともよく一致していることがわかる。NpO_2^{2+}分配係数については、やや差が認められる。

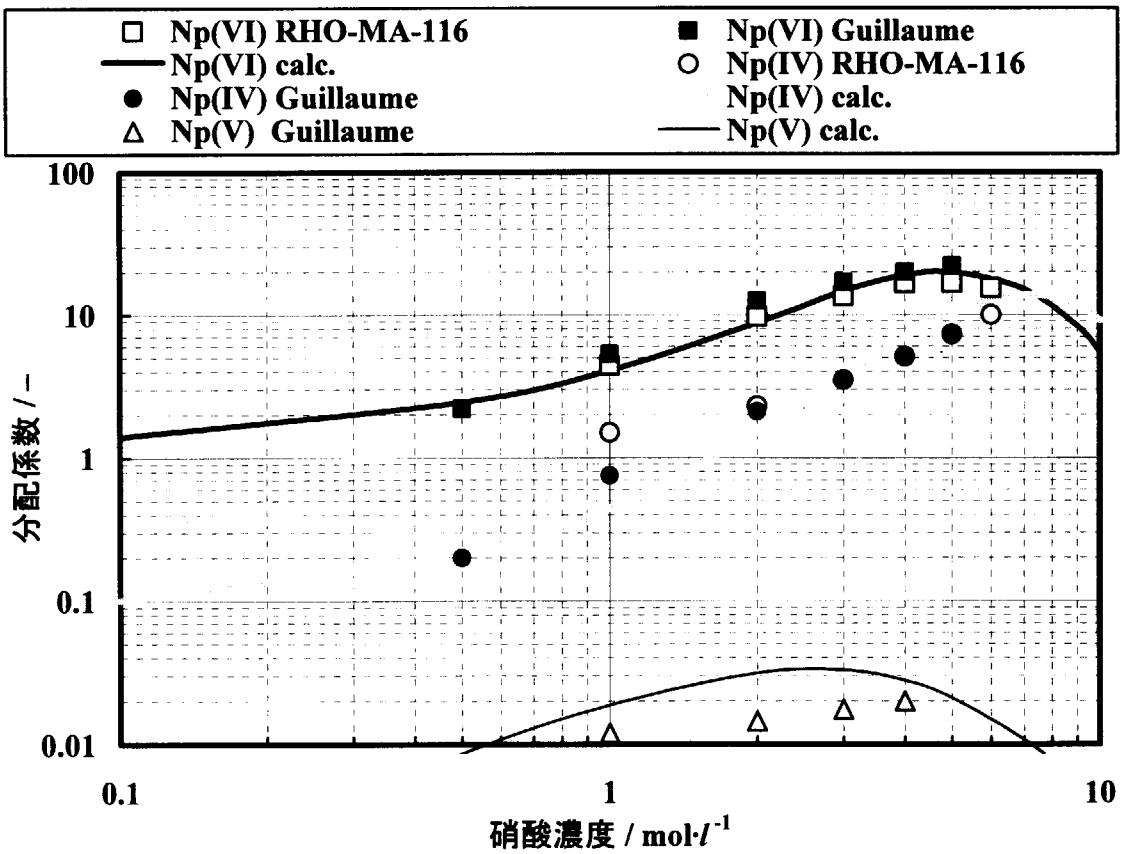


図５．３－６ Np^{4+}、NpO_2^{+}、または NpO_2^{2+}の分配係数の報告値[6、23)]と計算値。系：硝酸水溶液／30 vol% TBP。温度：25 または 22 ℃。

図５．３－７には、**表５．３－２（３）**に示した値と、**図５．３－５**の計算値をあわせて示す。ただし、実験値にあわせて、横軸は有機相のウラン飽和度とした。この図から、NpO_2^{2+}分配係数についての計算結果は、実験値をよく再現していることがわかる。Np^{4+}分配係数については、計算値の方が、実験値よりもやや大きい。

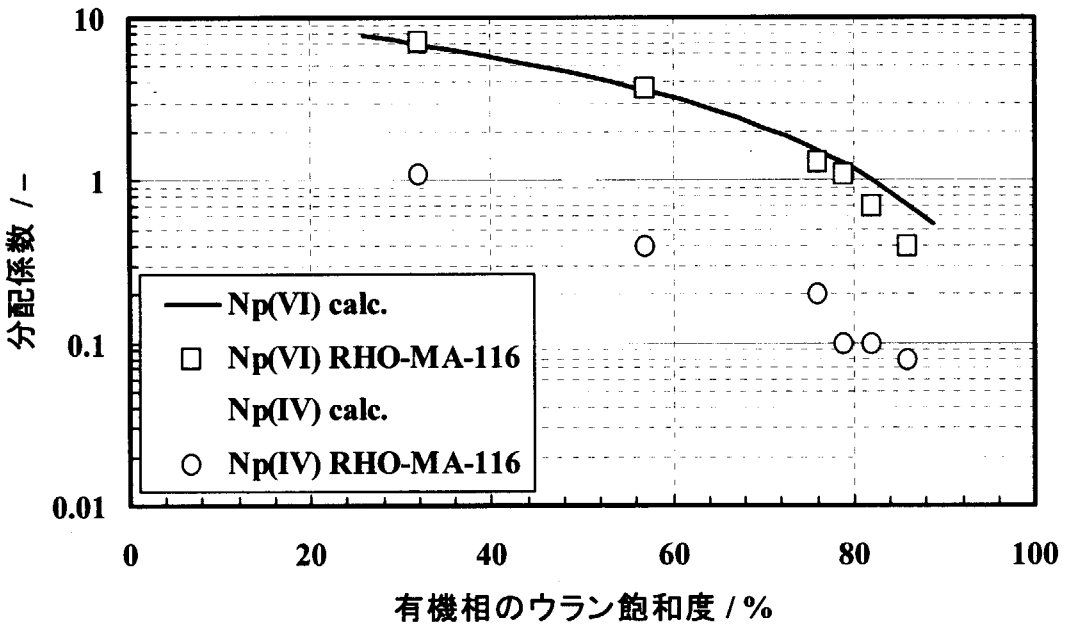


図５．３－７　Np^{4+}、NpO_2^+、またはNpO_2^{2+}の分配係数の報告値[23]と計算値。系：硝酸ウラニル／硝酸水溶液／30 % TBP。温度：25 ℃。

（５）　全 Np の分配係数

Np については、原子価、いいかえれば化学種、による区別をしないで、全ての Np についての分配比 $D_{Np,\,total}$ を定義して用いる場合がある。以下にその定義を示す。

$$D_{Np,\,total} = \frac{(\text{有機相中にある全ネプツニウムの濃度})}{(\text{水相中にある全ネプツニウムの濃度})} = \frac{c_{Np^{4+},org} + c_{NpO_2^+,org} + c_{NpO_2^{2+},org}}{c_{Np^{4+},aq} + c_{NpO_2^+,aq} + c_{NpO_2^{2+},aq}} \qquad \text{（式５．３－１７）}$$

この $D_{Np,\,total}$ の考え方は、元素としての Np 全体の挙動を把握するために有効である。再処理プロセスにおいて Np は、複数の原子価状態を取る場合が多く、各原子価の割合は、酸化還元

剤の存在などによって、ある平衡状態（場合によっては非平衡状態）を取って、相関関係が生じるため、独特な計算手法が研究されている。

代表的なNpO_2^{2+}とNpO_2^{+}が共存する場合について、$D_{Np,\ total}$の計算式として下式が考えられている[1)]。

$$D_{Np,total}=D_{NpO_2^{2+}}\left(1+\frac{\sqrt{c_{HNO_2,aq}}}{K_{app}\sqrt{c_{H^+,aq}}\sqrt[3]{c_{NO_3^-,aq}}}\right)^{-1} \qquad \text{（式５．３－１８）}$$

あるいは、（式５．３－１５）に示した$D_{UO_2^{2+}}$との相関式を用いて、（式５．３－１９）でも計算できる。

$$D_{Np,total}=0.54D_{UO_2^{2+}}c_{H^+,aq}c_{UO_2^{2+},aq}\left(1+\frac{\sqrt{c_{HNO_2,aq}}}{K_{app}\sqrt{c_{H^+,aq}}\sqrt[3]{c_{H^+,aq}+2c_{UO_2^{2+},aq}}}\right)^{-1} \qquad \text{（式５．３－１９）}$$

これらの式の中で用いられている、見かけの平衡定数K_{app}は、（式５．３－２０）に示した平衡反応、すなわち、水相中における、NpO_2^{+}の硝酸による酸化と、NpO_2^{2+}の亜硝酸による還元の、酸化還元平衡反応について定義されるものである。

$$NpO_2^{+}+\frac{3}{2}H^{+}+\frac{1}{2}NO_3^{-} \rightleftharpoons NpO_2^{2+}+\frac{1}{2}HNO_2+\frac{1}{2}H_2O \qquad \text{（式５．３－２０）}$$

$$K_{app}=\frac{c_{NpO_2^{2+},aq}\sqrt{c_{HNO_2,aq}}}{c_{NpO_2^{+},aq}\sqrt{c_{H^+,aq}}\sqrt[3]{c_{NO_3^-,aq}}} \qquad \text{（式５．３－２１）}$$

K_{app}：理論値　：0.00048

平衡定数K_{app}を、酸化還元電位から理論的に求めることもできるが、理想溶液からの隔たりがあるため、実測値は理論値（0.00048）とはかなり異なるとされている[1)]。**図５．３－８**に、濃度データと（式５．３－２１）を用いた平衡定数K_{app}の値（実測値）および理論値を、**図５．３－９**には、（式５．３－１８）を用いて計算された$D_{Np,\ total}$[1)]を、それぞれ示す。

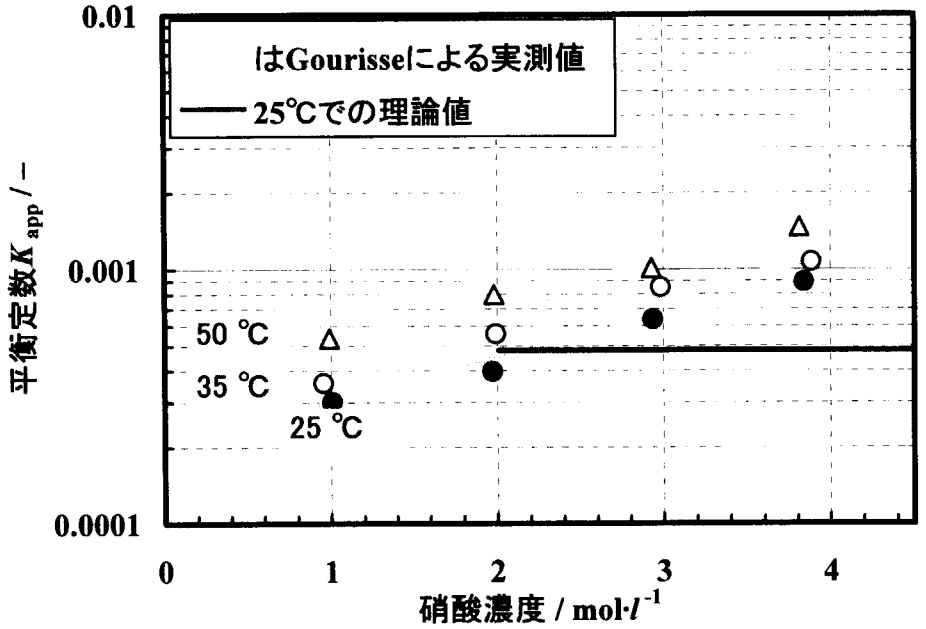


図５．３－８　硝酸によるNpO_2^{2+}とNpO_2^{+}の酸化還元平衡定数。

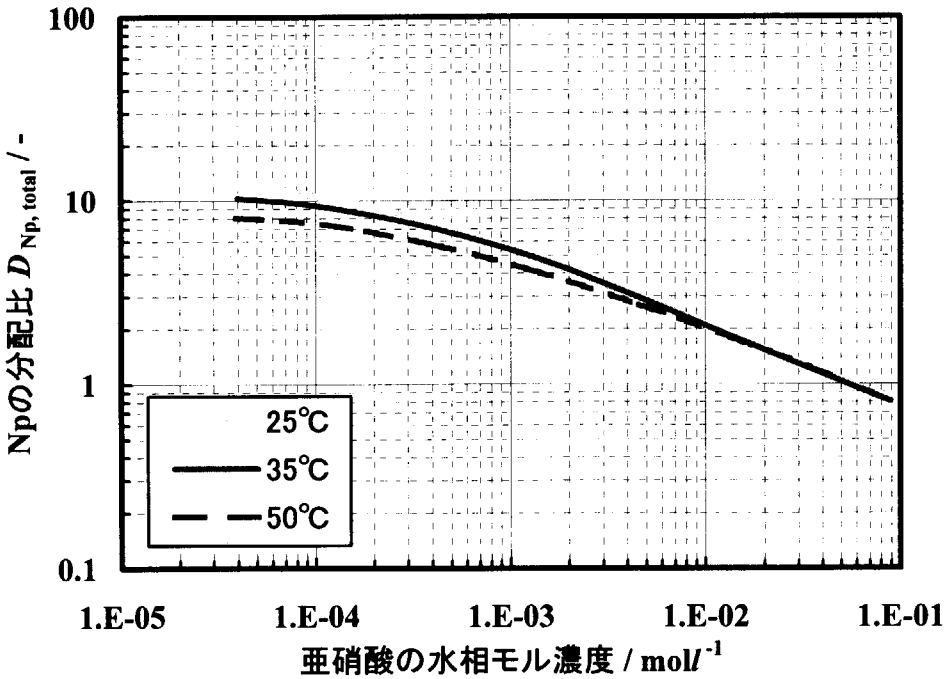


図５．３－９　30 vol% TBP／ドデカン／亜硝酸／水系における全ネプツニウムの分配比。（式５．３－１８）による計算値。

また（**式５．３－１８**）を変形すれば、NpO_2^{2+}とNpO_2^{+}の濃度比を表す式、（**式５．３－２２**）、を得ることができる。

$$\frac{c_{NpO_2^{2+},aq}}{c_{NpO_2^{+},aq}} = K_{app}\frac{\sqrt{c_{H^+,aq}}^{3}\sqrt{c_{NO_3^-,aq}}}{\sqrt{c_{HNO_2,aq}}} \qquad \text{（式５．３－２２）}$$

ウラナス（U^{4+}）または硝酸ヒドロキシルアミン（HAN）が共存する場合のNpO_2^{+}とNp^{4+}の間の酸化還元平衡についても、同様の形でまとめられている[1)]。ただし、化学反応式（**式５．３－２３、２５**）は、それぞれ、平衡式（**式５．３－２４、２６**）から推定したものである。

U^{4+}の場合

$$NpO_2^{+} + \frac{1}{2}U^{4+} + 2H^{+} \rightleftharpoons Np^{4+} + \frac{1}{2}UO_2^{2+} + H_2O \qquad \text{（式５．３－２３）}$$

K_{app}の理論値　：6.05×10^{6}

$$\frac{c_{Np^{4+},aq}}{c_{NpO_2^{+},aq}} = K_{app}\frac{c_{H^+,aq}^{2}c_{U^{4+},aq}}{c_{UO_2^{2+},aq}} \qquad \text{（式５．３－２４）}$$

HAN の場合

$$NpO_2^{+} + \frac{1}{2}NH_3OH^{+} + \frac{5}{2}H^{+} \rightleftharpoons Np^{4+} + \frac{1}{4}H_2N_2O_2 + 2H_2O \qquad \text{（式５．３－２５）}$$

K_{app}の理論値　：12900

$$\frac{c_{Np^{4+},aq}}{c_{NpO_2^{+},aq}} = K_{app}\frac{\sqrt{c_{H^+,aq}}^{5}\sqrt{c_{NH_3OH^+,aq}}}{\sqrt[4]{c_{H_2N_2O_2,aq}}} \qquad \text{（式５．３－２６）}$$

（６）　Np と硝酸、亜硝酸の酸化還元平衡

Np と硝酸、亜硝酸との酸化還元平衡について、杤山らにより、活量係数を考慮して検討されており、そこでは、3～6 mol·l^{-1} 硝酸溶液からの 30 vol% TBP／ドデカンによる溶媒抽出実験が行われ、抽出後の水相について調べてられている[2)]。以下に、その内容について述べる。

まず、一定硝酸濃度のもとでは、溶媒抽出の前後における亜硝酸の水相濃度の比をとると、その値はほぼ一定値となる。

Np のみかけの分配係数（$D_{Np,\,total}$）は、（NpO_2^{2+}とNpO_2^{+}の有機相濃度の和）／（NpO_2^{2+}と

NpO_2^+の水相濃度の和）で表され、NpO_2^+の分配係数（D_5）がNpO_2^{2+}の分配係数（D_6）と比べて十分小さい場合には、（式５．３－２７）となる。

$$D_{Np}=\frac{c_{NpO_2^{2+},org}+c_{NpO_2^+,org}}{c_{NpO_2^{2+},aq}+c_{NpO_2^+,aq}}=\frac{D_5+D_6R}{1+R}\cong\frac{D_6R}{1+R} \qquad (式５．３－２７)$$

$$R=\frac{c_{NpO_2^{2+},aq}}{c_{NpO_2^+,aq}} \qquad (式５．３－２８)$$

Rは、ここでの実験範囲においては、（式５．３－２９）のように表すことができる。

$$R=\frac{c_{NpO_2^{2+},aq}}{c_{NpO_2^+,aq}}=K_{app}\frac{c^2_{HNO_3,total,aq}}{\sqrt{c_{HNO_2,aq}}} \qquad (式５．３－２９)$$

ここで、$c_{HNO_3,total,aq}$は水相中の硝酸の分析濃度、すなわち解離および非解離硝酸の濃度の和、である。

なお、同じ形の関係式が既報の文献(1971)[3]に、（式５．３－２１）の完全解離系における式として示されている。すなわち、（式５．３－２２）でにおいて、$c_{H^+,aq}=c_{NO_3^-,aq}=c_{HNO_3,aq}$として整理すれば、（式５．３－２９）が得られる。また、同報[3]では、実験の結果として次数の異なる（式５．３－３０）が報告されており、K_{app}が、濃度比として実測から得られている。

$$R=\frac{c_{NpO_2^{2+},aq}}{c_{NpO_2^+,aq}}=K_{app}\frac{c^3_{HNO_3,total,aq}}{\sqrt[3]{c_{HNO_2,aq}}} \qquad (式５．３－３０)$$

$$K_{app}=(1.20\pm0.14)\times10^{-3}$$

さて、活量の次数は、（式５．３－２０）の化学反応式から理論的に導くことができ、これを活量係数で除して濃度で表すと、（式５．３－３１）となる。この式により、理論的に活量で表される平衡定数に活量係数を用いて、実験結果を記述することができる。

$$K_{app}=\frac{c_{NpO_2^{2+},aq}\sqrt{c_{HNO_2,aq}}}{c_{NpO_2^{+},aq}c_{HNO_3,aq}^2}=\frac{a_{NpO_2^{2+},aq}\sqrt{a_{HNO_2,aq}a_{H_2O}}}{a_{NpO_2^{+},aq}\sqrt{a_{H+,aq}}^3\sqrt{a_{NO_3^-,aq}}}\times\frac{\gamma_{st,HNO_3}^2}{\sqrt{\gamma_{HNO_2}a_{H_2O}}}\times\frac{\gamma_5}{\gamma_6}$$

（式５．３－３１）

$a_{i,aq}$：化学種 i の水相モル濃度で定義した活量

$c_{i,aq}$ [mol·l^{-1}]：化学種 i の水相モル濃度で定義した活量

γ_{st,HNO_2} [-]：硝酸の化学量論的活量係数、γ_{HNO_2} [-]：亜硝酸の活量係数

a_{H_2O} [-]：水の相対活量、γ_5 [-]：NpO_2^+の活量係数、γ_6 [-]：NpO_2^{2+}の活量係数

図５．３－１０に示した結果は、各硝酸濃度においてK_{app}は一定であると考えることができるため、Y 軸を $\log_{10}D_{Np,total}$、X 軸を $\log_{10}c_{HNO_2,aq}$ とし、硝酸濃度ごとに実験結果を再現するように、非線形最小二乗法によって、平衡関係式（**式５．３－３２**）の中のパラメータ D_6 および K_{app} の最適化を行った結果である。

$$\log_{10}D_{Np,total}=\log_{10}D_6-\log_{10}\left(\frac{\sqrt{c_{HNO_2,aq}}}{K_{app}c_{HNO_3,total,aq}^2}+1\right)$$

（式５．３－３２）

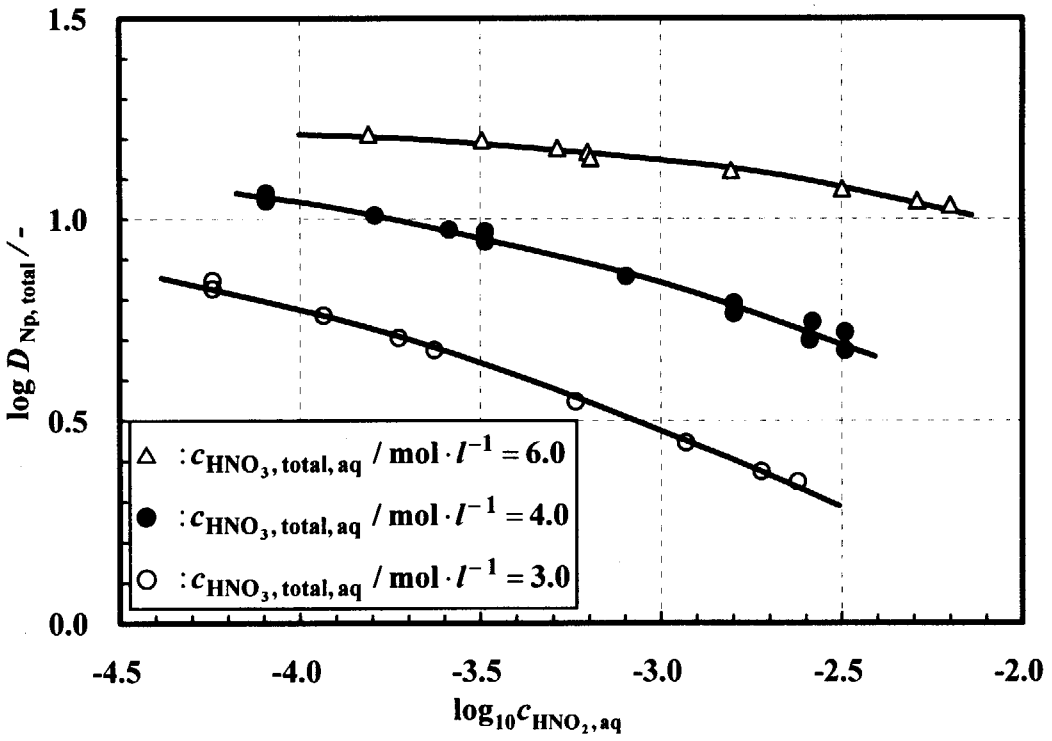


図５．３－１０　ネプツニウムの分配比と亜硝酸濃度との関係

（式５．３－３２）において、

$$\frac{\gamma_{\mathrm{st,HNO_3}}^2}{\sqrt{\gamma_{\mathrm{HNO_2}}a_{\mathrm{H_2O}}}}=Y$$

$$K_{\mathrm{mix}}=\frac{K_{\mathrm{app}}}{Y}=\frac{a_{\mathrm{NpO_2^{2+},aq}}\sqrt{a_{\mathrm{HNO_2,aq}}a_{\mathrm{H_2O}}}}{a_{\mathrm{NpO_2^{+},aq}}\sqrt{a_{\mathrm{H+,aq}}}^3\sqrt{a_{\mathrm{NO_3^-,aq}}}}\times\frac{\gamma_5}{\gamma_6}$$

として、3、4、6 mol·l^{-1} の硝酸濃度に対して得られた、$\log_{10}D_{\mathrm{Np}}$、$\log_{10}K_{\mathrm{app}}$、$\log_{10}Y$、$\log_{10}K_{\mathrm{mix}}$ それぞれの値をまとめて、**表５．３－３**に示す。

表５．３－３　最適化されたパラメータ [16)]

$c_{\mathrm{HNO_3,total,aq}}$ / mol·l^{-1}	$\log_{10}D_6$	$\log_{10}K_{\mathrm{app}}$	$\log_{10}Y$	$\log_{10}K_{\mathrm{mix}}$
3.0	1.05±0.01	-2.91±0.02	-0.13	-2.78
4.0	1.18±0.01	-2.77±0.02	0.02	-2.79
6.0	1.26±0.01	-2.47±0.03	0.28	-2.75

HNO_3／HNO_2 系の酸化還元電位について、硝酸、および亜硝酸濃度依存性が調べてられている。

$$\frac{3}{2}\mathrm{H^+}+\frac{1}{2}\mathrm{NO_3^-}+\mathrm{e^-}\rightleftharpoons\frac{1}{2}\mathrm{HNO_2}+\frac{1}{2}\mathrm{H_2O}$$　　（式５．３－３３）

この系の 25 ℃における電位を、硝酸および亜硝酸の濃度および活量係数を用いて Nernst 式で表すと、（式５．３－３４）となる。

$$E=E^\circ+0.0591\log\left(\frac{c_{\mathrm{HNO_3,total,aq}}^2}{\sqrt{c_{\mathrm{HNO_2,aq}}}}\times\frac{\gamma_{\mathrm{st,HNO_3}}^2}{\sqrt{\gamma_{\mathrm{HNO_2}}a_{\mathrm{H_2O}}}}\right)=E^0+0.0591\log\frac{c_{\mathrm{HNO_3,total,aq}}^2}{\sqrt{c_{\mathrm{HNO_2,aq}}}}+\log Y$$

（式５．３－３４）

ただし、$\frac{\gamma_{\mathrm{st,HNO_3}}^2}{\sqrt{\gamma_{\mathrm{HNO_2}}a_{\mathrm{H_2O}}}}=Y$ とする。$\gamma_{\mathrm{st,HNO_3}}$、$a_{\mathrm{H_2O}}$ については、Davis Jr らにより実測値が報告

されている[4]。γ_{HNO_2}は知られていないが、ここでは、同報中にある非解離硝酸の活量係数γ_{u,HNO_3}と同じ値であると仮定されている。報告されている値を近似する式として、下式が得られている。

$$\log_{10}\gamma_{st,HNO_3} = -0.00630c^2_{HNO_3,total,aq} + 0.2328c_{HNO_3,total,aq} - 0.3574\sqrt{c_{HNO_3,total,aq}}$$

（式５．３－３５）

$$\log_{10}a_{H_2O} = -0.00192c^2_{HNO_3,total,aq} + 0.0190c_{HNO_3,total,aq} - 0.0088\sqrt{c_{HNO_3,total,aq}}$$

（式５．３－３６）

$$\log_{10}\gamma_{HNO_2} = -0.00087c^2_{HNO_3,total,aq} + 0.1353c_{HNO_3,total,aq} - 0.0012\sqrt{c_{HNO_3,total,aq}}$$

（式５．３－３７）

$$\log_{10}Y = -0.01121c^2_{HNO_3,total,aq} + 0.4074c_{HNO_3,total,aq} - 0.7187\sqrt{c_{HNO_3,total,aq}}$$

（式５．３－３８）

杤山らの報告[2]で用いられた活量係数の値を、**表５．３－４**に示す。この表に示した硝酸濃度以外の場合の値については、**１．１０節**に示す。

表５．３－４　硝酸の活量係数および水の相対活量[4]とそれらから計算されたlog$Y$[2]

$c_{HNO_3,total,aq}$ / mol·l^{-1}	γ_{st,HNO_3} / [−]	γ_{u,HNO_3} (＝γ_{HNO_2}) / [−]	a_{H_2O} / [−]	log$Y$/ [−]
1.0	0.746	1.360	0.970	-0.315
2.0	0.859	1.840	0.930	-0.249
3.0	1.050	2.490	0.877	-0.127
4.0	1.315	3.350	0.816	0.020
5.0	1.625	4.490	0.752	0.158
6.0	1.970	5.990	0.688	0.281

また、（式５．３－２０）で表される、NpO_2^{2+}／NpO_2^+とHNO_3／HNO_2との酸化還元反応の平衡定数について、Npについては濃度、他の化学種について活量表を用いた平衡定数、K_{mix}を用いることが提唱されている。

$$K_{mix}=\frac{a_{NpO_2^{2+},aq}\sqrt{a_{HNO_2,aq}a_{H_2O}}}{a_{NpO_2^{+},aq}\sqrt{a_{H+,aq}}^{3}\sqrt{a_{NO_3^-,aq}}}\times\frac{\gamma_5}{\gamma_6}=\frac{c_{NpO_2^{2+},aq}\sqrt{a_{HNO_2,aq}a_{H_2O}}}{c_{NpO_2^{+},aq}\sqrt{a_{H+,aq}}^{3}\sqrt{a_{NO_3^-,aq}}}=\frac{K_{app}}{Y}$$

（式５．３－３９）

γ_5 [–]：NpO_2^+の活量係数、γ_6 [–]：NpO_2^{2+}の活量係数

これを対数で表せば、下式となる。

$$\log_{10}K_{mix}=\log_{10}K_{app}-\log Y$$

（式５．３－４０）

K_{mix}の式の中には、$c_{NpO_2^+,aq}$、$c_{NpO_2^{2+},aq}$が濃度のまま残っているので、NpO_2^+、NpO_2^{2+}の活量係数が変化すれば、K_{mix}は、本来は定数とはならない。しかし、実験結果によれば、3～6 mol·l^{-1}の硝酸濃度では、$\log_{10}K_{mix}$ = -2.77（一定：定数）となり、$Y=\frac{\gamma_{st,HNO_3}^2}{\sqrt{\gamma_{HNO_2}a_{H_2O}}}$を計算して、$K_{app}$が計算できる。この K_{mix} が一定となる理由について、錯形成や化学種の有する電荷の効果によって、硝酸濃度の変化のみによる活量係数の変化が、偶然うち消されたためである、と説明している。これから酸化還元電位を計算すると、

$$E°/\text{ V vs. NHE（標準水素電極）} = 0.952 - 0.0591\log_{10}K_{mix} = 1.116$$

となり、文献値、$E°$ = 1.14 / V vs. NHE とよく一致する値が得られる。

再処理溶液系（硝酸－TBP／希釈剤）における Np の分配係数については、**表５．３－２**以外にも、原子価ごとに多くの実験データが報告されている。それらをまとめて、以下に示す。

① Np^{4+}の分配係数

Guillaume ら(1984)[6] により報告されている、硝酸の水相濃度、およびウランの有機相濃度をパラメータとして得られた分配係数データから、水相硝酸濃度 0～3.5 mol·l^{-1} における、Np^{4+}の分配係数の有機相ウラン濃度依存性を、**図５．３－１１**に示す。また、**図５．３－１２**には、Konarev ら(1975)[8] により報告されている、TBP 濃度（10%、20%、30%）、U 濃度（0.5～50 g-U·l^{-1}）および硝酸濃度（0.1～10 mol·l^{-1}）をパラメータとして得られた分配係数データから、水相硝酸濃度 1～10 mol·l^{-1} における、Np^{4+}の分配係数の有機相ウラン濃度依存性を示す。

図５．３－１３には、Kolarik ら(1989)[7] により報告されている、硝酸の平衡水相濃度 3～6 mol·l^{-1}、硝酸ウラニルの平衡水相濃度 0.01～0.8 mol·l^{-1} における、Np^{4+}分配係数の温度依存性を示す。

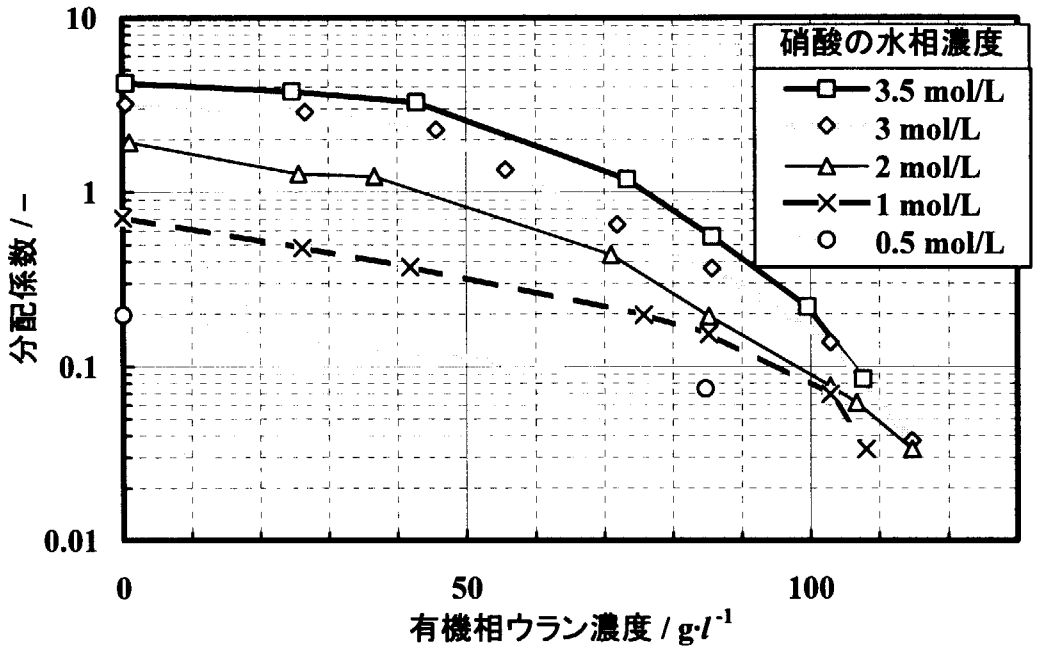


図５．３－１１　Np^{4+}分配係数の有機相ウラン濃度依存性[6)]。系：硝酸ウラニル／硝酸／30 vol% TBP。硝酸の水相濃度：0、1、2、3、3.5 mol·l^{-1}。

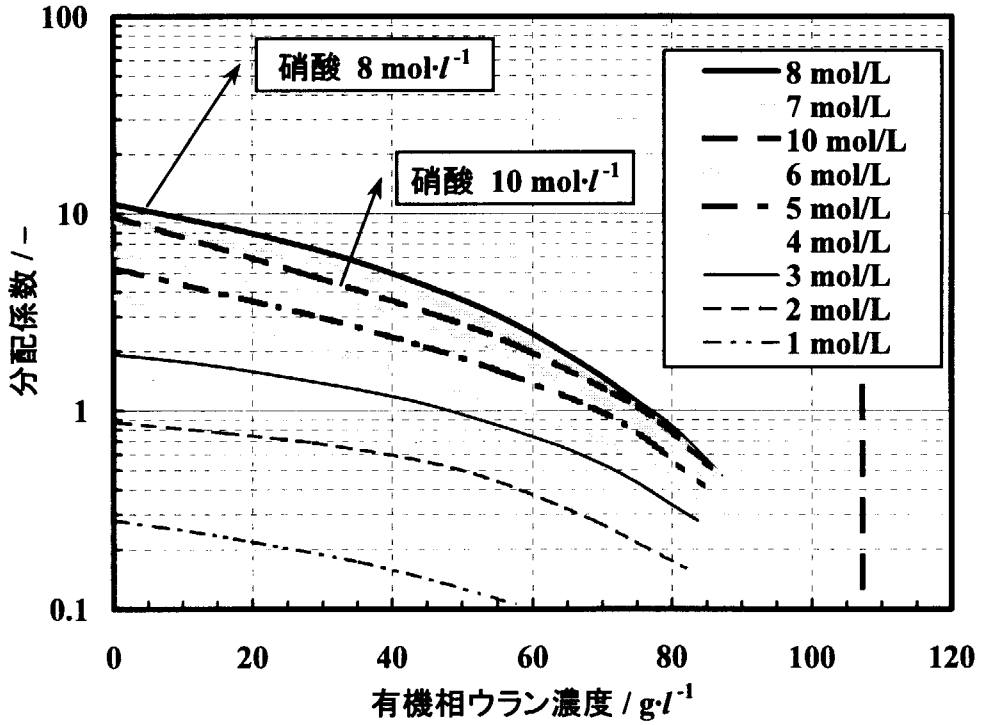


図５．３－１２　Np^{4+}分配係数の有機相ウラン濃度依存性[8)]。系：硝酸ウラニル／硝酸水溶液／25 vol% TBP／フレオン-112（CCl_2F-CCl_2F）。硝酸濃度：1～10 mol·l^{-1}。

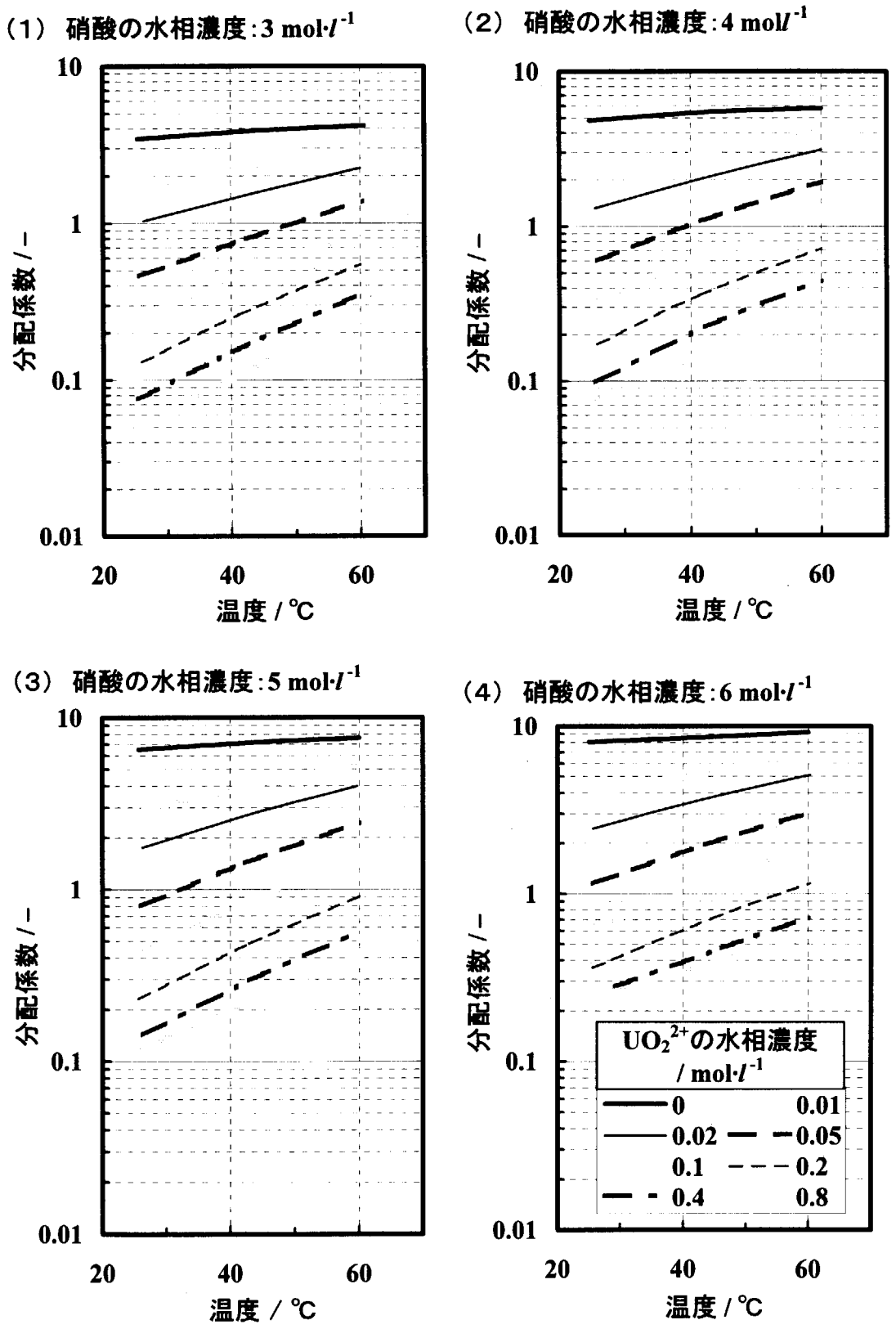


図５．３－１３　Np^{4+}分配係数の温度依存性[7]。系：硝酸ウラニル／硝酸／30 vol% TBP／ドデカン。硝酸の平衡水相濃度：3、4、5、6 mol·l^{-1}。硝酸ウラニルの平衡水相濃度 0、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.4、0.5、0.8 mol·l^{-1}。

② NpO_2^{2+}の分配係数

NpO_2^{2+}の分配係数の硝酸濃度依存性について、図５．３－１４に、Siddall ら(1959)[5]による、温度 24.5、35、50 ℃の場合の値を示す。UO_2^{2+}が共存する場合については、Kolarik ら(1989)[7]の報告による、分配係数の硝酸濃度依存性を図５．３－１５に示す。

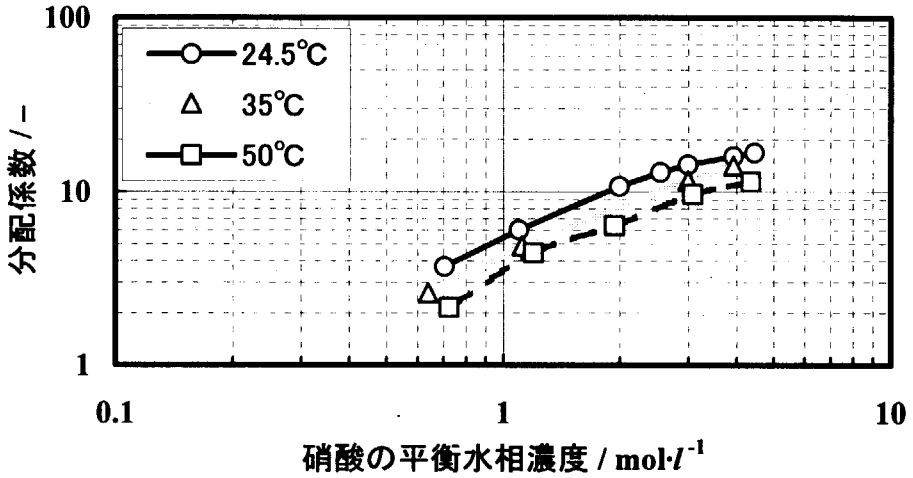


図５．３－１４　NpO_2^{2+}分配係数の硝酸濃度依存性[5]。系：硝酸水溶液／1.09 mol·l^{-1} (30 vol%) TBP／ドデカン。温度：24.5、35、50 ℃。

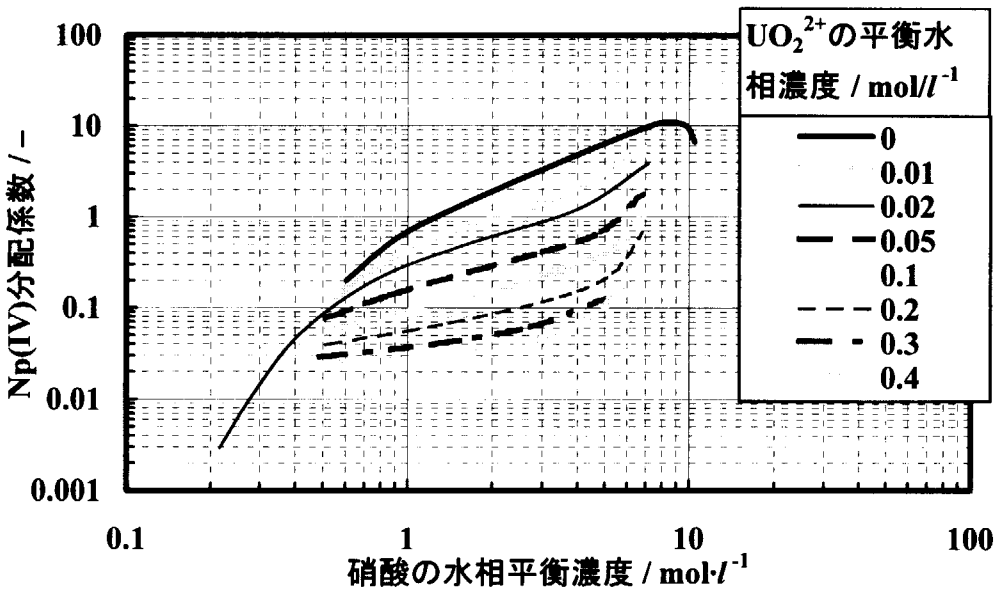


図５．３－１５　NpO_2^{2+}分配係数の硝酸濃度依存性[7]。系：硝酸ウラニル／硝酸水溶液／30 % TBP／ドデカン。UO_2^{2+}の平衡水相濃度：0、0.01、0.02、0.05、0.1、0.2、0.3、0.4 mol·l^{-1}。温度：25 ℃。

また、**図５．３－１６**には、Guillaume ら(1984)[6] の報告による、NpO_2^{2+}、分配係数の有機相ウラン濃度依存性を示す。

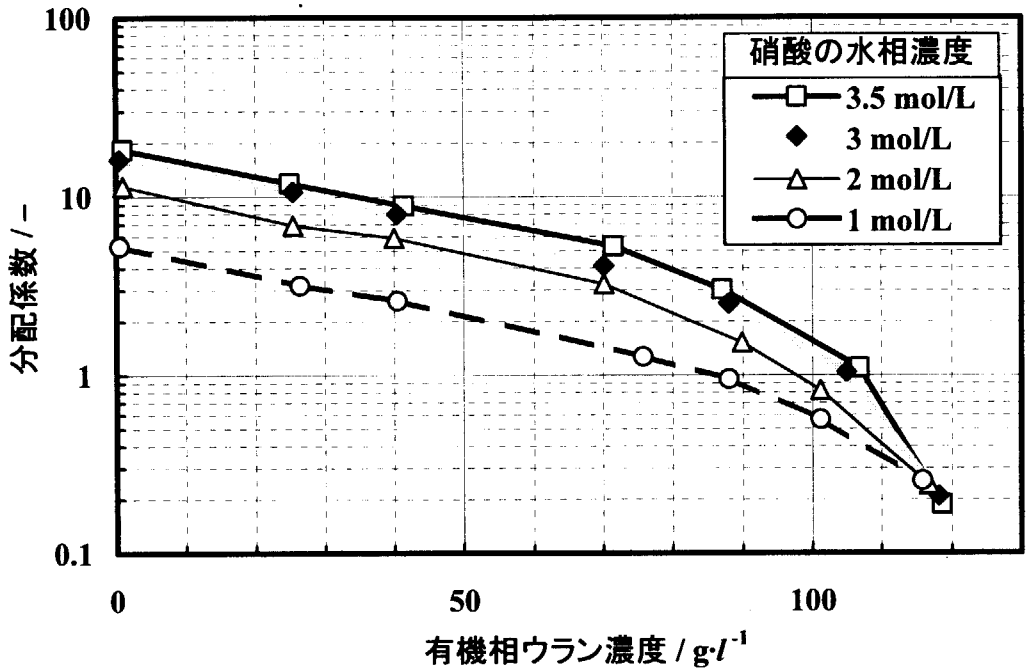


図５．３－１６　NpO_2^{2+}分配係数の有機相ウラン濃度依存性[6]。系：硝酸ウラニル／硝酸／30 vol% TBP。硝酸の水相濃度：1、2、3、3.5 mol·l^{-1}。

その他、Advanced MIXSET コードには分配係数データが内蔵され、Np 分配係数推算式が提案されており[9]、坪谷ら(1971)[10] により、Np の回収を目的とした分離フローシート実験が行われデータが取得されている。

Zilberman ら(1989)[11]は、Np^{4+}の分配係数におよぼすアジ化水素の影響を調べるために、アジ化水素および硝酸濃度をパラメータとして分配係数データを取得しており、アジ化水素の抽出によってNp^{4+}の分配係数が低下することが見いだされている。

５．３．３　酸化還元反応速度

（１）　再処理溶液系での Np の酸化還元反応速度

Sidall ら(1959)[5]、Guillaume ら(1984)[6] お、および田中ら(1971)[3] により、NpO_2^{2+}／NpO_2^{+}の、亜硝酸による酸化還元反応について、反応速度に対する硝酸濃度、還元剤濃度、および温度の影響、反応速度式、およびみかけの速度定数が報告されている。

内山ら(1992)[12] により、NpO_2^{2+}のブチルアルデヒドによるNpO_2^{+}への還元反応速度式が報

告されている。

Fedoseev ら(1988)[13]、Valimirova ら(1989)[14]の、Np^{4+}、NpO_2^+およびNpO_2^{2+}と、TBP および放射線分解生成物（HDBP、H_2MBP）との錯体の安定度定数、それら錯体の 30 vol% TBP／ドデカン中の溶解度データが報告されている。

（２） その他の酸化還元データ

Koltunov ら(1995)[15]により、NpO_2^{2+}のヒドラジン誘導体による還元反応速度データが報告されている。そこでは、ヒドラジンおよびヒドロキシルアミンのさまざまな有機誘導体について、NpO_2^{2+}、およびPu^{4+}の選択還元試薬としての適用性評価を目的として、NpO_2^{2+}のNpO_2^+への還元速度が得られている。

Zil'berman ら(1989)[11]により、NpO_2^{2+}のNpO_2^+への還元速度におよぼすアジ化水素の影響が検討されている。アジ化水素が存在する系でNpO_2^{2+}のNpO_2^+への還元速度が測定されており、この還元反応がアジ化水素によって促進されていることが示されている。

朽山ら[16]により、NpO_2^+の硝酸および亜硝酸による酸化反応について、速度定数が報告されている。ここで得られているNpO_2^+の酸化反応速度定数は、各化学種の活量係数の変化を考慮されているため、硝酸および亜硝酸濃度の関数として一般的に求めることができ、再処理溶液中でのNpO_2^+／NpO_2^{2+}を見積もることができる。

再処理工程あるいは廃棄物処理工程における Np の原子価制御を目的とした酸化還元試薬の開発研究などにより数多くの研究成果が公開されている[16－21]。

ESSCAR コードで扱われている、Np の酸化還元反応についてまとめて、**図５．３－１７**に示す。

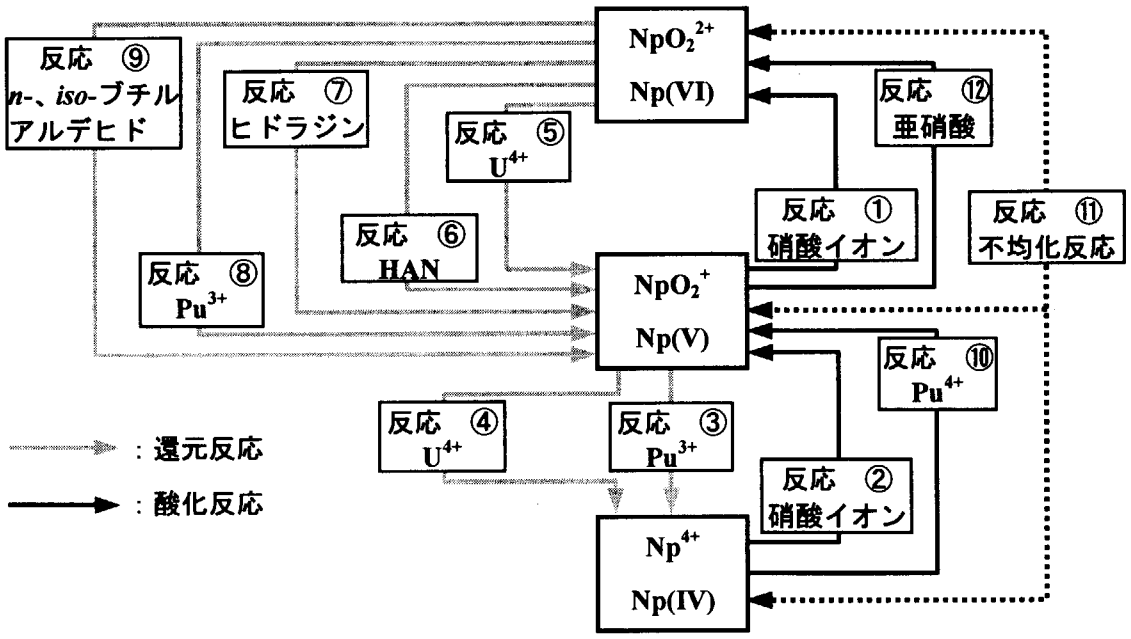


図５．３－１７　ESSCAR コードで扱われる Np の酸化還元反応。

以下、**図５．３－１７**にまとめた酸化反応、還元反応、不均化反応を記述するためにESSCARコードで用いられている反応速度式を示す。

反応　①：NpO_2^+酸化反応

$$2NpO_2^+ + NO_3^- + 3H^+ \rightarrow 2NpO_2^{2+} + HNO_2 + H_2O \qquad (式５．３－４１)$$

$$\frac{dcNpO_2^+,aq}{dt} = -1.8\times10^{-3} c_{NO_3^-,aq}^2 \frac{c_{H^+,aq}^{1.3} c_{HNO_2,aq} c_{NpO_2^+,aq}}{c_{HNO_2,aq} + c_{NpO_2^+,aq}} \qquad (式５．３－４２)$$

$$c_{NO_3^-,aq} = c_{H^+,aq} + c_{HAN,aq} + c_{HYD,aq} + c_{NpO_2^+,aq} + 2\left(c_{UO_2^{2+},aq} + c_{NpO_2^{2+},aq}\right) + 3_{cPu^{3+},aq} + 4\left(c_{U^{4+},aq} + c_{Pu^{4+},aq} + c_{Np^{4+},aq}\right) \qquad (式５．３－４３)$$

反応　②：Np^{4+}酸化反応

$$2Np^{4+} + NO_3^- + 3H_2O \rightarrow 2NpO_2^+ + HNO_2 + 5H^+ \qquad (式５．３－４４)$$

$$\frac{dc_{Np^{4+},aq}}{dt} = -9.5\times10^{-4} \frac{c_{Np^{4+},aq} c_{NpO_2^+,aq}}{\sqrt{c_{HNO_2,aq}}} \qquad (式５．３－４５)$$

反応　③：NpO_2^+還元反応

$$NpO_2^+ + Pu^{3+} + 4H^+ \rightarrow Np^{4+} + Pu^{4+} + 2H_2O \qquad (式５．３－４６)$$

$$\frac{dc_{NpO_2^+,aq}}{dt} = -5.98\times10^{-2} \frac{c_{Pu^{3+},aq} c_{NpO_2^+,aq}}{c_{H^+,aq}^{1.3}} \qquad (式５．３－４７)$$

反応　④：NpO_2^+還元反応

$$2NpO_2^+ + U^{4+} + 4H^+ \rightarrow 2Np^{4+} + UO_2^{2+} + 2H_2O \qquad (式５．３－４８)$$

（ｉ）　REACTコードの速度式を用いる場合

$$\frac{dc_{NpO_2^+,aq}}{dt} = -4.5 c_{NpO_2^+,aq} c_{U^{4+},aq} \left(\frac{1.6}{c_{H^+,aq}^2} + 1.42 c_{H^+,aq}\right) \qquad (式５．３－４９)$$

（ii）　Advanced MIXSETの速度式を用いる場合

$$\frac{dc_{NpO_2^+,aq}}{dt} = -0.1 c_{NpO_2^+,aq} c_{U^{4+},aq} + 0.62 c_{Np^{4+},aq} c_{U^{4+},aq} \qquad (式５．３－５０)$$

反応　⑤：NpO_2^{2+}還元反応

$$2NpO_2^{2+} + U^{4+} + 2H_2O \rightarrow 2NpO_2^+ + UO_2^{2+} + 4H^+ \qquad (式５．３－５１)$$

$$\frac{dc_{NpO_2^{2+},aq}}{dt} = -14.4 c_{NpO_2^{2+},aq} c_{U^{4+},aq} \quad (式5．3－52)$$

反応 ⑥：NpO_2^{2+}還元反応

$$2NpO_2^{2+} + 2NH_3OH^+ \rightarrow 2NpO_2^+ + 4H^+ + N_2 + 2H_2O \quad (式5．3－53)$$

$$\frac{dc_{NpO_2^{2+},aq}}{dt} = -92.1 \frac{c_{NpO_2^{2+},aq} c_{HAN,aq}}{c_{H^+,aq}} \quad (式5．3－54)$$

反応 ⑦：NpO_2^{2+}還元反応

$$2NpO_2^{2+} + 2N_2H_5^+ \rightarrow 2NpO_2^+ + 2H^+ + N_2 + 2NH_4^+ \quad (式5．3－55)$$

$$\frac{dc_{NpO_2^{2+},aq}}{dt} = -8.3 \frac{c_{NpO_2^{2+},aq} c_{HYD,aq}}{c_{H^+,aq}^{1.3}} \quad (式5．3－56)$$

反応 ⑧：NpO_2^{2+}還元反応

$$NpO_2^{2+} + Pu^{3+} \rightarrow NpO_2^+ + Pu^{4+} \quad (式5．3－57)$$

$$\frac{dc_{NpO_2^{2+},aq}}{dt} = -1.0 c_{NpO_2^{2+},aq} c_{Pu^{3+},aq} \left(2130.0 - \frac{186.0}{c_{H^+,aq}} \right) \quad (式5．3－58)$$

反応 ⑨：NpO_2^{2+}還元反応

$$NpO_2^{2+} + C_3H_7CHO + H_2O \rightarrow NpO_2^+ + C_3H_7COOH + H_2 \quad (式5．3－59)$$

（ｉ） *n*-ブチルアルデヒドによる反応速度

$$\frac{dc_{NpO_2^{2+},aq}}{dt} = -7.3 \times 10^3 \exp\left(\frac{-3.4 \times 10^3}{T}\right) c_{NpO_2^{2+},aq} c_{n\text{-}C_3H_7CHO,aq} c_{H^+,aq} \quad (式5．3－60)$$

（ii） *iso*-ブチルアルデヒドによる反応速度

$$\frac{dc_{NpO_2^{2+},aq}}{dt} = -3.1 \times 10^6 \exp\left(\frac{-4.1 \times 10^3}{T}\right) c_{NpO_2^{2+},aq} c_{n\text{-}C_3H_7CHO,aq} c_{H^+,aq} \quad (式5．3－61)$$

反応 ⑩：Np^{4+}酸化反応

$$Np^{4+} + Pu^{4+} + 2H_2O \rightarrow NpO_2^+ + Pu^{3+} + 4H^+ \quad (式5．3－62)$$

$$\frac{dc_{Np^{4+},aq}}{dt} = -70.0 \frac{c_{Np^{4+},aq} c_{Pu^{4+},aq}}{c_{H^+,aq}^4} \quad (式5．3－63)$$

反応 ⑪：NpO_2^+不均化反応

$$2NpO_2^+ + 4H^+ \rightleftharpoons NpO_2^{2+} + Np^{4+} + 2H_2O \quad (式5．3－64)$$

（ｉ） 正反応速度

$$\frac{dc_{NpO_2^+,aq}}{dt} = -1.6\times10^{-3} c^2_{NpO_2^+,aq} c^2_{H^+,aq} \qquad (式５．３－６５)$$

（ii） 逆反応速度

$$\frac{dc_{Np^{4+},aq}}{dt} = -2.5 c_{Np^{4+},aq} c_{NpO_2^+,aq} \left(2.16 + 12.5 c_{NO_3^-,aq}\right) \qquad (式５．３－６６)$$

反応 ⑫：NpO_2^+酸化反応

$$\frac{dc_{NpO_2^+,aq}}{dt} = -1.8\times10^{-3} \frac{c^{1.3}_{H^+,aq} c^2_{NO_3^-,aq} c_{NpO_2^+,aq}}{c_{HNO_2,aq}} \left(1 + \frac{1}{c_{NpO_2^+,aq}}\right) \qquad (式５．３－６７)$$

25 ℃における活性化エネルギー：6.279×10^4 J·mol^{-1}

５．３．４ 再処理工程内挙動

再処理工程における Np の抽出移行挙動データについては、田中ら(1971)[3]、Guillaume ら(1984)[6]、Drake(1988)[22] により報告されている。

田中らの報告[3]では、共除染工程の抽残液側に亜硝酸ソーダ（$NaNO_2$）が供給されているため、Np が TBP 抽出性の NpO_2^{2+}に酸化され、U とともに FP 洗浄工程へと移行する。同報では、FP 洗浄工程における Np の逆抽出を抑え、U とともに有機溶媒に回収する方策が示されており、

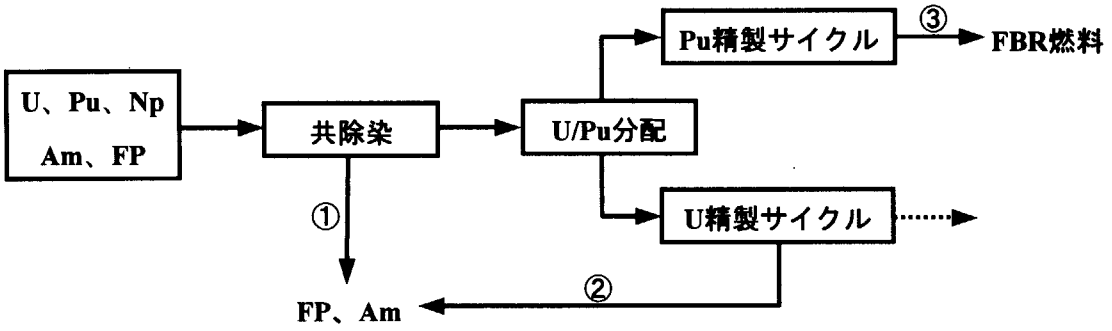
ｉ） 抽出工程の硝酸濃度は高い方がよい、

ii） 亜硝酸濃度は、適当に高い方がよい（亜硝酸濃度は高いほど、酸化反応速度は速いが、平衡時の Np(V)の割合が大きくなるため）、

iii） FP 洗浄工程の亜硝酸濃度は可能な限り低くする方がよい

などである。

Guillaume ら(1984)[6]は、ミキサセトラおよびパルスカラムを用いて、実験室規模、および実規模の Np 抽出実験を行ない、Np の分配係数や、再処理溶液中で起こる Np の酸化還元反応速度についてまとめ、それらをもとに計算コードを開発して計算結果と実験結果との比較を行なっている。そこで述べられている、Np の挙動を**図５．３－１８**に示す。第１サイクルにおいては、NpO_2^+－UO_2^{2+}のカチオン－カチオン錯体の生成が Np の抽出挙動に影響を及ぼすこと、実規模の抽出装置には、内部循環（Internal Recycle）が組み込まれているので、実験室規模の抽出装置とは、物質移動速度が異なることを指摘している。



① Np、FP とともに流出する。実際の運転では、10～20 %の Np が流出した。
② U サイクルに流され、その後、ウラナス還元により分離される。
③ Pu サイクルに流され、HAN 還元されて、FBR 燃料にする。

図 5．3－18 抽出プロセス内の Np 挙動[6]。

Drake(1988)[22] の報告では、Dounreay および Marcoule の高速炉燃料再処理プラントにおける Np の移行挙動について、予測値と実測値との比較が試みられている。予測値は、Np の分配係数、および再処理溶液中で起こる Np の酸化還元反応速度についての考察に基づく。各抽出サイクル出口における Np の移行割合が示されているが、詳細な運転条件については示されていない。

（引用文献）

1） Benedict, M., Pigford, T. H., Levi、H. W.（清瀬量平 訳）：「原子力化学工学 第Ⅲ分冊 使用済燃料とプルトニウムの化学工学」；「同 第Ⅳ分冊 燃料再処理と放射性廃棄物管理の化学工学」、日刊工業新聞社、東京、(1983)。

2） Tochiyama, O., Nakamura, Y., Katayama, Y., Inoue, Y.: J. Nucl. Sci. Technol., 32, 50(1995).

3） 田中忠三郎、根本慎一、坪谷隆夫、星野忠也：PNC-TN841 71-35、「再処理工程におけるNpの回収（Ⅱ） 亜硝酸による共除染工程の検討」、核燃料サイクル開発機構、(1971)。

4） Davis, W. Jr., Bruin, H. J.: J. Inorg. Nucl. Chem., 26, (1964).

5） Siddall, T.H.-III, Dukes, E. K.: J. Amer. Chem. Soc., 81, 790(1959).

6） Guillaume, B., Maurice, C.: "Extraction '84 (Institute of Chemical Engineers Symposium Series No. 88)", Institute of Chemical Engineers, Rugby, 31(1984).

7） Kolarik, Z., Dressler, P.: Solv. Ext. Ion Exch., 7, 625(1989).

8） Konarev, M. I., Il'yashenko, V. S., Baranov, S. M., Zel'venskii, M. Ya., Rozen, A. M.: Sov.

Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 17, 661(1975).

9） 根本剛、宮地茂彦、権田浩三：PNCT 841-81-35、「Purex プロセスにおける超ウラン元素の分配計算コード Advanced MIXSET」、(1981)。

１０） 坪谷隆夫、根本慎一、星野忠也：PNCT 841-71-34、「再処理におけるネプツニウムの回収（Ｉ）TBP-U-HNO_3系における Np(IV)、Np(VI)の分配」、(1971)。

１１） Zil'berman, B. Ya., Lelyuk, G. A., Mashkin, A. N., Fedorov, Yu. S.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 30, 792(1989).

１２） Uchiyama, G., Hotoku, S., Kihara, T., Fujine, S., Maeda, M.: "Solvent Extraction 1990, Proc. of the International Solvent Extraction Conference (ISEC '90)", Sekine, T., Ed., Elsevier, Amsterdam-New York-London-Tokyo, 675(1992).

１３） Fedoseev, D. A., Romanovskaya, I. A., Artemova, L. A., Gibina, M.Yu.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 30, 707(1988).

１４） Vladimirova, B., Fedossev, D. A., Romanovskaya, I. A., Artemova, L. A., Gbina, M. Yu.: ibid, 31, 29(1989).

１５） Koltunov, V. S., Baranov, S. M.: "Proceedings of the International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems GLOBAL 95", 577(1995).

１６） Tochiyama, O., Nakamura, Y., Hirota, M., Inoue, Y.: J. Nucl. Sci. Tech, 32, 118(1995).

１７） Koltunov, V. S., et al.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 18, 29(1976).

１８） Koltunov, V. S., et al.: ibid, 15, 190(1973).

１９） Koltunov, V. S., et al.: ibid, 18, 59(1976).

２０） Koltunov, V. S., et al.: ibid, 19, 502(1977).

２１） Koltunov, V. S., et al.: ibid, 19, 510(1977).

２２） Drake, V. A.: "ISEC '88 International Solvent Extraction Conference Volume IV", Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the USSR Academy of Science, Moskow, , 183(1988).

２３） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 114(1980).

５．４　テクネチウムの挙動

使用済み燃料中に含まれる Tc-99 は、比放射能が低く、低エネルギーβ線のみを放出する核種であるため、検出・定量が困難で、再処理プロセスにおける挙動に関する知見はあまり得られていなかった。しかし、近年、再処理やウラン転換・濃縮等の核燃料サイクル施設でのテクネチウムの挙動が、工程管理及び安全性の点で注目されている。また、Tc-99 が約 21 万年と長い半減期を有すること、他の代表的な放射性核種とは異なり、陰イオン形態を取りやすいことから、核燃料サイクル施設からの廃棄物の処理処分の分野においても関心が高まっている。本節では、テクネチウムの抽出挙動と、テクネチウムの酸化還元反応、触媒反応等について述べる。

５．４．１　テクネチウムの抽出挙動

（１）　TcO_4^-の TBP による溶媒抽出

使用済燃料溶解液中で、テクネチウムは 7 価の $HTcO_4$ として存在する。塩酸水溶液系では、TcO_4^- の分配係数は、酸濃度の増加に伴って単調に増加し、また、温度上昇に伴って減少する[1)]。抽出反応は、主に、（**式５．４－１**）で表される $HTcO_4$ と TBP 3 分子が錯形成する機構により説明される。ただし、TcO_4^-分配係数の TBP 濃度に対する依存性は 3 次より少し高くなる[1)] こと、$HTcO_4$ のみの水溶液からの抽出の場合には 4 次となる[2)] ことから、（**式５．４－２**）による TBP 4 分子との錯体も共存すると考えられる。

$$TcO_4^- + H^+ + 3TBP + 2H_2O \rightleftarrows HTcO_4 \cdot TBP \cdot 2(H_2O \cdot TBP) \qquad （式５．４－１）$$

$$TcO_4^- + H^+ + 4TBP + 3H_2O \rightleftarrows HTcO_4 \cdot TBP \cdot 3(H_2O \cdot TBP) \qquad （式５．４－２）$$

塩酸濃度 0.2～5 mol·l^{-1}、TBP 濃度 10～80 vol%、温度 25～60 ℃における実験で得られた TcO_4^-の分配係数は、（**式５．４－３**）の近似式で表すことができる。計算値の測定値に対する相対偏差は、9 個のデータに対して、0.5～54 %、平均 13 %である[1)]。

$$\ln D_{TcO_4^-} = -23.03 + \frac{7160}{T} + 1.05 \ln a_{H,aq} + 3.37 \ln c_{TBP,org} \qquad （式５．４－３）$$

$D_{TcO_4^-}$ [-]：TcO_4^-の分配係数　　T [K]：絶対温度

$a_{H,aq}$ [mol·l^{-1}]：水溶液中の H^+の活量　　$c_{TBP,org}$ [mol·l^{-1}]：TBP の有機相モル濃度

これに対し、硝酸水溶液系での抽出挙動は、塩酸水溶液系と大きく異なる。**図５．４－１**に、

TBP 濃度 10～80 vol%、温度 25 ℃のもとでの TcO_4^- の分配係数の硝酸濃度依存性[1] を示す。この図から、低い硝酸濃度では、塩酸水溶液系の場合と同様、硝酸濃度の増加に伴って分配係数も増加するが、0.6～1.0 mol·l^{-1} 付近で分配係数は最大（25 ℃、30 vol% TBP で約 1）となり、さらに硝酸濃度が増加すると分配係数が低下することがわかる。このことに対する説明としては、硝酸酸濃度の増加に伴い、硝酸の抽出が $HTcO_4$ の抽出に対して優位となること、が考えられる。また、温度については、塩酸水溶液の場合と同様に、温度上昇に伴って分配係数は減少する。

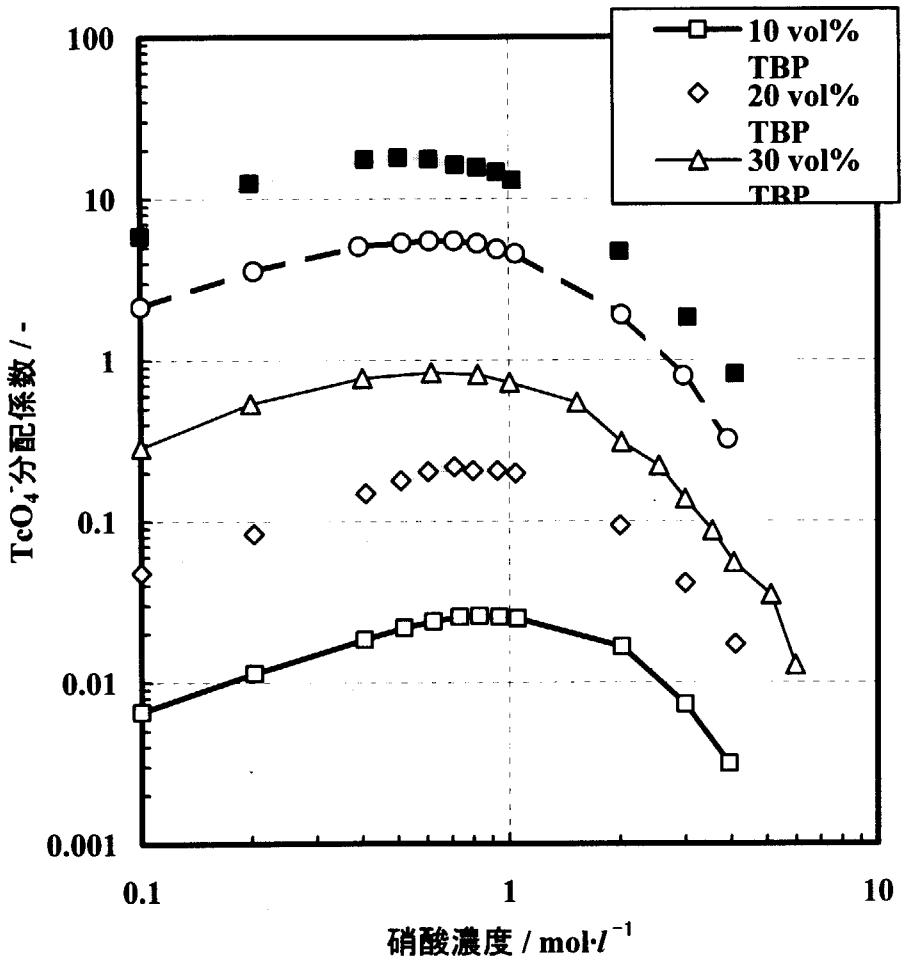


図５．４－１　TcO_4^- の分配係数の硝酸濃度依存性。[1] TBP 濃度：10～80 vol%、温度：25 ℃。

（式５．４－４）に、20～60 ℃のもとでの、硝酸水溶液系における TcO_4^- の分配係数の実験式[3] を示す。

$$ {}^{0}D_{TcO_4^-} = A\frac{ac^{b}_{NO_3^-,aq}}{1+cc^{d}_{NO_3^-,aq}+ec^{f}_{NO_3^-,aq}} $$ （式５．４－４）

$c_{NO_3^-,aq}$[mol·l^{-1}]：NO_3^-の水相モル濃度、A、a～f：定数

（式５．４－４）に用いる定数のうち、a～fは温度のみに依存し、

a = 2.324exp(8070τ)、b = 0.848exp(230τ)、c = 0.157exp(3240τ)、d = 4.69 exp(410 τ)

e = 1.72exp(3150 τ)、f = 1.95exp(160τ)

$\tau = \frac{1}{\theta+273}-\frac{1}{298}$、$\theta$[℃]：セルシウス温度

である。定数Aは、フリーTBPの有機相モル濃度、T_f[mol·l^{-1}]、にも依存し、

T_f = 1.09の場合（室温における30 vol%TBPに相当する値）

A = 1

$T_f \neq 1.09$の場合

$A = xT_f^{y}$、x = 0.845exp(-350τ)、y = 1.92exp(3300τ)

である。

TcO_4^-の分配係数は、水溶液中に金属元素が共存することによって増加することが知られている。再処理工程において共存する元素のうち、テクネチウムの分配係数を増加させる元素の代表的なものは、ウラン[1－8、11、12]、ジルコニウム[2、3、5、6、8]である。**図５．４－２**に、ウラン共存、非共存の各々の場合についての、TcO_4^-の分配係数[1]を示す。

図５．４－２からわかるよう、UO_2^{2+}の共存によってTcO_4^-の分配係数は大きくなる。それを説明する機構としては、（式５．４－５、６）に示した、水相中のTcO_4^-と、有機相に抽出されている錯体、$UO_2(NO_3)_2$·2TBPのNO_3^-との配位子交換反応が考えられている[4]。$UO_2(TcO_4)_2$·2TBP錯体の安定度定数は、硝酸濃度0 mol·l^{-1}、U濃度< 0.3 mol·l^{-1}の条件下で、$UO_2(NO_3)_2$·2TBP錯体の安定度定数よりも大きく、たとえば、U濃度0.006 mol·l^{-1}のもとでは520倍である[2]。

$$ TcO_4^- + UO_2(NO_3)_2\cdot 2TBP \rightleftharpoons UO_2(NO_3)(TcO_4)\cdot 2TBP + NO_3^- $$ （式５．４－５）

$$ TcO_4^- + UO_2(NO_3)(TcO_4)\cdot 2TBP \rightleftharpoons UO_2(TcO_4)_2\cdot 2TBP + NO_3^- $$ （式５．４－６）

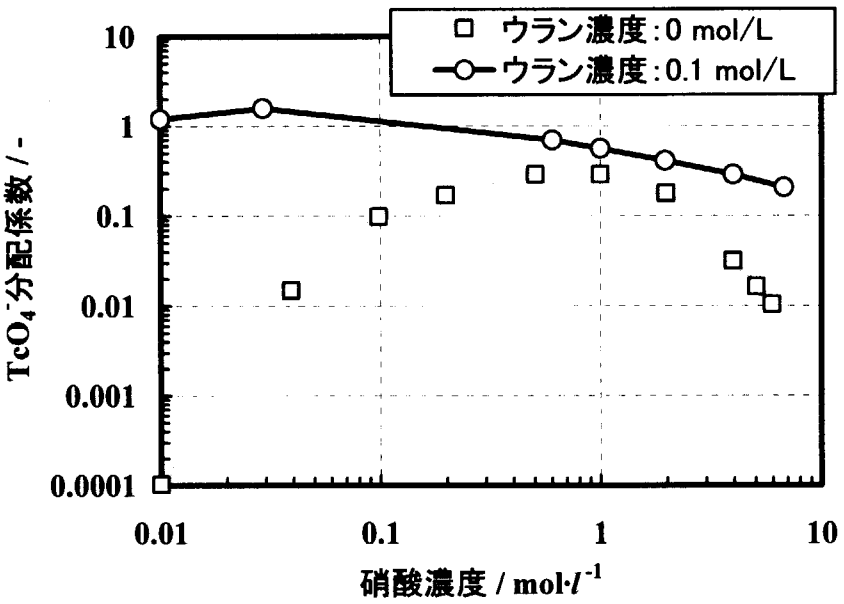


図５．４－２　TcO_4^-の分配係数の硝酸濃度依存性に対するウラン濃度の影響[1]。TBP 濃度：30 vol%、温度：40 ℃、UO_2^{2+}濃度：0、0.1 mol·l^{-1}。

表５．４－１に示すように、有機相中のTcO_4^-化学種は、共存するウラン濃度、硝酸濃度に依存して変化する[2]。

表５．４－１　ウラン共存下で TBP に抽出される化学種[2]

硝酸の水相モル濃度 / mol·l^{-1}	UO_2^{2+}の水相モル濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	抽出されるテクネチウムの化学種
0	4×10^{-4}～4×10^{-3}	$UO_2(TcO_4)_2$·2TBP
0～0.1[1]	0～	$HTcO_4$·3TBP
	3×10^{-4}～3×10^{-3}	$UO_2(TcO_4)(NO_3)$·2TBP $HTcO_4$·3TBP
	3×10^{-3}＜	$UO_2(TcO_4)_2$·2TBP
0.1～1	0～	$HTcO_4$·3TBP
	10^{-3}～10^{-2}	$UO_2(TcO_4)(NO_3)$·2TBP $HTcO_4$·3TBP
	10^{-2}＜	$UO_2(TcO_4)_2$·2TBP
1＜	＜10^{-2}	$HTcO_4$·3TBP
	10^{-2}＜	$UO_2(TcO_4)_2$·2TBP

図５．４－３には、TcO_4^-分配係数のジルコニウム濃度に対する依存性[5]を示す。ジルコニウム共存の下では、**図５．４－１**に示したテクネチウム単独の場合とは異なり、硝酸濃度 7 mol·l^{-1}付近までTcO_4^-の分配係数は増加する[5]。

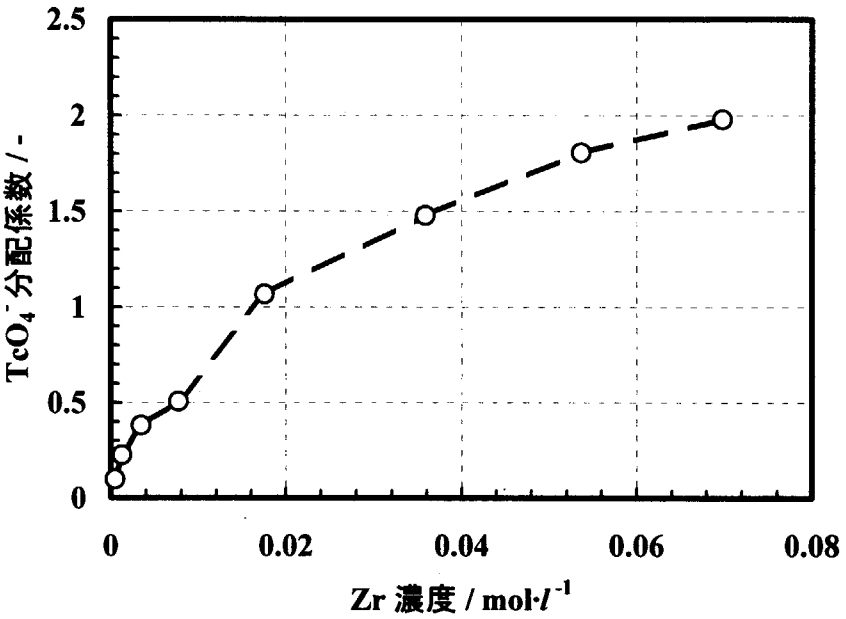


図５．４－３　TcO_4^-の分配係数の Zr 濃度依存性[5]。TBP 濃度：30 vol%、温度：35 ℃、硝酸濃度：3 mol• ℓ $^{-1}$、Tc 濃度 2.8×10^{-3} mol• ℓ $^{-1}$。

Zr^{4+}の共存によるTcO_4^-の分配係数増加を説明する機構としては、UO_2^{2+}の場合と同様、有機相に抽出されたZr^{4+}錯体$Zr(NO_3)_4$·2TBP とTcO_4^-との配位子交換反応が考えられている[6]。Zr^{4+}の場合、有機相の化学種としては$Zr(NO_3)_3$·TcO_4·TBP が考えられており、TcO_4^-は TBP およびNO_3^-と交換される。HDBP の共存による影響は認められておらず、また、温度については、Zr^{4+}単独やTcO_4^-単独の場合とは対照的に、15～50 ℃の範囲で温度の上昇に伴って分配係数が高くなる[5]。

以上に述べた、UO_2^{2+}、Zr^{4+}共存の影響を含むTcO_4^-分配係数の推算式としては、**（式５．４－７）**を挙げることができる[3]。有機相中に存在するTcO_4^-は、ほぼ全てがZr^{4+}と錯体を形成するため、UO_2^{2+}、Zr^{4+}共存系では、UO_2^{2+}濃度が高くなると、Zr^{4+}の抽出が抑制され、TcO_4^-の抽出も低下すると考えられる。

$$D_{TcO_4^-} = {}^0D_{TcO_4^-} + K_{Tc,U} c_{UO_2^{2+},org}(1 + k c_{NO_3^-,aq}^{1.343}) + K_{Tc,Zr}(c_{Zr^{4+},org} - c_{TcO_4^-,org}) c_{NO_3^-,aq}^{-0.707} \quad \text{（式５．４－７）}$$

$D_{TcO_4^-}$ [-]：TcO_4^-の分配係数

${}^0D_{TcO_4^-}$ [-]：UO_2^{2+}、Zr^{4+}が共存しない硝酸水溶液系でのTcO_4^-の分配係数

$c_{UO_2^{2+},org}$ [mol·l^{-1}]： UO_2^{2+}の有機相モル濃度　　$c_{NO_3^-,aq}$ [mol·l^{-1}]：NO_3^-の水相モル濃度

$c_{Zr^{4+},org}$ [mol·l^{-1}]：有機相Zr^{4+}モル濃度　　$c_{TcO_4^-,org}$ [mol·l^{-1}]：TcO_4^-の有機相モル濃度

$K_{Tc,U} = 0.331\exp(-1060\tau)$、$k = 4.87\exp(980\tau)$、$K_{Tc,Zr} = 1670\exp(2810\tau)$

$\tau = \dfrac{1}{\theta + 273} - \dfrac{1}{298}$、$\theta$[℃]：セルシウス温度

この式が適用できる範囲は、

温度：20-60℃

TBPの有機相濃度：1.096 mol·l^{-1}（30 %TBPに相当）

硝酸の水相濃度：3.2～5.6 mol·l^{-1}

UO_2^{2+}の有機相濃度：0.3～0.5 mol·l^{-1}、

Zr^{4+}の有機相濃度：2×10^{-4}～1.6×10^{-3} mol·l^{-1}

で、184個の実験値に対して、3個を除いて計算値との差が15 %以内、それら3個についても22 %以内である。この式に含まれる項のうち、${}^0D_{TcO_4^-}$は、**（式５．４－４）**を用いて計算することができる。水相硝酸濃度が3 mol·l^{-1}以上では、この値は小さい。この式は、UO_2^{2+}、Zr^{4+}の有機相濃度を用いて計算する形となっており、これらの値については、実験値を用いることが推奨される。

（２）　TcO^{2+}のHDBPによる抽出[7)]

TcO_4^-は、ヒドラジンなどによって、4価のTcO^{2+}に還元される。**図５．４－４**に、共存するHDBP濃度を変化させた場合（0、痕跡濃度、3 %）の、30% TBP／ドデカンによる、TcO^{2+}の分配係数の硝酸濃度依存性を示す。この図から、硝酸濃度が約7 mol·l^{-1}以下の場合では、HDBP濃度が高くなるのにともなって、TcO^{2+}の分配係数も増加することがわかる。15 vol% HDBP／ドデカンの場合の硝酸濃度依存性から、水相硝酸濃度が2 mol·l^{-1}以下でTcO^{2+}の分配係数は1以上となる。分配係数のHDBP濃度、硝酸濃度に対する依存性に基づいて、抽出の化学反応式として**（式５．４－８）**が提案されている。

$$TcO^{2+} + 2HDBP_2 \rightleftharpoons TcO(DBP\cdot HDBP)_2 + 2H^+ \quad \text{（式５．４－８）}$$

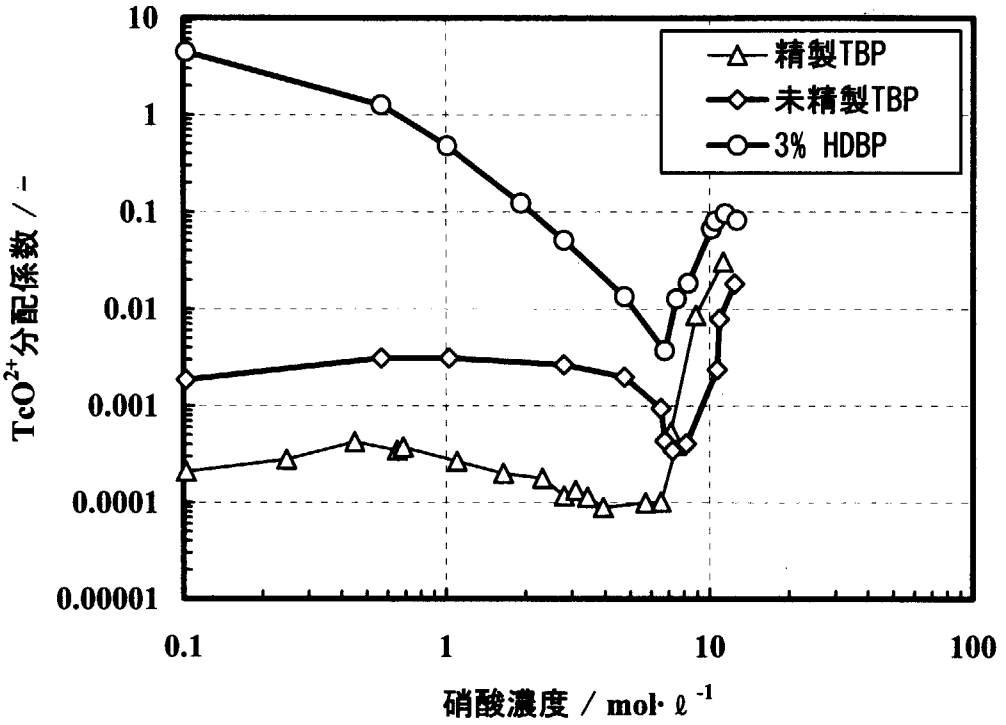


図５．４－４　TcO^{2+}分配係数の硝酸濃度依存性。有機相：30 vol% TBP／ドデカン。共存するHBDP濃度（△）：0（精製TBP）、（◇）：10^{-4} mol·l^{-1}程度（未精製の工業用TBPを使用）、（○）：3 vol%。Tc濃度：1.4×10^{-4} mol·l^{-1}。

５．４．２　テクネチウムの酸化還元・触媒反応

テクネチウムに関する、再処理プロセスにおいて重要な酸化還元反応は、５．２節「反応速度」にも述べた触媒的反応[8,9]である。その反応は、ヒドラジンによりTcO_4^-が主にTcO^{2+}に還元され、同時にTcO^{2+}が硝酸によりTcO_4^-に酸化される。このテクネチウムの触媒サイクルにより、形式上ヒドラジンが硝酸により酸化されことになる。低価数のアクチノイドイオン、U^{4+}、Pu^{3+}の亜硝酸による酸化を防ぐ目的で加えられるヒドラジンが余分に消費されるため、この反応は、再処理プロセス上望ましくない反応である。

反応の過程において、テクネチウムは、７、６、５、４価として存在すると考えられており、素反応を考えた反応速度定数[8]が提案されている。それらを**表５．４－２**に示す。

表５．４－２ Tcのヒドラジンおよび硝酸との反応速度定数[8)]

HNO_3濃度：1.2 mol·l^{-1}、N_2H_4濃度：0.1 mol·l^{-1}、Tc濃度：0.0016 mol·l^{-1}、温度35 ℃

素反応	Tcの酸化／還元の別 Tcの酸化数変化	速度定数 / l·mol^{-1}·hr^{-1}
$TcO_4^- + N_2H_4 \rightarrow TcO_4^{2-} + Ox^*$	還元　7→6	0.22
$TcO_4^{2-} + N_2H_4 \rightarrow TcO^{2+} + Ox^*$	還元　6→4	750
$Tc(V)^{**} + N_2H_4 \rightarrow TcO^{2+} + Ox^*$	還元　5→4	750
$TcO^{2+} + TcO_4^- \rightarrow Tc(V)^{**} + TcO_4^{2-}$	4＋7→5＋6	10000
$TcO^{2+} + NO_3^- \rightarrow TcO_4^{2-} + NO_2^-$	酸化　4→6	30
$TcO_4^{2-} + NO_3^- \rightarrow TcO_4^- + NO_2^-$	酸化　6→7	2
$Tc(V)^{**} + NO_3^- \rightarrow TcO_4^- + NO_2^-$	酸化　5→7	10
$HNO_2 + N_2H_4 \rightarrow HN_3 + 2H_2O$	－	500

*Ox：ヒドラジンの酸化物。

**Tc(V)：不安定。知られている化学種はクロロ錯体の$TcOCl_5^{2-}$など。

テクネチウム関する、再処理プロセスにおいて重要なその他の酸化還元反応としては、上記のヒドラジンとの反応に類似したPu^{3+}との反応[10)]である。この反応では、Pu^{3+}によりTcO_4^-がTcO_4^{2-}に還元され、同時に、生成したTcO_4^{2-}が硝酸により酸化されTcO_4^-が生成する。この触媒サイクルによって、形式上Pu^{3+}が硝酸によりPu^{4+}に酸化される。この反応速度を表す式を、**（式５．４－９）**に示す。

$$-\frac{dc_{Pu^{3+},aq}}{dt} = kc_{Pu^{3+},aq}c_{TcO_4^-,aq}c_{H^+,aq}^{2.3} \qquad \text{（式５．４－９）}$$

$c_{Pu^{3+},aq}$ [mol·l^{-1}]：Pu^{3+}の水相モル濃度、$c_{TcO_4^-,aq}$ [mol·l^{-1}]：TcO_4^-の水相モル濃度

$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度

温度50 ℃において$k / l^{3.3}$·$mol^{-3.3}$·min^{-1} = 3.82±0.11

見かけの活性化エネルギーは6.6 kcal·mol^{-1}→28 J·mol^{-1}

式の適用範囲

イオン強度：4.0 mol·l^{-1}、温度：39～74 ℃

この速度式に基づいて、TcO_4^-とH^+との反応により生成するTcO_3^+によるPu^{3+}の酸化が律速となる、**（式５．４－１０、１１）**に示す反応機構が提案されている。

$$TcO_4^- + 2H^+ \rightleftharpoons TcO_3^+ + H_2O \qquad (式５．４－１０)$$

$$Pu^{3+} + TcO_3^+ \longrightarrow Pu^{4+} + TcO_3 \qquad (式５．４－１１a)$$

あるいは

$$Pu^{3+} + TcO_3^+ + H_2O \longrightarrow Pu^{4+} + TcO_4^{2-} + 2H^+ \qquad (式５．４－１１b)$$

（引用文献）

1） Pruett, D. J. : Sep. Sci. Technol., 16, 1157(1983).

2） Kanellakopulos, B., Koenig, C. P.: Radiochim. Acta, 33, 169(1983).

3） Kolarik, Z., Dressler, P.: Solv. Extr. Ion Exch., 7, 625(1989).

4） Jassim, T. N., Liljenzin, J. O., Lundqvist, R., Persson, G.: Solvent Ext. Ion Exch., 2, 405(1984).

5） Garraway, J.: "Extraction '84 (Institute of Chemical Engineers Symposium Series No. 88)", Institute of Chemical Engineers, Rugby, 47(1984).

6） Akopov, G. A., Kirinitsyn, A. P., Tsarenko, A. F.: J. Radioanal. Nucl. Chem., 140, 349(1990).

7） Boukis, N., Kanellakopulos, B.: Radiochim. Acta, 49, 141(1990).

8） Wilson, P. D., Garraway, J.: "Proc. of the International Meeting on Fuel Reprocessing and Waste Management Volume 1", American Nuclear Society, La Grange Park (Illinois), 467(1984).

9） Garraway, J., Wilson, P. D.: J. Less-Common Metals, 97, 191(1984).

１０） Koltunov, V. S., Zaitseva, L. L., Tikhonov, M. F., Frolov, K. M.: Soviet. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 22, 510(1981).

１１） Jassim, T. N., Liljenzin, J. O., Persson, G.: Radiochim. Acta, 33, 163(1983).

１２） Kanellakopulos, B., Neck, V., Kim, J. I.: Radiochim. Acta, 48, 159(1989).

５．５　ルテニウムの挙動

再処理プロセスにおけるルテニウムの挙動は複雑である。それは、ルテニウムが複数の酸化状態を持ち、さらに、それぞれの酸化状態で複数の化学形を取り得ることに由来する。PUREX プロセスの抽出工程の溶液条件下でルテニウムは、おもに酸化数+3 のニトロシルルテニウム $(Ru^{(III)}NO)^{3+}$の硝酸（ニトラト配位）あるいは亜硝酸（ニトロ配位）錯体として存在すると考えられる[1)]。この節では、ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体と、その TBP 抽出について扱う。ルテニウムのその他の代表的な化学形、酸化数+8 の RuO_4 については、**４．３節「準揮発性核種」**で述べる。

５．５．１　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）のニトラトおよびニトロ錯体

硝酸水溶液では、**図５．５－１**に示した、ルテニウムを中心とする八面体構造に、０～４個のニトラト（nitrato：NO_3^-）が配位し、残りの配位座はアコ（aquo：H_2O）配位子またはヒドロクソ（hydroxo：OH^-）によって占位されると考えられる。ニトラト２配位錯体までは、ニトラトは主に NO 配位子に対してエクアトリアル位（図中の L_2～L_5）に配位する[2、3)]が、ニトラト３配位以上の錯体では、配位数が多くなるほどアキシアル位（L_6）に配位する可能性も高く[3)]なる。

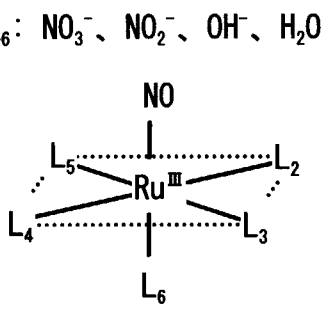


図５．５－１　ニトロシルルテニウム錯体の構造

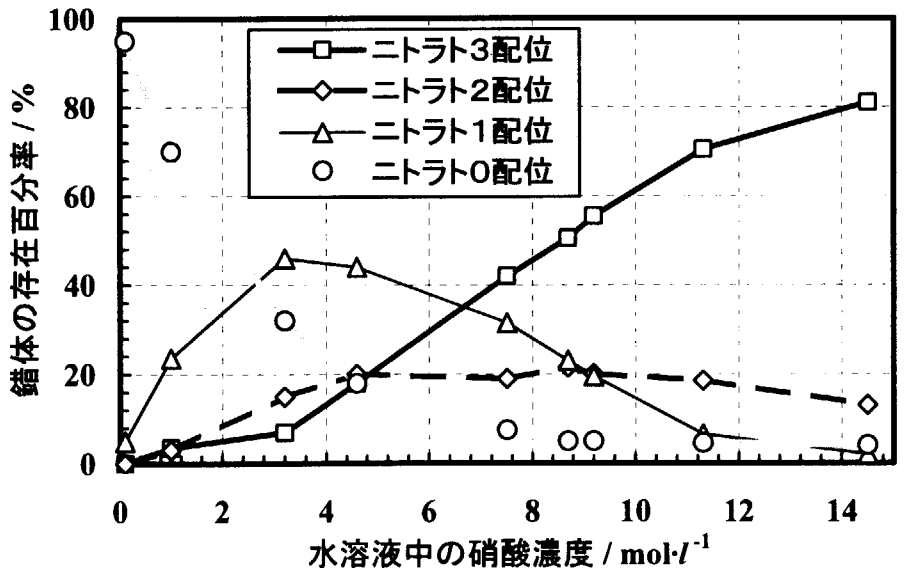


図５．５－２　$Ru^{III}(NO)$ニトラト錯体の存在百分率の硝酸濃度依存性[2)]。温度：25℃。硝酸モル濃度：0.1～14.5 mol·l^{-1}。ルテニウムのモル濃度：1.18×10^{-4}～1.33×10^{-2} mol·l^{-1}。

温度が20 ℃、ルテニウムのモル濃度 1.18×10^{-4}～1.33×10^{-2} mol·l^{-1} の場合について、硝酸モル濃度が 0.1～14.5 mol·l^{-1} の範囲での、ニトラト０～３配位錯体各々の存在百分率[2]を、**図５．５－２**に示す。この図からわかるように、再処理プロセスの上で重要な、水相中の硝酸モル濃度が 0～5 mol·l^{-1} の領域ではニトラト０～３配位錯体が混在し、硝酸濃度が高いほど、ニトラト配位数の多い錯体が支配的となる。また、この存在比は、ルテニウム濃度、温度にも依存する。これは、各々の錯体についての、アコ⇒ニトラト（ニトラト配位子が１つ増加）、ニトラト⇒アコ（ニトラト配位子が１つ減少）配位子交換反応の平衡により説明される。**表５．５－１**に、ニトラト０～１配位錯体について、アコ⇔ニトラト配位子交換反応速度[4]を示す。この表からわかるように、ニトラト０配位⇒１配位の反応速度は、ニトラトの濃度により大きく変化する。

表５．５－１　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体のアコニトラト配位子交換反応速度[4]、非ニトラト配位⇔ニトラト１配位

反応	硝酸のモル濃度 / mol·l^{-1}	温度 / ℃	交換反応速度 / min^{-1}	
			アコ⇒ニトラト	ニトラト⇒アコ
$A_0+NO_3^- \rightleftharpoons A_1+H_2O$	0.95	20	2.5×10^{-3}	4.1×10^{-3}
	0.95	30	8.5×10^{-3}	1.2×10^{-2}
	1.92	20	1.4×10^{-2}	4.6×10^{-3}

A_0 ：$[RuNO(H_2O)_5]^{3+}$、非ニトラト配位。

A_1 ：$[RuNO(NO_3)(H_2O)_4]^{2+}$、１配位

表５．５－２　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体のアコ⇔ニトラト配位子交換反応速度定数[2]、温度 25 ℃、ニトラト１配位⇌２配位⇔３配位⇌４配位

反応	アコ⇒ニトラト交換反応速度定数 / l·mol^{-1}·min^{-1}	ニトラト⇒アコ交換反応速度定数 / l·mol^{-1}·min^{-1}
$A_1+NO_3^- \rightleftharpoons B+H_2O$	1.32×10^{-4}	1.15×10^{-3}
$A_1+NO_3^- \rightleftharpoons C+H_2O$	6.25×10^{-4}	7.15×10^{-3}
$B+NO_3^- \rightleftharpoons D_3+H_2O$	1.44×10^{-3}	1.87×10^{-2}
$C+NO_3^- \rightleftharpoons D_3+H_2O$	6.15×10^{-3}	6.03×10^{-2}
$D_3+NO_3^- \rightleftharpoons D_4+H_2O$	2.18×10^{-3}	3.17×10^{-1}

A_1 ：$[RuNO(NO_3)(H_2O)_4]^{2+}$、１配位

B ：$[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_3]^{+}$、2,3 (*cis*)-２配位

C ：$[RuNO(NO_3)_2(H_2O)_3]^{+}$、2,4 (*trans*)-２配位

D_3 ：$[RuNO(NO_3)_3(H_2O)_2]^{\pm0}$、３配位

D_4 ：$[RuNO(NO_3)_4(H_2O)]^{-}$、４配位

ニトラト１～４配位錯体のアコ⇌ニトラト配位子交換については、より一般化された形で、25℃における反応速度定数[2]が報告されている。それらを**表５．５－２**に示す。この表中の定数に、アコ→ニトラト交換については硝酸イオンのモル濃度を、ニトラト→アコについては水のモル濃度をかけると**表５．５－１**と同様の反応速度が得られる。

プロトン濃度が低い場合には、アコ配位子の一部がヒドロクソ配位子となる。**表５．５－３**に、$Ru(NO)(NO_3)_3(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ モル濃度 0.01 mol·l^{-1}、硝酸モル濃度 0.01 mol·l^{-1} の水溶液中を、25 ℃、45 日で平衡に到達させた場合の錯体の存在比[5]を示す。

表５．５－３　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体の平衡存在分率[5]

条件：25 ℃、45 日、硝酸濃度：0.01 mol·l^{-1}、$Ru(NO)(NO_3)_3(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ 濃度：0.01 mol·l^{-1}

錯体	電荷	配位子			存在分率
		NO_3^-	OH^-	H_2O	/ %
$[Ru(NO)(H_2O)_5]^{3+}$	3+	0	0	5	8.4
$[Ru(NO)(OH)(H_2O)_4]^{2+}$	2+	0	1	4	20.0
$[Ru(NO)(NO_3)(H_2O)_4]^{2+}$	2+	1	0	4	9.5
$[Ru(NO)(NO_3)_2(H_2O)_3]^{+}$	1+	2	0	3	18.0
$[Ru(NO)(OH)_2(H_2O)_3]^{+}$	1+	0	2	3	16.0
$[Ru(NO)(NO_3)(OH)(H_2O)_3]^{+}$	1+	1	1	3	14.5
その他（中性またはアニオン錯体）	0～-2				13.6

表５．５－４　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）ニトロ錯体の
アコ⇔ニトラト配位子交換反応速度定数[2]

反応	アコニトラト交換反応速度定数 / l·mol^{-1}·min^{-1}	ニトラトアコ交換反応速度定数 / l·mol^{-1}·min^{-1}
$A'_1+NO_3^- \Leftrightarrow B'_2+H_2O$	7.17×10^{-4}	3.50×10^{-3}
$A'_2+NO_3^- \Leftrightarrow B'_1+H_2O$	1.83×10^{-3}	7.83×10^{-3}
$A'_3+NO_3^- \Leftrightarrow C'+H_2O$	1.07×10^{-2}	4.50×10^{-2}
$B'_1+NO_3^- \Leftrightarrow D'+H_2O$	1.67×10^{-3}	2.83×10^{-2}

A'_1　：2,3 (*cis*)-ジニトロ錯体　　B'_2　：2,3-ジニトロ 4-ニトラト錯体

A'_2　：2-ニトロ錯体　　B'_1　：2-ニトロ 4-ニトラト錯体

A'_3　：2,4 (*trans*)-ジニトロ錯体　　C'　：2,4-ジニトロ 3-ニトラト錯体

D'　：2-ジニトロ 3, 4-ニトラト錯体

硝酸水溶液中、亜硝酸の共存下では、ニトラト＋ニトロ（nitro：NO_2^-）が計２～４個配位した錯体が生成する。ニトロ錯体についての報告は、主にルテニウムの抽出を抑制する観点から研究されており、たとえばニトラト⇒ニトロ配位子交換の反応速度のような、ニトロ錯体そのものについての知見はあまり知られていない。ここでは、ニトロ錯体についてのアコ⇔ニトラト交換反応速度定数[2)]を**表５．５－４**に掲げるに留める。

５．５．２　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体のTBP抽出

ニトロシルルテニウム（Ⅲ）のニトラトまたはニトロ配位錯体は、錯体のニトラトまたはニトロ配位子の数により、個々に別の化学種であると考えられ、それら錯体の分配係数も個々に取り扱わなければならない。ただし、硝酸濃度によりアコ配位子がヒドロクソ配位子となることもあるが、この項では、アコ配位子のみを考える。まず、ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体のTBPによる抽出のおおまかな傾向をまとめておくと、次のようになる。

ｉ）　分配係数は、ニトラト３配位錯体が最も大きい。代表的には、硝酸モル濃度が１ mol·l^{-1} 以下、温度20℃で、30％TBPに対する分配係数は100程度である。

ii）　ニトラト３配位錯体の分配係数と比較すると、ニトラト２配位錯体、ニトロ配位錯体などのその他の錯体の分配係数はかなり小さい。

iii）　硝酸濃度の増加にともない、分配係数は減少する。

iv）　温度の上昇にともない、分配係数は減少する。

v）　TBP濃度の増加にともない、分配係数は増加する。

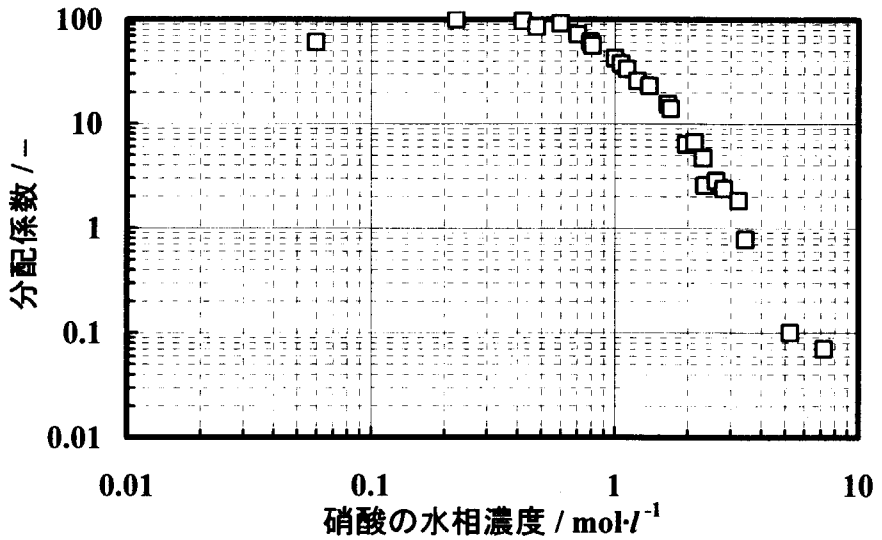


図５．３－３　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）ニトラト３配位錯体の分配係数の硝酸濃度依存性[4)]。温度：20 ℃。30 vol% TBP。硝酸の水相濃度：0.06～7.2 mol·l^{-1}。

（1） ニトロシルルテニウム（Ⅲ）ニトラト３配位錯体の分配係数の硝酸濃度依存性

ニトラト３配位錯体は、様々なニトラト、ニトロ配位錯体の中で、TBP／硝酸水溶液系における分配係数が最も大きい。この錯体には、複数の立体異性体、2,3,4-、2,3,5-、2,3,6-、2,4,6-配位、が存在し得るが、これらを区別した分配係数の報告はなく、一括してニトラト３配位錯体として扱う。**図５．５－３**に、温度が 20 ℃、30 vol% TBP の場合について、硝酸のモル濃度が 0.06～7.2 $mol \cdot l^{-1}$ の範囲でのニトラト３配位錯体の分配係数の報告値[4] を示す。この図から、硝酸濃度の増加にともなって分配係数は減少することがわかる。

ニトラト３配位錯体は電荷を持たないので、中性分子同士の反応として TBP と錯形成すると考えられる。**図５．５－４**に示したように、図中のデータの一部、硝酸モル濃度 0.2～5.2 $mol \cdot l^{-1}$ の範囲での分配係数の値の自然対数を、フリーTBP のモル濃度の自然対数に対してプロットするとよい直線関係が認められる。ただし、フリーTBP のモル濃度は、**１．１０節**で述べた硝酸の平均イオン活量係数と解離度[6]、**５．１節**で述べた Chaiko らの硝酸に関する分配平衡定数[7]を用いて、水相硝酸モル濃度から推算した。

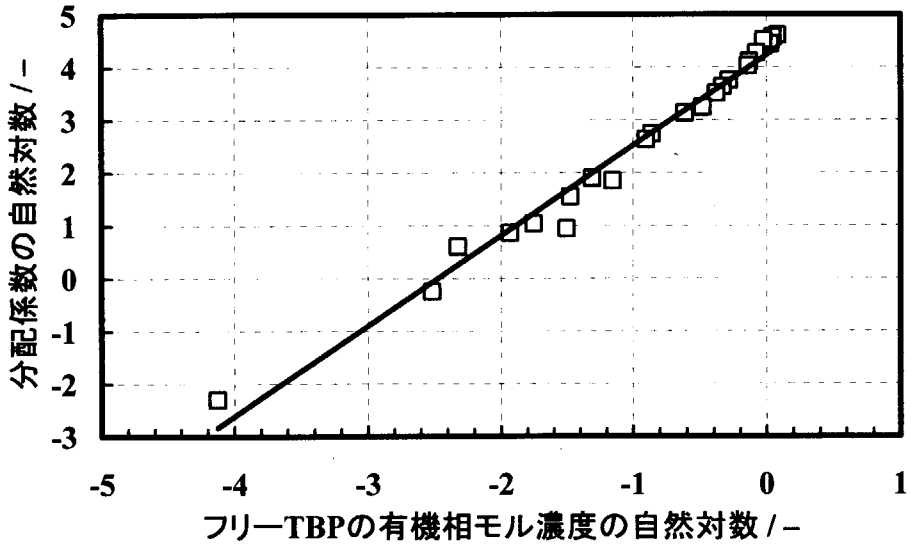


図５．５－４ ニトラト３配位錯体の分配係数。フリーTBP 濃度に対する依存性。温度：20 ℃。

従って、図中の近似直線の式を用いて、ニトラト３配位錯体の分配係数は、

$$D_{\text{trinitrato}} = 68.7 \times c_{\text{free-TBP, org}}^{1.71} \qquad \text{（式５．５－１）}$$

$D_{\text{trinitrato}}$ [–] ：ニトラト３配位錯体の分配係数（20 ℃、30 vol% TBP）、

$c_{\text{free-TBP, org}}$ [$mol \cdot l^{-1}$] ：フリーTBP の有機相モル濃度

の式により近似できる。（式５．５－１）による計算値の、実験値に対する相対偏差は、23 個のデータに対して 0.5～105 %、平均 20 %である。

（２） ニトロシルルテニウム（Ⅲ）ニトラト２配位錯体の分配係数の硝酸濃度依存性

ニトラト２配位錯体についても、３配位錯体同様、立体異性体、2,3,-（2,5-は同じもの）、2,4-、2,6-配位、が存在し得るが、これらを区別した分配係数の報告はなく、一括してニトラト２配位錯体として扱う。図５．５－５には、硝酸のモル濃度が 0.13～3.5 mol·l^{-1} の範囲における、ニトラト２配位錯体の分配係数の値[4] を示す。図５．５－３の場合と同様、温度 20 ℃、30 vol% TBP である。

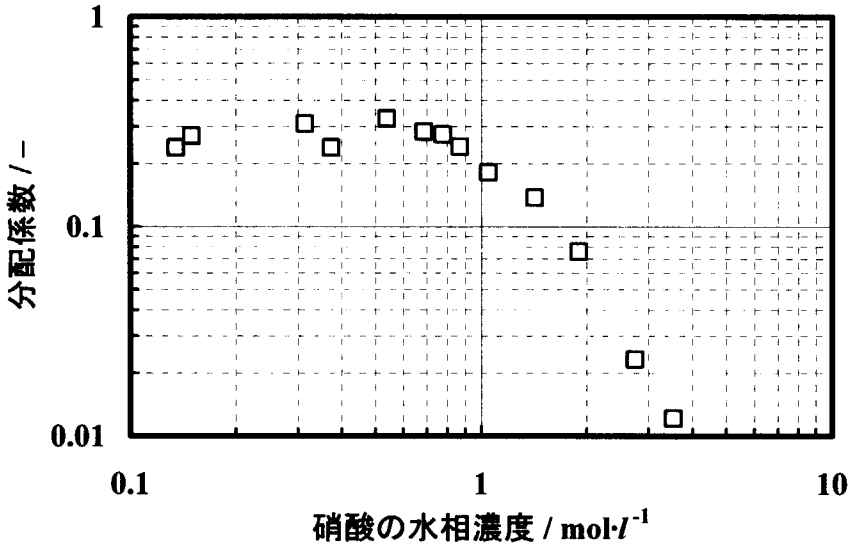


図５．５－５ ニトロシルルテニウム（Ⅲ）ニトラト２配位錯体の分配係数の硝酸濃度依存性[4]。温度：20 ℃。30 vol% TBP。硝酸の水相濃度：0.13～3.5 mol·l^{-1}。

ニトラト２配位錯体の場合には、+1e の電荷を持つため、TBP に抽出されるためには対カチオンが必要であり、典型的には NO_3^- であると考えられる。そこで、ニトラト２配位錯体の分配係数が、（式５．５－２）により近似的に表すことができると仮定する。

$$D_{\mathrm{dinitrato}} = k \cdot c_{\mathrm{f-TBP,org}}^{\mathrm{a}} \cdot a_{\mathrm{NO_3^-,aq}}^{\mathrm{b}}$$
$$a_{\mathrm{NO_3^-,aq}} = \gamma_{\pm} \cdot c_{\mathrm{NO_3^-,aq}} \qquad \text{（式５．５－２）}$$
$$c_{\mathrm{NO_3^-,aq}} = \alpha \cdot c_{\mathrm{HNO_3,total,aq}}$$

$D_{\mathrm{dinitrato}}$ [–]：ニトラト２配位錯体の分配係数、k [$l^{a+b}\cdot\mathrm{mol}^{-(a+b)}$]：分配平衡定数

$c_{\mathrm{f\text{-}TBP,org}}$ [$\mathrm{mol}\cdot l^{-1}$]：フリーTBP の有機相モル濃度

a、ｂ：定数、$a_{\mathrm{NO_3^-,aq}}$ [$\mathrm{mol}\cdot l^{-1}$]：モル濃度で表した水相中硝酸イオンの活量

$\gamma_{\pm}$ [–]：硝酸の平均イオン活量係数、α [–]：硝酸の解離度、

$c_{\mathrm{NO_3^-,aq}}$ / $\mathrm{mol}\cdot l^{-1}$：硝酸イオンの水相モル濃度

$c_{\mathrm{HNO_3,total,aq}}$ / $\mathrm{mol}\cdot l^{-1}$：全硝酸（解離および非解離硝酸）の水相モル濃度

定数 a、b について最適値を求めると、a = 1.60、b = 0.232 が得られる。**図５．５－６**にその結果を示す。**（式５．５－３）**による計算値の実測値に対する相対偏差は、13 個のデータに対して、0.9～35.3 %、平均 9.3 %である。

$$D_{\mathrm{dinitrato}} = 0.361 \cdot c_{\mathrm{f-TBP,org}}^{1.60} \cdot a_{\mathrm{NO_3^-,org}}^{0.232} \qquad \text{（式５．５－３）}$$

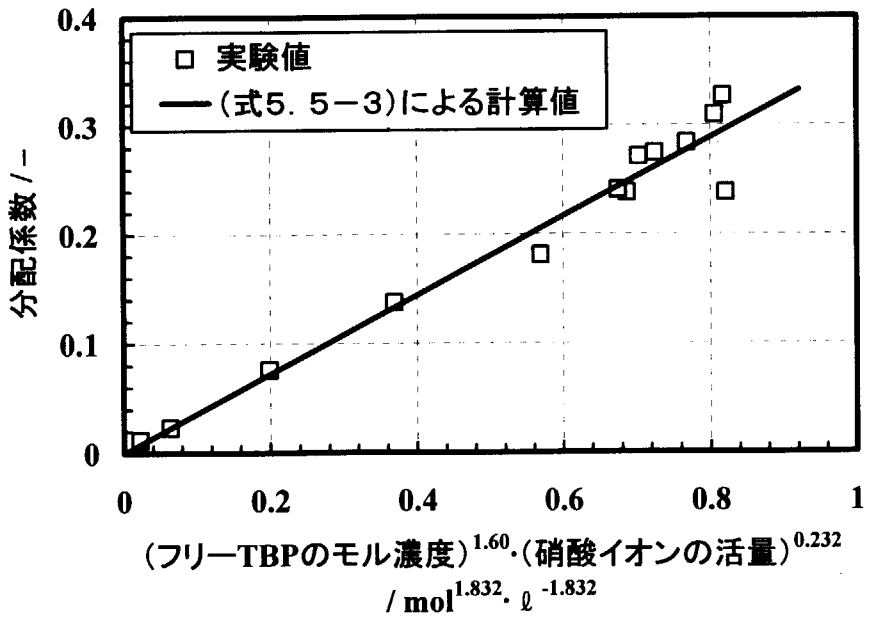


図５．５－６　ニトラト２配位錯体の分配係数。20 ℃。

（３） ニトロシルルテニウム（Ⅲ）ニトラト３または２配位錯体の分配係数の温度依存性

図５．５－７に、硝酸のモル濃度 1 mol·l^{-1}、30 %TBP の場合の、ニトラト３または２配位錯体分配係数の温度依存性[4] を示す。

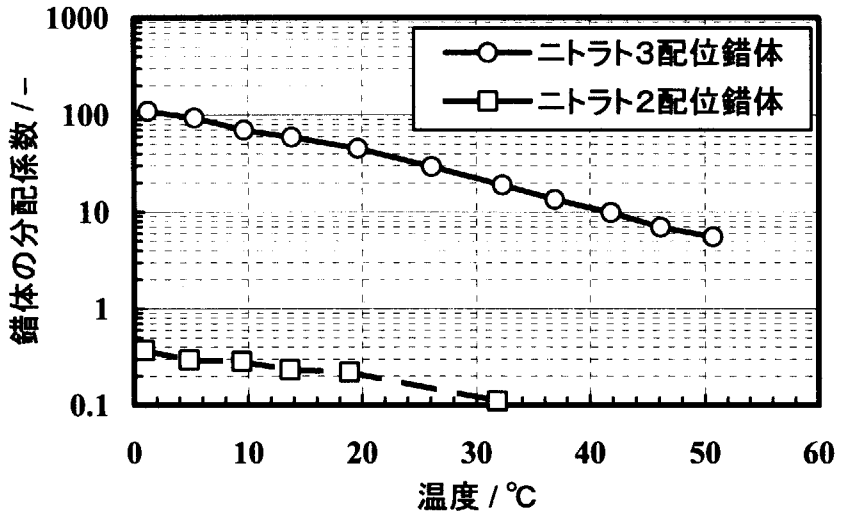


図５．５－７ ニトラト３または２配位錯体分配係数の温度依存性[4]。硝酸の水相濃度：1 mol·l^{-1}、30 vol% TBP。

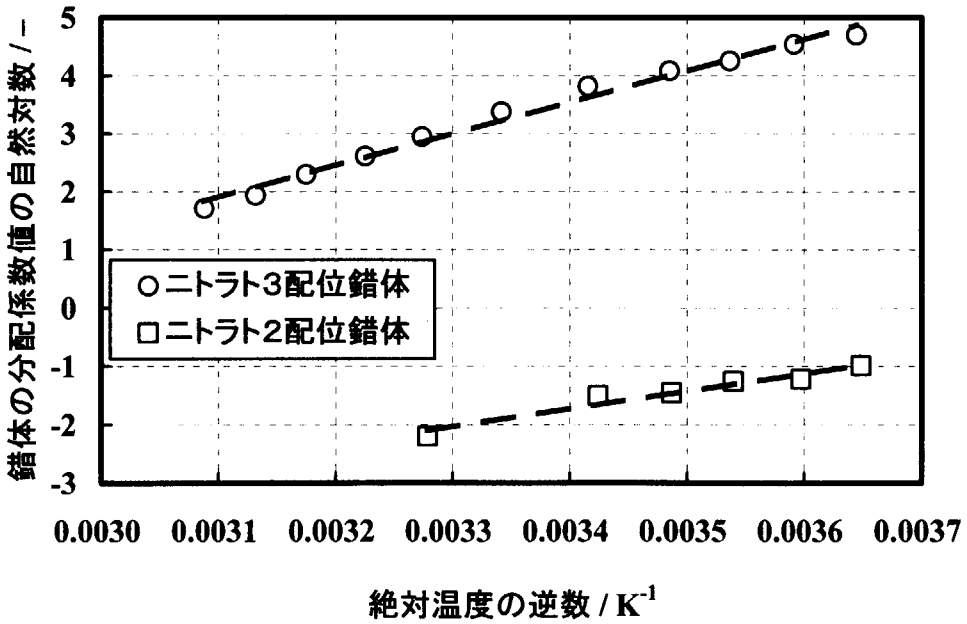


図５．５－８ 報告データ[4] のアレニウスプロット。

図５．５－７に示したデータについて、分配係数の自然対数と絶対温度の逆数をとり、アレニウスプロットにして**図５．５－８**に示す。分配係数（硝酸モル濃度 1 mol·l^{-1}、30 vol% TBP の場合）の温度依存性は、以下の式で近似することができ、

$$D_{\text{trinitrato}} = 2.77\times10^{-7}\cdot\exp\frac{5480}{T} \qquad \text{（式５．５－４）}$$

$$D_{\text{dinitrato}} = 5.03\times10^{-6}\cdot\exp\frac{3630}{T} \qquad \text{（式５．５－５）}$$

$D_{\text{trinitrato}}$ [–]：ニトラト３配位錯体の分配係数

$D_{\text{dinitrato}}$ [–]：ニトラト３配位錯体の分配係数、T [K]：絶対温度

これらの近似式による計算値の実験値に対する相対偏差は、ニトラト３配位錯体の場合で 11 個の値に対して、0.5～19.2 %、平均 9.7 %、ニトラト２配位錯体の場合で、6 個の値に対して、2.2～17.9 %、平均 10.0 %である。

（４）　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）ニトラト、ニトロ配位錯体の分配係数

ニトロ配位子を含む錯体については、立体異性体を区別して、分配係数がまとめられている[4)]。それらを**表５．５－５**に示す。これらの錯体で、ニトラト、ニトロ配位子は、全てニトロシル配位子に対してエクアトリアル位にある。また、表中に用いられている$\phi_{\text{eff-TBP}}$ は下式によって定義される値で、

$$\phi_{\text{eff-TBP}} = \left(\phi_{\text{TBP}}\right)^{1-0.08\cdot c_{\text{HNO}_3,\text{aq}}}$$

ϕ_{TBP} [vol%]：TBP の体積百分率、$c_{\text{HNO}_3,\text{aq}}$ [mol·l^{-1}]：水相中の硝酸のモル濃度

フリーTBP 濃度と類似の物理的意味を持つ値であると考えられる。$a_{\text{NO3-}}$ / mol·l^{-1} は、モル濃度で表した硝酸イオンの活量で、**（式５．５－２）**において示したように、水相中の硝酸モル濃度、硝酸の解離度、平均イオン活量係数の積で表される。

表５．５－５　その他の錯体（ニトロシルに対しエクアトリアル配位）の分配係数[4)]

錯体	ニトラトおよびニトロ配位子の数の合計	分配係数
2-ニトロ	1	$3.1\times10^{-6}\cdot(\phi_{eff\text{-}TBP})^3$
2,3-ジニトロ	2	$1.3\times10^{-6}\cdot(\phi_{eff\text{-}TBP})^3$
2,4-ジニトロ	2	$4\times10^{-6}\cdot(\phi_{eff\text{-}TBP})^3$
2-ニトロ-4-ニトラト	2	$3.5\times10^{-5}\cdot(a_{NO3\text{-}})^{-0.5}\cdot(\phi_{eff\text{-}TBP})^3$
2,3-ジニトロ-4-ニトラト	3	$4.4\times10^{-5}\cdot(a_{NO3\text{-}})^{-0.5}\cdot(\phi_{eff\text{-}TBP})^3$
2,4-ジニトロ-3-ニトラト	3	$9\times10^{-5}\cdot(a_{NO3\text{-}})^{-0.5}\cdot(\phi_{eff\text{-}TBP})^3$
2-ニトロ-3,4-ジニトラト	3	$6.1\times10^{-4}\cdot(a_{NO3\text{-}})^{-1}\cdot(\phi_{eff\text{-}TBP})^3$

これらニトロ配位子を含む錯体の分配係数は、（１）、（２）で扱ったニトラト錯体と比べると、かなり小さい。

（５）　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体の抽出機構

化学種を特定しないRu分配比の場合に、溶媒のウラン飽和度の増加にともなって、分配比が減少することが報告[2)]されている。（１）、（２）、（４）で述べた内容ともあわせて、ニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体の抽出についても、分配係数がフリーTBP濃度に依存する、という考え方が適用できると考えられる。

TBPに抽出される場合に、錯体のニトラトまたはニトロ配位子は、そのまま中心のRu（Ⅲ）イオンに配位していると考えられる。ただし、水溶液中においては、５．５．１節に述べたように錯体からニトラトまたはニトロ配位子が脱離する反応は起こりえる。

錯体へのTBPの配位の形については、以下に述べるように、２つの仮説が提案されている[2,4)]。

一つめの仮説は、ウランなどの場合と同様、直接TBPが錯体中心のRuと配位結合を形成する、と考えるものである。この仮説のもとでは、TBP分子は、錯体のアコ配位子と置換される。ニトラト３および２配位錯体の場合、抽出に関与するTBP分子の数は、分配係数のフリーTBP濃度依存性に基づき２と報告されている[2)]。これは、（１）、（２）で求めた近似式、（式５．５－１、３）とも近い。従って、本節で扱った範囲では、ニトラト３および２配位錯体の場合、TBP２分子が直接錯体に配位する、という考え方で充分説明できる。図５．５－９に考えられる構造を示す。表５．５－５に示したその他の錯体の場合には、抽

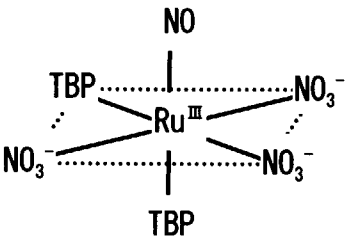


図５．５－９　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）-2,3,4-トリニトラト･2TBP錯体

出に関与するTBP分子の数は3と考えられる。ニトラトまたはニトロ配位子の数の合計が、2以下（4種類）の錯体の場合には、矛盾なく説明できるが、合計が3（3種類）の錯体の場合、TBPと置換できるアコ配位子の数は2しかないため、矛盾が生じる。

二つめの仮説は、TBP分子は、アコ配位子との水素結合により間接的にニトロシルルテニウム（Ⅲ）錯体と結合する、と考えるものである。上に述べた3種類の錯体の場合、TBP3分子が抽出に関与することについては、この仮説の一部を用いることで説明できる。考えられる構造の一例を、**図5．5－10**に示す。

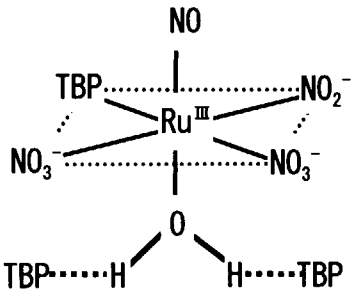


図5．5－10　ニトロシルルテニウム（Ⅲ）2-ニトロ-3,4-ニトラト·3TBP錯体の可能な構造の例

（6）　ルテニウムの抽出の抑制

ルテニウムの抽出の抑制は、PUREXプロセスにおいて重要な課題の一つである。その方法としては、抽出フィード液中で、より分配係数が小さいニトロ錯体を生成させる方法、錯化剤を利用する方法などが検討されているが、抑制効果は充分とは言えない[2)]。

5．5．3　再処理工程内挙動

サイクル機構・東海再処理工場のプロセスにおけるRuの除染係数の測定値として、**表5．5－6**に示した値[8)]が報告されている。

表5．5－6　サイクル機構・東海再処理工場のプロセスにおけるRuの除染係数[8)]

	共除染サイクル	第二抽出サイクル	精製サイクル	全除染係数
ウラン	7.6×10^3	2.2×10^2	4.1	7.0×10^6
プルトニウム		1.1×10^2	44	3.5×10^7

（引用文献）

1） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, (1980).

2） Diana, J. J. : DP-TR-37, (1977).

3） Scargill, D. Lyon, C. E., Large, N. R., Fletcher, J. M.: J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 161(1965).

4） Siczek, A. A., Steindler, M. J.: Atomic Energy Review, 164, 575-618(1978).

5） Blasius, E., Mueller, K.: Radiochim. Acta, 37, 217-222(1984).

6） Davis, W., Jr., De Bruin, H. J.: J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1069-1083(1964).

7） Chaiko, D. J., Vandegrift, G. F.: Nucl. Technol., 82, 52-59(1988).

8） Yamana, H., Omori, E., Miura, N., Komatsu, H.: "Solvent Extraction 1990 Proc. of the International Solvent Extraction Conference (ISEC '90)", Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 657(1992).

５．６　ジルコニウム／ニオブの挙動

ジルコニウムは、核分裂生成物の中で、単一元素としては Xe、Nd についで量の多い元素である。抽出工程から溶媒再生工程に送られる使用済溶媒には、ある程度のβγ放射能が残留し、それは、主に、ジルコニウム／ニオブ(95-Zr/Nb)、及びルテニウム／ロジウム（103-Ru/103m-Rh、106-Ru/Rh）に起因する[1)]。これらの元素は、燃料組成や溶解条件等により種々の化学種を生成するため[2)]、工程における抽出挙動を正確に予測することには困難がともなう。再処理プロセス上、これらの核種の除染係数をいかに大きくするか、すなわち、洗浄により使用済溶媒の残留放射能をいかに低くするかが重要である。

硝酸水溶液中におけるジルコニウムの安定な酸化状態は+4 価である。ジルコニウムは、硝酸濃度が低いと加水分解、すなわち、Zr^{4+}に配位した水分子のプロトン放出、により $Zr(OH)_4$ の沈殿、あるいはポリマーを生成する。一方、硝酸濃度が高いと、ニトラトが配位して中性錯体あるいはアニオン錯体となる[1、2)]。ここでは、これら錯体種の各々についての抽出反応を考えることはせず、単純に、抽出反応が、

$$Zr^{4+} + 4NO_3^- + 2TBP \rightleftharpoons Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBP \qquad \text{（式５．６－１）}$$

と表されると仮定する。

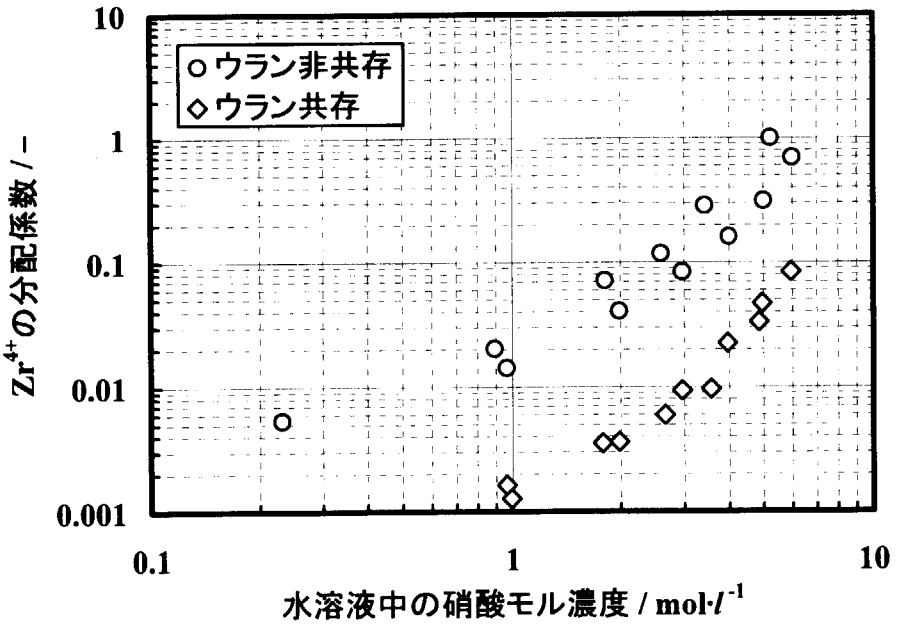


図５．６－１　Zr^{4+}分配係数の硝酸濃度依存性[3)]。30 vol% TBP／ドデカン。○：ウラン非共存。◇：ウラン共存、ウランの有機相濃度：104～124 g-U·l^{-1}。

図５．６－１に、ウラン非共存、またはウラン共存の条件下における、Zr^{4+}分配係数の硝酸濃度依存性[3]を示す。この図からもわかるように、Zr^{4+}分配係数は、硝酸濃度の増加にともなって単調に増加し、おおよそ5～6 mol·l^{-1}で1を超えるようになる[3、5]。さらに、TBP濃度の増加にともなって分配係数は増加する[4]。ウラン共存下では、有機相のウラン飽和度が高いほど分配係数は減少する[3]。

30 vol% TBP／ドデカンについて、これらの挙動を再現する式[3、6]が提案されている。それを、**（式５．６－２、３）**に示す。

$$D_{Zr^{4+}} = \frac{c_{Zr^{4+},org}}{c_{Zr^{4+},aq}} = K_{Zr^{4+}} c_{NO_3^-,aq}^4 T_f^2 \qquad \text{（式５．６－２）}$$

$$\ln K_{Zr^{4+}} = 11.516 - 28.424\sqrt{I_c} + 17.655 I_c - 4.483\sqrt{I_c}^3 + 0.433 I_c^2 \qquad \text{（式５．６－３）}$$

$c_{NO_3^-,aq}$ [mol·l^{-1}]：硝酸イオンの水相モル濃度、T_f [mol·l^{-1}]：フリーTBPの有機相モル濃度

I_c [mol·l^{-1}]：モル濃度で定義したイオン強度

ここで、$c_{NO_3^-,aq}$、I_cはおのおの、

$$c_{NO_3^-,aq} = c_{H^+,aq} + 2c_{UO_2^{2+},aq} \qquad \text{（式５．６－４）}$$

$$I_c = c_{H^+,aq} + 3c_{UO_2^{2+},aq} \qquad \text{（式５．６－４）}$$

$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度、$c_{UO_2^{2+},aq}$ [mol·l^{-1}]：UO_2^{2+}の水相モル濃度

により概算できる。このほか、硝酸濃度0.8～4.5 mol·l^{-1}での50 vol% TBP／ケロシンのジルコニウム分配比の実験値を近似する式として下式[5]も提案されている。

$$D_{Zr,app} = \frac{0.01123 C_{HNO_3,aq}^{0.5204} + 8.583\times10^{-6} C_{HNO_3,aq}^{17.52}}{1 + 8.895\times10^{-4} C_{HNO_3,aq}^{14.30}} \qquad \text{（式５．６－５）}$$

５．４節において述べたように、ジルコニウムの共存下では、TcO_4^-はUO_2^{2+}よりジルコニウムと強く共抽出される[7、8]。しかし、第一サイクル、抽出フィード液の溶液条件の下では、ジルコニウムはテクネチウムに対して過剰に存在するため、Zr^{4+}分配係数に対するTcO_4^-の濃度の影響は小さい。

ニオブについては、ジルコニウムと似た傾向を示し、分配比はジルコニウムより低い値を示すと報告されている[4]。ただし、これは、Zr-95の娘核種としてNb-95が生成することによるもので、ニオブ自体のTBP抽出によるものではないと考えられる。ニオブ自体については、50 % TBP／ケ

ロシンの場合で、硝酸のモル濃度によらずほとんど抽出されず、分配比は0.01以下[5]である。

（引用文献）

1） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual," chapter, (1980).

2） Holder, J. V.: Radiochim. Acta, 25, 171(1978).

3） 芝原鉄朗、権田浩三：PNCT 841-80-03、「Purex プロセスにおけるジルコニウムの分配」、(1980)。

4） HW-31000, "Purex Technical Manual", 473(1955).

5） Svantesson, I., Hagstorm, I., Persson, G., Liljenzin, J. O. : J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 383(1979).

6） 権田浩三、岡一郎、福田章二：PNCT-841-79-26、「Purex プロセス計算コード Revised MIXSET」、(1979)。

7） Jassim, T. N., Persson, G., Liljenzin, J. O.: Solv. Extr. Ion Exch., 2, 1079(1984).

8） Kolarik, Z., Dressler, P. : Solv. Extr. Ion Exch., 7, 625(1989).

５．７　アクチノイド／ランタノイド

アメリシウム（Am）以降のアクチノイド（An）元素、およびランタノイド（Ln）元素は、使用済燃料溶解液中では、３価のカチオン（An^{3+}、Ln^{3+}イオン）の状態として存在する。ランタノイドとしてまとめると、その生成量は全核分裂生成物中で最も多く、その中には、γ放射能の高い核種（Eu-154など）や、中性子毒物となる核種（Gd-155、157）が含まれる。

高レベル廃液などの、硝酸水溶液からのアクチノイド価カチオンの分離については、分離変換技術（Partitioning- Transmutation）と関連して多くの研究が行われている。この項では、An^{3+}およびLn^{3+}のTBPによる抽出特性のみを扱い、TBP以外の抽出剤、CMPOを用いるTRUEX法などについては**７．３節**で述べる。

TBPによるLn^{3+}、An^{3+}の硝酸水溶液からの抽出は、

$$Ln^{3+}(aq) + 3NO_3^-(aq) + 3TBP(org) \quad Ln(NO_3)_3 \cdot 3TBP(org) \qquad (式５．７－１)$$

$$An^{3+}(aq) + 3NO_3^-(aq) + 3TBP(org) \quad An(NO_3)_3 \cdot 3TBP(org) \qquad (式５．７－２)$$

で表される平衡反応である。基本的に、PUREXプロセスはこれらの元素からウラン、プルトニウムを選択分離するプロセスであり、その溶液の条件下でのAn^{3+}、Ln^{3+}の分配係数は低い。100％TBP／硝酸水溶液系[1]について、An^{3+}の分配係数を**表５．７－１**に、Ln^{3+}の分配係数を**表５．７－２**に、それぞれ示す。さらに、**表５．７－１**、または**表５．７－２**に示した数値を、おのおの、**図５．７－１**および**図５．７－２**に図示する。

表５．７－１　100％TBP／硝酸水溶液系での

アクチノイド３価カチオンの分配係数[1)]、Am^{3+}、Cm^{3+}、Bk^{3+}、Cf^{3+}、Es^{3+}

Am^{3+}		Cm^{3+}		Bk^{3+}		Cf^{3+}	
硝酸濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	分配係数 / -
0.550	0.073	0.45	0.0486	0.35	0.0526	0.410	0.0872
1.10	0.128	0.92	0.103	0.468	0.0755	0.890	0.187
1.71	0.182	2.4	0.198	0.914	0.165	1.94	0.329
2.35	0.213	3.89	0.280	2.04	0.317	2.93	0.392
2.70	0.227	4.96	0.249	2.81	0.343	4.17	0.488
3.90	0.257	6.2	0.254	3.94	0.410	4.79	0.510
4.70	0.262	7.3	0.231	4.6	0.449	5.82	0.489
5.50	0.220	8.42	0.253	5.18	0.449	6.47	0.520
7.65	0.192	10.1	0.407	6.25	0.465	6.90	0.544
8.90	0.223	11.9	0.812	6.29	0.473	8.07	0.595
10.1	0.261	13.7	1.97	6.97	0.485	8.20	0.84
11.8	0.475	15.2	4.51	7.67	0.507	9.56	0.950
12.7	0.642			7.71	0.517	11.1	1.51
15.3	2.23			8.85	0.562	12.5	3.07
				10.1	0.729	13.1	5.80
				10.5	0.962	13.8	6.20
				11.9	1.89	15.5	15.1
				12.7	2.38		
				13.5	4.84		
				15.1	10.0		

Es^{3+}	
硝酸濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	分配係数 / -
0.33	0.062
0.48	0.101
0.83	0.186
1.4	0.275
1.72	0.323
2.57	0.414
3.8	0.498
5.16	0.508
6.22	0.508
7.22	0.534
7.87	0.611
9.09	0.835
10.8	1.53
11	1.60
12.1	2.90
12.9	4.23
13.6	6.06
13.8	6.48
15.2	13.2

表５．７－２ 100％TBP／硝酸水溶液系での

ランタノイド３価カチオンの分配係数[1)]、Pr^{3+}、Nd^{3+}、Pm^{3+}、Sm^{3+}、Gd^{3+}、Tb^{3+}、Dy^{3+}、Ho^{3+}

Pr^{3+}		Nd^{3+}		Pm^{3+}		Sm^{3+}	
硝酸濃度 / mol･ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol･ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol･ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol･ℓ$^{-1}$	分配係数 / -
0.34	0.041	0.53	0.050	0.36	0.053	0.59	0.077
1.38	0.164	0.86	0.158	0.70	0.127	1.04	0.21
2.58	0.20	1.40	0.23	1.18	0.22	2.24	0.38
3.20	0.22	2.36	0.29	2.16	0.31	3.25	0.42
4.13	0.20	3.12	0.32	2.99	0.36	4.48	0.44
5.20	0.194	4.47	0.33	4.04	0.39	5.06	0.46
6.16	0.167	5.31	0.28	5.37	0.36	5.96	0.45
7.23	0.152	6.22	0.24	6.27	0.34	7.01	0.46
8.54	0.146	7.16	0.24	7.03	0.33	7.97	0.50
9.12	0.159	8.09	0.24	7.94	0.33	9.04	0.60
10.0	0.175	9.53	0.27	9.24	0.37	10.30	0.83
11.3	0.23	10.6	0.33	10.4	0.53	11.0	1.08
12.4	0.33	11.4	0.42	10.8	0.57	11.3	1.16
13.2	0.44	12.4	0.58	12.0	1.03	12.5	2.2
13.8	0.56	13.2	0.85	13.0	1.41	13.3	2.8
14.7	0.75	14.3	1.25	14.1	2.0	13.9	4.1
15.1	0.83	15.1	1.70	14.9	2.8	14.7	5.9
		15.9	2.3	15.8	4.3	15.7	10.4
				17.9	11.4		
				18.4	13.2		

Gd^{3+}		Tb^{3+}		Dy^{3+}		Ho^{3+}	
硝酸濃度 / mol･ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol･ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol･ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol･ℓ$^{-1}$	分配係数 / -
0.72	0.108	1.36	0.21	0.30	0.031	0.72	0.071
1.29	0.193	2.55	0.39	0.78	0.084	1.23	0.129
2.31	0.31	4.29	0.57	1.09	0.123	3.31	0.42
2.94	0.37	4.95	0.70	2.05	0.25	4.10	0.60
3.56	0.42	5.80	0.72	2.64	0.35	5.15	0.73
4.58	0.49	5.83	0.73	3.67	0.51	7.47	1.30
5.47	0.52	7.05	0.87	4.90	0.67	8.47	1.99
6.40	0.63	7.10	0.85	5.90	0.83	9.45	3.5
7.54	0.70	8.10	1.19	6.84	0.99	11.1	9.3
8.67	0.95	9.15	1.55	7.78	1.16	12.3	19.1
9.40	1.14	9.77	2.00	9.54	2.3	13.0	24
10.6	1.70	10.6	3.0	10.5	3.7	14.0	47
11.2	2.8	12.3	8.2	11.0	5.3	15.5	117
12.2	4.6	13.0	12.7	12.1	11.1		
13.0	7.6	14.1	24	13.1	20		
13.7	11.0	15.3	53	14.2	38		
14.5	18.5			14.9	61		
15.3	25			15.6	93		
				16.6	174		

表５．７－２（続き）　100％TBP／硝酸水溶液系でのランタノイド３価カチオンの分配係数[1)]

Er^{3+}、Tm^{3+}、Yb^{3+}、Lu^{3+}

Er^{3+}		Tm^{3+}		Yb^{3+}		Lu^{3+}	
硝酸濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	分配係数 / -	硝酸濃度 / mol·ℓ$^{-1}$	分配係数 / -
0.39	0.028	0.58	0.027	0.33	0.0087	0.52	0.0133
0.79	0.048	1.28	0.076	0.69	0.026	1.03	0.034
1.51	0.149	2.43	0.17	1.26	0.073	1.56	0.060
2.05	0.25	2.72	0.23	1.95	0.163	2.17	0.075
3.46	0.58	3.70	0.39	2.92	0.42	3.23	0.198
4.10	0.70	4.74	0.65	2.98	0.41	4.36	0.44
4.85	0.88	7.38	2.00	3.90	0.71	4.73	0.63
4.89	0.83	8.30	3.20	4.12	0.79	5.08	0.77
5.51	1.00	9.22	5.40	5.13	1.20	5.38	0.96
6.33	1.18	10.4	10.0	5.34	1.23	5.75	1.17
6.57	1.31	11.1	16.2	5.96	1.53	6.16	1.48
7.30	1.58	12.1	34	6.21	1.52	7.4	3.1
8.81	2.9	12.9	54	6.95	2.1	9.0	8.6
9.67	4.8	13.0	52	7.99	3.6	10.8	24
10.1	6.1	14.0	97	8.10	4.0	12.8	77
11.0	12.2	14.0	100	9.36	8.2	14.4	220
12.9	33	15.4	210	10.4	15	15.2	420
13.5	48	15.9	300	10.6	15	15.5	450
14.1	68			11.0	22		
14.7	99			12.3	49		
15.3	137			12.4	46		
15.8	186			13.0	74		
18.0	770			13.9	109		
				14.1	132		
				15.0	220		
				17.3	920		

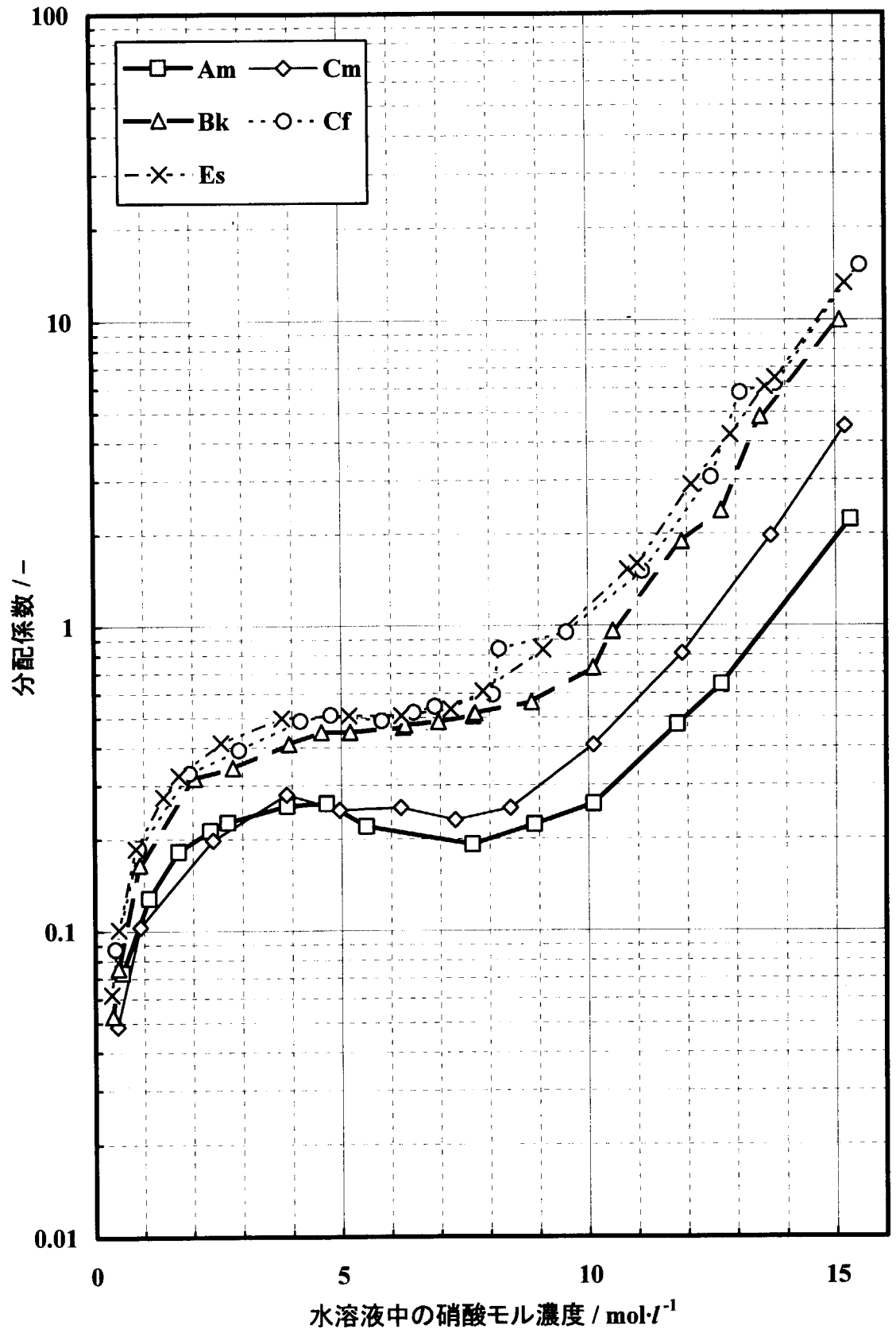


図５．７－１　100 % TBP／硝酸水溶液系におけるアクチノイド３価カチオンの分配係数[1)]。

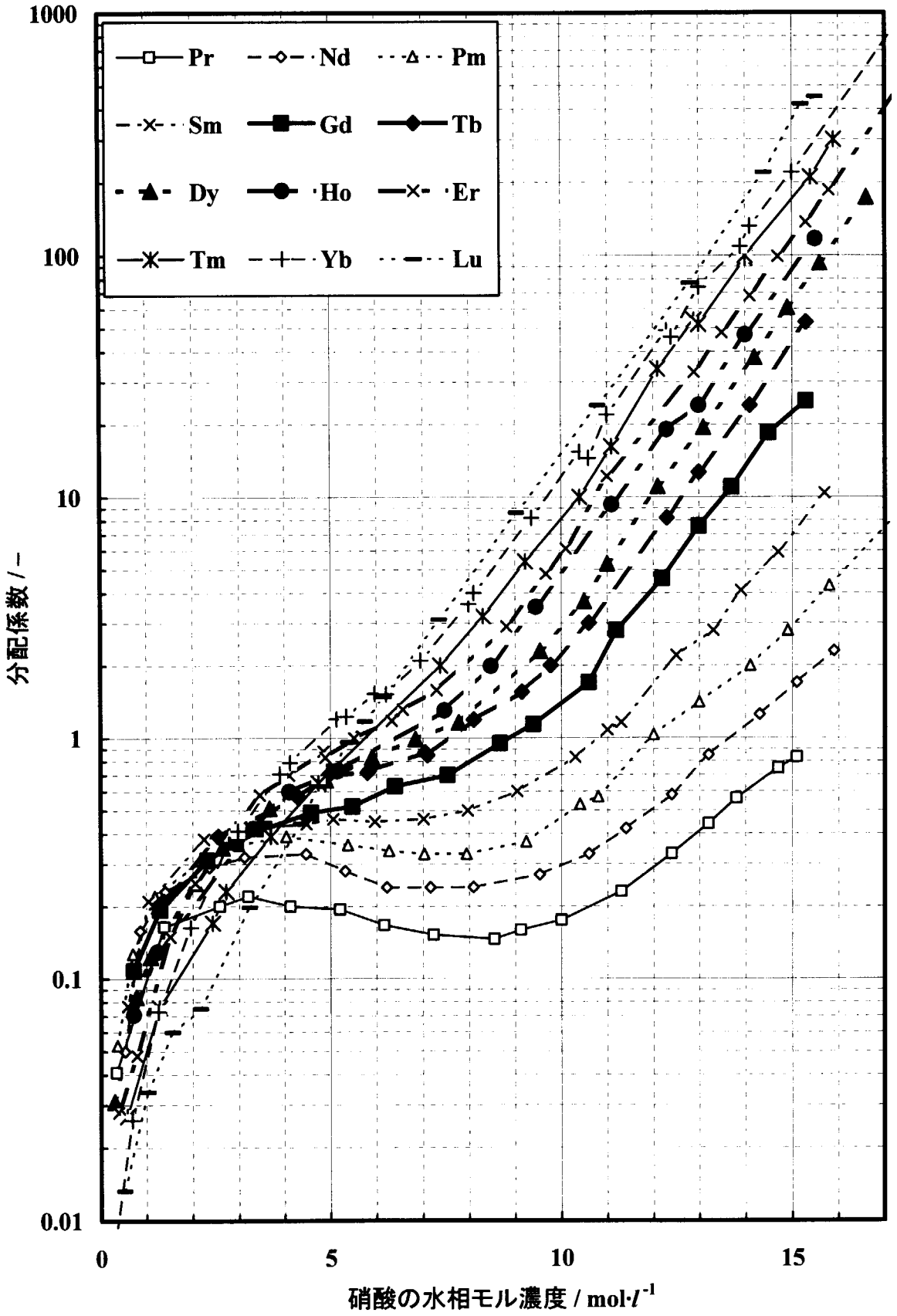


図５．７－２　100％TBP／硝酸水溶液系におけるランタノイド３価カチオンの分配係数[1)]。

これらの図、表からわかるように、TBP によるアクチノイドまたはランタノイド３価カチオンの抽出の傾向は、互いによく似ている。いずれの元素群についても、抽出プロセスの標準的な濃度よりはかなり高い硝酸モル濃度の場合ではじめて分配係数が１を超える。その濃度は、おおむね、原子番号順に小さくなる。Nd^{3+}では 12～13 mol·l^{-1}であったものが、Gd^{3+}で 9 mol·l^{-1}程度、Er で 5.59 mol·l^{-1}になる。Am^{3+}では 13～14 mol·l^{-1}付近であったものが、Es^{3+}で 10 mol·l^{-1} 程度になる。

50 vol% TBP／ケロシン－硝酸水溶液系での An^{3+}および Ln^{3+}分配係数については、硝酸モル濃度の関数の形で近似した経験式[2)]が提案されている。それらをまとめて、**表５．７－３**に示す。

表５．７－３　アクチノイド／ランタノイド３価カチオンの分配係数の近似式[2)]

50% TBP／ケロシン、硝酸濃度 0.05-0.2 ～ 9.0-11.6 mol·ℓ$^{-1}$

カチオン	分配係数の近似式		硝酸濃度範囲 / mol·l^{-1}
Am^{3+}	$D_{Am^{3+}} = \dfrac{0.08643 c_{HNO_3,aq}^{1.586} + 3.932\times10^{-8} c_{HNO_3,aq}^{7.323}}{1 + 0.5803 c_{HNO_3,aq}^{2.123}}$	（式５．７－３）	0.10～10.2
Cm^{3+}	$D_{Cm^{3+}} = \dfrac{0.0401 c_{HNO_3,aq}^{1.210} + 2.953\times10^{-7} c_{HNO_3,aq}^{6.952}}{1 + 0.02706 c_{HNO_3,aq}^{3.117}}$	（式５．７－４）	0.06～10.2
La^{3+}	$D_{La^{3+}} = \dfrac{0.07348 c_{HNO_3,aq}^{1.362}}{1 + 0.2860 c_{HNO_3,aq}^{2.780}}$	（式５．７－５）	0.15～9.6
Ce^{3+}	$D_{Ce^{3+}} = \dfrac{0.07324 c_{HNO_3,aq}^{1.382} + 3.093\times10^{-7} c_{HNO_3,aq}^{6.662}}{1 + 0.2071 c_{HNO_3,aq}^{2.884}}$	（式５．７－６）	0.1～11.6
Pr^{3+}	$D_{Pr^{3+}} = \dfrac{0.05500 c_{HNO_3,aq}^{1.344} + 4.498\times10^{-6} c_{HNO_3,aq}^{5.919}}{1 + 0.0579 c_{HNO_3,aq}^{3.460}}$	（式５．７－７）	0.2～11.6
Nd^{3+}	$D_{Nd^{3+}} = \dfrac{0.06271 + c_{HNO_3,aq}^{1.362} + 3.672\times10^{-12} c_{HNO_3,aq}^{11.43}}{1 + 0.1163 c_{HNO_3,aq}^{2.592}}$	（式５．７－８）	0.1～10.8
Sm^{3+}	$D_{Sm^{3+}} = \dfrac{0.1228 + c_{HNO_3,aq}^{1.692} + 9.456\times10^{-8} c_{HNO_3,aq}^{7.765}}{1 + 0.4810 c_{HNO_3,aq}^{2.189}}$	（式５．７－９）	0.08～10.2
Eu^{3+}	$D_{Eu^{3+}} = \dfrac{0.09705 c_{HNO_3,aq}^{1.289} + 2.810\times10^{-7} c_{HNO_3,aq}^{7.016}}{1 + 0.1499 c_{HNO_3,aq}^{2.179}}$	（式５．７－１０）	0.05～9.4
Gd^{3+}	$D_{Gd^{3+}} = \dfrac{0.07732 c_{HNO_3,aq}^{1.695} + 2.740\times10^{-7} c_{HNO_3,aq}^{7.344}}{1 + 0.2054 c_{HNO_3,aq}^{2.286}}$	（式５．７－１１）	0.11～9.0
Tb^{3+}	$D_{Tb^{3+}} = \dfrac{0.06497 c_{HNO_3,aq}^{1.494} + 5.173\times10^{-8} c_{HNO_3,aq}^{8.015}}{1 + 0.07364 c_{HNO_3,aq}^{2.378}}$	（式５．７－１２）	0.098～11.6

TBPを用いたLn^{3+}、An^{3+}の抽出法としては、（**式５．６－１、２**）に示した抽出反応式から予想されるように、$LiNO_3$、$NaNO_3$、$Al(NO_3)_3$などの硝酸塩を水溶液に加えてNO_3^-の濃度を高くする（塩析効果）ことにより、Ln^{3+}、An^{3+}の分配係数を大きくする方法[3)]、含水溶融塩を用いて大きな分配係数を得る方法[4、5)]などが研究されている。

（引用文献）

1） Hesford, E., Jackson, E. E., Mckay, H. A. C.: J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 279(1959).

2） Svantesson, I., Hagstorm, I., Persson, G., Liljenzin, J. O. : J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 383(1979).

3） Thompson, M. C.: TID-4500-R61, "Distribution of Selected Lanthanides and Actinides between 30% TBP in *n*-Paraffin and Various Metal Nitrate Solutions", (1973).

4） Mitsugashira, T., Kamoshida, M., Suzuki, Y., Satoh, I.: J. Alloys and Compounds, 213/214, 347(1994).

5） Mitugasira, T., Suzuki, Y., Kamoshida, M. : Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., Series A, 40, 21(1994).

５．８　クラッド

再処理プロセスにおいて、Zr、Fe など種々の金属イオンと TBP 劣化物が錯体を生成する場合、生成した錯体が、有機相あるいは水相に完全には溶解しないで、固体沈殿物が析出する現象が知られている。この沈殿物固体のことを「クラッド（Crud）」と言う。「クラッド」とは、「ゴミなどの沈殿物、かたまり」を一般的に指す言葉で、たとえば、不溶解残渣が、抽出フィード液に混入して抽出プロセスに供給された場合、それも字義通りの「クラッド」であると言える。

また、Zr と TBP 劣化物の錯体の場合には、生成量が少なく、全て溶解して、上述の固体が析出しなかった場合であっても、水相または有機相が反対の相に分散して安定なエマルジョン（懸濁液）が形成される現象が知られている。この安定エマルジョンも「クラッド」と呼ばれており、場合により、それは有機相あるいは水相とも分離した第三の相となる。この、安定エマルジョンが形成される現象は、Zr と TBP 劣化物の錯体が有機相または水相に溶解して、有機／水相界面の界面張力が低下することによって相分離しにくくなる現象であると考えられる。沈殿が界面付近に共存した場合には、そのことが、安定エマルジョン形成に影響を及ぼすと考えられるが、ここでは、それぞれを別の現象として区別して述べる。

再処理プロセスで、有機相／水相の界面が存在する全ての工程で、潜在的にはクラッドが形成される、または存在する可能性がある。クラッドに関係する、各々の工程の特徴を**表５．８－１**にまとめる。

表５．８－１　再処理プロセス各工程についてのクラッドに関係する特徴

工程名	工程内における溶媒の劣化	工程で扱われる溶媒中の劣化物濃度	不溶解残渣の混入
共除染工程	強いγ線による劣化	限界内に制御	多い
分配工程	Pu のα線による劣化	限界内に制御	少なくなる
第１溶媒再生工程	劣化は少ない	大	少なくなる
プルトニウム精製工程	Pu のα線による劣化	限界内に制御	少ない
第２溶媒再生工程	劣化は少ない	大	少ない

TBP 劣化物の濃度は、溶媒再生工程を除けば、抽出での使用限界内に制御されていると考えられるので、劣化物によるクラッド生成が最も問題となるのは、溶媒再生工程であると考えられる。但し、その他の工程においても、プルトニウムなどが溶媒に装荷されたまま流れが停止し、溶媒が過度の照射を受けて劣化物濃度が限界を越えるトラブルも、可能性としては考えることができる。

この節では、まず、５．８．１項において、TBP 劣化物と種々の金属塩との錯体によるに難溶性沈殿について述べる。Zr と TBP 劣化物との錯体によるエマルジョンについては、５．８．２項で述べる。最後に、５．８．３項で、主に共除染工程で起きると可能性があると考えられる、不溶解残渣によるエマルジョン形成について述べる。

５．８．１　TBP 劣化物と種々の金属イオンとの錯体による難溶性沈殿

TBP 劣化物、すなわち、HDBP、H_2MBP、または H_3PO_4、と Zr による、30%TBP／ドデカン－硝酸水溶液系での難溶性沈殿生成については、Miyake らの報告[1]をあげることができる。

表５．８－２に、HDBP と H_2MBP の場合について、生成する沈殿の化学式を示す。化学式は、赤外吸収、核磁気共鳴、X 線回折および元素分析の結果に基づく。表から明らかなように、H_2MBP の場合、生成する沈殿の化学式は P／Zr のモル比に依存して変化する。また、同じ表中に、各々の TBP 劣化物について、沈殿が生成する、最低の有機相あるいは水相初期濃度を示す。ただし、これらの値は、各々の TBP 劣化物が単独で存在した場合のものである。この最低濃度は、水相中の Zr 初期濃度が 10^{-3}～0.1 mol·L^{-1} の範囲で、Zr 初期濃度には依存せず、その値は H_2MBP の場合が最も小さい。さらに、水相中の硝酸濃度が低い方が小さい。

表５．８－２　沈殿の化学式、および沈殿生成が確認された TBP 劣化物の最低初期濃度[1]
HDBP、H_2MBP は有機相、H_3PO_4 は水相濃度、水相中の Zr 初期濃度：10^{-3}～0.1 mol·ℓ$^{-1}$

TBP 劣化物	生成する沈殿		最小濃度	
	対 Zr のモル比	化学式	硝酸水溶液 0.01 mol·ℓ$^{-1}$	硝酸水溶液 2.0 mol·ℓ$^{-1}$
HDBP	2	$Zr(NO_3)_2(HDBP)_2(OH)_2$	3×10^{-3} mol·ℓ$^{-1}$	2×10^{-2} mol·ℓ$^{-1}$
H_2MBP	2	$Zr(HMBP)_2(OH)_2$	3×10^{-4} mol·ℓ$^{-1}$	3×10^{-3} mol·ℓ$^{-1}$
	2	$Zr(HMBP)_2(OH)_2(H_2MBP)_{0.5}$		
	10	$Zr(HMBP)_2(OH)_2(H_2MBP)$		
H_3PO_4	－	－	2×10^{-3} mol·ℓ$^{-1}$	5×10^{-3} mol·ℓ$^{-1}$

図５．８－１は、HDBP、H_2MBP について、沈殿の生成量の、劣化物／Zr のモル比に対する依存性を模式的に示したものである。

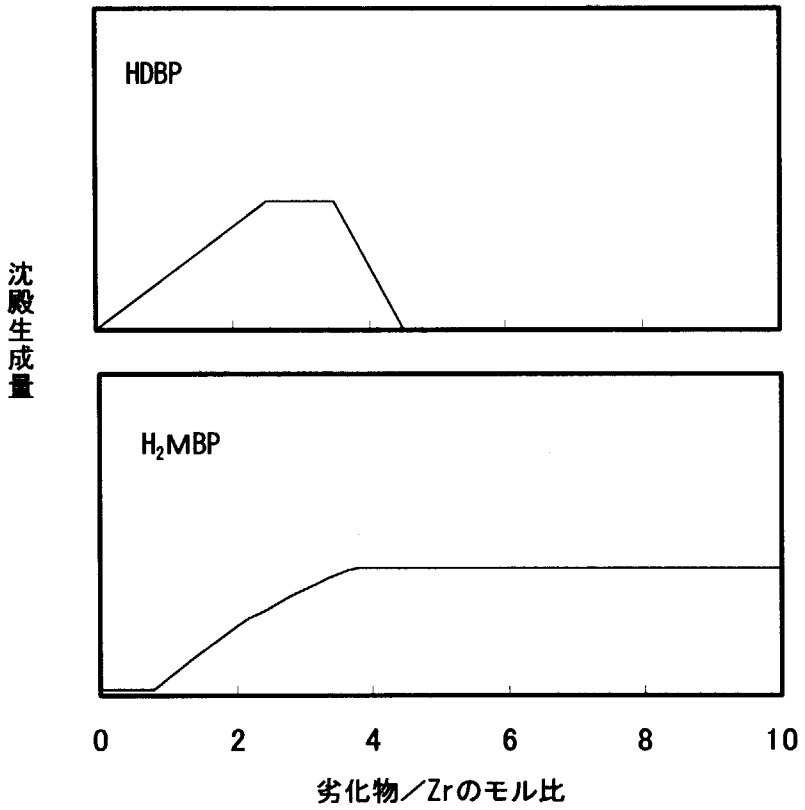


図５．８－１　HDBP 及び H_2MBP と Zr との沈殿生成量の模式図[1)]

この図からわかるように、HDBP／Zr 系の場合には、HDBP と Zr のモル比が約 2 までは、沈殿生成量は HDBP／Zr のモル比に比例して増加し、モル比が約 2～3.5 の間で最大となる。それ以上では、モル比の増加にともなって生成量が減少する。この理由は、過剰の HDBP が存在して沈殿が有機相に溶解するためで、モル比 10 程度では、沈殿ほぼ全て溶解する。ただし、沈殿が溶解した場合であっても、**５．８．２節**でも述べるように、エマルジョンの形成は認められる。

H_2MBP／Zr 系の場合には、H_2MBP と Zr のモル比が 1 弱までは、モル比によらず一定量が生成し、それを越えるとモル比の増加に伴って生成量が増加し、約 4 で最大となる。HDBP／Zr 系の場合と異なり、モル比がさらに大きくなっても生成量は一定で、減少しない。

Davis は、4 種類の TBP 劣化物の固体錯体、すなわち、$UO_2(DBP)_2$、UO_2MBP、$Fe(DBP)_3$、$Fe_2(MBP)_3$ の各々について、有機溶媒または硝酸水溶液への溶解度の硝酸濃度依存性を報告している[2)]。それらのうち、$UO_2(DBP)_2$、UO_2MBP、$Fe_2(MBP)_3$ について、**図５．８－２**に示す。温度は 24±2 ℃で、有機溶媒として、硝酸水溶液と抽出平衡になった 30 % TBP／Amsco 125-82 が用いられている。有機溶媒への溶解度の場合、図中の横軸は、硝酸の平衡水相モル濃度である。また、この図中には、$Zr(DBP)_2(NO_3)OH$ の溶解度もあわせて示す。

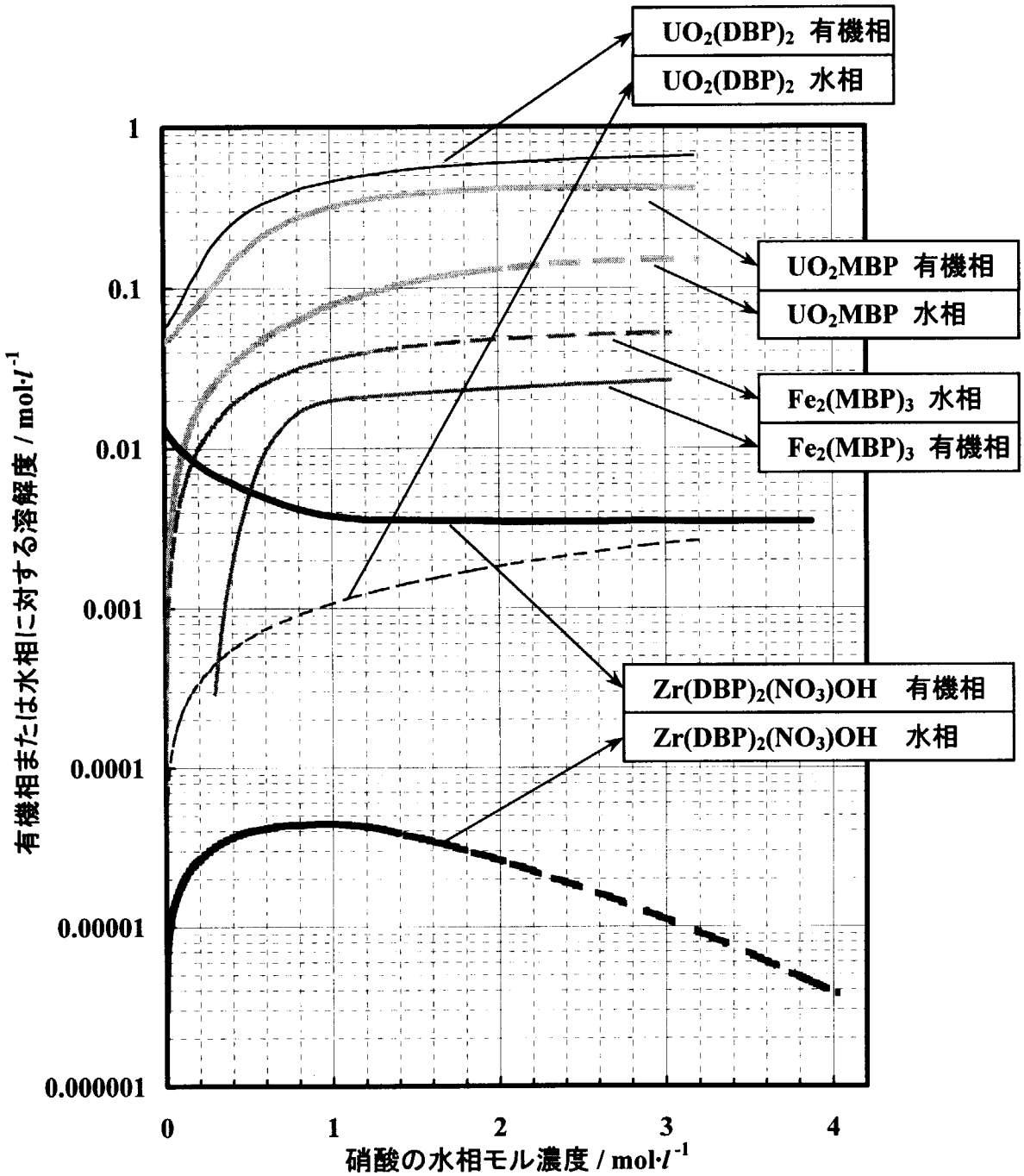


図５．８－２　TBP 劣化物錯体の有機相または水相に対する溶解度。

この図から分かるように、$UO_2(DBP)_2$ は有機溶媒に溶解しやすい。有機溶媒への溶解度は、硝酸水溶液への溶解度に較べて非常に高く、それらの比は 250～3600 の値になる。UO_2MBP も、$UO_2(DBP)_2$ ほどではないものの、有機溶媒に溶解しやすい。データのばらつきが大きいため、$UO_2(DBP)_2$ の場合ほど正確な値ではないが、溶解度の比は、2.5～(<)100 である。

これに対して、$Fe(DBP)_3$ の溶解度はきわめて低く、有機相で 5×10^{-4} 未満～4×10^{-3} g-Fe·l^{-1}、水

相で1 ×10^{-3}未満～0.03 g-Fe·l^{-1}である。$Fe_2(MBP)_3$については、データにばらつきはみられたが、$Fe(DBP)_3$よりは溶解度が高く、また、U錯体とは異なり、硝酸水溶液への溶解度の方が、有機溶媒への溶解度よりも大きい。

UおよびFe錯体について、その他の特徴をまとめて、**表５．８－３**に示す。

表５．８－３　U及びFe錯体の特徴[2)]

錯体	特徴
UO_2MBP	水相中に存在すると泡を発生させる
$Fe(DBP)_3$	フロック状 水相／有機相の界面に集まる
$Fe_2(MBP)_3$	フロック状 水相表面で泡を発生させる

５．８．２　Zr とTBP劣化物との錯体による安定エマルジョンの形成

Zr とTBP劣化物による安定エマルジョンの形成については、Sugai らの報告[3、4)]、Nakamura らの報告[5)]をあげることができる。これらの報告での実験条件として、有機相には30 %TBP／ドデカンが、水相には、共除染工程を想定した3 mol·l^{-1}の硝酸水溶液、または溶媒洗浄工程を想定した弱酸性～アルカリ性の水溶液が用いられている。

まず、3 mol·l^{-1}の硝酸水溶液の場合[3)]における安定エマルジョン形成について、**表５．８－４**に示す。ここでの安定エマルジョンとは、実験手法上で定義されたもので、振とうを止めた後、HDBPの場合で1分、H_2MBPとH_3PO_4の場合で5分静置後に存在するエマルジョンのことである。この表にも示されているように、エマルジョン型は、Zr–TBP劣化物錯体自身が親油性であるか親水性であるかに依存し、親油性の場合にはW/O型、親水性の場合にはO/W型のエマルジョンが形成される。

表５．８－４　3 mol·l^{-1}硝酸水溶液の場合の安定エマルジョン形成[3)]、Zr濃度：1 g·l^{-1}

TBP劣化物	U共存の影響	安定エマルジョン形成が認められた劣化物／Zrモル比の最小値		エマルジョン型	錯体の性質
HDBP	なし	約1		W/O	親油性
H_2MBP	あり	Uが非共存 0.4	Uが共存 0.04	W/O	親油性
H_3PO_4	なし	0.06		O/W	親水性

Zr–HDBP 錯体の場合、安定なエマルジョン層の厚さは HDBP／Zr のモル比とともに増加し、約 4 で最大となる。**図５．８－１**に示されるように、モル比が約 4 の場合には、Zr–HDBP 錯体はその大部分が有機相に溶解しており、沈殿の量は少ないと考えられる。約 20 以上の高いモル比では、安定なエマルジョン層の厚さがほぼ 0 となる。この条件下では、沈殿も生成していないと考えられる。

Zr–H_2MBP 錯体の場合も、H_2MBP／Zr のモル比とともにエマルジョン層の厚さは増加し、モル比約 2 で最大となる。モル比約 2 の条件下では、沈殿は生成しているが最大量ではないと考えられる。モル比 4.4 では、エマルジョンの厚さはほぼ 0 となるが、沈殿は最大量が生成していると考えられる。

Zr–H_3PO_4 錯体の場合には、H_3PO_4／Zr のモル比が 0.063 から 0.85 の範囲で、安定エマルジョンの形成が観測された。その厚さは、モル比が 0.063 付近から急速に増加し、それ以降はモル比と共にやや増加するが、変化は小さい。さらに、モル比 2.5 では形成されない。

各々の TBP 劣化物について、安定エマルジョンが形成される最低濃度と、Zimmer らの結果[6]に基づく PUREX プロセス内での典型的な濃度を、それぞれ、**表５．８－５**に示す。この表から、PUREX プロセス内におけるエマルジョン生成の主な誘因は、最小濃度が典型濃度に最も近い H_3PO_4 との錯形成であり、ウランが共存する場合では、それに加え H_2MBP との沈殿生成であると考えられる。

表５．８－５　TBP 劣化物の安定エマルジョンを形成する最小濃度[3]とプロセス内典型濃度[6]
水相中の Zr 濃度 1 g·l^{-1}

劣化物		安定エマルジョン形成最小濃度	プロセス内典型濃度
HDBP（有機相中）		約 2000 mg·l^{-1}	250 mg·l^{-1}
H_2MBP（有機相中）	U 共存	75 mg·l^{-1}	25 mg·l^{-1}
	U 非共存	750 mg·l^{-1}	
H_3PO_4（水相中）		70 mg·l^{-1}	50 mg·l^{-1}

次に、溶媒洗浄工程を想定した、弱酸性～アルカリ性水溶液の場合[4、5]について、**表５．８－６**に示す。

表５．８－６　安定エマルジョン形成・弱酸性～アルカリ性水溶液[4、5)]

劣化物	溶媒洗浄剤	Zr 濃度 / mg·l^{-1}	P／Zr のモル比／－	エマルジョンが形成される pH 領域	エマルジョン型
HDBP[4、5)]	－*	120	0.36	5 未満	pH 4.1 O/W pH 3.1 W/O
		120	3.6	4.5～6.5	W/O
	炭酸ヒドラジン	119**	3.3	5～7	(W/O)
	ホウ酸ナトリウム	119**	3.3	6～8	(W/O)
H_2MBP[4)]	－*	120	0.49 4.9	8 未満 5～8	W/O O/W

*明示されていないが、HDBP の場合でのエマルジョン形成の pH から、炭酸系と考えられる。

**有機相中の濃度である。

HDBP について、炭酸系溶媒洗浄剤の場合[4、5)]には、pH 5～6 でエマルジョン相の厚さが最も大きくなるのに対し、ホウ酸系洗浄剤の場合[5)]では、エマルジョン相の厚さが最も大きくなる pH は約 7 である。エマルジョン形成の機構としては、OH^- 基により架橋した Zr–HDBP のポリマー形成[5)]が考えられる。低 pH では、HDBP 錯体の親油性が高いため洗浄効率が低く、有機相に溶解したままとなるため、エマルジョンが形成されない。pH の増加に伴い、OH^-が配位して錯体の親水性が上がり、また、OH^-によって架橋されてポリマー化し界面に存在するようになるため、エマルジョンが形成される。さらに pH が高くなると、錯体は解離して水相に溶解するため、エマルジョンが形成されない。

$$\text{Zr–HDBP (org)} \xrightarrow{OH^-} \text{Zr–OH–DBP (interface)} \xrightarrow{OH^-} \text{Zr–OH (aq)} + \text{DBP (aq)}$$

↳ ポリマー化し

エマルジョンを形成

硝酸のモル濃度が 3 mol·l^{-1} 水溶液の場合の安定エマルジョンは、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、あるいはシュウ酸の添加によって、再び２相に分離させることができる[7)]。水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムの場合には、Na^+イオン濃度と NO_3^-イオン濃度の比が 1 程度、シュウ酸の場合には、Zr／シュウ酸のモル比が 4 程度となるように添加することにより、エマルジョンは再び２相に分離される。ウランの水相濃度が 224 g·l^{-1}、すなわち抽出フィード液程度、である場合には、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムでエマルジョンを分離させると、同時に水酸化ウラニ

ルの沈殿が生成するため、シュウ酸が最も効果的である。ただし、モル比が10、すなわちシュウ酸を必要以上に添加すると、シュウ酸ウラニルが沈殿し、再びエマルジョンが形成される。

５．８．３　不溶解残渣の共除染工程への混入[8)]

共除染工程への不溶解残渣の混入については、Gondaらの報告[8)]があり、実液を用いた試験として、貴重な報告である。この報告では、サイクル機構・東海再処理工場において採取された、微細懸濁物を含む共除染供給液をフィード液とし、同工場付属の試験施設OTLにおいて、ミキサセトラへ供給した試験が行われている。使用済燃料は、美浜PWR、燃焼度28 $GWd \cdot t^{-1}$、1,000日冷却で、Ruが不溶解残渣に含まれた割合は70%程度、溶液は3 μmのパルスフィルターで濾過されたものであるが、懸濁物を0.1 $g \cdot l^{-1}$程度含む。

この試験から、不溶解残渣が共除染工程へ混入することにより、有機相に、Ruを主成分とする不溶解残渣の凝集相ができることが明らかとなっている。この凝集相の特徴を以下に列記する。

（ｉ）　黒褐色のスポンジ状で、粘着性があり、水相はほとんど含まれない。

（ii）　有機溶媒より抵抗率が低いため、抵抗測定法によるミキサセトラの界面検出を妨害する。この点で、より抵抗率の高い、Zr-HDBP錯体により形成されるW/Oエマルジョンと区別される。

（iii）　水相の供給段から出口段に向けて拡がるが、水相の供給を止め、有機相によるフラッシングを行うことで、ミキサセトラから追い出すことができる。

Pdコロイド溶液を用いた模擬実験の結果から、この凝集相は、100 nm未満の微粒子によって形成されると推定される。また、溶解液を5ヶ月放置すると、懸濁物が沈殿して、その上澄み液を供給液とした場合には、凝集相が形成されない。したがって、フィルターではなく、遠心分離によって十分清澄された溶解液の場合には、凝集相の形成は抑えることができると考えられる。

（引用文献）

1） Miyake, C., Hirose, M., Yoshimura, T., Ikeda, M., Imoto, S., Sano, M.: Nucl. Technol., 27, 157(1990).

2） Davis, W., Jr.: ORNL-3084, "Solubility of Uranyl and Iron (III) Dibutyl and Monobutyl Phosphates in TBP Solvent Extraction System", (1961).

3） Sugai, H., Idegami, A., Tanaka, C.: "Proc. of the Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '91", Japan Atomic Energy Industry Forum, Tokyo, 786(1991).

4） Sugai, H., Shimauchi, H., Toyabe, K.: "Crud in Solvent Extraction Process for Nuclear Fuel Reprocessing" in the "Proc. of the Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '94 Volume III", British Nuclear Industry Forum, London, (1994).

5） Nakamura, T., Fukasawa, T., Sasahira, A.: J. Nucl. Sci. Technol., 28, 255(1991).

6） Zimmer, E., Borcharot, J.: Nucl. Technol., 75, 332(1986).

7） Sugai, H.: J. Nucl. Sci. Technol., 29, 92(1991); Nucl. Technol., 99, 235(1992).

8） Gonda, K., Oka, K., Nemoto, T.: Nucl. Technol., 57, 192(1982).

５．９　第３相

金属イオンや鉱酸の溶媒抽出において、有機相に２成分以上の系、すなわち抽出剤と希釈剤、を用いた場合に、有機相中の金属イオンあるいは鉱酸の濃度がある限界の値より大きくなると、固体物質の飽和、析出と同様の現象により、錯体と希釈剤がそれぞれの相に分離する場合がある。再処理プロセスでは、相分離した錯体相を、特に「第３相」と呼ぶ。この相は、水相にも溶解せず、それ単独で相を形成する。第３相は、TBP と金属イオンまたは硝酸の錯体を主成分とし、さらに希釈剤を含む液相となる。

第３相が生成する理由は、TBP 錯体の極性が希釈剤のそれに比べてある程度高いために、ほぼ無極性の希釈剤とはある組成でしか均一相を生成しない、と説明できる。ただし、単離された TBP 錯体の希釈剤への溶解度を扱った報告はない。さらに、TBP／希釈剤による抽出を考えた場合、フリーTBP が共存して錯体と希釈剤の物性の差を補償するため、錯体－希釈剤の相互溶解度として厳密に定義することはできない。しかし、ここでは現象を単純化して、おもに希釈剤からなる相を「希釈剤相」と呼び、この混合溶媒に対する TBP 錯体の溶解度と考えて述べることにする。再処理プロセスにおいて取り扱われる様々な金属イオンのうち、第３相を生成し得る最も代表的なものは Pu^{4+} イオンである。この節では、プルトニウム第３相を中心として述べる。

５．９．１　第３相の生成

図５．９－１に、硝酸プルトニウム／硝酸水溶液／30 vol% TBP／ドデカン系で、温度 25～40 ℃、水相硝酸濃度 0.3～7.5 mol·l^{-1} の場合について、有機相中 Pu モル濃度で表した、プルトニウム錯体の希釈剤相に対する溶解度[1] を示す。

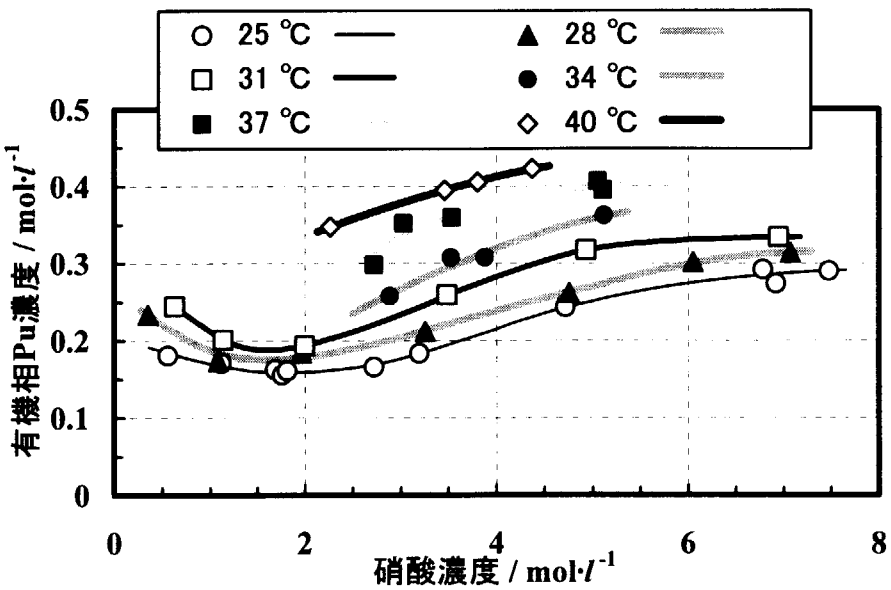


図５．９－１　Pu^{4+} 錯体の希釈剤相に対する溶解度[1]。30 vol% TBP／ドデカン。温度 25～40 ℃。

図５．９－２には、水相硝酸濃度の範囲がより広い場合[2)]についての、硝酸プルトニウム／硝酸水溶液／30 vol% TBP／ドデカン系、温度 5～30 ℃での、Pu 錯体の希釈剤相溶解度、およびそれと抽出平衡にある水相中の Pu 濃度を示す。

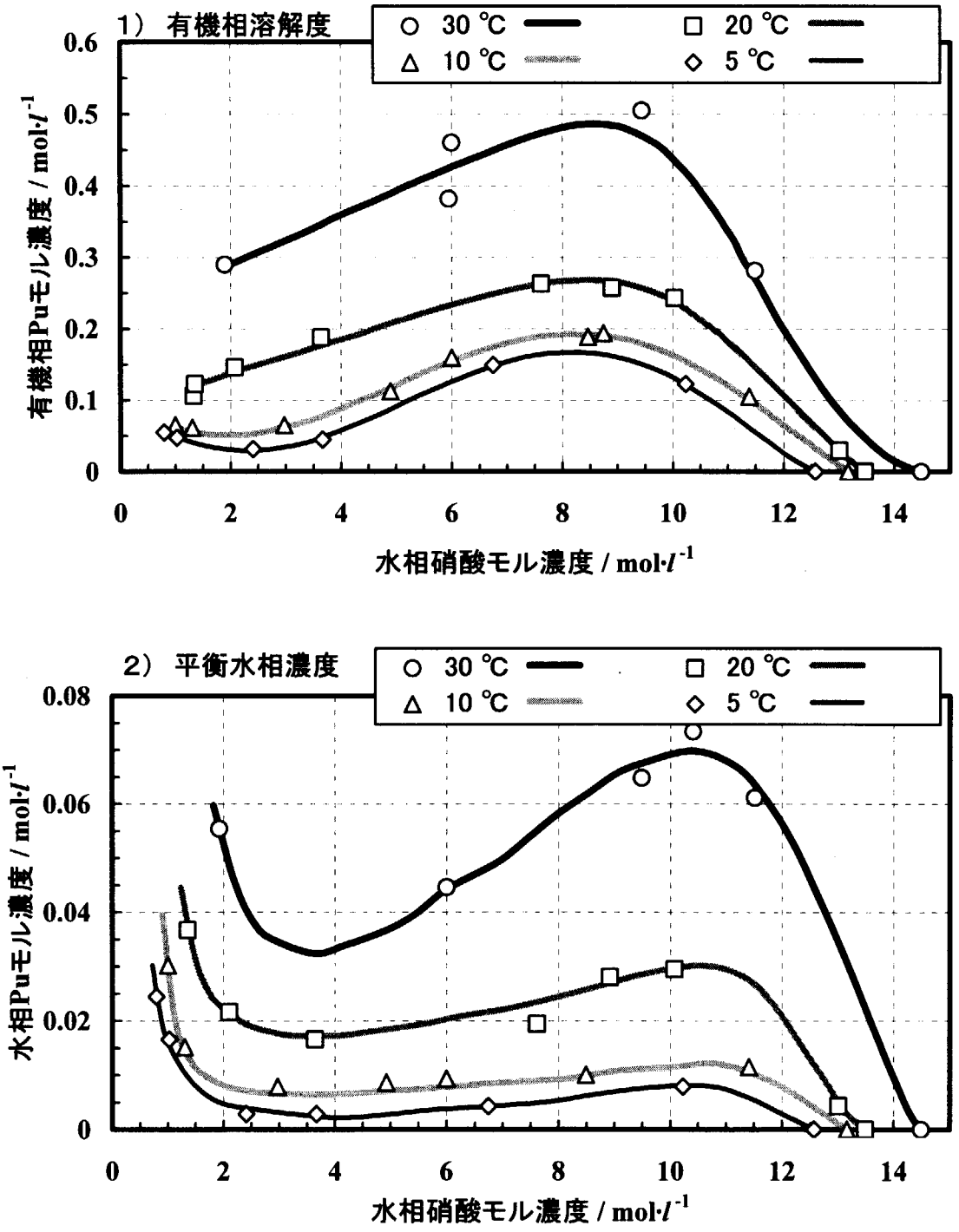


図５．９－２　プルトニウム錯体の希釈剤相溶解度、およびそれと抽出平衡にある水相プルトニウム濃度[2)]。5～30 ℃。30 %TBP／ドデカン。

図５．９－３には、30 ℃における別の報告の値[3]を、**図５．９－１**中 31 ℃における値[1]、**図５．９－２**中 30 ℃における値[2]とまとめて示す。この図から、**図５．９－２**の値は、他の報告の値よりもやや大きいことがわかる。

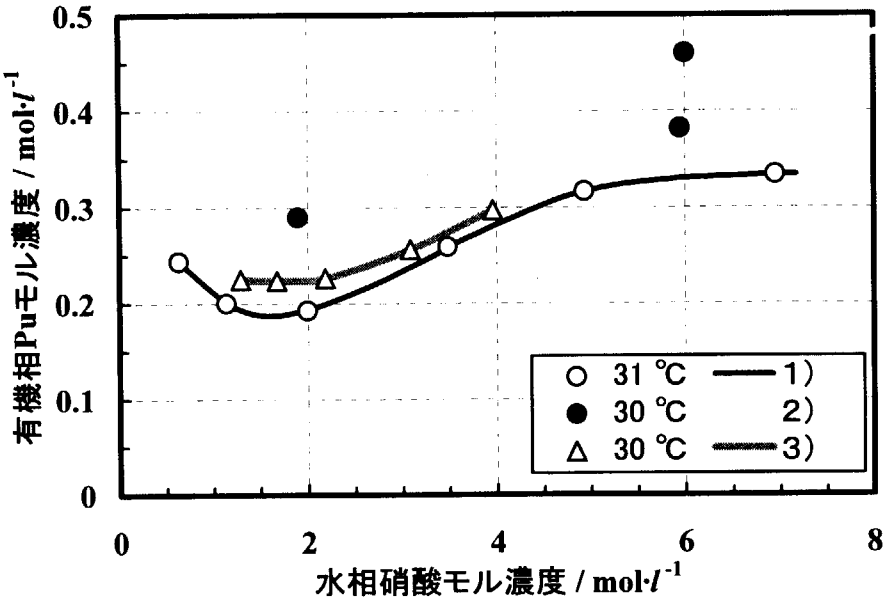


図５．９－３　プルトニウム錯体の希釈剤相溶解度。30 ℃[2、3]または 31 ℃[1]。30 % TBP／ドデカン。

図５．９－１～３からわかるように、温度の上昇にともなって、Pu 錯体の希釈剤相に対する溶解度は大きくなる。一般に、制限された相互溶解度を持つ液体２成分系はこのような挙動を示す場合が多い。次に、Pu 錯体の希釈剤相溶解度の水相硝酸濃度に対する依存性をまとめると次のようになる。

（ｉ）　水相硝酸濃度が 2 mol·l^{-1} 程度以下は、硝酸濃度の増加にともなって、Pu 錯体の希釈剤相溶解度は小さくなる。

（ii）　水相硝酸濃度が 2 mol·l^{-1} をこえると、硝酸濃度の増加にともなって、Pu 錯体の希釈剤相溶解度は大きくなり、6～8 mol·l^{-1} で最大値となる。

（iii）　水相硝酸濃度が 6～8 mol·l^{-1} をこえると、再び硝酸濃度の増加にともなって、Pu 錯体の希釈剤相溶解度は低くなる。

この硝酸濃度に対する依存性について十分な説明はまだ与えられていないが、**図５．９－４**を参考として、第３相生成前後での Pu の抽出挙動を含む、つぎのような現象として説明できる。なお、

図５．９－４に示したのは、20 vol% TBP／無臭ケロシン（OK、主に英国で用いられる希釈剤）、20 ℃の場合の、第３相中の Pu、硝酸、および TBP 濃度[4] である。

低い硝酸濃度　低い水相硝酸濃度、すなわち有機相に抽出される硝酸をほぼ無視できる場合での、第３相生成を考えてみる。この場合、有機相の成分は、希釈剤、フリーTBP、$Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ 錯体の３成分である。前に述べたように、$Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ 錯体の濃度がある限界値を越えることによって、飽和、析出に似た現象によって希釈剤との相分離が起き、第３相が生成する。このとき、**図５．９－４**から分かるように、第３相において、TBP と Pu のモル比はほぼ２である。したがって、第３相にはフリーTBP はほとんど含まれず、$Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ 錯体と希釈剤が相を形成していると考えられる。一方、相分離した希釈剤相にはフリーTBP が含まれる。

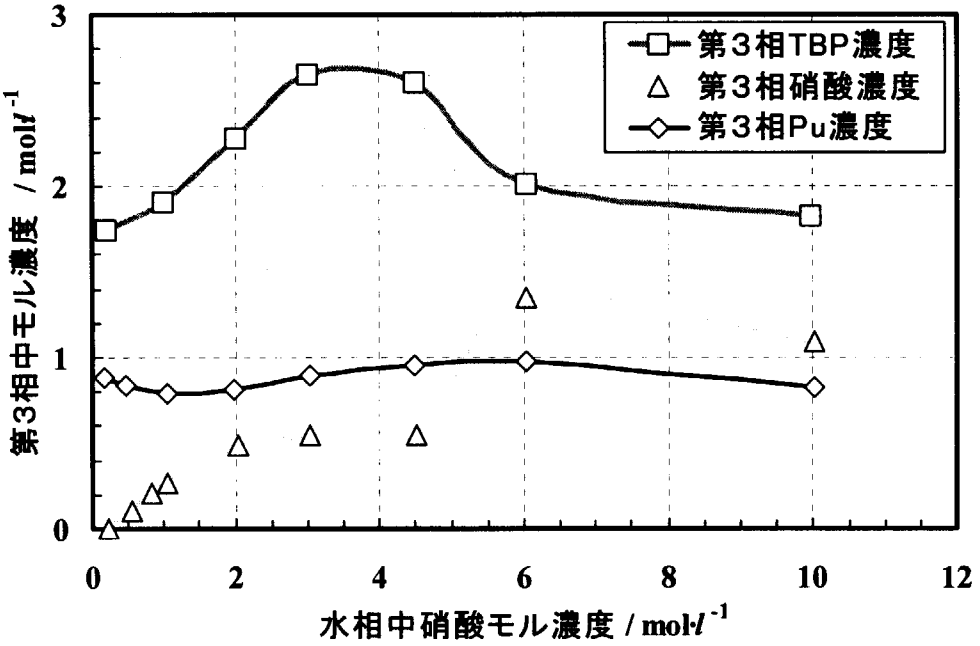


図５．９－４　第３相中の Pu、硝酸、および TBP 濃度[4]。20 vol% TBP／無臭ケロシン。20 ℃。

水相硝酸濃度の増加　次に、水相硝酸濃度が増加した場合を考える。すると、有機相に硝酸も十分な量が抽出されるようになり、有機相成分としてさらに硝酸－TBP 錯体が加わり、Pu と硝酸について TBP との錯形成の競争反応を考える必要がある。

水相硝酸濃度 2 $mol \cdot l^{-1}$ までは、Pu と硝酸の抽出競争反応が硝酸に優位であり、水相硝酸濃度の増加にともない、Pu は水相中に戻って第３相中の Pu の濃度は低下する。このとき、**図５．９－４**が示すように、第３相中の硝酸濃度、および錯体を形成して第３相に含まれる TBP の濃度は増加する。また、TBP とのモル比から考えて、硝酸は主に１：１錯体を形成する。

水相硝酸濃度が 2 $mol \cdot l^{-1}$ を越えると、NO_3^- イオン濃度が増加することの効果によって Pu 抽出が

優位となり、第３相中の $Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP$ 錯体濃度が増加する。このとき、第３相中の硝酸濃度はほぼ一定の値をたもつ。第３相中 TBP 濃度はさらに増加を続け、硝酸濃度 3 mol·l^{-1} では、TBP はすべて第３相に含まれて Pu および硝酸と錯体を形成し、希釈剤相中のフリーTBP 濃度がほぼ 0 となる。硝酸濃度 4～5 mol·l^{-1} に増加すると、硝酸の 2：1 錯体が増加して、再び第３相中の硝酸濃度は増加するが、このとき、第３相中の TBP 濃度は逆に減少し、希釈剤相中のフリーTBP 濃度は 0 ではなくなる。錯形成の競争反応はなお Pu に優位で、6～8 mol·l^{-1} で、Pu 錯体の溶解度が最大値となるまで第３相中の Pu 濃度は上昇を続ける。それ以上の硝酸濃度では、再び硝酸が優位となり、Pu 濃度が低下する。

この挙動は Pu^{4+} イオンの場合に特に顕著なもので、U^{4+} イオンの場合[1、5]には**図５．９－５**からわかるように Pu^{4+} イオンほど顕著ではない。Th^{4+} の場合[1]には、**図５．９－６**からわかるように、おおむね水相硝酸濃度とともに希釈剤相への溶解度は単純に減少する。

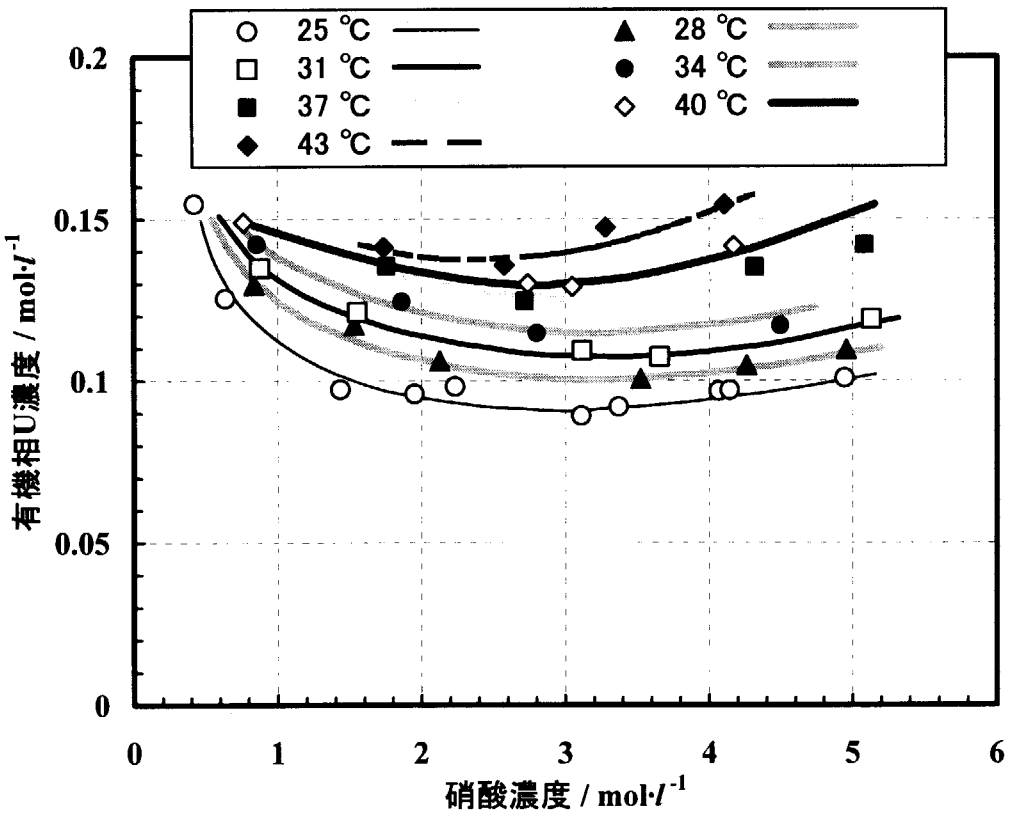


図５．９－５　U^{4+}錯体の希釈剤相溶解度[1]。30 vol% TBP／ドデカン。温度 25～43 ℃。

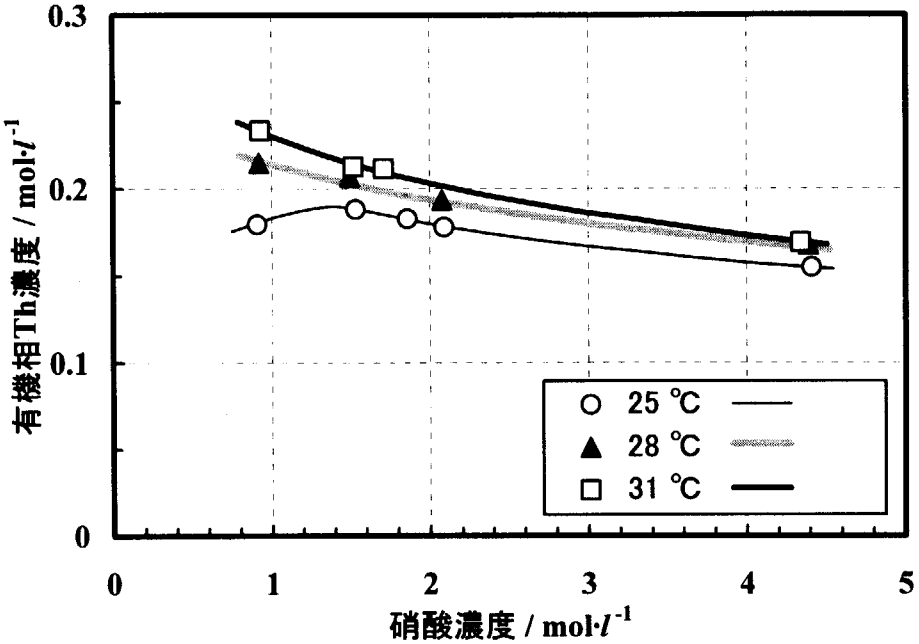


図５．９－６　Th^{4+}錯体の希釈剤相溶解度[1]。30 vol% TBP／ドデカン。温度 25～31 ℃。

飽和炭化水素系の希釈剤であっても、その種類により Pu 錯体の希釈剤相への溶解度はかなり異なる。TPH（またはハイフラン－120、様々なドデカン異性体の混合物、主にフランスで用いられる希釈剤）への溶解度が最も高く、OK、ドデカンの順に低くなることが報告されている[2]。ドデカンの場合、添加剤（アルコール、芳香族炭化水素）を加えることで溶解度が高くなる[3]。

第３相の生成は、有機相、特に希釈剤に対する溶解度が支配する現象ではあるが、それは抽出分配平衡反応を含む現象でもある。U^{4+}の場合には、有機相濃度ではなく、それと分配平衡にある水相濃度を用いて第３相生成の限界濃度を表すことも可能である[5]。Pu^{4+}の場合について、同様の報告はされていない。

U^{4+}の場合について、この平衡水相濃度を用いて、第３相の体積、第３相および希釈剤相中の成分濃度が数式化されている[5]。まず、**（式５．９－１）**に第３相体積の推算式を示す。但し、有機相は 30 vol% TBP／ドデカン、初期の有機相体積は 10.5 m*l*、水相体積 9.6 m*l* である。全体積、水相体積、有機相体積（第３相体積＋希釈剤相体積）は、濃度によらずあまり変わらない。したがって、この式で得られる体積の値を有機相体積の値で割ることで、第３相体積分率の形で一般化できる。

$$V_{third} = 2.581 - 0.514c_{H^+,aq} + 0.0382\gamma_{U,aq} - 7.32\times10^{-4}c_{H^+,aq}\gamma_{U,aq} + 0.0877c_{H^+,aq}^2 - 3.524\times10^{-4}\gamma_{U,aq}^2 + 2.758\times10^{-5}c_{H^+,aq}^2\gamma_{U,aq}^2 \quad \text{（式５．９－１）}$$

V_{third} [ml]：U^{4+}第３相の体積

$c_{H^+,aq}$ $c_{H,aq}$ [mol·l^{-1}]：平衡水相におけるH^+モル濃度

$\gamma_{U,aq}$ / g-U·l^{-1}：平衡水相におけるウラン質量濃度

以下の（式５．９－２～４）に、U^{4+}第３相中の硝酸、U^{4+}、TBP 濃度の推算式を示す。

$$c_{H^+,third} = -2.2797 + 1.32071c_{H^+,aq} + 0.129682\gamma_{U,aq} - 0.04844c_{H^+,aq}\gamma_{U,aq} - 0.08529c_{H^+,aq}^2 - 5.4889\times10^{-4}\gamma_{U,aq}^2 + 8.4864\times10^{-5}c_{H^+,aq}^2\gamma_{U,aq}^2 \quad \text{（式５．９－２）}$$

$c_{H^+,third}$ [mol·l^{-1}]：U^{4+}第３相中の硝酸モル濃度

$$\gamma_{U,third} = 207.61 - 84.56c_{H^+,aq} - 4.285\gamma_{U,aq} + 3.0515c_{H^+,aq}\gamma_{U,aq} + 7.87c_{H^+,aq}^2 + 0.01355\gamma_{U,aq}^2 - 0.005353c_{H^+,aq}^2\gamma_{U,aq}^2 \quad \text{（式５．９－３）}$$

$\gamma_{U,third}$ [g·l^{-1}]：U^{4+}第３相中のウラン質量濃度

$$\phi_{TBP,third} = 77.20 - 14.57c_{H^+,aq} - 0.2685\gamma_{U,aq} + 0.3725c_{H^+,aq}\gamma_{U,aq} + 1.67c_{H^+,aq}^2 - 4.05\times10^{-4}\gamma_{U,aq}^2 - 6.17\times10^{-4}c_{H^+,aq}^2\gamma_{U,aq}^2 \quad \text{（式５．９－４）}$$

$\phi_{TBP,third}$ / vol%：U^{4+}第３相中の TBP 体積百分率

（式５．９－５～７）には、希釈剤相中の硝酸、U^{4+}、TBP 濃度の推算式を示す。

$$c_{H^+,dil} = 0.4306 + 0.03637c_{H^+,aq} - 0.002502\gamma_{U,aq} - 0.003575c_{H^+,aq}\gamma_{U,aq} + 0.004061c_{H^+,aq}^2 + 9.537\times10^{-6}\gamma_{U,aq}^2 + 6.623\times10^{-6}c_{H^+,aq}^2\gamma_{U,aq}^2 \quad \text{（式５．９－５）}$$

$c_{H^+,dil}$ [mol·l^{-1}]：希釈剤相中の硝酸モル濃度

$$\gamma_{U,dil} = 13.72 - 0.277c_{H^+,aq} - 0.3052\gamma_{U,aq} + 0.1277c_{H^+,aq}\gamma_{U,aq} - 0.219c_{H^+,aq}^2 + 8.28\times10^{-4}\gamma_{U,aq}^2 - 2.287\times10^{-4}c_{H^+,aq}^2\gamma_{U,aq}^2 \quad \text{（式５．９－６）}$$

$\gamma_{U,dil}$ [mol·l^{-1}]：希釈剤相中のウラン質量濃度

$$\phi_{TBP,dil} = 16.07 + 4.04c_{H^+,aq} + 0.342\gamma_{U,aq} - 0.3235c_{H^+,aq}\gamma_{U,aq} - 0.327c_{H^+,aq}^2 - 0.001214\gamma_{U,aq}^2 + 6.124\times10^{-4}c_{H^+,aq}^2\gamma_{U,aq}^2 \quad \text{（式５．９－７）}$$

$\phi_{TBP,dil}$ [vol%]：希釈剤相中の TBP 体積百分率

５．９．２　第３相生成の抑制と対策

第３相生成の抑制、生成時の対策を Pu^{4+} の場合について述べるならば、溶液の条件、すなわち、有機相 Pu 濃度、水相中硝酸濃度、温度の条件を、**図５．９－１**の線の下となるようにプロセスを運転することが抑制指針となる。第３相生成時の対策としては、溶媒流量を増やすことと、水相硝酸濃度下げることが考えられる。第一の溶媒流量を増やすことは直接的に、第二の水相硝酸濃度を下げることは、プルトニウム、硝酸の分配比を小さくすることにより間接的に、それぞれ、プルトニウム、硝酸の有機相濃度を下げることができる。ただし、水相硝酸濃度を下げる場合には、のちに**６．２節**で述べるプルトニウムポリマーの生成に配慮する必要がある。温度を上げることは、装置に依存するので必ずしも可能ではなく、アルコールや芳香族炭化水素を添加することは、放射線劣化生成物などを考えると、望ましいことであるとは言えない。

（引用文献）

1） Kolarik, Z.: “Physical and Inorganic Chemistry CIM Special”, Canadian Institute of Mining & Metallurgy, 21, 78(1977).

2） Wilson, P. D., Smith, J. K.: “ISEC ’86 International Solvent Extraction Conference, Preprints, Volume I”, DECHEMA, Frankfurt am Main, 201-214(1986).

3） Srinivasan, T. G., Ahmed, M. K., Dhamodaran, R., Vasudeva Rao, P. R., Mathews, C. K.: “Radiochemistry and Radiation Chemistry Symposium”, 394(1986).

4） Mason, C., Thompson, R., Tolchard, A. C.: “Extraction ’87: The Recovery of High Value Materials (Institute of Chemical Engineers Symposium Series No. 103)”, Institute of Chemical Engineers, Rugby, 75(1987).

5） 阿見則男、鈴木伸一、阿部仁、館盛勝一：JAERI-M 93-014、「ウラン（IV）－TBP－n-ドデカン系の第三相生成特性と数値計算モデル」、48(1993)。

５．１０　使用済燃料試験の結果（抽出）

５．１０．１　試験の概要

抽出分離工程試験では、**３．４節**で述べた溶解試験によって給液調整された平均燃焼度 44 $GWd \cdot t^{-1}$ の使用済燃料溶解液に、主要元素の抽出挙動把握のために短半減期のトレーサーを添加した溶液を用いて行い、民間再処理施設の、分離第１サイクルにおける U、Pu および Np-237 などの重要な核種の各溶液への移行率の算出、および抽出器内における濃度分布データの取得を行った。また、ここで得られた実験データは、ESSCAR コードに反映される。

５．１０．２　試験方法

（１）　試験装置

試験は、アクリル製ミキサセトラ型抽出器４基を用いて、民間再処理施設で設けられている工程を模擬して行った。装置上の都合から、第１抽出器から第３抽出器の試験と、第４抽出器での試験とに分けて行った。

第１抽出器には共抽出工程と第１洗浄工程、第２抽出器には第２洗浄工程と補助抽出工程、第３抽出器には、U/Pu 分離・Pu 洗浄工程と U 洗浄工程を設けて試験を行った。第４抽出器に、U 逆抽出工程を設けて試験を行った。各抽出器の概要を**表５．１０－１**に示す。

表５．１０－１　抽出器概要

第１、３抽出器	仕　様	
寸　法	567w×110 d ×130 h (mm)	
ミキサー部容積	7.35 *ml*	
セトラ部容積	1 段、20 段	41.06 *ml*
	2 段、3 段、5 段～19 段	24.60 *ml*
	4 段	29.34 *ml*
攪拌機回転数	1300 rpm	

第２抽出器	仕　様	
寸　法	567w×110 d ×130 h (mm)	
ミキサー部容積	7.35 *ml*	
セトラ部容積	1 段、20 段	41.06 *ml*
	2 段～10 段、12 段～19 段	24.60 *ml*
	11 段	29.34 *ml*
攪拌機回転数	1300 rpm	

第４抽出器	仕　様	
寸　法	795w×170 d ×147 h (mm)	
ミキサー部容積	14.6 *ml*	
セトラ部容積	1 段、20 段	175.2 *ml*
	2 段～19 段	87.6 *ml*
攪拌機回転数	1300 rpm	

試験は、文献などで公開されている民間再処理施設のフローシートおよび試験条件を、ミキサセトラ型抽出器の段数（20段／基）で近似する必要があるため、供給する試薬の流量の比率およびその濃度を可能な限り合わせて試験を行った。

（2） 試薬

試験では、溶解試験によって給液調整された使用済燃料溶解液に短半減期のトレーサー（Zr-95：24.6 MBq、Tc-95m：14.6 MBq、I-131：18.5 MBq）を添加し、最終的に**表５．１０－２**に示すような組成の溶解液をフィード液として用いた。

表５．１０－２ 溶解液組成

元素	分析値	元素	分析値	元素	分析値
HNO_3	3.2 mol·l^{-1}	Zr	6.82×10^{-1} g·l^{-1}	Cs	6.69×10^{-1} g·l^{-1}
U	200 g·l^{-1}	Tc	3.68×10^{-2} g·l^{-1}	Eu	1.67×10^{-1} g·l^{-1}
Pu	2.74 g·l^{-1}	Ru	3.95×10^{-1} g·l^{-1}	Am	1.67×10^{-1} g·l^{-1}

試験では、実際の運転条件を模擬するために、供給する試薬の濃度を可能な範囲で同じにし、その流量もNUCEF試験装置のフィードの流量（193 $ml\cdot h^{-1}$）と民間再処理施設でのプロセスフィード（A1）の流量との比率を基準に、その他の供給される各試薬の流量を決定した。

想定した民間再処理施設の概略フロー図を**図５．１０－１**に、NUCEFでの試験フローシートおよび試験条件を**図５．１０－２**、**図５．１０－３**に示す。

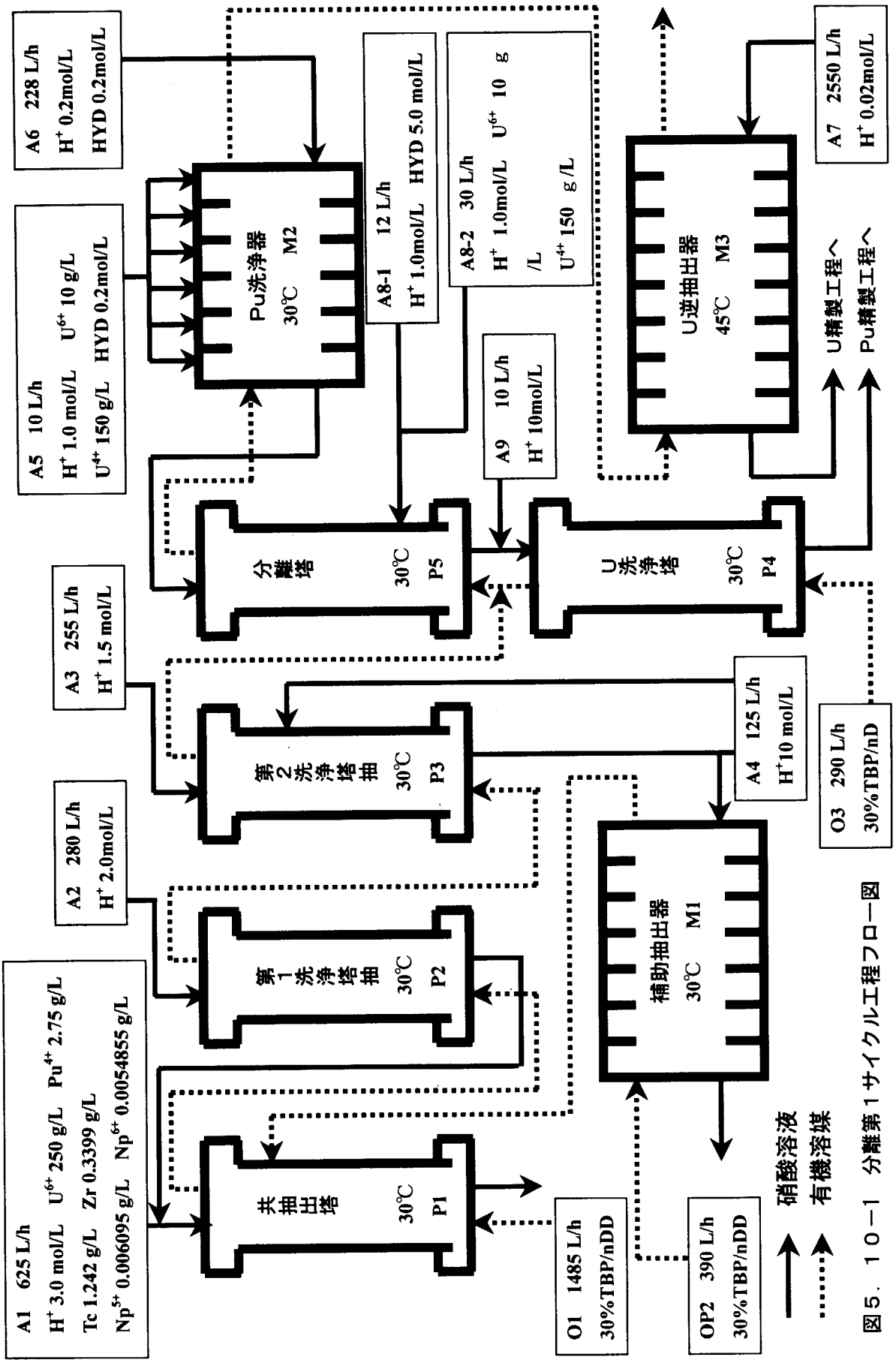


図５．１０－１ 分離第１サイクル工程フロー図

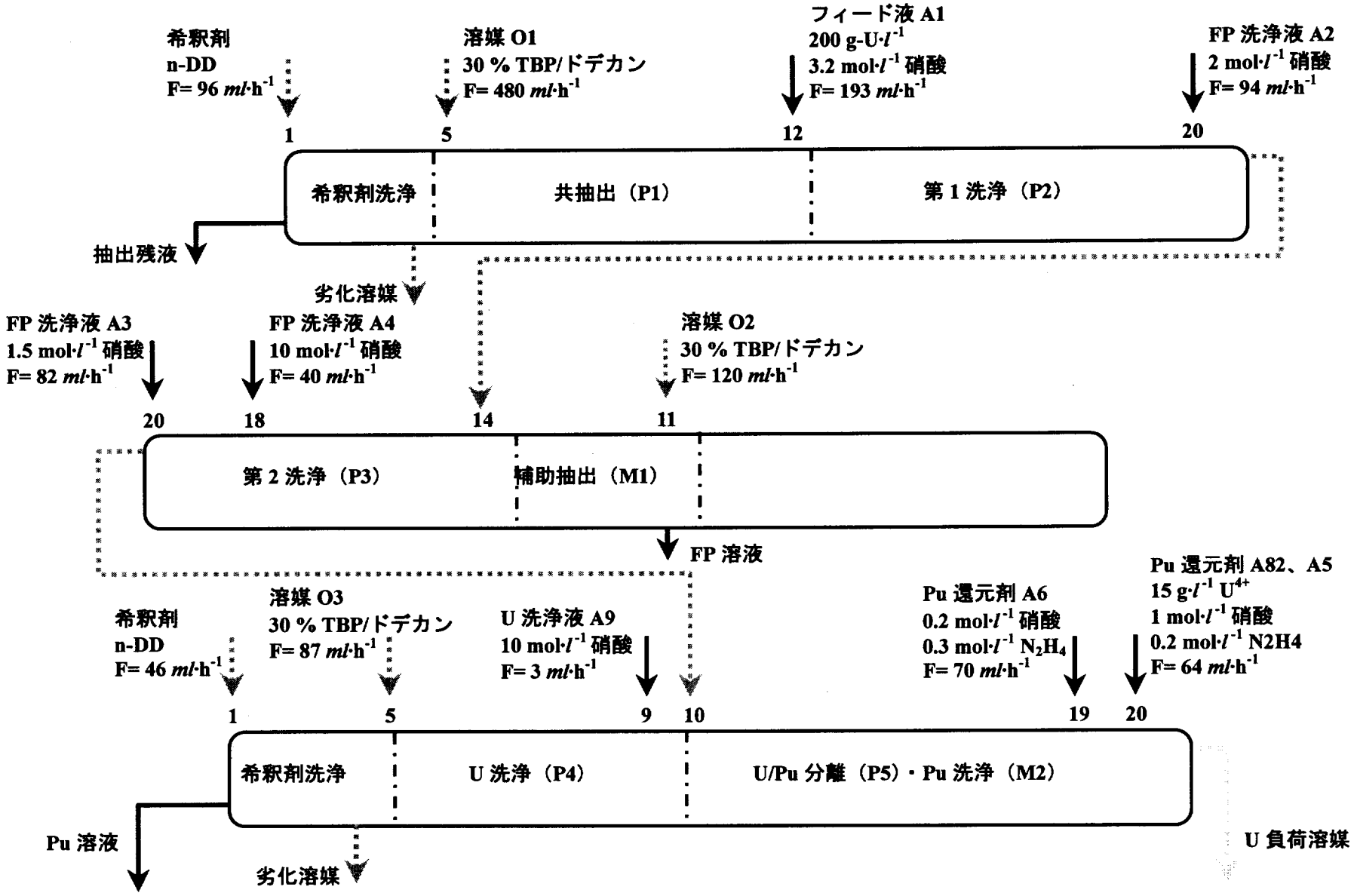


図５．１０－２　抽出分離工程　使用済燃料試験フローシート

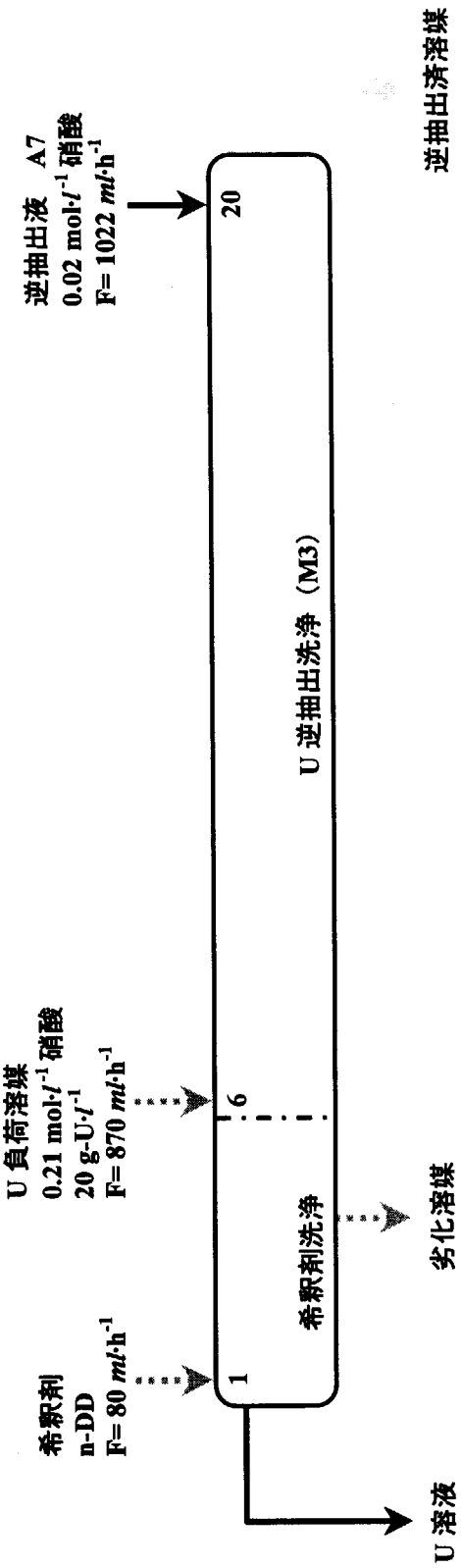


図５．１０－３　ウラン逆抽出試験

（3） 試験手順

試験は、抽出器内に所定の試薬を供給して液張りを行った後、フィード液の代わりに3 $mol \cdot l^{-1}$の硝酸を供給、その他の工程には所定の試薬を供給して、抽出器内が酸平衡状態に近い状態になるように装置の運転をおよそ1時間行った。ただし、この時点では、Pu還元剤のウラナスの供給はしなかった。そして、1時間後フィード液に切り換え、使用済燃料による抽出試験を開始した。フィード液の供給は10時間行った。フィード液の供給開始後、100分、160分、220分、340分、465分の時に、第3抽出器の1段目の水相および20段目の有機相をサンプリングして、定常到達時間の確認を行った。フィード液の供給停止後、各抽出器各段における水相および有機相のサンプリングを行った。

ウラン逆抽出試験は上記試験が終了し、溶媒中のU濃度などを分析の後、第4抽出器を用いてU逆抽出試験を行った。

（4） 分析方法

主な分析方法は、次のとおりである。分析は、セル、グローブボックスおよびフードの各設備内の装置を用いて行った。

1） 電位差滴定法

硝酸濃度、ウラン濃度

2） 吸光光度法

亜硝酸濃度、ヒドラジン濃度、ウラナス（U^{4+}）濃度、プルトニウム濃度

3） 赤外分光光度法

TBP濃度

4） 放射線測定法（α線およびγ線）

放射性核種濃度

5） イオンクロマト法

アジ化水素酸濃度

6） ICP-AES法

上記方法で検出限界値以下となった微量のU、Tc、RuおよびZr濃度

（5） 測定項目

第1抽出器から第4抽出器、それぞれの抽出器におけるU、PuおよびNp-237などの定常到達時間および定常到達後の抽出器内濃度分布の測定を行った。

5．10．3 試験の結果

本試験の結果を以下に示す。

（1） 定常到達時間

第3抽出器の出口段（水相1段、有機相20段）における、主要成分の濃度の変化を**図5．10－4**に示す。同図から、本条件において各成分が平衡状態に達するまでには、およそ7時間程度あればよいことがわかる。

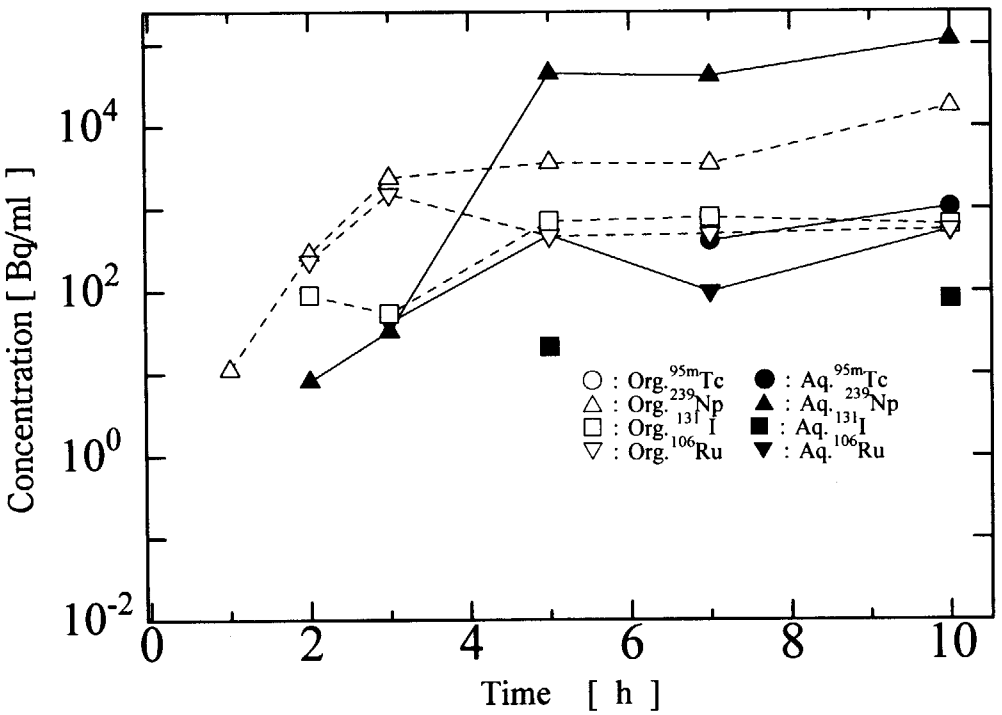


図５．１０－４　第２抽出器出口団における主要成分の濃度変化。

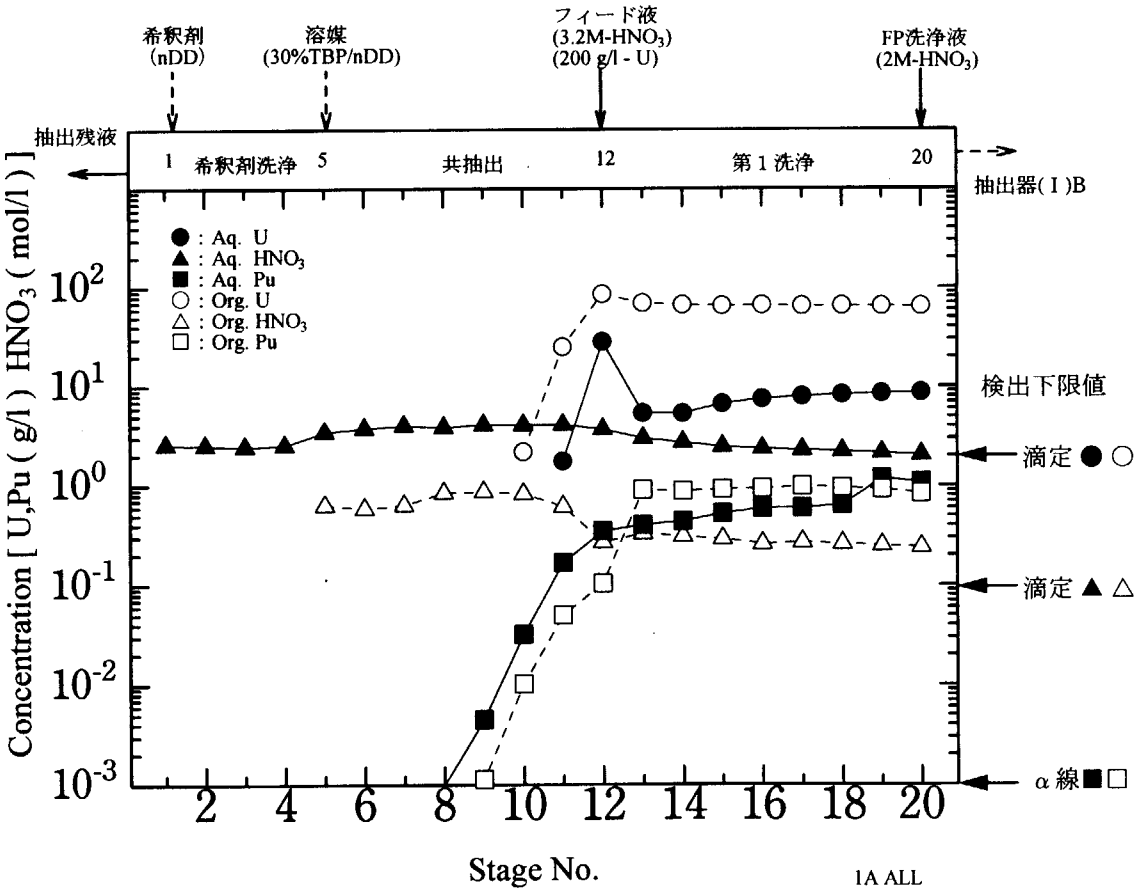


図５．１０－５　硝酸、ウラン、プルトニウムの第１抽出器内濃度分布。

（2） U、Puおよび硝酸の段方向濃度分布

① 第1抽出器

図5．10－5には、第1抽出器の濃度分布を示す。共抽出工程において抽出されたUおよびPuは、第1洗浄工程で硝酸との分配平衡によって、Uが10 $g \cdot l^{-1}$、Puが1 $g \cdot l^{-1}$ほど水相側に移行しているが、Uについては高レベル廃液側への移行はほとんど見られなかった（ICP-AESの検出限界値：0.1 $g \cdot l^{-1}$以下）ことから、大部分は溶媒に抽出されていることがわかる。Puの方は高レベル廃液側に1.3 %の移行が見られた。これは、Puの大部分がPu（IV）（Pu^{4+}）よりも分配係数の低いPu（VI）（PuO_2^{2+}）であったことによるが、抽出器の段数を増やすことで回収可能であると考えられる。

図5．10－6に、抽出フィード液の可視光－近赤外線吸収スペクトルを示す。このスペクトルでは、さまざまなイオンによる吸収が認められる。それらの中で、特にきわだっている830 nm付近のピークはPu（VI）の吸収と同定できる。その他、Pu（IV）、Np（V）、Nd（III）、Am（III）（あるいはPm（III）などのLn（III））による吸収ピークも認められる。

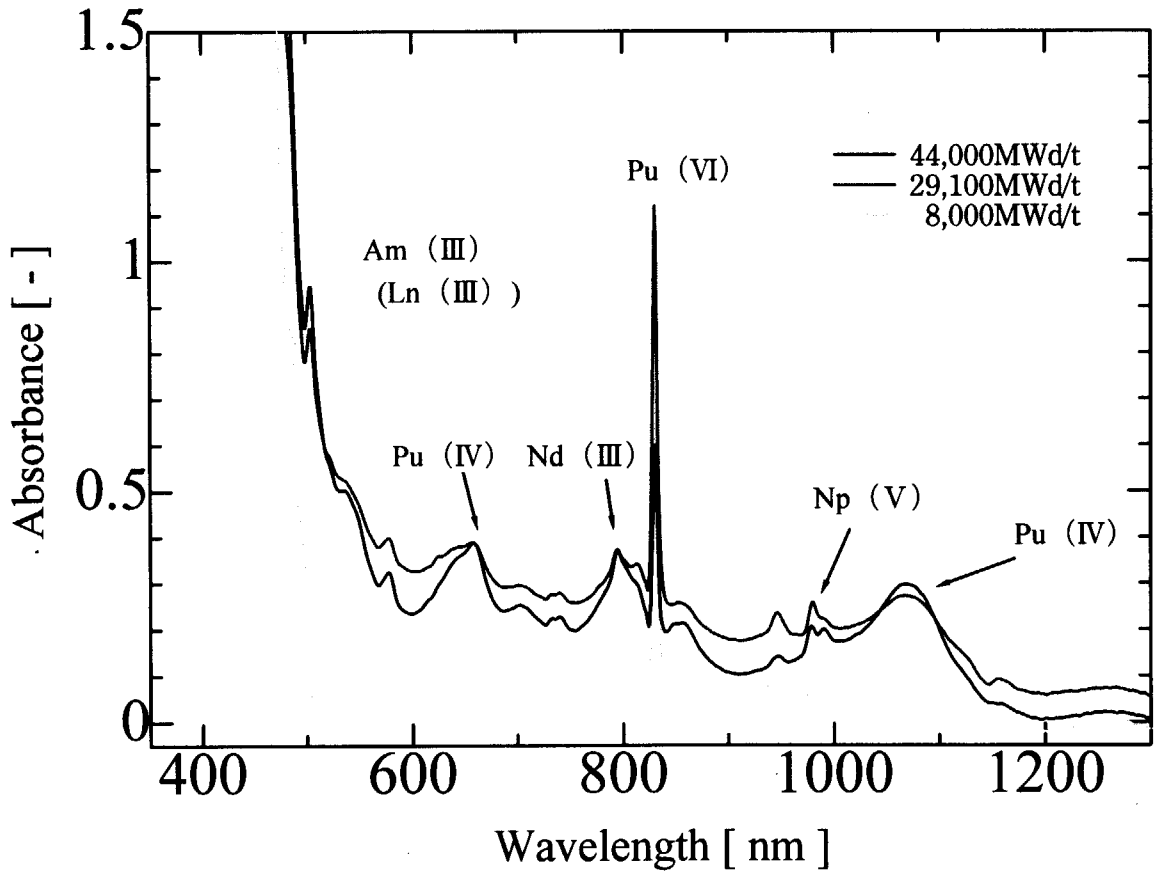


図5．10－6 抽出フィード液の可視－近赤外線吸収スペクトル。

図５．１０－７には、抽出残液の可視光－近赤外線吸収スペクトルを示す。**図５．１０－６**と比べてもわかるように、抽出残液のスペクトルでは、Pu（Ⅵ）、Pu（Ⅳ）による吸収ピークが認められなくなる。

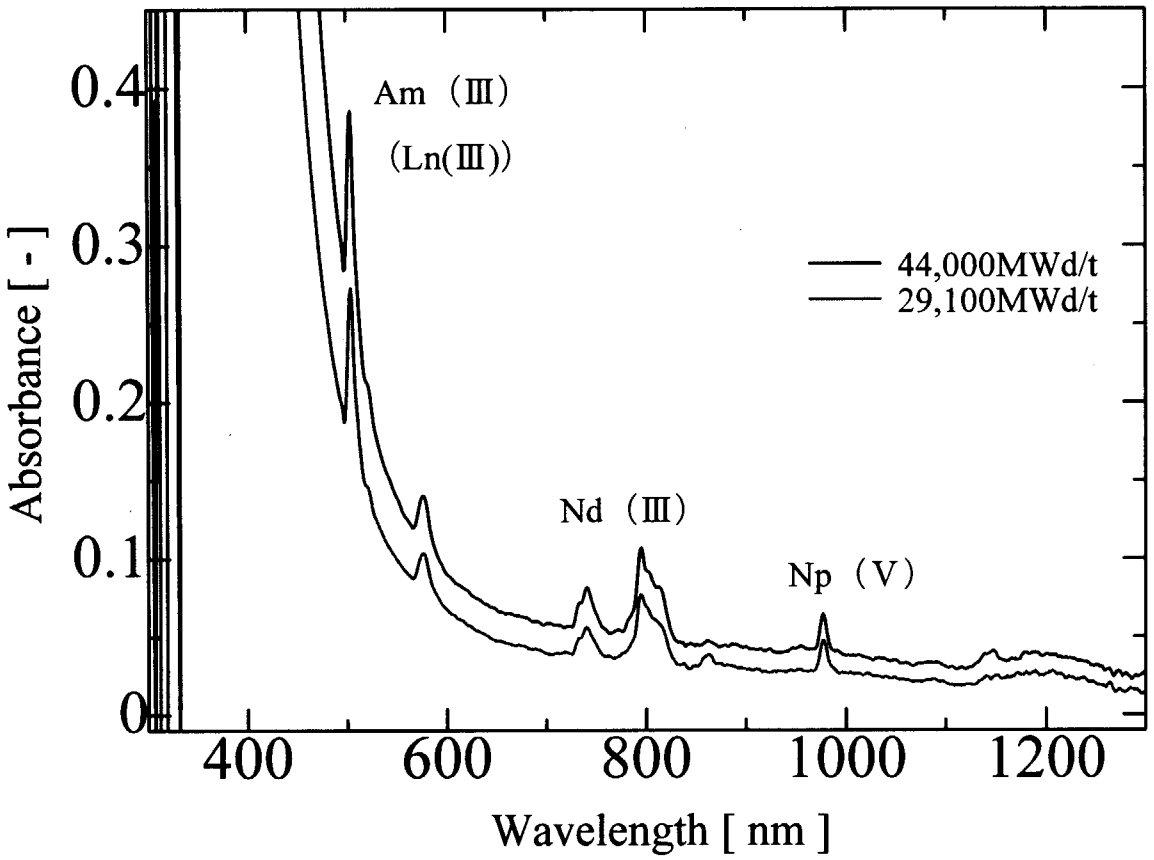


図５．１０－７　抽出残液の可視光－近赤外線吸収スペクトル。

② 第２抽出器

第２抽出器の濃度分布を**図５．１０－８**に示す。第２洗浄工程での有機相中のＵおよびPu濃度についての変化はほとんど見られないが、一部の段で微量の水相側への移行が見られた。しかしこれらは、補助抽出工程でほとんどが回収されているため、FP廃液側へのこれらの移行は、ほとんどなかった。

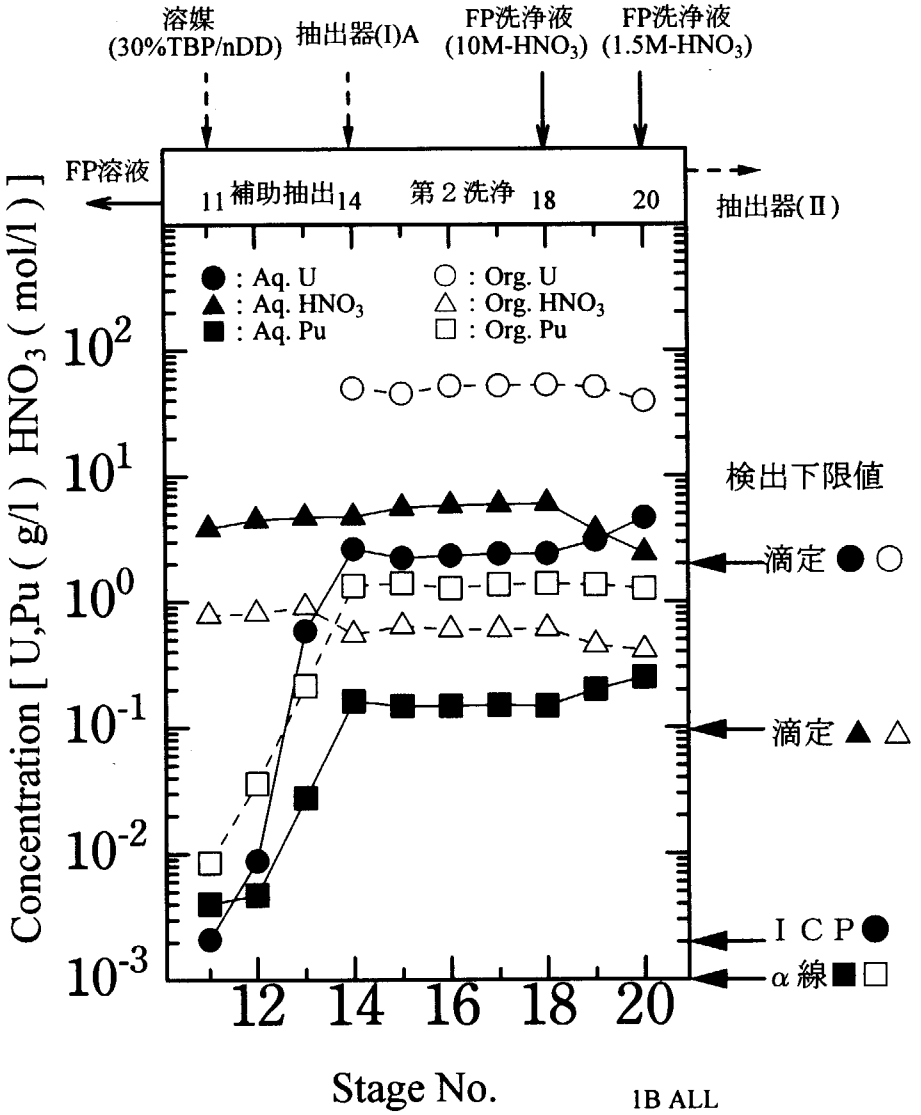


図５．１０－８　硝酸、ウラン、プルトニウムの第２抽出器内濃度分布。

③ 第３抽出器

第３抽出器の濃度分布を**図５．１０－９**に示す。ここでは、U／Pu 分離・Pu 洗浄工程で用いたウラナスによって、水相側への Pu（Ⅳ）から（Ⅲ）への還元による水相への逆抽出が行われており、Pu の 99.82%を Pu 溶液中に回収した。一部 U／Pu 分離・Pu 洗浄工程で水相側に移行した U は、U 洗浄段で回収されており Pu 溶液への移行率は 0.047 %未満であった。

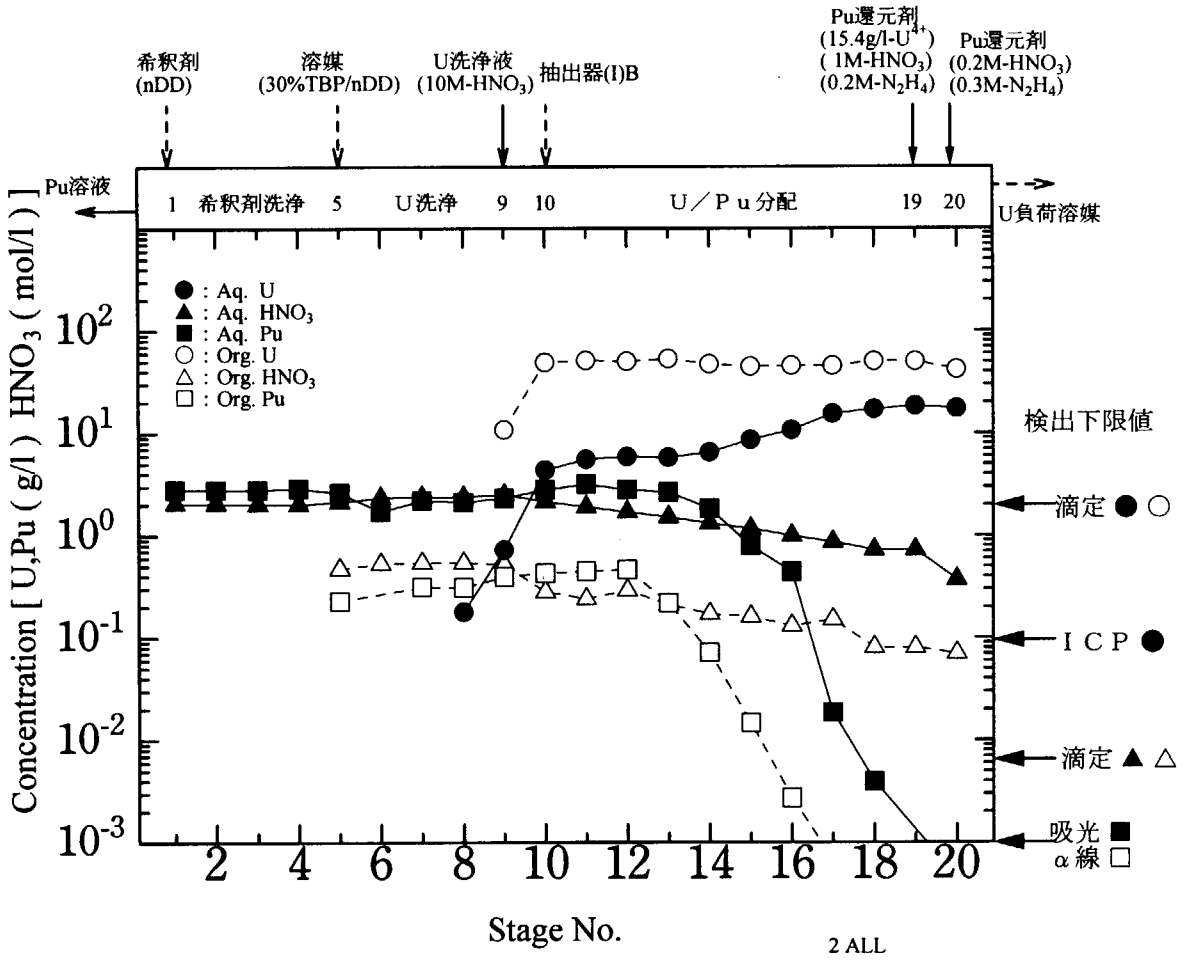


図５．１０－９　硝酸、ウラン、プルトニウムの第３抽出器内濃度分布。

④ 第４抽出器

ウラン逆抽出試験での第４抽出器の濃度分布を**図５．１０－１０**に示す。U の逆抽出は、およそ５～６段でその大部分が逆抽出されていることがわかる。

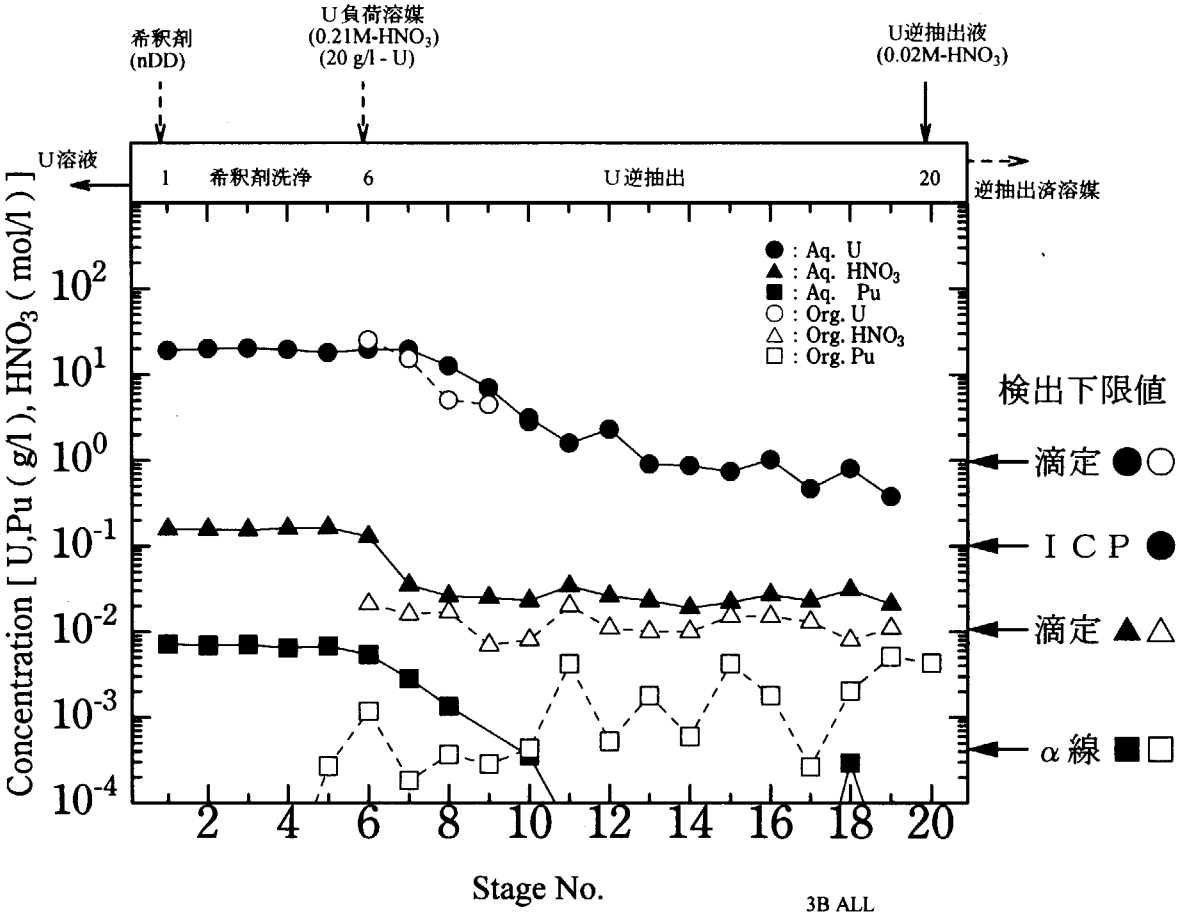


図５．１０－１０　硝酸、ウラン、プルトニウムの第４抽出器内濃度分布。

（３） 放射能分析（γ線）による重要核種の段方向濃度分布

抽出器内の閉じ込め上重要な放射性核種について、放射能測定（γ線）によって測定を行った結果をもとに、ORIGEN-II によるそれぞれの核種の存在比率から各元素濃度を算出した。それらを、抽出器ごとに、その中における濃度分布として以下にまとめる。

① 第１抽出器

Tc および Np の、第１抽出器内における濃度分布を**図５．１０－１１**に示す。この図からわかるように、フィード液で供給した Tc の大部分は有機溶媒に抽出され、一部が抽出残液側に移行するが、その移行率は約 0.7 %と微量である。一方、Np は共抽出工程において、その一部が有機溶媒に抽出されるものの、９段目を境に有機溶媒には抽出されにくくなっており、これらはおそらく原子価（V）の存在を示すものと推測される。

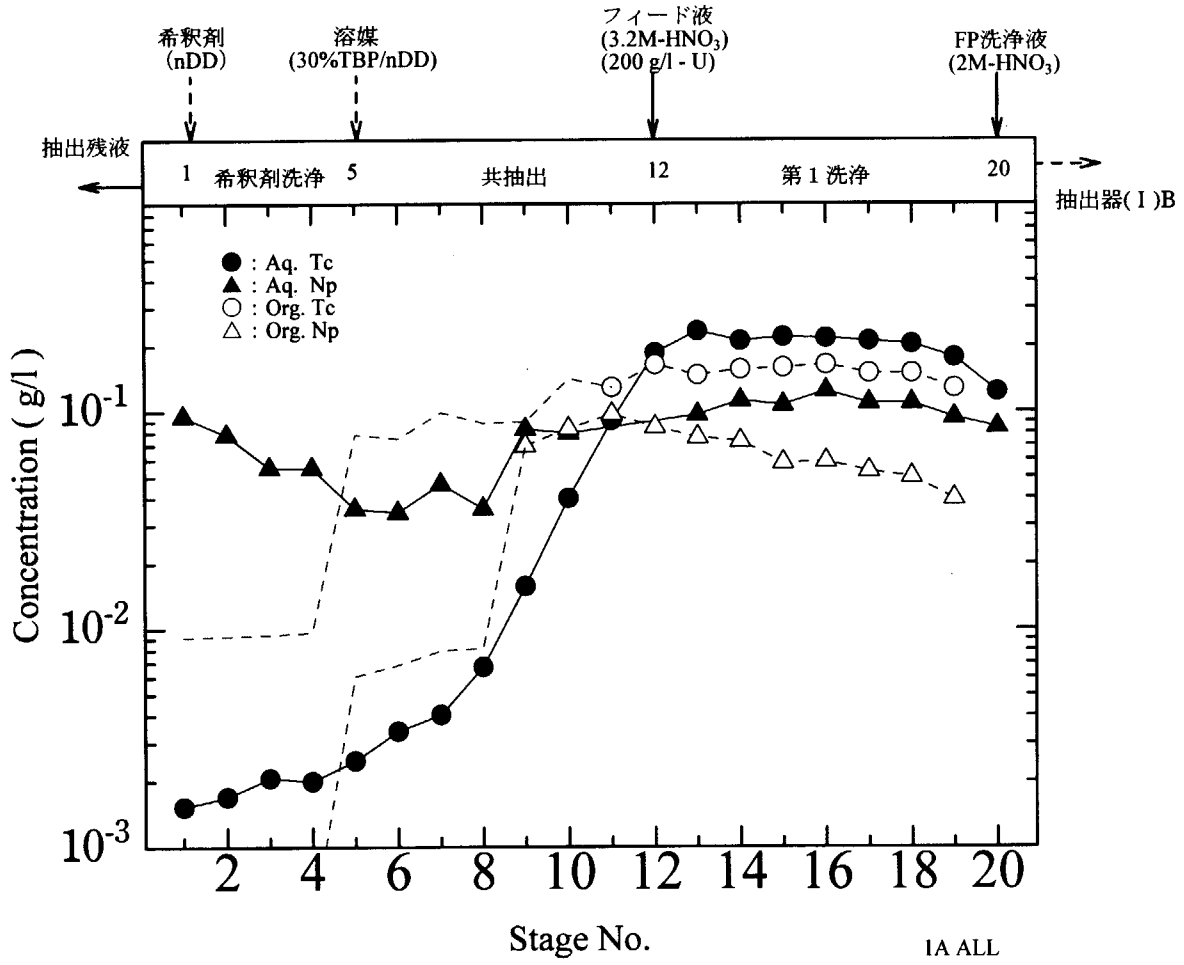


図５．１０－１１　ネプツニウム、テクネチウムの第１抽出器内濃度分布。

図５．１０－１２には、第１抽出器内における Zr および Ru の濃度分布を示す。Zr および Ru とも、共抽出工程で有機溶媒に抽出され、第１洗浄工程で洗浄されていることがわかる。

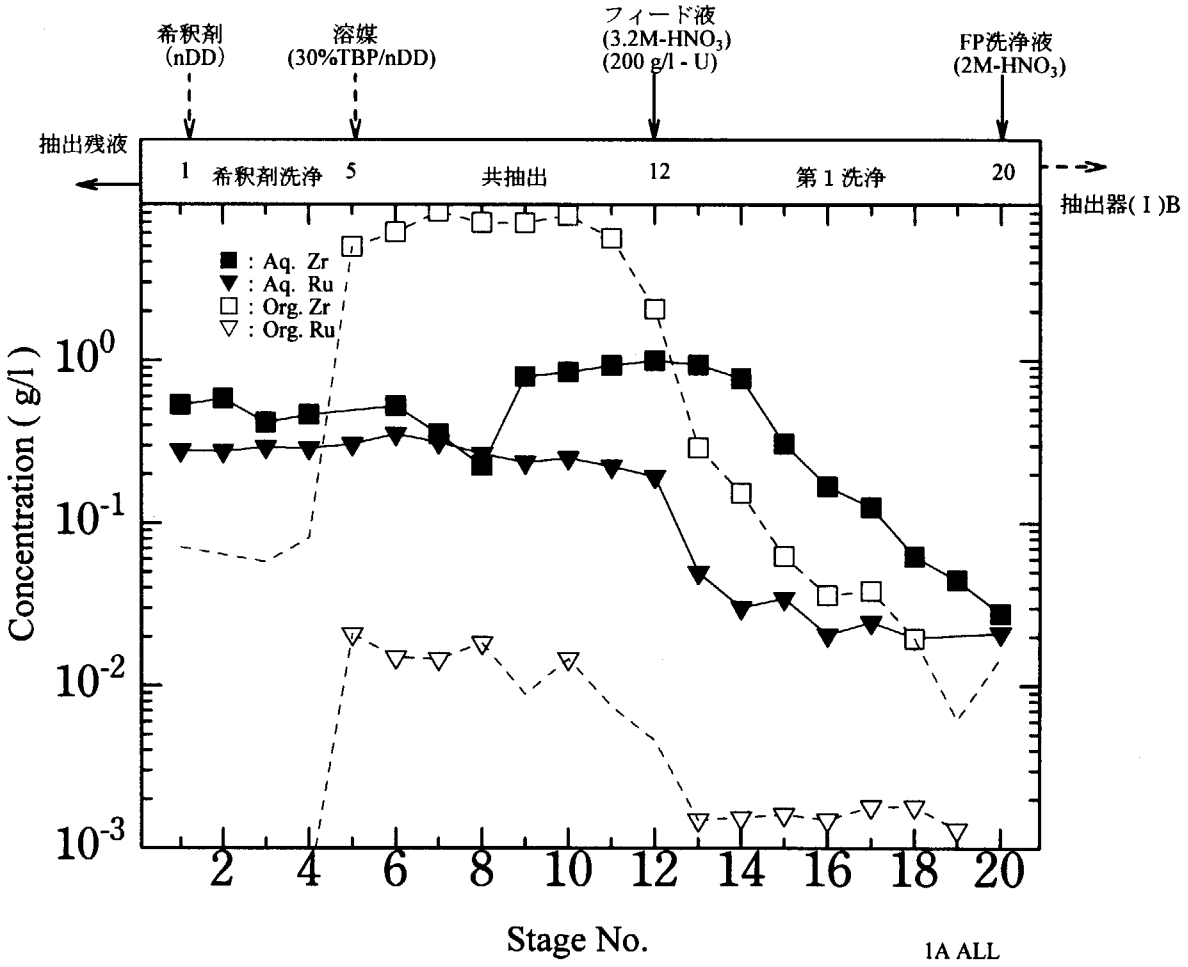


図５．１０－１２　ジルコニウム、ルテニウムの第１抽出器内濃度分布。

② 第２抽出器

Tc および Np について、第２抽出器における濃度分布を**図５．１０－１３**に示す。Tc は、全体の 77.52 %が、FP 溶液側に移行している。また、Np も 1.5 mol·l^{-1} 硝酸によって有機溶媒から水相側に移行しているのが確認されたが、10 mol·l^{-1} の高濃度硝酸では、あまり洗浄効果がないことが確認された。

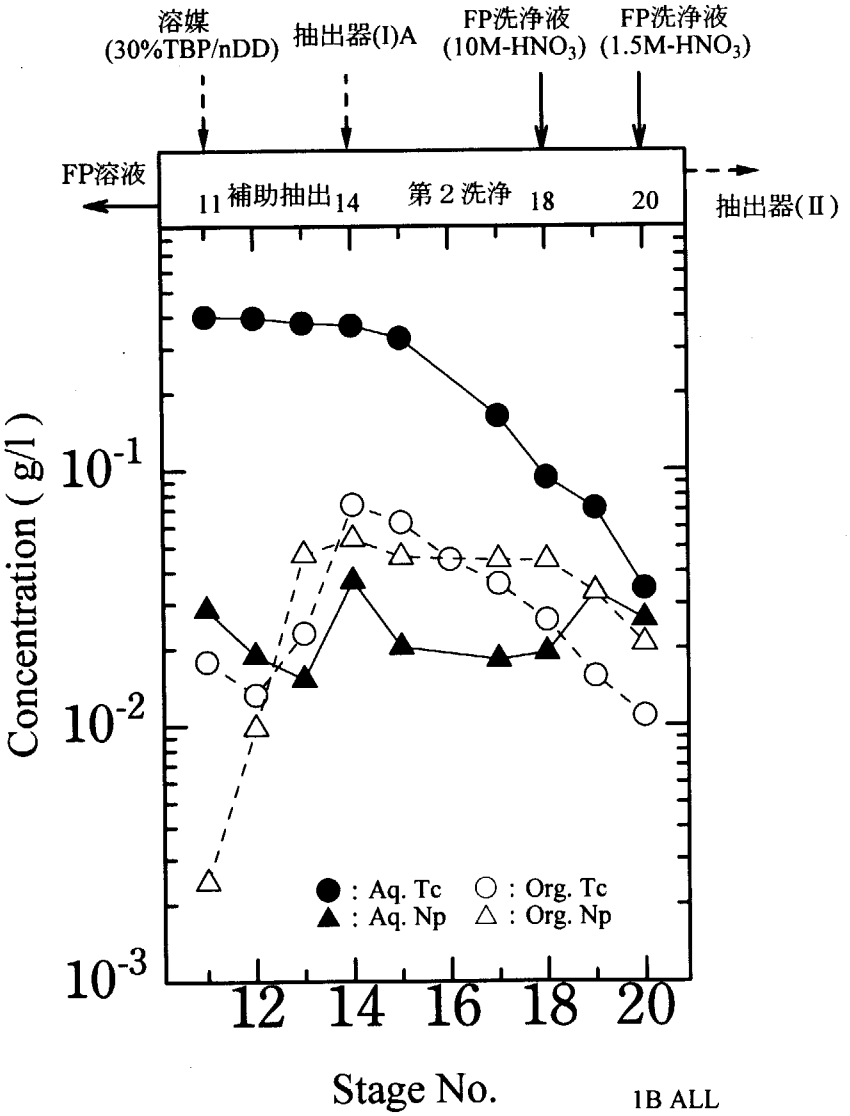


図５．１０－１３　テクネチウム、ネプツニウムの第２抽出器内濃度分布。

ZrおよびRuについて、第２抽出器における濃度分布を**図５．１０－１４**に示す。Zrは、低濃度硝酸領域で、Ruが高濃度硝酸領域で洗浄されているのがわかる。

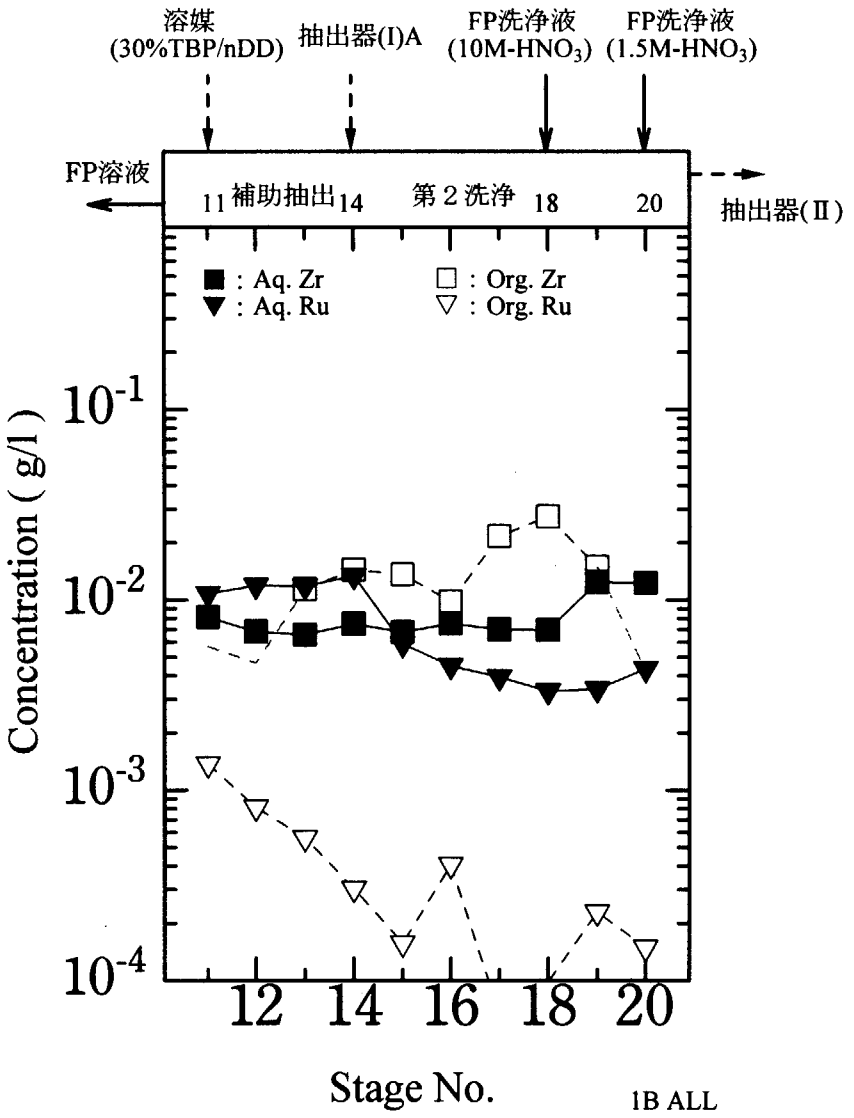


図５．１０－１４　ジルコニウム、ルテニウムの第２抽出器内濃度分布。

③ 第３抽出器

第３抽出器における、Tc および Np の濃度分布を**図５．１０－１５**に示す。この図から、Tc は有機溶媒中にその存在を確認することは出来なかったが、水相の Tc の挙動から推測すると、U／Pu 分離・Pu 洗浄工程でそのほとんどが水相側に移行し、一部が U 洗浄工程で有機溶媒に再抽出されるが、その大部分は Pu 溶液側に移行していると考えられる。Pu 溶液への移行率は、15.48 % であった。一方、Np は、Pu 洗浄剤のウラナスなどによる Np（VI）から Np（V）への還元、U 洗浄段で供給した 10 mol·l^{-1} 硝酸による再抽出が起きているため、抽出器内での濃度分布も複雑となっている。Pu 溶液への移行率は、23.47 %であった。

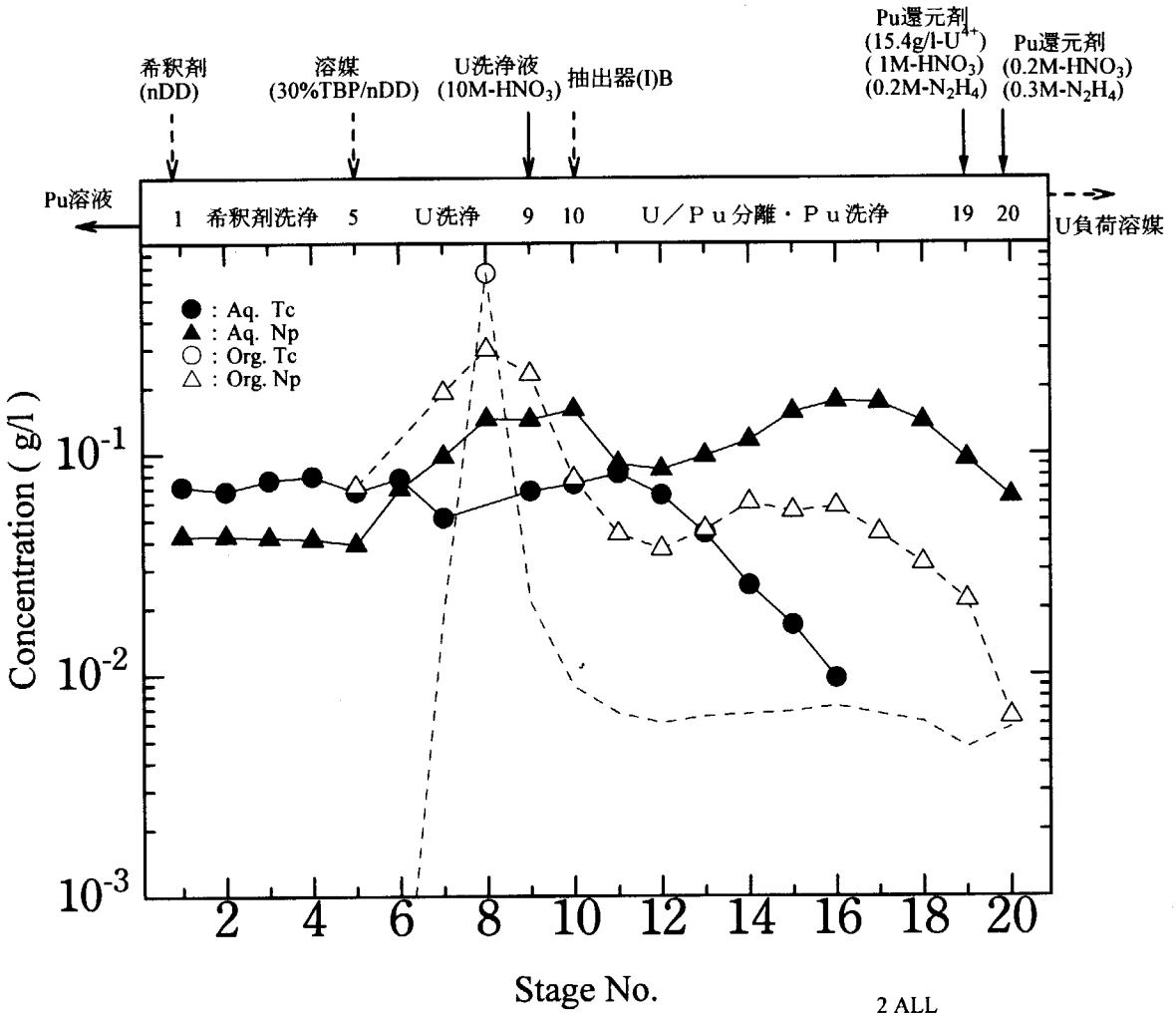


図５．１０－１５　ネプツニウム、テクネチウムの第３抽出器内濃度分布。

Zr および Ru の、第３抽出器内における濃度分布を**図５．１０－１６**に示す。Zr は U／Pu 分離・Pu 洗浄工程では、その濃度が変わることなく有機溶媒に負荷されたままである。Ru も U／Pu 分離・Pu 洗浄工程での有機溶媒中の濃度に大きな変化は見られず、その大半は水相に移行しているが、Pu 還元剤が作用している 16 段から 20 段にかけては、水相への移行がほとんど見られないことがわかった。

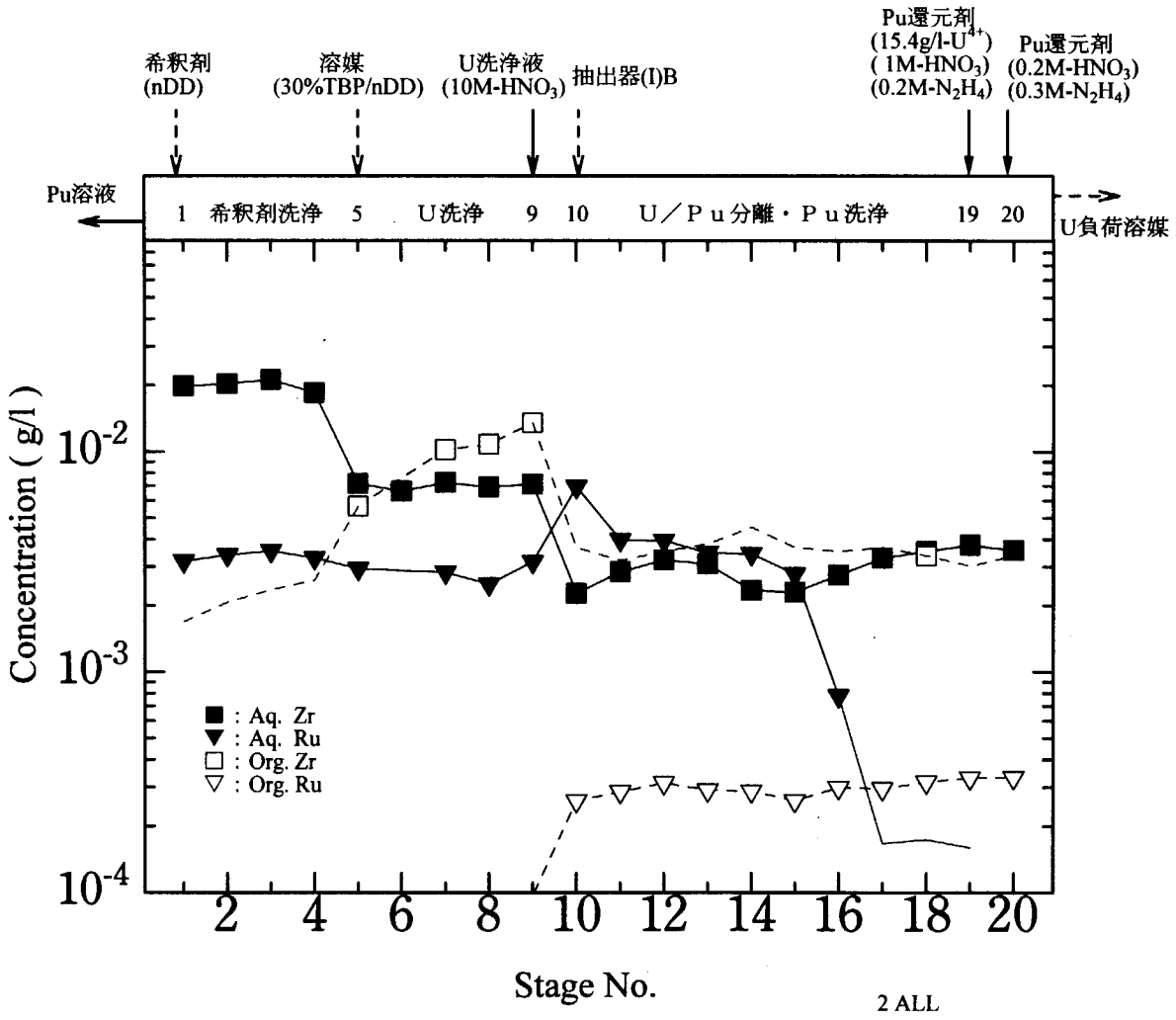


図５．１０－１６　ジルコニウム、ルテニウムの第３抽出器内濃度分布。

（4） その他化学成分の第３抽出器内における濃度分布

第３抽出器において、再処理工程内でその挙動が重要視される主な化学成分（亜硝酸、U^{4+}、ヒドラジン、およびアジ化水素酸）について分析を行った結果を**図５．１０－１７**に示す。

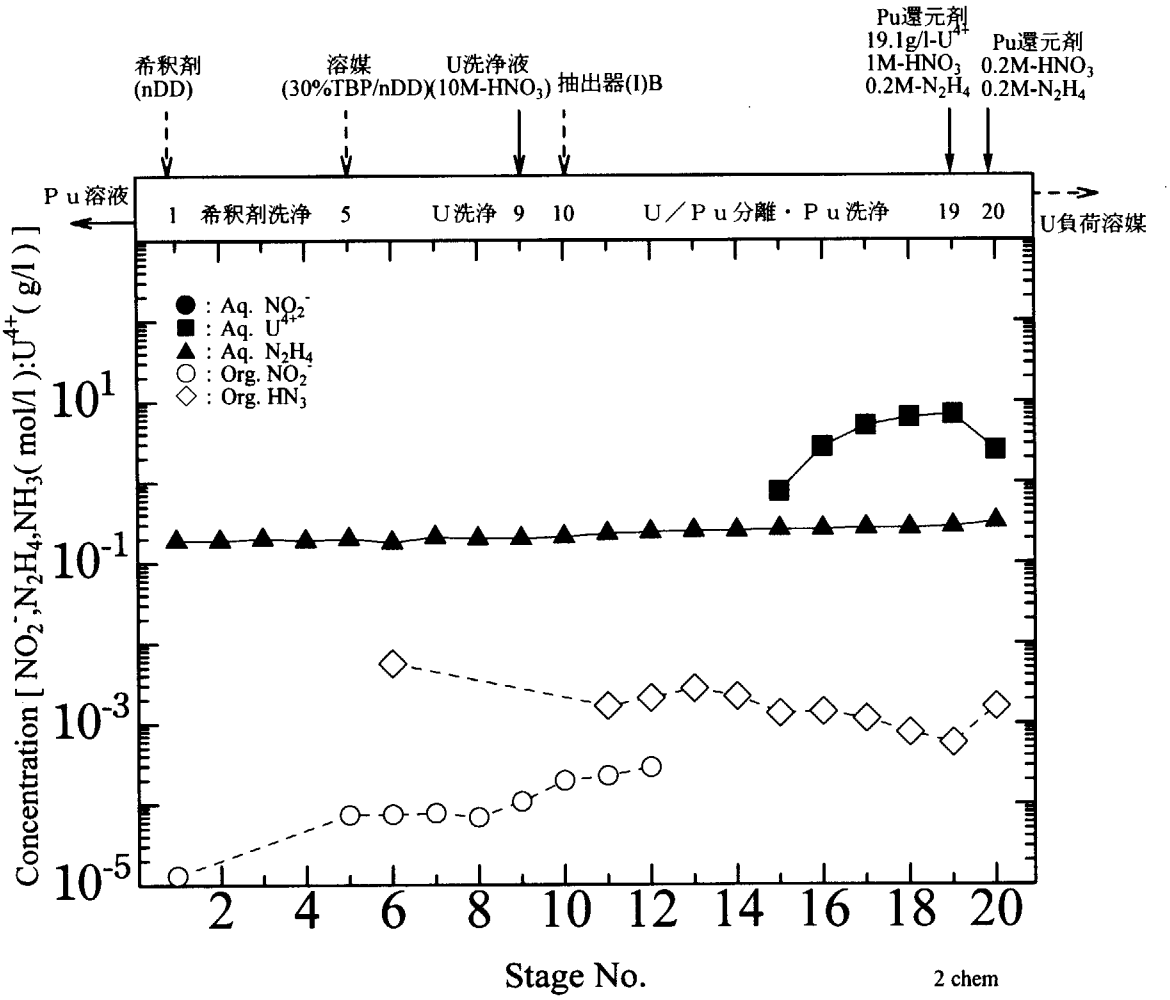


図５．１０－１７　第３抽出器内主要化学成分の濃度分布。

亜硝酸は、水相ではヒドラジンによって分解されるため、水相での存在はほとんど見られなかった。有機相では、U 洗浄段におよそ 10^{-4}mol·l^{-1} の存在が確認された。

U^{4+}は、Pu 還元剤として消費され、それ自身は６価に酸化されて有機相に抽出される。今回の試験では、およそ５段で、そのほとんどが消費されていることがわかった。

ヒドラジンについては、Pu 溶液側に行くと濃度が減少する傾向が見られるが、その濃度に大きな変化は見られなかった。

アジ化水素酸は、ヒドラジンと亜硝酸の反応によって生成するが、その濃度は低く最大で、1.2×10^{-1} mol·l^{-1} であり、爆発下限濃度（4 mol·l^{-1}）に比べてかなり低い値である。

6．プルトニウム

再処理プロセスにおいて、プルトニウムは、臨界管理や廃棄物管理などの点で特に重要な物質である。この章では、プルトニウムについて、５章で扱った抽出挙動だけでは説明できない挙動について、６．１節「プルトニウムのテイリング」、６．２節「プルトニウムポリマー」に分けて述べる。

６．１　プルトニウムのテイリング

溶媒抽出において、ある化学種、例えば Pu^{4+}の分配係数は、５．１節で扱ったように、水相中の硝酸濃度、有機相中のフリーTBP 濃度に依存し、化学種自体の濃度には依存しないと考えられている。それが正しいならば、多段向流法において段数を増やして有機相に抽出することにより、水相中の Pu^{4+}濃度を限りなく小さくできると考えられる。しかし、実際には、４価に調製したプルトニウムの抽出において、工程に供給されるプルトニウム量全体の 0.04 %未満の極微量ではあるが、抽出されずに工程からロスする場合[1]があり、この現象は、特に、プルトニウムのテイリングと呼ばれる。しかしながら、プルトニウムのテイリングは普遍的な現象ではないため、再現することは困難な場合が多い。たとえば、プルトニウムのテイリングを再現するために、1 $mol \cdot l^{-1}$ 硝酸水溶液／30 vol% TBP ドデカン系による Pu^{4+}の多段抽出実験[2]が行われている。しかし、図６．１－１の、抽出段ごとのプルトニウムの水相濃度変化が示すように、モル濃度 10^{-6} $mol \cdot l^{-1}$ 程度まで分配係数は一定、1.11±0.04、であり、この実験では、テイリングは再現されていない。

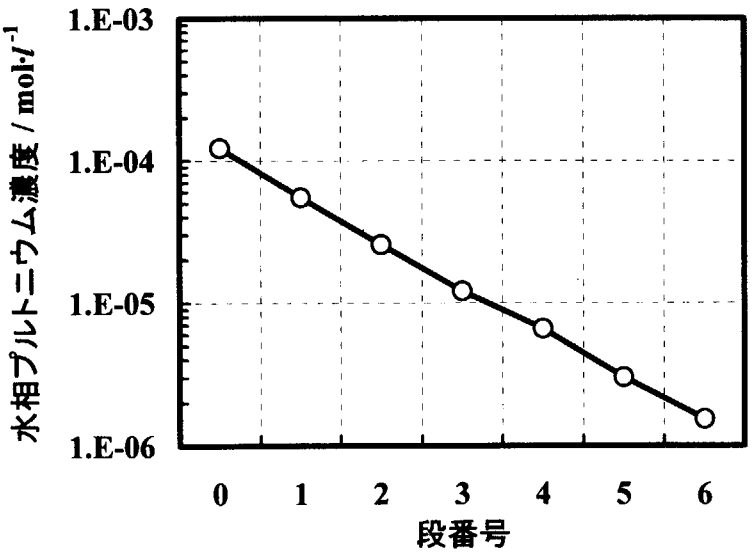


図６．１－１　Pu^{4+}多段抽出における、段ごとの水相プルトニウム濃度変化[2]。供給水溶液：プルトニウム 1.2×10^{-4} $mol \cdot l^{-1}$（平衡後）、硝酸 1 $mol \cdot l^{-1}$。有機相：30 vol% TBP／ドデカン。

ここで、仮に、テイリングが起きたとしてそれに対する可能な説明は、プルトニウムの化学種として、Pu^{4+}以外の分配係数の低い化学種が水溶液中に共存したことが考えられる。化学種としては、

① Pu^{4+}の不均一化反応により生成するPu^{3+}およびPuO_2^{2+}

② Pu^{4+}の加水分解により生成するプルトニウムポリマー

を考えることができる。硝酸濃度が低い、例えば0.1 mol·l^{-1}、場合であれば、Pu^{3+}、あるいはプルトニウムポリマーの存在がレーザー誘起光音響分光法により示されている[2]おり、これらの化学種が共存する場合であれば、分配比の低下を説明することができる。

しかしながら、同じ報告[2]で、1 mol·l^{-1}硝酸水溶液／30 vol% TBP／ドデカン系において、様々な初期濃度でPu^{4+}のバッチ抽出実験を行った場合、**図６．１－２**のように、水相プルトニウム濃度が小さくなるのにともなって、プルトニウムの分配比が低下することが示されている。この場合には、硝酸濃度が十分高く、それら、分配係数の低い化学種の存在は確認されていない。

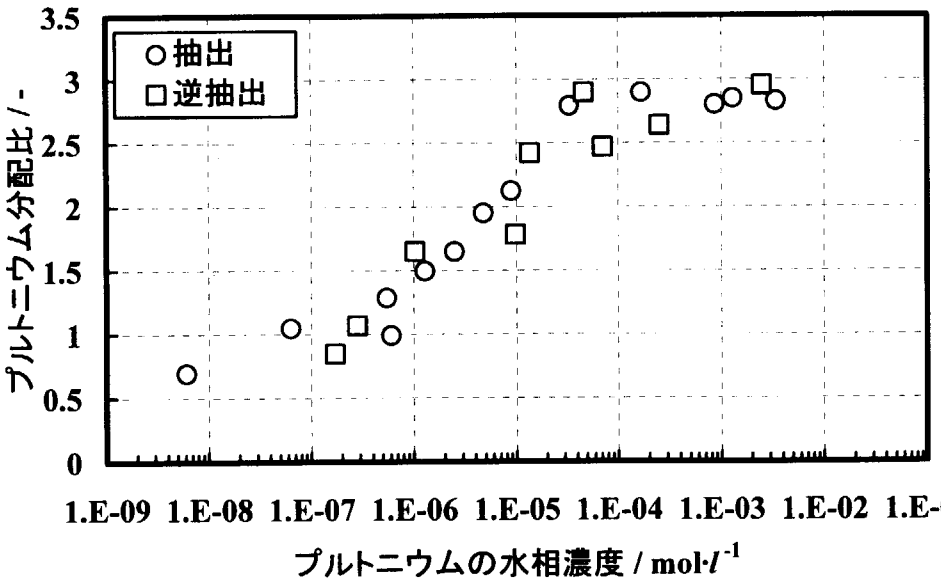


図６．１－２　プルトニウムのバッチ抽出における、分配比の水相プルトニウム濃度による変化[2]。水相：プルトニウム6×10^{-9}～2.8×10^{-3} mol·l^{-1}、硝酸1 mol·l^{-1}。有機相：30 vol% TBP／ドデカン。

以上のことから、本ハンドブックで、プルトニウムのテイリングについては、「今のところ十分な化学的説明を与えることはできない」と指摘しておくにとどめる。

（引用文献）

1） Ochsenfeld, W., Schmieder, H., Theiss, S.: KfK-911, (1970). Baumgärtner, F.: Kerntechnik, 6, 245(1976). Ochsenfeld, W., Baumgärtner, F., Bauer, U., Bleyl, H. J., Ertel, D., Koch, G.: KfK-2558, (1977). Lloyd, M. H.: "Proceedings of the American Nuclear Society National Meeting: The Plutonium Fuel Cycle", American Nuclear Society, La Grange Park (Illinois), (1977).

2） Baumgaertner, F., Stephan, K., Kanellakopulos, B., Kim, J. I.: "ISEC '86 International Solvent Exraction Conference Preprints Volume I", DECHEMA, Frankfurt am Main, 293(1986).

６．２　プルトニウムポリマー

プルトニウム水溶液を取扱う際のプルトニウムポリマーの生成は重要な問題である。臨界管理の点では、生成したポリマーが沈降し、局所的な高プルトニウム濃度領域が発生すると、臨界管理上の制限条件をクリアできなくなる可能性がある。また、プロセス効率の点では、ポリマーがTBPに抽出されないため、その生成量は全量がプロセスからのロスとなる。したがって、再処理工場は、プルトニウムポリマーの生成を防ぐよう設計、運転されねばならない。

プルトニウムポリマーとは、主にPu^{4+}カチオンの加水分解反応によって生成する、プルトニウム水酸化物の重合体のことである。それは、Pu^{4+}の多核ヒドロクソ（OH^-）錯体、あるいは二酸化プルトニウム水和物と言い換えることができる。ポリマーの生成反応は、再処理溶液系の場合、水溶液で起こる可能性がある。ポリマーが生成すると、それは、コロイド粒子、非晶質沈殿あるいは結晶性沈殿の形で凝集し、分散系（コロイド）または相分離系（沈殿）を形成する。ポリマーの生成反応に影響を与える因子としては、硝酸濃度、プルトニウム濃度、プルトニウム／硝酸濃度比、温度、共存イオン、イオン強度をあげることができる。

６．２．１　プルトニウムポリマーの生成反応

プルトニウムポリマーの生成反応は、

ｉ）　Pu^{4+}アコ錯体がプロトンを放出してPu^{4+}ヒドロクソ錯体が生成する加水分解反応

ii）　Pu^{4+}ヒドロクソ錯体の重合反応

に分けることができる。以下、おのおのの反応について述べる。

（１）　加水分解反応

水溶液中で、４価のアクチノイドはアコ錯体$[M(H_2O)_n]^{4+}$（M：Th、Pa、U、Np、Pu）として存在している。このアコ錯体は、中心にあるアクチノイドイオンの電荷密度が高くまたイオン半径が小さいため、酸としての性質が強く、プロトンを放出してヒドロクソ錯体を生成する。すなわち、水溶液中では、下式に示す平衡が成立している。

$$\text{1段目}\quad [M(H_2O)_n]^{4+} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_{n-1}(OH)]^{3+} + H_3O^+$$

$$\text{2段目}\quad [M(H_2O)_{n-1}(OH)]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [M(H_2O)_{n-2}(OH)_2]^{2+} + H_3O^+$$

・・・　　（式６．２－１）

１段目の平衡について、モル濃度を用いた平衡式は、下式となる。

$$\frac{c_{[M(H_2O)_{n-1}(OH)]^{3+}} c_{H_3O^+}}{c_{[M(H_2O)_n]^{4+}}} = K_{h1} \qquad \text{（式６．２－２）}$$

Th^{4+}、Pa^{4+}、U^{4+}、Np^{4+}、Pu^{4+}について、報告されている１段目の平衡定数の値[1]を、**表６．２－１～３**にまとめて示す。

表６．２－１　25 ℃におけるアクチノイド４価カチオンの加水分解反応[1]

１段目の平衡定数 pK_{h1}（$= -\log_{10}K_{h1}$）

カチオン	溶液系	イオン強度 / mol·l^{-1}				
		0.11	0.5	1	2	3
Th^{4+}	$NaClO_4$-$HClO_4$-H_2O			4.23		
	NaCl-HCl-H_2O					5.0
Pa^{4+}	$LiClO_4$-$HClO_4$-H_2O					0.14
U^{4+}	$NaClO_4$-$HClO_4$-H_2O	1.23	1.47	1.56	1.68	2.00
	$NaClO_4$-$HClO_4$-D_2O				1.74	
	NaCl-HCl-H_2O	1.35	1.60	1.73	1.82	
Np^{4+}	$NaClO_4$-$HClO_4$-H_2O				2.30	
	$NaClO_4$-$HClO_4$-D_2O				2.50	
Pu^{4+}	$NaClO_4$-$HClO_4$-H_2O		1.60	1.51	1.73	
	$NaClO_4$-$HClO_4$-D_2O				1.94	

表６．２－２　25 ℃における Pu^{4+}の加水分解反応[1]

１段目の平衡定数 K_{h1}、過塩素酸水溶液系

イオン強度	K_{h1}
0.0	0.18*
0.5	0.025
1.0	0.031

*外挿値、（**式６．２－２**）において濃度ではなく活量を用いた場合の値

表６．２－３　イオン強度 2 mol·l^{-1} における Pu^{4+} の加水分解反応[1)]

１段目の平衡定数 K_{h1}、過塩素酸水溶液系

温度 / ℃	K_{h1}
14.89	0.039 ±0.001
25.00	0.054 ±0.001
34.35	0.088 ±0.001

アクチノイド４価カチオンの酸としての強さは、$Pa^{4+}>>U^{4+}>Pu^{4+}>Np^{4+}>>Th^{4+}$の順である。**表６．２－３**からわかるように、Pu^{4+}についての加水分解反応の平衡定数は、温度の上昇とともに大きくなる。**表６．２－１、２**からは、イオン強度に対する依存性は必ずしも明らではないが、イオン強度の低下とともに平衡定数は大きくなると考えられる。以上をまとめると、Pu^{4+}水溶液中のヒドロクソ錯体の濃度は、

（ｉ）　溶液のプルトニウム濃度の上昇

（ii）　酸濃度の低下

（iii）　温度の上昇

（iv）　イオン強度の低下

にともなって高くなると考えられる。

（２）　重合反応

上述の平衡により、プルトニウムヒドロクソ錯体がある濃度以上になると、重合反応が開始すると考えられる。トリウムの場合にはオリゴマー種が知られているが、プルトニウムのオリゴマー種は知られておらず、$[Pu(H_2O)_{n-1}(OH)]^{3+}$モノマーの存在のみが確認されている[1)]。これは、プルトニウムの場合、$[Pu(H_2O)_{n-1}(OH)_2]^{2+}$以上のヒドロクソ錯体は、不安定で、生成すると直ちに重合反応を起こすことを意味していると考えられる。プルトニウムポリマーは、隣接する２個のプルトニウム原子が、２個の OH^-配位子の O 原子によって橋架けされた構造[2)]を持ち、直鎖、分岐鎖、２、３次元の網目構造を形成すると考えられる。プルトニウムポリマーの平均荷電は、DBP を用いて沈殿させる方法で調べられており、温度 75 ℃、プルトニウム質量濃度 1 g-Pu·l^{-1}、硝酸モル濃度 0.05 mol·l^{-1} で反応させ、プルトニウムの 95 %がポリマー化した場合で、プルトニウム１原子あたり+0.27e[3)]である。プルトニウムポリマーはコロイド粒子（分散系）となり、さらに重合、凝集が進むと沈殿（相分離系）を形成する。生成する沈殿は、非晶質またはホタル石（CaF_2）型の PuO_2 酸化物水和物結晶[1)]となる。

温度が25、80、90、100 ℃の場合について、プルトニウム濃度0～10 g-Pu·l^{-1}における、重合反応が開始される硝酸モル濃度[4]を**図６．２－１**に示す。この図の曲線は0.5～10 g-Pu·l^{-1}の範囲で用いることができる。

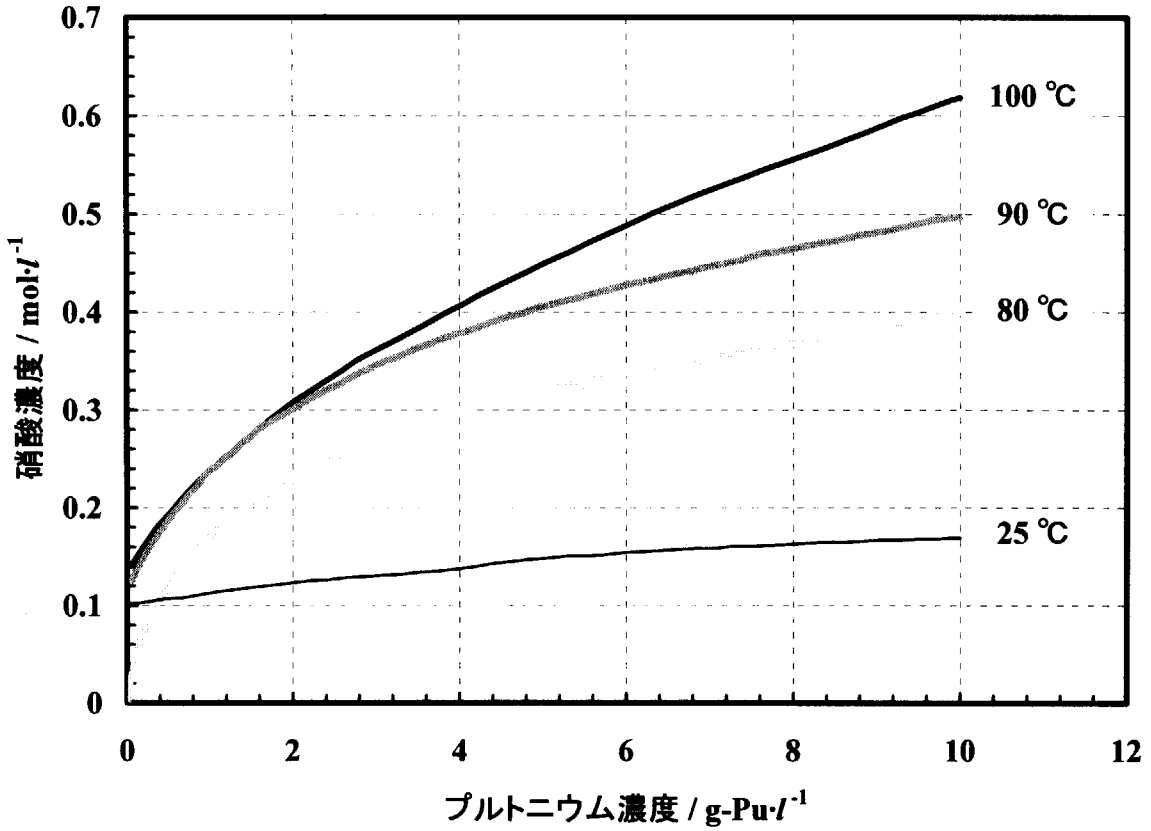


図６．２－１　プルトニウムポリマーが生成し始める硝酸濃度のプルトニウム濃度依存性[4]。温度：25、80、90、100 ℃。

次に、溶液中のプルトニウム濃度が10、20、30、40、50 g-Pu·l^{-1}の場合について、温度30～110℃における、重合が開始される硝酸濃度[4]を、**図６．２－２**に示す。

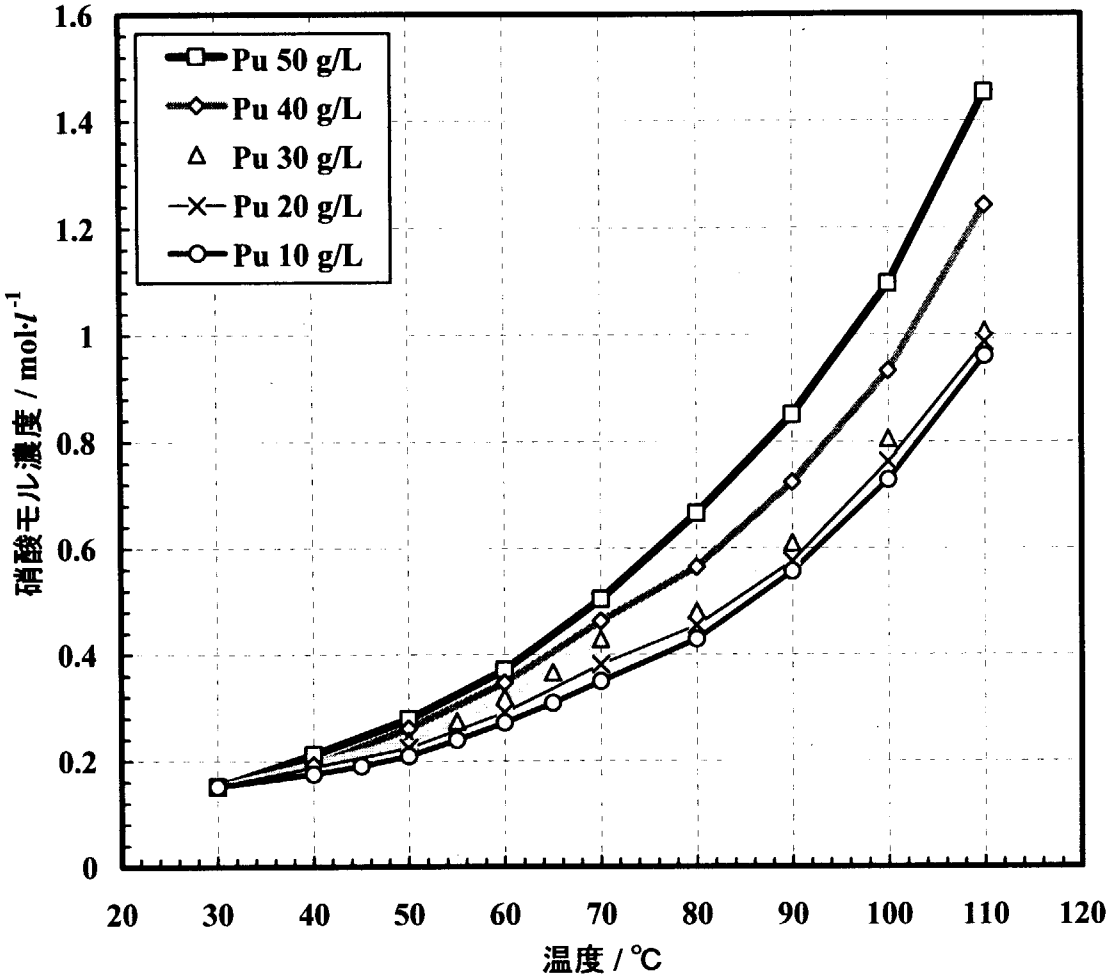


図６．２－２　プルトニウムポリマーが生成し始める硝酸濃度の温度依存性[4]。プルトニウム濃度：10、20、30、40、50 g-Pu·l^{-1}。

重合反応速度は、酸濃度、温度に依存[5]し、プルトニウム濃度の３次に依存[6]する。溶液中のPu^{4+}の２%がプルトニウムポリマーになる時間を求める経験式[3]として、

$$t = 7.66\times10^{-16}\exp\frac{12300}{T}c_{\mathrm{Pu,\,total}}^{1.6}c_{\mathrm{HNO_3,\,initial}}^{4.6} \qquad \text{（式６．２－３）}$$

t [h]：時間、$c_{\mathrm{Pu,\,total}}$ / [mol·l^{-1}]：全プルトニウムのモル濃度

$c_{\mathrm{HNO_3,\,initial}}$ [mol·l^{-1}]：硝酸の初期モル濃度、T [K]：絶対温度

が提案されている。

溶液中に共存するイオンのうち、UO_2^{2+}、NO_3^-について、重合反応への影響が知られている。UO_2^{2+}はポリマーの成長末端と直接反応し、そこでプルトニウムポリマーの成長反応が終了する[6]。NO_3^-は、その濃度が増加することで、下式の不均化反応の平衡を左にシフトさせ、溶液のプロトン濃度がより低くなることにより、間接的に、重合反応を加速する[6]。

$$3Pu^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2Pu^{3+} + PuO_2^{2+} + 4H^+ \qquad (式6．2－4)$$

プルトニウムポリマーは、酸濃度が高くなると解重合反応を起こし、アコ錯体に戻る。温度25℃、ポリマーの濃度1.85 g·l^{-1}、硝酸濃度1、2.5、5、7.5、10 mol·l^{-1}の場合について、解重合率の時間変化[5]を、図6．2－3に示す。

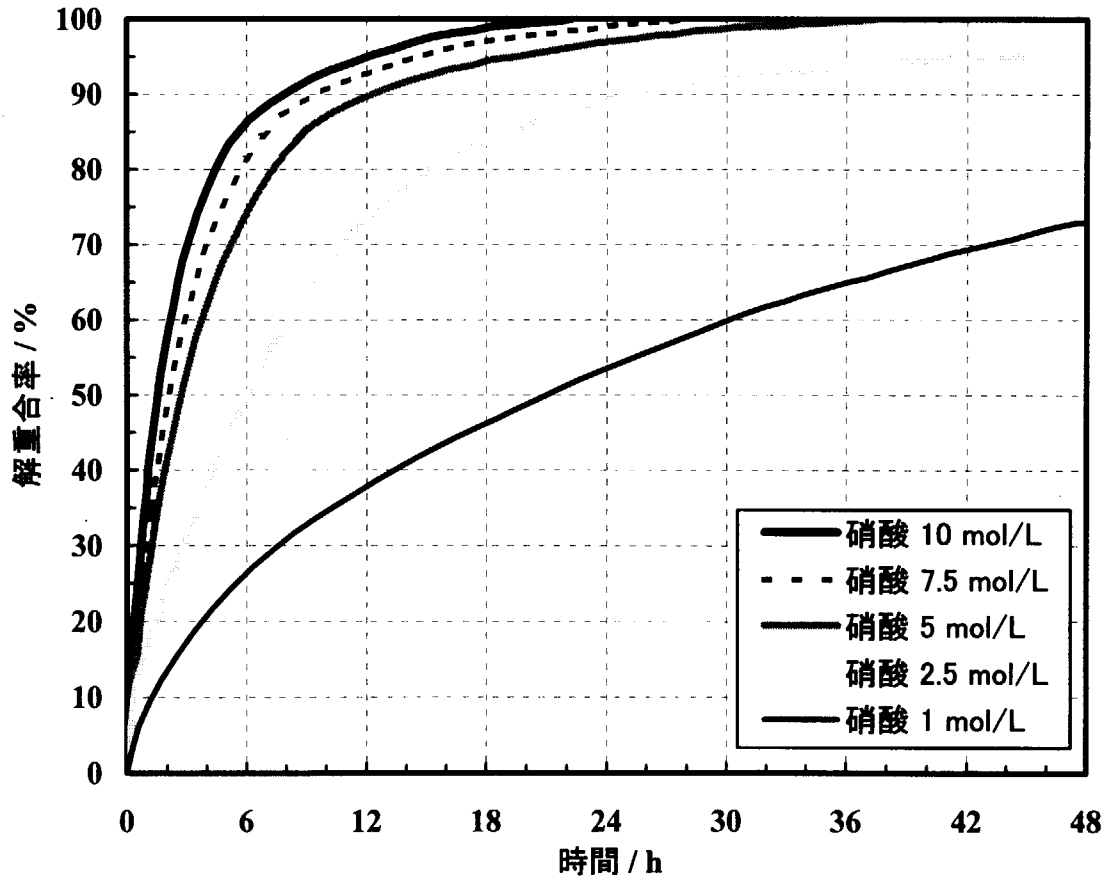


図6．2－3　プルトニウムポリマー解重合率の時間変化[5]。温度：25 ℃。プルトニウムポリマー濃度：1.85 g·l^{-1}。硝酸濃度：1、2.5、5、7.5、10 mol·l^{-1}。

この図からわかるように、酸濃度が高いほど解重合反応速度は速い。また、プルトニウムポリマーが沈殿となった場合の再溶解すなわち解重合は、10 mol·l^{-1} 硝酸中、あるいは 5 mol·l^{-1} 硝酸／0.05 mol·l^{-1} フッ化水素酸の混酸中、加熱することで可能である[4]。

６．２．２　プルトニウムポリマー生成の抑制

プルトニウムポリマーの生成反応速度は速いので、その生成を抑制するには（**式６．２－１**）で示した加水分解反応の平衡が、常に、プルトニウムアコ錯体の側に偏っているようにする必要がある。プロセスでは、プルトニウム水溶液の溶液条件、温度が、常に**図６．２－１**または**図６．２－２**の曲線の下側となるように維持することで、ポリマーの生成を抑制できる。通常の抽出運転条件下では、硝酸濃度が 0.1 mol·l^{-1} 以上あれば生成しない[4]。また、プルトニウム溶液を希釈するときにも、常に希硝酸を使用する。これは、水による希釈時に、撹拌が不十分なため溶液中に局部的、瞬間的に低酸濃度部分が生じても、プルトニウムポリマーが生成するためである。但し、溶解液など、硝酸ウラニルが大過剰に共存している場合には水で希釈してもよい。

６．２．３　プルトニウムポリマー生成時の対策

もし、沈殿が生成した場合には、10 mol·l^{-1} 硝酸、または 0.05 mol·l^{-1} フッ化水素酸／5 mol·l^{-1} 硝酸の混酸を用い、加熱することで溶解できる。溶解に必要な時間は、重合度が高くなるほど長くなる。プルトニウムポリマーがコロイド粒子を形成しており、その水溶液を使用した溶媒抽出工程が予定されている場合には、上に準じてモノマー化を行う。それらいずれでもない場合には、硝酸濃度を高くし、それ以上の生成が抑制できれば十分である。

（引用文献）

1） Katz, J. J., Seaborg, G. T., Morss, L. R., Ed.: "The Chemistry of the Actinide Elements 2nd Ed.", Chapman and Hall, London-New York, Vol. 1, 790-794; Vol. 2, 1484-1489(1986).

2） Toth, L. M., Dodson, K. E.: CONF-850610--43, "Annual Meeting of the American Nuclear Society", 6(1985).

3） Scoazec, H., Pasquiou, J. Y., Germain, M.: "EXTRACTION '90 (Institute of Chemical Engineers Symposium Series No. 119)", Institute of Chemical Engineers, Rugby, 221(1990).

4） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 7, 17-18(1980).

5） Costanzo, D. A., Biggers, R. E.: ORNL-TM-585, "A Study of Polymerization, Depolymerization, and Precipitation of Tetravalent Plutonium as Functions of Temperature and Acidity by Spectrophotomeric Methods: Preliminary Report", (1962).

6） Toth, L. M., Friedman, H. A., Osborne, M. M.: J. Inorg. Nuc. Chem., 43, 2929(1981); Oak Ridge-TN 37830, "ACS Symposium Series No. 216, Aspects of Plutonium (IV). Hydrous Polymer Chemistry", 231(1983).

7．高レベル廃液

高レベル廃液は、ウラン、プルトニウム以外のアクチノイド元素のほとんど全て、およびFP元素の大部分を含む廃液で、使用済燃料から発生する放射能量の大部分を含む。主に、第一サイクル、共除染工程からの抽出残液で、濃縮後、ガラス固化されて処分される。濃縮、ガラス固化の際、一部のFP元素については揮発挙動があることが知られており、この点については**4．4節**で扱う。この章の、**7．1節**では組成、**7．2節**では沈殿生成、**7．3節**ではマイナーアクチノイド分離、**7．4節**では短寿命核種の生成について扱う。

7．1 組成[1)]

高レベル濃縮廃液および高レベル固体廃棄物の発生量、高レベル濃縮廃液中の成分濃度について、炉形（PWR、LWR、FBR）、国別（米、仏、日）にまとめて、**表7．1－1～3**に示す。

表7．1－1 使用済燃料と高レベル廃棄物発生量[1)]

（1） LWR（日本）、LWR、FBR（仏国）

燃料	LWR（日）	LWR（仏）	FBR UO_2-PuO_2
燃焼度 / $GWd \cdot t^{-1}$	28	33	60-80
比出力 / $MW \cdot t^{-1}$	35	30	
燃料1tあたり濃縮廃液量 / l	500	500	2000
燃料1tあたり固体廃棄物量 / kg-酸化物	50.3		
濃縮廃液1lあたり固体廃棄物量 / g-酸化物	100.57	75-160	95-150
濃縮廃液の硝酸濃度 / $mol \cdot l^{-1}$	2.0	1.5	1.5

（2） PWR（米国）

燃焼度 / $GWd \cdot t^{-1}$	20	33	45
比出力 / $MW \cdot t^{-1}$	15	30	30
燃料1tあたり濃縮廃液量 / l	378	378.5	378
燃料1tあたり固体廃棄物量 / kg-酸化物	53.7	40.8	53.04
濃縮廃液1lあたり固体廃棄物量 / g-酸化物	142.06	105.35	140.47
濃縮廃液の硝酸濃度 / $mol \cdot l^{-1}$	3.7		0.5

空欄：情報なし。

表７．１－２　高レベル濃縮廃液中の腐食生成物元素、非金属イオンの濃度 / $g \cdot l^{-1}$

（１）　LWR（日、仏）、FBR（仏国）

燃料		LWR（日）	LWR（仏）	FBR UO_2-PuO_2
燃焼度 / $GWd \cdot t^{-1}$		28	33	60-80
腐食生成物元素酸化物相当の濃度	Fe	3.19	1-30	
	Al	－	0-2	
	Cr	0.56	1.5-3	
	Ni	0.38	1.3-2.6	
	Na	30.37	7-30	
	Mo		0-1*	
	Gd		0-30	
非金属イオンの濃度	SO_4^-		－	
	PO_4^-	1.80	0.28	0.28

*Mo については、表７．１－３に、FP 元素としても値が報告されている。原報[1]で、どのようにして区別したのかは不明である。

（２）　PWR（米国）

燃焼度 / $GWd \cdot t^{-1}$		20	33	45
腐食生成物元素酸化物相当の濃度	Fe	74.30	3.99	4.00
	Al	0.50	－	0.50
	Cr	0.91	0.91	1.82
	Ni	0.37	0.37	0.74
	Na	4.34	－	28.80
	Hg	<0.2	<0.2	<0.2
非金属イオンの濃度	SO_4^-	－		
	PO_4^-	0.28	1.80	0.28

－：不検出。

空欄：情報なし。

表７．１－３　高レベル濃縮廃液中のアクチノイド、FP 元素濃度 / $g \cdot l^{-1}$、

（１）　LWR（日、仏）、FBR（仏国）

燃料		LWR（日）	LWR（仏）	FBR
燃焼度 / $GWd \cdot t^{-1}$		28	33	60-80
アクチノイド元素 酸化物相当の濃度	U	2.29	2.5	2.3
	Pu	0.15		
	Np	1.8	2	1-2.3
	Am	0.32	0.45	
	Cm	0.07		
FP 元素 酸化物相当の濃度	Rb	0.62	0.73	
	Sr	1.67	2.09	
	Y	0.99	1.18	
	Zr	8.4	9.89	
	Mo	8.74	7.98*	
	Tc	2.17	2.07	
	Ru	4.83	2.35	
	Rh	0.76	0.38	
	Pd	2.93	1.20	
	Ag, Cd, In, Sn, Sb	0.34	0.58	
	Te	1.23	1.56	
	Cs	4.87	5.68	
	Ba	3.38	3.17	
	La	2.61	2.98	
	Ce	4.96	6.51	
	Pr	2.31	2.81	
	Nd	8.11	9.33	
	Pm	0.05	0.21	
	Sm	1.74	1.90	
	Eu	0.39	0.42	
	Gd	0.22	0.24	
FP 元素の合計		61.32		63.30

空欄：情報なし。

* Mo については、**表７．１－２**にも、値がある。原報[1)]でどのようにして区別したのかは不明である

（2） PWR（米）

燃焼度 / GWd·t^{-1}		20	33	45
アクチノイド元素酸化物相当の濃度	U	2.70	3.09	2.70
	Pu		0.03	
	Np		0.23	
	Am		0.05	
	Cm		0.01	
FP 元素酸化物相当の濃度	Rb	0.65	0.94	1.30
	Sr	1.55	2.80	3.20
	Y		1.58	
	Zr	8.00	13.06	17.20
	Mo	9.35	13.67	18.70
	Tc	1.82	3.41	4.00
	Ru	4.28	7.85	11.00
	Rh	0.89	1.27	1.60
	Pd	2.09	3.92	5.30
	Ag, Cd, In, Sn, Sb	0.10	0.49	0.30
	Te	0.96	1.92	2.20
	Cs	4.93	7.61	11.00
	Ba	2.91	4.14	6.30
	La		3.91	
	Ce		8.78	
	Pr		3.92	
	Nd	19.92	11.95	44.80
	Pm		0.32	
	Sm		2.44	
	Eu		0.53	
	Gd		0.36	
FP 元素の合計		57.45	94.87	126.90

空欄：情報なし

（引用文献）

1） IAEA: STI/DOC/10/187, “Characteristics of Solidified High-Level Waste Products, IAEA Technical Reports Ser. No.187”, (1979).

７．２　沈殿生成

硝酸濃度2～3 mol·l^{-1}程度の高レベル廃液を、常圧下で蒸発濃縮させると、ジルコニウムとモリブデンとの化学反応により、結晶性のモリブデン酸ジルコニウムの沈殿が生成すること[1]は以前から知られていた。しかし、現在では、高レベル廃液の濃縮は、減圧下、より低い温度で蒸発濃縮されており、その生成を抑制することは可能となっている。但し、その際に、条件によっては、別の沈殿が生成する場合がある。すなわち、溶解度による、ストロンチウム－バリウム硝酸塩の共晶、および、リン酸が廃液中に含まれる場合の、モリブデンとの化学反応によるモリブドリン酸の沈殿の生成である。本節では、まず、７．２．１項で、減圧濃縮時のこれらの沈殿生成について述べる。モリブデン酸ジルコニウムについても、高レベル濃縮廃液では、場合により生成することがあり得る。これについては、７．２．２項で述べる。最後に、沈殿生成の抑制方法と対策としての再溶解について７．２．３項でふれる。

７．２．１　高レベル廃液の減圧濃縮にともなう沈殿生成

高レベル廃液を減圧濃縮する場合の沈殿生成については、表７．２－１に示した金属元素濃度の模擬高レベル廃液を用いた場合について報告されている[2]。この表の中で、FP元素濃度の値については、燃焼度33 GWd·t^{-1}の使用済燃料を再処理した際に0.8 m^3·t-U^{-1}の高レベル廃液が発生する、と想定して決められている。硝酸濃度は3 mol·l^{-1}である。

表７．２－１　模擬高レベル廃液中の金属元素モル濃度[2]

想定燃焼度：33 GWd·t^{-1}、想定発生量：0.8 m^3·t-U^{-1}、硝酸濃度：3 mol·l^{-1}

元素	モル濃度 / mmol·l^{-1}	元素	モル濃度 / mmol·l^{-1}	元素	モル濃度 / mmol·l^{-1}
Cr	0.577	Mo	4.60	Ba	1.08
Mn	2.08	Ru	2.33	La	0.929
Fe	11.1	Rh	0.418	Ce	7.23
Ni	1.19	Pd	0.996	Pr	0.873
Se	0.0846	Ag	0.0371	Nd	2.91
Rb	0.388	Cd	0.0534	Sm	0.592
Sr	1.04	Sn	0.0333	Eu	0.0924
Y	0.619	Te	0.447	Gd	0.0455
Zr	4.88	Cs	1.71		

この模擬高レベル廃液を、約 2.7×10^4 Pa（200 Torr）の圧力のもと、蒸発缶温度 80 ℃、1 時間あたり 3 倍の速度で、（濃縮前の体積）／（濃縮後の体積）の比率で 40 倍まで減圧濃縮した場合の沈殿生成量を、**図７．２－１**に示す。あわせて、リン酸が 10 ppm 共存する場合についても示す。この図からわかるように、40 倍に濃縮した場合、廃液 1 l あたりで、リン酸が廃液中に共存しない場合に約 3 g、リン酸が 10 ppm 共存する場合に約 9 g の沈殿が生成する。硝酸濃度は、5 倍まで濃縮された時点で 9 mol·l^{-1} 程度まで上昇したのち、徐々に低下して 40 倍まで濃縮された時点では 7.5 mol·l^{-1} 程度になる。濃縮により、硝酸濃度が低下する理由は、不揮発性である塩の濃度が上昇し、より硝酸が揮発しやすくなる、すなわち、平衡水相濃度がより低くなるためである。

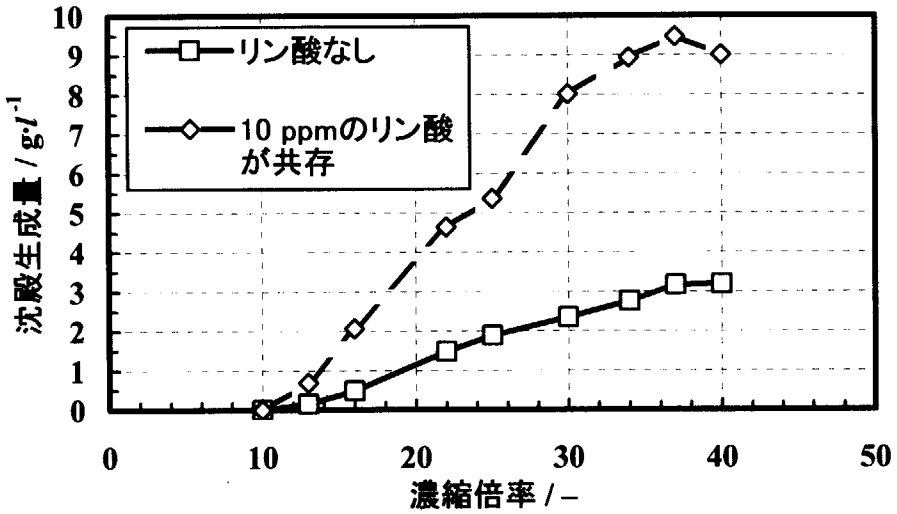


図７．２－１　模擬高レベル廃液濃縮時の沈殿生成量[2)]。硝酸濃度：3 mol·l^{-1}、圧力約 2.7×10^4 Pa（200 Torr）、温度 80 ℃、1 時間あたり 3 倍濃縮。

リン酸が共存しない場合に生成する沈殿は、X線光電子スペクトル（XPS）、X線回折、誘導結合プラズマー原子発光スペクトル（ICP-AES）分析の結果から、組成式 $BaSr(NO_3)_4$ で表される硝酸バリウムーストロンチウムの共晶と同定されている。この共晶が生成する理由は、基本的には、**１．９節**でもふれたように硝酸バリウムの溶解度が低く、飽和して析出するためである。さらに、硝酸ストロンチウムは、硝酸バリウムと同じ結晶構造を持ち、イオン半径もさほど違わない＊ため、結晶が析出する際に、Sr^{2+} と Ba^{2+} が区別されない。それゆえ、硝酸ストロンチウム自体の溶解度は高いにもかかわらず、溶液中の濃度比と同じ原子数比、1：1 で Ba^{2+} と Sr^{2+} が結晶に含まれると考えられる。硝酸水溶液の場合、硝酸バリウムの溶解度は硝酸濃度にも依存し、一定温度のも

＊$Ba(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$：立方晶系、６配位時のイオン半径：Ba^{2+} 1.49 Å、Sr^{2+} 1.32 Å。

とでは、硝酸濃度の増加にともない溶解度は減少する[2)]。

リン酸が共存する場合には、上のバリウム－ストロンチウム共晶に加えて、リン酸とモリブデンが化学反応し、12-モリブド-1-リン酸アニオン $PMo_{12}O_{40}^{3-}$ の沈殿が生成する[2)]。このアニオンは、赤外吸収スペクトル、XPS によって同定されている。沈殿する際の対カチオンとしては、まず、H^+が考えられるが、XPS では Cs の存在が認められていることから、Cs^+も対カチオンとなると考えられる。Cs の定量はなされていないが、アニオンの電荷数だけから考えると、最大で、沈殿に含まれる Cs 原子のモル数は Mo 原子のモル数の 1/4 である。

７．２．２　高レベル濃縮廃液の硝酸濃度低下と加温による沈殿生成

高レベル濃縮廃液は、**７．２．１項**に述べた場合で、濃縮の倍率により 7.5-9 $mol \cdot l^{-1}$ の高い硝酸濃度の水溶液となる。濃縮廃液は、ガラス固化が行われるまで貯留されるが、それに用いる貯槽の腐食を考えると、硝酸濃度はこの値より低い方が望ましい。しかし、硝酸濃度を低下させた場合、**７．２．１項**で述べたものとは異なる沈殿が生成する場合[2、4－7)]がある。

表７．２－２　20 倍濃縮高レベル濃縮廃液を加温した場合の沈殿生成の有無[2)]、加温時間：10 h

硝酸濃度	温度	
	沈殿認められず	沈殿が生成
2	30 ℃	50 ℃以上
4	80 ℃	90 ℃以上
6	90 ℃以下	100 ℃

７．２．１項で述べた模擬の高レベル廃液を 20 倍に濃縮した高レベル濃縮廃液について、方法は明記されていないが、硝酸濃度を低下させて加温すると、硝酸濃度と温度により、沈殿が生成する場合としない場合とが見いだされている[2)]。それらの結果を、**表７．２－２**にまとめて示す。硝酸濃度は 2～6 $mol \cdot l^{-1}$、温度 30～100℃、加温時間は 10 時間である。この際に生成する沈殿は、**７．２．１項**で述べた沈殿とは異なるものである。XPS、X線回折の結果から、この沈殿は、結晶性のモリブデン酸ジルコニウム、組成式 $ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$、と同定されている。この結晶について、単結晶のX線回折により同定された、Zr^{4+}を中心とした構造[3)]を**図７．２－２**に示す。図中に示した４つの Mo^{6+} イオンは互いに等価で、O^{2-}イオンは、結合距離、結合のなす角度から、O_1～O_6 の６種類に分類される。Zr^{4+}と結合している７つの O^{2-}のうち５つ、O_4、O_5、O_6 が、２つの五角錐の底面をなし、O_3 は、おのおの五角錐の頂点にある。Mo^{6+}と結合している６つの O^{2-}は、八面体構造をなしているが、図からわかるように、全て非等価である。特に O_1 と O_2 とでは、結

合距離が異なり、Mo-O_1 は 1.722 Å であるが Mo-O_2 は 2.310 Å である。

図７．２－３に示すように、硝酸濃度 2.0 mol·l^{-1} の模擬高レベル濃縮廃液（Mo、Zr など 11 種の FP 金属元素、Na、腐食生成物元素を含む）を加熱還流すると、時間とともに、モリブデン、ジルコニウム沈殿率が増加する[4、5]。この沈殿率は、溶液中の各元素の濃度から算出されたもので、ある元素の溶液中濃度が低下した場合、それに相当する量は全て沈殿に含まれるという考え方に基づくものである。450 分後には、モリブデンの 90%、ジルコニウムの 50% が沈殿するほか、濃度は低いがテルルの 35%、Nd、Ru 各々の数%が沈殿する。

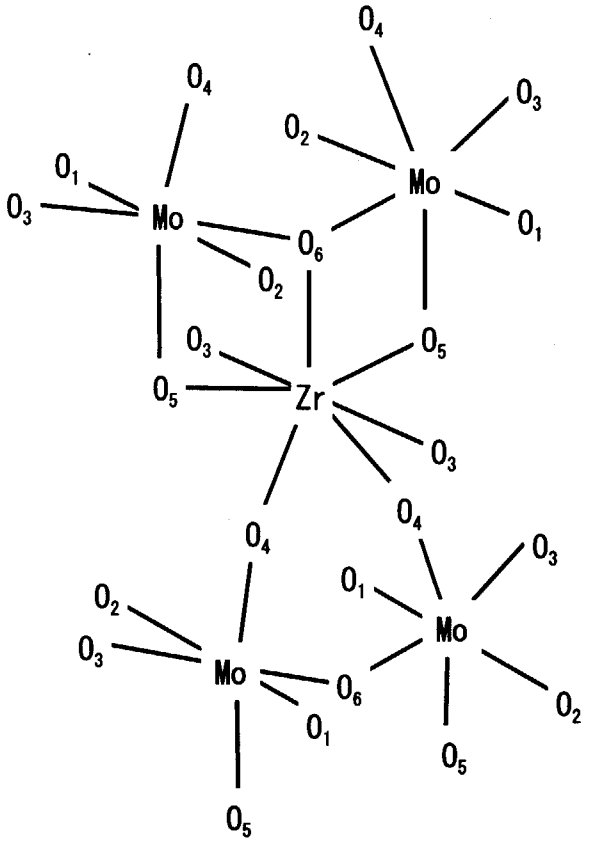


図７．２－２　$ZrMo_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ の構造[3]

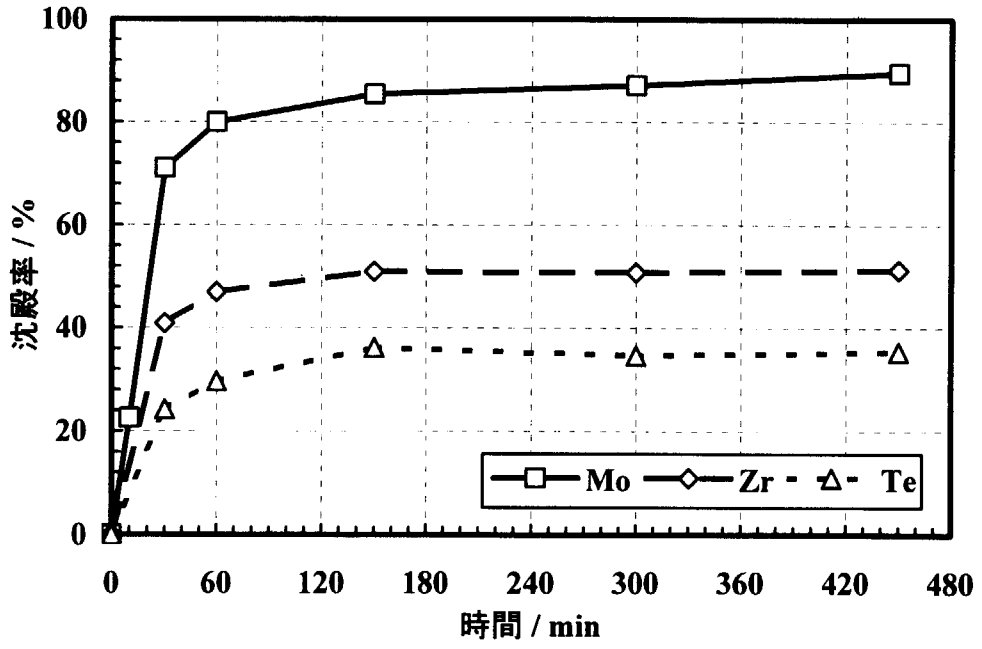


図７．２－３　模擬高レベル濃縮廃液の加熱還流による FP 元素の沈殿率の時間変化。硝酸濃度：2.0 mol·l^{-1}。Mo または Zr の初期濃度：69 mmol·l^{-1}、Te の初期濃度：6.8 mmol·l^{-1}。

7．1節の表7．1－3からは、多くの場合で、高レベル濃縮廃液中のモリブデンとジルコニウムのモル濃度はさほど違わないと考えられる。しかし、仮にその値が大きく異なる場合を考えると、生成する沈殿については違いがあり得る。

モリブデン酸ジルコニウムにおけるモリブデン原子数のジルコニウム原子数に対する化学量論比の値、2を基準に考える。上の内容から、硝酸濃度が3 $mol \cdot l^{-1}$程度で、モリブデンのジルコニウムの対するモル濃度比がおおよそ2、または2より小さい場合（たいていの場合、高レベル濃縮廃液はこれに相当する）に、溶液が50 ℃以上に加温されると、ほぼ化学量論比でモリブデン酸ジルコニウムの沈殿が生成し、沸騰還流温度では、150分で90%以上のモリブデンが沈殿し、余剰のジルコニウムが溶液中に残る。

これに対して、モリブデンのジルコニウムの対するモル濃度比が2より大きい場合には、モリブデン酸ジルコニウムに加えて、MoO_3も沈殿する[6]。MoO_3の沈殿生成については、あまり良く知られていない。

ジルコニウムが共存しない場合には、モリブデンはUO_2^{2+}、Pu^{4+}と沈殿を生成するが、ジルコニウムが共存する場合には、過剰にモリブデンが存在しない限り、モリブデンはジルコニウムと優先的に沈殿を形成し、UO_2^{2+}、Pu^{4+}とは反応しない[6]。

7．2．3　プロセスにおける沈殿生成の抑制・生成時の再溶解

（1）　バリウム－ストロンチウム共晶の沈殿

この沈殿は、溶解度により生成するため、それを抑制するためには濃縮倍率を制限する必要がある。例えば、**7．2．1項**に述べた場合では10倍程度である。仮に、この共晶が生成した場合、いくつかの方法により再溶解できる。方法としては、

（i）　硝酸濃度の低い水溶液または水を供給して蒸発運転を行い、濃縮廃液の硝酸濃度を下げる、

（ii）　上澄みを沈殿から分離し、適当な濃度の硝酸水溶液または水を供給する、

などが考えられる。

（2）　12-モリブド-1-リン酸

この沈殿は、酸濃度が高い場合に生成するので、生成を抑制するには、酸濃度を低く、例えば3 $mol \cdot l^{-1}$程度に制限する必要がある。この沈殿は、アルカリ水溶液に溶解させることができる。

（3）　モリブデン酸ジルコニウム

この沈殿は、酸濃度が低い場合に生成するので、生成を抑制するには、酸濃度を高く例えば6 $mol \cdot l^{-1}$程度に制限する必要がある。この沈殿は、強アルカリ水溶液と酸性水溶液で溶解させることができる。まず、この結晶を強アルカリ水溶液と接触させると、モリブデンがMoO_4^-として溶

解し、ジルコニウムは、水酸化ジルコニウムのゲル状沈殿となる。このゲルは、酸性水溶液に溶解する。

（引用文献）

1） Lloyd, M. H.: Trans. Am. Nuc. Soc., 24, 233(1976).

2） Izumida, T., Kawamura, F.: J. Nucl. Sci. Techol., 27, 267(1990).

3） Clearfield, A., Blessing, R. H.: J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 2643(1972).

4） Kondo, Y., Matsumura, M., Kubota, M.: J. Radioanal. Nucl. Chem., 177, 311(1994).

5） 近藤　康雄：「使用済み燃料の再処理に伴い生成する高レベル放射性廃液からの沈殿生成に関する研究」、博士論文（大阪大学）、(1994)。

6） Rao, B. S., Gantner, E., Reinhardt, J., Stinert, D., Ache, H. J.: J. Nucl. Mater., 170, 39(1990).

7） Kubota, M., Fukase, T.: J. Nucl. Sci. Technol., 17, 783(1980).

7．3 マイナーアクチノイド分離

アクチノイド元素の中で、PUREXプロセスにおいて製品として分離の対象となるのはウランとプルトニウムであり、その他のアクチノイド元素は、一括して高レベル廃液に含まれる。これらのアクチノイド元素は、「マイナーアクチノイド（MA）」と称され、Np、Am、Cmなどである。これらの中で、近年では、特にAm、Cmについて化学的に性質の似たランタノイド元素との分離研究が活発に行われている[1)]。

7．3．1 高レベル廃液からのマイナーアクチノイドの抽出－ランタノイド非分離－

高レベル廃液からのマイナーアクチノイド（MA）抽出剤としては、リン酸アミド化合物であるCMPO[2)]（Carbamoyl Methylene Phosphine Oxide、TBPと混合されたものは特にTRUEX溶媒と呼ばれる）、ジアミド（malonamide）[3)]、アルキルリン酸（TRPO）[4)]、ジグリコールアミド（TODGA）[5)]がある。これらの抽出剤を用いることで、1 $mol\cdot l^{-1}$ 以上の硝酸濃度の水溶液から Am^{3+}、Cm^{3+} を抽出できる。これらの抽出剤は、同時にランタノイドも抽出する。

（1） CMPO単独による硝酸の抽出[6)]

抽出平衡反応としては、（式7．3－1、2）に示した、CMPO1分子に対して硝酸1または2分子が配位する1：1または1：2錯体の生成反応が考えられる。

$$H^+ + NO_3^- + CMPO \rightleftharpoons CMPO\cdot HNO_3 \qquad （式7．3－1）$$

$$2H^+ + 2NO_3^- + CMPO \rightleftharpoons CMPO\cdot 2HNO_3 \qquad （式7．3－2）$$

各々の錯体生成反応の平衡定数を $K_{CMPO,1}$ / −、$K_{CMPO,2}$ / $l\cdot mol^{-1}$ とすると、これらの定数を用いて、有機相中の硝酸濃度を、

$$c_{HNO_3,org} = K_{CMPO,1} c_{CMPO\text{-}free,org} c_{H^+,aq} c_{NO_3^-,aq} \gamma_{\pm}^2 + K_{CMPO,2} c_{CMPO\text{-}free,org} c_{H^+,aq}^2 c_{NO_3^-,aq}^2 \gamma_{\pm}^4$$

（式7．3－3）

$c_{HNO_3,org}$ [$mol\cdot l^{-1}$]：硝酸の有機相モル濃度

$c_{CMPO\text{-}free,org}$ [$mol\cdot l^{-1}$]：フリーCMPOの有機相モル濃度

$c_{H^+,aq}$ [$mol\cdot l^{-1}$]：H^+の水相モル濃度、$c_{NO_3^-,aq}$ [$mol\cdot l^{-1}$]：NO_3^-の水相モル濃度

$\gamma_{\pm}$：硝酸の平均イオン活量係数

と表すことができる。フリーCMPO濃度は、

$$c_{\mathrm{CMPO\text{-}free,\ org}} = c_{\mathrm{CMPO,\ org}} - c_{\mathrm{CMPO\cdot HNO_3,\ org}} - c_{\mathrm{CMPO\cdot 2HNO_3,\ org}} \qquad \text{（式７．３－４）}$$

$c_{\mathrm{CMPO,\ org}}$ [mol·l^{-1}]：CMPOの有機相モル濃度

$c_{\mathrm{CMPO\cdot HNO_3,\ org}}$ [mol·l^{-1}]：CMPO·HNO_3の有機相モル濃度

$c_{\mathrm{CMPO\cdot 2HNO_3,\ org}}$ [mol·l^{-1}]：CMPO·$2HNO_3$の有機相モル濃度

により計算される。水溶液中の硝酸の$\gamma_{\pm}$についてはよく知られており、例えば、１．１０節に示した値を用いることができる。（式７．３－３）を実験データと合わせることによって、$K_{\mathrm{CMPO,1}}$、$K_{\mathrm{CMPO,2}}$を得ることができる。得られている値を表７．３－１に示す。

表７．３－１　CMPO抽出剤による硝酸抽出反応の平衡定数

CMPO濃度 / mol·l^{-1}	希釈剤	$K_{\mathrm{CMPO,1}}$ / -	$K_{\mathrm{CMPO,2}}$ / l·mol^{-1}
0.25	TCE*	1.9±0.1	0.009±0.004
0.5	TCE*	2.21±0.07	0.014±0.004

*TCE：テトラクロロエタン（テトラクロロエチレンとも呼ばれる）

この表から、ここで求められた$K_{\mathrm{CMPO,1}}$、$K_{\mathrm{CMPO,2}}$の値は、CMPO濃度により変化し、それらの平衡定数は、有機相中の各化学種の活量係数を含んだものであると解釈されている。

（２）　CMPOによるAm^{3+}の抽出[2、6]

Am^{3+}の抽出平衡反応としては、（式７．３－５～９）に示した、CMPO３分子に対して、Am^{3+}イオン１個、硝酸０、１、２、３、４分子が配位する反応が考えられる。

$$[Am(H_2O)_9]^{3+} + 3NO_3^- + 3CMPO \rightleftharpoons Am(NO_3)_3\cdot(CMPO)_3 + 9H_2O \qquad \text{（式７．３－５）}$$

$$[Am(H_2O)_9]^{3+} + H^+ + 4NO_3^- + 3CMPO \rightleftharpoons Am(NO_3)_3\cdot(CMPO)_2\cdot(CMPO\cdot HNO_3) + 9H_2O \qquad \text{（式７．３－６）}$$

$$[Am(H_2O)_9]^{3+} + 2H^+ + 5NO_3^- + 3CMPO \rightleftharpoons Am(NO_3)_3\cdot(CMPO)\cdot(CMPO\cdot HNO_3)_2 + 9H_2O \qquad \text{（式７．３－７）}$$

$$[Am(H_2O)_9]^{3+} + 3H^+ + 6NO_3^- + 3CMPO \rightleftharpoons Am(NO_3)_3 \cdot (CMPO \cdot HNO_3)_3 + 9H_2O$$

（式７．３－８）

$$[Am(H_2O)_9]^{3+} + 4H^+ + 7NO_3^- + 3CMPO \rightleftharpoons Am(NO_3)_3 \cdot (CMPO \cdot HNO_3)_2 \cdot (CMPO \cdot 2HNO_3) + 9H_2O$$

（式７．３－９）

Am^{3+}分配係数を表す式を、各反応の平衡定数をK_0 / mol^3·l^{-3}、K_1 / mol^2·l^{-2}、K_2 / mol·l^{-1}、K_3 / －、K_4 / l·mol^{-1}、ニトラト錯体生成定数をβ_1 / －、β_2 / －とし、これらの定数を用いてAm^{3+}分配係数を表すと（式７．３－１０）となる。

$$D_{Am^{3+}} = \frac{c_{CMPO-free,org}^3 c_{NO_3^-,aq}^3 \left(K_0 + K_1 c_{H^+,aq} c_{NO_3^-,aq} + K_2 c_{H^+,aq}^2 c_{NO_3^-,aq}^2 + K_3 c_{H^+,aq}^3 c_{NO_3^-,aq}^3 + K_4 c_{H^+,aq}^4 c_{NO_3^-,aq}^4\right)}{\left(1 + \beta_1 \frac{c_{NO_3^-,aq}}{c_{H_2O,aq}} + \beta_2 \left(\frac{c_{NO_3^-,aq}}{c_{H_2O,aq}}\right)^2\right) c_{H_2O,aq}^9}$$

（式７．３－１０）

この式を実験データに合わせて、得られている各々の定数の値[6]を表７．３－２に示す。

表７．３－２　CMPOによるAm^{3+}抽出に関する定数の値

K_0 / mol^3·l^{-3}	K_1 / mol^2·l^{-2}	K_2 / mol·l^{-1}	K_3 / －	K_4 / l·mol^{-1}	β_1 / －	β_2 / －
1.6×10^6	1.4×10^6	1.17×10^5	425	1.96	86.5	63.2

（３）　TRUEX（混合抽出剤系）による硝酸の抽出[6、7]

抽出平衡反応式は、CMPOについては（式７．３－１、２）、TBPについては、

$$H^+ + NO_3^- + TBP \rightleftharpoons TBP \cdot HNO_3$$　（式７．３－１１）

$$H^+ + NO_3^- + 2TBP \rightleftharpoons (TBP)_2 \cdot HNO_3$$　（式７．３－１２）

が仮定されている。上２式の反応の平衡定数を、それぞれ$K_{TBP,1}$、$K_{TBP,2}$とすると、有機相中の硝

酸濃度は、

$$c_{\mathrm{HNO_3,org}} = K_{\mathrm{CMPO,1}} c_{\mathrm{CMPO\text{-}free,org}} c_{\mathrm{H^+,aq}} c_{\mathrm{NO_3^-,aq}} \gamma_{\pm}^2 + K_{\mathrm{CMPO,2}} c_{\mathrm{CMPO\text{-}free,org}} c_{\mathrm{H^+,aq}}^2 c_{\mathrm{NO_3^-,aq}}^2 \gamma_{\pm}^4 + K_{\mathrm{TBP,1}} c_{\mathrm{TBP\text{-}free,org}} c_{\mathrm{H^+,aq}} c_{\mathrm{NO_3^-,aq}} \gamma_{\pm}^2 + K_{\mathrm{TBP,2}} c_{\mathrm{TBP-free,org}}^2 c_{\mathrm{H^+,aq}} c_{\mathrm{NO_3^-,aq}} \gamma_{\pm}^2$$

（式７．３－１３）

$c_{\mathrm{TBP\text{-}free,org}}$ [mol·l^{-1}]：フリーTBPの有機相中体積モル濃度

$c_{\mathrm{TBP,org}}$ [mol·l^{-1}]：TBPの有機相中体積モル濃度

$c_{\mathrm{TBP\cdot HNO_3,org}}$ [mol·l^{-1}]：TBP·HNO_3の有機相中体積モル濃度

$c_{\mathrm{(TBP)_2\cdot 2HNO_3,org}}$ [mol·l^{-1}]：$(TBP)_2$·HNO_3の有機相中体積モル濃度

と表すことができる。フリーTBP濃度は、

$$c_{\mathrm{TBP\text{-}free,org}} = c_{\mathrm{TBP,org}} - c_{\mathrm{TBP\cdot HNO_3,org}} - c_{\mathrm{(TBP)_2\cdot 2HNO_3,org}}$$

（式７．３－１４）

により計算される。各定数の値を、**表７．３－３**に示す。

表７．３－３　TRUEX混合抽出剤系による硝酸抽出反応の平衡定数

抽出剤濃度 / mol·l^{-1}		希釈剤	平衡定数	値
CMPO	0.2	NPH*	$K_{\mathrm{CMPO,1}}$ / －	6.4±0.4
			$K_{\mathrm{CMPO,2}}$ / l·mol^{-1}	0.02±0.02
TBP	1.4		$K_{\mathrm{TBP,1}}$ / －	0.16±0.01
			$K_{\mathrm{TBP,2}}$ / l·mol^{-1}	0.24±0.01
CMPO	0.5	TCE	$K_{\mathrm{CMPO,1}}$ / －	3.7±0.6
			$K_{\mathrm{CMPO,2}}$ / l·mol^{-1}	0.02±0.02
TBP	0.75		$K_{\mathrm{TBP,1}}$ / －	0.07±0.03
			$K_{\mathrm{TBP,2}}$ / l·mol^{-1}	0.23±0.08

*NPHとはNormal Parafinic Hydrocarbon、直鎖飽和炭化水素のことで、C12(ドデカン)～C14(テトラデカン)の混合物である。ここで用いられているものの平均炭素数は13.4である。

（４）　ジグリコールアミド

高レベル廃液からのマイナーアクチノイド、特にAm^{3+}、Cm^{3+}の分離に用いることのできる抽出

剤の中で、ごく最近に見いだされたジグリコールアミド[5]について述べる。ここで言うジグリコールアミドとは、一般に $R_2NCOCH_2OCH_2CONR_2$ の構造を持つ有機化合物である。**図７．３－１**に、硝酸水溶液と 0.1 mol·l^{-1} TODGA（N,N, N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane diamide、R がオクチル）／ドデカンの間の Am^{3+}、Cm^{3+}の分配比を示す。

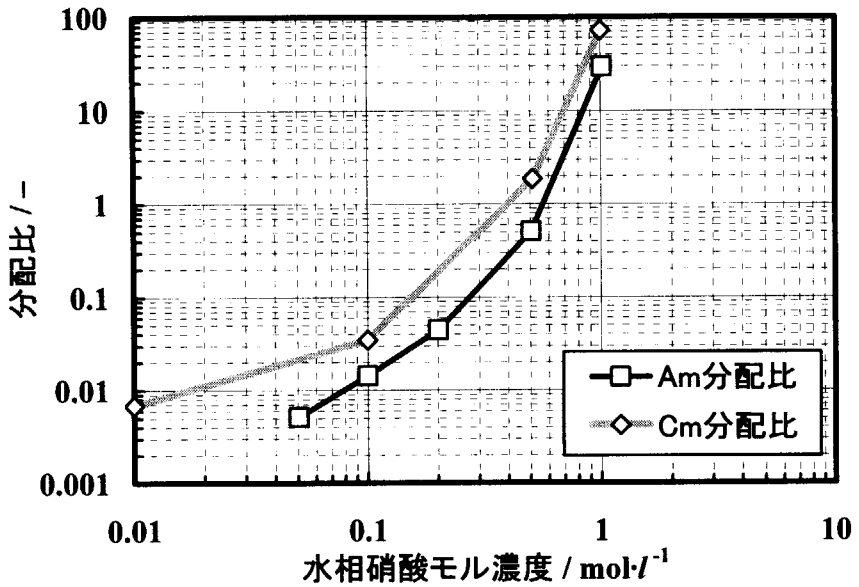


図７．３－１　0.1 mol·l^{-1} TODGA/ドデカンによる Am^{3+}、Cm^{3+}の硝酸水溶液からの抽出。

この図から、分配比が、水相硝酸濃度 1 mol·l^{-1} では高く（Am^{3+}で約 30、Cm^{3+}で約 70）、水相硝酸濃度 0.1 mol·l^{-1} では低い（Am^{3+}で 0.01、Cm^{3+}で 0.03）ことがわかる。これは、溶媒抽出－逆抽出のプロセスが容易であることを意味する。

７．３．２　マイナーアクチノイドとランタノイドの分離

アクチノイド（An）3+イオンとランタノイド（Ln）3+イオンを分離する抽出剤として、ここではアルキル BTP (Bis Triazinyl Pyridine)、について述べる。

まず、その分子構造を**図７．３－２**に示す。BTP は、ピリジン環の 2,6 位をトリアジン環で置換された形をしており、トリアジン環には、メチル（Me）、エチル(Et)、ブチル（Bu）、オクチル（Oc）

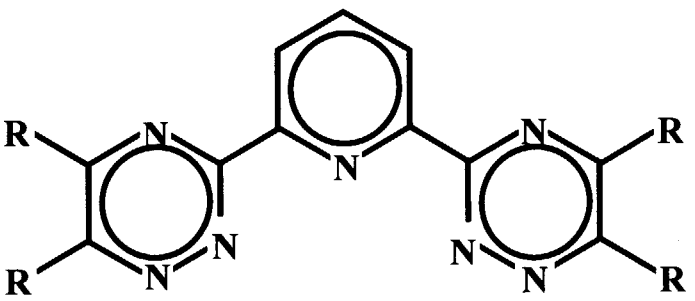


図７．３－２　　BTP の分子構造。

などのアルキル置換基を導入できる。図７．３－３に、Et-BTPによるAmおよびEuの分配係数[8]を示す。

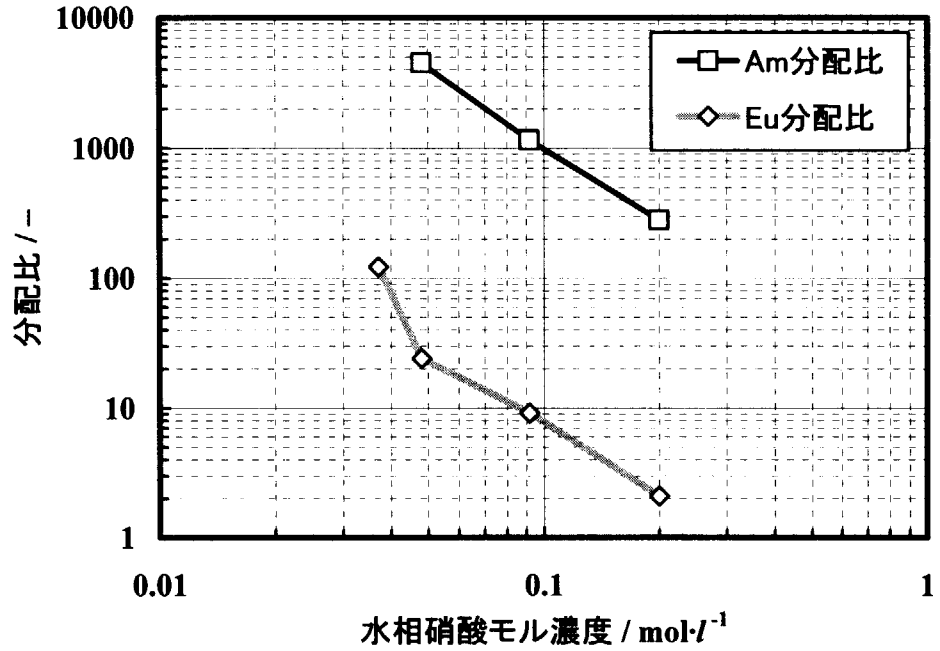


図７．３－３　Am、Euの分配比。0.0267 mol·l^{-1}エチル-BTP（2,6-bis (5,6-diethly-1,2,4-triazin-3 -yl) pyridine）／1 mol·l^{-1} 2-ブロモヘキサン酸／TPH。室温。

７．３．３　Amの選択酸化[9]

Am^{3+}は、Cm^{3+}以降のアクチノイドイオンとは異なり、図７．３－４に示した欠損型ヘテロポリアニオン、$P_2W_{17}O_{61}^{10-}$、の共存下、硝酸水溶液中で、Ⅳ価（Am^{4+}）、またはⅥ価（AmO_2^{2+}）に酸化することができる。これは、AmとCmの相互分離、またはAmと(Cm+Ln)の分離に利用することが考えられている。酸化の方法としては、電気化学的な、Ag^{2+}イオンを媒介酸化剤とした方法[9]がある。

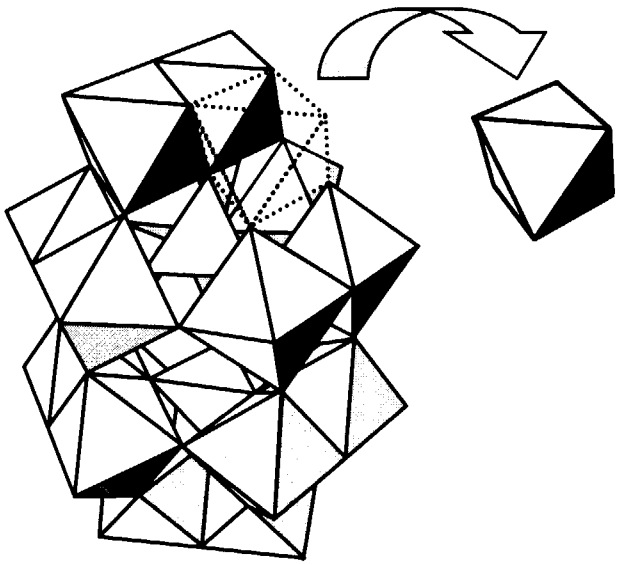


図７．３－４　欠損型ヘテロポリアニオン、$P_2W_{17}O_{61}^{10-}$の構造。

（引用文献）

1） Madic, C., Hudson, M. J., Liljenzin, J. O., Glatz, J.-P., Nannicini, R., Facchini, A., Kolarik, Z., Odoj, R.: EUR19149 en, "New partitioning techniques for minor actinides", (2000).

2） Horwitz, E. P., Martin, K. A., Diamond, H., Kaplun, L.: Solv. Extr. Ion Exch., 4, 449(1986).

3） Cuillerdier, C., Musikas, C., Hoel, P., Nigond, L., Vitart, X.: Sep. Sci. Technol., 26, 1229(1991).

4） Zhu, Y., Jiao, R.: "Proc. of the International Conference on and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options Global '93", American Nuclear Society, La Grange Park (Illinois), 44(1993).

5） Sasaki, Y., Sugo, Y., Tachimori, S.: "Proceedings of Atalante 2000", O2-07(2000). Available via Internet home page "http://www.cea.fr/html/atalante.html"

6） Chaiko, D. J., Vandegrift, G. F., Fredrickson, D. R.: Sep. Sci. Tech., 23, 1435(1988).

7） Chaiko, D. J., Vandegrift, G. F.: Nucl. Technol., 82, 52(1988).

8） Kolarik, Z., Müllich, U., Gassner, F.: Solv. Extr. Ion Exch., 17, 23(1999).

9） Adnet, J.-M.: CEA-R-5615, (1992). Adnet, J.-M., Donnet, L., Brossard, P., Bourges, J.: "Proc. of International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems GLOBAL '95", 1040(1995); "Value Adding Through Solvent Extraction Proc. of ISEC '96", Shallcross, D. C., Paimin, R., Prvcic, L. M., Ed., The University of Melbourne, Melbourne, 1297(1996).

7．4　短寿命核種

最近の再処理工場では、冷却期間が長期化する傾向にあり、原子炉内で生成する短寿命核種は、短い半減期のために、炉排出後の経過時間とともに急速に減衰する。そのため、冷却期間4年の使用済燃料に含まれる全放射能量に対する短寿命の核分裂生成物の放射能量は無視できる程度である。むしろ、燃料の高燃焼度化、プルトニウムの高次化の傾向に伴って、①Cm 等の自発核分裂及び、②プルトニウム等の中性子捕獲核分裂（(n,f)反応）によって再処理施設内で新たに生成する短寿命核種（I-131、Kr-83 など）の寄与が支配的になっている。

（1）　自発核分裂による生成

自発核分裂崩壊定数の大きさ及び使用済燃料中の含有量から、高燃焼度燃料（高次化プルトニウムを含む）において支配的な影響を及ぼす核種は、Cm 及び Pu の下記の同位体元素である。

キュリウム　：Cm-244、Cm-246、Cm-242

プルトニウム：Pu-240、Pu-242、Pu-238

高燃焼度燃料では Cm-244 の影響が最も支配的であり、燃焼度が 45 $GWd \cdot t^{-1}$ 程度の燃料では、再処理施設内で生成する I-131 の 98 %程度を占めると計算されている[1)]。自発核分裂におけるヨウ素の収率は2～3 %の範囲にあり、Cm-244 の場合、3.15%と報告されている[2)]。一方、 Cm-244 の自発核分裂崩壊定数は $1.63 \times 10^{-15}\ s^{-1}$ であるので[2)]、3.7×10^{10} Bq（1 Ci）の Cm-244 からの I-131 の生成速度は、約 130 Bq／日程度と計算される。同様に、1 g のプルトニウムから 1 日当たり生成する I-131 量は 0.5 Bq／日程度である。

（2）　中性子捕獲核分裂（(n,f)反応）による生成

自発核分裂反応にともなって中性子が放出される。また、プルトニウム等の多くの TRU 核種が崩壊の際に放出するα線は再処理工程内の窒素、酸素、炭素等の軽元素と(α,n)反応を行って中性子を放出させる。これらの高速中性子は溶液中で減速されつつ核分裂性物質によって吸収されて、比較的小さな寄与ではあるが、中性子捕獲核分裂（(n,f)反応）を起こさせる。たとえば、(n,f)反応による I-131 の生成量は、自発核分裂性核種濃度、α崩壊核種濃度及び軽元素濃度とともに、Pu-239 等の核分裂性核種の濃度に依存する。

（3）　再処理工程での発生量

民間再処理施設と同様な施設について、自発核分裂及び(n,f)反応による I-131 生成量の評価が行われている[1)]。使用済燃料組成、工程内の Cm 及び Pu 内蔵量及び設備の年間稼働日数等の想定に依存するが、主要な発生源における発生量は**表7．4－1**のようにまとめられる。この表に示されるように、自発核分裂起源のヨウ素が、全体の 90.9 %を占める。また、その 90.9 %のうちの 98% は、Cm-244 の核分裂によるものである。したがって、Cm を最も多く内蔵している高レベル廃液

貯蔵建家、とくに高レベル廃液濃縮液貯槽からの発生量が支配的な部分を占める結果となっている。溶解槽では自発核分裂に比較して中性子捕獲核分裂による生成の割合が大きい。

再処理施設における I-131 の年間放出量は約 1.9×10^{11} Bq／年程度であり、これは I-129 の年間放出量に比べ約１桁大きな値となっている。再処理工程内で新たに生成する I-131 については、工程内挙動はもとより、溶液中濃度などの測定結果についても報告はない。

表７．４－１大型再処理施設におけるヨウ素-131 の発生量分布の計算結果

主な発生源	生成量：Bq/年					
	自発核分裂起源		(n,f)反応起源		合算値	
前処理工程					1.29×10^{10}	(6.7 %)
剪断機、溶解槽等	2.1×10^{8}	(0.1 %)	1.5×10^{8}	(0.8 %)		
塔槽類等	3.3×10^{9}	(1.7 %)	7.9×10^{9}	(4.1 %)		
共除染工程					1.07×10^{10}	(5.6 %)
塔槽類等	2.9×10^{9}	(1.5 %)	4.8×10^{9}	(2.5 %)		
HLLW 濃縮工程	3.0×10^{9}	(1.6 %)				
プルトニウム精製工程					1.24×10^{9}	(1.7 %)
塔槽類等	1.2×10^{8}	(0.1 %)	1.0×10^{9}	(0.5 %)		
Pu 濃縮液一時貯槽等	2.2×10^{8}	(0.1 %)	1.9×10^{9}	(1.0 %)		
U/Pu 混合脱硝工程					1.17×10^{8}	(0.3 %)
塔槽類	8.1×10^{7}	(0.0 %)				
溶液工程			5.1×10^{8}	(0.3 %)		
粉末工程			2.6×10^{7}	(0 %)		
高レベル廃液貯蔵工程					1.37×10^{11}	(71.4 %)
高レベル廃液濃縮貯槽	1.2×10^{10}	(64 %)				
不溶性残さ廃液貯槽等	1.2×10^{10}	(8.9 %)				
高ﾚﾍﾞﾙ廃液ｶﾞﾗｽ固化工程					1.4×10^{10}	(12.4 %)
塔槽類	2.2×10^{10}	(11.5 %)				
ガラス溶融炉	2.2×10^{9}	(1.0 %)				
合　計	1.73×10^{11}	(90.9 %)	1.77×10^{10}	(9.1 %)	1.91×10^{11}	(100 %)

注、() は全生成量に対する割合(%)

（引用文献）

1） 日本原燃サービス（株）他：JNFS R-91-003、「核分裂により生成する短半減期の放射性物質の評価について」、(1991)。

2） Flynn, K. F. et al.: Physical Review C, 6, 2211(1972).

8．放射線分解

PUREXプロセスにおいて、硝酸水溶液は、ウラン、プルトニウム、核分裂生成物（FP）などからの放射線の照射を受ける。硝酸水溶液の放射線分解により生成する、水素（H_2）ガス、各種のラジカル、イオンなどの活性種、および亜硝酸、過酸化水素などの反応性の高い分子は、安全管理や工程管理上重要である。

ここで、以後の記述で頻用するG値についての説明を記しておく。A+ B+…からなる系について、放射線化学反応、

$$A + B + \cdots \rightarrow C + D + \cdots \qquad \text{（式８－１）}$$

A、B、…：分子、イオンなど反応の原料物質

C、D、…：分子、イオンなど反応の生成物

を考える。反応の進行度、すなわち、原料物質A、B、…の個数の減少、C、D、…の個数の増加が、単純に吸収した放射線によるエネルギーに比例すると仮定し、吸収エネルギー100 eV（= 1.60218×10^{-17} J 、4.4505×10^{-24} kWh、3.82743×10^{-18} cal）あたりの生成物C、D、…各々の個数の増加を、C、D、…各々の生成G値、同じく原料物質A、B、…各々の個数の減少を、A、B、…各々の分解G値と呼ぶ。

８．１　水の放射線分解[1、2)]

硝酸について述べる前に、水の放射線分解について簡単にふれておく。放射線が水の中に入射したときに起きる現象は、（１）物理過程、（２）物理化学過程、（３）化学過程に分類される。それぞれの現象の時間スケールは、（１）が 10^{-11} s以下、（２）が 10^{-14}～10^{-3} s、（３）が 10^{-10} s以上である。

（１）　物理過程

放射線が水に入射したとき、最も初期に起こる現象は、水の分子軌道にある電子への、放射線からのエネルギー付与過程（物理過程）で、静電相互作用（荷電粒子線）またはコンプトン効果（X線、γ線）による。ある一つの水分子について、付与されたエネルギーが十分に大きければ、水分子は電子を失ってイオン H_2O^+ となる。そのために必要なエネルギーの平均値は、気体の水の場合で30.5 eV [3)] である。付与されたエネルギーがイオン化に不十分であれば、励起分子 H_2O^* となる。これらのエネルギー付与過程の時間スケールは 10^{-16} sec である。

$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^+ + e^- \qquad \text{（イオン化）} \qquad \text{（式８．１－１）}$$

$$H_2O \rightsquigarrow H_2O^* \qquad \text{（励起）} \qquad \text{（式８．１－２）}$$

一方、イオン化と同時に放出された電子については、それの得たエネルギーによっては、あらたにイオン化または励起を引き起こし得る。その場合、この電子はδ線と呼ばれ、特にγ線の場合、その効果のほとんどはこのδ線によるものである。この電子が、十分にエネルギーを失って、あらたなイオン化または励起を引き起こさなくなる時間スケールは 10^{-12} sec である。

2） 物理化学過程と化学過程

1）で生成した H_2O^+、e-、H_2O^*は引き続いて化学反応（物理化学過程）を起こす。H_2O^+イオンと隣接 H_2O 分子との反応が最も速く、時間スケールは 10^{-14} sec である。この反応により、ヒドロニウムカチオン H_3O^+、OH·ラジカルが生成する。

$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH\cdot \qquad \text{（式８．１－３）}$$

次に速い現象は、H_2O^*の解離反応で、時間スケールは 10^{-13} sec である。

$$H_2O^* \rightarrow H\cdot + OH\cdot \qquad \text{（式８．１－４）}$$

$$H_2O^* \rightarrow H_2 + O\cdot \qquad \text{（式８．１－５）}$$

一方、エネルギーを失った e^-は、水に捕捉されて水和電子 $e^-(H_2O)_n$ が生成する。その時間スケールは 10^{-11} sec である。

$$e^- + nH_2O \rightarrow e^-(H_2O)_n \qquad \text{（式８．１－６）}$$

これらの反応によって生成したラジカルや水和電子が、バルクの水の中に拡散して化学反応を起こす（化学過程）ことも十分に起こり得るが、バルク中に拡散する前に、生成した場所の近傍でも、さらに化学反応を起こす（物理化学過程）。この反応は、放射線の通路を含む空間的に限定された領域で起き、領域の形として、**図８．１－１**に模式的に示したスパー（数 10 Å の球状の空間）やトラック（スパーが複数連なったもの）などがある。この化学反応の時間スケールは 10^{-11}～10^{-8} sec で、例えば、以下に示したような反応が考えられている。

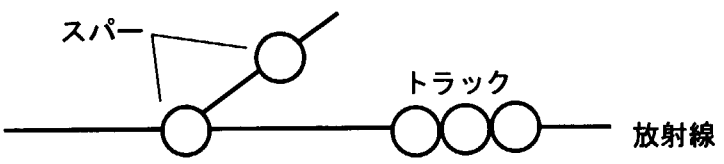


図８．１－１ スパー、トラックの模式図

$OH\cdot + OH\cdot \rightarrow H_2O_2$　過酸化水素生成　（式８．１－７）

$H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2$　水素生成　（式８．１－８）

$e^-(H_2O)_n + e^-(H_2O)_m \rightarrow H_2 + 2OH^- + (m+n-2)H_2O$　水素生成　（式８．１－９）

$e^-(H_2O)_n + OH\cdot \rightarrow OH^-$　（式８．１－１０）

$H\cdot + e^-(H_2O)_n \rightarrow H_2 + OH^-$　水素生成　（式８．１－１１）

これらの生成物も、バルクの水に拡散して化学反応を起こす（化学過程）。

γ線などによる$e^-(H_2O)_n$、H·、OH·、H_2O_2、H_2の生成G値[3]を、水の分解G値[2]とあわせて**表８．１－１**に示す。液性が中性から酸性になると、H·ラジカルの生成G値が大きく増加し、水の分解G値、水和電子、OH·ラジカルの生成G値も増加する。一方、H_2O_2、H_2の生成G値はほとんど変わらない。γ線などの場合、O_2はあまり生成せず、その生成G値は小さい。

表８．１－１　γ線、X線、電子線照射による水の放射線分解のG値[2、3]

		0.4 mol·l^{-1} 硫酸水溶液	中性
	生成物		
生成G値[3]	$e^-(H_2O)_n$	3.6	2.7
	H·	3.6	0.6
	OH·	2.9	2.2
	H_2O_2	0.8	0.7
	H_2	0.45	0.4
分解G値[2]		4.5	3.6

同様に、酸性の水について、α線によるG値[4]を**表８．１－２**に示す。γ線などの場合と比べると、H·ラジカル、OH·ラジカルの生成G値はかなり小さく、水の分解G値もやや小さい。一方、H_2O_2、H_2の生成G値は大きい。また、α線の場合には、O_2も生成し、0.4 mol·l^{-1}硫酸に対してCm（Cm-244が83％）のα線によるO_2生成G値として0.17±0.06[4]が得られている。

表８．１－２　Pu（Pu-238が80％）のα線による水の放射線分解のG値[4]

		酸性 pH 0.5
	生成物	
生成G値	H·	0.60
	OH·	0.50
	H_2O_2	1.45
	H_2	1.57
分解G値		3.6

これらの表の比較から、水の放射線分解における γ 線などと α 線との違いとして、

① γ線などの場合、ラジカル種が多く生成し、分子種は少なく、

② α線の場合、分子種が多く生成し、ラジカル種は少ない、

とまとめることができる。この違いは、LET（Linear Energy Transportation、線エネルギー付与）効果と呼ばれる。

８．２　硝酸水溶液の放射線分解

（１）　水素ガスの生成

硝酸水溶液の放射線分解の結果、様々な物質が生成し、気相にガスとして出てくる。そのうちの、水素（H_2）ガスの生成 G 値は、水溶液中の硝酸濃度、Pu 濃度、液深に依存することが報告されている。

図８．２－１に、γ 線[5]および α 線[6－8]による、硝酸水溶液からの H_2 ガス生成 G 値の硝酸濃度依存性を示す。γ 線の場合には Co-60 の外部線源、α 線の場合は、Pu または Cm の溶液で内部線源である。

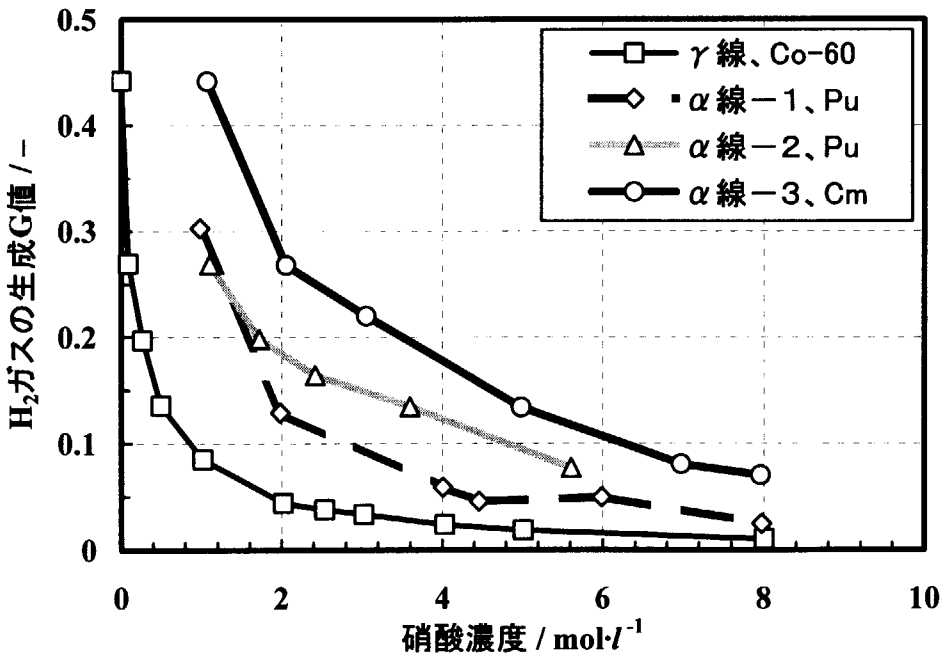


図８．２－１　γ線およびα線照射による硝酸水溶液からの H_2 ガス生成 G 値。□[5]：γ線、Co-60。◇[6]：α線、Pu 溶液。△[7]：α線、Pu（Pu-239 が 62.83 または 74.37 wt%）溶液、100 g-Pu·l^{-1}。○[8]：α線、Cm（Cm-244 が 83 atom%）溶液。

この図から、γ線、α線のいずれの場合でも、硝酸濃度が高くなるのにともなって、H_2ガス生成G値が小さくなることがわかる。H_2ガス生成G値と硝酸濃度との関係は、単に硝酸と水の間のエネルギー分配を考えるだけでは説明できない。硝酸モル濃度の1/3乗とH_2ガス生成G値との間におおよそ直線関係がある[5、8]ことから、スパー内で、硝酸と反応してH_2生成が抑制される機構が考えられている。また、この図からは、α線によるG値の方が、γ線によるG値よりも大きいことがわかる。これは、**表8．1－1、2**に示したように、水からのH_2ガス生成G値は、α線についての値（1.57）の方がγ線についての値（0.45）よりも大きいためである。

さらに、α線の場合で、線源がCmの場合とPuの場合を比べると、Puの場合の値の方が小さいことがわかる。これは、硝酸の場合と同様に、イオンとして溶解しているPu^{4+}がスパー内でH_2生成を抑制する化学反応を起こすことが理由で、Pu濃度の1/3乗とH_2ガス生成G値との間にも直線関係[7]が見いだされている。

図8．2－2に、Co-60によるγ線の場合について、H_2ガス生成G値の液深に対する依存性[9]を示す。この図からわかるように、液深が10 cmまではG値はおおよそ一定であるが、液深が10 cmを越えると、G値は急激に減少し、G値の対数と液深の対数との間に直線関係が成立する。液深効果は、硝酸濃度、線量率の増加とともにわずかに強くなる。α線の場合[7]にも液深効果が認められているが、γ線の場合ほど大きくはない。

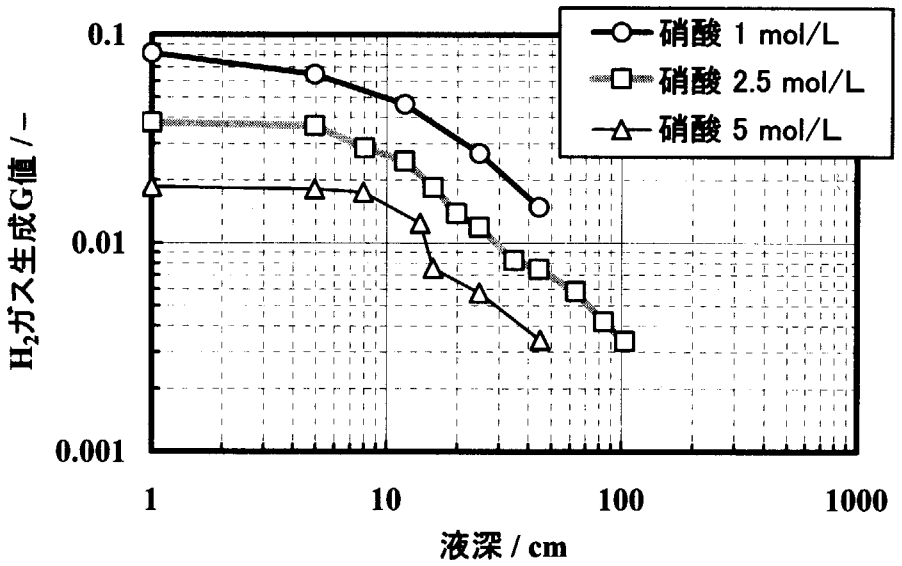


図8．2－2　Co-60のγ線によるH_2ガス生成G値に対する液深効果[9]。

H_2ガス生成G値の温度に対する依存性は、γ線の場合[9]に認められており、温度の上昇にともなって、G値が大きくなる。

（2） 過酸化水素、ラジカル類の生成

表８．２－１に、報告されている過酸化水素、ラジカル種の生成Ｇ値[10]を示す。

表８．２－１ 過酸化水素、ラジカル種の生成Ｇ値[10]

放射線	硝酸濃度	生成物		
		H_2O_2	水和電子	OH·ラジカル
γ線	3	1.15～1.2	6.1～6.2	2.8
α線	3	1.5～1.8	4.8～5.7	1.4～2.1
	6	1.5	4.3	1.3
α、γ線	6	1.1～1.15	6.1～6.5	2.0～2.1

表８．１－１、２に示した水（酸性）の場合と比べると、γ線の場合の水和電子生成Ｇ値、およびα線の場合のOH·ラジカル生成Ｇ値が特に大きい。

（3） 亜硝酸の生成

β線またはγ線による亜硝酸（HNO_2 または NO_2^-イオン、ここでは特に区別しない）の生成Ｇ値の硝酸濃度依存性[4]を、図８．２－３に示す。

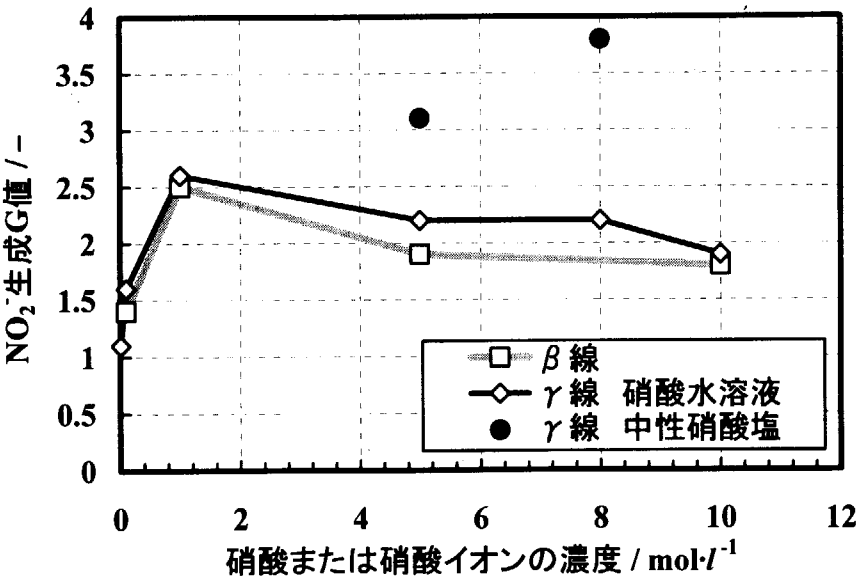


図８．２－３ β線、γ線による亜硝酸生成Ｇ値の硝酸濃度依存性[4]。γ線源：Co-60、β線源：Sr-90/Y-90。

この図から、硝酸濃度が 1 mol·l^{-1} 以下の範囲では、硝酸濃度の増加にともなって亜硝酸の生成G値は増加するが、硝酸濃度が 1 mol·l^{-1} 以上では、逆に、硝酸濃度の増加にともなって亜硝酸の生成G値は減少することがわかる。

図中にあわせて示した、中性の硝酸塩水溶液の場合には、硝酸イオン濃度の増加にともない、亜硝酸の生成G値は単調に増加する。また、硝酸または硝酸イオン濃度が同じ場合では、中性の水溶液からの生成G値の方が、酸性水溶液からの生成G値より大きい。言い換えると、プロトン濃度が増加すると、生成G値は小さくなる。

図８．２－４には、α線の場合について、亜硝酸の生成G値の硝酸濃度依存性[4、11]を、**図８．２－３**のγ線の場合とあわせて示す。この図から、硝酸濃度が低い場合、α線による亜硝酸の生成G値は、γ線による値より小さいことがわかる。さらに、β線、γ線の場合とは異なり、α線の場合には、硝酸濃度の増加にともなって亜硝酸の生成Gが単調に増加することもわかる。硝酸濃度が 0 mol·l^{-1} から 0.1～1 mol·l^{-1} まではG値は速やかに増加するが、それ以上ではG値の増加は緩やかである。また、α線の場合[11]にも、γ線の場合と同様に、硝酸および硝酸イオン濃度が同じ場合、プロトン濃度が高い方が、亜硝酸の生成G値が小さくなることが報告されている。

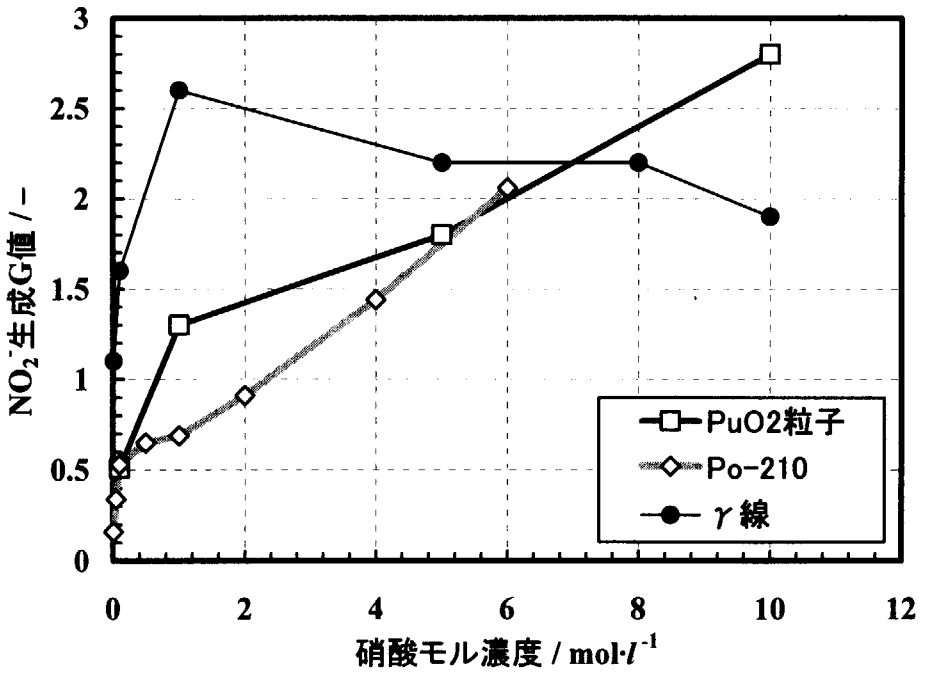


図８．２－４　α線およびγ線による亜硝酸生成G値。□[4]：PuO_2 固体粒子、◇[11]：Po-210、●[4]：Co-60。

① 亜硝酸の生成機構・低い硝酸濃度

硝酸濃度が十分低い場合、放射線エネルギーのほとんどは水によって吸収される。この場合の亜硝酸の生成については、水の放射線分解により生成するH·ラジカルまたはOH·ラジカルと硝酸イオンとの化学反応[4]による間接的な反応機構、

$H\cdot + NO_3^- \rightarrow NO_2 + OH^-$　（NO_2生成）　**（式８．２－１）**

$2NO_2 + H_2O \rightleftarrows NO_2^- + NO_3^- + 2H^+$　（NO_2^-生成平衡）　**（式８．２－２）**

$OH\cdot + NO_2^- \rightarrow NO_2 + OH^-$　（NO_2生成、NO_2^-消費）　**（式８．２－３）**

が提案されている。この機構に基づけば、α線による生成G値がγ線による値より小さいことは、前節で述べたLET効果、すなわち、α線の場合にはラジカル種の生成が少ないこと、で説明できる。また、亜硝酸生成G値の硝酸イオン濃度に対する依存性は、硝酸イオン濃度が増加すると（**式８．２－１**）の反応が進行する、と説明される。ただし、γ線の場合、線量が高くなると、見かけ上のG値が低下することから、（**式８．２－１～３**）以外の反応も存在することが示唆されている[4]。

② 亜硝酸の生成機構・高い硝酸濃度

硝酸濃度が十分高い1 mol·l^{-1}以上の場合には、上で述べた間接反応に加えて、NO_3^-イオンまたはHNO_3分子の直接的な放射線分解によっても亜硝酸が生成する。反応としては、

硝酸イオンの反応

$NO_3^- \rightarrow NO_2^- + O\cdot$　（NO_2^-の直接生成）　**（式８．２－４）**

あるいは

$NO_3^- \rightarrow NO_2 + O\cdot + e^-$　（NO_2の生成）　**（式８．２－４′）**

非解離硝酸分子の反応

$HNO_3 \rightarrow NO_2 + OH\cdot$　（NO_2の生成）　**（式８．２－５）**

が提案されている[4]。とくに高い硝酸濃度、例えば10 mol·l^{-1}では硝酸の解離度は0.501（**表１．１０－１**より）で非解離硝酸分子の比率が多く、（**式８．２－５**）の反応がより支配的になる。

（４） 酸素ガス

γ線の場合について、報告されている酸素（O_2）ガスの生成G値[4、5]をまとめて、**表８．２**

－２に示す。

表８．２－２　γ線によるO_2ガス生成G値[4、5)]

硝酸濃度 / mol·l^{-1}	O_2ガス生成G値	文献
0.1	0.01	4）
1	0.04	
10	0.7	
1	0.079	5）
3	0.19	

図８．２－５には、これらの値を、O_2ガス生成G値の硝酸濃度依存性として示す。この図から、単純に、O_2ガスの生成G値が硝酸濃度に比例するものとして、最小自乗法により近似式を求めると（**式８．２－６**）となる。

$$G_{O_2,gas} = 0.069 c_{HNO_3} \qquad \text{（式８．２－６）}$$

c_{HNO_3} [mol·l^{-1}]：硝酸のモル濃度

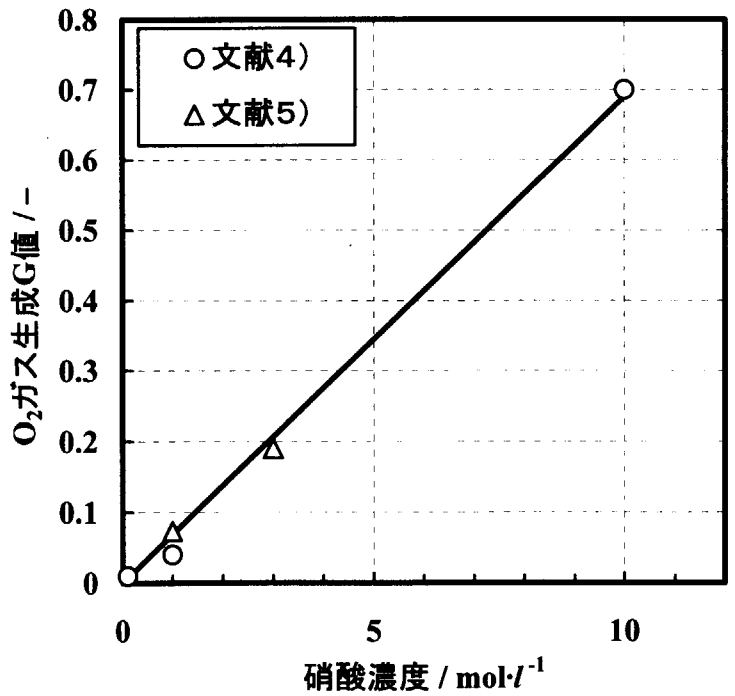


図８．２－５　γ線による硝酸水溶液からのO_2ガス生成G値[4、5)]の硝酸濃度依存性。線源：Co-60。

α線の場合にも、γ線の場合と同様、硝酸濃度の増加にともなって O_2 ガス生成 G 値は大きくなる[4]。硝酸と水への放射線エネルギー配分が電子分率（系内に存在する全電子のうち、ある分子、イオンなどに帰属する電子の比率）に比例するとの仮定のもとで、100％ 硝酸の O_2 ガス生成 G 値を 2.0、水についての O_2 ガス生成 G 値を 0.2 として、任意組成の硝酸水溶液からの O_2 ガス生成 G 値、$G_{O2,gas}$ の計算式、

$$G_{O_2,gas} = 0.2 f_{H_2O} + 2.0 f_{NO_3^-} \qquad \text{（式８．２－７）}$$

f_{H_2O} / - : 水の電子分率、$f_{NO_3^-}$: NO_3^- の電子分率

が提案されている[8]。**図８．２－６**には、報告されている酸素ガスの生成 G 値[7、8、11]を、**（式８．２－７）**による計算値と合わせて示す。この図から、**（式８．２－７）**は、ほぼ実験値を再現しており、特に、3 mol·l^{-1} 以上の硝酸濃度の場合には、よく一致していることがわかる。ただし、この式と明らかに矛盾する実験結果[6]も報告されており、この結果の解釈については、いまのところ保留する。

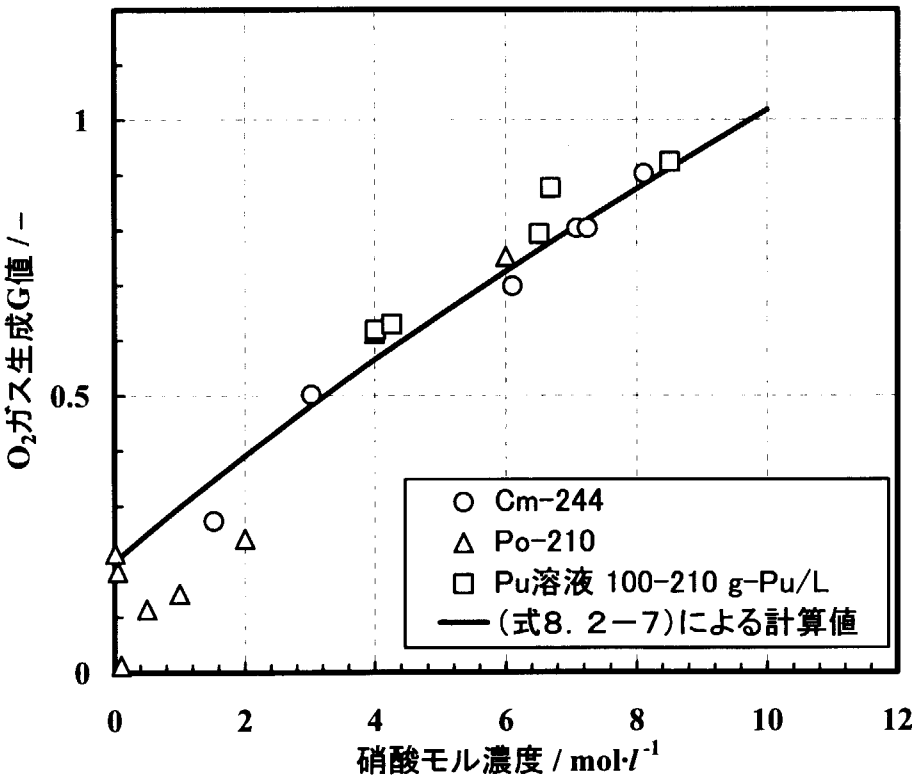


図８．２－６　O_2 ガス生成 G 値の硝酸濃度依存性。－：（式８．２－１）[8]に基づく計算値と実験値。○[8]：Cm-244、△[11]：Po-210、□[7]：100～210 g-Pu·l^{-1} の Pu 溶液。

８．３　放射線分解生成物とプルトニウムの酸化還元反応

再処理プロセス上、硝酸水溶液の放射分解生成物とアクチノイドイオンとの反応、特にプルトニウムの酸化還元反応、は重要な現象である。放射線分解生成物について報告されている反応と、その速度定数[10]をまとめて、**表８．３－１**に示す。

表８．３－１　放射線分解生成物の反応速度定数[10]

分類	反応式（一部は概念式）	反応速度定数 / $l \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1}$	
ラジカルと硝酸の反応	$e^-_{aq} + H^+ \rightarrow H\cdot$	2.4×10^{10}	
	$NO_3^- + e^-_{aq} \rightarrow NO_2$	2×10^{10}	
	$NO_3^- + H\cdot \rightarrow NO_2$	6×10^{6}	
	$NO_3^- + OH\cdot \rightarrow NO_3$	1×10^{6}	
	$HNO_3 + OH\cdot \rightarrow NO_3$	1.4×10^{8}	
Pu^{4+}還元	$Pu^{4+} + e^-_{aq} \rightarrow Pu^{3+}$	3×10^{9}	
	$Pu^{4+} + H\cdot \rightarrow Pu^{3+}$	1×10^{7}	
	$Pu^{4+} + H_2O_2 \rightarrow Pu^{3+} + HO2$	2×10^{3}	
PuO_2^{2+}還元	$PuO_2^{2+} + e^-_{aq} \rightarrow PuO_2^{+}$	6.5×10^{10}	
	$PuO_2^{2+} + H\cdot \rightarrow PuO_2^{+}$	2.5×10^{8}	
	$PuO_2^{2+} + H_2O_2 \rightarrow PuO_2^{+} + HO_2$	0.03	
Pu^{3+}酸化	$Pu^{3+} + NO_3 \rightarrow Pu^{4+}$	2.5×10^{8}	
Pu^{4+}酸化		硝酸 3 $mol\cdot l^{-1}$	硝酸 6 $mol\cdot l^{-1}$
	$Pu^{4+} + OH\cdot \rightarrow PuO_2^{+}$	2×10^{6}	5×10^{5}
	$Pu^{4+} + NO_3 \rightarrow PuO_2^{+}$	2.5×10^{3}	800
PuO_2^{+}酸化	$PuO_2^{+} + NO_3 \rightarrow PuO_2^{2+}$	10^{9}	
その他	$2HO_2 \rightarrow H_2O_2$	1×10^{6}	

（引用文献）

1） 近藤正春、篠崎善治：「基礎原子力講座７　放射線化学」、コロナ社、東京、(1980)。

2） 雨宮綾夫　編：「放射線化学入門　上」、丸善、東京、(1962)。

3） 日本化学会　編：「改訂４版、化学便覧、基礎編Ⅱ」、丸善、東京、413-417(1994)。

4） Miner, F. J., Kazanjian, A. R., Brown, A. K., Hagan, P. G., Berry, J. W.: RFP-1299, "Radiation Chemistry of Nitric Acid Solutions", (1969). Kazanjian, A. R., Miner, F. J., Brown, A. K., Hagan, P. G., Berry, J. W.: Trans. Farad. Soc., 66, 2192(1970).

5） 中吉直隆、宮田定次郎：日本原子力学会誌、36、42(1994)。

6） Sheppard, J. C.: BNWL-751, "Alpha Radiolysis of Pu(VI) Nitric Acid Solutions", USAEC Report (1968).

7） Kuno, Y., Hina, T., Masui, J.: J. Nucl. Sci. Technol., 30, 919(1993).

8） Bibler, N. E.: J. Phys. Chem., 78, 211(1974).

9） 中吉直隆、宮田定次郎：日本原子力学会誌、37, 35(1995)。

１０） Vladimirova, M. V.：Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 34, 71(1993).

１１） Savel'ev, Yu. I., Ershava, Z. V., Vladimirova, M. V.：ibid, 9, 221(1967).

９．　溶媒劣化

再処理プロセスにおいて、溶媒劣化は、抽出特性（除染係数）への影響、安全性の確保の点で重要な問題である。この溶媒劣化の反応は、「化学的劣化」と「放射線化学的劣化」とに分けて考えることができる。この章では、主に放射線化学的劣化を扱い、**９．１節**でγ線による劣化、**９．２節**でα線による劣化、**９．３節**でTBP劣化生成物の分配係数を扱う。化学的劣化については**１０章**で、TBP劣化生成物と金属イオンとの錯形成反応については**５．８節**で扱う。

（１）　溶媒の化学的劣化と放射線化学的劣化の反応

化学的劣化の反応は、主に、酸、アルカリ、重金属イオンなどが触媒となって起こるTBPの加水分解反応である。反応の主生成物は、TBPのリン酸エステル結合が一つ開裂した、リン酸ジブチル（$(HO)(C_4H_9O)_2PO$、HDBP）および、ブチル基から生成する硝酸ブチル、1-ブタノールなどである[1)]。加水分解がさらに進むと、リン酸モノブチル（$(HO)_2(C_4H_9O)PO$、H_2MBP）、リン酸(H_3PO_4)が生成される。但し、抽出プロセスのように、温度が常温付近の場合には、これら加水分解反応の反応速度はさほど速いものではない[2)]。

一方、放射線化学的劣化では、放射線のエネルギーによりTBPあるいは希釈剤の化学結合が開裂して多様な化学反応が起きると考えられ、抽出プロセスにおける溶媒劣化は、主にこの放射線化学的劣化に起因する。主な生成物は、化学的劣化と同様のHDBPである。放射線化学的劣化には、放射線の線質、線量率、線エネルギー付与（LET）、エネルギー吸収量、温度、雰囲気ガス、pH、共存物質の種類・有無など多くの要因がある。劣化反応の機構は、放射線の線質やLETにはあまり依存しないが、生成速度や劣化の副生成物の種類は線質に依存する。

（２）　劣化生成物の管理と溶媒再生

再処理プロセスにおいて、放射線化学的劣化は不可避な現象であり、抽出プロセスに対する影響に基づいて、劣化生成物の濃度にある限界値を定めて管理することが必要である。一つの目安の値は、HDBP濃度で10^{-5} mol·l^{-1}、吸収エネルギー0.1～0.3 Wh·l^{-1}である。

使用済の溶媒は、溶媒再生工程で劣化生成物を除去された後、リサイクル使用される。溶媒再生工程では、主にアルカリ洗浄によりTBP劣化生成物、HDBP、が洗浄除去される。但し、洗浄のみでは除去できない劣化生成物もあり、リサイクルされる溶媒の一部（～10 %）を、減圧蒸留によって分留、精製される。例えば、TBP希釈剤であるドデカン（$C_{12}H_{26}$）の劣化生成物としてラウリル酸、$C_{11}H_{23}COOH$、を考えると、これが溶媒洗浄剤、すなわちアルカリと反応すれば界面活性剤、いわゆる石鹸となる。一つの目安の値としては、表面張力6.5 dyn·cm^{-1}以上、界面活性剤濃度5×10^{-5} mol·l^{-1}以下、積算の吸収エネルギー30 Wh·l^{-1}以下である[3)]。

９．１　γ線による劣化

まずTBPからのみ生成する劣化物のG値について述べる。**図９．１－１**に、0～100 vol% TBP／ドデカンにCo-60のγ線を照射したときの、HDBP、H_2MBPおよびブタン（C4）生成G値（吸収エネルギー100 eVあたりの生成分子数）のTBP体積百分率に対する依存性[4]を示す。これらは、TBPからのみ生成する劣化物である。TBPは供給されたまま実験に用いられており、ある程度水分を含んだものであると考えられる。

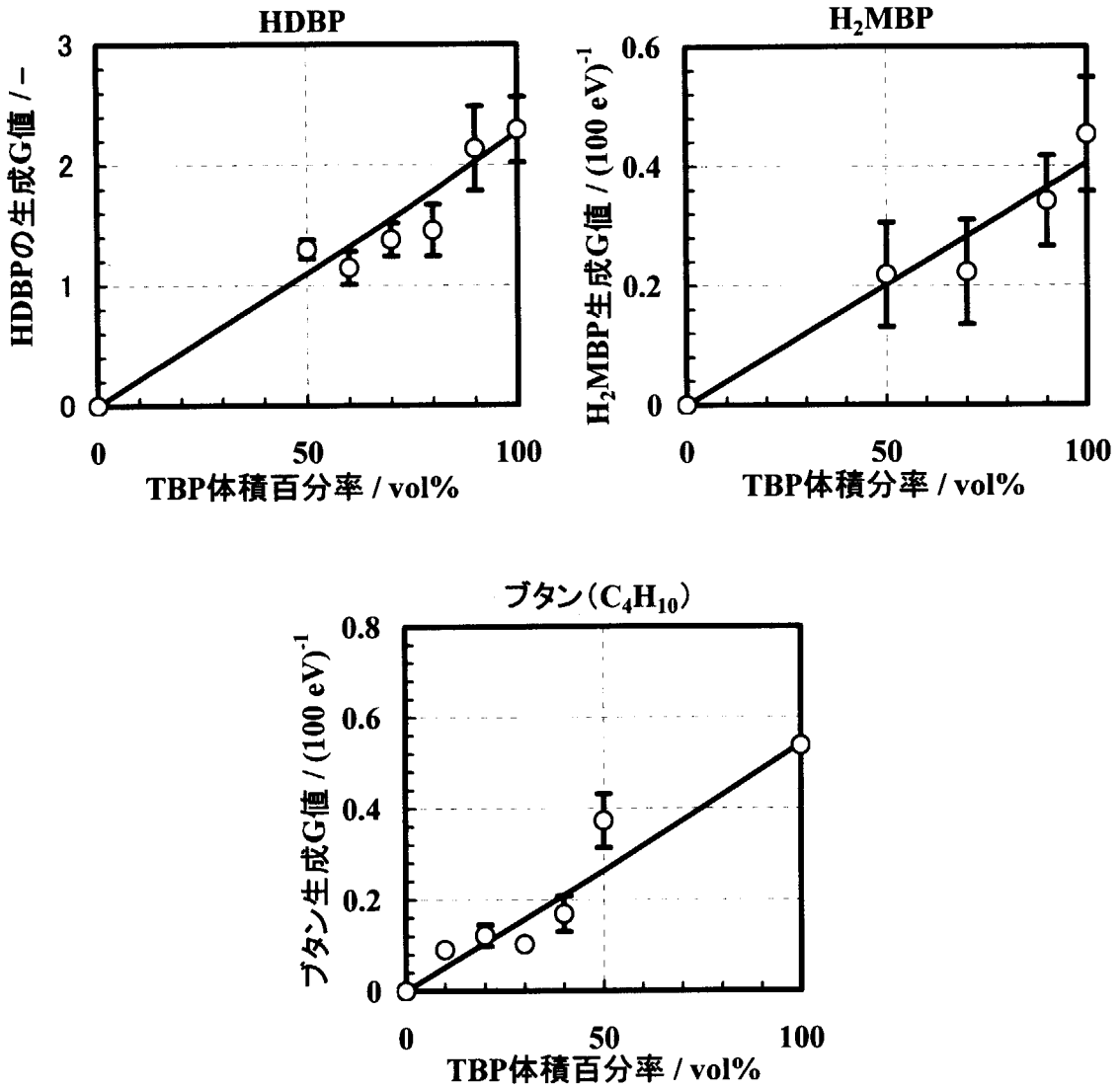


図９．１－１　HDBP、H_2MBP、ブタン生成G値のTBP体積分率依存性[4]。0～100 % TBP／ドデカン。γ線源：Co-60。

この図から、TBP/ドデカン系について、γ線によるHDBP、H_2MBP、およびブタン（C4）の生成G値は、おおよそTBPの体積百分率に比例すると扱うことができる。それらの関係を表す式を求めると、以下のようになる。

$$G_{HDBP} = 0.022\phi_{TBP} \quad \text{（式９．１－２）}$$

$$G_{H_2MBP} = 4.0\times10^{-3}\phi_{TBP} \quad \text{（式９．１－３）}$$

$$G_{butane} = 5.5\times10^{-3}\phi_{TBP} \quad \text{（式９．１－４）}$$

G_{HDBP}、G_{H_2MBP}、G_{butane}/－：おのおの、HDBP、H_2MBP、またはブタンの生成G値

ϕ_{TBP} / vol%：TBPの体積百分率

γ線照射によるTBPの分解G値についての報告はなく、1.66 MeVの電子線照射、水分を含まない100 % TBPの場合で5.5[1)]である。

TBPの包水の程度が増加した場合には、γ線劣化の程度は低下すると考えられる。例えば、水飽和100 % TBPに対するHDBPの生成G値として1.25[1)]が報告されており、この値は、（式９．１－２）による値より小さい。また、HDBPの生成G値は、希釈剤の種類により変わることが知られており[1、2)]、無臭ケロシン（OK、主に英国で用いられる）ドデカン及びTPH（主に仏国で用いられる）では、この順にG値が大きい。この理由は、希釈剤が安定であるほど放射線エネルギーはTBPにより高い比率で吸収されるためであると考えられている[2)]。その他のTBP劣化生成物としては、H_2、1-ブタノール、およびさまざまなC1～C4炭化水素が考えられる。

まず、1-ブタノールについては、ほぼ乾燥した100 % TBPに対する生成G値として0.28[5)]が得られており、硝酸が共存すると、1-ブタノールの生成G値が低下することも報告されている。また、硝酸がTBPと共存する場合、さらに様々な含窒素有機化合物[6)]が生成する。それらのうち、1-ニトロブタンに対しては生成G値[5)]が得られており、3 mol·l^{-1} HNO_3と平衡になった100 % TBP（TBP中のHNO_3は1.3 M）の場合で0.55、5 mol·l^{-1} HNO_3と平衡になった100 % TBP（TBP中のHNO_3は2.1 M）の場合で1.09と、共存する硝酸の増加にともない生成G値が増加すると考えられる。また、この時の硝酸の分解G値はあまり変わらず、おのおの5.9および6.2である。

図９．１－２には、0～100 vol% TBP／ドデカンからのH_2生成G値[7)]を示す。100 % TBPに対するH_2生成G値は2.02±0.13である。また、この図には、**図９．１－１**と同じ場合の、ヘプタン（C7）、オクタン（C8）の生成G値[4)]も示す。これらは、TBP、ドデカンの両者から生成する劣化物である。この図から、100 vol% TBPに対して、ヘプタン生成G値が0.028、オクタン生成G値が0.014であり、ブタンより高級なアルカンがTBPから生成することがわかる。これは、TBPから脱離したブチルラジカル同士の反応によると考えられる。これらH_2、C7-C8アルカンの生成G値は、0 vol% TBPすなわち純粋なドデカンの場合が最も大きい。

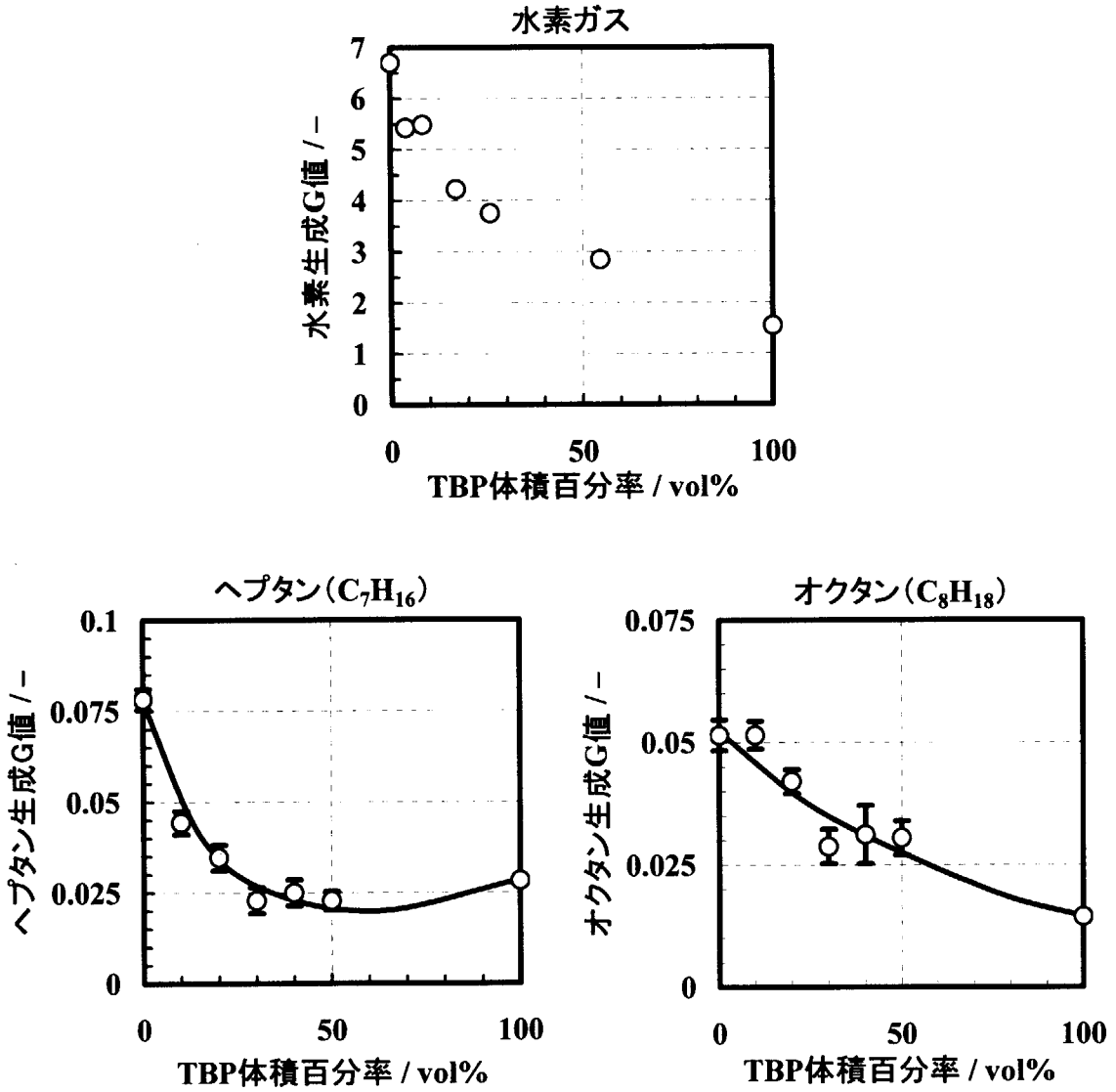


図９．１－２　H_2生成 G 値[7]および C7～C8 直鎖アルカンの生成 G 値[4]の TBP 体積百分率依存性。0～100 % TBP／ドデカン。γ線源：Co-60。

図９．１－３には、ペンタン（C5）、ヘキサン（C6）、ノナン（C9）、デカン（C10）、ウンデカン（C11）について、おのおのの生成 G 値の TBP 体積百分率に対する依存性[4]を示す。この図から、これら劣化生成物の生成 G 値は、TBP 体積百分率と単純な直線関係にはないものの、100 % TBP では 0 であることがわかる。したがって、これらのアルカンは、ドデカンからのみ生成する。また、いずれのアルカンの場合でも、TBP の体積百分率が 0 vol%から 10 vol%に増加すると、生成 G 値が大きく低下している。100 %ドデカンに対して、H_2生成 G 値は 6.71±0.23[7]が与えられている。

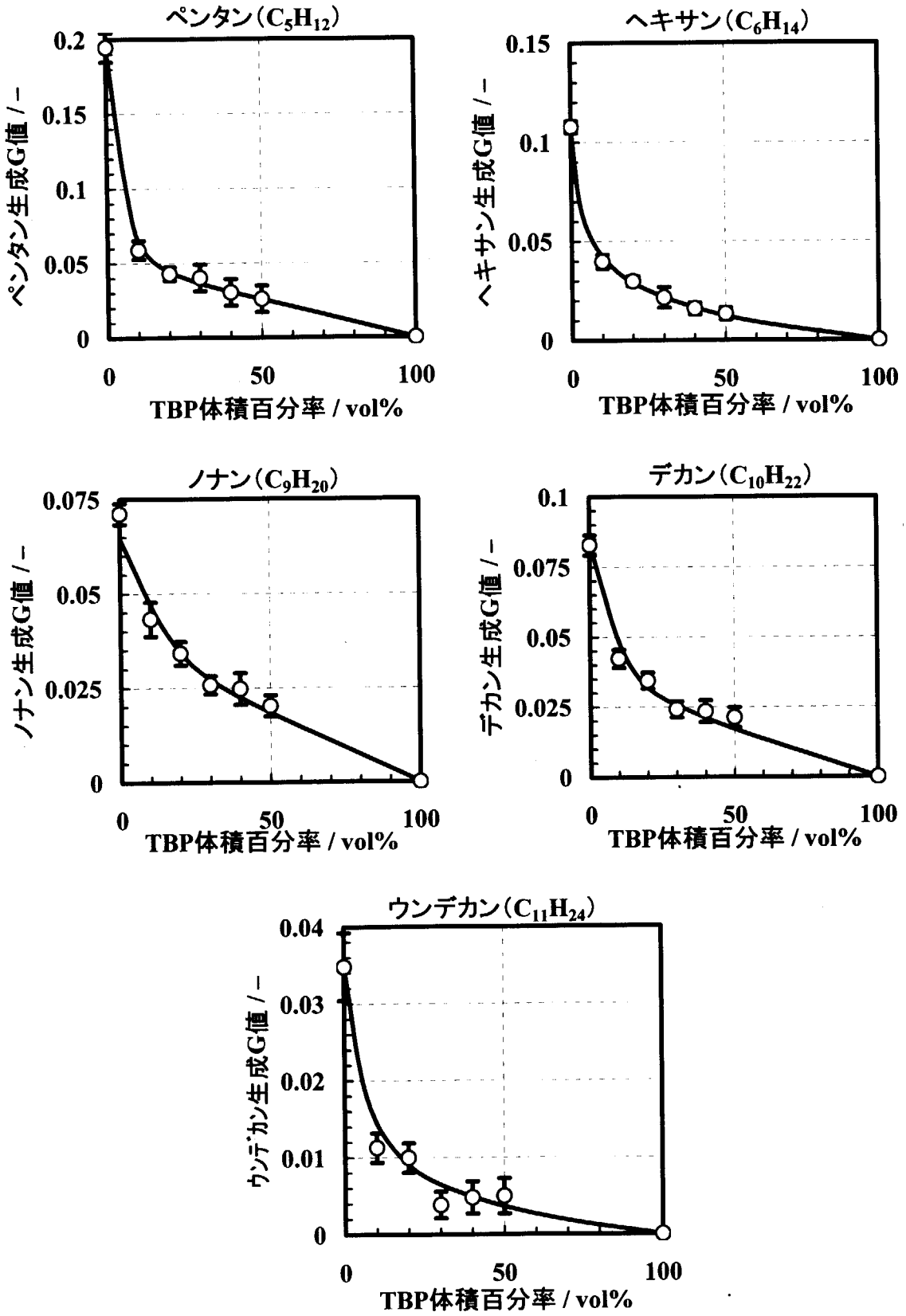


図９．１－３　C5、C6、C9～C11 直鎖アルカンの生成 G 値の TBP 体積百分率依存性[4]。0～100 % TBP／ドデカン。γ線源：Co-60。

最後に、以上に述べたものも含めて、γ線によるG値を、100％TBPについて**表９．１－１**に、100％ドデカンについて**表９．１－２**に、それぞれまとめて示す。

表９．１－１　γ線による100％TBP劣化のG値

	劣化生成物	生成G値 /－	文献	注
硝酸非共存	HDBP	2.2	4)	
		1.25	1)	水飽和
	H_2MBP	0.40	4)	
	H_2	2.02±0.13	7)	
	ブタン	0.55	4)	
	1-ブタノール	0.28	5)	
	ヘプタン	0.028	4)	
	オクタン	0.014	4)	
硝酸共存	1-ニトロブタン	0.55	5)	
		1.09	5)	

表９．１－２　γ線によるドデカンの放射線化学的劣化

劣化生成物	生成G値 /－	文献
H_2	6.71±0.017	7)
メタン	0.051±0.017	7)
ペンタン	0.19	4)
ヘキサン	0.11	4)
ヘプタン	0.078	4)
オクタン	0.052	4)
ノナン	0.071	4)
デカン	0.083	4)
ウンデカン	0.035	4)

（引用文献）

1）Schultz, W. W., Navratil, J. D., Ed.: “Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis”, CRC press, Inc., Boca Raton (Florida), 221-265(1984).

2）Stiegliz, L., Becker, R.: “Nuclear Fuel Cycle Volume 2”, Baumgärtner, F., Ebert, K., Gelfort, E., Lieser, K. H., Ed., Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 333(1983).

3）Stollenwerk, A. H., Weishaupt, M., Stieglitz, L. Becker, R.: “Safety of the Nuclear Fuel Cycle”, Ebert, K., von Ammon, R., Ed., VCH Verlagsgesellshaft mbH, Weinheim, 85(1989).

4）Ladrielle, T., Wanet, P., Lemaire, D., Apers, D. J.: Radiochem. Radioanal. Lett., 59, 355(1983).

5）Krishnamurthy, M. V.: J. Radioanal. Nucl. Chem., 199, 197(1995).

6）Barelko, E. V., Solyanina, I. P.: At. Energiia, 38, 23(1975).

7）Holland, J. P., Merklin, J. F., Razvi, J.: Nucl. Instrum. Methods, 153, 589(1978).

９．２　α線による劣化

９．２．１　α線による放射線化学的劣化

α線による溶媒の放射線化学的劣化については、分解生成物、すなわち、HDBP、H_2MBP、C5～C11化合物、の生成G値についてのLadrielleらの報告[1]がある。**図９．２－１～３**に、0 vol%～100 vol%TBP／ドデカン溶液にサイクロトロンによる10.5 MeVのα線照射を行ったときの、各分解生成物の生成G値（吸収エネルギー100 eVあたりで生成する分子数）のTBP濃度依存性を示す。温度は、液体窒素温度（-196.8 ℃）である。

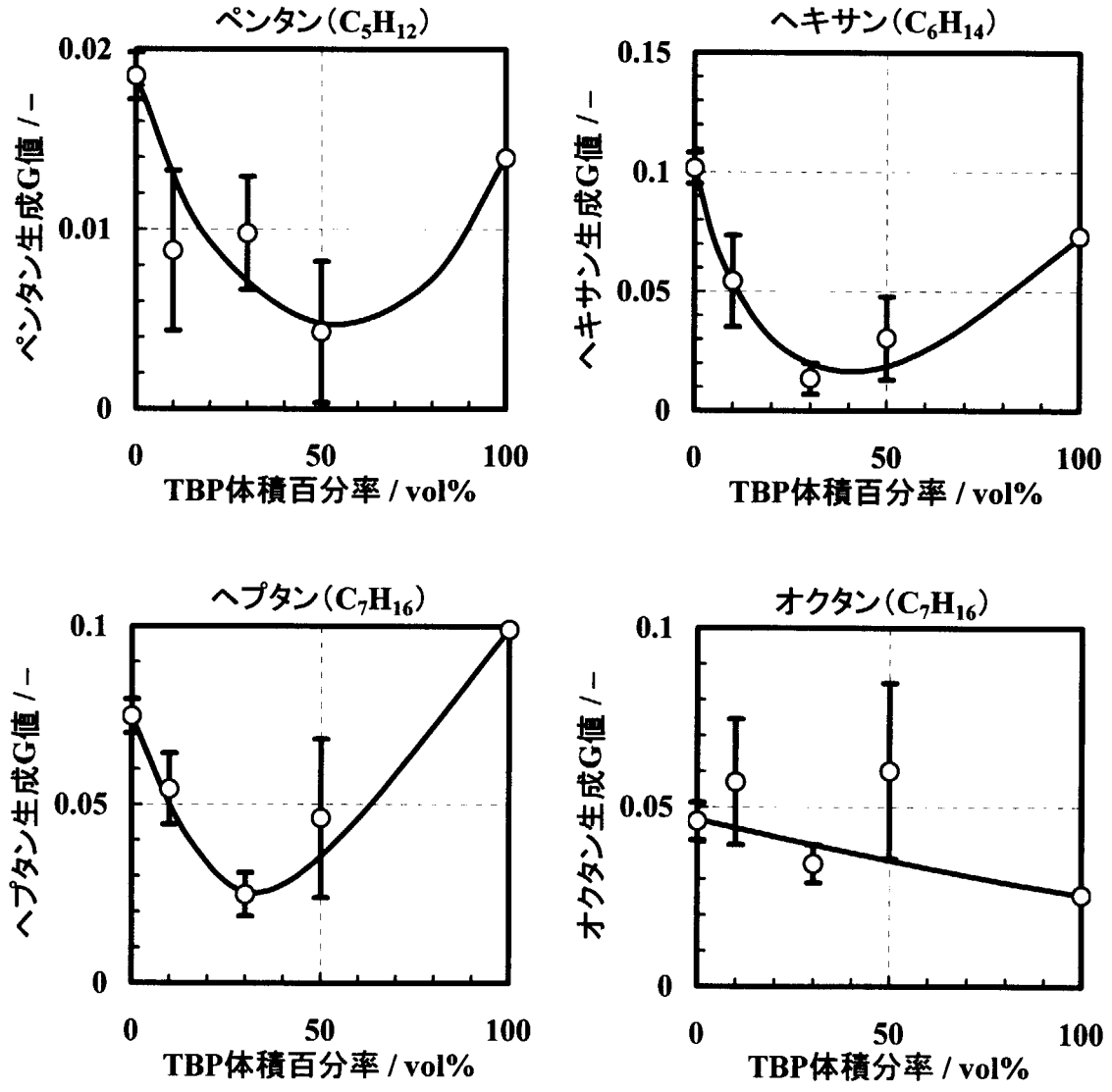


図９．２－１ C5～C8直鎖アルカンの生成G値のTBP濃度体積百分率依存性[1]。0～100 %TBP／ドデカン。α線源：サイクロトロン、10.5 MeV。

図９．２－１に示されるように、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンの生成 G 値は、TBP 体積分率の変化によって極小値を持つ。また、オクタンの 100 %TBP に対する生成 G 値も、0 ではない。このことは、これら C5～C8 の直鎖アルカンが、TBP からも生成する、すなわち、新たな C-C 結合が生成して、ブチル基の C4 よりも高級のアルカンが生成することを意味する。

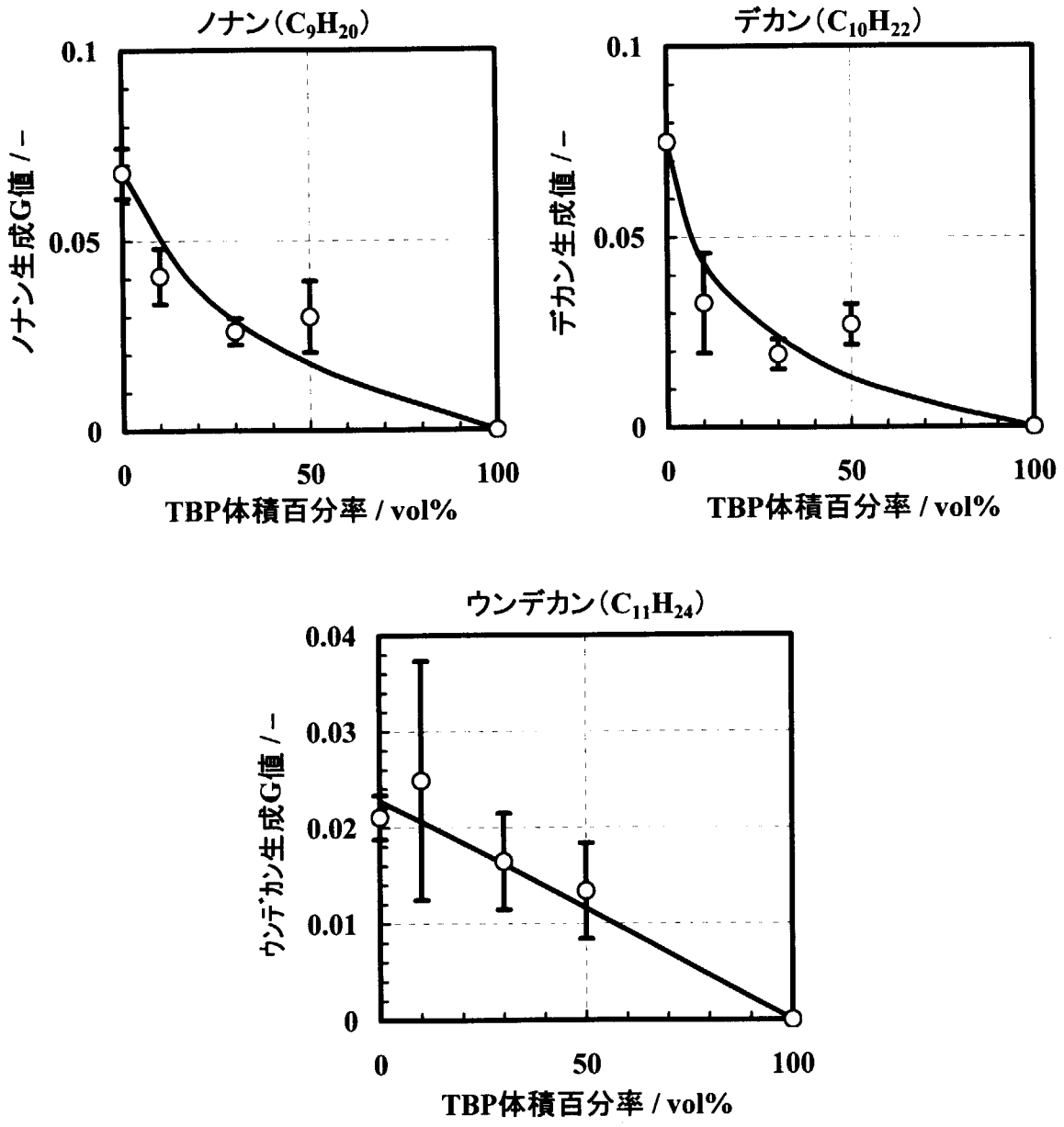


図９．２－２ C9～C11 直鎖アルカンの生成 G 値の TBP 体積百分率依存性[1)]。0～100 %TBP／ドデカン。α線源：サイクロトロン、10.5 MeV。

C5～C8の直鎖アルカンに対し、**図９．２－２**から明らかなように、C9～C11の直鎖アルカンは、100％TBPからは生成せず、ドデカンの C-C 結合の切断のみによって生成する。

図９．３－３に示されるように、1-ブタノール、HDBP、H_2MBPの生成G値は、TBP濃度と比例し、これらの含酸素化合物は TBP からのみ生成する。また、９．１節で述べた、同じ報告にあるγ線の場合の生成G値と比較すると、HDBPについてはα線とγ線との間の差がほとんどないのに対して、H_2MBPの生成G値は、γ線よりもα線の方が小さい。

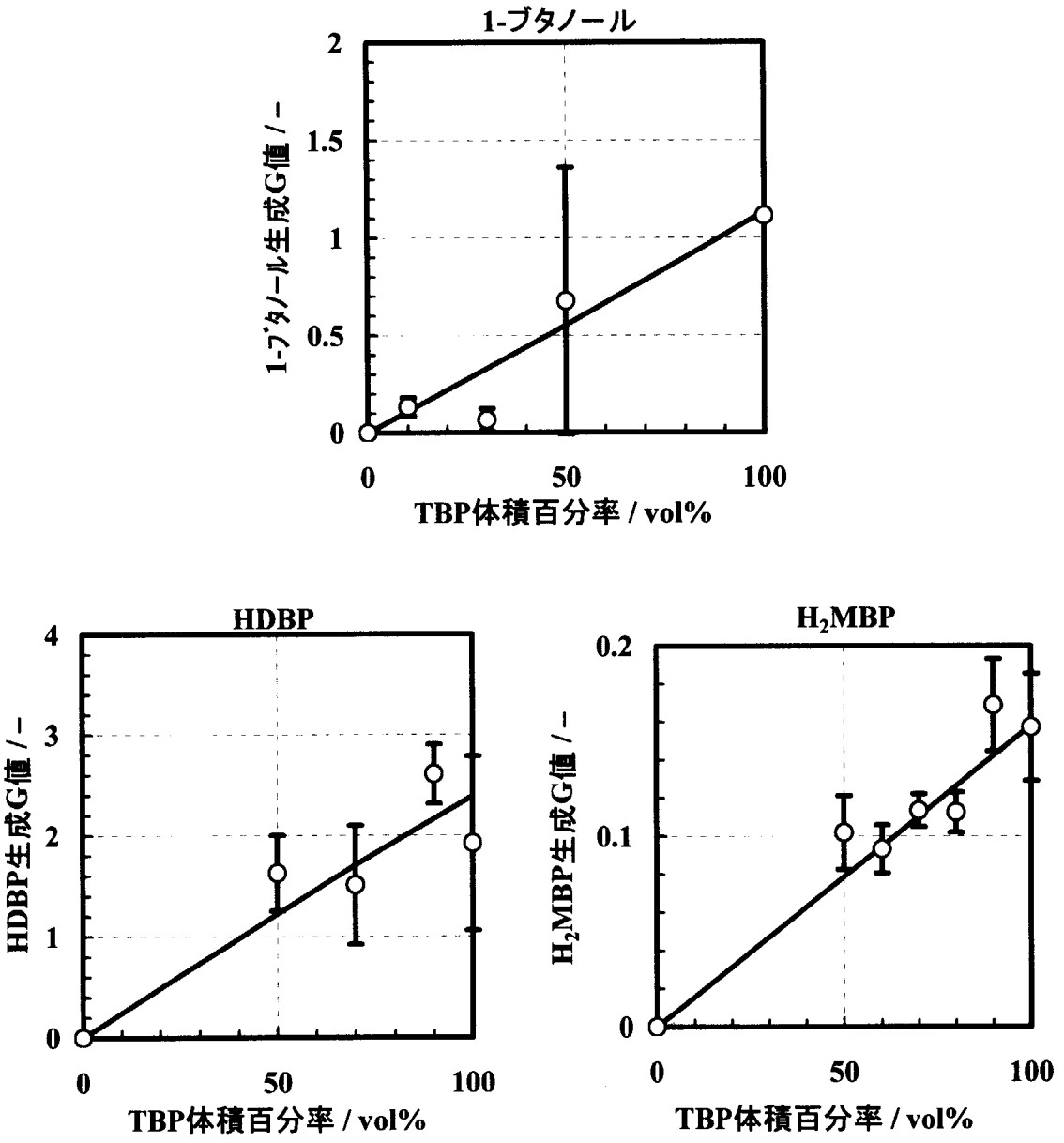


図９．２－３　1-ブタノール、HDBP、H_2MBPの生成G値のTBP体積百分率依存性[1]。0～100 % TBP／ドデカン。α線源：サイクロトロン、10.5 MeV。

９．２．２　プルトニウムによる劣化

再処理プロセスにおいて、主なα線源は Pu であり、α線の飛程は短いことから、α線エネルギーは、全て、水溶液や有機溶媒などの媒質に吸収されると考えることができる。Pu 同位体のα線エネルギー[2)]を**表９．２－１**に示す。燃料の高燃焼度化により、燃焼度の２乗に比例して最もα線エネルギーの高い Pu-238 が増加するので、Pu による放射線化学的劣化の寄与は増加する。

表９．２－１　プルトニウムの各同位体のα線エネルギー[2)]

同位体	エネルギー／$W \cdot g^{-1}$
Pu-238	0.570
Pu-239	1.913×10^{-3}
Pu-240	7.047×10^{-3}
Pu-241	4.06×10^{-3}
Pu-242	1.13×10^{-4}

溶媒がα線照射を受けるのは、主に、① Pu が溶媒に抽出された場合、② Pu 水溶液中に溶媒が溶解した場合が考えられる。

①　Pu が溶媒に抽出された場合

Pu を抽出した溶媒中には、同時に硝酸及び水が存在するため、α線による放射線化学的劣化だけではなく、プロトン触媒による加水分解反応、及び Pu イオン触媒による加水分解反応、の化学的劣化が同時に起きる。Lloyd らの報告[2)]では、同位体組成は明示されていないが、Pu(IV) 濃度 26.5 g-Pu·l^{-1}、硝酸濃度 0.68 mol·l^{-1}（水相で 3 mol·l^{-1}）である、水相と分離された 30 vol% TBP／ドデカンにおいて、温度 50 ℃で HDBP 生成速度は 22 mg·l^{-1}·h^{-1}、そのうち、α線劣化の寄与が 7.5 mg·l^{-1}·h^{-1}、35 %で、プロトン触媒反応の寄与が 3.5 mg·l^{-1}·h^{-1}、16 %、Pu イオン触媒反応の寄与が 11 mg·l^{-1}·h^{-1}、49 %である。いずれの寄与による生成速度も温度上昇により増加するが、プロトン触媒反応による生成速度がもっとも大きく増加する。この報告の結果に基づいて、50、80 ℃における HDBP の生成 G 値を算出すると、それぞれ、1.5 および 9.8 となる。これらの値のアレニウスプロットを、**図９．２－４**に示す。

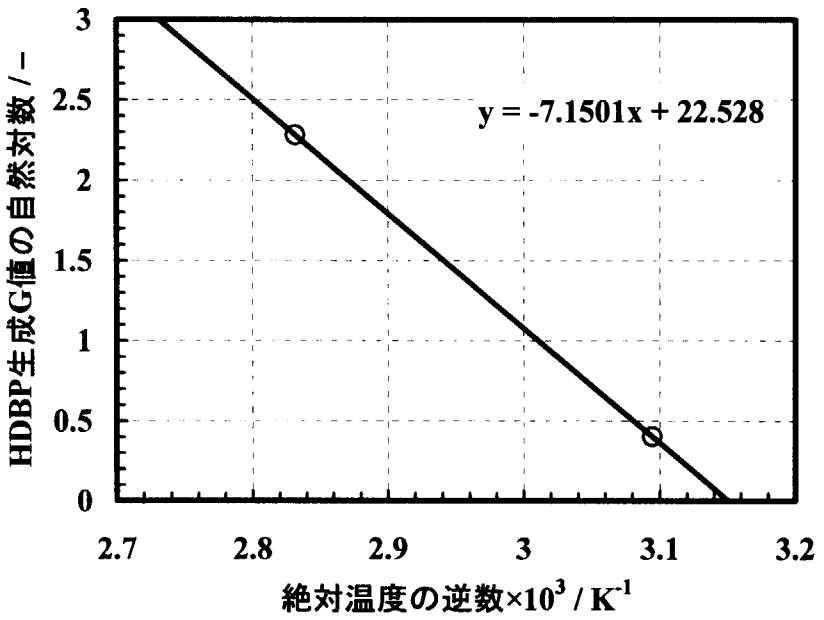


図９．２－４　HDBP 生成 G 値のアレニウスプロット。

このプロットが正しいと仮定すると、30 vol% TBP／ドデカンの任意温度 θ [℃]における HDBP 生成 G 値 $G_{\alpha,\mathrm{HDBP}}$ [−]は、

$$G_{\alpha,\mathrm{HDBP}} = 6.08\times10^{9}\exp\frac{-7150}{\theta+273.15} \qquad \text{（式９．２－１）}$$

と書くことができる。この式を用いて計算すると、25℃における HDBP 生成 G 値は 0.23 となる。

② Pu 水溶液中に溶媒が溶解した場合

Pu 水溶液中での TBP の劣化反応としては、ｉ）α線吸収による直接的な放射線化学反応、ii）α線により水あるいは硝酸から生成するラジカルなどとの反応による、間接的な放射線化学反応、iii）プロトン触媒による加水分解反応、iv）Pu イオン触媒による加水分解反応、などが考えられる。これらの中で、最も支配的なのは、ii）の間接的な放射線化学的反応であると考えられる。**表９．２－２**に、硝酸濃度 1～7mol·l^{-1}、Pu 濃度 10～235 g-Pu·l^{-1} の範囲での、TBP 劣化の G 値[3)]を示す。この表は、硝酸濃度、あるいは Pu 濃度の増加に伴い、各々G 値が減少することを示す。その理由は、硝酸、あるいは Pu が、放射線化学的に生成した OH ラジカルと反応し、TBP との反応を抑制するためであると考えられている。また、Pu(III)イオンと Pu(IV)イオンとでは、OH ラジカルに対して反応性が高い Pu(III)イオンの方が、この反応抑制効果が高い。

表９．２－２　TBP 劣化の G 値の硝酸濃度および Pu 濃度に対する依存性[3)]

硝酸濃度/ $mol \cdot l^{-1}$	Pu 濃度 / $g \cdot l^{-1}$		
	10	30	235
1.0	0.33	0.13	－
3.0	0.10	0.036	－
5.0	0.044	0.013	0.002
7.0	0.023	0.007	1×10^{-4}

TBP の劣化は 1 次反応速度式に従い、c_{TBP} を TBP 濃度、$c_{TBP,0}$ を TBP 初期濃度、t を時間、$t_{1/2}$ を半減期とすると、

$$c_{TBP} = c_{TBP,0}\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{t_{1/2}}} \qquad \text{（式９．２－２）}$$

と表すことができる。半減期 $t_{1/2}$ [h] については、溶液 1 l 当たりのα線及びβ線吸収によるエネルギー$E_{\alpha,\beta}$ [$W \cdot l^{-1}$]、硝酸のモル濃度 c_{HNO_3} [$mol \cdot l^{-1}$]、及び Pu の質量濃度γ_{Pu} [$g\text{-}Pu \cdot l^{-1}$]を用いて、

$$t t_{1/2} = \left(1.03 c_{HNO_3} + 2.0\right)\left\{\left(1 + \frac{45.1}{E_{\alpha,\beta}}\right)^{0.5} - 1\right\} \qquad \text{（式９．２－３）}$$

と表すことができる。但し、$E_{\alpha,\beta} = 0.0122\gamma_{Pu}$ であり、この場合の Pu 同位体組成を**表９．２－３**に示す。**表９．２－１**を用いて、α線のみのエネルギーを計算すると、$E_{\alpha} = 0.0113\ \gamma_{Pu}$ となり、$E_{\alpha,\beta}$ の大部分はα線エネルギーである。

表９．２－３　Pu の同位体組成[3)]

同位体	重量百分率 / wt%
Pu-238	1.4
Pu-239	55.9
Pu-240	24.1
Pu-241	13.0
Pu-242	5.6

９．２．３　溶媒の吸収線量の評価

溶媒の放射線化学的劣化を評価するには、吸収線量を得ることが必要である。α線の吸収線量は、各元素の同位体組成と、それらのプロセス内挙動から計算することができる。しかし、別な方法によっても、溶媒の吸収線量を評価することができる。その方法として、洗浄後の劣化溶媒の界面張力測定値から吸収線量を推定する方法[4)]が報告されている。**図９．２－５**に、α吸収線量と溶媒の界面張力との関係を示す。

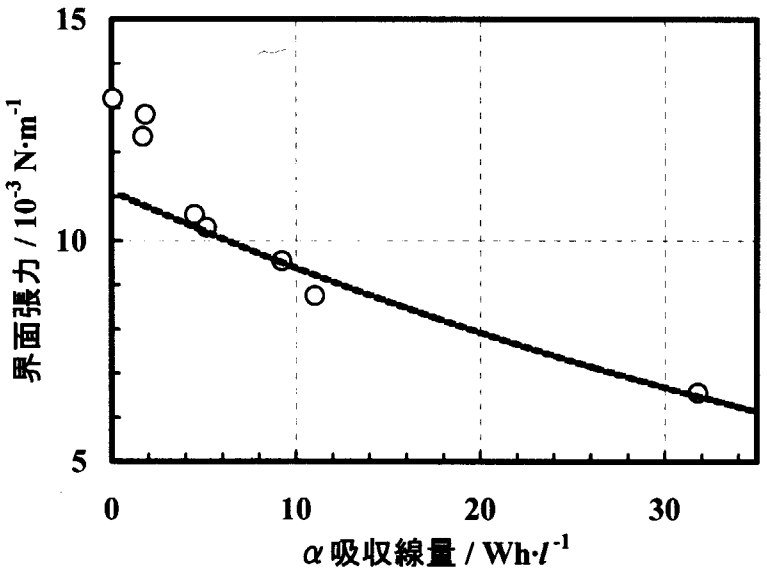


図９．２－５　α吸収線量と洗浄後溶媒の界面張力[4)]

吸収線量4～32 Wh·l^{-1}の範囲のデータを、近似する指数関数式を求めると、下式となる。この式による計算値の実験値に対する相対偏差は、0.4～5.2％、平均2.1％である。

$$\gamma = 11.126 \cdot \exp(-0.017 \cdot D) \qquad \text{（式９．２－４）}$$

γ [10^{-3} N·m^{-1}]：界面張力、D [Wh·l^{-1}]：吸収線量

（引用文献）

1） Ladrielle, T., Wanet, P., Lemaire, D., Apers, D. J. : Radiochem. Radioanal. Lett., 59, 355(1983).

2） Lloyd, M. H., Fellows, R. L.: ORNL/TM-9565, "Alpha Radiolysis and Other Factors Affecting Hydrolysis of Tributyl Phosphate", (1985).

3） Y. Kuno, T. Hina : J. Nucl. Sci. Tech., 29(8), 762(1992).

4） Stollenwerk, A. H., Weishaupt, M., Stieglitz, L. Becker, R.: "Safety of the Nuclear Fuel Cycle", Ebert, K., von Ammon, R., Ed., VCH Verlagsgesellshaft mbH, Weinheim, 85(1989).

９．３ TBP および TBP 劣化生成物の水相に対する溶解度・有機相／水相間の分配

９．３．１ TBP の水相に対する溶解度・有機相／水相間の分配

TBP は、ある程度は水に溶解し、その結果水相で放射線化学的あるいは化学的劣化を受ける。100 %TBP と水溶液との場合には TBP の溶解度、希釈剤が存在する場合には有機相／水相間の分配における水相濃度と考える。

図９．３－１には、純水に対する TBP の溶解度の温度依存性[1, 2]を示す。温度の上昇に伴って、溶解度は低くなる。室温での値[1]は 0.42±0.03 g·l^{-1} である。

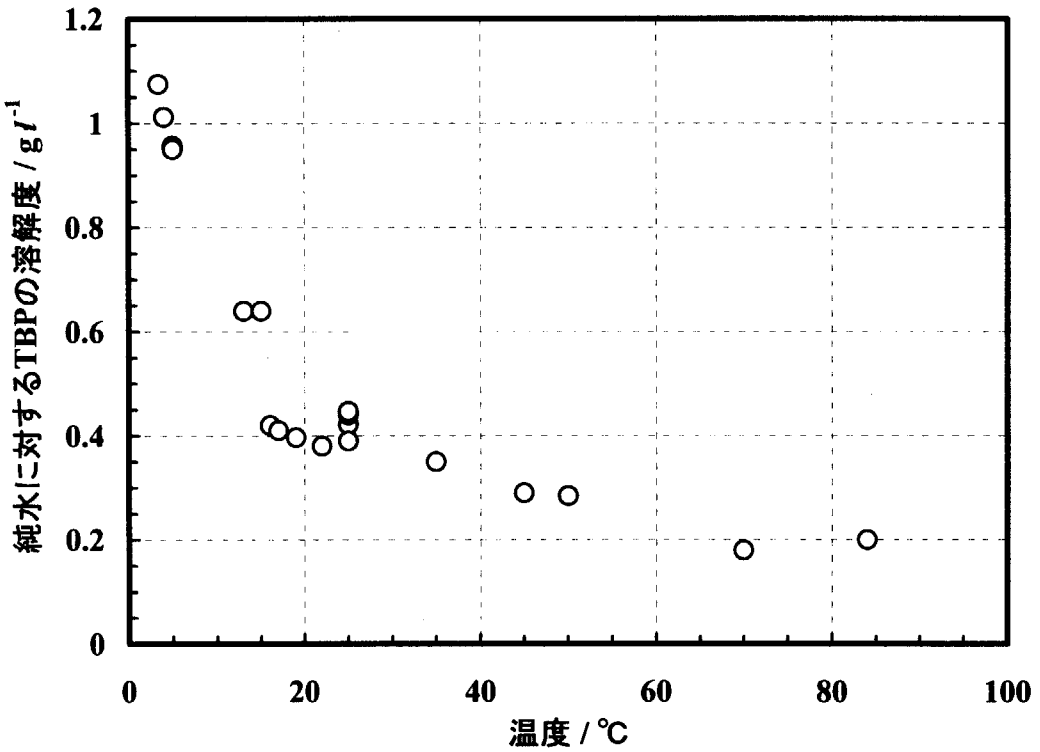


図９．３－１ 純水に対する TBP の溶解度の温度依存性[1, 2]。温度：3.4～83 ℃。

図９．３－２には、硝酸水溶液に対する TBP の溶解度（25℃）の硝酸濃度依存性を示す。これは、純水に対する溶解度を基準とした、硝酸水溶液への溶解度の相対値[1]に基づき、純水に対する TBP の溶解度を 0.42 g·l^{-1} として計算したものである。硝酸水溶液に対する溶解度は、硝酸濃度 8 mol·l^{-1} 付近で最も小さくなる。

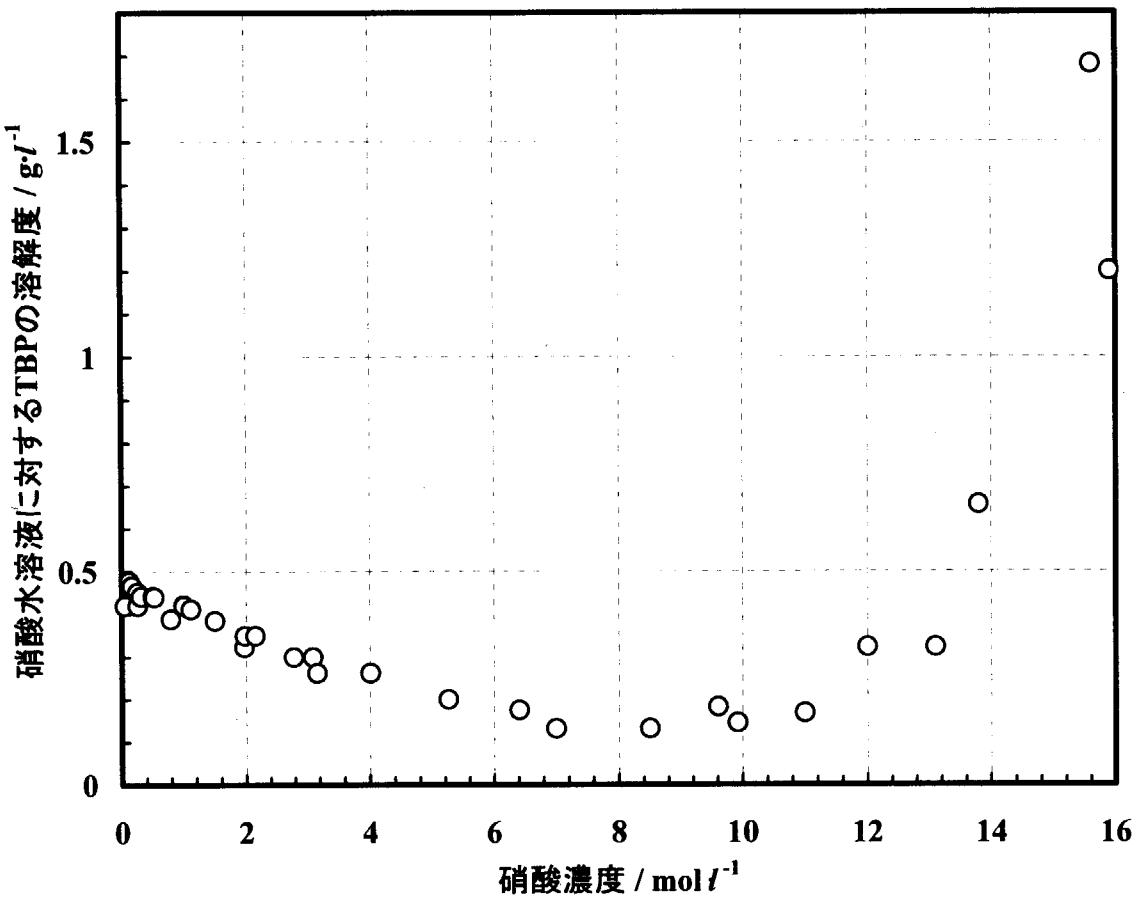


図９．３－２　相対値（25℃）[1] から計算した TBP の硝酸水溶液に対する溶解度。硝酸濃度：0.05～15.9 mol·l^{-1} 。純水に対する TBP の溶解度：0.42 g·l^{-1}（室温）。

図９．３－３には、硝酸ウラニル水溶液に対する TBP の溶解度の、ウランの平衡水相濃度に対する依存性を示す。この図が示すように、ウラン濃度が高いほど溶解度が低い。すなわち、水溶液中の電解質イオンは、TBP の溶解度を減少させる。低いウラン濃度（50 g-U·l^{-1} 以下）では、温度が高いほど溶解度が低く、また温度による溶解度の差も大きい。中程度のウラン濃度（50～250 g-U·l^{-1}）では、45℃での溶解度が最も低い。高いウラン濃度（250 g-U·l^{-1} 以上）では、温度が高いほど溶解度が高く、また、温度による差も小さい。

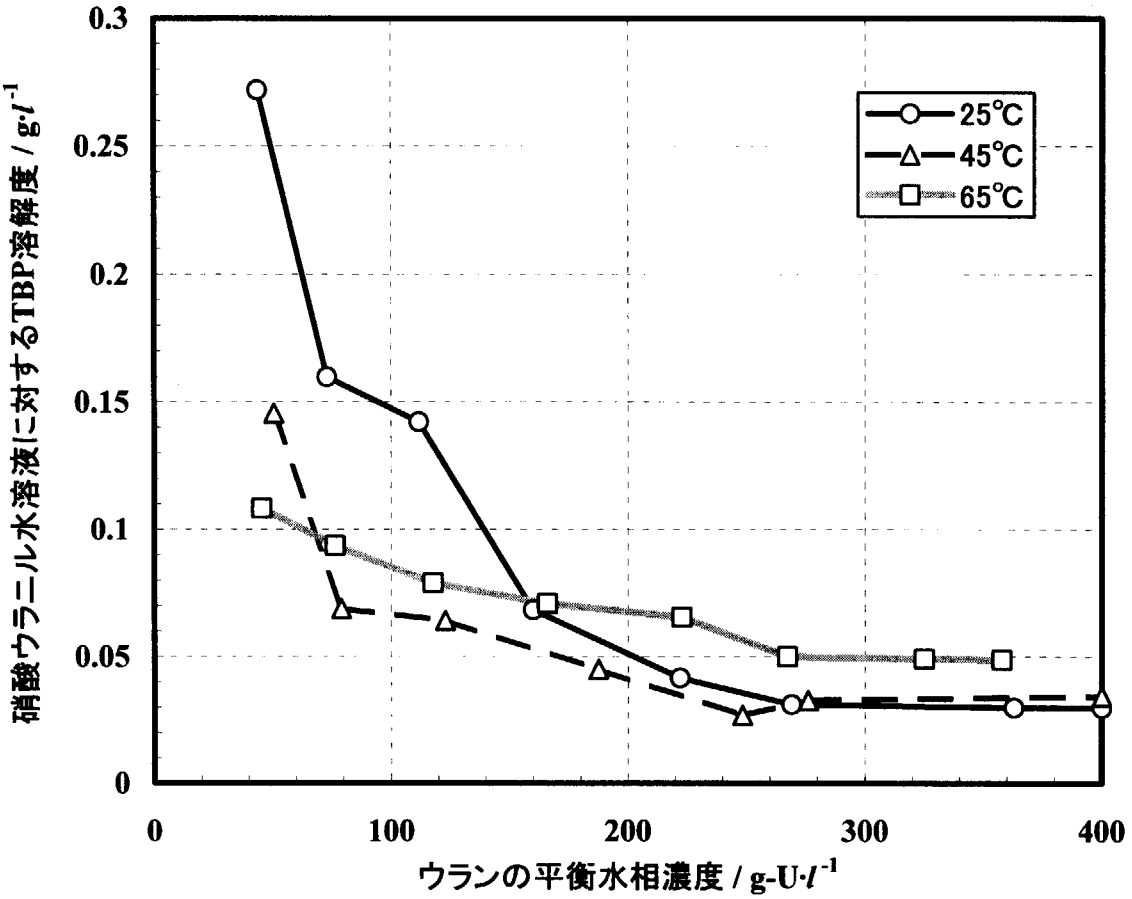


図９．３－３　硝酸ウラニル水溶液に対する TBP 溶解度のウラン濃度依存性[3]。ウランの平衡水相濃度：40～400 g-U·l^{-1}。（○）：25℃、（△）：45℃、（□）：65℃。

図９．３－４には、有機相／水相２相系での、水溶液中の TBP 濃度または溶解度の、有機相の TBP 体積分率に対する依存性[2]を示す。この図は、100 vol% TBP から、無臭ケロシン（OK、英国で主に用いられる希釈剤）により希釈され TBP の体積分率が低くなるのに伴って、水相中の TBP 質量濃度も減少することを示す。また、硝酸水溶液では、硝酸のモル濃度が 7.0 mol·l^{-1} の場合（□）に、TBP の体積分率に依らず水相中の TBP 質量濃度が最も低く、これは**図９．３－２**とよく一致している。

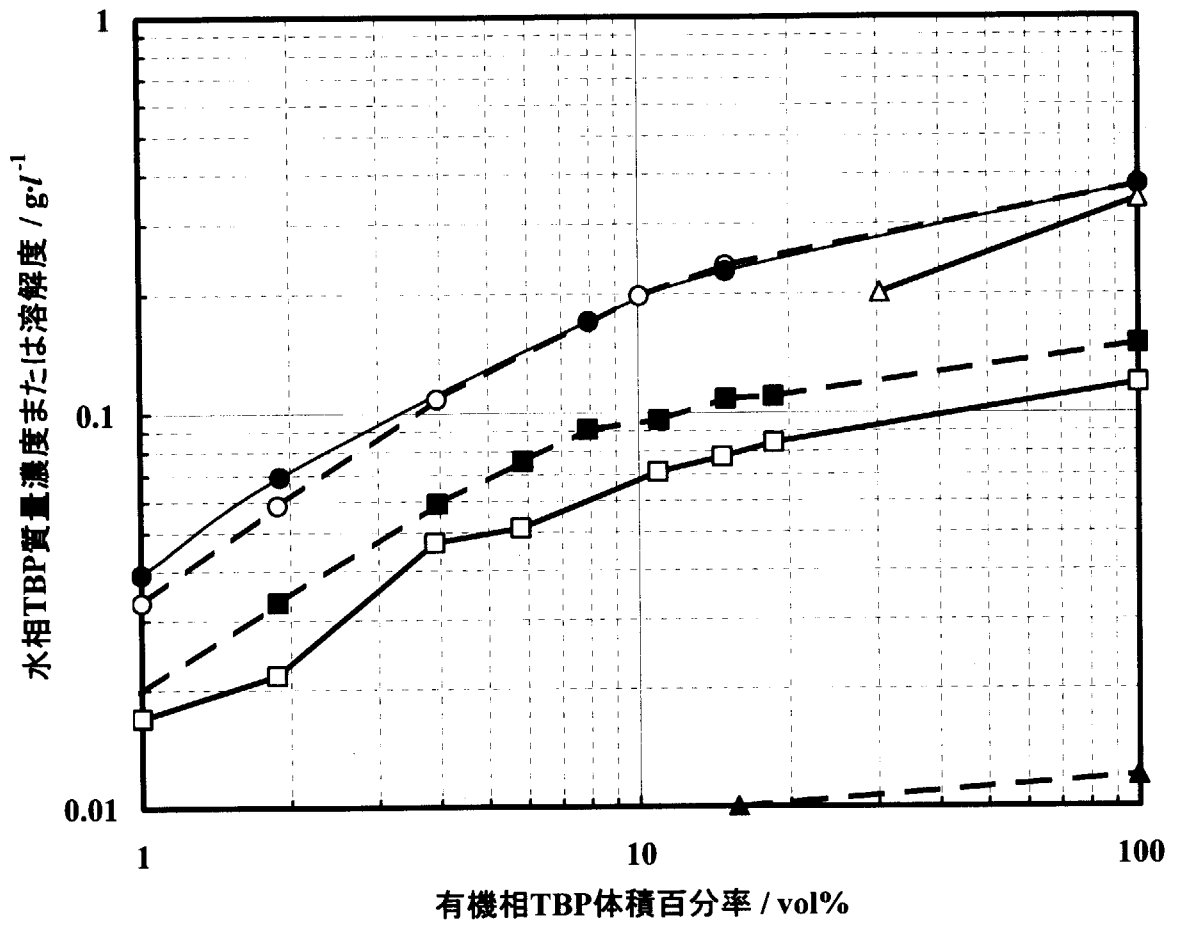


図９．３－４　硝酸／硝酸ウラニル水溶液／1～100 vol% TBP/OK（無臭ケロシン）系の TBP 濃度または溶解度の有機相 TBP 体積分率に対する依存性[2]。温度 20℃。
水溶液：純水（○）、1.0 mol·ℓ$^{-1}$ 硝酸（●）、7.0 mol·ℓ$^{-1}$ 硝酸（□）、11.0 mol·ℓ$^{-1}$ 硝酸（■）、0.1 mol·ℓ$^{-1}$ 硝酸ウラニル(△)、2.0 mol·ℓ$^{-1}$ 硝酸ウラニル（▲）。

図９．３－５には、有機相／水相２相系での、水相 TBP 濃度または溶解度（25℃）の、水相ウラン質量濃度（0～400 g-U·l^{-1}）に対する依存性[3]を示す。有機相は、30、90、100 vol% TBP/*n*-パラフィン（直鎖飽和炭化水素、平均分子量 191、C13～C14）である。**図９．３－４**の中の、ウランのモル濃度が 0.1 mol·l^{-1}（△）、2.0 mol·l^{-1}（▲）の場合とあわせて、水相中のウラン濃度が高いほど、水相中の TBP 質量濃度または溶解度が低くなる。また、**図９．３－５**のデータにはばらつきがあるが、**図９．３－４**と同様、TBP の体積分率が小さくなるのに伴って、水相中の TBP 質量濃度が小さくなる。

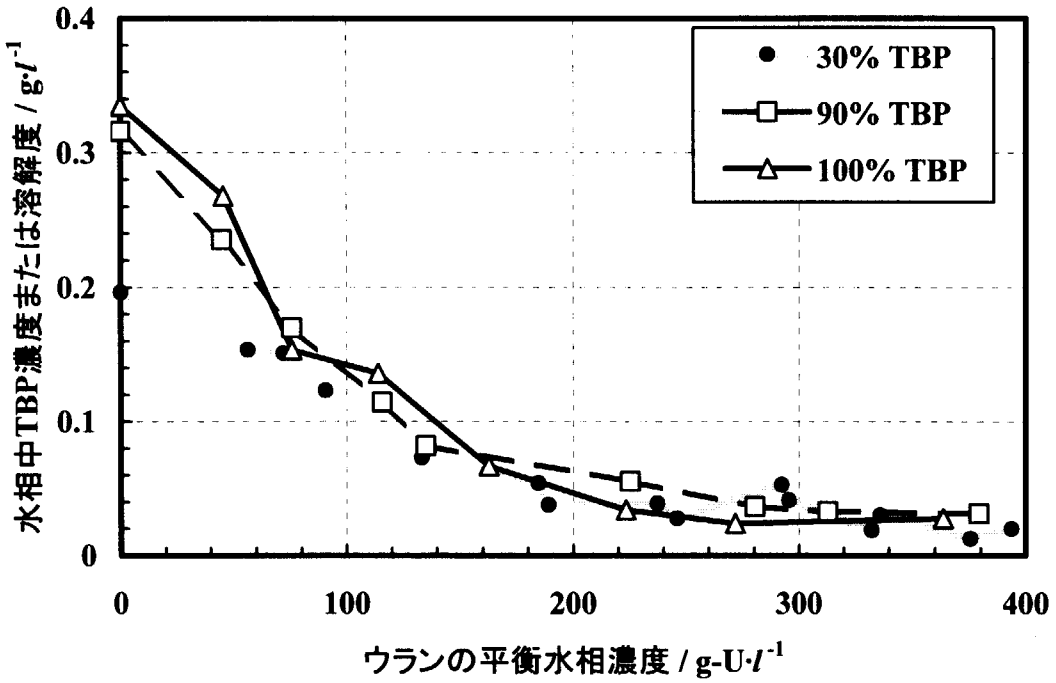


図９．３－５　TBP 濃度または溶解度の、ウランの平衡水相濃度依存性[3]。ウラン濃度：0～400 g-U·l^{-1}。有機相：30、90、100 vol% TBP/*n*-パラフィン（直鎖型飽和炭化水素）。温度：25℃。

９．３．２　TBP 劣化生成物の水相に対する溶解度・有機相／水相間の分配

この項では、TBP 劣化物、すなわち、HDBP、H_2MBP、*1*-ブタノール、及び硝酸ブチルについて、水相への溶解あるいは有機相／水相間の分配を扱う。ウラン、ジルコニウムなどと劣化生成物との錯体については、**５．８節「クラッド」**で述べる。

（１）　TBP 劣化生成物、HDBP、H_2MBP、1-ブタノールの溶解度

表９．３－１に、純水に対する HDBP、H_2MBP、1-ブタノールの溶解度を示す。H_2MBP は有機化合物であるが、純水と完全に混合し単一相となる。これに対し、希釈剤に対する溶解度は小さく、OK の場合で 2.4×10^{-4} mol·l^{-1}（25℃）[4]である。

表９．３－１　純水に対する TBP 劣化物の溶解度

溶媒劣化物	溶解度
HDBP [4]	0.0818 mol·l^{-1}（25℃）
H_2MBP [4]	∞（25℃）
1-ブタノール[5]	6.4 Wt%（20℃）

∞：あらゆる組成で単一相となる。

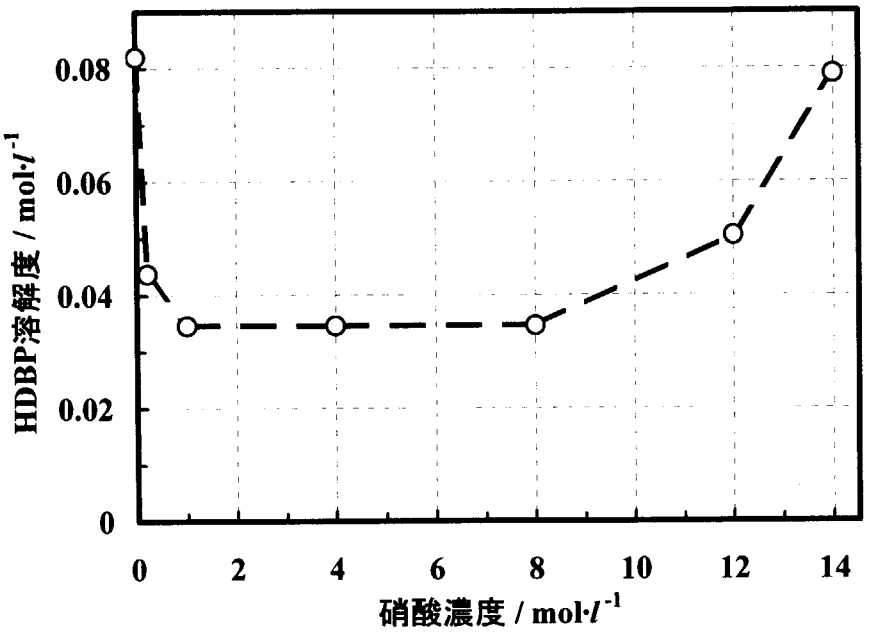


図９．３－６　硝酸水溶液に対するHDBP溶解度の硝酸濃度依存性[4]。硝酸濃度：0～14 mol·l^{-1}。温度：25℃。

図９．３－６には、硝酸水溶液へのHDBPの溶解度（25℃）の硝酸濃度依存性[4]を示す。硝酸濃度が、1～8 mol·l^{-1}の範囲では、HDBPの溶解度はほぼ一定値、0.0346 mol·l^{-1}（7.27 g·l^{-1}）で、硝酸濃度が1 mol·l^{-1}より低い、あるいは8 mol·l^{-1}より高くなると溶解度が高くなる。

この挙動については、以下のような説明が与えられている。まず、HDBPについて、硝酸水溶液中では、下記の３式で表される化学反応について平衡が成立していると仮定する。

HDBPの酸解離

$$HDBP \rightleftharpoons H^+ + DBP^- \qquad (式９．３－１)$$

HDBPの二量化

$$2HDBP \rightleftharpoons H_2DBP_2 \qquad (式９．３－２)$$

HDBPと硝酸の会合

$$HDBP + HNO_3 \rightleftharpoons HDBP \cdot HNO_3 \qquad (式９．３－３)$$

一方、純水への飽和水溶液に溶解している0.0818 mol·l^{-1}のHDBPのうち、各化学種の濃度は、HDBP分子が0.0227 mol·l^{-1}、H^+イオンとDBP^-イオンが0.0457 mol·l^{-1}、H_2DBP_2分子（二量体）が0.0067

mol·l^{-1}である。これらの値のうち、HDBP、H_2DBP_2の濃度は、硝酸濃度に依存せず、ほぼ一定となる。しかし、硝酸のモル濃度が0から1 mol·l^{-1}に増加すると、H^+の増加に伴ってDBP⁻が減少するため、溶解度が下がる。硝酸濃度が1～8 mol·l^{-1}の範囲では、DBP⁻の濃度は十分小さく、硝酸濃度によるその変化も無視できるほど小さくなるため、ほとんど溶解度が変化しない。硝酸濃度が8 mol·l^{-1}を越えると、HDBP·HNO_3会合体の濃度が増加し始めるため、溶解度が上がる。

（2） HDBP、H_2MBPの有機相／水相間の分配[4)]

まず、有機相が希釈剤のみの場合について述べる。**図9．3－7**に、OKと1 mol·ℓ^{-1}硝酸水溶液の間のHDBP分配比（25℃）の、初期水相HDBPモル濃度に対する依存性を示す。ただし、*i)*で述べた溶解度を越える初期濃度は、計算上の相当水相濃度で、OKと混合前では、HDBPは一部が硝酸水溶液に溶解していなかったと考えられる。

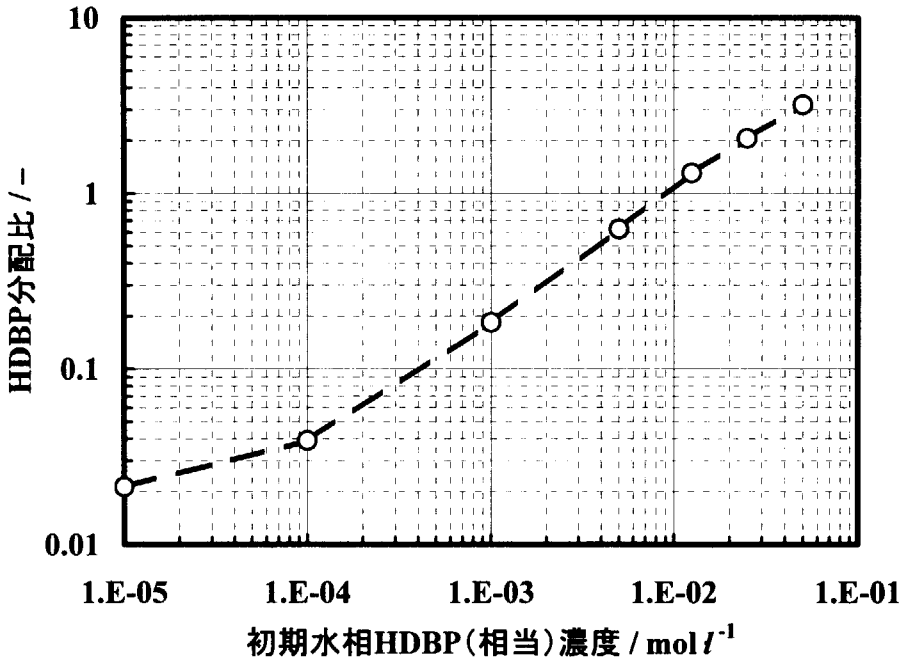


図9．3－7 HDBP分配比の初期水相HDBP（相当）濃度に対する依存性[4)]。OK／1 mol·l^{-1}硝酸水溶液系。温度：25℃。初期水相HDBP（相当）濃度：10^{-5}～0.05 mol·l^{-1}。

図9．3－7に示すように、HDBPの分配比は、初期水相HDBP（相当）濃度に依存し、濃度が高いほど分配比が大きくなる。**図9．3－8**には、温度25℃において、水相硝酸モル濃度が0～15 mol·l^{-1}と変化した場合の、OKと硝酸水溶液の間のHDBP分配比を示す。初期水相HDBP（相当）濃度は10^{-5}、10^{-4}、10^{-3}、0.05 mol·l^{-1}である。

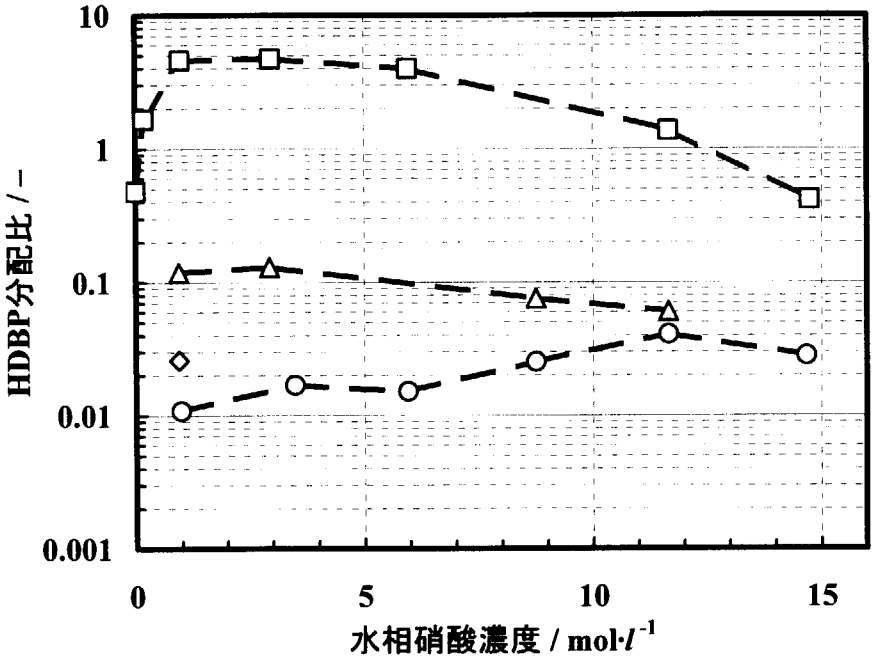


図９．３－８　HDBP 分配比の硝酸濃度依存性[4]。OK／硝酸水溶液系。温度：25℃。硝酸濃度：0～15 mol·l^{-1}。初期水相 HDBP（相当）濃度：10^{-5} mol·l^{-1}（○）、10^{-4} mol·l^{-1}（◇）、10^{-3} mol·l^{-1}（△）、0.05 mol·l^{-1}（□）。

OK と硝酸水溶液間の HDBP の分配比は、（式９．３－４）で表すことができる[4]。

$$D \cong 2k_2 \cdot (k_d/\varphi)^2 \cdot c_{aq} + k_d/\varphi \qquad \text{（式９．３－４）}$$

ここで、変数、定数は以下のように定義される。

初期水相 HDBP（相当）モル濃度：	$c_A = c_{org} + c_{aq}$
測定される HDBP 分配比：	$D = c_{org} / c_{aq}$
測定される有機相 HDBP モル濃度：	$c_{org} = 2[H_2DBP_2]_{org} + [HDBP]_{org}$
測定される水相 HDBP モル濃度：	$c_{aq} = 2[H_2DBP_2]_{aq} + [HDBP]_{aq} + [DBP^-]_{aq}$
HDBP の化学量論的解離定数：	$k_a = ([H^+]_{aq} \cdot [DBP^-]_{aq}) / [HDBP]_{aq}$
HDBP の分配平衡定数：	$k_d = [HDBP]_{org} / [HDBP]_{aq}$
H_2DBP_2 の分配平衡定数：	$k_D = [H_2DBP_2]_{org} / [H_2DBP_2]_{aq}$
HDBP の有機相中２量化反応の平衡定数：	$k_2 = [H_2DBP_2]_{org} / [HDBP]^2_{org}$
HDBP の水相中２量化反応の平衡定数：	$k'_2 = [H_2DBP_2]_{aq} / [HDBP]^2_{aq}$

（式９．３－４）は、以下のようにして導出できる。まず、$[H_2DBP_2]_{aq} \cong 0$ と仮定して、

$$
\begin{aligned}
c_{aq} &\cong [HDBP]_{aq} + [DBP^-]_{aq} \\
&= [HDBP]_{aq}(1 + k_a/[H^+]_{aq}) && [DBP^-]_{aq} = k_a \cdot [HDBP]_{aq}/[H^+]_{aq} \text{ を代入、整理} \\
&= [HDBP]_{aq} \cdot \varphi && 1 + k_a/[H^+]_{aq} = \varphi
\end{aligned}
$$

したがって、

$$[HDBP]_{aq} \cong c_{aq}/\varphi$$

となる。一方、定義より、

$$
\begin{aligned}
D &= c_{org} / c_{aq} \\
&= (2[H_2DBP_2]_{org} + [HDBP]_{org}) / c_{aq} && [HDBP]_{org} = k_d \cdot [HDBP]_{aq} \text{ を代入} \\
&= (2[H_2DBP_2]_{org} + k_d \cdot [HDBP]_{aq}) / c_{aq} && [H_2DBP_2]_{org} = k_2 \cdot [HDBP]^2_{org} \text{ を代入} \\
&= \{2k_2 \cdot [HDBP]^2_{org} + k_d \cdot [HDBP]_{aq}\} / c_{aq} && [HDBP]_{org} = k_d \cdot [HDBP]_{aq} \text{ を代入} \\
&= (2k_2 \cdot k_d^2 \cdot [HDBP]^2_{aq} + k_d \cdot [HDBP]_{aq}) / c_{aq} && [HDBP]_{aq} \cong c_{aq}/\varphi \text{を代入} \\
&= \{2k_2 \cdot k_d^2 \cdot (c_{aq}/\varphi)^2 + k_d \cdot c_{aq}/\varphi\} / c_{aq}
\end{aligned}
$$

この式を整理して、（式９．３－４）が得られる。OK と 1 mol·l^{-1} 硝酸水溶液の場合で、k_a を $10^{-1.00 \pm 0.01}$ と[7]して、

$\log_{10}(k_d/\varphi) = -2.00$、$\log_{10}(2k_2 \cdot k_d/\varphi) = 4.08$、$\log_{10} k_2 = 5.78 \pm 0.06$、$\log_{10} k_d = -1.96 \pm 0.02$

$\log k_D = 0.75 \pm 0.2$

が得られる。

次に、有機相に TBP が含まれる場合について述べる。図９．３－９には、温度 25℃において、水相硝酸モル濃度が 0.001～10 mol·l^{-1} と変化した場合の、20 vol% TBP/OK と硝酸水溶液の間の HDBP 分配比を示す。この図から、硝酸濃度に対する依存性は、初期 HDBP 濃度が異なってもあまり変化しないことがわかる。

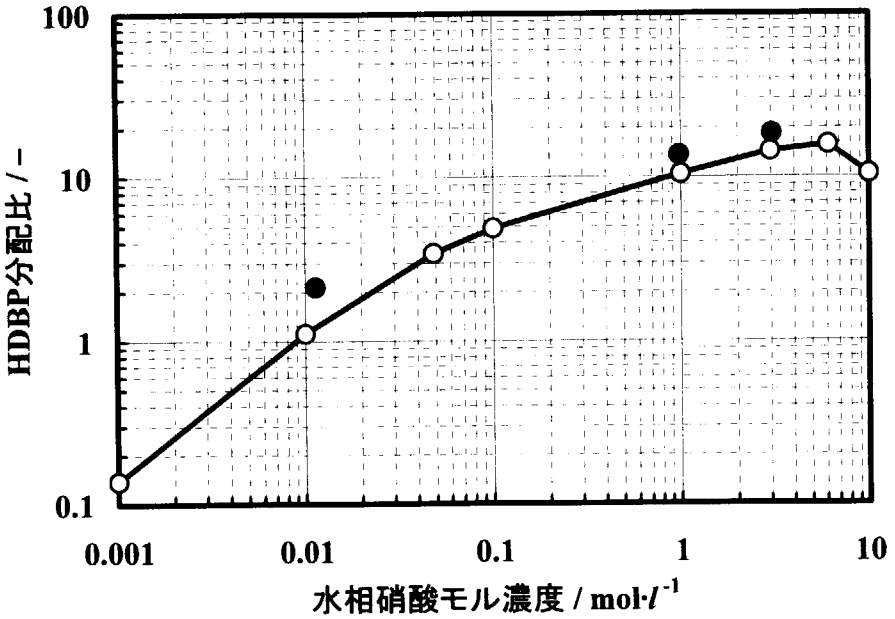


図９．３－９　HDBP 分配比の硝酸濃度依存性[4]。20% TBP/OK／硝酸水溶液系。温度：25 ℃。初期水相 HDBP（相当）モル濃度：10^{-5} mol·l^{-1}（○）、0.05 mol·l^{-1}（●）。

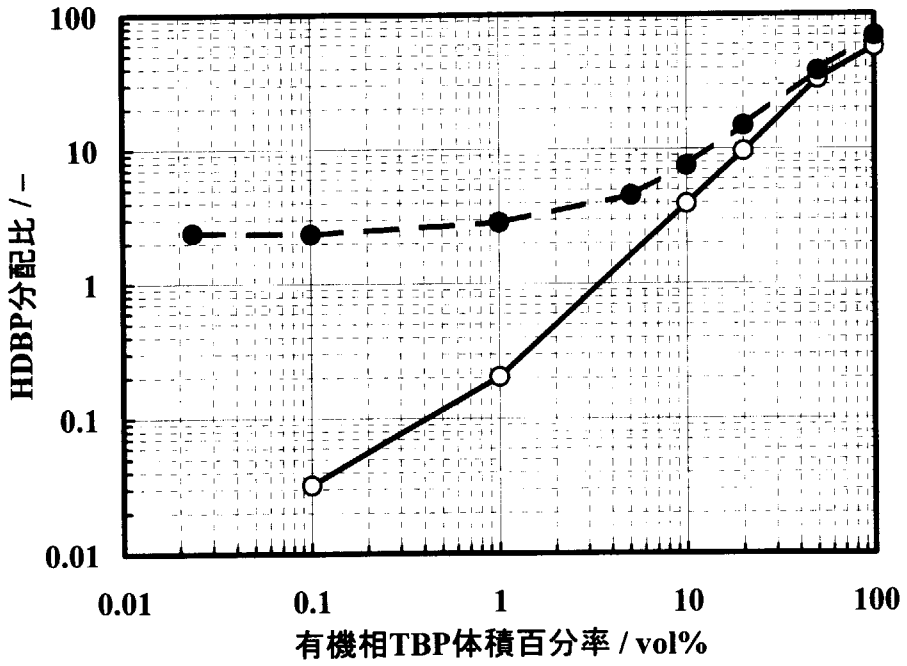


図９．３－１０　HDBP 分配比の、TBP の有機相体積分率依存性[4]。0.02～100 vol% TBP／OK／1 mol·l^{-1} 硝酸水溶液系。温度：25℃。初期水相 HDBP（相当）モル濃度：10^{-5} mol·l^{-1}（○）、0.05 mol·l^{-1}（●）。

図９．３－１０には、温度25℃における、0.02～100 vol% TBP/OKと1 mol·l^{-1}硝酸水溶液の間のHDBP分配比を示す。TBPの体積分率が小さい、すなわち有機相が希釈剤に近い場合には、初期HDBP濃度により分配比が大きく異なる。有機相にTBPが存在する場合には、HDBPとTBPの会合定数を $k_{TBP} = [HDBP{\cdot}TBP]_{org} / ([HDBP]_{org}{\cdot}[TBP]_{org})$ として、

$$D = (k_d/\varphi){\cdot}\{1 + 2k_2{\cdot}(k_d/\varphi){\cdot}c_A/(1+D) + k_{TBP}{\cdot}[TBP]_{org}\} \qquad \text{（式９．３－５）}$$

$[TBP]_{org}$ [mol·l^{-1}]：フリーTBPの有機相モル濃度

と定式化できる。TBP体積分率が小さい、1 vol%未満の場合には、既に示した k_2、k_d の値を用いて、ほぼ一定の、k_{TBP} = 645～710 の値が得られる。しかし、TBP体積分率が大きい、10 vol% 以上の場合には、上の k_2、k_d の値を用いると、k_{TBP} は1290（10 vol% TBP）、16100（20 vol% TBP）と非常に大きくなる。これは、高いTBP濃度では、k_2、k_d の値が変化するためであると考えられている。

H_2MBPについては、（１）から推測されるように希釈剤と水溶液との間で、有機相への分配比はきわめて低く、また、初期H_2MBP濃度による分配比の変化も小さい。OKと1 mol·l^{-1}硝酸水溶液間の分配比の値として、初期水相H_2MBPモル濃度が1.5×10^{-5} mol·l^{-1} の場合で 3.1×10^{-5}、初期水相H_2MBPモル濃度が0.07 mol·l^{-1}の場合で 8.3×10^{-5}が得られている。

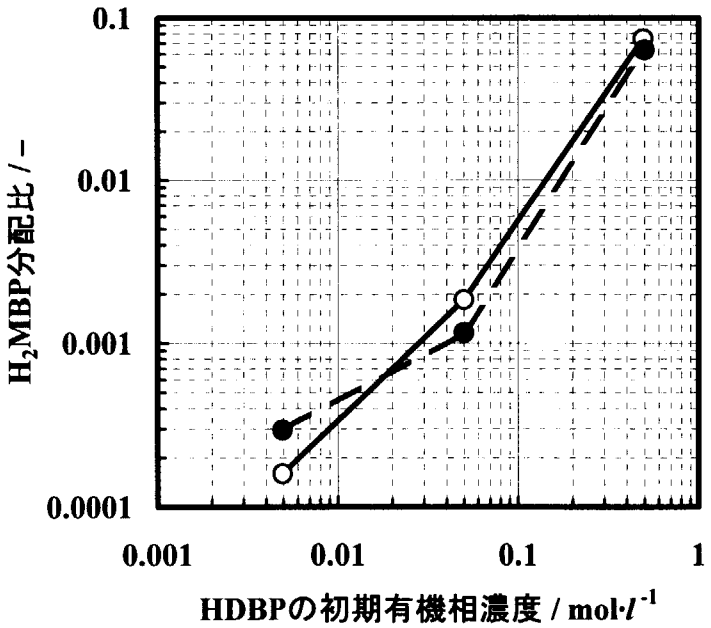


図９．３－１１　H_2MBP 分配比の初期HDBP濃度依存性[4]。HDBP／OK／1 mol·l^{-1} 硝酸水溶液系。温度：25℃。初期水相 H_2MBP 濃度：10^{-4} mol·l^{-1}（○）、 0.07 mol·l^{-1}（●）。

有機相に、TBP あるいは HDBP が含まれる場合には、H_2MBP の分配比は大きくなる。**図９．３－１１**に、温度 25℃における、初期 HDBP モル濃度 0.005～0.5 mol·l^{-1} の HDBP/OK と 1 mol·l^{-1} 硝酸水溶液の間の H_2MBP 分配比を示す。HDBP のモル濃度が 0.005 mol·l^{-1} から 0.5 mol·l^{-1} に増加するのに伴って、H_2MBP の OK への分配比も、$2～3\times10^{-4}$ から 0.06～0.07 に増加する。

図９．３－１２には、温度 25℃における、0.1～100 vol% TBP/OK と 1 mol·l^{-1} 硝酸水溶液の間の H_2MBP 分配比を示す。TBP 体積分率の増加に伴って分配比も大きく増加し、100%TBP でほぼ 1 である。

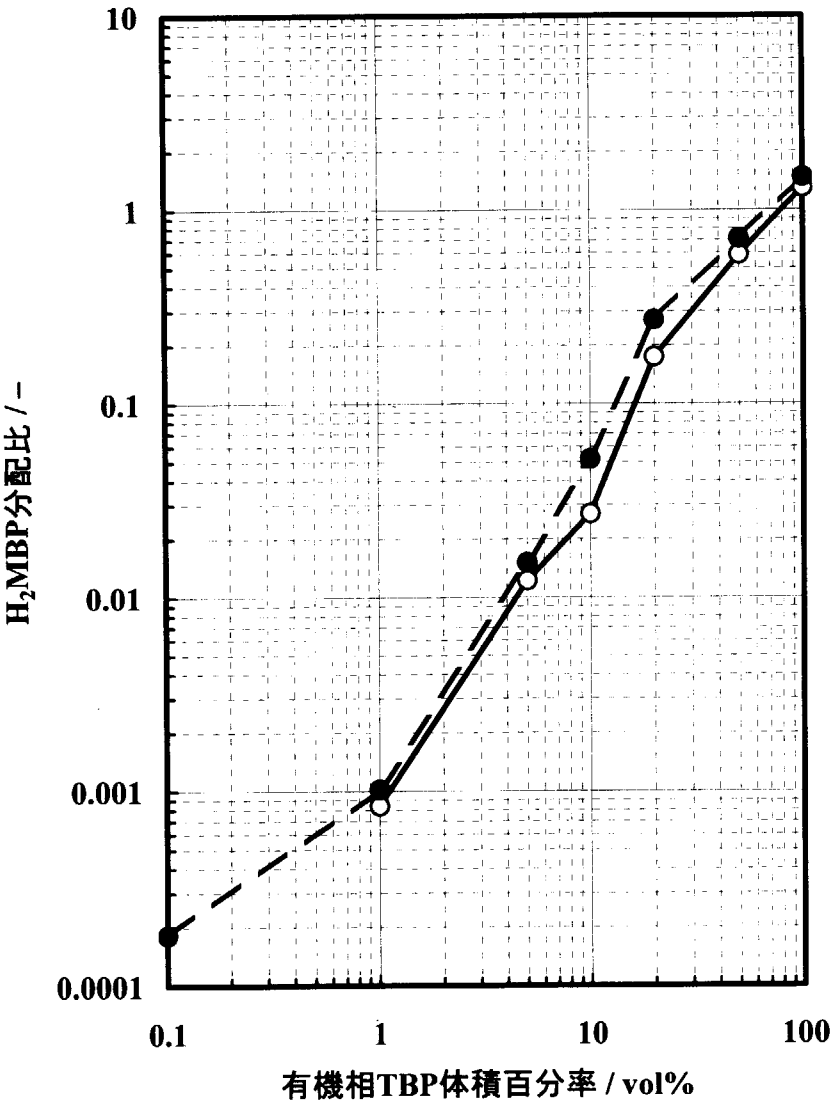


図９．３－１２　H_2MBP 分配比の TBP 体積分率依存性[4]。0.1～100 vol% TBP／OK／1 mol·l^{-1} 硝酸水溶液系。温度：25℃。　○：初期水相 H_2MBP モル濃度 1.5×10^{-5} mol·l^{-1}、ただし 5 vol% TBP／OK の場合のみ 1.5×10^{-3} mol·l^{-1}。　●：初期水相 H_2MBP モル濃度 0.07 mol·l^{-1}。

図９．３－１３は、温度25℃における、20 vol% TBP/OKと0.1～14 mol·l^{-1}硝酸水溶液の間のH_2MBP分配比である。H_2MBPの分配比については、HDBPの場合の（**式９．３－１**）のような定式化はされていない。

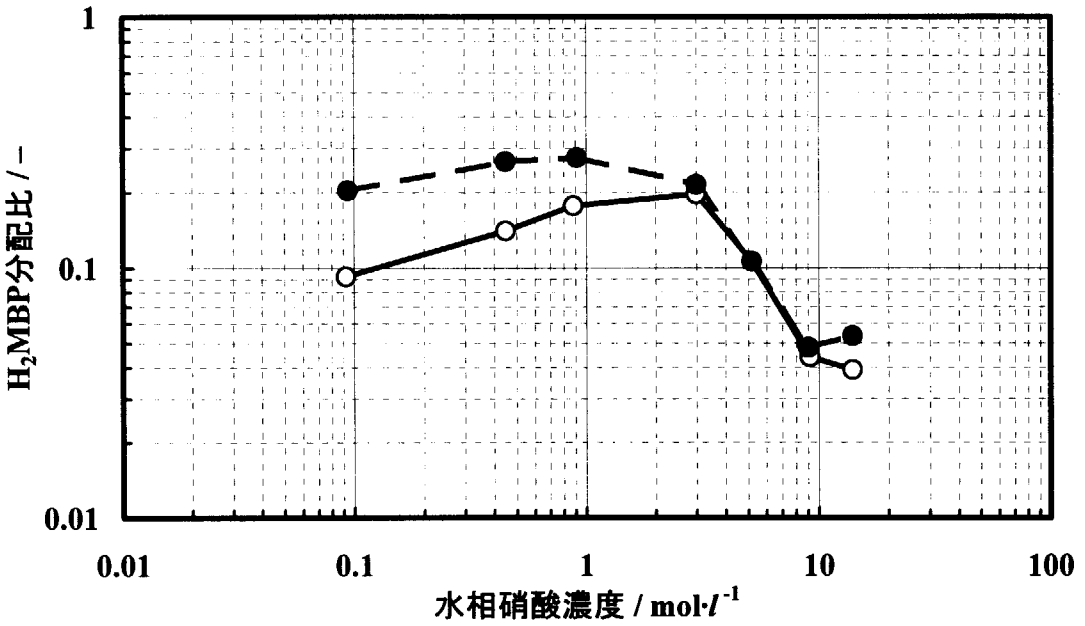


図９．３－１３　20 vol% TBP/OKと0.1～14 mol·l^{-1}硝酸水溶液の間のH_2MBP分配比。25℃。初期水相H_2MBPモル濃度：1.4×10^{-5} mol·l^{-1}（○）、0.07 mol·l^{-1}（●）。[4]

（３）　1-ブタノール、硝酸ブチルの有機相／水相間の分配[6]

1-ブタノールは、（２）で述べたHDBPとは異なり、TBPと明確な組成の会合体を作るわけではない。しかし、フリーTBP濃度と分配比の間には、一定の相関が認められる。**図９．３－１４**に、フリーTBPの濃度と1-ブタノールの分配比の関係を示す。データにばらつきはあるが、フリーTBP濃度の増加に伴って、分配比も大きくなる。フリーTBP濃度の計算においては、１：１の硝酸－TBP錯体[6]以外も考慮した。

図９．３－１５には、1-ブタノールの初期濃度と分配比の関係を示す。有機相に硝酸ウラニルが存在する（□）、しない（○）にかかわらず、初期1-ブタノール濃度の増加に伴って、分配比も僅かに増加する。

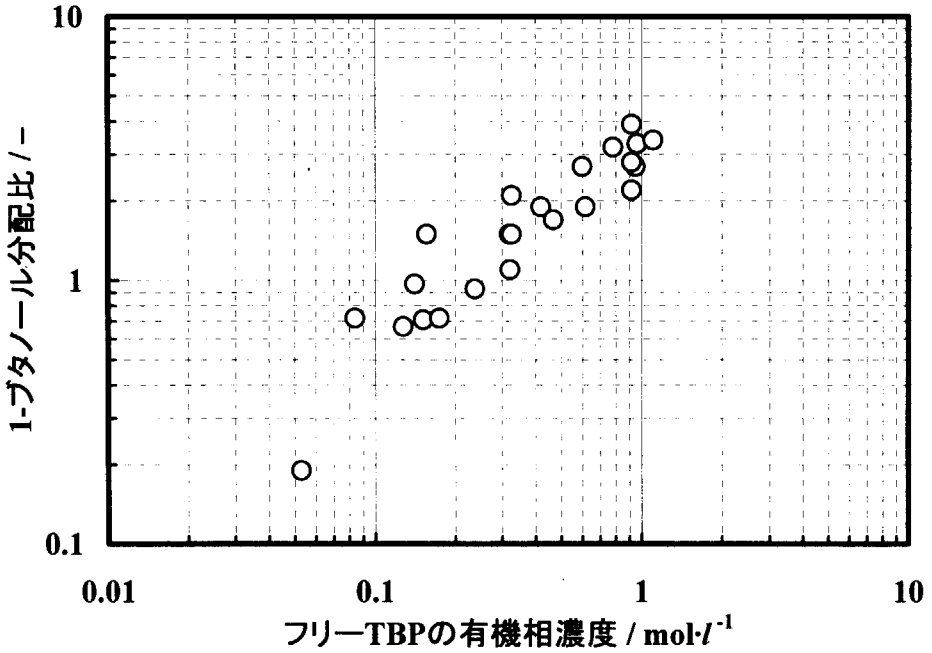


図９．３－１４　1-ブタノールの分配比のフリーTBP 濃度依存性[6]。1-ブタノール初期濃度：0.1 mol·l^{-1}。有機相：10～100 vol% TBP/ドデカン。初期水相硝酸モル濃度 0～4.6 mol·l^{-1}。分配平衡後の有機相ウラン質量濃度 0～120 g-U·l^{-1}。

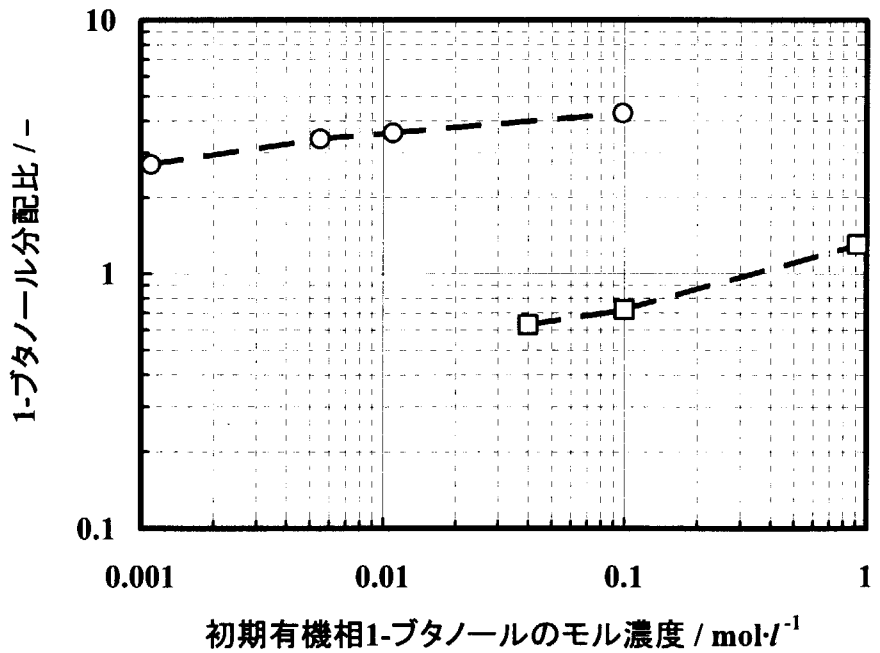


図９．３－１５　1-ブタノールの分配比の初期 1-ブタノール濃度依存性[6]。○：純水と 30 vol% TBP/ドデカン。□：硝酸／硝酸ウラニル水溶液と 30 vol%TBP、平衡水相硝酸濃度：3.0 mol·l^{-1}。平衡有機相ウラン濃度 85 g·l^{-1}。

硝酸ブチルは、有機相が30 vol% TBP／ドデカンの場合で、水相にはほとんど分配されない。水相として、ｉ）純水、ii）0～4.5 mol·l^{-1}硝酸水溶液、iii）硝酸濃度 0.5 mol·l^{-1}、ウラン濃度 39～92 g-U·l^{-1}の硝酸／硝酸ウラニル水溶液、のいずれを用いた実験でも、硝酸ブチルの有機相初期濃度 7.6×10^{-4}～0.91 mol·l^{-1}の範囲で、水相濃度は検出されないほど（1.6×10^{-4} mol·l^{-1}未満）低い。

（引用文献）

1） Schultz, W. W., Navratil, J. D., Ed.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate Volume I Synthesis, Properties, Reactions and Analysis", CRC press, Inc., Boca Raton (Florida), 33-34(1984).

2） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual," Chapter 6, 27, 45-46(1980).

3） Harmon, H. D., Hyder, M. L., Tiffany, B., Gray, L. W., Soltys, P. A.: DP-1418, "Behaviour of Tributyl Phosphate in A-Line Processes", (1976).

4） Hardy, C. J., Scargill, D.: J. Inorg. Nucl. Chem., 11, 128(1959).

5） 日本化学会　編：「改訂４版、化学便覧、基礎編Ⅱ」、丸善、東京、186(1994)。

6） 朝倉俊英、根本英幸、内山軍蔵、藤根幸雄、前田充：JAERI-Tech 95-027、「再処理溶液系における1-ブタノールの分配挙動」、(1995)。

7） Dyrssen, D.: Acta. Chem. Scand., 11, 1277(1957), thorough 4).

１０．自己反応性物質

この章では、主に自己反応性物質、すなわち、ある程度の加温、力学的衝撃などにより、自発的に発熱をともなう分解反応を起こす物質について取り扱う。一般に、自己反応性物質は、分子内にある特定の原子団を持つ。**表１０－１**に、代表的な自己反応性物質とそれらを特徴付ける原子団、および爆発現象が起きる場合のおおまかな危険度を示す[1、2]。

表１０－１　代表的な自己反応性物質[1、2]

物質		原子団		危険度*
総称	例	構造	特性結合	
硝酸エステル	ニトロセルロース	C-O-NO_2	N-O	A
ニトロ化合物	ニトロメタン、TNT	C-NO_2		A′
ニトロアミン		C-N-NO_2		A′
雷酸塩	$Hg(ONC)_2$	-O-N=C		B
アミン硝酸塩		C-NH_2-HNO_3		B′
ニトロソ化合物		C-NO		C′
亜硝酸エステル		C-O-N=O		－
ニトロソアミン		C-N-NO		－
ヒドロキシルアミン	HAN	N-OH		－
ヒドラジン誘導体	HO-C_6H_4-N=N-$(NO)_2$	-N-N-		－
アジ化合物	HN_3、$Pb(N_3)_2$	-N_3	N-N	B
金属アジ化物		MN_3		B
ハロゲンアジド		XN_3		B
有機アジド		-CN_3		B
ジアゾ化合物		C-N≡N		C～C′
有機酸アジド		C-CO-N3		C′
ハロゲン化窒素		NX_3	N-X, N-M	C
硫化窒素		N_mS_m		C
金属イミド		M_2NH		C
金属アミド		MNH_2		C
アミン過塩素酸塩		N-$HClO_4$	O-X	B
過塩素酸エステル		C-$OClO_3$		B
ペリクロリル化物		C-ClO3		B
アミン塩素酸		N-HClO		B′
塩素酸エステル		C-O-ClO_2		B′
ハロゲン酸化物		X_nO_m		C
亜塩素酸塩		$MClO_2$		C′
ヒドロペルオキシド		R-OO-H	O-O	B
オゾン化合物				B
ペルオキシ酸		RCO-OO-H		C
ジアルキルペルオキシド		R-OO-R		C
ペルオキシエステル		RCO-OO-R		C

＊A：感度大・威力大、A′：感度中・威力大、B：感度大・威力中
B′：感度中・威力中、C：感度大・威力小、C′：感度中・威力小

１０．１　溶媒と溶媒劣化生成物

この節では、溶媒、すなわちTBPおよびドデカン、の劣化により生成する自己反応性物質、その他の劣化生成物の反応、およびTBP自体の分解反応について扱う。その背景にあるのは、1953年、米Savanna River再処理施設における蒸発缶の爆発事故[3]である。この事故は、「レッドオイル(Red Oil)」と呼ばれる、赤色を呈する物質が爆発の原因とされ、ウラン、あるいはプルトニウム蒸発缶の安全対策として、

① 蒸発缶内への、有意量のTBP混入の防止

② 蒸発缶加熱用の蒸気温度に135 ℃の制限値を設定

が推奨されている[4]。十分な物質の同定はなされていないが、このレッドオイルは、ウランなどの重金属、TBPおよびTBP劣化生成物、硝酸、希釈剤と硝酸の反応生成物などを含むことが知られている[4]。また、1993年のロシアTomsk-7再処理施設における爆発事故後に、溶媒抽出プロセスにおけるTBPなど溶媒の安全取り扱い条件の見直しが報告されている[5]。

硝酸とTBP、またはTBP／ドデカンとの化学反応によって生成すると報告されている溶媒劣化生成物[6－8]の中で、自己反応性物質に分類できるものをまとめて、**表１０．１－１**に示す。

表１０．１－１　溶媒から生成する自己反応性生成物[6－8]

総称	物質	文献
硝酸エステル	硝酸 *n*-ブチル	6, 7, 8)
	硝酸ドデシル	6)
ニトロ化合物	ニトロドデカン（1-ニトロ～6-ニトロ）	6)
	ジニトロドデカン	6)
	ニトロ化TBP	6)
亜硝酸エステル	亜硝酸 *n*-ブチル	6)
	亜硝酸 *n*-プロピル	6)
	亜硝酸ドデシル	6)

１０．１．１　自己反応性物質の発熱反応

この節では、**表１０．１－１**に示した自己反応性物質、特に硝酸 *n*-ブチル（$C_4H_9NO_3$、$BuNO_3$）の発熱反応について扱う。硝酸n-ブチルの自発分解反応の化学的な意味は、硝酸 *n*-ブチル分子が持つ-NO_3の部分によるC_4H_9-の部分の酸化反応である。ただし、C_4H_9の部分を全てCO_2、H_2Oに変化させるにはNO_3が不足しているため、酸化反応は完全には進行せず、**（式１０．１－１）**に模式的に示したように、CO、C_mH_nなど様々な中間生成物が生成すると考えられる。

○ 硝酸 *n*-ブチルの自発分解反応

$$C_4H_9NO_3 \Rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO, CO_2, H_2O, C_mH_n, \text{etc.} \qquad \text{（式１０．１－１）}$$

図１０．１－１に示すように、硝酸 n-ブチルの示差走査熱量測定（DSC：Differential Scanning Calorimetry）[6]では、ほぼ単一の発熱ピークが観測される。また、わずかではあるが、270～280 ℃にもショルダーを認めることができる。発熱ピークについての解析から、自発分解反応の開始温度（発熱ピークの立ち上がり温度）として 203 ℃、全反応熱（全発熱ピークの積分値）として 720 $J \cdot mol^{-1}$、4.0×10^6 $J \cdot kg^{-1}$ が得られる。

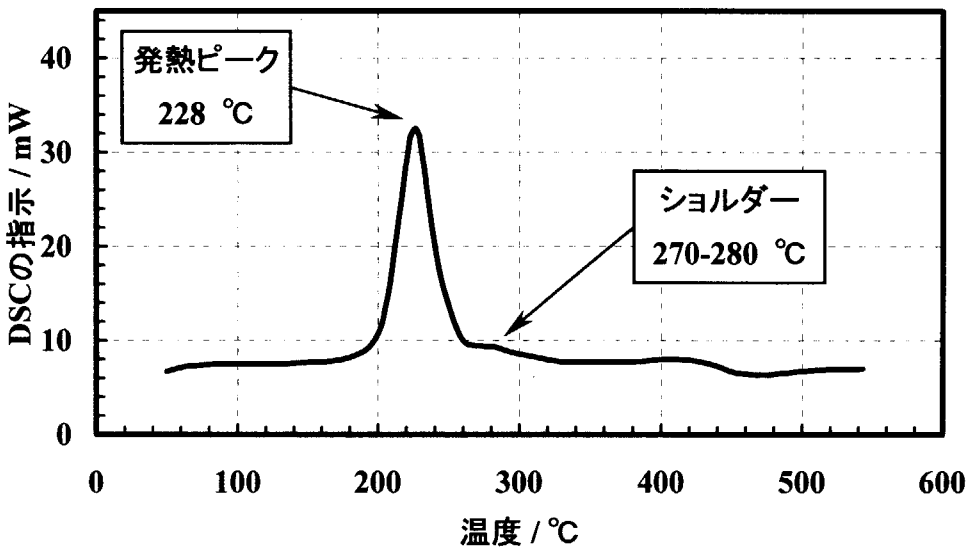


図１０．１－１　硝酸 *n*-ブチルの DSC 曲線[6]。硝酸 *n*-ブチル：1.7 mg。昇温速度：10 ℃·min^{-1}。

硝酸 *n*-ブチルは、硝酸と反応させることにより、酸化反応をほぼ完全に進行させることができると考えられる。化学量論反応式を書き下すと、**（式１０．１－２）**となる。

○ 硝酸 *n*-ブチルの硝酸による完全酸化反応

$$C_4H_9NO_3 + \frac{19}{5}HNO_3 \rightarrow \frac{12}{5}N_2 + 4CO_2 + \frac{32}{5}H_2O \qquad \text{（式１０．１－２）}$$

硝酸 *n*-ブチルと 13 mol·l^{-1} 硝酸水溶液の混合物[6、9]について、示差熱分析（DTA：Differential

Thermal Analysis）の結果を**図１０．１－２**に示す。

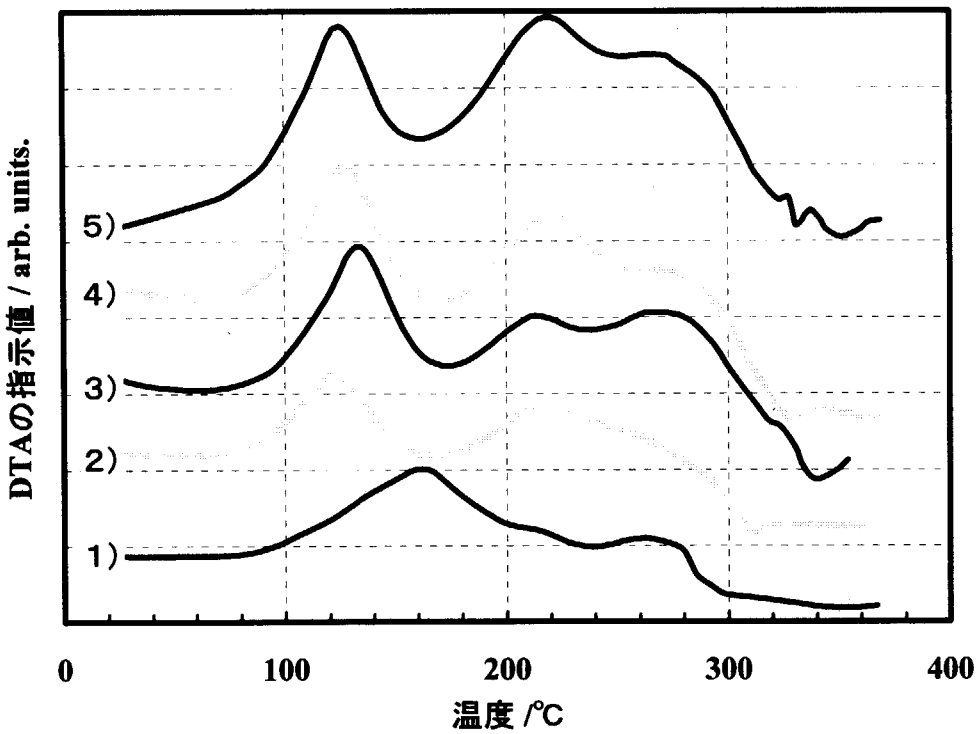


図１０．１－２　硝酸 *n*-ブチル／硝酸水溶液混合物の DTA 曲線[6、9]。硝酸 *n*-ブチル量：0.94-1.17 mg。13 mol·l^{-1} 硝酸水溶液：1.0-3.0 μl。昇温速度：10 ℃·min^{-1}。硝酸／硝酸 n-ブチルのモル比：１）1.65、２）3.06、３）3.31、４）3.83、５）4.51。

この図からわかるように、硝酸 *n*-ブチル／硝酸混合物についての DTA 曲線は、**図１０．１－１**に示した硝酸 *n*-ブチルの場合ほど単純ではなく、少なくとも３つの主要なピークがある。それらのうち、最も低温にあるピークの温度はモル比によって変化し、モル比 1.65 では 163 ℃であったものが、モル比 3 以上では 122～135 ℃のより低い温度になっている。これに対して、それ以外のピーク温度は、220 ℃付近および 270 ℃付近からあまり変化しない。反応の開始温度は、モル比によってあまり変化しておらず、87～98 ℃の範囲にある。この温度は、硝酸 *n*-ブチル単独の場合の 202 ℃と比べてかなり低い。

DTA 曲線における最初の発熱ピークの解析から、硝酸 *n*-ブチル／硝酸水溶液系の反応について、反応次数が１次であることが示されており、１次反応速度定数が求められている[9]。それら反応速度定数の値をまとめて**表１０．１－２**に、速度定数についてのアレニウスプロットを**図１０．１－３**に、それぞれ示す。但し、この発熱反応が、どのような化学反応に相当するか、例えば化

学反応式は明らかにされてはいない。

表１０．１－２　硝酸 *n*-ブチル／硝酸水溶液混合物の１次反応速度定数[9)]

硝酸 *n*-ブチル／硝酸のモル比 / -	温度 / ℃	反応速度定数 / hr^{-1}
1.65	138	9.77
	143	12.3
	148	15.5
	153	19.3
3.06	87	1.92
	92	3.27
	97	5.51
	112	24.3
3.31	110	6.95
	115	9.61
	120	13.2
	125	17.9
4.51	100	5.78
	105	8.60
	110	12.6
	115	18.4

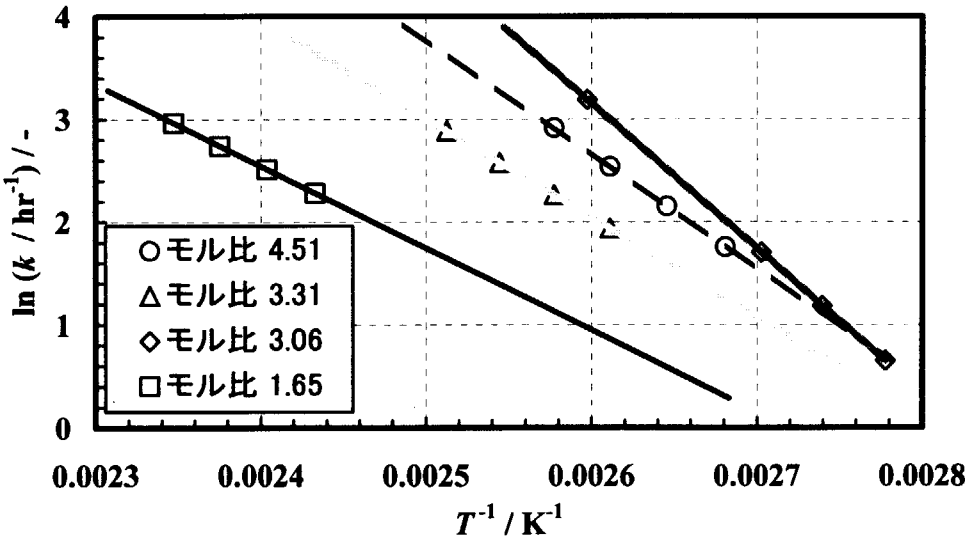


図１０．１－３ 硝酸 *n*-ブチル／硝酸水溶液系の１次反応速度定数[9)] のアレニウスプロット。

この図からら、大まかな傾向として、モル比が 1.65 から 3 以上に増加することにより反応速度定数も増加するとは言える。ただし、単純に、モル比が増加すると反応速度定数も増加するとは言えない。

硝酸 *n*-ブチル／硝酸水溶液混合物について、DTA 測定で得られた全反応熱（硝酸 *n*-ブチルのモル量基準）の、硝酸と硝酸 *n*-ブチルのモル比に対する依存性[6] を**図１０．１－４**に示す。

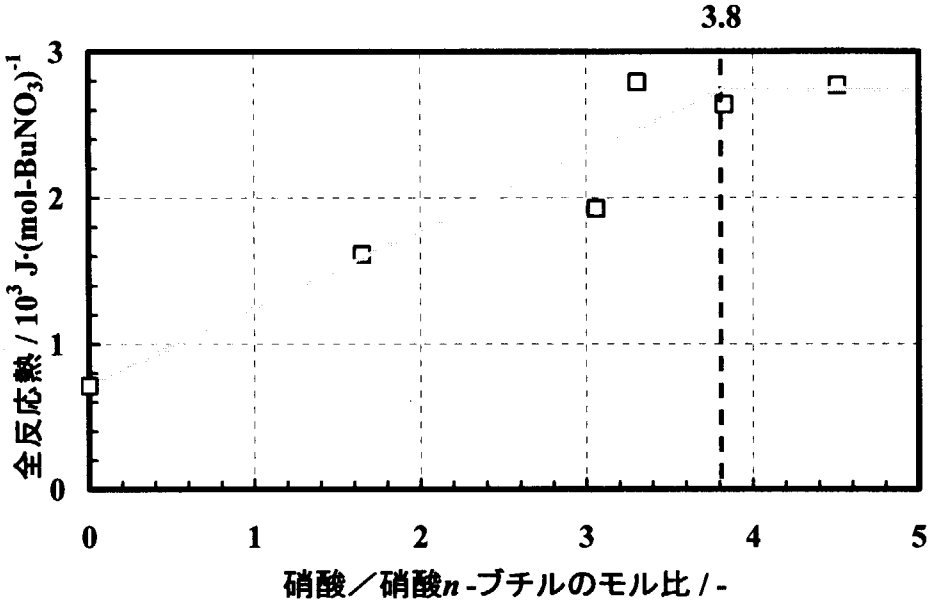


図１０．１－４　硝酸 *n*-ブチル／硝酸水溶液混合物の全反応熱６）。DTA。硝酸 *n*-ブチル：0.94～1.17 mg。13 mol·l^{-1} 硝酸水溶液：1～3 μl。

この図からわかるように、**（式１０．１－２）**における化学量論比に相当するモル比 3.8 付近で、反応熱はおおむね一定値、約 2.7×10^3 J·mol^{-1}、または約 15 MJ·kg^{-1}（いずれも硝酸 *n*-ブチル量基準）となる。

表１０．１－１にまとめた自己反応性物質のうち、TBP またはドデカンのニトロ化合物については、温度 135～190 ℃の範囲において比較的安定とされている一方、亜硝酸エステルは、かなり不安定な物質であるとされている[6]。

１０．１．２　その他の溶媒劣化生成物の発熱反応

この項では、自己反応性物質ではないが、その他の溶媒劣化生成物の中で硝酸との発熱反応が知られている代表的なものとして、1-ブタノールについて述べる。９章で述べるように、1-ブタノールは TBP の放射線劣化によって生成する。また、後の項で述べるように、TBP のアルカリ加水分解反応によっても生成する。

1-ブタノールの硝酸との反応としては、まず、**（式１０．１－３）**で表される硝酸エステル生

成反応が考えられる。その反応生成物は、前節で扱った硝酸 *n*-ブチルである。

○ 硝酸エステル生成反応

$$C_4H_9OH + HNO_3 \rightarrow C_4H_9NO_3 + H_2O \qquad \text{（式１０．１－３）}$$

また、1-ブタノールの、硝酸による化学量論的な完全酸化反応は、（式１０．１－４）となる。

○ 1-ブタノールの硝酸による完全酸化反応

$$C_4H_9OH + \frac{24}{5}HNO_3 \rightarrow \frac{12}{5}N_2 + 4CO_2 + \frac{37}{5}H_2O \qquad \text{（式１０．１－４）}$$

1-ブタノールと 13 mol·l^{-1} 硝酸水溶液混合物について、硝酸と 1-ブタノールのモル比が 0.6～6.0 の場合の DTA 曲線[6、9)]を図１０．１－５に示す。

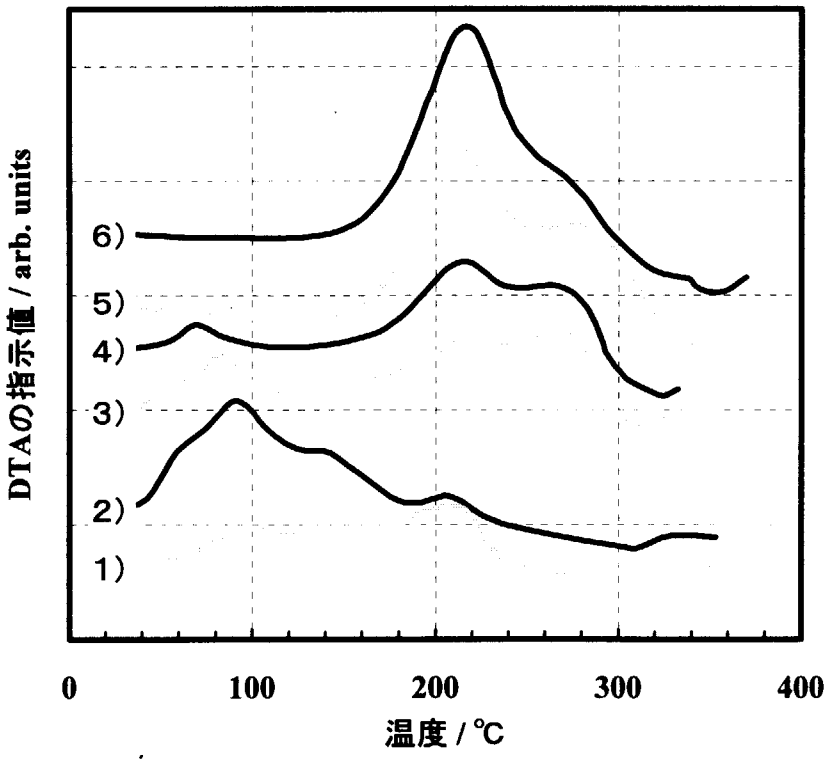


図１０．１－５ 1-ブタノール／硝酸水溶液混合物の DTA 曲線[6、9)]。1-ブタノール：0.79-1.79 mg。13 mol·l^{-1} 硝酸水溶液：1.0-5.0 μl。昇温速度：10 ℃·min^{-1}。硝酸／1-ブタノールのモル比：１） 0.58、２） 1.17、３） 2.32、４） 3.36、５） 4.81、６） 6.09。

この図からわかるように、1-ブタノール／硝酸水溶液混合物の DTA 曲線における発熱ピークは、おおまかにわけて５つある。ピーク温度は、それぞれ、50～60 ℃程度（ショルダーのみ）、70～98 ℃、140 ℃付近、208～218 ℃、266～274 ℃の範囲にあり、各々のモル比の場合におけるピーク温度を、**表１０．１－３**にまとめて示す。表中には、硝酸 *n*-ブチル／硝酸水溶液混合物の場合について、相当する温度においてピークが存在するか否かもあわせて示す。

表１０．１－３　1-ブタノール／硝酸水溶液混合物の DTA 曲線[6] における発熱ピーク温度

モル比	発熱ピーク温度				
0.58	－	98 ℃	－	211 ℃	－
1.17	50～60 ℃	91 ℃	141 ℃	208 ℃	－
2.32	50～60 ℃	83 ℃	－	218 ℃	266 ℃
3.36	－	70 ℃	－	214 ℃	263 ℃
4.81	－	－	－	215 ℃	274 ℃
6.09	－	－	－	213 ℃	～270 ℃
硝酸 *n*-ブチル	×	×	×	○	○

70～98 ℃にあるピークは、0.58→3.36 のモル比の増加にともなって、ピーク温度は単純に 98 ℃→70 ℃と低下している。また、モル比 1.17 以上の場合で、モル比の増加にともなってピークは相対的に小さくなり、モル比 4.81 以上では全く観測されなくなる。この発熱ピークは、**（式１０．１－３）**に示したエステル化反応に相当すると考えられている[6、9]。また、141 ℃のピークは、モル比 1.17 の場合でのみ観測される。

208～218 ℃のピークについては、ピーク温度はほとんど変化しないが、おおむね、モル比の増加にともなって、相対的にピークが大きくなる。263～274 ℃のピークは、モル比 2.31 以上の場合で観測されている。ピーク温度は、208～218 ℃のピーク同様あまり変化しないが、モル比の増加にともなって、相対的にピークは小さくなる。これら２つの温度領域は、**図１０．１－２**に示した硝酸 *n*-ブチルの場合にピークが観測された温度領域とほぼ同じである。ただし、硝酸ブチルの場合に、最も低温に観測された 122 ℃～135 ℃～163℃のピークは、1-ブタノールの場合では観測されていない。

70～98 ℃のピークに相当する反応の開始温度は 60 ℃（モル比 0.58）以下で、モル比の増加とともに低くなる。モル比が 4.81（化学量論比）以上では、ピーク自体が観測されない。これは、室温でも反応が始まり、熱分析開始前ですでに反応が終了していたと推測されている[6]。DTA 曲線における 78～90 ℃の発熱ピーク解析から、この反応の１次反応速度定数が求められている[9]。それらの値をまとめて、**表１０．１－４**に、これらの速度定数に関するアレニウスプロットを**図１０．１－６**に示す。

表１０．１－４　1-ブタノール／硝酸水溶液系の１次反応速度定数９）

1-ブタノール／硝酸のモル比 /-	温度 /K	反応速度定数 /hr^{-1}
0.58	341	3.76
	346	5.86
	351	9.02
	356	13.7
3.36	320	3.29
	325	5.51
	330	9.11
	335	14.8

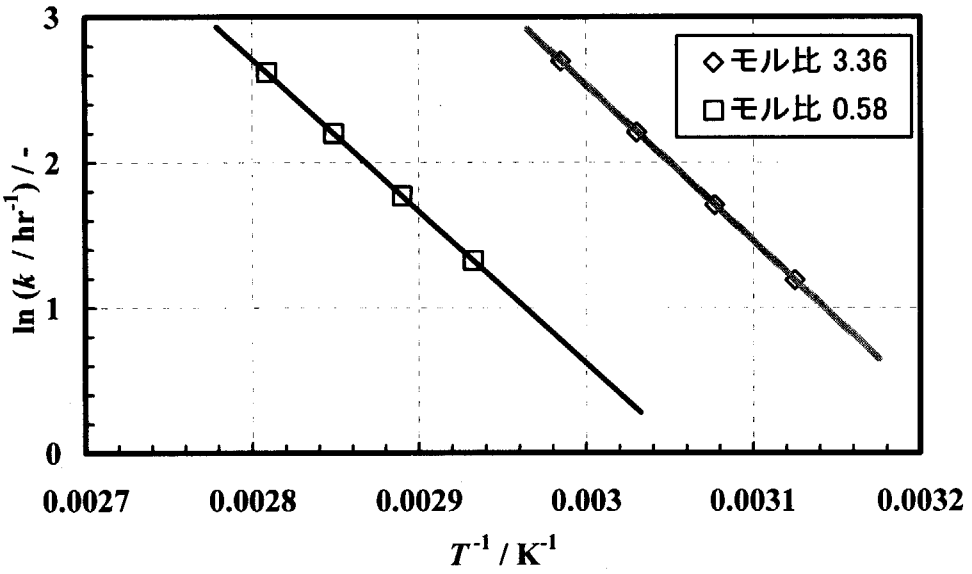


図１０．１－６　1-ブタノール／硝酸水溶液混合物の１次反応速度定数[9]のアレニウスプロット。

1-ブタノール／硝酸水溶液混合物について、DTA で得られた全反応熱（1-ブタノール量基準）の、硝酸と 1-ブタノールのモル比に対する依存性[6]を図１０．１－７に示す。この図からわかるように、（式１０．１－４）の化学量論比であるモル比 4.8 付近で、全反応熱がおおむね一定となり、その時の反応熱は、約 1.6×10^{3} $J\cdot mol^{-1}$、または約 21 $MJ\cdot kg^{-1}$ である。

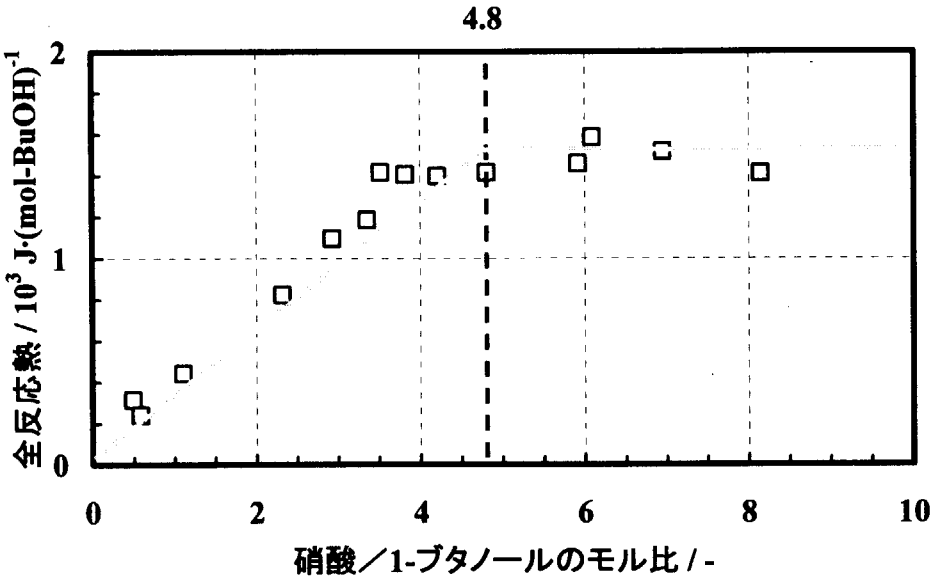


図１０．１－７　1-ブタノール／硝酸水溶液混合物の全反応熱[6]。DTA。1-ブタノール：0.76～1.67 mg。13 mol·l^{-1} 硝酸水溶液：1～6 μl。

１０．１．３　TBP の化学反応

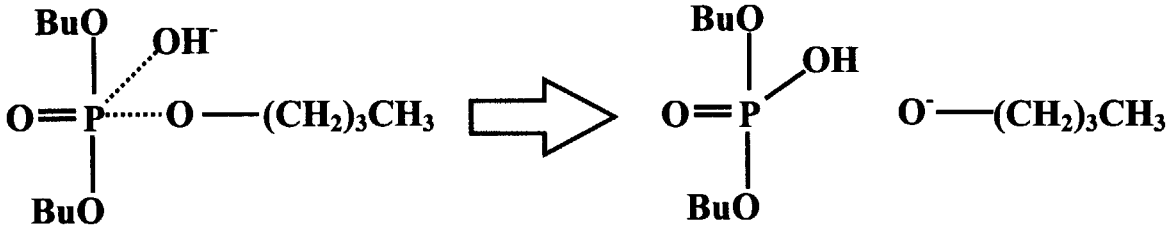
前の２項で扱った、硝酸 n-ブチル、1-ブタノールなどの物質は、TBP の化学的または放射線化学的劣化により生成する。ここでは、TBP 自体の化学反応について扱う。放射線化学反応については**９章「溶媒劣化」**で述べる。

１０．１．３．１　TBP の酸またはアルカリ触媒反応

TBP について最も良く知られている化学反応は、触媒として酸またはアルカリが共存する水溶液中における分解反応[7]である。

（１）　アルカリ触媒加水分解反応および反応速度[7]

有機化学の立場から考えると、TBP のアルカリ触媒による反応は、SN2 求核置換反応の一種で OH^- が求核試薬となる。リン酸エステルの場合、一般に、OH^- は、正に帯電した（電子が欠乏した）P、C 原子のいずれの位置にも付加し得る[11]。TBP の場合には、**図１０．１－８**に示すように、主に P 原子の位置に付加し、P-O 結合が開裂することが報告されている。



P 原子へ OH^-（求核試薬）が付加　　中間体からのリン酸ジブチルの脱離

中間体の生成　　ブトキシアニオンの生成

図１０．１－８　TBP のアルカリ触媒加水分解反応。Bu- : $CH_3(CH_2)_3$-。

この反応は、OH-（求核試薬）が P 原子に付加する中間体の生成、この中間体からのリン酸ジブチル（HDBP）脱離とブトキシアニオン生成の２段階で進む[11]。（式１０．１－５）に示すように、生成したブトキシアニオンは、さらに、大量に存在する水と反応して 1-ブタノールと OH^-が生成し、触媒サイクルが完結する。ただし、（式１０．１－６）に示した中和反応により、生成した HMBP に相当するモル量の OH^-が消費される。

○　ブトキシアニオンの反応　1-ブタノール、OH^-の生成

$$CH_3(CH_2)_3O^- + H_2O \rightarrow CH_3(CH_2)_3OH + OH^- \qquad \text{（式１０．１－５）}$$

○　HDBP の中和反応　OH-の消費

$$HDBP + OH^- \rightarrow [DBP]^- + H_2O \qquad \text{（式１０．１－６）}$$

OH^-イオン濃度一定の条件下で、TBP のアルカリ触媒加水分解反応速度は、（式１０．１－７）に示した TBP 濃度に関する擬一次反応速度式に従う。

$$\frac{dc_{TBP}}{dt} = -k'_1 c_{TBP} \qquad \text{（式１０．１－７）}$$

c_{TBP} / mol·l^{-1} : TBP のモル濃度、t / hr : 時間、k'_1 / hr^{-1} : 擬一次反応速度定数、

OH^-濃度が 1 mol·l^{-1} の場合について、擬一次反応速度定数が報告されており、それを表１０．１－

５に示す。希釈剤による影響は無視できる程度である。表中の温度変化から、活性化エネルギーは 7.5×10^4 J·mol^{-1}（18 kcal·mol^{-1}）と計算される。

表１０．１－５　1 mol·l^{-1} NaOH 水溶液中における TBP 加水分解反応の擬一次反応速度定数[7)]

温度	擬１次反応速度定数 k'_1 / hr	
	100 % TBP	20 % TBP／ケロシン
30 ℃	5.5×10^{-3}	7.0×10^{-3}
60 ℃	6.0×10^{-2}	5.8×10^{-2}

アルカリ触媒加水分解反応に特徴的なのは、この反応が TBP の場合にのみ起こり、HDBP あるいはリン酸モノブチル（H_2MBP）の場合には、加水分解が起こらないことである。これは、リン酸エステル全般にも言える。その理由は、アルカリ水溶液中では、これらの分子がアニオン形、$[DBP]^-$、$[HMBP]^-$または$[MBP]^{2-}$、となるため、静電反発により OH^-がこれらのアニオンに接近できないことである[11)]。

（２）　酸触媒反応および反応速度[7)]

TBP の酸触媒反応も、求核置換反応として理解されるが、その機構はアルカリ触媒反応ほど単純ではない。求核試薬としては、水分子と鉱酸アニオン（NO_3^-、Cl^-、SO_4^{2-}など）のどちらもが付加することが可能であり、また、P 原子、C 原子のどちらの位置にも付加し得る。ただし、鉱酸アニオンが P 原子の位置に付加することは報告されていない。

ある程度の濃度、例えば 1 mol·l^{-1}、以上の硝酸水溶液中での反応の場合には、**図１０．１－９**に示した、NO_3^-イオンが求核試薬として C 原子の位置に付加する反応が主であると考えられている。

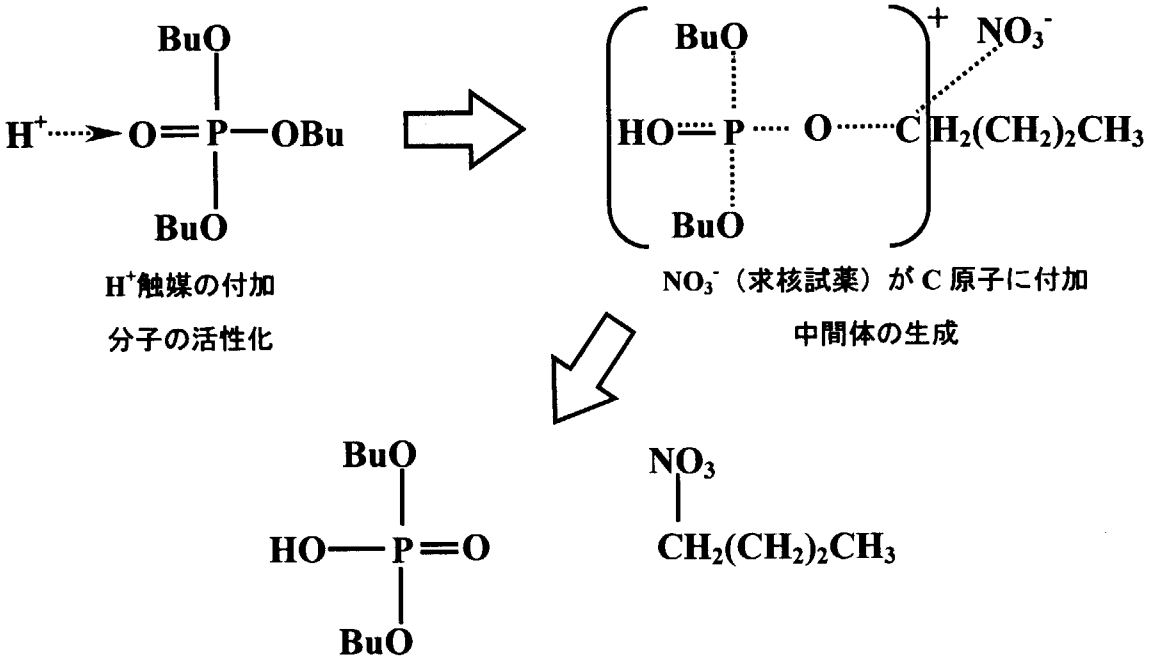


図１０．１－９　TBP の酸触媒反応。Bu- : $CH_3(CH_2)_3$-

① 硝酸水溶液中における反応

硝酸による TBP の酸触媒反応速度の、硝酸濃度に対する依存性については、まだ定見が得られていない。ここでは、少なくとも硝酸濃度が 1 mol·l^{-1} 以上の範囲において、反応速度は硝酸濃度に依存しないと仮定し、反応を TBP 濃度に関する真の 1 次反応として扱う。

温度 25～116℃、硝酸濃度 1～8.6 mol·l^{-1} の範囲における 1 次反応速度定数、$k_{1,aq}$ / hr^{-1}、を、**表１０．１－６**にまとめる。また、これらの反応速度定数を、**図１０．１－１０**にアレニウスプロットとして示す。

図１０．１－１０から、ln ($k_{1,aq}$ / hr^{-1})は T^{-1} に対して、温度 25 ℃、硝酸濃度 8 mol·l^{-1} の場合を除いて、ほぼ直線関係となることがわかる。そこで、温度 35～116 ℃、硝酸濃度 1～8.6 mol·l^{-1} における k_1 は、**（式１０．１－８）**で近似できる。この式による計算値の実験値に対する誤差は、17 個のデータに対して、10.5～130 %、平均 31.6 %である。さらに、反応の見かけ上の活性化エネルギーは、1.02×10^5 J·mol^{-1} (24.36 kcal·mol^{-1}) と計算される。

$$k_{1,aq} / hr^{-1} = 1.1\times10^{13} \exp\left(-\frac{1.226\times10^4}{T}\right) \qquad \text{（式１０．１－８）}$$

温度 35～116 ℃、硝酸濃度 1～8.6 mol·l^{-1}

表１０．１－６　水溶液中、TBP の硝酸による酸触媒反応の１次速度定数[7)]

温度 / ℃	硝酸濃度 / mol·l^{-1}	$k_{1,aq}$ / hr^{-1}
25	8	4×10^{-6}
35	1	7.2×10^{-5}
	3	6.8×10^{-5}
	5	9×10^{-5}
50	1	2.2×10^{-4}, 2.9×10^{-4}
	3	4.1×10^{-4}, 4.1×10^{-4}, 5.5×10^{-4}
	5	4.4×10^{-4}, 4.6×10^{-4}, 5.0×10^{-4}
76	3	7.5×10^{-3}
75	5	1.4×10^{-2}
101	1.04	5.6×10^{-2}
105	3	4×10^{-2}
108	5	2×10^{-1}
116	8.6	3.2×10^{-1}

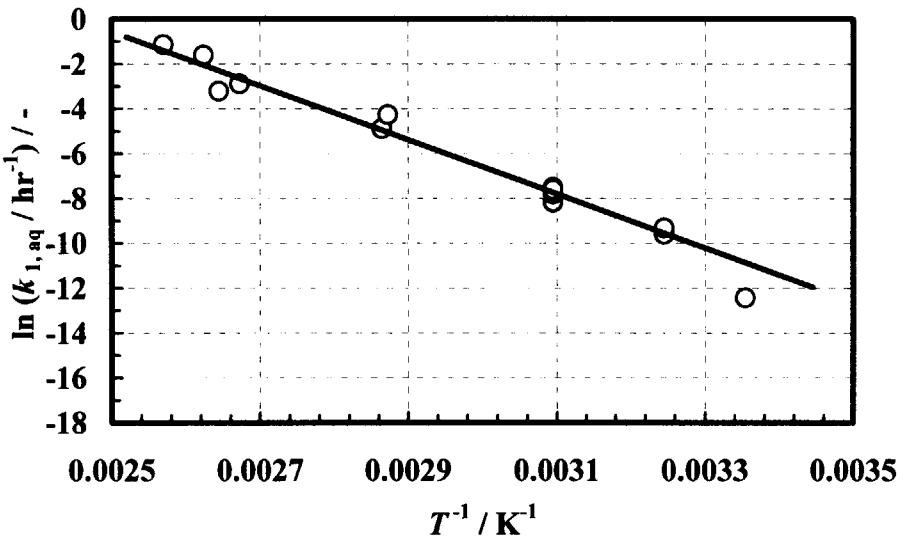


図１０．１－１０　水相中。TBP の酸触媒反応。１次反応速度定数[7)] のアレニウスプロット。硝酸濃度：1～8.6 mol·l^{-1}。

② 有機相における反応

溶媒抽出においては、有機相に溶解、または TBP と錯形成することにより、有機相中にも硝酸と水が存在し得る。したがって、硝酸による TBP の酸触媒反応は有機相中でも起こり得る。有機相中での１次反応速度定数、$k_{1,org}$ / hr^{-1} を、表１０．１－７にまとめる。また、反応速度定数のアレニウスプロットを図１０．１－１１に示す。図中には、（式１０．１－８）を用いて計算した、水溶液中における値もあわせて示す。

表１０．１－７　有機相中、TBP の硝酸による酸触媒反応の１次速度定数[7)]

TBP 濃度 / vol%	温度 / ℃	硝酸濃度 / mol·l^{-1}	$k_{1,org}$ / hr^{-1}
30	25	0.2	8×10^{-8}
		0.4	8×10^{-8}
		0.6	8×10^{-8}
		0.8	8×10^{-8}
	40	0.2	4.0×10^{-7}
		0.4	7.1×10^{-7}
		0.6	6.2×10^{-7}
		0.8	6.2×10^{-7}
	70	0.2	1.4×10^{-5}
		0.4	1.8×10^{-5}
		0.6	2.0×10^{-5}
		0.8	2.1×10^{-5}
100	100	0	2.2×10^{-5}, 2.9×10^{-5}

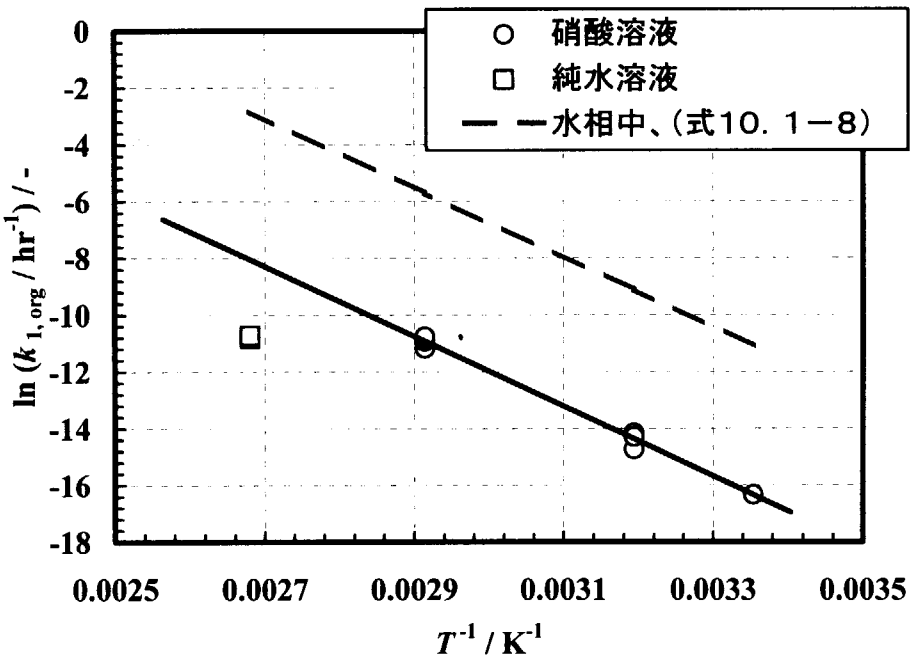


図１０．１－１１　有機相中。TBP の酸触媒反応。１次反応速度定数[7)] のアレニウスプロット。○：30 % TBP、0.2～0.8 mol·l^{-1} の硝酸を含む。□：100 % TBP、純水を含む。

この図からわかるように、有機溶媒中における反応速度の値は、水溶液中における値に比べて小さい。最小自乗法を用いて $k_{1,org}$ を近似する式を求めると（**式１０．１－９**）が得られる。この式による計算値の実験値に対する誤差は、12 個のデータに対して、0.6～45.6 %、平均 10.9 %である。反応の見かけ上の活性化エネルギーは、1.02×10^5 J·mol^{-1} と計算され、すでに述べた水溶液中の場合の値（1.02×10^5 J·mol^{-1}）とよく一致する。

$$k_{1,org} / hr^{-1} = 7.1\times10^{10} \exp\left(-\frac{1.232\times10^{4}}{T}\right) \qquad (式１０．１－９)$$

温度 25～70 ℃、硝酸濃度 0.2～0.8 mol·l^{-1}

③ 水溶液／有機溶媒２相系における反応

溶媒抽出操作は、水溶液と有機溶媒の２相系で行われる。100 % TBP について、有機相／水相の２相系における１次反応速度定数、$k_{1,mix,1}$ / hr^{-1} をまとめて**表１０．１－８**に、アレニウスプロットを**図１０．１－１２**に、それぞれ示す。この反応速度定数は、反応が有機相で起きるとの仮定のもとで得られた値である。

表１０．１－８ 100 % TBP－水相２相系、TBP の硝酸による酸触媒反応の１次速度定数[7)]

温度 / ℃	水相硝酸濃度 / mol·l^{-1}	$k_{1,mic,1}$ / hr^{-1}
25	0	2×10^{-7}
100	0	2.2×10^{-5}
21	1	1.4×10^{-6}
	5	2.5×10^{-6}
25	8	3.9×10^{-6}
30	1	3.3×10^{-5}
	5	7.1×10^{-5}
40	1	1.2×10^{-5}
50	1	2.7×10^{-5}
	2	3.4×10^{-5}
	5	4.5×10^{-5}
	5	5.5×10^{-5}
	8	6.7×10^{-5}
60	1	1.1×10^{-4}
	5	1.9×10^{-4}
70	1	2.8×10^{-4}
	2	4.6×10^{-3}
	5	4.2×10^{-4}
90	2	4.3×10^{-3}

図１０．１－１２から、$\ln k_{1,mix,1}$ は T^{-1} に対して、温度 70 ℃、硝酸 2 mol·l^{-1} の場合を除き、ほぼ直線関係にある。そこで、これ以外の値について、最小自乗法を用いて $k_{1,mix,1}$ を近似する式を求めると（**式１０．１－１０**）が得られる。この式による計算値の実験値に対する誤差は、16 個のデータに対して、7.9～85.3 %、平均 32.7 %である。また、反応の見かけ上の活性化エネルギーは、9.43×10^{4} J·mol^{-1} と計算される。この値は、やや小さいものの、これまでに述べた値（1.02×10^{5} J·mol^{-1}）に近い。

$$k_{1,\mathrm{mix},1} / \mathrm{hr}^{-1} = 8.7 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{1.134 \times 10^{4}}{T}\right) \qquad \text{（式１０．１－１０）}$$

温度 25～90 ℃、硝酸濃度 1～8 mol·l^{-1}

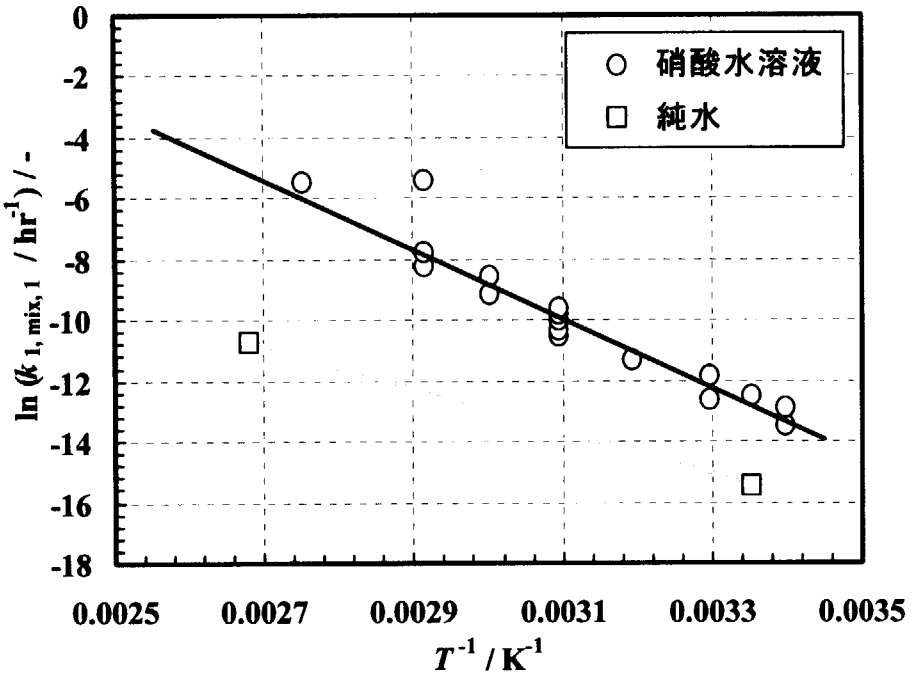


図１０．１－１２　有機相／水相２相系。TBP の酸触媒反応。１次反応速度定数[7] のアレニウスプロット。有機相：100% TBP。水相：1～8 mol·l^{-1} 硝酸水溶液（○）、純水（□）。

15～30 % TBP について、有機相／水相の２相系における１次反応速度定数、$k_{1,\mathrm{mix},2}$ / hr^{-1}、をまとめて**表１０．１－９**に、アレニウスプロットを**図１０．１－１３**に、それぞれ示す。

表１０．１－９　有機－水相２相系、TBPの硝酸による酸触媒反応の１次速度定数[7)]

TBP濃度 / vol%	温度 / ℃	水相硝酸濃度 / mol·l^{-1}	$k_{1,mix,2}$ / hr^{-1}
15	50	*3*	*4.8×10^{-4}*
20	21	5	1.0×10^{-6}
	30	1	1.1×10^{-6}
		5	1.7×10^{-6}
	40	1	2.6×10^{-6}
	50	1	4.8×10^{-6}
		5	8.4×10^{-6}
	60	1	1.2×10^{-5}
		5	3.2×10^{-6}
	70	1	2.3×10^{-5}
30	23	1	2.8×10^{-7}
	26	1	1.2×10^{-7}
		5	1.2×10^{-7}
	40	1	6.7×10^{-7}
		5	6.7×10^{-7}
	70	1	2.1×10^{-5}
		3	3.0×10^{-5}
		5	3.8×10^{-5}
		6	*1.3×10^{-3}*
		7.2	1.9×10^{-5}
	100	0.5	1.9×10^{-4}
		1	3.4×10^{-4}
		2.5	7.4×10^{-4}
		5	1.1×10^{-3}

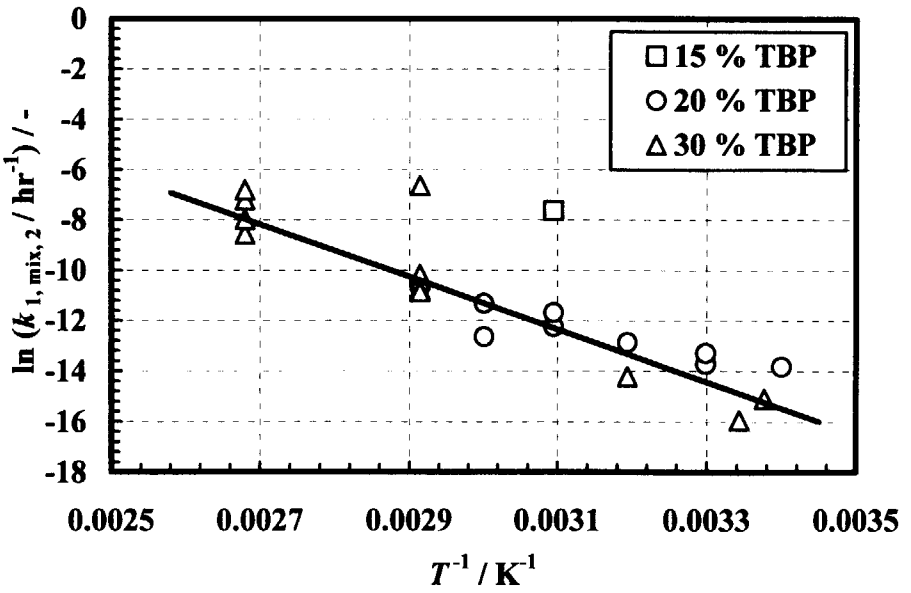


図１０．１－１３　有機溶媒／水溶液２相系。TBPの酸触媒反応。１次反応速度定数[7)]のアレニウスプロット。有機相：15 % TBP（□）、20 % TBP（○）、30 % TBP（△）。水相：0.5～7.23 mol·l^{-1}硝酸水溶液。

図１０．１－１３からわかるように、一部の実験値（15 % TBP に対する値、および 30 % TBP、温度 70 ℃、硝酸 6 mol·l^{-1} に対する値）は他の値と比べて大きい。これらを除外した残りの値について、ln $k_{1,\,mix,\,2}$ と T^{-1} の間の相関はさほど良いとは言えないが、最小自乗法により $k_{1,\,mix,\,2}$ を近似する式を求めると（**式１０．１－１１**）が得られる。この式による計算値の実験値に対する誤差は、22 個のデータに対して、1.7～283 %、平均 74 %である。また、反応の見かけ上の活性化エネルギーは、8.66×10^{4} J·mol^{-1} と計算される。

$$k_{1,\,mix,\,2}\,/\,\mathrm{hr}^{-1} = 4.7\times10^{10}\exp\left(-\frac{1.042\times10^{4}}{T}\right) \qquad \text{（式１０．１－１１）}$$

温度 21～100 ℃、硝酸濃度 0.5～7.2 mol·l^{-1}

以上述べた、（**式１０．１－８～１１**）をまとめて、あらためてアレニウスプロットとして**図１０．１－１４**に示す。この図から、反応速度定数の大小関係について、（水溶液系）＞（２相系、100 % TBP）＞（２相系、20～30 % TBP）～（有機溶媒系、30 % TBP）であることがわかる。

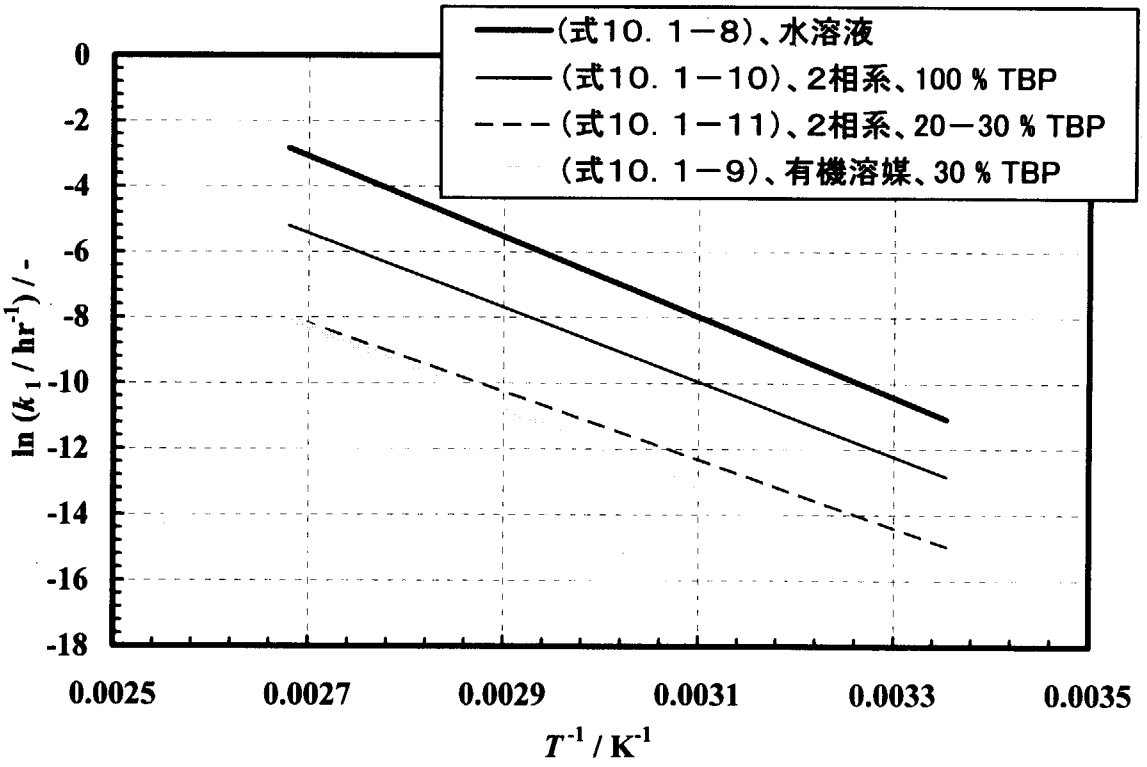


図１０．１－１４　TBP の酸触媒反応。１次反応速度定数のアレニウスプロット。近似式（式１０．１－８～１１）による計算値。

図１０．１－１４から明らかなように、20～30 % TBP の場合、２相系の反応速度は、ほぼ有機溶媒単相系と一致する。さらに、100 % TBP の場合について、水溶液で反応する量の寄与分を考えてみる。例として、温度が 50 ℃、硝酸濃度が 5 mol·l^{-1}、有機相／水相の体積比が１：１の場合を考えると、水溶液中の反応速度定数 $k_{1,aq}$ / hr^{-1}、２相系の反応速度定数 $k_{1,mix,1}$ / hr^{-1} は、それぞれ、**（式１０．１－８、１０）**から以下のように求められる。

$$k_{1,aq} / hr^{-1} = 1.1\times10^{13} \exp\left(-\frac{1.226\times10^{4}}{273.15+50}\right) \cong 3.67\times10^{-4}$$

$$k_{1,mix,1} / hr^{-1} = 8.7\times10^{10} \exp\left(-\frac{1.134\times10^{4}}{273.15+50}\right) \cong 5.00\times10^{-5}$$

ここで、水相中の TBP 濃度は、**９．３節**で扱った溶解度によって決まり、反応の進行にはよらない。温度 50 ℃において、硝酸濃度 5 mol·l^{-1} の水溶液に対する TBP の溶解度を、**９．３節**の内容から完全に表すことはできない。しかし、その節で用いた、温度 25 ℃における、純水に対する溶解度を基準とした、硝酸水溶液への溶解度の相対値が、50 ℃の場合にも用いることができると仮定すると、TBP の溶解度は、おおよそ 0.1 g·l^{-1}、3.8×10^{-4} mol·l^{-1} と見積もることができる。一方、有機相の TBP 初期濃度はおおよそ 3.6 mol·l^{-1} である。これらの値と、上で計算した反応速度定数を用いて、0～40 hr の間に反応する TBP の量を計算すると、**図１０．１－１５**となる。この図からわかるように、水相で反応する TBP 量は、２相系で反応する量に比べて無視できるほど小さい。

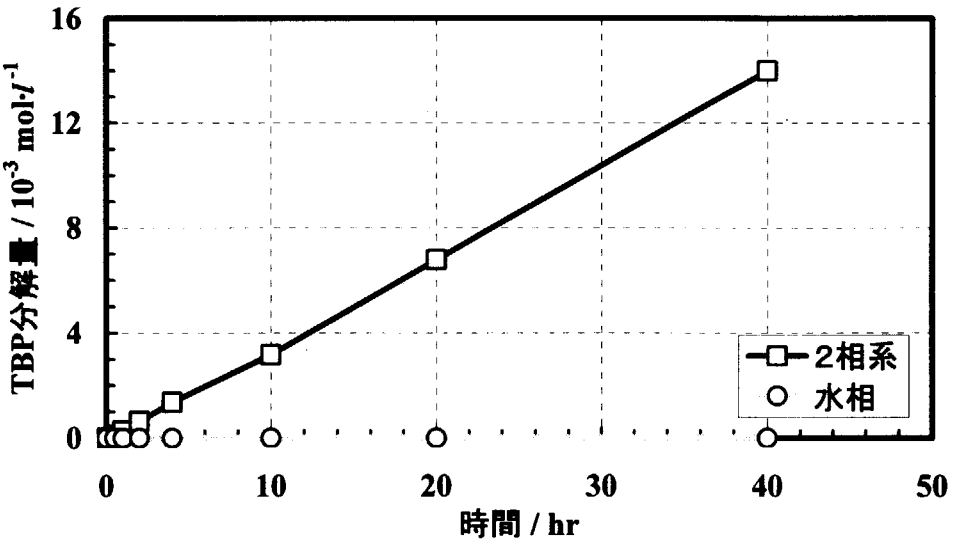


図１０．１－１５　硝酸による TBP の酸触媒反応。TBP の反応量の計算値。水溶液系（式１０．１－８）および２相系（式１０．１－１０）。温度：50 ℃。水相硝酸濃度：5 mol·l^{-1}。

以上のことから、２相系における反応は、ほぼ有機相で進行すると言える。

１０．１．３．２　TBPの硝酸または硝酸塩による酸化分解反応

硝酸または硝酸塩、代表的には硝酸ウラニル、を抽出したTBPは、ある程度の温度以上に加熱すると酸化分解反応が起こりガスを生成する。TBPが硝酸によって完全に酸化される反応を熱化学反応式で表すと、

$$(C_4H_9O)_3PO + \frac{72}{5}HNO_3 = H_3PO_4 + \frac{36}{5}N_2 + 12CO_2 + \frac{96}{5}H_2O + 6.45\times10^6\ J\cdot mol^{-1}$$

（式１０．１－１２）

あるいは、

$$\frac{5}{72}(C_4H_9O)_3PO + HNO_3 = \frac{5}{72}H_3PO_4 + \frac{1}{2}N_2 + \frac{10}{12}CO_2 + \frac{4}{3}H_2O + 4.48\times10^5\ J\cdot mol^{-1}$$

（式１０．１－１２′）

となる[5)]。全反応熱を、TBPの質量を基準として表せば$2.42\times10^7\ J\cdot kg^{-1}$、硝酸の質量を基準として表せば$7.10\times10^6\ J\cdot kg^{-1}$である。また、$N_2$、$CO_2$ガスを理想気体として扱い、全ガス生成量を計算すると、TBPの物質量基準で$436\ l\cdot mol^{-1}$、硝酸の物質量基準で$30.3\ l\cdot mol^{-1}$の値が得られる。

ドデカンについても、同様に、硝酸による完全な酸化反応を熱化学反応式で表すと、

$$C_{12}H_{26} + \frac{74}{5}HNO_3 = \frac{37}{5}N_2 + 12CO_2 + \frac{102}{5}H_2O + 7.63\times10^6\ J\cdot mol^{-1}$$

（式１０．１－１３）

あるいは、

$$\frac{5}{74}C_{12}H_{26} + HNO_3 = \frac{1}{2}N_2 + \frac{227}{37}CO_2 + \frac{51}{37}H_2O + 5.16\times10^5\ J\cdot mol^{-1}$$

（式１０．１－１３′）

となる[10)]。全反応熱を、ドデカンの質量を基準として表せば$4.49\times10^7\ J\cdot kg^{-1}$、硝酸の質量を基準として表せば$8.17\times10^6\ J\cdot kg^{-1}$である。また、$N_2$、$CO_2$ガスを理想気体として扱い、全ガス生成量を計算すると、標準状態、TBPの物質量基準で$441\ l\cdot mol^{-1}$、硝酸の物質量基準で$42.7\ l\cdot mol^{-1}$の値が得られる。

（1） 有機溶媒単相系における酸化分解反応

① 硝酸による酸化分解反応

有機溶媒単相系では、TBPと硝酸のモル比は1程度までにしかならず、（式１０．１－１２）の量論的な反応は完結しない。

生成ガス組成 抽出、相分離によって一定量の硝酸を含んだ100％TBPを加熱、酸化させた場合について報告されているガス組成[8、10、12]をまとめて、**表１０．１－１０**に示す。この表の中で、定積系は、キャピラリ中に封入して反応させた場合[12]で、定圧系は、定圧の反応容器を用いた場合で、蒸留条件とは、冷却、凝縮させた揮発成分を除いて反応容器に戻さない場合[8、10]、還流条件とはそれを反応器に戻す場合[8]である。

表１０．１－１０からわかるように、定積系で反応させた場合に生成するガスは、大部分がN_2、CO_2である。この場合で、特に、生成ガスにNO、NO_2はほとんど含まれないとされている[12]。これに対して、定圧系での反応の場合では、NO_xが最も多く、また、N_2の生成量にも、報告により違いがある。

表１０．１－１０　100％TBP、分解ガスの組成、定積[12]または定圧[8、10]

系	硝酸濃度 / mol·l^{-1}	加熱方法		ガスの組成　モル百分率								文献
				N_2	N_2O	NO	NO_2	CO_2	CO	O_2	その他	
定積	(2.8～3.6)*	定温	160 ℃	**48**	7.8	0	0	**40**	－	3	1.2	12)
定圧蒸留	5.8	定温	130 ℃	2.7	6.6	**49.5**	－	**30.6**	10.5	－	－	8)
			150 ℃	4.5	8.7	**33.3**	－	**36.2**	17.3	－	－	
			150 ℃	3.0	7.9	**36.1**	－	**35.6**	17.4	－	－	
			180 ℃	4.3	5.8	**44.0**	－	**32.8**	13.2	－	－	
定圧蒸留	3.17	昇温	106 ℃→200 ℃ / 45 min	**25.0**	6.2	9.0	**25.8**	**23.2**	10.5	0.4	－	10)
定圧還流	5.8	定温	129～114 ℃**	3.5	4.8	**58.6**	－	**23.9**	9.2	－	－	8)

*硝酸を100％TBPに抽出させるのに用いた水溶液中の濃度からの推定値。

**冷却された凝縮相が戻ることによって変動。

ガス生成量 定圧系で反応させた場合、ガスの生成量[10]は、**表１０．１－１１**および**図１０．１－１６**に示したように、おおむね共存する硝酸濃度に比例し、さらにドデカンによる希釈の影響はないとされている[10]。

表１０．１－１１　1 *l* 当たりの生成ガス体積、18 vol% TBP／ドデカン～100 % TBP、定圧系、160～200 ℃まで昇温[10)]

硝酸濃度 / mol·l^{-1}	TBP 濃度		生成ガス体積 / *l*
	体積百分率	モル濃度/ mol·l^{-1}	
0.723	17.8	0.546	5.7
0.949	30	0.958	6.25
0.96	100	3.46	11
1.17	36	1.09	9.5
1.73	50	1.57	14.5
2.67	83	2.55	25.4
2.69	84	2.58	30
3.17	100	3.03	29
3.23	100	3.09	26.3
3.25	100	3.08	27
3.36	100	3.31	31.2

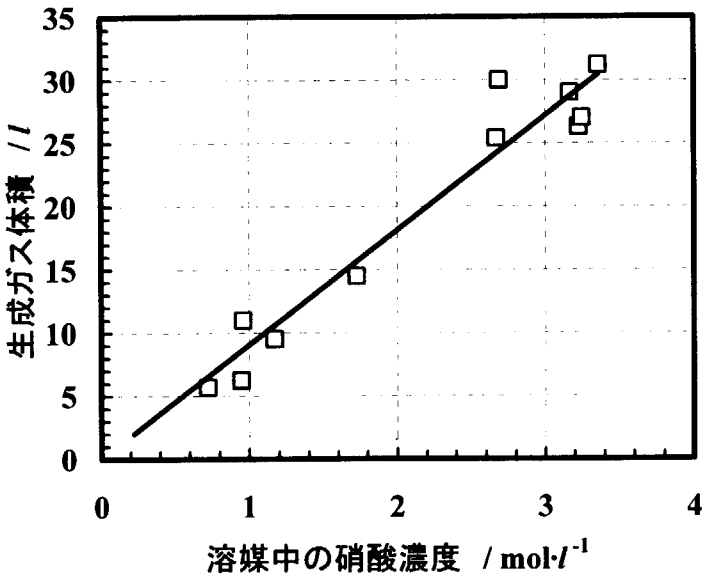


図１０．１－１６　溶媒 1 *l* あたりの生成ガス体積[10)]。18 vol% TBP／ドデカン～100 % TBP。溶媒中硝酸濃度：0.72～3.4 mol·l^{-1}。定圧系。

この図から、最小自乗法を用いて生成ガス体積を近似する式を求めると、**（式１０．１－１４）**が得られる。この式による計算値の実験値に対する誤差は、11 個のデータに対して 1.5～36.8 %、平均 12.6 %である。

$$V_{gas} = 9.01 c_{HNO_3,org} \qquad \text{（式１０．１－１４）}$$

V_{gas}/l：$1\,l$ あたり生成するガスの体積、$c_{HNO_3,org}/\mathrm{mol}\cdot l^{-1}$：硝酸モル濃度

定積系の場合[12]には、**図１０．１－１７**が示すように、ガスの生成量は、硝酸濃度だけではなく温度にも依存する。また、**図１０．１－１６**と比較すると、**図１０．１－１７**の溶媒の場合でおおむね密度は $1\ \mathrm{g\cdot cm^3}$ であることから、定積系の場合の方が、定圧系の場合よりも生成するガス体積が多いことがわかる。

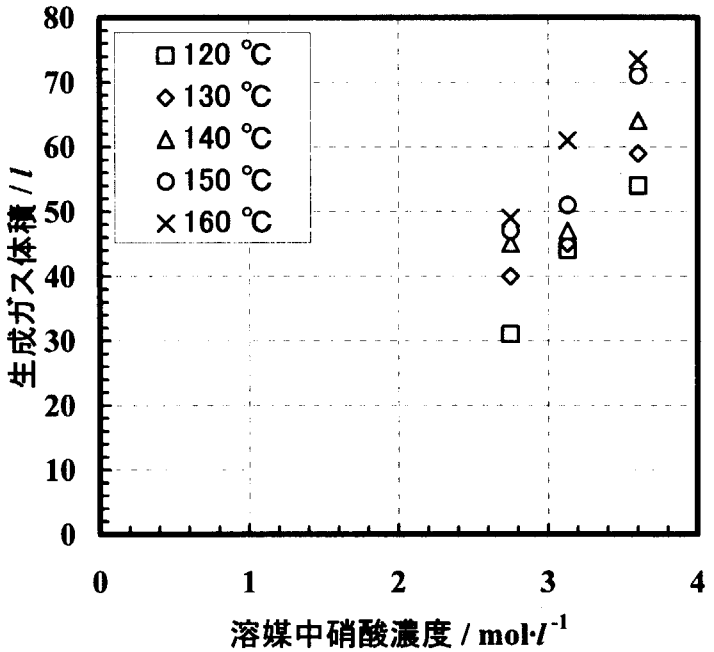


図１０．１－１７　溶媒 1 kg あたりの生成ガス体積[12]。100 % TBP。溶媒中の硝酸濃度：2.8～3.6 mol·l^{-1}。温度：160～200 ℃。

<u>ガスの生成速度定数</u>　TBP の酸化分解によるガス生成は１次の速度式に従う[10、12]。式で表すならば、生成するガスの全体積を V_0、反応開始後ある時点 t までに生成するガス体積を V_t、１次反応速度定数を $k_{1,gas}$ として、

$$V_t = V_0\{1-\exp(-k_{1,gas}t)\} \qquad \text{（式１０．１－１５）}$$

である。定圧系で、1～3 mol·l^{-1} の硝酸を含む 100 % TBP を 153～171 ℃に加熱した場合[10]、または、定積系で、6.3～10.7 mol·l^{-1} 硝酸水溶液と平衡にし水相と分離した 100 % TBP を 120～160 ℃に加熱[12]した場合に得られている速度定数、$k_{1,gas}$ / hr^{-1}、の値をまとめて**表１０．１－１２**に示す。表中には、原報で用いられている半減期、$t_{1/2}$/ hr（別な単位の場合が用いられている場合には hr 単位に換算）をあわせて示す。また、表中の温度、半減期の値には、報告中の図から読みとった値も含まれる。これらの速度定数についてのアレニウスプロットを**図１０．１－１８**に示す。

表１０．１－１２　100 % TBP の酸化分解によるガス生成、半減期と速度定数、定圧[10]または定積系[12]

系	硝酸濃度 / mol·l^{-1}	温度 / ℃	$k_{1,gas}$ / hr^{-1}	$t_{1/2}$ / hr	文献
定圧	1.0	153	1.58	0.438	10)
		166	8.35	0.0830	
		168	10.3	0.0674	
		171	14.3	0.0484	
定圧	3.3	158*	5.91	0.117*	10)
		162*	8.32	0.0834*	
		166*	12.1	0.0573*	
		170*	19.4	0.0356*	
定積	(9.2)**	115	19.4	3.9	12)
定積	(6.3)**	120	0.13	5.2	12)
	(8.5)**		0.19	3.7	
	(9.2)**		0.29	2.43	
	(10.7)**		0.21	3.3	
定積	(6.3)**	130	0.39	1.8	12)
	(8.5)**		0.603	1.15	
	(9.2)**		0.450	1.54	
	(10.7)**		0.53	1.3	
定積	(6.3)**	140	0.77	0.90	12)
	(8.5)**		1.5	0.45	
	(9.2)**		1.5	0.47	
	(10.7)**		1.2	0.60	
定積	(6.3)**	150	2.2	0.32	12)
	(8.5)**		2.6	0.27	
	(9.2)**		3.0	0.23	
	(10.7)**		2.3	0.30	
定積	(6.3)**	160	4.3	0.16	12)
	(8.5)**		4.3	0.16	
	(10.7)**		5.9	0.12	

*図よりの読みとり値。温度は T^{-1} / K^{-1} の読みとり値から計算。

** ()中の値は、100 % TBP に硝酸を抽出させるのに用いた水溶液の硝酸濃度。

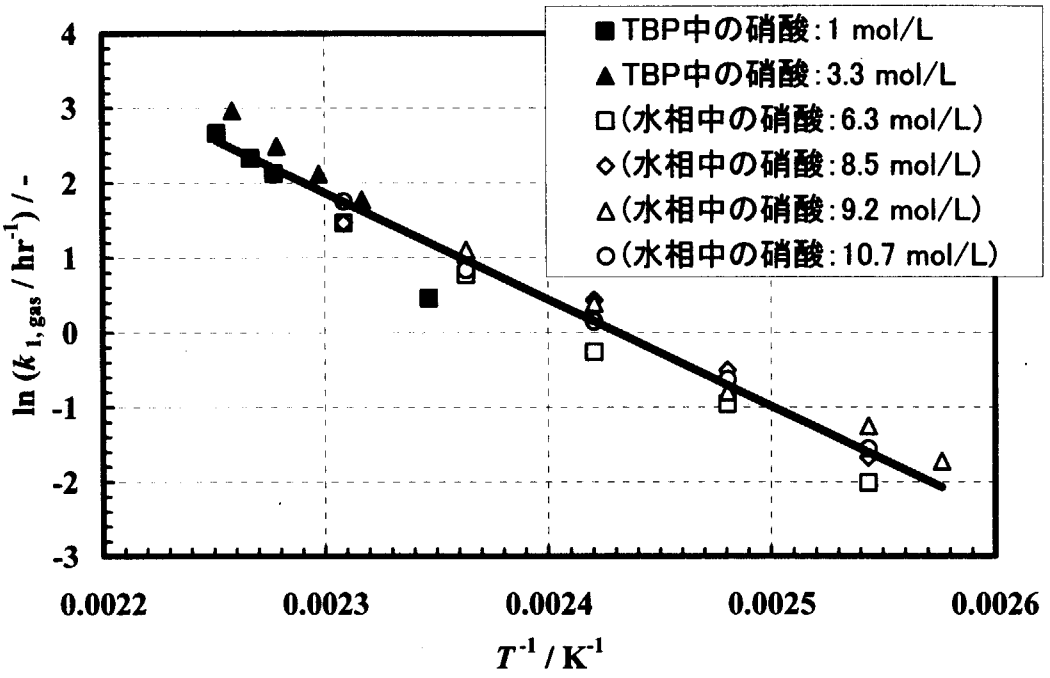


図１０．１－１８　硝酸の共存下、100 % TBP の分解反応によるガス生成速度定数。定圧[10]または定積系[12]。

まず、**図１０．１－１８**からもわかるように、速度定数は硝酸濃度には依存しない[10、12]。定圧系での速度定数の値について原報[10]では、特に高温において定積系での値[12]より大きいとされている。しかし、**図１０．１－１８**からは、その差は有意なほど大きいものではなく、実験による値のばらつきの範囲内に留まっているとも解釈できる。そこで、ここでは、両者の値に特に差はないものとして扱う。**図１０．１－１８**に最小自乗法を用いて k_1 を近似する式を求めると、**（式１０．１－１６）**が得られる。この式による計算値の実験値に対する誤差は、28 個のデータに対して、0.0～112 %、平均 22.5 %である。見かけ上の活性化エネルギーは 1.12×10^5 J·mol^{-1} と計算される。この値は、**（２）**で述べた酸触媒反応、有機相中の場合の値、1.02×10^5 J·mol^{-1} に近いが、わずかに大きい。

$$k_{1,gas} / hr^{-1} = 1.20\times10^{15} \exp\left(-\frac{1.428\times10^4}{T}\right) \qquad \text{（式１０．１－１６）}$$

温度 115～173 ℃

次に、30 vol% TBP／ドデカンの場合について、報告されている半減期[10]と、それらから計算した速度定数を**表１０．１－１３**にまとめて示す。速度定数についてのアレニウスプロットを**図１０．１－１９**に示す。また、この図には、100 % TBP の場合について、**（式１０．１－１６）**を用いた計算値もあわせて示す。

表１０．１－１３　30 % TBP/ドデカンの分解反応の半減期[10]
および１次反応速度定数、定圧系、硝酸共存

硝酸濃度 / mol·l^{-1}	温度 / ℃	k_1 / hr^{-1}	$t_{1/2}$ / hr
1.0	140	3.91	0.177
	146	6.24	0.111
	149	8.22	0.0843
	159	18.6	0.0372

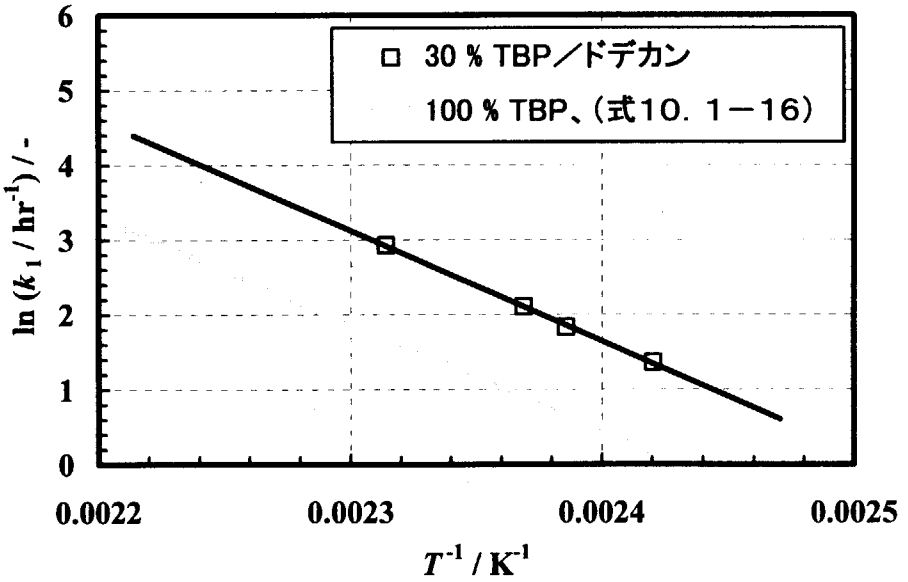


図１０．１－１９　硝酸共存下、30 vol% TBP／ドデカンの分解反応によるガス生成速度定数[10]。定圧反応系。硝酸濃度：1.0 mol·l^{-1}。

図１０．１－１９から明らかなように、30 % TBP／ドデカンについての速度定数の値は、100 % TBP についての値より大きい。最小自乗法を用いて $k_{1,gas}$ を近似する式を求めると、**（式１０．１－１７）**が得られる。この式による計算値の実験値に対する誤差は、4 個のデータに対して、0.0～3.6 %、平均 1.4 %である。見かけ上の活性化エネルギーは 1.23×10^5 J·mol^{-1} と計算される。この

値は、100 % TBP の場合の値、1.12×10^{5} J·mol^{-1} に近いが、わずかに大きい。

$$k_{1,\mathrm{gas}} / \mathrm{hr}^{-1} = 1.30\times10^{16}\exp\left(-\frac{1.477\times10^{4}}{T}\right) \qquad \text{（式１０．１－１７）}$$

温度 140～159 ℃

熱分析 溶媒抽出により硝酸をほぼ飽和させた 100 % TBP、および、その硝酸飽和 TBP を、ドデカンを用いて希釈した 10～80 vol% TBP／ドデカンについての DSC 曲線[10] を**図１０．１－２０**に示す。DSC は密閉系での測定であり、反応系としては定積系である。なお、原報[10] では、濃度単位として mol·(*l*-TBP)$^{-1}$(TBP＝溶媒 1 *l* 当たりのモル数)が単位として用いられる場合がある。この後に述べる反応熱は、重量単位で求められており、このハンドブックでは、それらの値は mol·kg^{-1}（溶液 1 kg 当たりのモル数）に換算して用いる。換算にあたっては、１．１節の**表１．１－８**から TBP の密度値として 0.9727 g·cm^{-3}、**表１．１－９**からドデカンの密度値として 0.7511 g·cm^{-3}（いずれも 25℃の値）、および（**式１．１－２３**）を用いた。

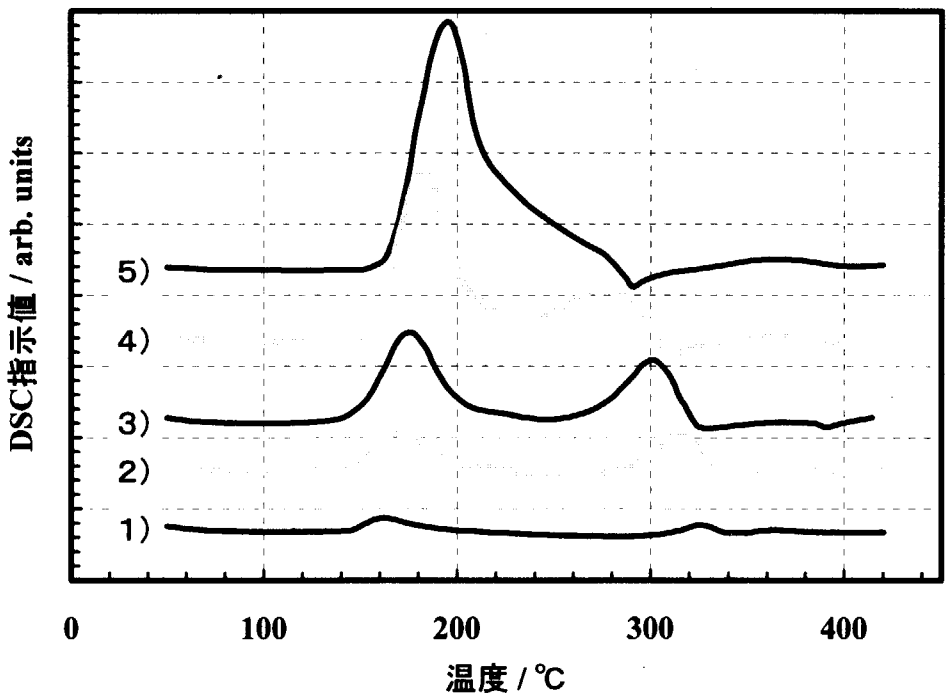


図１０．１－２０　硝酸で飽和した 10 vol% TBP／ドデカン～100% TBP 溶液の DSC 曲線[10]。定積系反応。　１）10 vol% TBP／ドデカン、硝酸濃度 0.41 mol·kg^{-1}。２）30 vol% TBP／ドデカン、硝酸濃度 1.14 mol·kg^{-1}。３）50 vol% TBP／ドデカン、硝酸濃度 1.78 mol·kg^{-1}。４）80 vol% TBP／ドデカン、硝酸濃度 2.61 mol·kg^{-1}。５）100 vol% TBP、溶媒中の硝酸濃度 3.09 mol·kg^{-1}。

この図から、主な発熱ピークは２つ存在し、それぞれ、160～195 ℃の範囲、および280～326 ℃の範囲にピークがあることがわかる。１）～５）の曲線を比較すると、TBP 分率が 10 vol%から100 vol%に増加するのにともない、第一ピークの温度は160 ℃から 195 ℃とより高温側にシフトするのに対して、第二ピークは、逆に 326 ℃から低温側にシフトし、100 vol% TBP では約 280 ℃のショルダーとなることがわかる。また、第一ピークに相当する反応の開始温度はおおよそ 135 ℃～165 ℃で、ピーク温度と同様に、TBP 分率の増加にともなって高温側にシフトする。

0.33～3.12 mol·kg^{-1} の硝酸を含む溶媒（10 vol% TBP／ドデカン～100 % TBP）について、DSC または DTA によって得られた全反応熱の硝酸濃度に対する依存性[10]を**図１０．１－２１**に示す。この図から、まず、全反応熱は、おおむね硝酸量に比例することがわかる。図中に示した近似直線の傾きから、硝酸の物質量当たりの全発熱量を求めると、100 % TBP の場合で 4.22×10^5 J·mol^{-1}、6～80 % TBP の場合で 4.62×10^5 J·mol^{-1} となり、（**式１０．１－１２′**）における値、4.48×10^5 J·mol^{-1} と近い値を与える。100 % TBP の近似直線について、切片が 0（または約 10～80 % TBP／ドデカンの場合では負）にはならず、1.52×10^5 J·kg^{-1} の値を与えることについては、例えば TBP と水の反応による発熱を示すものとも解釈できる。いずれにせよこの値は、（**式１０．１－１２**）から得られる TBP の完全酸化反応の全反応熱、TBP の質量基準で 2.42×10^7 J·kg^{-1}、と比べればごく僅か、約 0.63 %、である。

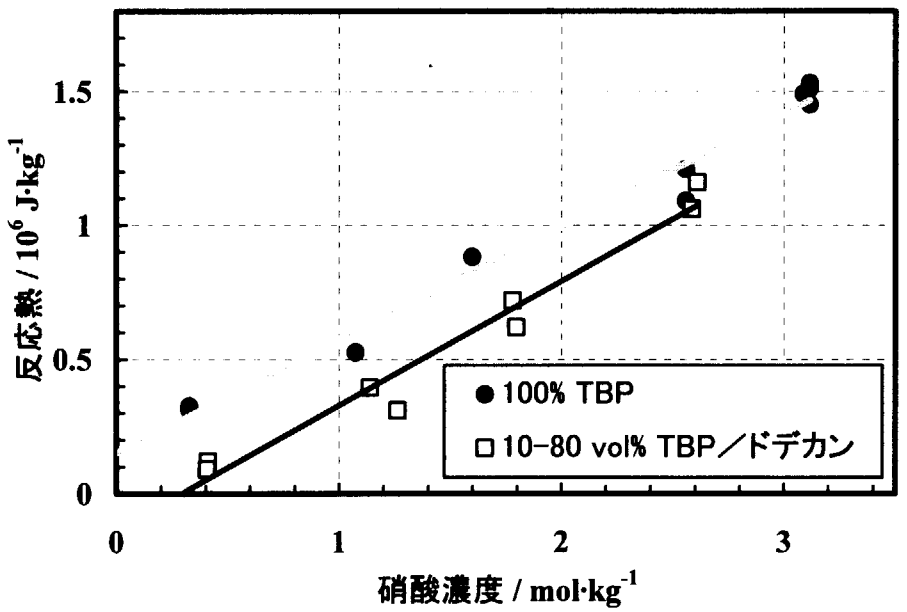


図１０．１－２１　硝酸が飽和した 10 vol% TBP／ドデカン～100 % TBP 溶液の酸化分解による全反応熱[10]。DTA または DSC。定積系。硝酸重量モル濃度：0.33-3.12 mol·kg^{-1}。

② 硝酸ウラニルによる酸化分解反応

ガス生成反応速度 100 % TBP に硝酸ウラニルを直接溶解させて調製された 0.84 mol·kg^{-1} の溶液について、ガス生成反応速度の半減期[10] が報告されている。それらの値、およびそれらから計算した速度定数をあわせて**表１０．１－１４**に示す。表中の半減期、温度の値は、報告にある図から値を読みとった。速度定数についてのアレニウスプロットを**図１０．１－２２**に示す。また、この図には、硝酸の場合について、**（式１０．１－１６）**を用いた計算値をあわせて示す。

表１０．１－１４　100 % TBP の分解反応によるガス生成、半減期[10] と速度定数
定圧反応系、硝酸ウラニル共存

ウラン濃度 / mol·kg^{-1}	温度* / ℃	$k_{1,gas}$ / hr^{-1}	$t_{1/2}$* / hr
0.84	183	1.72	0.404
	186	2.36	0.293
	189	3.33	0.208
	193	5.12	0.135
	200	9.70	0.0714
	210	27.7	0.0250
	224	73.1	0.00948

*図よりの読みとり値。温度は T^{-1} / K^{-1} の読みとり値から計算。

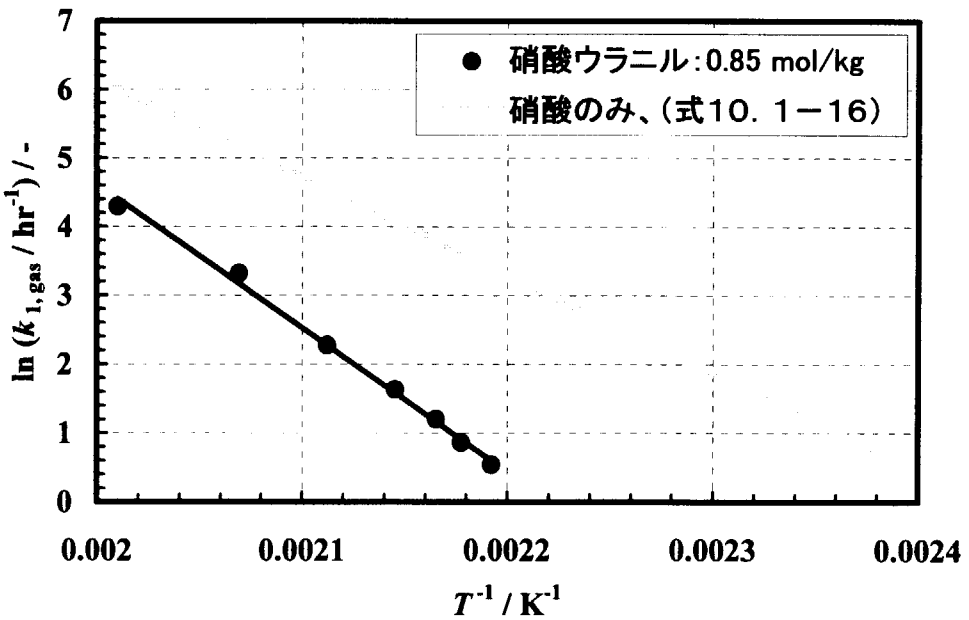


図１０．１－２２　100%TBP の分解反応によるガス生成速度定数[10]。定圧系。硝酸ウラニル濃度：0.85 mol·kg^{-1}。

この図から明らかなように、硝酸ウラニルのみの場合の速度定数は、硝酸のみの場合より小さい。最小自乗法を用いて$k_{1,gas}$を近似する式を求めると、（式１０．１－１８）が得られる。この式による計算値の実験値に対する誤差は、7個のデータに対して、1.1～14.9％、平均6.5％である。見かけ上の活性化エネルギーは 1.73×10^5 J·mol^{-1} と計算される。この値は、硝酸のみの場合の値、1.12×10^5 J·mol^{-1} と比べると、かなり大きい。

$$k_{1,gas}/\mathrm{hr}^{-1} = 1.28\times10^{20}\exp\left(-\frac{2.085\times10^4}{T}\right) \qquad \text{（式１０．１－１８）}$$

温度 183～224 ℃

熱分析 図１０．１－２３に、図１０．１－２２と同じ、0.84 mol·kg^{-1} の硝酸ウラニル／100 % TBP 溶液についての DTA 曲線[10] を示す。また、硝酸のみを含む 100 % TBP の DTA 曲線、図１０．１－２０の５）、もあわせて示す。硝酸のみの場合と異なり、ほぼ単一の発熱ピークが 232 ℃にあり、わずかに、約 290 ℃にはショルダーがみられる。発熱開始温度は 214 ℃である。

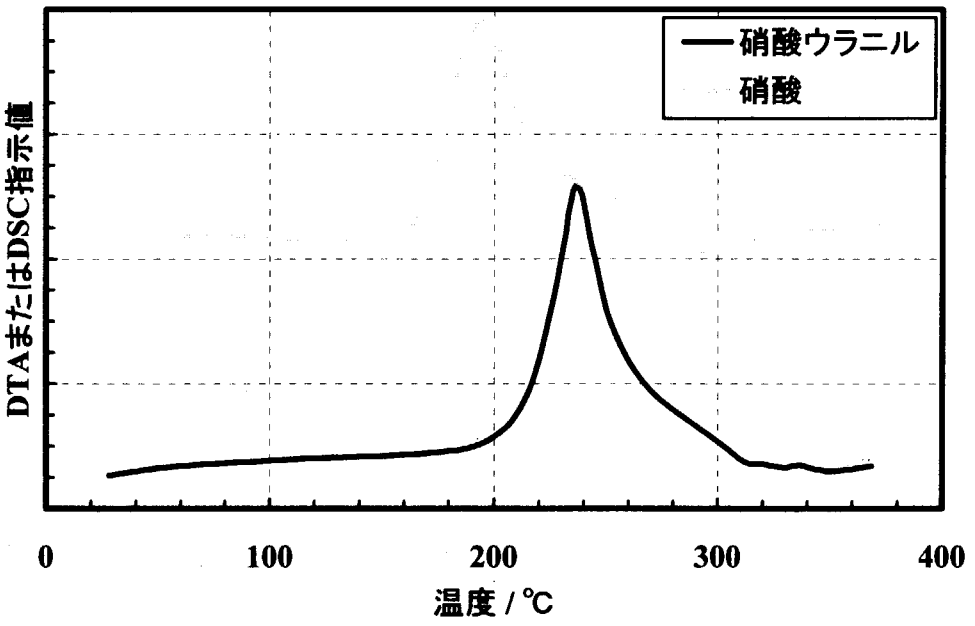


図１０．１－２３ 硝酸ウラニル／100 % TBP 溶液の DTA 曲線[10]。定積系反応。硝酸ウラニル濃度：0.84 mol·kg^{-1}。

0.84 mol·kg^{-1} の硝酸ウラニル／100 % TBP 溶液を、100 % TBP で希釈して調製された 0.34～

0.84mol·kg^{-1}の溶液について、DTAで得られた全発熱量[10]の、硝酸イオン濃度に対するプロットを**図１０．１－２４**に示す。この図から、硝酸の場合と似たように、全反応熱が、おおむね硝酸イオン量に比例することがわかる。図中に示した近似直線の傾きから、硝酸イオンの物質量当たりの全発熱量を求めると、3.11×10^{5} J·mol^{-1}が得られる。この値は、硝酸の場合よりもやや小さい。また、近似直線の切片は1.65×10^{5} J·kg^{-1}で、この値は、硝酸の場合の値、1.52×10^{5} J·kg^{-1}、に近い。

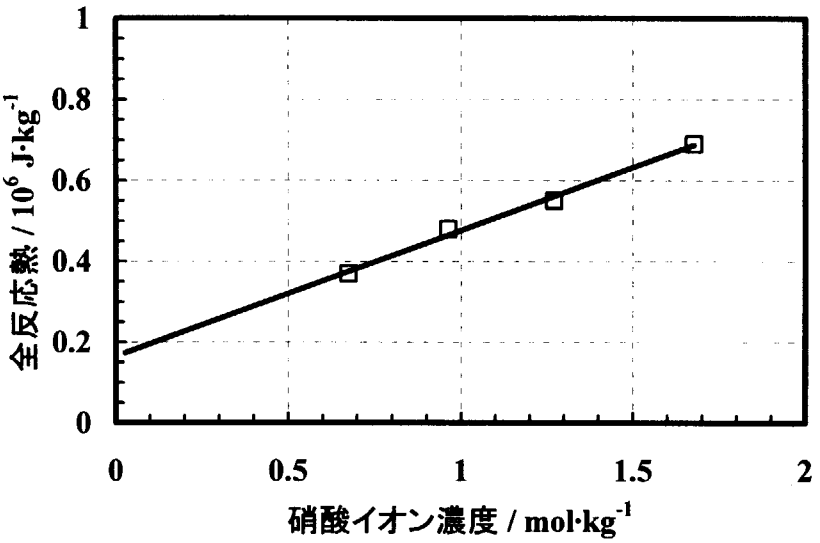


図１０．１－２４　硝酸ウラニルの共存下、100 vol% TBPの酸化分解による全反応熱[10]。DTA。定積系。硝酸ウラニル濃度：0.34-0.84 mol·l^{-1}。

③　硝酸／硝酸ウラニル共存系

ガス生成反応速度定数　100 % TBP中に、硝酸と硝酸ウラニルの両者が共存する場合について報告されている反応の半減期[10、12]と、それらから計算した速度定数をまとめて**表１０．１－１５**に示す。表中の半減期、温度の値のうち、値として報告されていないものは、報告中の図から値を読みとって示した。速度定数についてのアレニウスプロットを**図１０．１－２５**に示す。また、この図には、硝酸のみ、または硝酸ウラニルのみの場合について、それぞれ、**（式１０．１－１６）**、または**（式１０．１－１８）**を用いた計算値をあわせて示す。

表１０．１－１５　100％TBPの分解反応によるガス生成、半減期１０、１２）と速度定数、定圧または定積系、硝酸および硝酸ウラニル共存

系	ウラン濃度 / mol·l^{-1}	硝酸濃度 / mol·l^{-1}	温度 / ℃	$k_{1,gas}$ / hr^{-1}	$t_{1/2}$ / hr	出典
定圧	0.643	3.41	144	0.452	1.53	10)
			145	0.576	1.20	
			147	0.695	0.998	
			149	0.847	0.818	
			151	1.04	0.663	
			153	1.54	0.451	
			155	1.70	0.408	
			157	2.03	0.342	
			160	2.73	0.254	
定圧	0.635	3.78	138	0.802	0.865	10)
			140	0.967	0.717	
			141	1.15	0.601	
			142	1.42	0.487	
			144	1.75	0.395	
			146	2.05	0.338	
			147	2.39	0.290	
			151	3.01	0.230	
			153	3.48	0.199	
			156	4.10	0.169	
			159	4.68	0.148	
			162	4.84	0.143	
			165	4.74	0.146	
			169	4.34	0.160	
			172	3.97	0.175	
			177	4.34	0.160	
			180	5.06	0.137	
			184	7.96	0.0871	
			188	10.5	0.0661	
			194	17.4	0.0398	
			199	32.0	0.0217	
定積	(0.8)*	(8)*	120	0.12	5.8	12)
			130	0.29	2.4	
			140	0.53	1.3	
			150	1.2	0.6	
定積	(1.5)*	(3)*	120	0.037	18.7	12)
			140	0.16	4.3	
			150	0.43	1.6	
			160	0.92	0.75	

*図よりの読みとり値。温度は T^{-1} / K^{-1} の読みとり値から計算。

** ()内に入れた値は、TBPに硝酸を抽出させるのに用いた水溶液の濃度。

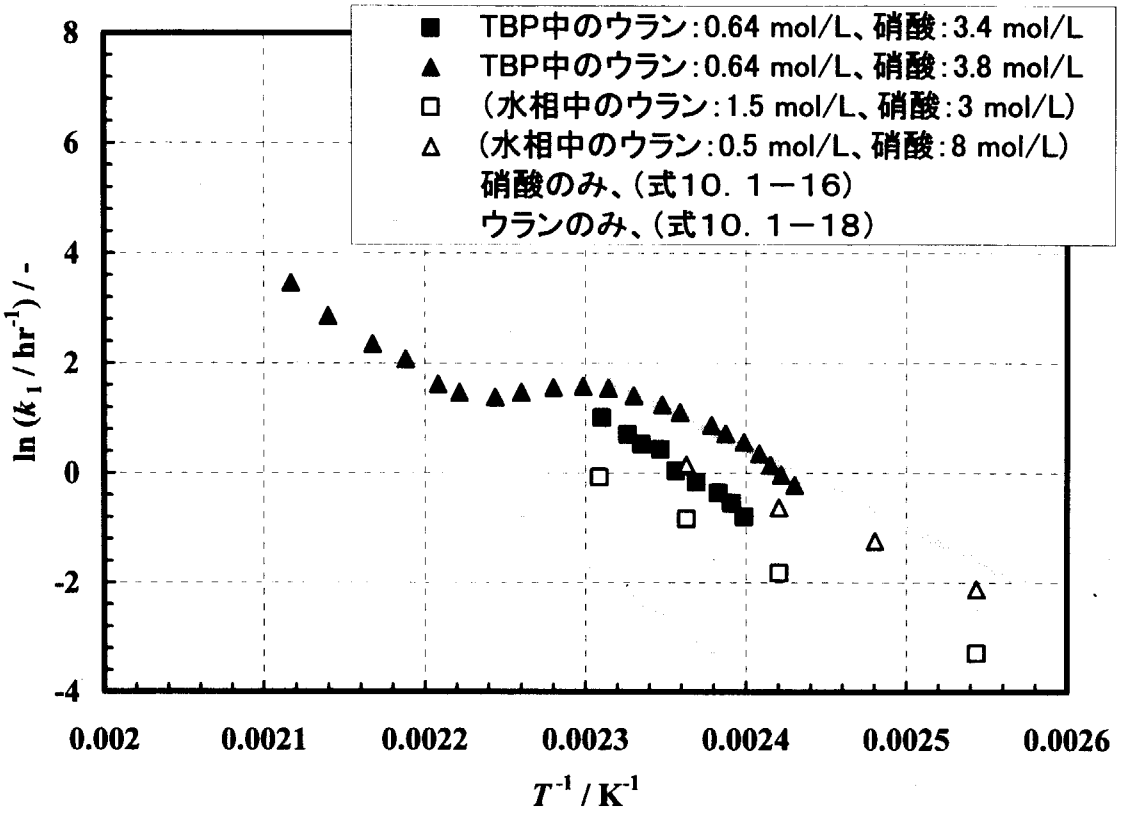


図１０．１－２５　100％TBPの分解反応によるガス生成速度定数。定圧[10]または定積系[12]。硝酸および硝酸ウラニル共存。

この図から、硝酸と硝酸ウラニルが共存する場合の反応速度定数の値は、おおむね、硝酸のみの場合と硝酸ウラニルのみの場合の中間の値となると言える。但し、図中に示した（▲）のプロットからわかるように、その反応の経過は単純ではない。

熱分析 図１０．１－２６に、0.43 mol·kg^{-1}の硝酸ウラニル、2.20 mol·kg^{-1}の硝酸を含む100％TBPについてのDTA曲線[10]を示す。また、硝酸ウラニルのみ、および硝酸のみの場合もあわせて示す。硝酸ウラニル、硝酸がともに含まれる場合には、ほぼ単一の発熱ピークが232 ℃にある。この温度は、硝酸ウラニルのみの場合のピーク温度238 ℃とほぼ一致することから、この場合に起こる反応が、硝酸ウラニルの場合とほぼ同じものであることを示唆する。ただし、曲線の形をよく観察すると、硝酸のみの場合のピーク温度すなわち195 ℃付近に、わずかながらショルダーがあることもわかる。反応開始温度は173 ℃で、硝酸のみの場合の165 ℃に近く、硝酸ウラニルのみの場合の214 ℃よりも低い。

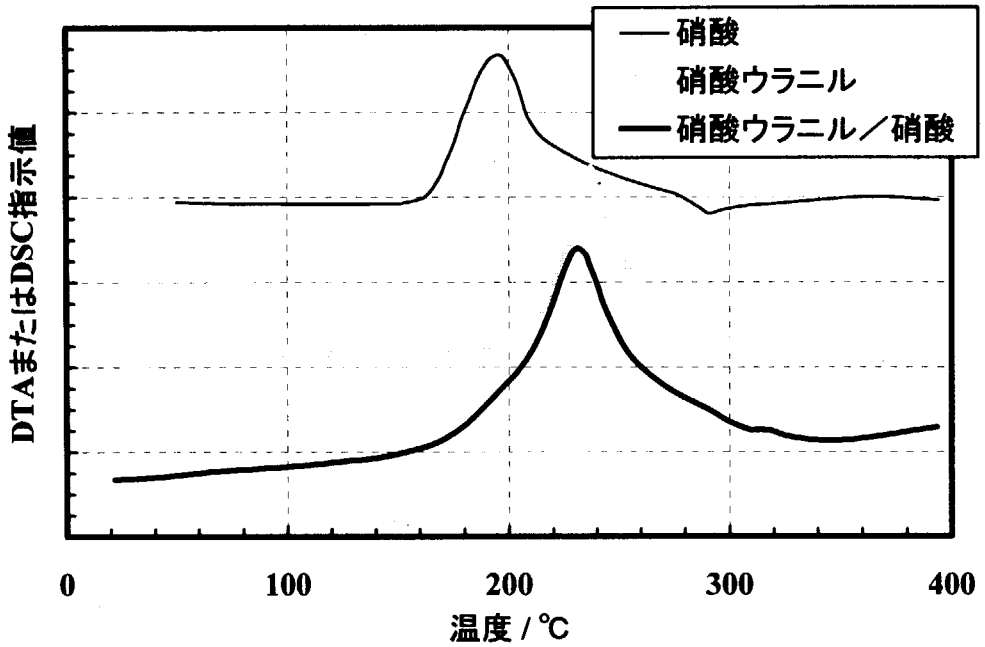


図１０．１－２６　硝酸ウラニル、硝酸をともに含む 100 % TBP の DTA 曲線[10]。定積系。硝酸ウラニル濃度：0.43 mol·kg^{-1}。硝酸濃度：2.20 mol·kg^{-1}。

0.051～0.43 mol·kg^{-1} の硝酸ウラニル、0.26～2.20 mol·l^{-1} の硝酸を含む 100 % TBP について、DTA で得られた全発熱量[10]を、硝酸イオン濃度に対してプロットしたものを**図１０．１－２７**に示す。

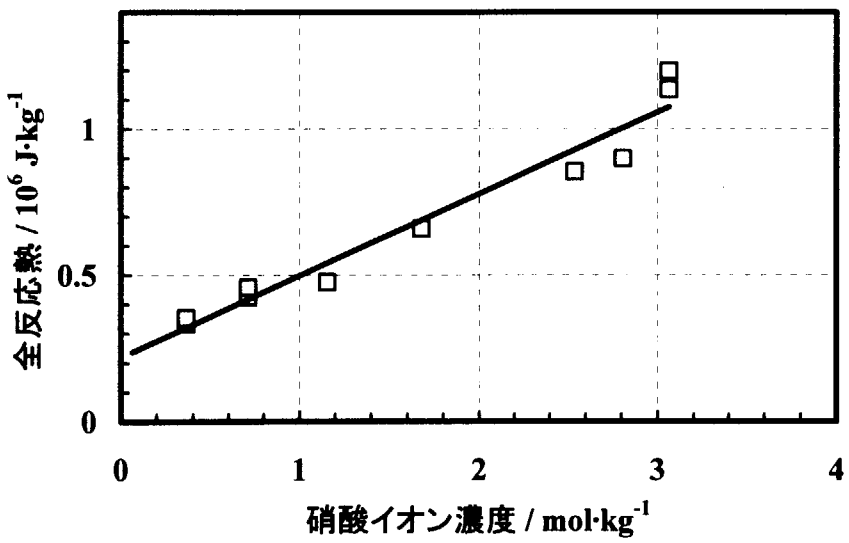


図１０．１－２７　硝酸ウラニル、硝酸を含む 100 vol% TBP の酸化分解による全反応熱[10]。DTA。定積系。硝酸ウラニル濃度：0.051-0.43 mol·kg^{-1}。硝酸濃度：0.26-2.20 mol·kg^{-1}。

これまでに述べた場合と同様、全反応熱はおおむね硝酸イオン量に比例する。硝酸イオンの物質量当たりの全発熱量は 2.79×10^5 J·mol^{-1} で硝酸ウラニルのみの場合の値、3.11×10^5 J·mol^{-1} に近い。これは、硝酸ウラニル、硝酸がともに存在する場合に起きる反応が、硝酸ウラニルのみの場合とほぼ同じであるという、既に述べた考えを支持する。近似直線の切片の値は 2.19×10^5 J·kg^{-1} で、これまでの値 1.52×10^5 J·kg^{-1}、または 1.65×10^5 J·kg^{-1} でよりはやや大きい。

（２）　有機溶媒／水溶液２相系

ガス発生量　**図１０．１－２８**に、約 0.8 *l* のドデカン、硝酸あるいは硝酸／硝酸ウラニルを抽出した 30 vol% TBP／ドデカン、または 100 % TBP と 13 mol·*l*$^{-1}$ 硝酸水溶液の２相系について報告されているガス生成量[6)]を、反応系中に存在する硝酸の全物質量に対するプロットとして示す。

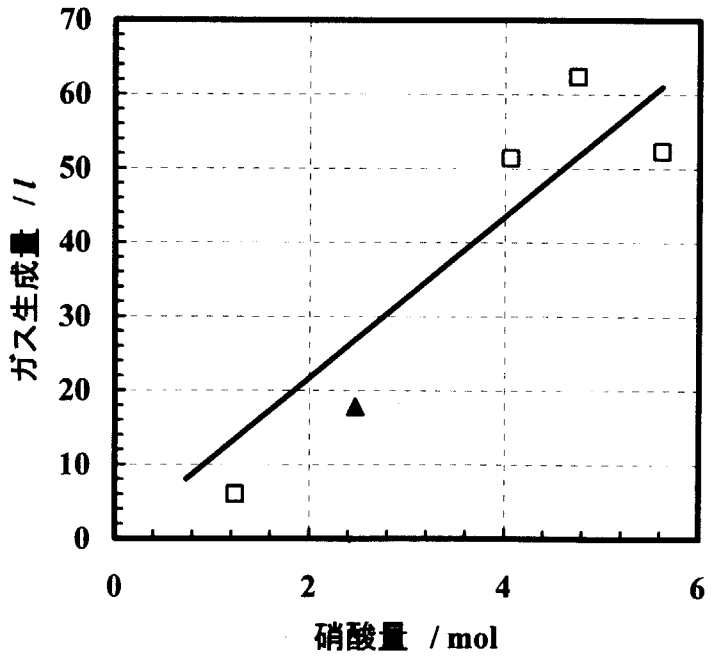


図１０．１－２８　２相系のガス生成量。定圧系。（□）：有機相が 100 % ドデカン、30 % TBP／ドデカン（硝酸濃度 0 または 1.1 mol·*l*$^{-1}$）、または 100 % TBP。（▲）：30 % TBP／ドデカン、硝酸ウラニル濃度 0.27 mol·*l*$^{-1}$、硝酸濃度 1.42 mol·*l*$^{-1}$。水相：13 mol·*l*$^{-1}$ 硝酸水溶液。

この図から、あまり良い相関関係はないが、おおよそ、硝酸量の増加にともなってガス生成量も増加することがわかる。図中に示した、最小自乗法による近似直線における値の実験値に対する誤差は、５つのデータに対して 14.2～123 %、平均で 44.6 %である。

熱分析　**図１０．１－２９**には、硝酸ウラニルおよび硝酸を含んだ 100 % TBP と、硝酸水溶液に

よる２相系でのDTA曲線[10]を示す。図中には、すでに述べた、硝酸、または硝酸ウラニルを含むTBP単相系のDSCまたはDTA曲線もあわせて示す。ピーク温度は210 ℃で、２つの単相系におけるのピークの中間である。

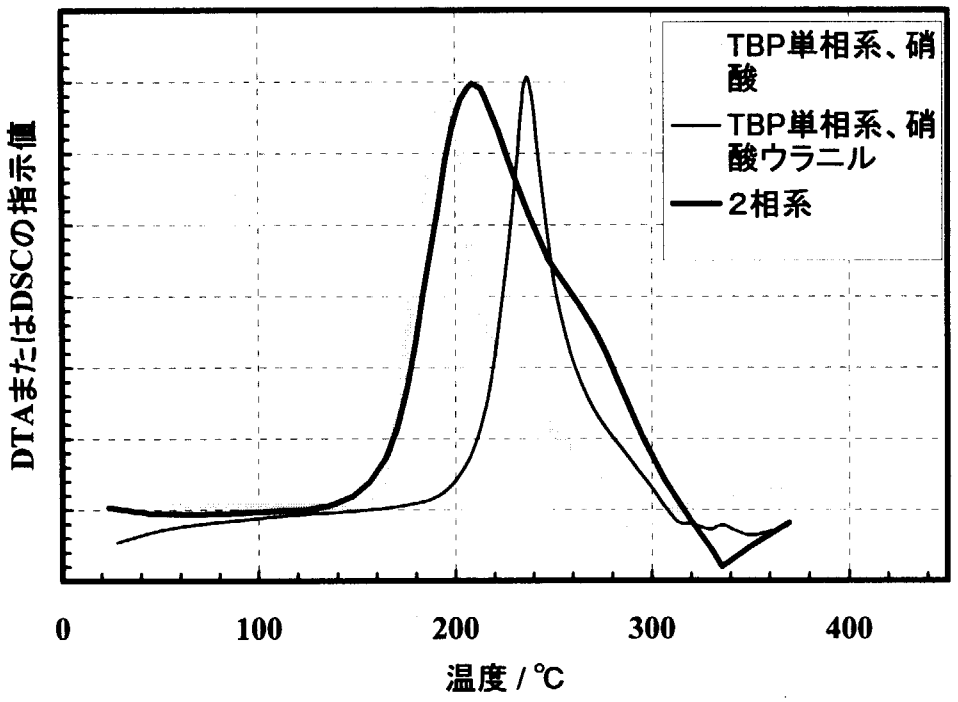


図１０．１－２９　硝酸ウラニルと硝酸を含んだ100 % TBPと硝酸水溶液の２相系のDTA曲線[10]。定積系。有機相硝酸ウラニル初期濃度：0.61 mol·l^{-1}。有機相初期硝酸濃度：3.10 mol·l^{-1}。水相初期硝酸濃度：13 mol·l^{-1}。

図１０．１－３０には、100 % TBPと硝酸水溶液の２相系、硝酸ウラニルが共存しない場合とする場合のそれぞれについて、硝酸水溶液の量を変えてDTAで得られた全反応熱[10]を、TBPの物質量当たりの値に換算し、全硝酸イオンとTBPのモル比に対してプロットしたものを示す。

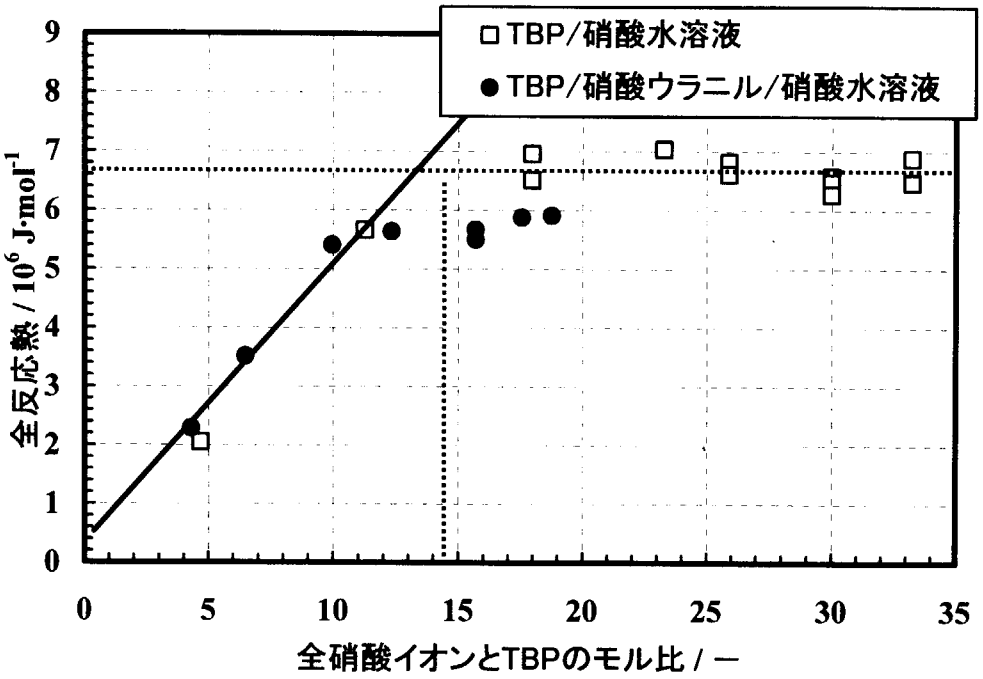


図１０．１－３０　２相系の全反応熱。定積系。（□）：100 % TBP／硝酸水溶液。初期有機相硝酸濃度：3.60 mol·l^{-1}。初期水相硝酸濃度：13 mol·l^{-1}。有機相試料量：1.2-1.3 mg。水相試料量：1-9 μl。（●）100 % TBP／硝酸ウラニル／硝酸水溶液系。有機相硝酸ウラニル初期濃度：0.61 mol·l^{-1}。有機相初期硝酸濃度：3.10 mol·l^{-1}。水相初期硝酸濃度：13 mol·l^{-1}。有機相試料量：1.9-2.2 mg。水相試料量：1-7 μl。

この図から、硝酸イオンと TBP のモル比が増加するのにともなって、全反応熱が増加し、ある程度以上のモル比では、ほぼ一定となることがわかる。図中に示した近似直線の傾きから、その増加率、すなわち硝酸イオンの物質量あたりの発熱量、として 4.81×10^5 J·mol^{-1} が得られる。この値は、**（式１０．１－１２）**における値、4.48×10^5 J·mol^{-1} に近い。一定となった全反応熱の値は、100 % TBP 硝酸水溶液２相系（ウランなし）の場合、10 個のデータの平均で 6.66×10^6 J·mol^{-1} である。この値は、**（式１０．１－１２）**の値、6.45×10^6 J·mol^{-1} とよく一致する。また、全反応熱が一定になるモル比の値は、**（式１０．１－１２）**における化学量論比 14.4 に近い、おおむね 13～15 程度の値であると推測される。これに対して、ウランがある場合には、モル比 10～12 程度で全反応熱が増加しなくなり、やや小さい値、5.9×10^6 J·mol^{-1} 程度で一定となるように見える。

図１０．１－３１には、ドデカンと硝酸水溶液による２相系の DTA 曲線[10] を示す。曲線はやや複雑で、明確なピークが 174、209、284 ℃の３つ存在し、235 ℃程度にショルダーが認められる。

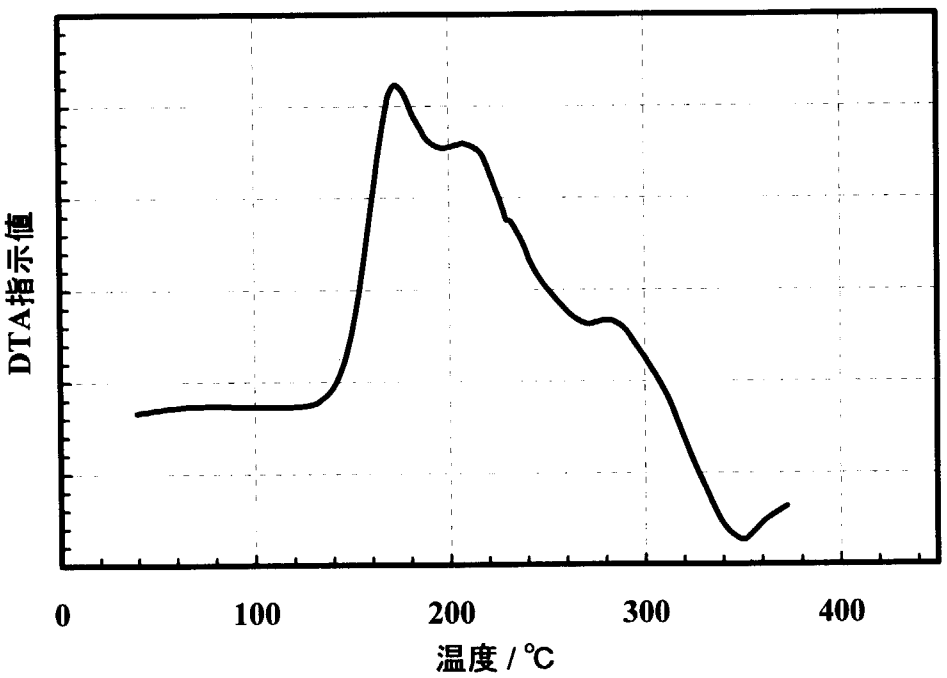


図１０．１－３１　ドデカンと硝酸水溶液の２相系のDTA曲線[10]。定積系。有機相：100 % ドデカン、0.74 mg。水相：13 mol·l^{-1} 硝酸水溶液、6 μl。

図１０．１－３２には、ドデカンと硝酸水溶液の２相系について、硝酸水溶液の量を変えてDTAで得られた全反応熱[10]を、ドデカンの物質量当たりの値に換算し、硝酸とドデカンのモル比に対してプロットしたものを示す。この図から、硝酸とドデカンのモル比が増加するのにともなって、全反応熱が増加し、ある程度以上のモル比では、ほぼ一定となることがわかる。図中に示した近似直線の傾きから、その増加率、すなわち硝酸の物質量あたりの発熱量、として 3.69×10^5 J·mol^{-1} が得られる。この値は、**（式１０．１－１３′）**における値、5.16×10^5 J·mol^{-1} と比較するとかなり小さく、71.5 %である。一定となった全反応熱の値も、5 個のデータの平均で 5.51×10^6 J·mol^{-1} であり、**（式１０．１－１３）**における値、7.63×10^6 J·mol^{-1} の 72.2 %であり、上の比率とよく一致している。したがって、ドデカン／硝酸水溶液の２相系において、少なくとも 72 %のドデカンは、**（式１０．１－１３）**に従って反応する、と解釈できる。残りの部分については、例えば、ニトロドデカンなどを生成し、発熱に寄与しないと考えることができる[10]。全反応熱が一定になるモル比の値は、図から 15 前後と推測される。これは、**（式１０．１－１２）**における化学量論比 14.4 とよく一致している。

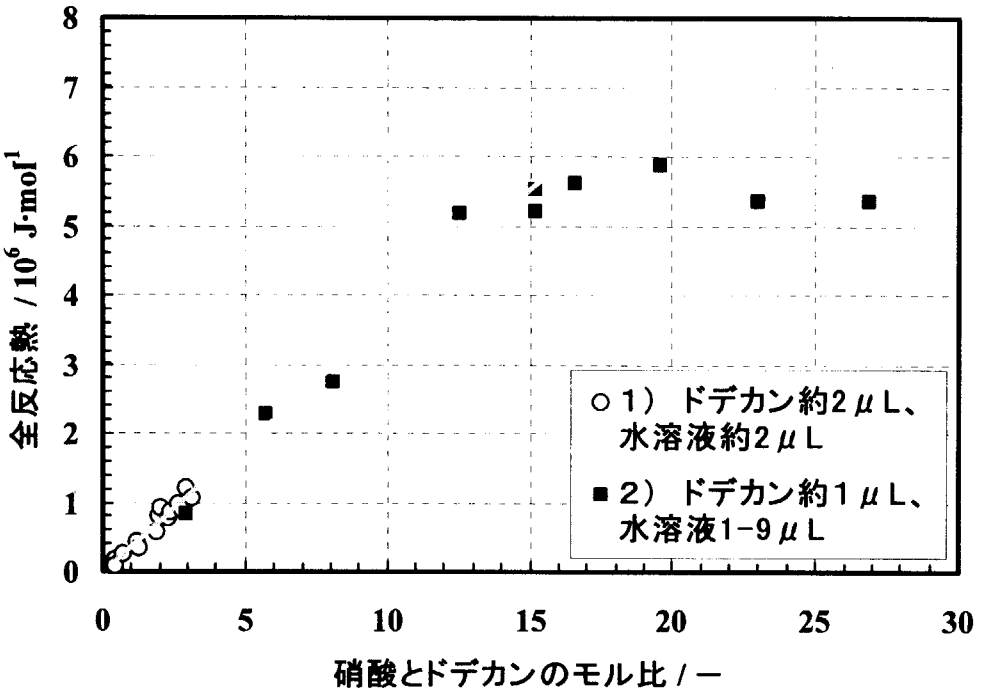


図１０．１－３２　ドデカン／硝酸水溶液２相系の全反応熱。定積系。１）ドデカン約 2 μl、y 約 1.8-14 mol·l^{-1} 硝酸水溶液 2 μl。２）ドデカン約 1 μl、13 mol·l^{-1} 硝酸水溶液 1-9 μl。

１０．１．４　安全対策

この節で扱った、自己反応性物質、TBP などと硝酸との反応に関する研究は、いくつかの爆発事故[3、5、13)]を契機となって進められてきたものである。例えば、トムスク事故[5、9)]については、希釈剤に含まれていた芳香族化合物が事故の原因の一つとなったと考えられている[9)]。また、ウラン脱硝工程において、有機ニトロ化物の分解の結果生じる活性酸素と各分子の分解から生じる炭化水素ラジカルが空気中の酸素を捕捉して起こったとされる事故例も報告されている[13)]。前項までに述べた化学的知見は、定量的な評価に基づく安全対策へ利用されることが重要である。例えば、蒸発缶の自己加速反応温度の計算[10)]が行われており、その値は、135 ℃の熱的制限値よりも充分大きいことが示されている。

硝酸と反応させた TBP／ドデカンを、さらに高温に加熱すると赤色を呈するようになる。しかし、この赤色物質は熱的に安定であり、爆発現象につながるような、急激な発熱反応を起こす物質であるとは言えない[6)]。このことから、所謂レッドオイルについて、少なくとも、赤色を呈する物質自体は爆発現象の原因物質でない、とは言えるであろう。

安全の指針

TBP が放射線、酸あるいはアルカリの加水分解により劣化すると、硝酸 n-ブチル、1-ブタノールなどが生成する。これらの物質は、比較的低い温度で硝酸と発熱反応を起こすため、それ自体

で、爆発現象を引き起こし得る。これらの物質の生成自体を避けることは、本質的に不可能なことであり、取り得る対策としては、ある限度を設けてこれらの蓄積量を常にその値以下に保つことである。具体的な方法は、すでに述べたことの繰り返しとなるが、

加熱用の蒸気温度に135 ℃の制限値を設定しこの温度以下で運転

することである。この温度以下であれば、分解速度は小さく自己反応性物質が存在していたとしても、徐々に分解して処理され、加熱装置内に多量に蓄積しないようになることが実験的に確認されている[9]。とすると、単に温度を下げることは、必ずしもよいことであるとは言えず、適当な温度を保持することで、それらの物質を、穏やかに分解させることがよりよいと考えられる。加熱装置の外、あるいは加熱停止中に自己反応物質などが、予想外に多量に蓄積することもある筈であるが、通常運転では起こりにくいと思われる。ただし、通常運転外の起動、停止、ドレーン、洗浄、リワーク等は盲点となることも考えられるから特に注目して運転方法等の検討を充分行うべきであろう。

たとえ、上記の反応性の高い物質がほとんど存在しない、ほぼTBPと硝酸だけの反応の場合であっても、可能性としては、ある程度以上の規模の装置において、少なくとも135 ℃を越える高温となり、何らかの理由で閉塞された系であるならば、爆発現象は起こり得ると言える。開放系で、蒸発缶のような蒸発現象を伴う機器においては、硝酸水溶液の蒸発により、本質的に液温は沸点近傍に制御されるため、暴走反応に対して充分な安全マージンを有する[5]。これらの事から、TBPと硝酸の暴走反応を防止する対策として、

（ｉ） 機器の充分な排気
（ii） 劣化TBPの洗浄
（iii） 機器の局所高温の防止

が推奨される[5]。

（引用文献）

1） 化学同人編集部 編：「四訂 実験を安全に行うために」、化学同人、京都、14-15(1989)。

2） 安全工学協会 編：「安全工学講座２ 爆発」、海分堂、東京、107-109(1983)。

3） Colven, Jr., T. J., Nichols, G. M., Siddal, T. H.: DP-25, (1953)

4） Maare, J. O., Walser, R. L., Fritch, J. J., Ed.: RHO-MA-116, "Purex Technical Manual", Chapter 6, 34; Chapter 7, 3-4, 15(1980).

5） Hyder, M. L.: WSRC-TR-94-0372, "Safe Handling of TBP and Nitrates in the Nuclear Process Industry (U)", (1994).

6） 西尾軍治、小池忠雄、宮田定次郎、高田準一、渡辺浩二：JAERI-Tech 95-029、「再処理施設における溶媒の熱化学反応に関する安全性実証試験」、 (1995)。

7） Schultz, W. W. , Navratil, J. D., Ed.: "Science and Technology of Tributyl Phosphate, Volume I, Synthesis, Properties, Reactions and Analysis", CRC press, Inc., Boca Raton (Florida), 138-157 (1984).

8） Hou, Y., Barefield, E. K., Tedder, D. W., Abdel-Khalik, S. I.: Nuc. Technol., 113, 304(1996).

9） 西尾軍治、渡邉浩二：JAERI-Tech 96-056、「トムスクー７再処理施設で発生した反応性物質を含む溶媒と硝酸の熱分解反応に関する反応速度と反応熱（受託研究）」、 (1996)。

１０） 小池忠雄、西尾軍治、高田準一、塚本導雄、宮田定次郎、渡辺浩二：JAERI-Tech 95-005、「再処理施設における溶媒と硝酸の熱分解反応に関する安全性実証試験（受託研究）」、(1995)。

１１） Morrison, R. T., Boyd, R. N. （中西、黒野、中平訳）：「モリソン ボイド 有機化学 第６版 下巻」、東京化学同人、東京、1435-1438(1994)。

１２） Nichols, G. S.: DP-526, "Decomposition of the Tributyl Phosphate- Nitrate Complexes", (1960).

１３） Gray, L. W.: Nuclear Safety, 19, 91(1978).

１０．２ アジ化水素

PUREX 再処理の抽出分離プロセスでは、すでに５．２節で述べたように、プルトニウム（IV）を還元、逆抽出するために、ウラン（IV）あるいは硝酸ヒドロキシルアミン（HAN）などが還元剤として用いられる。このとき、同時に生成する亜硝酸によって還元剤が余分に消費されることを抑制するために、ヒドラジンが用いられる。このヒドラジンと亜硝酸などとの反応による生成物がアジ化水素（HN_3）である。アジ化水素は、アンモニア、ヒドラジンなどと同じように水素窒化物の中の一つである。

（１） アジ化水素の性質

まず、アジ化水素のいくつかの性質[1、2]について、表１０．２－１にまとめて示す。

表１０．２－１ アジ化水素の性質[1、2]

融点	沸点	比重	酸解離定数 25 ℃
-80 ℃	35.7 ℃	d_4^{25} 1.09	$pK_a = 4.65$

熱的性質（25 ℃）

標準生成エンタルピー	標準エントロピー	標準生成ギブスエネルギー
$+2.640\times10^{5}$ J·mol^{-1}	140.6 J·K^{-1}·mol^{-1}	$+3.273\times10^{35}$ J·mol^{-1}

蒸気圧（1 mmHg = 133.322 Pa）

蒸気圧 / mmHg	10	20	60	100	200	509	760
温度 / ℃	-50	-40	-22	-13	2	24.7	35.7

蒸気圧の報告値は、１．４節で述べた Antoine の式[2]で表すことができる。それを（式１０．２－１）に示す。

$$p_{HN_3} = 6.857 - \frac{1066}{232+\theta} \qquad \text{（式１０．２－１）}$$

p_{HN_3} [mmHg]：蒸気圧、θ[℃]：セルシウス温度

図１０．２－１には、この式による計算値と、表１０．２－１の値をあわせて示す。

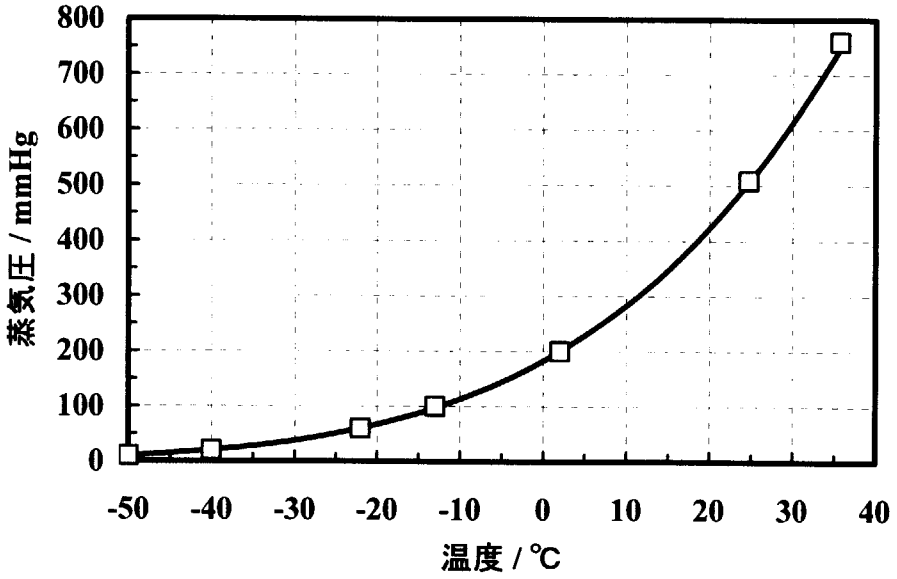


図１０．２－１　アジ化水素の蒸気圧。□：表１０．１－１の値[1、2]。－：実験式[2]による計算値。

アジ化水素水溶液の気－液平衡[3]については、温度 37 ℃（純粋な HN_3 の沸点）において、濃度約 0.2 mol·l^{-1} の HN_3 水溶液と平衡な気相中の HN_3 濃度は 2.5 vol %（全圧を 760 mmHg として HN_3 分圧に換算すると 19 mmHg）であり、また 0.05 mol·l^{-1} の HN_3 水溶液を 20 ℃で蒸発凝縮させると、凝縮液の濃度が 17 wt%（モル分率に換算すると 7.9 %）となる。40 ℃では凝縮液の濃度は、17 wt%より小さい。

（２）　アジ化水素の生成

アジ化水素の生成反応は、**（式１０．２－２、３）**に示した、亜硝酸、または硝酸によるヒドラジンの酸化反応である。

$$N_2H_5^+ + HNO_2 \rightarrow HN_3 + 2H_2O + H^+ \qquad \textbf{（式１０．２－２）}$$

$$2N_2H_5^+ + NO_3^- \rightarrow HN_3 + 3H_2O + N_2H_3^+ \qquad \textbf{（式１０．２－３）}$$

（式１０．２－２）の反応について反応速度式[4]を示す。この式は**５．２節**ですでに述べたものである。

$$-\frac{dc_{HNO_2,aq}}{dt} = 3.7\times10^4 c_{H^+,aq} c_{HNO_2,aq} c_{N_2H_5^+,aq} \qquad (式５．２－３５)$$

$c_{HNO_2,aq}$ [mol·l^{-1}]：HNO_2の水相モル濃度、t [min]：時間

$c_{H^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：H^+の水相モル濃度、$c_{N_2H_5^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：$N_2H_5^+$の水相モル濃度

（式１０．２－３）による反応の反応速度は、室温では測定できない程度に小さい。ただし、水溶液中にTcO_4^+が共存した場合、触媒的な効果[5]により反応が進み、その場合の反応速度は、

$$-\frac{dc_{N_2H_5^+,aq}}{dt} = 2.833\times10^{11}\exp(\frac{-71000}{RT})c_{Tc,aq}(10c_{N_2H_5^+,aq})^{0.66} \qquad (式５．２－３７)$$

$c_{N_2H_5^+,aq}$ [mol·l^{-1}]：$N_2H_5^+$の水相モル濃度、t [min]：時間

R：気体定数　8.3145 J·mol^{-1}·K^{-1}、T [K]：絶対温度、$c_{Tc,aq}$ [mol·l^{-1}]：Tc の水相モル濃度

で表される。

（３）　アジ化水素の反応

アジ化水素は、**表１０．２－１**からもわかるように、熱力学的に不安定な物質で、熱化学反応式で書けば、

$$HN_3 = \frac{3}{2}N_2 + H_2 + 263\,kJ\cdot mol^{-1} \qquad (式１０．２－４)$$

となる。ただし、この反応の反応速度は、室温では事実上０であり、温度 290 ℃でようやく実験的に測定できるようになる程度である[3]。この反応を連鎖的に起こさせる（いわゆる爆発させる）ためには、濃度は、水溶液の場合で最低 17 wt%、空気との混合物の場合で最低 2.5 vol%[3]が必要である。

また、アジ化水素は、亜硝酸と反応して、N_2O、N_2、H_2Oが生成する。

$$HN_3 + HNO_2 \rightarrow N_2O + N_2 + H_2O \qquad (式１０．２－５)$$

$$HN_3 + N_2H_3^+ \rightarrow NH_4^+ + 2N_2 \qquad (式１０．２－６)$$

これらの反応速度を表す式は報告されていない。

（４） アジ化水素の分配係数

アジ化水素は、硝酸同様の鉱酸として、TBP と錯体を形成して有機相に抽出される。**図１０．２－２～５**に、それぞれ、温度 25、35、45、55℃におけるアジ化水素分配係数のフリーTBP 濃度依存性[6] を示す。

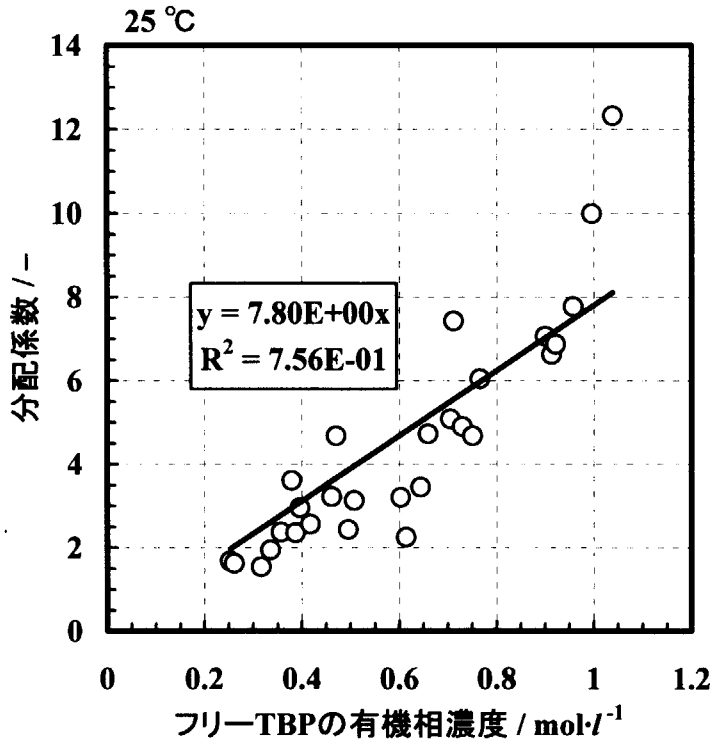


図１０．２－２ アジ化水素分配係数のフリーTBP 濃度依存性[6]。温度：25 ℃。有機相 TBP 濃度：0.37～1.08 mol·l^{-1}、水相 HN_3 濃度：0.1～0.4 mol·l^{-1}、水相 HNO_3 濃度：0.5～4.0 mol·l^{-1}。

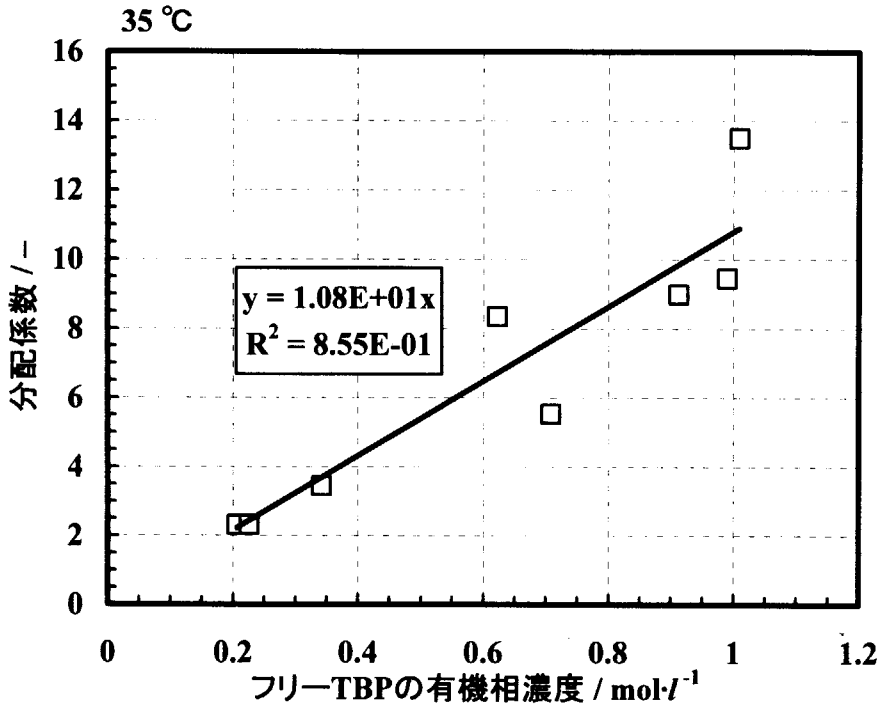


図１０．２－３　アジ化水素分配係数のフリーTBP 濃度依存性[6]。温度 35 ℃。有機相 TBP 濃度 1.08 mol·l^{-1}、水相 HN_3 濃度：0.1～0.4 mol·l^{-1}、水相 HNO_3 濃度：0.5～4.0 mol·l^{-1}。

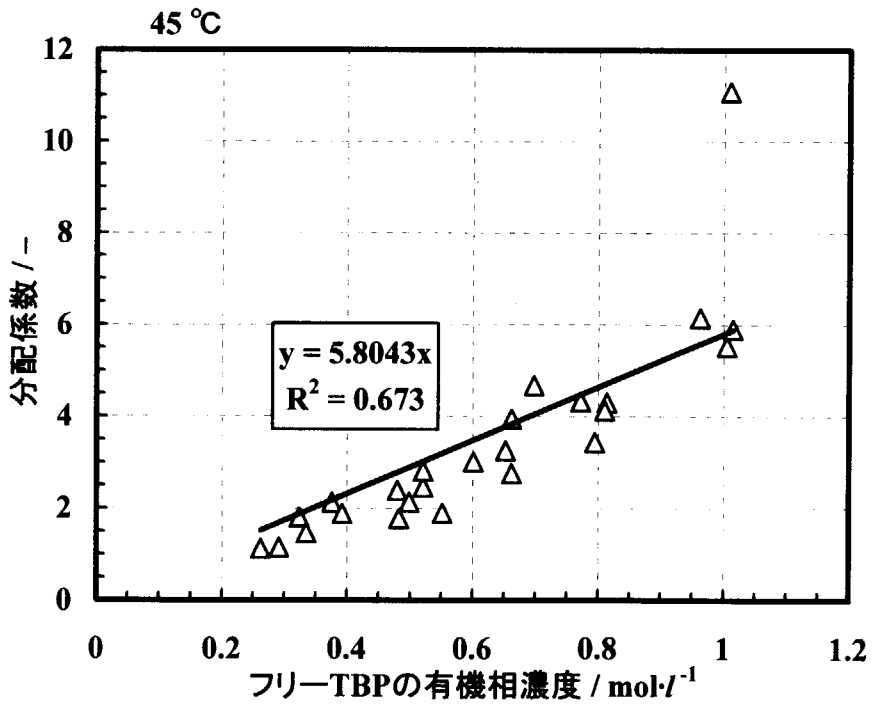


図１０．２－４　アジ化水素分配係数のフリーTBP 濃度依存性[6]。温度 45 ℃。有機相 TBP 濃度 0.37～1.08 mol·l^{-1}、水相 HN_3 濃度：0.1～0.4 mol·l^{-1}、水相 HNO_3 濃度：0.5～4.0 mol·l^{-1}。

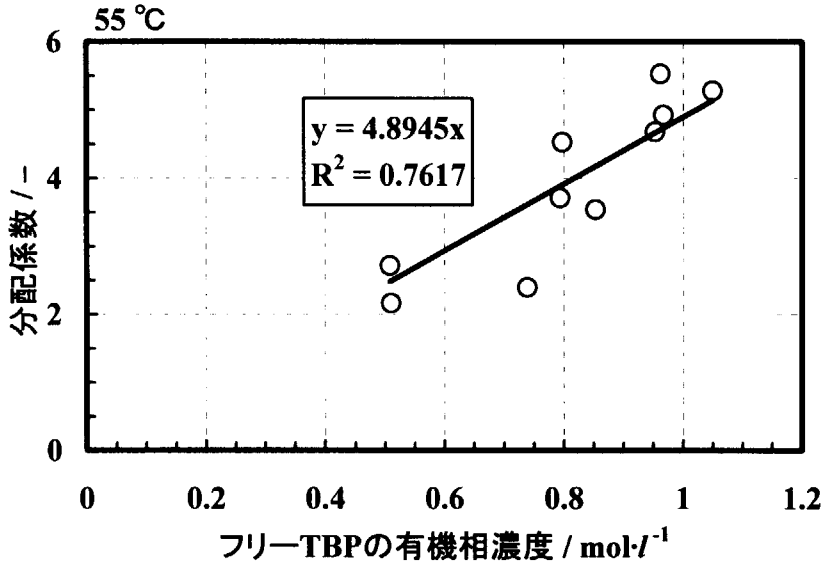


図１０．２－５　アジ化水素分配係数のフリーTBP 濃度依存性[6]。温度 55 ℃。有機相 TBP 濃度 1.08 mol·l^{-1}、水相 HN_3 濃度：0.1～0.4 mol·l^{-1}、水相 HNO_3 濃度：0.5～4.0 mol·l^{-1}。

これらの図から、フリーTBP 濃度の増加にともなって、アジ化水素の分配係数も増加することがわかる。おのおのの図中には、単純に分配係数がフリーTBP 濃度に比例する、すなわち、

$$D_{HN_3} = kc_{free-TBP,org} \qquad \text{（式１０．２－７）}$$

D_{HN_3} [–]：アジ化水素の分配係数、k [l·mol^{-1}]：分配平衡定数

$c_{free-TBP,org}$ [mol·l^{-1}]：フリーTBP の有機相モル濃度

と表せると仮定して求めた近似式もあわせて示す。温度に対する依存性については、温度の上昇に伴い、分配平衡定数は減少する[8]と考えられる。

（５）　再処理プロセスにおけるアジ化水素の挙動

再処理プロセスにおいてアジ化水素は、ヒドラジンが供給される工程で生成する。すなわち、第 1 サイクルの U/Pu 分離工程、および Pu 精製サイクルの Pu 還元逆抽出工程である。これらの工程での溶液条件の下では、アジ化水素の分配係数は 2 を越える。したがって、アジ化水素は溶媒に抽出されて溶媒洗浄工程に移行する。pH 4 以上におけるアジ化水素の分配係数は十分小さく、水相に移行する。**図１０．２－６**に、WAK 再処理施設における工程内分布[1]を示す。

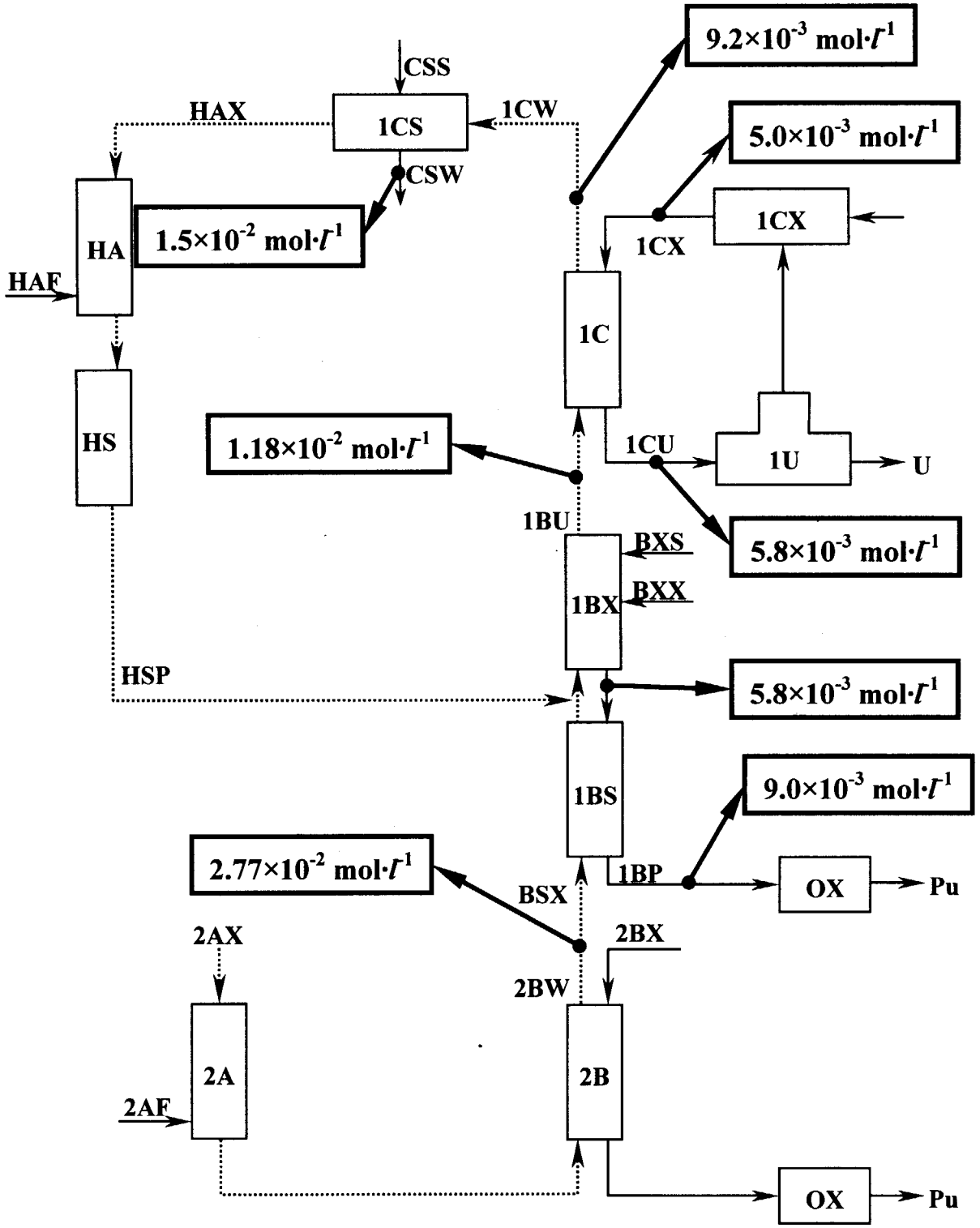


図１０．２－６　WAK再処理施設のプロセスフローシートとアジ化水素濃度

（引用文献）

1） Ertel, D., Schmieder, H., Stollenwerk, A. H.: “Safety of the Nuclear Fuel Cycle,” Ebert, K., von Ammon, R. Ed., VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 107(1989).

2） 日本化学会 編：「改訂４版 化学便覧 基礎編Ｉ」、丸善、東京、177 (1994)；「同 基礎編Ⅱ」、119、289 (1994)。

3） Schlea, C. S., Caverly, M. R., Henry, H. E., Jenkins, W. J.: DP-808, “Uranium (IV) Nitrate as a Reducing Agent for Plutonium (IV) in the Purex Process,” (1963).

4） 権田浩三、岡 紘一郎、福田章二：PNCT 841-79-26、「PUREX プロセス計算コード Revised MIXSET」、(1979)。

5） Garraway, J., Wilson, P. D.: J. Less-Common Metals, 97, 191(1988).

6） Kelmers, A. D., Browning, D. N.: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 13, 505(1977).

１１．コードによる挙動推算

原子力分野におけるシミュレーション計算コードの開発は、非常に活発である。これは、原子力に関わる多くの実験が放射線の発生を伴うため、その対策等により実験の規模や経費が他の分野に比べ大きくなりやすいことによる。原子力分野の研究の歴史は、計算コード開発の歴史であるとも言え、この分野の発展は、近年のコンピュータの処理能力の急速な向上により、目覚ましいものがあり、計算結果の信頼性も高い。例えば、2000 年 10 月に起きた、東海村核燃料施設での臨界事故に際しては、シミュレーション計算の結果が、事故の収束に大きな役割を果たし、その重要性が再認識された。

再処理施設における溶解工程、および抽出分離工程を対象としたシミュレーション計算コードシステムが、日本原子力研究所で開発された。溶解工程を対象としたシミュレーション計算コードシステムは、使用済燃料の溶解挙動をシミュレートする計算コードと、そこから発生する放射性核種を含むオフガスの挙動をシミュレートする計算コードから構成される。また、使用済燃料の抽出分離工程を対象としたシミュレーション計算コードシステムは、使用済燃料溶解液中の元素の価数をシミュレートする計算コード、ウランおよびプルトニウム等の水相－有機相間の分配や酸化還元反応をシミュレートする計算コード、および抽出工程における有機溶媒の放射線劣化度をシミュレートする計算コードから構成される。本章では、これらのシミュレーション計算コードを中心に、その計算モデル、および計算例等について記述する。

１１．１　原子価評価コードによる推算

使用済み燃料再処理の経済性の向上あるいは廃棄物発生量の低減の観点から、Pu や Np などの TRU 元素を高度に分離制御可能な再処理プロセスの開発が重要となっている[1)]。これら TRU 元素は、再処理溶液系において抽出性が異なる複数の原子価状態で存在するために複雑な抽出分離挙動を示すことが知られている[2)]。そのため、TRU 元素を高度に分離制御するためにはそれらの原子価状態を把握する技術および原子価制御技術を開発する必要がある。高放射線下で、かつ、多成分系の再処理溶液中の TRU 元素の原子価測定技術については分光法などに基づく分析手法の開発がなされている[3－5)]。また、原子価制御技術については、塩フリー有機還元剤ブチルアルデヒド異性体を用いる U、Np および Pu の相互分離プロセスが開発されている[6)]。

再処理プロセスにおける TRU 元素の移行挙動を理解することを主な目的として、比較的容易に測定が可能な TRU 元素濃度、電極電位、硝酸濃度、酸化還元試薬濃度、温度などの溶液データをもとに TRU 原子価状態を評価する計算コードが開発された。本章では、日本原子力研究所が開発した同計算コードについて、１１．１．１項で同コードの基本式、１１．１．２項で計算例を記述する。

１１．１．１　原子価状態評価モデルの基本式

原子価状態評価モデルの基本式は、

① 物質収支式（元素濃度＝原子価が異なる化学種濃度の和）
② 酸化還元平衡式（ネルンストの式）
③ 反応速度式（酸化、還元、不均化反応）
④ 電荷中性の式（カチオン電荷の総和＝アニオン電荷の総和）

の４式であり、酸化還元平衡（定常）時および酸化還元試薬供給直後の原子価状態変化（非定常）時にある溶液系を対象とする。本モデルにより、多成分系であることや高放射線下であることなどのために測定が困難な上記元素の原子価状態を、元素濃度、電極電位、硝酸濃度、酸化還元試薬濃度、および温度など比較的容易に測定が可能な溶液条件などの入力データをもとに推定することができる。

以下に本モデルによる定常時および非定常時の各計算方法について述べる。

１１．１．１．１　定常計算

定常計算では、基本式のうち物質収支式、酸化還元平衡式および電荷中性の式を用いて各化学種の濃度を計算する。定常計算の流れを**図１１．１－１**に示す。

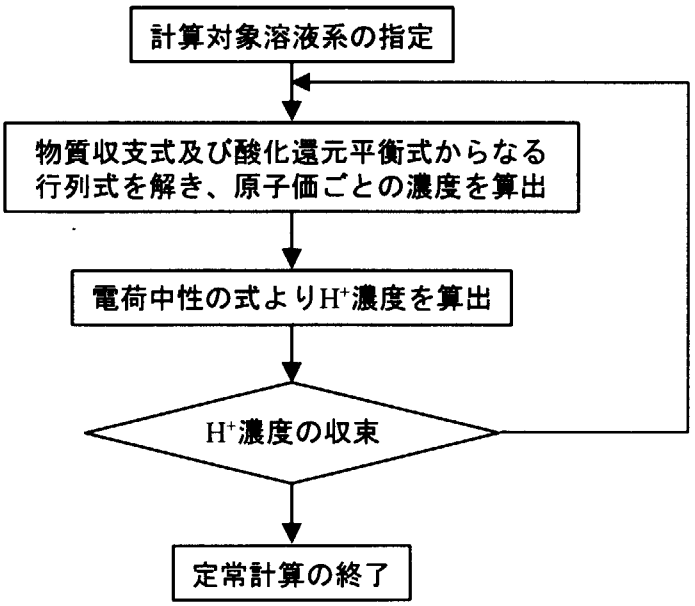


図１１．１－１　定常計算の流れ

（1） 物質収支式

例えば、硝酸水溶液中に６価、５価、４価および３価の陽イオンで存在する元素 M について考えると、その物質収支式は以下のようになる。

$$[M]_{total} = \sum_{i=3}^{6} [Mi(i)]_{total}$$
$$M(i) = MO_i^{\,i-2n} \quad (n = 0 \ for \ i \le 4, n = 2 \ for \ i \ge 5)$$

（式１１．１－１）

ここで、上式の化学種について、硝酸イオンとの錯体形成を考慮し、各化学種濃度を逐次安定度定数 K や錯体安定度定数 β を用いて表せば以下のようになる。

まず $[MO_2^{2+}]_t$ について、

$$MO_2^{2+} + NO_3^- \overset{K_{01}}{\leftrightarrow} MO_2(NO_3)^+$$
$$K_{01} = \frac{[MO_2(NO_3^+]}{[MO_2^{2+}] \cdot [NO_3^-]}$$
$$\beta_{01} = K_{01}$$

（式１１．１－２）

$$MO_2(NO_3)^+ + NO_3^- \overset{K_{02}}{\leftrightarrow} MO_2(NO_3)_2$$
$$K_{02} = \frac{[MO_2(NO_3)_2]}{[MO_2(NO_3)^+] \cdot [NO_3^-]}$$
$$\beta_{02} = K_{01} \cdot K_{02}$$

（式１１．１－３）

よって、

$$\begin{aligned}
[MO_2^{2+}]_{total} &= [MO_2^{2+}] + [MO_2(NO_3)^+] + [MO_2(NO_3)_2] \\
&= [MO_2^{2+}] + K_{01} \cdot [MO_2^{2+}] \cdot [NO_3^-] + K_{02} \cdot [MO_2(NO_3)^+] \cdot [NO_3^-] \\
&= [MO_2^{2+}] + K_{01} \cdot [MO_2^{2+}] \cdot [NO_3^-] + K_{01} \cdot K_{02} \cdot [MO_2^{2+}] \cdot [NO_3^-]^2 \\
&= (1 + K_{01} \cdot [NO_3^-] + K_{01} \cdot K_{02} \cdot [NO_3^-]^2) \cdot [MO_2^{2+}] \\
&= (1 + \beta_{01} \cdot [NO_3^-] + \beta_{02} \cdot [NO_3^-]^2) \cdot [MO_2^{2+}] \\
&= (1 + \sum_{i=1}^{2} \beta_{01} \cdot [NO_3^-]^i) \cdot [MO_2^{2+}]
\end{aligned}$$

（式１１．１－４）

他の原子価についても同様にして、

$$[MO_2^{+}]_{total} = [MO_2^{+}] + [MO_2(NO_3)] = (1 + \sum_{i=1}^{1} \beta_{1i} \cdot [NO_3^{-}]^i) \cdot [MO_2^{+}]$$

（式１１．１－５）

$$[M^{n+}]_{total} = [M^{n+}] + [M(NO_3)^{(n-1)+}] + [M(NO_3)_2^{(n-2)+}] + [M(NO_3)_3^{(n-3)+}] + \cdots\cdots = (1 + \sum_{i=1}^{n} \beta_{2i} \cdot [NO_3^{-}]^i) \cdot [MO_2^{+}]$$

（式１１．１－６）

$$[M^{(n-1)+}]_{total} = [M^{(n-1)+}] + [M(NO_3)^{(n-2)+}] + [M(NO_3)_2^{(n-3)+}] + [M(NO_3)_3^{(n-4)+}] + \cdots\cdots = (1 + \sum_{i=1}^{n-1} \beta_{3i} \cdot [NO_3^{-}]^i) \cdot [M^{(n-1)+}]$$

（式１１．１－７）

となる。したがって、元素 M に関する錯体形成を考慮した物質収支式は下式となる。

$$[M(i)]_{total} = \sum_{j=0}^{i-2n} [M(i)(NO_3)^{i-2n-j}] = \sum_{j=0}^{i-2n} \beta_{ii} \cdot [MO_n^{1-2n}] \cdot [NO_3^{-}]^j$$

（式１１．１－８）

$$[M]_{total} = \sum_{j=3}^{6} \sum_{j=0}^{i-2n} \beta_{ij} \cdot [MO_n^{i-2n}] \cdot [NO_3^{-}]^j$$

（式１１．１－９）

（２） 酸化還元平衡式

元素 M について、次式のような酸化還元平衡式と標準酸化還元平衡電位とから各化学種濃度の関係が得られる。

たとえば、MO_2^{2+} と MO_2^{+} との間の酸化還元平衡式は以下のようになる。

$$MN_2^{2+} + e^{-} = MO_2^{+} \quad 標準酸化還元平衡電位 = E_0$$

（式１１．１－１０）

この反応平衡を、ネルンストの式を用いて、以下のように表すことができる。

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot ln(\frac{[MO_2^{2+}]_{total}}{[MO_2^{+}]_{total}})$$

（式１１．１－１１）

$$[MO_2^{2+}]_{total} = exp(\frac{(E-E_0)\cdot nF}{RT})\cdot[MO_2^{+}]_{total} \quad \text{（式１１．１－１２）}$$

F　ファラデー定数

R　気体常数

T　溶液温度(K)

酸化還元平衡時の各化学種の濃度計算は、各化学種と錯体形成する硝酸イオン濃度が既知であれば、元素ごとに上記の物質収支式と酸化還元平衡式とからなる連立一次方程式を解くことにより計算することができる。本コードでは、上式をガウスの消去法を用いて計算する。

（３）　電荷中性の式

溶液は電気的に中性が保たれており、次式が成立する。

$$アニオン電荷の総和 = カチオン電荷の総和 \quad \text{（式１１．１－１３）}$$

$$アニオン電荷の総和 = [OH^-] + [NO_3^-] + [NO_2^-] + \cdots\cdots \quad \text{（式１１．１－１４）}$$

$$\begin{aligned} カチオン電荷の総和 &= [Mに関するカチオン] + [H^+] \\ &= \sum_{i=3}^{6}\sum_{j=0}^{i-2n}(i-2n-j)\cdot[M(i)\cdot(NO_3)_j^{\,i-2n-j}] + [H^+] \\ &= \sum_{i=3}^{6}\sum_{j=0}^{i-2n}(i-2n-j)\cdot\beta_{ij}[MO_n^{\,i-2n}] + [NO_3^-]^j + [H^+] \end{aligned}$$

（式１１．１－１５）

定常計算では、（１）**物質収支**、（２）**酸化還元平衡式**、および（３）**電荷中性の式**の各式を用いて、溶液中の各元素の化学種ごとの濃度を計算する。定常計算の流れ図は、すでに**図１１．１－１**に示したとおりである。定常計算では、水素イオン濃度を変数とし、繰り返し計算により化学種濃度を決定する。まず、水素イオン濃度に任意の初期値を与える。上式の（**式１１．１－１７**）および（**式１１．１－２０**）を用いて錯体形成を考慮した各化学種濃度を求める。次に化学種濃度の計算結果を（**式１１．１－２１**）の電荷中性の式に代入し、水素イオン濃度を計算する。定常計算は、この水素イオン濃度が収束するまで繰り返し行う。

１１．１．１．２　非定常計算

非定常計算では、平衡状態にある溶液系に酸化還元試薬を添加した場合（たとえば、溶解液の原子価調整操作など）の元素の原子価ごとの時間変化を計算する。本コードでは、溶液に酸化還元試薬を添加することにより反応対象としている元素の原子価割合が変化し、また、その原子価

割合の変化とともに溶液電位が変化することとしている。

非定常時の化学種の濃度計算は、定常計算時と異なり、２つの変数（水素イオン濃度と溶液電位）が未定となり、これらを繰り返し計算により求める。非定常計算の流れを**図１１．１－２**に示す。また、以下に計算手順を示す。

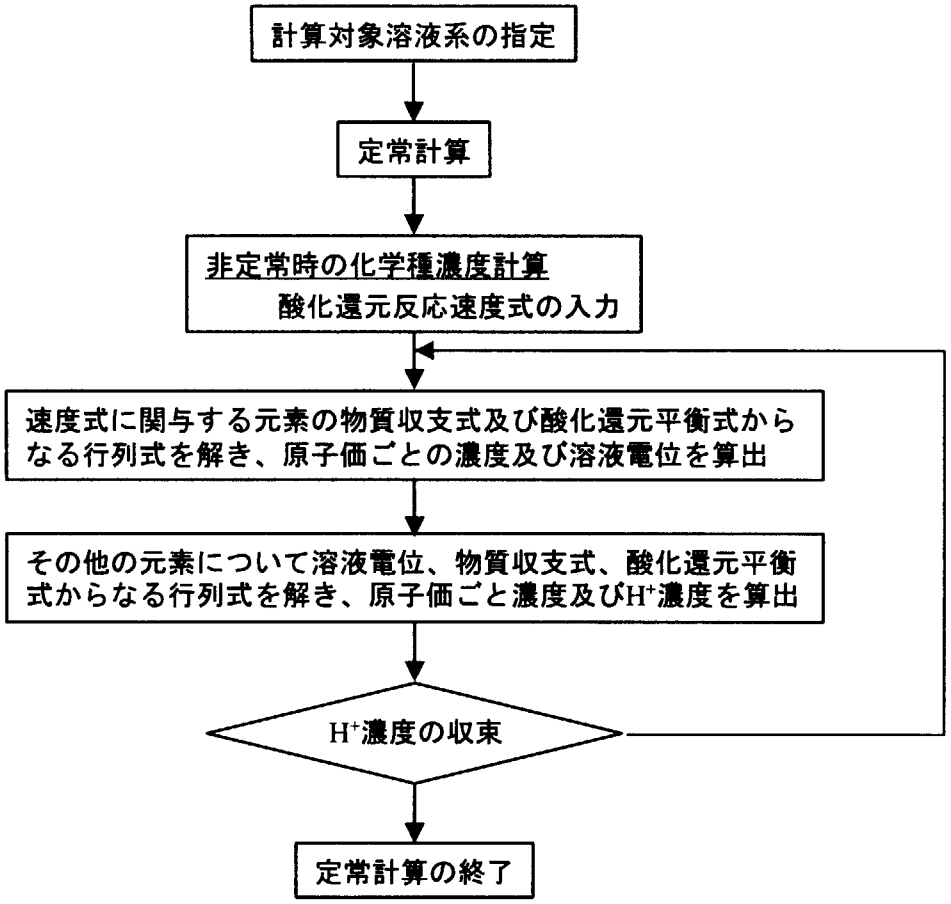


図１１．１－２　非定常計算の流れ

（１）　反応経路の選定および反応速度式の指定

試薬添加により進行する酸化還元反応の経路および反応に関する速度式を指定する。

酸化反応の場合

$$M^{3+} \xrightarrow{k_1} M^{4+} \xrightarrow{k_2} MO_2^{+} \xrightarrow{k_3} MO_2^{2+} \qquad \text{（式１１．１－１６）}$$

還元反応の場合

$$M^{3+} \xleftarrow{k_4} M^{4+} \xleftarrow{k_5} MO_2^{+} \xleftarrow{k_6} MO_2^{2+} \qquad \text{（式１１．１－１７）}$$

不均化反応の場合

$$2MO_2^{+} + 4H^{+} \xrightarrow{k_7} MO_2^{2+} + M^{4+} + 2H_2O \qquad \text{（式１１．１－１８）}$$

たとえば、MO_2^{2+}、MO_2^{+}、M^{4+}およびM^{3+}の状態で存在する元素Mの試薬Xによる還元反応の場合の反応経路および反応速度式は以下のようになる。

反応経路

$$MO_2^{2+} \xrightarrow{k_6} MO_2^{+} \qquad \text{（式１１．１－１９）}$$

$$2MO_2^{+} + 4H^{+} \xrightarrow{k_7} MO_2^{2+} + M^{4+} + 2H_2O \qquad \text{（式１１．１－２０）}$$

$$M^{4+} \xrightarrow{k_4} M^{3+} \qquad \text{（式１１．１－２１）}$$

反応速度式

$$\begin{aligned}
-\frac{d[MO_2^{2+}]_{total}}{dt} &= k_6 \cdot [MO_2^{2+}]^l \cdot [X]^m - 0.5 \cdot k_7 \cdot [MO_2]^o \cdot [H^+]^p \\
-\frac{d[MO_2^{+}]_{total}}{dt} &= k_7 \cdot [MO_2^{+}]^o \cdot [X]^p - k_6 \cdot [MO_2^{2+}]^l \cdot [X]^m \\
-\frac{d[M^{4+}]_{total}}{dt} &= k_4 \cdot [M^{4+}]^q \cdot [X]^r - 0.5 \cdot k_7 \cdot [MO_2^{+}]^o \cdot [H^+]^p \\
-\frac{d[M^{3+}]_{total}}{dt} &= k_4 \cdot [M^{4+}]^q \cdot [X]^r
\end{aligned} \qquad \text{（式１１．１－２２）}$$

これらを時間について差分化を行う。たとえば、M^{4+}濃度の経時変化は下式で表すことができる。

$$-\frac{[M^{4+}]_{total,t} - [M^{4+}]_{total,t0}}{\Delta t} = k_4 \cdot [M^{4+}]_{totel,t0}^{q} \cdot [X]^r - 0.5 \cdot k_7 \cdot [MO_2^{+}]_{total}^{o} \cdot [H^+]^p$$

（式１１．１－２３）

（2） 物質収支式

物質収支式は定常計算と同様の次式が成立する。

$$[M]_{total} = \sum_{i=3}^{6} \sum_{j=0}^{i-2n} \beta_{ij} [MO_n^{i-2n}] \cdot [NO_3]^j \qquad \text{（式１１．１－２４）}$$

（3） 酸化還元平衡式

M 以外の元素について定常計算と同様の酸化還元平衡式から求める。

（4） 電荷中性の式

定常計算時と同様の関係が成立する。

$$「アニオン電荷の総和」=「カチオン電荷の総和」 \qquad \text{（式１１．１－２５）}$$

非定常計算の流れ（**図１１．１－２**）は、あらかじめ定常計算を行い、試薬添加前の平衡状態における化学種濃度を計算した後に行う。非定常計算では、上記各式のうち化学反応に係わる元素 M の反応速度式、物質収支式および酸化還元平衡式の各式を用いて、

$[MO_2^{2+}]_{total,t}$　$[MO_2^{+}]_{total,t}$　$[M^{n-+}]_{total,t}$　$[M^{(n-1)+}]_{total,t}$
$[NO_2^-]_t$, $[NO^{2-}]_t$, $[H+]_t$ および溶液電位(E_t)

を求める。

次に、得られた溶液電位(E_t)を定数とし、他の元素について物質収支式、酸化還元平衡式および電荷中性の式を用いて化学種濃度を求める。

なお、本モデルは基本式から明らかなように TRU 元素以外の元素についても原子価状態を計算することが可能である。

１１．１．２ 原子価状態モデルの計算例

再処理溶液系の原子価状態について本モデルを用いて得られた計算結果を以下に示す。下記の各元素および化学種に関する硝酸水溶液系での標準酸化還元電位および錯体安定度定数など計算の基本となるデータに関する文献等の情報は未だ不十分である。ここでは、過塩素酸溶液系に関する種々のデータを使用した。

１１．１．２．１　定常計算

（１）　対象元素および原子価

計算の対象元素および原子価は以下の通りである。

U　：UO_2^{2+}, UO_2^{+}, U^{4+}

Pu　：PuO_2^{2+}, PuO_2^{+}, Pu^{4+}, Pu^{3+}（但し、PuO_2^{+}は非定常計算のみ）

Np　：NpO_2^{2+}, NpO_2^{+}, Np^{4+}

N　：NO_2^{-}, HNO_2

H　：H^{+}

（２）　酸化還元平衡式および錯体安定度定数β

計算に使用した錯体安定度定数を**表１１．１－１**に、酸化還元平衡式を**表１１．１－２**にそれぞれ示す。

表１１．１－１　U、Pu、およびNpの錯体安定定数

U	β_{U61}=2.94　β_{U62}=0.03　β_{U51}=0.0　β_{U41}=0.84 β_{U42}=3.76　β_{U43}=0.37　β_{U44}=0.50
Pu	β_{Pu61}=0.27　β_{Pu62}=0.28　β_{Pu51}=0.0　β_{Pu41}=4.88 β_{Pu42}=2.66　β_{Pu43}=0.0　β_{Pu44}=0.19　β_{Pu31}=15.14 β_{Pu32}=1.17　β_{Pu33}=0.19
Np	β_{Np61}=0.57　β_{Np62}=1.57　β_{Np51}=0.53　β_{Np41}=0.03 β_{Np42}=0.68　β_{Np43}=0.15　β_{Np44}=0.13

（３）　計算結果

Pu、U およびNpについて、全原子価濃度に対するある原子価濃度の比で定義した存在率と溶液電位（E）との関係を**図１１．１－３**、および**図１１．１－４**にそれぞれ示す。

Np の原子価ごとの存在率と溶液電位（E）との関係を実際に測定した結果、硝酸: 3M、Np: 4.3×10^{-4} M の溶液電位は 1.11 V vs. NHE で、Np(V)と Np(VI)の存在率はそれぞれ 57 %、43 %であった。この結果は**図１１．１－４**に示した計算結果から得られるそれぞれの存在率 Np(V): 75 %、Np(VI): 25 %と比較的よく一致している。両者の差異については、同図の計算条件として、既往の文献データの不足のため、Np(VI)の錯体安定度定数をすべて 0 と仮定したためと考える。両者をさらに一致させるには今後これら不足の入力データを入手することが必要である。

表１１．１－２　酸化還元平衡式

U	$E = 0.05 + 0.059 \times \log \frac{[UO_2^{2+}]}{[UO_2^{+}]}$ $E = 0.62 + 0.059 \times \log \frac{[UO_2^{+}] \cdot [H^+]^4}{[U^{4+}]}$
Pu	$E = 1.10 + \frac{0.059}{2} \times \log \frac{[PuO_2^{+}] \cdot [H^+]^4}{[Pu^{4+}]}$ $E = 1.04 + 0.059 \times \log \frac{[Pu^{4+}]}{[Pu^{3+}]}$
Np	$E = 1.15 + 0.059 \times \log \frac{[NpO_2^{2+}]}{[NpO_2^{+}]}$ $E = 0.75 + 0.059 \times \log \frac{[NpO_2^{+}] \cdot [H^+]^4}{[Np^{4+}]}$
N	$E = -0.24 + \frac{0.059}{4} \times \log \frac{[N_2] \cdot [H^+]^5}{[N_2H_5^{+}]}$ $E = 0.39 + \frac{0.059}{4} \times \log \frac{[H_2N_2O_2] \cdot [H^+]^6}{[NH_3OH^+]^2}$ $E = 0.71 + \frac{0.059}{2} \times \log \frac{[NO]^2 \cdot [H^+]^2}{[H_2N_2O_2]}$ $E = 0.86 + \frac{0.059}{4} \times \log \frac{[HNO]^2 \cdot [H^+]^4}{[H_2N_2O_2]^2}$ $E = 0.94 + \frac{0.059}{2} \times \log \frac{[NO_3^{-}] \cdot [H^+]^3}{[HNO_2]}$ $E = 0.96 + \frac{0.059}{3} \times \log \frac{[NO_3^{-}] \cdot [H^+]^4}{[NO]}$ $E = 1.03 + \frac{0.059}{4} \times \log \frac{[N_2O_4] \cdot [H^+]^4}{[NO]^2}$ $E = 1.07 + \frac{0.059}{2} \times \log \frac{[N_2O_4] \cdot [H^+]^2}{[HNO_2]^2}$ $E = 1.28 + \frac{0.059}{2} \times \log \frac{[N_2H_5] \cdot [H^+]^3}{[NH_4^{+}]^2}$ $E = 0.70 + \frac{0.059}{8} \times \log \frac{[NH_3] \cdot [H^+]^{11}}{[NH_4^{+}]^3}$

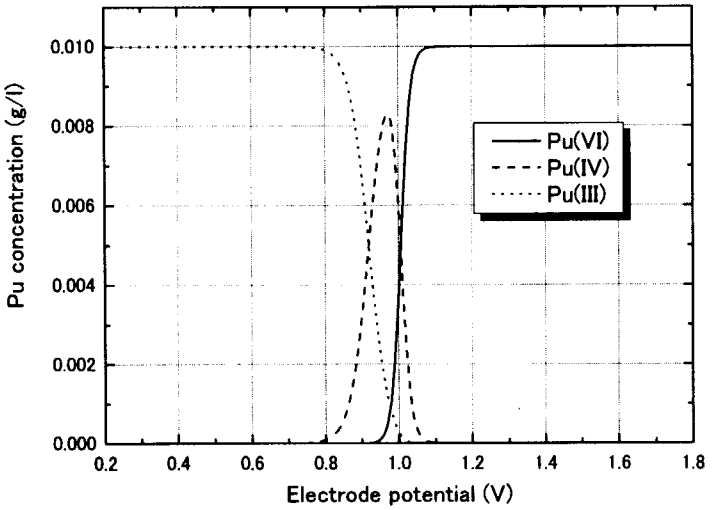


図１１．１－３　Pu の原子価状態と溶液電位の関係

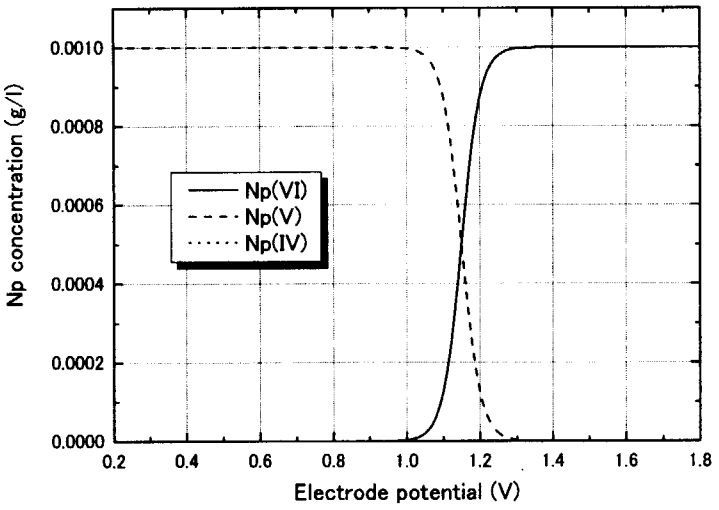


図１１．１－４　Np の原子価状態と溶液電位の関係

１１．１．２．２　非定常計算

ここでは、下記の濃度の 5 元素が酸化還元平衡状態で共存する 3 M 硝酸水溶液（溶液電位；0.95 V）に亜硝酸(0.01 M)を新たに添加した時の Pu(IV)が Pu(III)に、Pu(VI)が Pu(IV)に還元される挙動を非定常計算により調べた。

U 0.1(M)　　Pu 0.01(M)　　Am 0.0001(M)
Np 0.001(M)　　N 3.0(M)

計算手順は、あらかじめ定常計算を行い、還元試薬添加前の全元素について原子価濃度および溶液電位を求める。次に、試薬添加後の Pu の各原子価濃度の経時変化を指定した反応速度式をもとに計算する。溶液電位は、試薬添加および反応とともに変化する硝酸と亜硝酸の濃度比と酸化還元平衡式とから溶液電位の経時変化を計算する。得られた溶液電位をもとに他の元素の原子価濃度の経時変化を計算する。

（1） 対象元素および原子価

対象元素および原子価は定常計算時と同じである。定常計算を行った後に非定常計算を行う。

（2） 対象速度式

Pu の原子価に関する反応速度式として、Pu(IV)の亜硝酸による還元速度式および Pu(VI)の亜硝酸による還元速度式を用いた。

Pu(IV)の亜硝酸による還元速度式[7)]

$$-\frac{d[Pu^{4+}]}{dt} = 1.28 \cdot \frac{[Pu^{4+}] \cdot [HNO_2]}{[H^+]} \qquad \text{（式１１．１－２６）}$$

Pu(VI)の亜硝酸による還元速度式[8)]

$$-\frac{d[PuO_2^{2+}]}{dt} = 10 \cdot [PuO_2^{2+}] \cdot [H^+] \qquad \text{（式１１．１－２７）}$$

（3） 計算結果

亜硝酸添加後の Pu の原子価ごとの存在率の経時変化を**図１１．１－５**に示す。亜硝酸添加とともに Pu(IV)および Pu(VI)が減少し、Pu(III)が増加している。亜硝酸添加後の溶液電位の経時変化を**図１１．１－６**に示す。亜硝酸添加とともに溶液電位が急激に下がり、その後は徐々に増加している。この急激な溶液電位の低下は亜硝酸濃度の急激な増加に対応し、その後の緩やかな増加は亜硝酸が Pu(VI)および Pu(IV)により徐々に酸化されて硝酸になるために硝酸濃度の亜硝酸濃度に対する比率が増加するためである。

以上のように定常計算および非定常計算により、各元素の原子価状態変化を評価できることがわかった。

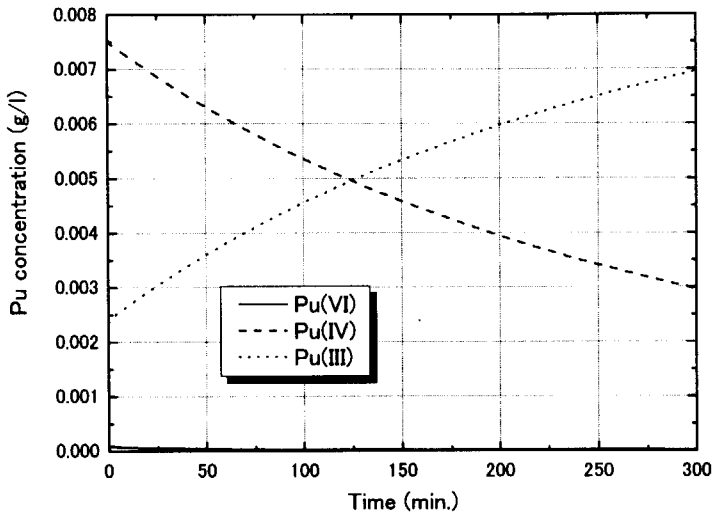


図１１．１－５　亜硝酸による Pu 還元反応時の Pu 原子価状態の経時変化

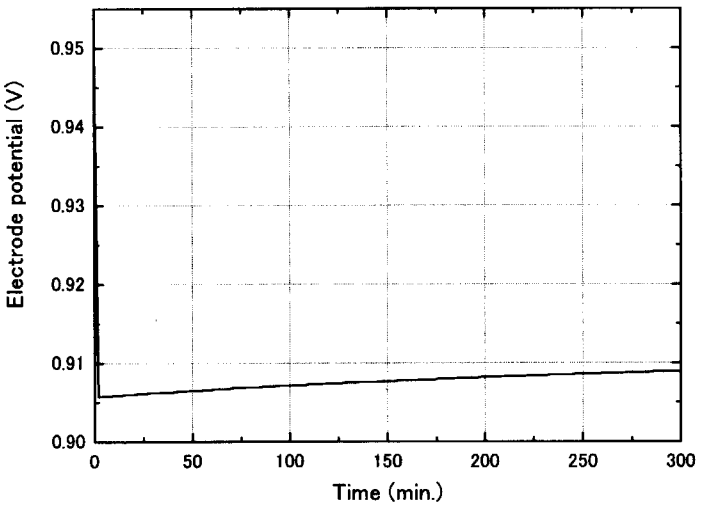


図１１．１－６　亜硝酸による Pu 還元反応時の溶液電位の経時変化

１１．１．３　まとめ

再処理溶液系における Pu および Np などの TRU 元素の原子価状態に関する情報を得ることを目的とする原子価状態評価モデルを開発した。

本モデルの基本式は、**（１）物質収支式**、**（２）酸化還元平衡式**、**（３）反応速度式**および**（４）電荷中性の式**の４式である。本モデルにより、多成分系で高放射線下であるために測定が

困難な TRU 元素の原子価状態を、元素濃度、電極電位、硝酸濃度、酸化還元試薬濃度および温度など比較的容易に測定が可能な溶液条件などのデータをもとに評価することができることがわかった。

今後は、本モデルによる計算結果をより現実の再処理溶液系の原子価状態に近づけるために、下記の検討が必要である。

（1） 定常計算

硝酸溶液系の標準酸化還元電位を使用する。

活量係数、錯体安定度定数などのデータを文献調査や実験により取得する。

（2） 非定常計算

TRU 元素の酸化還元反応速度式をさらに整備する。

（引用文献）

1) Maeda, M., Fujine, S., Uchiyama, G., Kihara, T., Asakura, T., Sakurai, T., Tsujino, T.: "Proc. of International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems Global '95", 556 (1995).

2) Alexande, D., Ledernmann, P., Bernard, C.: "" in the "Proc. of the Fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '94", British Nuclear Industry Forum, London, (1994).

3) Kienze, R., Kim, J.I.: Radiochimca Acta, 44/45, 77 (1988).

4) Sinkov, S. I., Myasoedov, B. F., kihara, T., Fujine, S., Maeda, M.: "Proc. of the 8th Russian-Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry RJSAC '96", 12 (1996).

5) Kihara, T., Fujine, S., Matsui, T., Kitamori, T., Maeda, M., Sakagami, M.: "Solvent Extraction 1990 Proc. of the International Solvent Extraction Conference (ISEC '90)", Sekine, T. Ed., Elsevier, Amsterdam-London-New York-Tokyo, 497(1992).

6) Uchiyama, G., Fujine, S., Hotoku, S., Maeda, M.: Nucl. Technol., 102, 341 (1993).

7) Koltunov, V. S., Marchenko, V. I.: Sov. Radiochem. (English Translation for Radiokhimiya), 15, 781 (1973).

8) Koltunov, V. S., Ryabova, A. A.: Sov. Radiochem. (English Translation for Radiokhimiya), 22, 6 (1980).

１１．２　溶解コードによる推算

１１．２．１　溶解コードの概要

本コードは、未照射燃料や使用済燃料を硝酸で溶解する際のウランおよび硝酸の濃度変化を算出することを目的として日本原子力研究所で開発された。コードに組み込んだ溶解速度式は、溶解速度が単位面積あたりの溶解速度と表面積の積で与えられる（**式３．１－１０**）を基本としており、反応表面積の変化は後述するように Ohsaki らの方法に従い解析的に与えられる。**表１１．２－１**に概要と特徴を示す。

表１１．２－１　溶解コードの概要

項目		特徴	備考
入力	溶解槽形式	回分式溶解槽 連続式溶解槽	連続式溶解槽は回転式を想定
	燃料	複数成分の組み合わせ可能 ペレット状燃料（被覆管付き燃料） 粉末状燃料 残渣	溶解速度式を別々に設定 ・ ペレット状：１種類 ・ 粉末状（比表面積）：２種類 ・ 残渣：６種類
	溶解条件	硝酸：供給濃度・流量変化可能 温度：時間変化設定可能	
出力		溶液温度、ウラン濃度、硝酸濃度の時間変化 溶解率の時間変化（各成分、トータル） 溶解速度の時間変化（各成分、トータル）	出力は選択可能

１１．２．２　溶解コードで用いる溶解反応速度式

本研究で用いる溶解速度式については、溶解速度は燃料が溶解する表面単位面積あたりの溶解速度（IDR）と溶解が進行する有効表面積の積で得られるもの[1、2]として、以下の式で与えられている。

$$\frac{d\phi}{dt} = Ae^{B/T} a_0 F(\phi)(C_H + \underline{f}C_U)^{\alpha} \qquad \text{（式１１．２－１）}$$

ここで、A：溶解反応定数、B：活性化エネルギー、a_0：初期比表面積、C_H：酸濃度、C_U：ウラン

濃度、$F(\phi)$：表面積遷移関数、f：定数、T：温度、t：時間、α：溶解反応次数、ϕ：溶解率である。

このうち、IDR にあたるのが、$Ae^{B/T}(C_H+fC_U)^{\alpha}$で、溶解速度に影響を与える温度や酸濃度等既往の研究で明らかになっているパラメータをできるだけ含めている。一方、溶解反応が進行する有効表面積は$a_0F(\phi)$で与えられる。a_0は使用済燃料の初期比表面積である。$F(\phi)$は、本研究において、Hodgson の浸透理論[3]を基に解析的に与えられる[2]。この関数は、Hodgson の用いた溶解反応に係るパラメータである f（溶解時に燃料が酸に暴露されていない状態（unexposed）から暴露された状態（exposed）への変化に関わる無次元定数で硝酸の浸透する燃料中クラックの分布に係る数。均一に分布していれば 1 とされる）および c（酸に暴露された(exposed fuel)燃料の初期重量割合）を用い、溶解の進行に伴う有効表面積の変化を与えることができる。以下に Hodgson の理論と Taylor の理論から得られた$F(\phi)$およびϕを示す。

$$F(\phi)=-\frac{f}{1-f}\frac{(1-c)}{c}\left(e^{-x}-e^{-fx}\right)+e^{-x} \qquad \text{（式１１．２－２）}$$

$$\phi=1+\frac{f}{1-f}(1-c)(e^{-x}-\frac{1}{f}e^{-fx})-ce^{-x} \qquad \text{（式１１．２－３）}$$

ここで、xは無次元時間で、溶解時間 t と Hodgson の浸透理論で用いられたλ（$1/\lambda$：酸に露出した燃料の溶解反応速度定数）によって、$x=t/\lambda$で与えられるゼロ以上の数である。両式から明らかなように x=0 のとき、$F(\phi)$は 1、ϕは 0 である。また、x が十分大きい場合、$F(\phi)$はゼロに、ϕは1にそれぞれ近くなる。

本研究で開発した解析コードには、使用済燃料のせん断等で発生する粒状、粉末状の燃料について、分解しない一様な球状粒子と考え、$F(\phi)$を$(1-\phi)^{2/3}$ で与えた以下の溶解速度式も組み込んである。

$$d\phi/dt=Ae^{B/T}(C_H+fC_U)^{\alpha}a_0(1-\phi)^{2/3} \qquad \text{（式１１．２－４）}$$

１１．２．３　パラメータの検討

（１）　初期比表面積 a_0

使用済燃料の比表面積の測定は困難ではあり、これまでに報告されていない。このため、現段階では、各使用済燃料の代表的幾何形状を仮定し推算している。比表面積は、単位重量あたりの面積で、A_0/W_0 $(=A_0/\rho V_0)$で与えられる。したがって、比表面積は、使用済燃料の密度ρと表面積A_0の影響を検討する必要がある。

まず、密度の影響であるが、軽水炉使用済燃料の密度は、40 GWd·t^{-1} 程度までは燃焼度の影響が

明らかにされている[4]。しかしながら、密度の変化はたかだか2～3 %TDであり、比表面積に対する影響はそれほど大きくないと考えられる。

次に表面積の影響である。被覆管に覆われていない部分が溶解に関与するため、基本的には切断面の面積を代表的幾何形状を仮定し推算できる初期表面積としている。未照射燃料の場合これを初期表面積とするのは妥当である。しかしながら、照射を受けた燃料は、その出力履歴によって燃料に割れが生じることが知られている[4]。割れが生じれば初期表面積は大きくなる。**図１１．２－１**に示すように半径方向に２～４個割れのある場合について算出すると、燃料のせん断長さが40 mmの時、割れのない場合の２～６倍程度に増加する。ただし、この議論は使用済燃料をダイアモンドカッター等で切断した場合である。せん断機で切断する場合は、**第３章**で述べたように粉体が生じ残りの燃料が被覆管に残留しているとして、それぞれの形態の燃料について比表面積を考える必要がある。

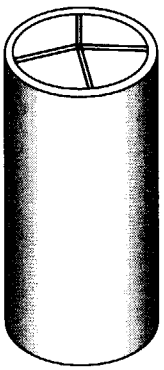


図１１．２－１　ペレット割れの図。

（２）　*F(φ)*

すでに**３章**で示したように、比表面積の溶解率による変化を示す関数である$F(\phi)$については、Taylorら[1]、Fukazawaら[5]、Gonda[6]らが調べている。使用済燃料溶解時の比表面積変化についてはほとんど例が無く、根本ら[7]がPu初期含有率30 %の常陽の使用済MOX燃料について示しているのみである（**図１１．２－２**参照）。図中に示すように溶解率が0.7程度まで$F(\phi)$はほぼ1で変わらず、0.7以上では減少している。これは、溶解面積が増大せずに溶解が進行したことを示している。彼らは、せん断の溶解が開口している両端部から進行するものと考えたが、照射によって生じた割れや中央空孔が存在しており、硝酸が溶解開始より容易に浸入したことにより溶解面積の大きな変化が見られなかったとも考えられる。根本らの示した比表面積変化にできるだけ近い$F(\phi)$を与える(f, c)は (0.4, 0.2)であった（**図１１．２－２**）。

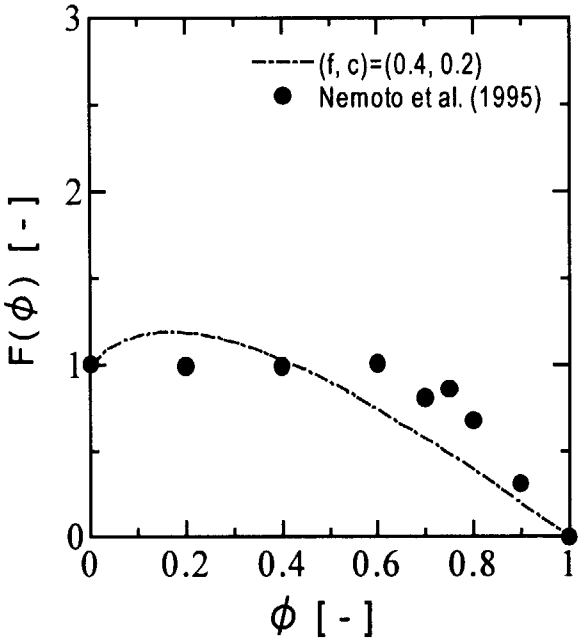


図１１．２－２　常陽使用済 MOX 燃料溶解時に得られた *F(φ)* と本モデルで得られる近似曲線。

原研での溶解試験に用いた使用済燃料等には、前項で示したように割れが存在していると考えられ、硝酸の浸入は未照射ウラン燃料に比べて容易であり、初期の比表面積は未照射ウラン燃料の場合より大きいが、Taylor らが示した未照射燃料ほど増加せず、その変化は常陽の使用済 MOX 燃料の場合に近いと考えられる。

（３）　溶解反応に係る定数

IDR にあたる $Ae^{B/T}(C_H+fC_U)^{\alpha}$ の A, B, f および α のうち、B, f および α については、未照射燃料溶解試験で得られた値を使用する。B は、約-15kcal/mol[1、5]、f を 1.0[8]、α を 2.0[8] とした。A については、これら B, f および α と、本研究において過去に原研の行った軽水炉使用済燃料溶解試験[9] のデータとを用いて求めている。この溶解試験では、燃焼度 40 $GWd \cdot t^{-1}$ 程度までの使用済燃料の小片（厚さ数 mm にスライスされたハル付き使用済燃料）が用いられた。このときの使用済燃料の初期比表面積は形状から約 0.6 $cm^2 \cdot g^{-1}$ とした。溶解曲線は直接測定されていないため、発生する Kr あるいは NO_x の濃度測定結果を用いた。その結果、$A = 7.54 \times 10^6$ $g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1} \cdot l^2 \cdot mol^{-2}$ を得た。

（４）　各パラメータ検討のまとめ

以上の検討で得られた、使用済ウラン燃料溶解に使用する各パラメータの値、あるいは値の範囲を示すと以下のとおりである。

○初期比表面積 a_0： $0.057\ cm^2 \cdot g^{-1}$ (割れがない場合)

$0.14 \sim 0.38\ cm^2 \cdot g^{-1}$ (割れを仮定する場合)

○比表面積変化を示す関数 $F(\phi)$のパラメータ(f, c)：(0.4, 0.2)

○IDR： $7.54\times10^6 \exp(-7549/T)(C_H+C_U)^2$ $g \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1}$

１１．２．４ 使用済燃料溶解試験結果との比較・検証

（１） 使用済燃料溶解試験での測定結果と計算結果の比較例

原研 NUCEF における使用済燃料溶解試験については、既に**３．４章**で述べた。溶解中、溶解液の体積が減少し得られたウランおよび硝酸の濃度には蒸発による濃縮の影響が見られた。一方、本コードは溶解液の体積一定を前提としているため、体積変化のデータを用い濃度補正を行った。**表１１．２－２**には計算に使用したパラメータの値を示す。なお、計算にあたっては（**式３．１－１**）に基づき、ウラン１モルに対し硝酸８／３モルが消費されるものとした。**図１１．２－３～６**に計算結果との比較を示す。ウラン濃度および硝酸濃度ともによく再現されている。

表１１．２－２ 計算に用いたパラメータ

Run No	A	B	f	α	Pellet		Powder		Weight fraction of pellet [%]
					$F(\phi)$ (f, c)	A_0	$F(\phi)$	a_0	
SFD1-1	7.54×10^6	-7549	1	2	(0.4,0.2)	0.057	$(1-\phi)^{2/3}$	0.6	39.0
SFD2-1	7.54×10^6	-7549	1	2	(0.4,0.2)	0.15	–	–	–
SFD3-1	7.54×10^6	-7549	1	2	(0.4,0.2)	0.15	–	–	–
SFD3-3	7.54×10^6	-7549	1	2	(0.4,0.2)	0.15	–	–	–

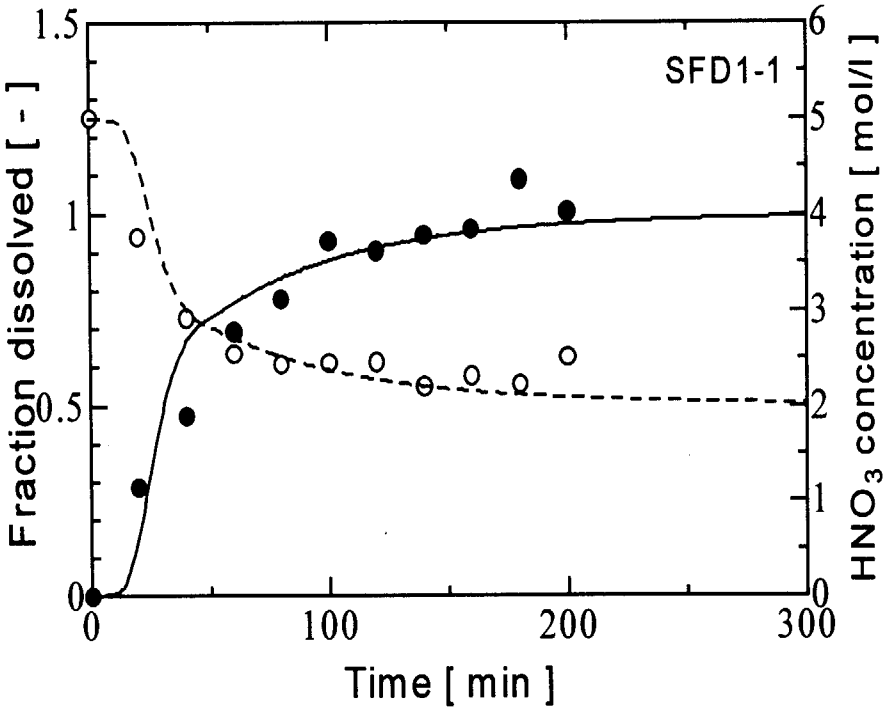


図１１．２－３　ウラン濃度および硝酸濃度測定結果と解析コード算出結果の比較
(○硝酸濃度測定値、●ウラン濃度測定値)

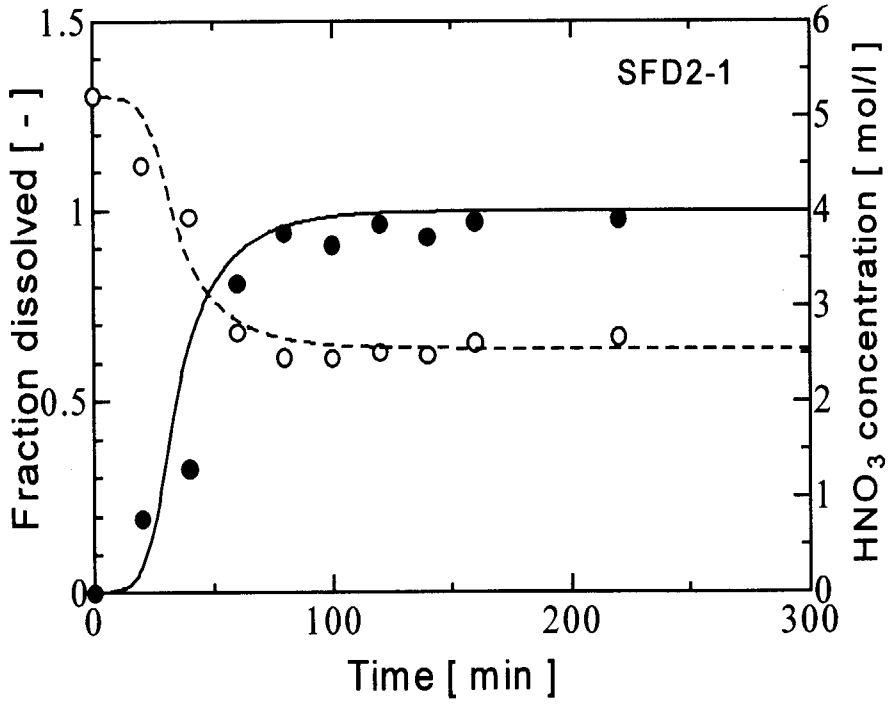


図１１．２－４　ウラン濃度および硝酸濃度測定結果と解析コード算出結果の比較
(○硝酸濃度測定値、●ウラン濃度測定値)

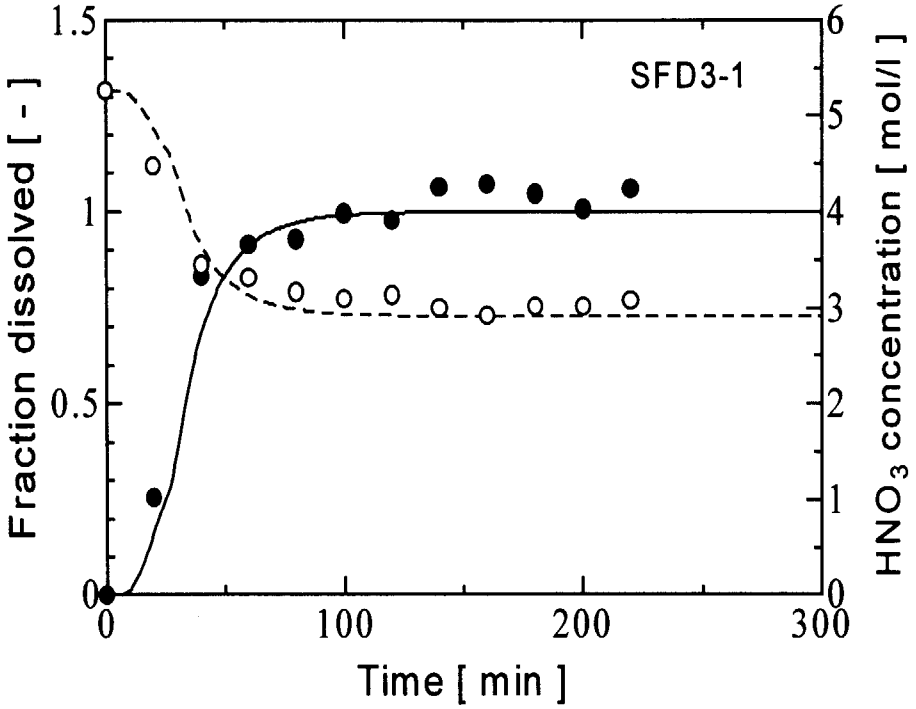


図１１．２－５　ウラン濃度および硝酸濃度測定結果と解析コード算出結果の比較
(○硝酸濃度測定値、●ウラン濃度測定値)

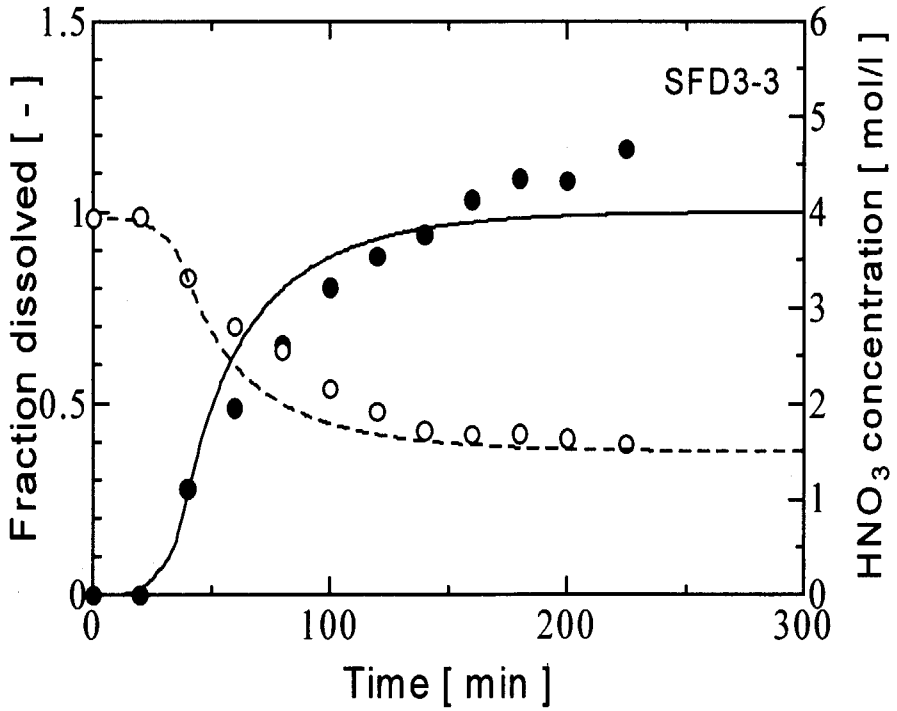


図１１．２－６　ウラン濃度および硝酸濃度測定結果と解析コード算出結果の比較
(○硝酸濃度測定値、●ウラン濃度測定値)

（２） Kr 濃度に関する測定結果と溶解速度計算結果との比較

Kr-85 は溶解時に発生し、気相中に放出される。この発生量は溶解速度と良い相関があるとされている。このため、解析コードで得られる溶解速度変化($d\phi/dt$)を算出し、Kr の発生量変化（すなわちオフガス中 Kr-85 濃度の変化）と比較した。なお、比較のため、両者の曲線を規格化した。

図１１．２－７～１０に比較した結果例を示す。曲線はほぼ同様であるが、ピークに達する時刻は 10 分程度ずれている。計算による溶解速度変化の方が早い。これは、以下の２つの効果によると考えられる。

１つは、溶解槽から Kr モニタまでの距離が長いため、オフガス流量から計算すると Kr が溶解槽の気相部に放出されてからモニタに行き着くまでに２分程度必要であることによる遅延効果が挙げられる。

もう１つには、硝酸水溶液へ Kr が溶解することによる遅延効果が考えられる。すなわち、溶解開始後 30 分程度は使用済燃料からの Kr の移行量が小さく溶解液の温度も低いため Kr は溶解液へ溶解し、気相へはほとんど放出されない。さらに溶解槽の温度が上昇して Kr の溶解度が下がる一方、溶解が進捗し Kr の溶解液への移行量が増加する。また、溶解液も沸騰に向かう。このため、ついに Kr の気相部への放出が起きると考えられる。1.4 l の水への Kr の溶解度は 50 ℃～80 ℃で 2.396×10^{-3}～1.878×10^{-3} mol である[10]。これ以上の温度においては、硝酸水溶液が沸騰に近くなっているため、溶解度はさらに下がると考えられる。一方、ORIGEN 計算から得られる Kr の生成量は、5.28×10^{-4} mol（440 g-U、8 GWd·t^{-1}）、1.444×10^{-3} mol（370 g-U、29 GWd·t^{-1}）、1.910×10^{-3} mol（350 g-U、44 GWd·t^{-1}）で溶解開始時には Kr は水に溶解され得ることがわかる。この遅延効果については、図において Kr の測定値が溶解開始後しばらく小さく、溶解槽が約 80 ℃を越えたあたりから大きく増加していることからも考えられる。

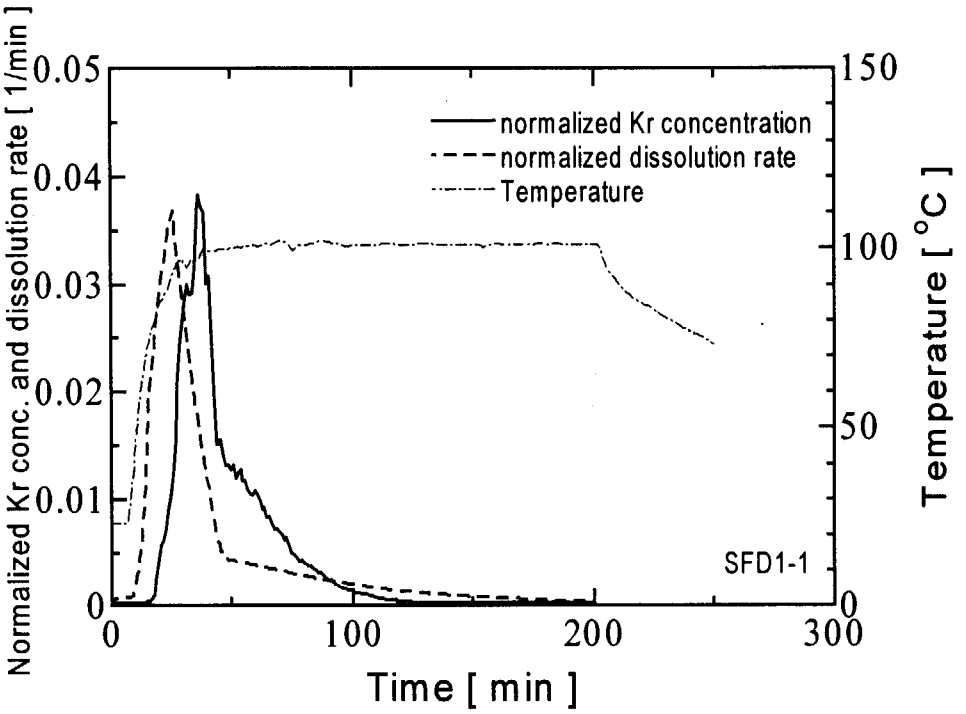


図１１．２－７　規格化した溶解速度と規格化したオフガス中 Kr-85 濃度の時間変化の比較

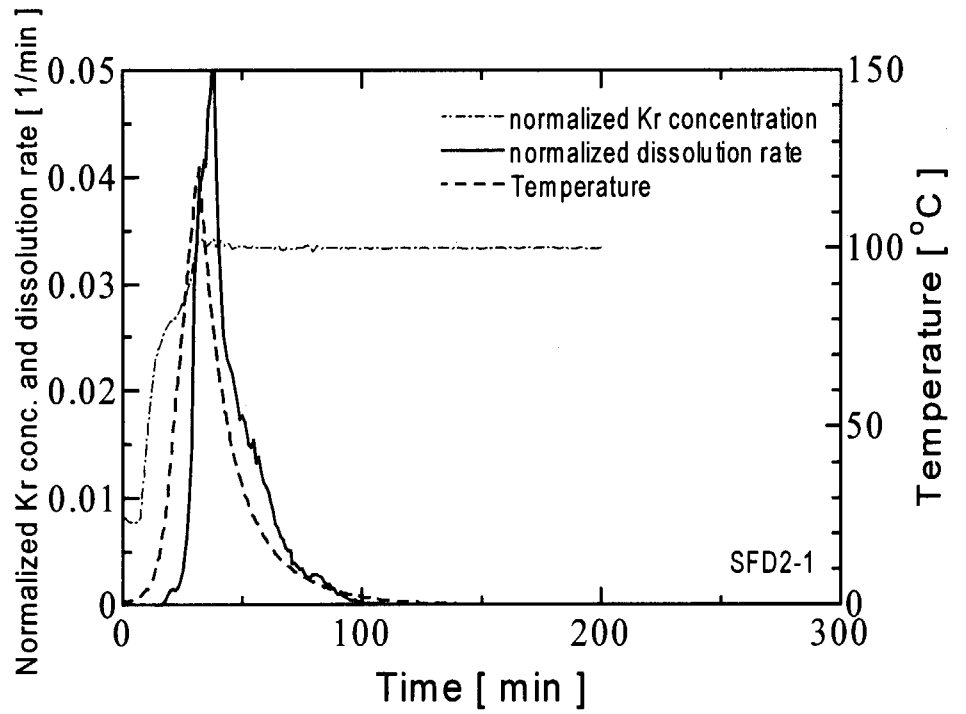


図１１．２－８　規格化した溶解速度と規格化したオフガス中 Kr-85 濃度の時間変化の比較

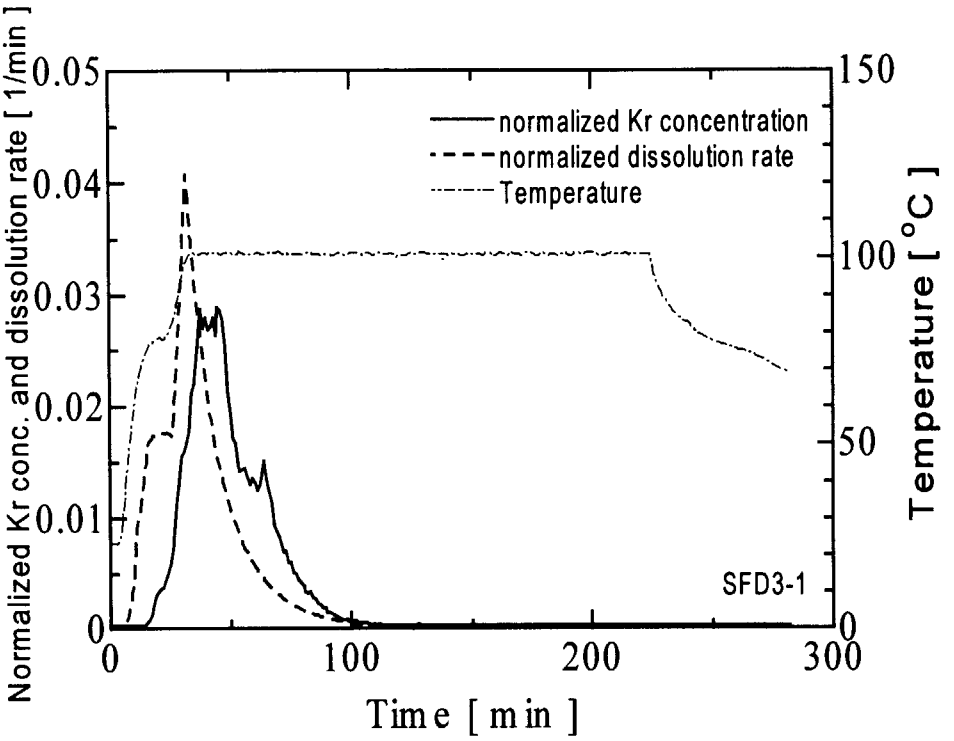


図１１．２－９　規格化した溶解速度と規格化したオフガス中 Kr-85 濃度の時間変化の比較

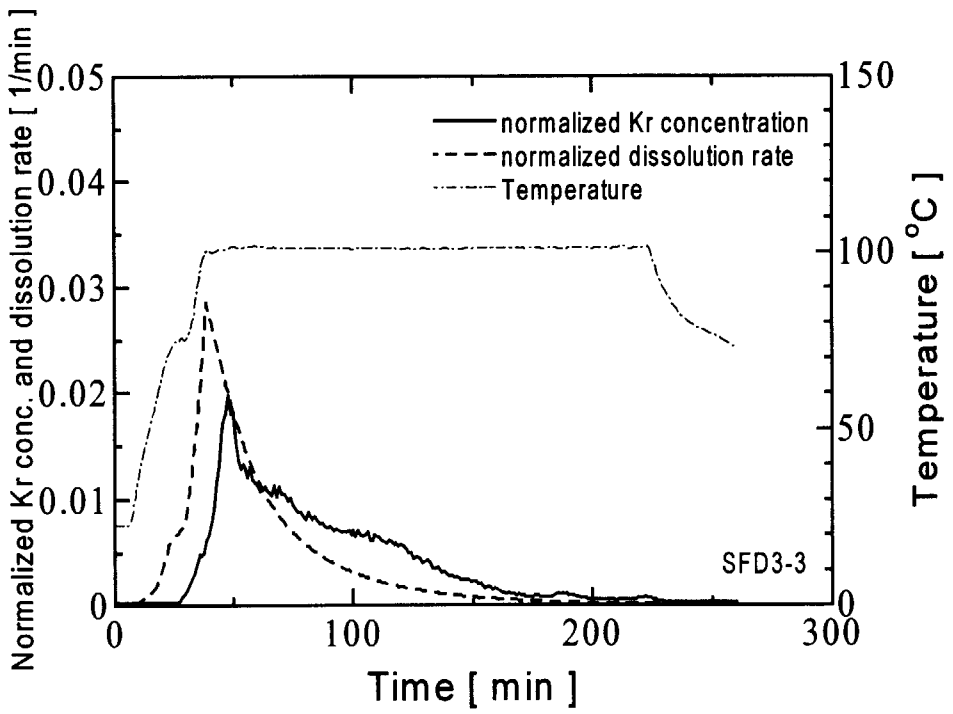


図１１．２－１０　規格化した溶解速度と規格化したオフガス中 Kr-85 濃度の時間変化の比較

（引用文献）

1) Taylor, T. F., Sharratt, E.W., de Chazal, L. E. M., Logsdail, D. H.: J. Appl. Chem, 13, 32(1963).
2) Ohsaki, H., Fujine, S., Maeda, M., Adachi, T., Sakurai, T., Kudoh, H.: "Proceedings of the Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '91", Japan Atomic Energy Industry Forum, Tokyo, 682(1991).
3) Hodgson, T. D.: "Proceedings of International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD 87", Société Française D'Energy Nucléaire, Paris, 591(1987).
4) 原子力安全協会　編：「軽水炉燃料のふるまい（改訂新版）」、実務テキストシリーズ No.3、原子力安全協会、東京、(1990)。
5) Fukasawa, T., Ozawa, Y.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 106, 345(1986).
6) Gonda, K.: "Dissolution Performance of Spent Nuclear Fuel" in the "Proc. of the fourth International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management RECOD '94 Volume 2", British Nuclear Industry Forum, London, (1994).
7) 根本慎一、柴田淳広、塩浦孝夫、岡本文敏、田中康正：動燃技報、No. 95, 43(1995).
8) Uriarte, A. L., Rainy, T. H.: ORNL-3695, "Dissolution of High-Density UO_2, PuO_2 Pellet in Inorganic Acid," (1965).
9) 化学部溶解試験グループ：JAERI-M 91-010、「使用済燃料の溶解試験」、(1991)。
10) 日本化学会　編：「改訂４版　化学便覧　基礎編Ⅱ」、丸善、東京、157(1994)。

１１．３　オフガスコードによる推算

再処理施設内の放射性物質を取り扱う機器からの排気をオフガスと呼び、セルおよび建家換気系からの排気と区別して用いられる。オフガスは、剪断オフガス(SOG)、溶解オフガス(DOG)、および塔槽類オフガス（VOG）の３つに大別できる。

再処理施設の溶解オフガス処理系における、揮発性成分（I_2、NO_X等）の挙動をシミュレートする計算コードが日本原子力研究所で開発された。計算コードは、溶解槽、ヨウ素追い出し槽、凝縮器、NO_X吸収塔、ヨウ素追い出し塔、および配管から構成される工程を対象としたもの（以下、オフガスコード）と、銀添着吸着材によるヨウ素の吸着挙動のみを対象としたもの（以下、ヨウ素吸着コード）がある。本章では、**１１．３．１項**で前者について、**１１．３．２項**で後者について記述する。

１１．３．１　オフガスコード

１１．３．１．１　概要

本コードは、オフガス処理プロセスを構成する個々の機器（溶解槽、ヨウ素追い出し槽、凝縮器、NO_X吸収塔、ヨウ素追い出し塔、および配管）についての計算モジュールで構成されており、これらの機器モジュールを組み合わせることで、様々な体系の計算が可能である。NO_X吸収塔とヨウ素追い出し塔は、計算手法としては同じであるので、吸収塔モジュールとして同じ計算モジュールを用いることとしている。本コードが取り扱う成分は、液相については、HNO_3、HNO_2、I^-、I_2、IO_3^-、およびH_2Oの６成分、気相については、NO、NO_2、N_2O_3、N_2O_4、O_2、I_2、H_2O、HNO_3、およびINERT（イナートガス）の９成分である。

１１．３．１．２　オフガスコートの解析モデル

（１）　溶解槽オフガス発生部

溶解槽で発生するオフガスの発生量とその成分分圧を計算する。溶解反応、気液平衡等でガスが表出される。ヨウ素は、微量の残留分を除いて全てI_2として放出されるものとし、残留比率は入力で指定する。溶解槽で発生するオフガスの発生量とその成分分圧を計算する。ここでは以下の化学反応を考慮することとした。

$$3UO_2(sol.)+8HNO_3(liq.)\rightarrow 3UO_2(NO_3)_2(liq.)+2NO(gas)+4H_2O(liq.)$$

（式１１．３－１）

$$3NO_2(gas)+H_2O(liq.)\leftrightarrow NO(gas)+2H^+(gas)+2NO_3^-(gas)$$

（式１１．３－２）

（２）　溶解槽上部空間（ヨウ素追い出し槽上部空間）

溶解槽（ヨウ素追い出し槽）の上部空間を通過するオフガスの流量とその成分分圧を計算す

る。ここでは以下の化学反応を考慮することとした。

$$NO_2(gas) + O_2(gas) \rightarrow 2NO_2(gas)$$ （式１１．３－３）

$$3NO_2(gas) + H_2O(gas) \leftrightarrow NO(gas) + 2HNO_3(gas)$$ （式１１．３－４）

$$2NO_2(gas) \leftrightarrow N_2O_4(gas)$$ （式１１．３－５）

$$NO(gas) + NO_2(gas) \leftrightarrow N_2O_3(gas)$$ （式１１．３－６）

（３） ヨウ素追い出し槽オフガス発生部

ヨウ素追い出し槽で発生するオフガスの発生量とその成分分圧を計算する。ヨウ素は、溶解液中でI^-およびIO_3^-として溶解している。これらは、NO_Xガスの吹き込みで生成したHNO_2によってI_2ガスとなり放出される。ここでは異なる３つのモデルを取り扱うことができる。

（ｉ） 反応律速モデル

液中のヨウ素は亜硝酸と反応して追い出されると考えるモデルである。本モデルでは以下の化学反応を考慮することとした。

$$2HNO_2(liq.) + 2I^-(liq.) + 2H^+(liq.) \rightarrow I_2(gas) + 2NO(gas) + 2H_2O(liq.)$$ （式１１．３－７）

$$2IO_3^-(liq.) + 5HNO_2(liq.) + 2H^+(liq.) \rightarrow I_2(gas) + 5HNO_2(liq.) + H_2O(liq.)$$ （式１１．３－８）

$$2I^-(liq.) + 8H^+(liq.) + 10NO_3^-(liq.) \leftrightarrow 2IO_3^-(liq.) + 10NO_2(gas) + 4H_2O(liq.)$$ （式１１．３－９）

$$3NO_2(gas) + H_2O(liq.) \leftrightarrow NO(gas) + 2H^+(liq.) + 2NO_3^-(liq.)$$ （式１１．３－４）

$$3HNO_2(liq.) \leftrightarrow H_2O(liq.) + 2NO(gas) + H^+(liq.) + NO_3^-(liq.)$$ （式１１．３－１０）

（ii） 気液平衡モデル

液中のヨウ素は気液平衡で追い出されると考えるモデルである。本モデルでは以下の化学反応を考慮することとした。

$$2I^-(liq.)+8H^+(liq.)+10NO_3^-(liq.)\leftrightarrow 2IO_3^-(liq.)+10NO_2(gas)+4H_2O(liq.)$$

（式１１．３－９）

$$3NO_2(gas)+H_2O(liq.)\leftrightarrow NO(gas)+2H^+(liq.)+2NO_3^-(liq.)$$

（式１１．３－４）

$$3HNO_2(liq.)\leftrightarrow H_2O(liq.)+2NO(gas)+H^+(liq.)+NO_3^-(liq.)$$

（式１１．３－１０）

（iii）物質移動律速モデル

液中のヨウ素は液相から気相への物質移動で追い出されると考えるモデルである。本モデルでは以下の化学反応を考慮することとした。

$$2I^-(liq.)+8H^+(liq.)+10NO_3^-(liq.)\leftrightarrow 2IO_3^-(liq.)+10NO_2(gas)+4H_2O(liq.)$$

（式１１．３－９）

$$3NO_2(gas)+H_2O(liq.)\leftrightarrow NO(gas)+2H^+(liq.)+2NO_3^-(liq.)$$

（式１１．３－４）

$$3HNO_2(liq.)\leftrightarrow H_2O(liq.)+2NO(gas)+H^+(liq.)+NO_3^-(liq.)$$

（式１１．３－１０）

（４）　凝縮器

凝縮器での凝縮量、凝縮液成分濃度、および凝縮後のオフガス流量とその成分分圧を計算する。ヨウ素はI_2の気液平衡とした。ここでは以下の化学反応を考慮することとした。

$$2NO(gas)+O_2(gas)\rightarrow 2NO_2(gas)$$

（式１１．３－３）

$$2NO_2(gas)\leftrightarrow N_2O_4(gas)$$

（式１１．３－５）

$$NO(gas)+NO_2(gas)\rightarrow N_2O_3(gas)$$

（式１１．３－６）

$$3NO_2(gas)+H_2O(liq.)\leftrightarrow NO(gas)+2H^+(liq.)+2NO_3^-(liq.)$$

（式１１．３－４）

$$3HNO_2(liq.)\leftrightarrow +H_2O(liq.)+2NO(gas)+H^+(liq.)+NO_3^-(liq.)$$

（式１１．３－１０）

（５）　配管

溶解槽からNO_X洗浄塔に至る配管においては、現実には温度が低下して水蒸気が凝縮すると

考えられるが、凝縮は全て凝縮器において起こるものとし、配管内での凝縮はないものとした。ただし、NO の酸化が式(11.3-3)に従い進行するため、溶解槽上部空間およびヨウ素追い出し槽上部空間と同様の反応系の計算を配管内滞留時間分だけ行う。また、ヨウ素は I_2 ガスとして通過するものとした。

（ｉ）　配管（硝酸蒸気有り）

溶解槽上部から凝縮器に至る配管、およびヨウ素追い出し槽から凝縮器に至る配管のオフガスの流量と成分分圧を計算する。配管は長いので、図 11.3-1 に示すように、配管を長さの等しいN 個のメッシュに区切り、上流側のメッシュがら順次計算を行う。上流側メッシュの計算結果が下流側メッシュの計算の入力となる。各メッシュでの計算方法は、溶解槽上部空間の計算方法と同じである。また、ヨウ素はそのまま通過する。ここでは以下の化学反応を考慮することとした。

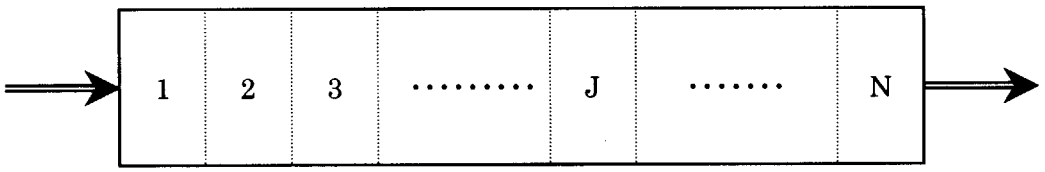


図１１．３－１　配管解析モデルのメッシュ配置

$$2NO(gas) + O_2(gas) \rightarrow 2NO_2(gas)$$ **（式１１．３－３）**

$$3NO_2(gas) + H_2O(gas) \leftrightarrow NO(gas) + 2HNO_3(gas)$$ **（式１１．３－４）**

$$2NO_2(gas) \leftrightarrow N_2O_4(gas)$$ **（式１１．３－５）**

$$NO(gas) + NO_2(gas) \rightarrow N_2O_3(gas)$$ **（式１１．３－６）**

（ii）　配管（硝酸蒸気無し）

凝縮器より下流側の配管のオフガス流量と成分分圧を計算する。硝酸蒸気分圧は 0 とする。N 個のメッシュに区切った各メッシュでの計算方法は、溶解槽上部空間の計算方法と似ているが、硝酸蒸気、水蒸気、NO と NO_2 の平衡はないものとした。また、ヨウ素はそのまま通過する。ここでは以下の化学反応を考慮することとした。

$$2NO(gas) + O_2(gas) \rightarrow 2NO_2(gas)$$ **（式１１．３－３）**

$$2NO_2(gas) \leftrightarrow N_2O_4(gas)$$ （式１１．３－５）

$$NO(gas) + NO_2(gas) \rightarrow N_2O_3(gas)$$ （式１１．３－６）

（７） NO_X吸収塔（ヨウ素追い出し塔）

NO_X吸収塔へ供給されたガスの組成は、式(11.3-3)の酸化反応および式(11.3-5)の反応平衡が進みながら、N_2O_4として物理吸収され、吸収後、加水分解する（式(11.3-11)）。

充填等でのNO_X吸収を模擬し、液相成分濃度、オフガス流量とその成分分圧を計算する。ヨウ素はI_2の気液平衡とした。ここでは、以下の化学反応を考慮することとした。

$$2NO(gas) + O_2(gas) \rightarrow 2NO_2(gas)$$ （式１１．３－３）

$$2NO_2(gas) \leftrightarrow N_2O_4(gas)$$ （式１１．３－５）

$$NO(gas) + NO_2(gas) \rightarrow N_2O_3(gas)$$ （式１１．３－６）

$$H_2O(liq.) + N_2O_4(gas) \rightarrow HNO_3(liq.) + HNO_2(liq.)$$ （式１１．３－１１）

$$3HNO_2(liq.) \leftrightarrow H_2O(liq.) + 2NO(gas) + H^+(liq.) + NO_3^-(liq.)$$ （式１１．３－１０）

$$N_2O_3(gas) + H_2O(liq.) \rightarrow 2HNO_2(liq.)$$ （式１１．３－１２）

１１．３．１．３ 計算例

図１１．３－２に示す想定したオフガス系のシミュレーション計算を行った。想定したオフガス系は、溶解槽、凝縮器、NOx吸収塔、ヨウ素追い出し槽、およびそれらを結合する配管から構成される。

溶解槽出口気相部、およびヨウ素追い出し塔出口気相部における、NO、NO_2、N_2O_3、N_2O_4、I_2、およびKrの計算結果を、**図１１．３－３**および**図１１．３－４**にそれぞれ示す。

オフガス中のNOx濃度（分圧）は、NOx吸収塔を通過することで約３分の２となった。ヨウ素およびクリプトン濃度は、この行程において、また、ほとんど変化しない。また、溶解槽出口気相部、およびヨウ素追い出し塔出口気相部におけるNOxの成分は、オフガスがNOx吸収塔を通過することで、NO_2濃度が低下するのに対し、NO、N_2O_3、およびN_2O_4濃度は上昇した。

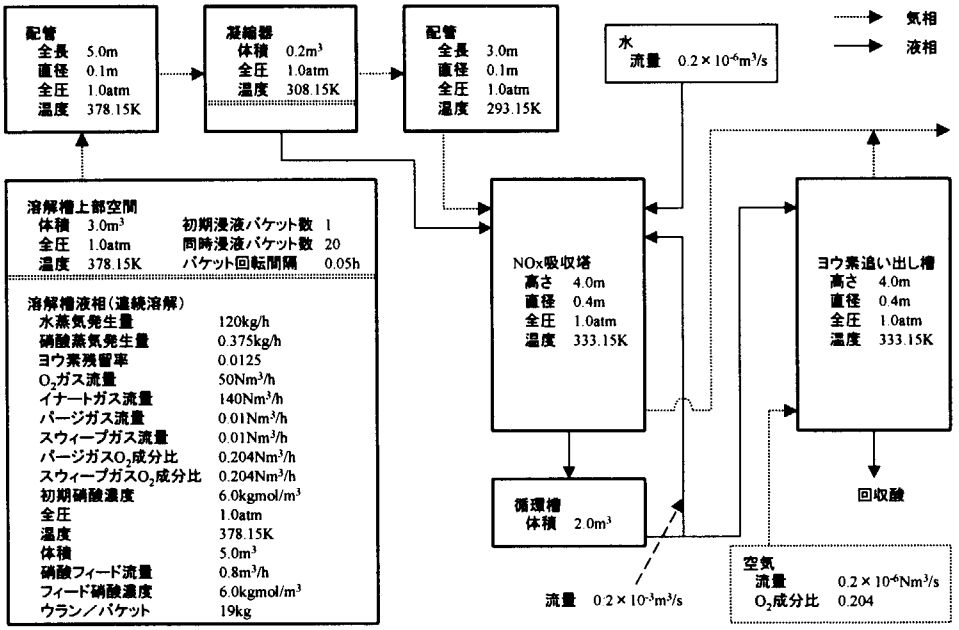


図１１．３－２　想定したオフガス系

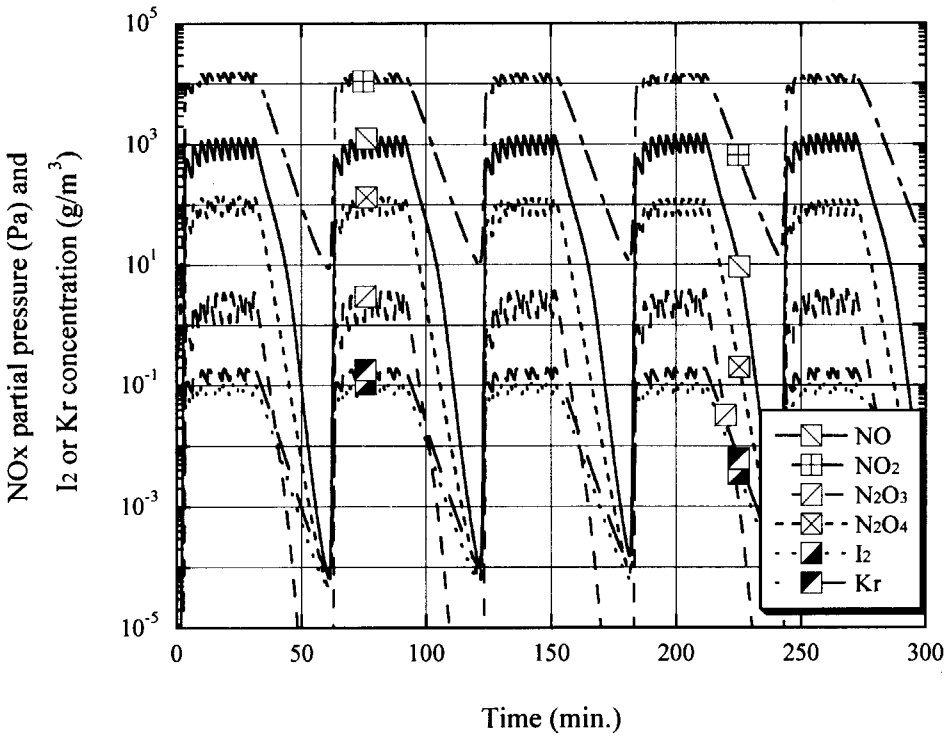


図１１．３－３　溶解槽気相出口の計算結果

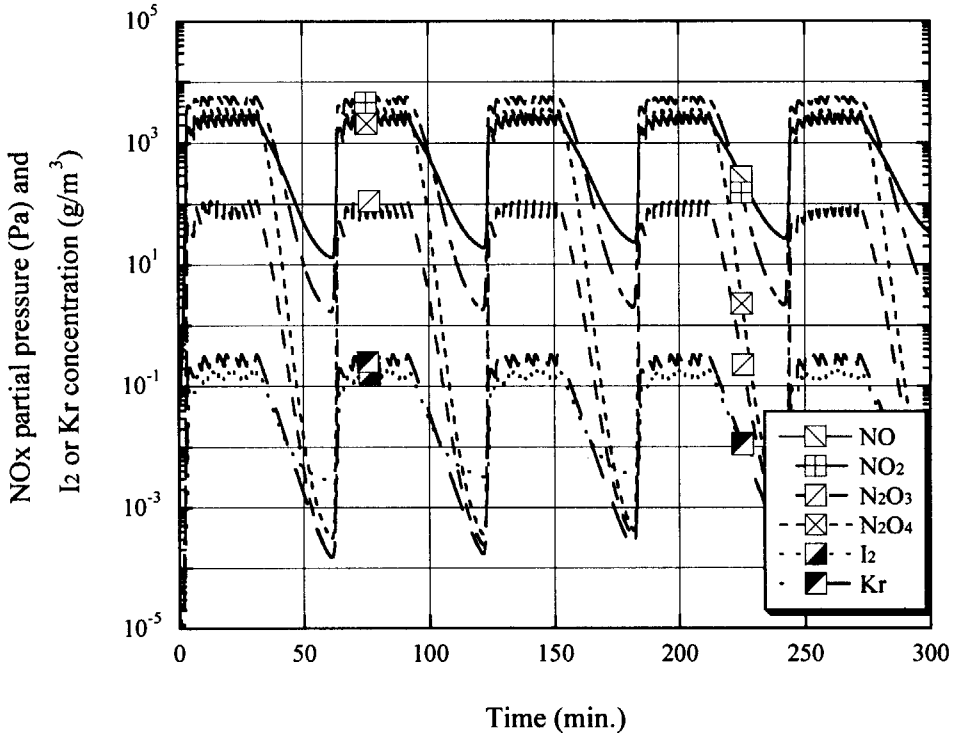


図１１．３－４　ヨウ素追い出し槽気相部出口の計算結果

１１．３．１．４　今後の課題

本コードによる計算結果と、プラントデータ、または試験データとの比較は、まだ、行われていない。本コードによる計算結果の妥当性を評価するためにも、実データとの比較が必要である。

１１．３．２　ヨウ素吸着コード

大型再処理施設では、溶解工程で発生するオフガス中に含まれるI-129等の放射性ヨウ素を、銀－シリカ吸着材（以下AgS）を用いて吸着し、環境への放出量を低減させる。ヨウ素の吸着は、オフガス系に接続されているヨウ素吸着カラムで行われる。ヨウ素吸着カラムでのヨウ素吸着挙動を把握することを目的として、ヨウ素の吸着挙動をシミュレートする計算コードが日本原子力研究所で開発された。

１１．３．２．１　ヨウ素吸着モデル

本コードのヨウ素吸着モデルでは、ヨウ素吸着カラムにおけるヨウ素の吸着挙動を、①気相部、②吸着粒子内部に分けて考える。②については、吸着粒子内でのヨウ素の拡散を考慮する

こととした。

それぞれの物質収支式は以下の式で表すことができる。

（１） 気相部方程式

$$\varepsilon_b \frac{\partial CG}{\partial t} = -u \frac{\partial CG}{\partial z} - \rho_b \frac{\partial QP}{\partial t} \qquad \text{（式１１．３－１３）}$$

CG　吸着塔気相部ヨウ素濃度(kg/m^3)

QP　吸着粒子内ヨウ素吸着量(kg/kg)

ε_b　吸着カートリッジ空隙率(-)

u　吸着塔内空塔気相流速(m/s)

ρ_b　吸着材充填密度(kg/m^3)

（２） 吸着粒子内部方程式

$$\rho_s \frac{\partial QP}{\partial t} = D_{ea}\left(\frac{\partial^2 CP}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\cdot\frac{\partial CP}{\partial r}\right) \qquad \text{（式１１．３－１４）}$$

CP　吸着材粒子内気相部ヨウ素濃度(kg/m^3)

QP　吸着粒子内ヨウ素吸着量(kg/kg)

ρ_s　吸着材粒子密度(kg/m^3)

D_{ea}　有効拡散係数(m^2/s)

これらの微分方程式、**（式１１．３－１３）**および**（式１１．３－１４）**を差分化し、それらを同時に解くことで、時系列に沿ったヨウ素の吸着量を計算することができる。差分化には、陰的差分を適用した。**付録-1** にて、陰解法のスキームについて記述する。また、**付録-2** にて、**（式１１．３－１３）**および**（式１１．３－１４）**にある有効拡散係数等の導出について記述する。

１１．３．２．２ 計算例

ヨウ素吸着コードを用いたヨウ素吸着試験のシミュレーション計算結果について記述する。

（１） AgS を用いたヨウ素吸着試験

過去に実施された AgS を用いたヨウ素吸着試験[1、2]の試験条件を**表１１．３－１**に、NUCEF で実施された試験の概略図を**図１１．３－５**に示す。なお、NUCEF で実施された試験は公開したものではないが、Sakurai et al.の試験とほぼ同様な装置構成、条件で行ったものである。

表１１．３－１　AgS を用いたヨウ素吸着試験の操作条件

		Hattrori ら試験	Sakurai ら試験	NUCEF 試験
カートリッジ	高さ(m)	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
	直径(m)	2.0×10^{-2}	2.5×10^{-2}	2.5×10^{-2}
	段数(-)	10	8	8
	AgS 含有量(kg)	2.16×10^{-3} *	3.38×10^{-3}	3.39×10^{-3}
AgS	細孔径(Å)	100	100	100
	銀添着率(wt%)	12	12	12
	粒子径(mm)	1-2	1-2	1-2
供給流量(m^3/s)		1.57×10^{-5} *	1.12×10^{-4}	9.80×10^{-5}
供給ヨウ素濃度(kg/m^3)		6.22×10^{-3} *	3.38×10^{-4} * 1.53×10^{-3} * 3.06×10^{-3} * 4.60×10^{-3} * 6.13×10^{-3} * 7.64×10^{-3} *	3.38×10^{-4} *
全供給ヨウ素量(kg)		1.41×10^{-3} *	3.40×10^{-5} 1.54×10^{-4} 3.08×10^{-4} 4.62×10^{-4} 6.16×10^{-4} 7.68×10^{-4}	2.98×10^{-5}
試験時間(s)		1.44×10^{4}(=4h)	900 *	900 *
温度(K)		423	423	423

* 推定値

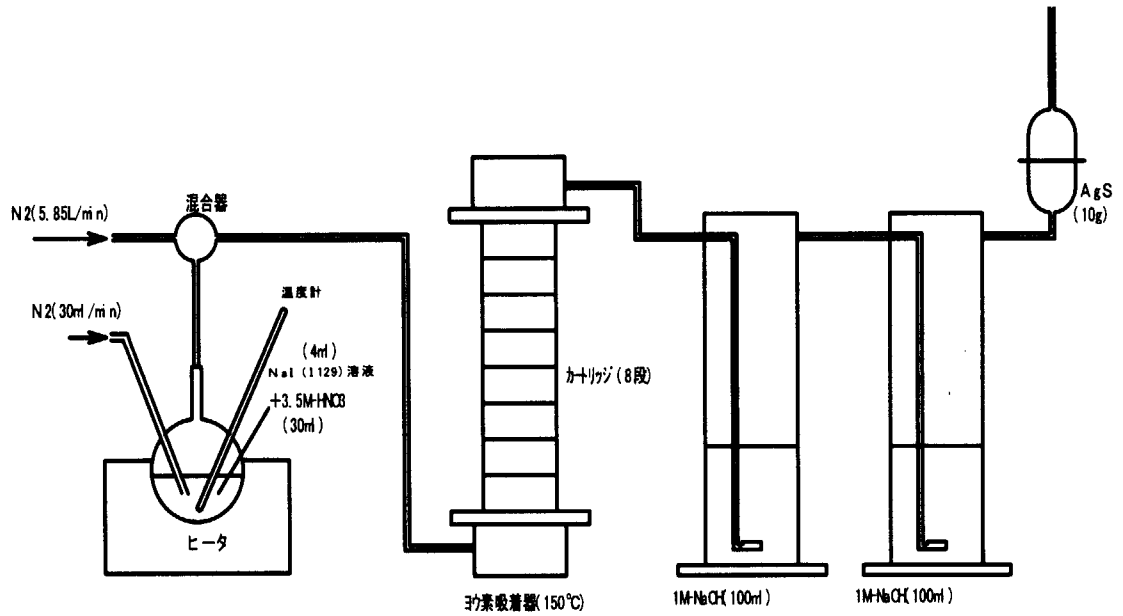


図１１．３－５　NUCEF で実施されたヨウ素吸着試験概略図

（２）　AgS

シリカゲルに硝酸銀を添着したもので、ドイツで開発された。AC6120 とも呼ばれる。耐酸性に優れ、２０年以上、ドイツ WAK 再処理プラントのオフガス系で使用されており、性能が実証されており、大型再処理施設でも使用が予定されている[3)]。

AgS の物性値を**表１１．３－２**に示す。銀添着率 12 wt%である。AgS に含まれるの銀の利用率（ヨウ素と反応する銀の割合）は、60 %～80 %との報告がある[4、5)]。

表１１．３－２　AgS 物性値

	単位	値
平均粒子径	mm	1-2
平均細孔径	nm	10
粒子内空隙	m^3/kg	4.8
バルク密度	kg/m^3	719
層空隙率	-	4.04×10^{-1} *
粒子内空隙率	-	5.79×10^{-1} *
粒子密度	kg/m^3	1.21×10^{-3} *

*計算値

（３） 計算条件の設定

ヨウ素吸着コードの基本式に含まれる変数のうち、有効拡散係数、および屈曲係数については、その値の設定が不確定である。有効拡散係数については、表面拡散の効果を考慮すると、計算式で求めた値の数倍になることがある。また、屈曲係数は、物質により異なる値で、一般的に1.4から6の間の値をとる[6、7]。

試計算の結果、これらの変数（表面拡散係数、および屈曲係数）は、計算結果に大きな影響を及ぼすことが分かった。そこで、１つの試験結果を対象として、これらの変数についてパラメータサーベイを行い、妥当な値を見いだし、その値をその他の試験のシミュレーション計算に用いることとした。

吸着材粒子内の銀の分布の偏りは、シミュレーション計算結果に大きな影響を及ぼすことが試計算で確認されている。そこで、吸着材粒子の半径方向に沿って、銀の分布を分析した。その結果、銀の分布の偏りは認められなかった。よって、吸着材粒子内の銀の分布は一様であるとして計算を行った。

（４） 試験結果と計算結果の比較

（１）項に記述したヨウ素吸着試験のシミュレーション計算を行い、試験結果との比較を行った。結果を**図１１．３－６**、**図１１．３－７**、および**図１１．３－８**に示す。全ての試験について、計算結果は試験結果を満足できる範囲で再現している。

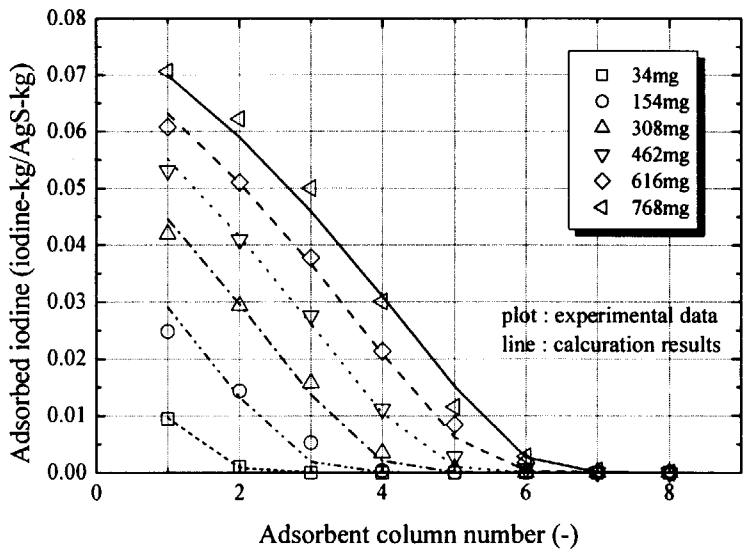


図１１．３－６ Sakuraiらによるヨウ素吸着試験結果と計算結果

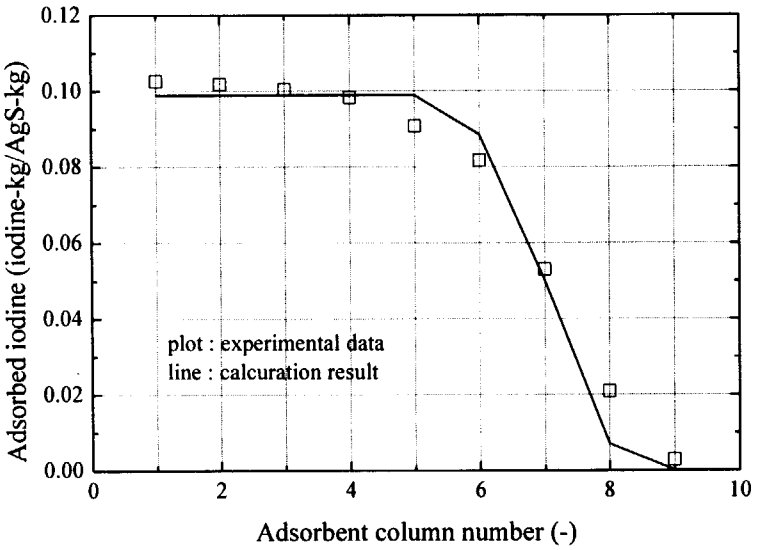


図１１．３－７　Hattori らによるヨウ素吸着試験結果と計算結果

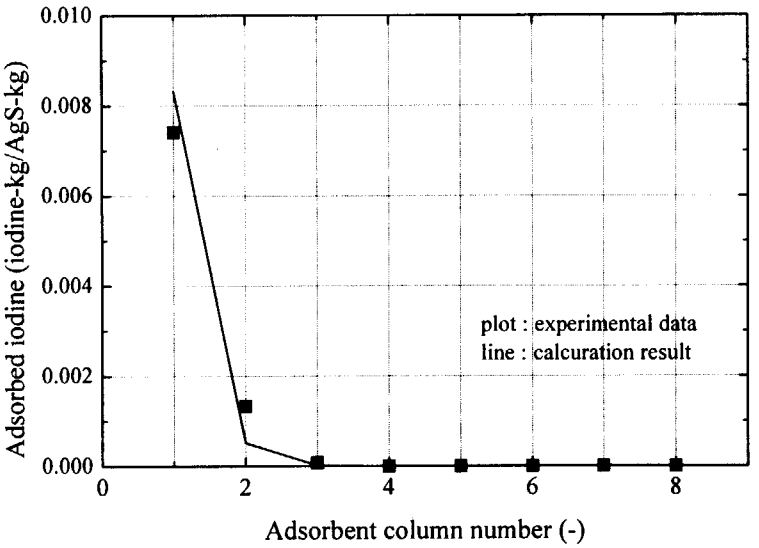


図１１．３－８　Hattori らによるヨウ素吸着試験結果と計算結果

（５）　まとめ

吸着粒子内のヨウ素の拡散を計算モデルに取り入れた。その結果、ヨウ素吸着試験のシミュレーション計算結果は、試験結果を満足に再現できることが確認された。

今後の課題として、ヨウ素吸着材に関する情報、特に温度依存性、水分・NOx 依存性等の吸着特性に関する情報を入手しモデルに反映させる必要がある。

（引用文献）

1) Hattori, S., Kobayashi, Y., Ozawa, Y., Kunikata, M.: CONF-840806-Vol.2, "Proc. of the 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference Volume 2", First, M. W., Ed., 1343(1984).

2) Sakurai, T., Takahashi, A., Kihara, T., Fujine, S.: J. Nucl. Sci. Tecnol., 34, 211(1997).

3) 桜井勉、高橋昭：JAERI-Review 97-002、「再処理プロセス中のヨウ素の挙動　研究と調査」、(1997)。

4) Wilhelm, F. J., Schultes, E.: CONF-760822, "Proc. of the 14th ERDA Air Cleaning Conference", First, M. W. Ed., 447(1976).

5) Herrmann, F.J., Herrmann, B., Hoeflich, V., Beyer, Ch., Furrer, J.: NUREG/CP-0153, CONF-960715, "Proc. of the 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference", First, M. W. Ed., 609(1996).

6) 亀井三郎　編：「化学機械の理論と計算（第２版）」、産業図書、東京、(1992)。

7) 清水博　監修：「吸着技術ハンドブック」、エヌ・ティー・エス、東京、(1993)。

１１．４　抽出コードによる推算

硝酸に溶解された使用済燃料溶解液から、リン酸トリブチル（TBP）と炭化水素系稀釈剤の混合物を用いて、硝酸ウラニルとプルトニウム４価を選択的に抽出し、核分裂生成物との分離、およびウランとプルトニウムの分離・精製を行う抽出法をPUREX法といい、現在、各国の再処理工場の抽出工程で最も多く採用されている。

PUREX 法を用いた再処理抽出工程でのウランおよびプルトニウム等の抽出挙動をシミュレートする計算コードとして、SEPHIS（OLNL）[1]、R-MIXSET（JNC）[2]、PULCO（JNC）[3]、および EXTRA-M（JAERI）[4]等が開発、公開されている。本章では、日本原子力研究所が開発した抽出プロセス解析コードESSCAR（以下、ESSCAR）について、１１．４．１項でコードの概要、１１．４．２項で計算モデル、１１．４．３項で計算例を記述する。

１１．４．１　ESSCARの概要

PULCOがパルスカラム、SEPHIS、R-MIXSET、およびEXTRA-Mがミキサセトラを対象としたシミュレーションコードであるのに対し、ESSCAR は、複数のパルスカラムとミキサセトラを連結した工程のシミュレーション計算が可能である。数値解法には陰解法を適用しているため、計算の安定性がタイムステップの影響を受けにくく、安定に行われる。また、ESSCARは、過渡計算と定常計算の両方を行うことができる。

ESSCAR が対象としている計算成分は、化学反応および水相－有機相間の分配を考慮した成分と、分配のみを考慮した成分に大別できる。前者の成分として、H^+、U(VI)、U(IV)、Pu(IV)、Pu(III)、Pu(VI)、Pu(V)、Np(IV)、Np(V)、Np(VI)、Zr、Tc、HNO_2、NH_3OH^+、$N_2H_5^+$、およびHN_3の16成分が定義されている。後者の成分としては、任意の成分を任意の数だけ計算することが可能で、その分配係数は入力で指定する。

プログラムソースはFORTRAN77で記述されており、WindowsおよびUNIX上での動作が確認されている。

１１．４．２　ESSCARの基本式

１１．４．２．１　はじめに

ESSCARに組み込まれている基本式について、１１．４．２．２項で分配係数算出式、１１．４．２．３項で化学反応式および化学反応速度式、１１．４．２．４項でパルスカラムとミキサセトラの物質収支式を記述する。

式中の各変数の意味を以下に記述する。

X_A ：成分 A の水相濃度（モル濃度）

Y_A ：成分 A の有機相濃度（モル濃度）

X_A ：成分 A の水相濃度（Solute-Free 濃度）

Y_A ：成分 A の有機相濃度（Solute-Free 濃度）

$X_{NO_3^-}$ ：硝酸根濃度

F ：TBP の体積分率

$T_0 = 3.6538F$ ：全 TBP 濃度

T_f ：フリーTBP 濃度

$K_{n,A}$ ：成分 A の n 次の見かけの平衡定数

D_A ：成分 A の分配係数

$\tau = \frac{1}{273+T} - \frac{1}{298}$ ：温度パラメータ

T ：温度（摂氏）

プログラム内部で用いる濃度は、Solute-Free 濃度であり、調査等で設定した化学反応速度式はモル濃度で定義されている。以下に Solute-Free 濃度とモル濃度の関係式を示す。

（１） モル濃度から Solute-Free 濃度への変換

$$X_A = \frac{X_A}{1 - 0.0309X_{H^+} - 0.0724 \cdot X_U - 0.13 \cdot X_{Pu} - 0.031 \cdot X_R}$$

$$X_U = X_{U(VI)} + X_{U(IV)}$$

$$X_{Pu} = X_{Pu(IV)} + X_{Pu(III)}$$

$$X_R = X_{NH_3OH^+} + X_{N_2H_5^+}$$

$$Y_A = \frac{Y_A}{1 - 0.043Y_{H^+} - 0.097 \cdot (Y_{U(VI)} + Y_{U(IV)}) - 0.139 \cdot (Y_{Pu(IV)} + Y_{Pu(III)}) - 0.0174 \cdot W_{CO}}$$

$$W_{CO} = W_{LT} \cdot F^{1.65} \cdot \left(1 - 0.65 \cdot \frac{Y_{H^+}}{H_{OS}} - \frac{Y_{U(VI)} + Y_{U(IV)}}{U_{OS}} - \frac{Y_{Pu(IV)} + Y_{Pu(III)}}{P_{OS}} \right)$$

$$W_{LT} = 3.95 - 0.0144 \cdot (T - 273.15)$$

$$U_{OS} = 0.5 \cdot \frac{T_0}{1 + 0.046 \cdot T_0}$$

$$P_{OS} = 0.5 \cdot \frac{T_0}{1 + 0.09 \cdot T_0}$$

$$H_{OS} = (1 + 0.00609 \cdot W_{LT} \cdot F^{1.65}) \cdot \frac{T_0}{1 + 0.043 \cdot T_0}$$

（式１１．４－１）

（式１１．４－２）

（２） Solute-Free 濃度からモル濃度への変換

$$X_A = \frac{X_A}{1 - 0.0309X_{H^+} - 0.0724 \cdot X_U - 0.13 \cdot X_{Pu} - 0.031 \cdot X_R}$$
$$X_U = X_{U(VI)} + X_{U(IV)}$$
$$X_{Pu} = X_{Pu(IV)} + X_{Pu(III)}$$
$$X_R = X_{NH_3OH^+} + X_{N_2H_5^+}$$

（式１１．４－３）

$$Y_A = \frac{Y_A}{1 - 0.043Y_{H^+} - 0.097 \cdot (Y_{U(VI)} + Y_{U(IV)}) - 0.139 \cdot (Y_{Pu(IV)} + Y_{Pu(III)}) - 0.0174 \cdot W_{CO}}$$
$$W_{ST} = 4.2 - 0.015 \cdot (T - 173.15)$$
$$W_{CO} = W_{ST} \cdot F^{1.69} \cdot \left(1 - \frac{0.6 \cdot Y_{H^+} + 2 \cdot (Y_{U(VI)} + Y_{U(IV)} + Y_{Pu(IV)} + Y_{Pu(III)})}{T_0}\right)$$

（式１１．４－４）

（３） フリーTBP 濃度計算式

フリーTBP 濃度は、全 TBP 濃度から有機相で各成分と結合している TBP 濃度を引くことにより求めることができる。つまり、TBP は各成分に対し１個または２個結合し、式(11.4-5)で表せる２次方程式を解くことで、フリーTBP 濃度を求めることができる。ESSCAR では、フリーTBP 濃度の計算には、硝酸、ウラン（４価および６価）、およびプルトニウム（３価および４価）を用いることとした。

$$T_f = T_0 - 2 \cdot (K_{2,H^+} \cdot X_{H^+} + K_{2,U(VI)} \cdot X_{U(VI)} + K_{2,U(IV)} \cdot X_{U(IV)} + K_{2,Pu(IV)} \cdot X_{Pu(IV)} + K_{2,Pu(III)} \cdot X_{Pu(III)}) \cdot T_f^{\,2} - 1 \cdot (K_{1,H^+} \cdot X_{H^+}) \cdot T_f$$

（式１１．４－５）

（４） 硝酸根濃度計算式

硝酸根濃度は、水相で各成分と結合している硝酸イオン濃度をたしあわせることで求めることができる。ESSCAR では、硝酸根濃度の計算には、硝酸、ウラン（４価および６価）、プルトニウム（３価および４価）、硝酸ヒドロキシルアミン、およびヒドラジンを用いることとした。

$$X_{NO_3^-} = X_{H^+} + 2 \cdot X_{U(VI)} + 4 \cdot X_{U(IV)} + 4 \cdot X_{Pu(IV)} + 3 \cdot X_{Pu(III)} + X_{NH_3OH^+} + X_{N_2H_5^+}$$

（式１１．４－６）

１１．４．２．２ 分配係数算出式

ESSCAR では、亜硝酸およびテクネチウムを除く分配係数算出式は Richardson ら[5]の考え方に従い、各成分の分配平衡定数算出式とフリーTBP の n 乗との積（n は各成分の TBP 配位数）

で表すことができるとした。分配係数算出式には、文献[2),5),7),12)]の分配平衡算出式を用い、文献調査で分配平衡算出式が見あたらなかった、ジルコニウム、ネプツニウム４価、ネプツニウム６価およびプルトニウム６価については、試験データ[8),9),10),11),14)]より新たに分配平衡算出式を作成した。また、テクネチウムについては、文献[7)]の分配係数算出式を改良したものを用い、硝酸ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、およびプルトニウム５価は、有機相に分配しない、すなわち分配係数は０であるとした。各成分の分配係数算出式を**表１１．４－１**に示す。

１１．４．２．３　化学反応式および化学反応速度式

（１）　水相における化学反応式および化学反応速度式

ESSCARには３０の水相中の化学反応式が組み込まれている（**表１１．４－２**）。

（**式１１．４－３２**）におけるテクネチウムは、触媒として作用する。

（**式１１．４－３３a**）と（**式１１．４－３３b**）については、そのどちらを計算実行時に用いるかを入力で指定する。

（２）　有機相中の化学反応式および反応速度式

ESSCARには４つの有機相中の化学反応式が組み込まれている（**表１１．４－３**）。

１１．４．２．４　パルスカラムとミキサセトラの物質収支式

（１）　パルスカラム

パルスカラムの物質収支式には分散（dispersion）モデルを採用した。水相－有機相間の物質移動量の計算は文献[43)]を参照した。水相および有機相についての物質収支式を以下に示す。

水相

$$\frac{\partial \mathrm{X}_A}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial z}\left(E_{aq}\cdot\frac{\partial \mathrm{X}_A}{\partial z}\right)+\frac{1}{\phi_{aq}}\cdot\frac{\partial}{\partial z}\left(u_{aq}\cdot \mathrm{X}_A\right)+M_{aq}+R_{aq}+\frac{1}{\phi_{aq}}\cdot S_{aq} \qquad \text{（式１１．４－５）}$$

有機相

$$\frac{\partial \mathrm{Y}_A}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial z}\left(E_{org}\cdot\frac{\partial \mathrm{Y}_A}{\partial z}\right)-\frac{1}{\phi_{org}}\cdot\frac{\partial}{\partial z}\left(u_{org}\cdot \mathrm{Y}_A\right)+M_{org}+R_{org}+\frac{1}{\phi_{org}}\cdot S_{org} \qquad \text{（式１１．４－５８）}$$

t	：時間	M	：物質移動量
z	：パルスカラム軸方向座標	R	：化学反応量
X	：水相濃度	S	：カラム途中からの流入量
Y	：有機相濃度	添え字 aq	：水相
ϕ	：ホールドアップ率	添え字 org	：水相
E	：逆混合係数	添え字 A	：成分Ａ
u	：見かけの流速		

（2） ミキサセトラ

ミキサセトラの物質収支式には平衡モデルではなく、水相－有機相間の物質移動量を考慮[43]し、ミキサ部とセトラ部に分けるモデルを採用した。水相および有機相についての物質収支式を以下に示す。

ミキサ部水相

$$\frac{\partial \mathrm{X}^{m}_{A,i}}{\partial t} = -\frac{1}{V^{m}_{aq,i}} \cdot \left(F_{aq,i} + F^{r}_{aq,i}\right) \cdot \mathrm{X}^{m}_{A,i} + \frac{1}{V^{m}_{aq,i}} \cdot F^{r}_{aq,i} \cdot \mathrm{X}^{s}_{A,i} + \frac{1}{V^{m}_{aq,i}} \cdot F_{aq,i+1} \cdot \mathrm{X}^{s}_{A,i+1} + M^{m}_{aq,i} + R^{m}_{aq,i} + \eta_{aq,i} \cdot \frac{1}{V^{m}_{aq,i}} \cdot F^{f}_{aq,i} \cdot \mathrm{X}^{f}_{A,i}$$

（式１１．４－５９）

セトラ部水相

$$\frac{\partial \mathrm{X}^{s}_{A,i}}{\partial t} = \frac{1}{V^{s}_{aq,i}} \cdot \left(F_{aq,i} + F^{r}_{aq,i}\right) \cdot \mathrm{X}^{m}_{A,i} - \frac{1}{V^{s}_{aqu,i}} \cdot \left(F_{aq,i} + F^{r}_{aq,i}\right) \cdot \mathrm{X}^{s}_{A,i} + R^{s}_{aq,i}$$

（式１１．４－６０）

ミキサ部有機相

$$\frac{\partial \mathrm{Y}^{m}_{A,i}}{\partial t} = -\frac{F_{org,i}}{V^{m}_{org,i}} \cdot \mathrm{Y}^{m}_{A,i} + \frac{F_{org,i-1}}{V^{m}_{org,i}} \cdot \mathrm{Y}^{m}_{A,i-1} + M^{m}_{org,i} + R^{m}_{org,i} + \eta_{org,i} \cdot \frac{1}{V^{m}_{org,i}} \cdot F^{f}_{org,i} \cdot \mathrm{Y}^{f}_{A,i}$$

（式１１．４－６１）

セトラ部有機相

t	：時間	添え字 m	：ミキサ
X	：水相濃度	添え字 s	：セトラ
Y	：有機相濃度	添え字 aq	：水相
V	：体積	添え字 org	：有機相
F	：流量	添え字 A	：成分 A
M	：物質移動量	添え字 i	：ミキサセトラの段番号
η	：フィードの有無	添え字 f	：フィード
	＝0／1：無し／有り	添え字 r	：リサイクル

$$\frac{\partial \mathrm{Y}^{s}_{A,i}}{\partial t} = \frac{F_{org,i}}{V^{s}_{org,i}} \cdot \mathrm{Y}^{m}_{A,i} - \frac{F_{org,i}}{V^{s}_{org,i}} \cdot \mathrm{Y}^{s}_{A,i} + R^{s}_{org,i}$$

（式１１．４－６２）

表１１．４－１　ESSCARに組み込まれた分配係数算出式（１／２）

分配係数算出式		引用文献
$D_{H^+} = K_{1,H^+} \cdot T_f + K_{2,H^+} \cdot T_f^{\,2}$ $K_{1,H^+} = K_{2,H^+} = \left(0.135 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,0.82} + 0.0052 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,3.44}\right) \cdot \left(1 - 0.54\exp\left(-15 \cdot F\right)\right) \cdot \exp\left(340\tau\right)$	（式１１．４－７）	5
$D_{U(VI)} = K_{2,U(VI)} \cdot T_f^{\,2}$ $K_{2,U(VI)} = \left(3.7 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,1.57} + 1.4 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,3.9} + 0.011 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,7.3}\right) \cdot \left(4 \cdot F^{-0.17} - 3\right) \cdot \exp(2500\tau)$	（式１１．４－８）	5
$D_{Pu(IV)} = K_{2,Pu(IV)} \cdot T_f^{\,2}$ $K_{2,Pu(IV)} = \left(3.7 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,1.57} + 1.4 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,3.9} + 0.011 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,7.3}\right) \cdot \left(4 \cdot F^{-0.17} - 3\right)$ $\cdot \left(0.2 + 0.55 \cdot F^{1.25} + 0.0074 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,2}\right) \cdot \exp\left(2500\tau\right)$	（式１１．４－９）	5
$D_{Pu(III)} = K_{2,Pu(III)} \cdot T_f^{\,2}$ $K_{2,Pu(III)} = 0.04 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,1.8} + 0.000156 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-}^{\,7} \cdot F$	（式１１．４－１０）	5
$D_{U(IV)} = K_{2,U(IV)} \cdot T_f^{\,2}$ $K_{2,U(IV)} = \exp(-3.336 + 1.9331 \cdot \mathrm{X}_{NO_3^-})$	（式１１．４－１１）	2
$D_{HNO_2} = K_{1,HNO_2} \cdot T_f$ $K_{1,HNO_2} = 24.80 \cdot \mathrm{X}_{H^+}^{\,-0.280} - 3.209 \cdot \mathrm{X}_{H^+}^{\,-0.543}$	（式１１．４－１２）	6
$D_{NH_3OH^+} = 0$	（式１１．４－１３）	
$D_{N_2H_5^+} = 0$	（式１１．４－１４）	

表１１．４－１　ESSCARに組み込まれた分配係数算出式（２／２　つづき）

分配係数算出式	引用文献
$D_{Tc}={}^{0}D_{Tc}\cdot 0.845\cdot exp(-350\tau)\cdot T_f{}^{1.92\cdot exp(3300\tau)}$ $+\frac{Y_{U(VI)}}{Y_{U(VI)}+Y_{Pu(IV)}}\cdot 0.331\cdot exp(-1060\tau)\cdot Y_{U(VI)}\cdot\left(1+4.87\cdot exp(980\tau)\cdot X_{NO_3^-}{}^{-1.343}\right)$ $+\frac{Y_{Pu(IV)}}{Y_{U(VI)}+Y_{Pu(IV)}}\cdot 5.0\times 6.62\cdot exp(-1060\tau)\cdot Y_{Pu(IV)}\cdot X_{NO_3^-}{}^{-0.707}+1670\cdot exp(2810\tau)\cdot Y_{Zr}\cdot X_{NO_3^-}{}^{-0.707}$ **(式 11.4-15)** ${}^{0}D_{Tc}=\frac{2.324\cdot exp(8070\tau)\cdot X_{NO_3^-}{}^{0.848\cdot exp(230\tau)}}{1+0.157\cdot exp(3240\tau)\cdot X_{NO_3^-}{}^{4.69\cdot exp(410\tau)}+1.72\cdot exp(3150\tau)\cdot X_{NO_3^-}{}^{1.95\cdot exp(160\tau)}}$	7
$D_{Zr}=K_{2,Zr}\cdot T_f{}^{2}$ $K_{2,Zr}=exp(-5.19+1.85\cdot X_{NO_3^-})$ （式１１．４－１６）	
$D_{Np(IV)}=K_{2,Np(IV)}\cdot T_f{}^{2}$ $K_{2,Np(IV)}=10^{-1.176724+1.055994\cdot X_{NO_3^-}-0.04123843\cdot X_{NO_3^-}{}^{2}}$ （式１１．４－１７）	
$D_{Np(V)}=K_{1,Np(V)}\cdot T_f$ $K_{1,Np(V)}=0.0234\cdot X_{NO_3^-}{}^{1.41}$ （式１１．４－１８）	12
$D_{Np(VI)}=K_{2,Np(VI)}\cdot T_f{}^{2}$ $K_{2,Np(VI)}=10^{-0.01279311+0.844549\cdot X_{NO_3^-}-0.03396187\cdot X_{NO_3^-}{}^{2}}$ （式１１．４－１９）	
$D_{HN_3}=7.4240\cdot exp\left\{-1.3059\times 10^{-3}\left(\frac{1}{298.16}-\frac{1}{t}\right)\right\}\cdot T_f$ （式１１．４－２０）	13
$D_{Pu(V)}=0$ （式１１．４－２１）	
$D_{Pu(VI)}=K_{2,Pu(VI)}\cdot T_f{}^{2}$ $K_{2,Pu(VI)}=0.5665\cdot Exp(1.3324X_{NO_3^-})$ （式１１．４－２２）	

表１１．４－２　ESSCARに組み込まれた水相中の化学反応式および化学反応速度式（１／６）

水相化学反応式および化学反応速度式		引用文献
$U(IV)+2Pu(IV)+2H_2O \rightarrow U(VI)+2Pu(III)+4H^+$ $\frac{\partial X_{Pu(IV)}}{\partial t}=-1.5\times10^{2}\cdot\frac{X_{U(IV)}\cdot X_{Pu(IV)}}{X_{H^+}{}^{2}}$	（式１１．４－２３）	2
$2Pu(IV)+2NH_3OH^+ \rightarrow 2Pu(III)+4H^+ +2H_2O+N_2$ $\frac{\partial X_{Pu(IV)}}{\partial t}=-2.0\times10^{33}\cdot\frac{exp\left(-\frac{22100}{T}\right)\cdot X_{Pu(IV)}\cdot X_{HAN}{}^{2}}{X_{Pu(III)}{}^{2}\cdot X_{H^+}{}^{4}\cdot\left(1+31650\cdot exp\left(-\frac{2625}{T}\right)\cdot X_{NO_3^-}\right)^{2}}$	（式１１．４－２４）	2, 15
$Pu(III)+3H^+ +NO_3^- \rightarrow 2Pu(IV)+2HNO_2+2H_2O$ $X_{HNO_2}<10^{-4}$ $\frac{\partial X_{Pu(III)}}{\partial t}=-5.1\times10^{-3}\cdot X_{Pu(III)}\cdot X_{H^+}{}^{1.8}$ $10^{-4}\le X_{HNO_2}\le 2.3\times10^{-2}$ $\frac{\partial X_{Pu(III)}}{\partial t}=-10^{-(1.3\log_{10}X_{H^+}+0.54)}\cdot X_{Pu(III)}\cdot X_{HNO_2}{}^{0.44-1.8\log_{10}X_{H^+}}$ $2.3\times10^{-2}<X_{HNO_2}$ $\frac{\partial X_{Pu(III)}}{\partial t}=-5.5\times10^{-2}\cdot X_{Pu(III)}$	（式１１．４－２５）	2

表１１．４－２　ESSCARに組み込まれた水相中の化学反応式および化学反応速度式（つづき　２／６）

水相化学反応式および化学反応速度式		引用文献
$U(IV)+NO_3^- + H_2O \rightarrow U(VI)+H^+ + HNO_2$ $X_{H^+} \le 0.8$ $\frac{\partial X_{U(IV)}}{\partial t} = -2.5\times10^{-2}\cdot X_{U(IV)}\cdot X_{HNO_2}{}^{0.38}\cdot X_{H^+}{}^{27.8}$ $0.8 \le X_{H^+}$ $\frac{\partial X_{U(IV)}}{\partial t} = -1.3\times10^{-2}\cdot X_{U(IV)}\cdot X_{HNO_2}{}^{0.38}$	（式１１．４－２６）	2
$U(IV)+O_2 + H_2O \rightarrow 2U(VI)+4H^+$ $\frac{\partial X_{U(IV)}}{\partial t} = -2.5\times10^{-4}\cdot\frac{X_{U(IV)}}{X_{H^+}}$	（式１１．４－２７）	2
$N_2H_5^+ + HNO_2 \rightarrow H^+ + 2H_2O + HN_3$ $\frac{\partial X_{HNO_2}}{\partial t} = -3.7\times10^{4}\cdot X_{H^+}\cdot X_{HNO_2}\cdot X_{N_2H_5^+}$	（式１１．４－２８）	2
$HNO_2 + NH_3OH^+ \rightarrow H^+ + 2H_2O + N_2O$ $\frac{\partial X_{HNO_2}}{\partial t} = -7.59\times10^{11}\cdot exp\left(-\frac{6350}{T}\right)\cdot X_{H^+}\cdot X_{HNO_2}\cdot X_{NH_3OH^+}$	（式１１．４－２９）	2
$HNO_3 \rightarrow HNO_2$ $\frac{\partial X_{HNO_2}}{\partial t} = -1.0\times10^{-4}$	（式１１．４－３０）	2
$HNO_2 + 2H_2O \rightarrow NO_3^- + H^+ + H_2$ $\frac{\partial X_{HNO_2}}{\partial t} = -1.0\times10^{-2}\cdot X_{HNO_2}$	（式１１．４－３１）	2

表１１．４－２　ESSCARに組み込まれた水相中の化学反応式および化学反応速度式（つづき　３／６）

水相化学反応式および化学反応速度式		引用文献
$N_2H_5^+ + NO_3^- \xrightarrow{Tc} NH_3 + 3H_2O + N_2H_3$ $\frac{\partial X_{N_2H_5^+}}{\partial t} = -2.8333\times10^{11}\cdot exp\left(-\frac{71000}{RT}\right)\cdot X_{Tc}\cdot\left(\frac{X_{N_2H_5^+}}{0.1}\right)^{0.66}$	（式１１．４－３２）	16, 17
$2Np(V) + NO_3^- + 3H^+ \rightarrow 2Np(VI) + HNO_2 + H_2O$ $\frac{\partial X_{Np(V)}}{\partial t} = -1.8\times10^{-3}\cdot X_{NO_3^-}{}^2\cdot\frac{X_{H^+}{}^{1.3}\cdot X_{HNO_2}\cdot X_{Np(V)}}{X_{HNO_2}+X_{Np(V)}}$	（式１１．４－３３a）	18
$2Np(V) + 3H^+ + NO_3^- \leftrightarrow 2Np(VI) + HNO_2 + H_2O$ $\frac{\partial X_{Np(V)}}{\partial t} = k_f\cdot X_{Np(V)} + K_r\cdot X_{Np(VI)}$ $k_f = 10^{-1.21}\cdot X_{HNO_3}\cdot X_{HNO_2}{}^{0.5}\cdot\frac{y_s y_u{}^{0.5}}{a_w{}^{0.5}}$ $k_r = \frac{k_f\cdot X_{HNO_2}{}^{0.5}}{k_{app}\cdot X_{HNO_3}{}^2}$ $log\left(\frac{y_s y_u{}^{0.5}}{a_w{}^{0.5}}\right) = -0.00578\cdot X_{HNO_3}{}^2 + 0.3100\cdot X_{HNO_3} - 0.3624\cdot X_{HNO_3}{}^{0.5}$ $k_{app} = k_{mix} = \frac{y_s{}^2}{(y_u a_w)^{0.5}}$ $log\, k_{mix} = -2.77$ $log\left(\frac{y_s{}^2}{(y_u a_w)^{0.5}}\right) = -0.01121\cdot X_{HNO_3}{}^2 + 0.4074\cdot X_{HNO_3} - 0.7187\cdot X_{HNO_3}{}^{0.5}$	（式１１．４－３３b）	19, 20

表１１．４－２　ESSCARに組み込まれた水相中の化学反応式および化学反応速度式（つづき　４／６）

水相化学反応式および化学反応速度式		引用文献
$2Np(IV)+NO_3^-+3H_2O \rightarrow 2Np(V)+HNO_2+5H^+$ $\frac{\partial X_{Np(IV)}}{\partial t}=-9.5\times10^{-4}\cdot X_{Np(IV)}\cdot X_{Np(V)}\cdot X_{HNO_2}^{-0.5}$	（式１１．４－３４）	21
$2Np(VI)+U(IV)+2H_2O \rightarrow 2Np(V)+U(VI)+4H^+$ $\frac{\partial X_{Np(VI)}}{\partial t}=-14.4\cdot X_{Np(VI)}\cdot X_{U(IV)}$	（式１１．４－３５）	22
$2Np(V)+U(IV)+4H^+ \rightarrow 2Np(IV)+U(VI)+2H_2O$ $\frac{\partial X_{Np(V)}}{\partial t}=-4.5\cdot X_{Np(V)}\cdot X_{U(IV)}\cdot\left(\frac{1.6}{X_{H^+}^{\ 2}}+1.42\cdot X_{H^+}\right)$	（式１１．４－３６）	23
$2Np(VI)+2NH_3OH^+ \rightarrow 2Np(V)+4H^++N_2+2H_2O$ $\frac{\partial X_{Np(VI)}}{\partial t}=-92.1\cdot\frac{X_{Np(VI)}\cdot X_{NH_3OH^+}}{X_{H^+}}$	（式１１．４－３７）	24
$2Np(VI)+2N_2H_5^+ \rightarrow 2Np(V)+2H^++N_2+2NH_4^+$ $\frac{\partial X_{Np(VI)}}{\partial t}=-8.3\cdot\frac{X_{Np(VI)}\cdot X_{N_2H_5^+}}{X_{H^+}^{\ 1.3}}$	（式１１．４－３８）	25
$Pu(IV)+Np(IV)+2H_2O \rightarrow Pu(III)+Np(V)+4H^+$ $\frac{\partial X_{Np(IV)}}{\partial t}=-70.0\cdot\frac{X_{Pu(IV)}\cdot X_{Np(IV)}}{X_{H^+}^{\ 4}}$	（式１１．４－３９）	26
$Pu(III)+Np(VI) \rightarrow Pu(IV)+Np(V)$ $\frac{\partial X_{Np(VI)}}{\partial t}=-1.0\cdot X_{Pu(III)}\cdot X_{Np(VI)}\cdot\left(2130.0-\frac{186.0}{X_{H^+}}\right)$	（式１１．４－４０）	27

表１１．４－２　ESSCARに組み込まれた水相中の化学反応式および化学反応速度式（つづき　５／６）

水相化学反応式および化学反応速度式		引用文献
$Pu(III)+Np(V)+4H^{+}\rightarrow Pu(IV)+Np(IV)+2H_2O$ $\frac{\partial X_{Np(V)}}{\partial t}=-5.98\times10^{-2}\cdot\frac{X_{Pu(III)}\cdot X_{Np(V)}}{X_{H^{+}}{}^{1.3}}$	（式１１．４－４１）	28
$2Np(V)+4H^{+}\leftrightarrow Np(VI)+Np(IV)+2H_2O$ $\frac{\partial X_{Np(V)}}{\partial t}=-1.6\times10^{-3}\cdot X_{H^{+}}{}^{2}\cdot X_{Np(V)}{}^{2}$ $\frac{\partial X_{Np(IV)}}{\partial t}=-2.5\cdot X_{Np(IV)}\cdot X_{Np(VI)}\cdot(2.16+12.5X_{NO_3^-})$	（式１１．４－４２）	29, 30, 31
$2Pu(IV)+2N_2H_5^{+}\rightarrow 2Pu(III)+2NH_4^{+}+N_2+2H^{+}$ $\frac{\partial X_{Pu(IV)}}{\partial t}=-3.8\times10^{-2}\cdot\frac{X_{Pu(IV)}\cdot X_{N_2H_5^{+}}}{X_{H^{+}}+0.35}$	（式１１．４－４３）	32
$Pu(V)+Pu(IV)\rightarrow Pu(VI)+Pu(III)$ $\frac{\partial X_{Pu(V)}}{\partial t}=-250.0\cdot\frac{X_{Pu(V)}\cdot X_{Pu(IV)}\cdot X_{H^{+}}}{X_{H^{+}}+0.054}$	（式１１．４－４４）	33
$Pu(V)+Pu(III)+4H^{+}\rightarrow 2Pu(IV)+2H_2O$ $\frac{\partial X_{Pu(V)}}{\partial t}=-37.0\cdot X_{Pu(V)}\cdot X_{Pu(III)}\cdot X_{H^{+}}$	（式１１．４－４５）	34
$2Pu(IV)+HNO_2+H_2O\rightarrow 2Pu(V)+3H^{+}+NO_3^{-}$ $\frac{\partial X_{Pu(V)}}{\partial t}=-7.9\cdot\frac{X_{Pu(IV)}\cdot X_{HNO_2}}{X_{H^{+}}}$	（式１１．４－４６）	35, 36
$Pu(VI)+Pu(III)\rightarrow Pu(V)+Pu(IV)$ $\frac{\partial X_{Pu(V)}}{\partial t}=-276.0\cdot X_{Pu(VI)}\cdot X_{Pu(III)}$	（式１１．４－４７）	37

表１１．４－２　ESSCARに組み込まれた水相中の化学反応式および化学反応速度式（つづき　６／６）

水相化学反応式および化学反応速度式		引用文献
$Pu(V)+3H^{+}+NO_3^{-}\rightarrow 2Pu(VI)+HNO_2+2H_2O$ $\frac{\partial X_{Pu(V)}}{\partial t}=-3.575\cdot X_{Pu(V)}\cdot X_{HNO_2}{}^{0.5}\cdot X_{NO_3^-}{}^{0.4}\cdot X_{H^+}{}^{0.5}$	（式１１．４－４８）	36
$2Pu(V)+4H^{+}\rightarrow Pu(VI)+Pu(IV)+2H_2O$ $\frac{\partial X_{Pu(V)}}{\partial t}=-0.345\cdot X_{Pu(V)}{}^{2}\cdot X_{H^+}$	（式１１．４－４９）	38
$2Pu(VI)+2N_2H_5^{+}\rightarrow 2Pu(V)+2NH_4^{+}+N_2+2H^{+}$ $\frac{\partial X_{Pu(IV)}}{\partial t}=-0.314\cdot\frac{X_{Pu(VI)}\cdot X_{N_2H_5^+}}{X_{H^+}}$	（式１１．４－５０）	39
$2Pu(VI)+U(IV)+2H_2O\rightarrow 2Pu(V)+U(VI)+4H^{+}$ $\frac{\partial X_{Pu(IV)}}{\partial t}=-372.0\cdot\frac{X_{Pu(VI)}\cdot X_{U(IV)}}{X_{H^+}{}^{1.2}}$	（式１１．４－５１）	40
$Pu(IV)+2Np(VI)+2H_2O\rightarrow Pu(VI)+2Np(V)+4H^{+}$ $\frac{\partial X_{Pu(IV)}}{\partial t}=-0.24\frac{X_{Pu(IV)}\cdot X_{Np(VI)}}{X_{H^+}{}^{3}}$	（式１１．４－５２）	41

表１１．４－３　ESSCARに組み込まれた有機相中の化学反応式および化学反応速度式

水相化学反応式および化学反応速度式		引用文献
$U(IV)+2Pu(IV)+2H_2O \rightarrow U(VI)+2Pu(III)+4H^+$ $\frac{\partial Y_{Pu(IV)}}{\partial t}=-6.5\frac{Y_{U(IV)}\cdot Y_{Pu(IV)}}{Y_{H^+}{}^2}$	（式１１．４－５３）	2
$2Pu(III)+3H^+ + NO_3^- \rightarrow 2Pu(IV)+HNO_2+2H_2O$ $\frac{\partial Y_{Pu(III)}}{\partial t}=-1.5\times 10^{-1}\cdot Y_{Pu(III)}\cdot Y_{HNO_2}\cdot Y_{H^+}{}^{3.1}$	（式１１．４－５４）	2
$U(IV)+NO_3^- +2H_2O \rightarrow U(VI)+H^+ +HNO_2$ $Y_{H^+}<0.34$ $\frac{\partial Y_{U(IV)}}{\partial t}=-1.6\times 10^{-2}\cdot Y_{U(IV)}\cdot Y_{HNO_2}{}^{0.49}$ $0.34\le Y_{H^+}$ $\frac{\partial Y_{U(IV)}}{\partial t}=-4.0\times 10^{-2}\cdot Y_{U(IV)}\cdot Y_{H^+}{}^{0.63}\cdot Y_{HNO_2}{}^{0.49}$	（式１１．４－５５）	2
$2U(IV)+O_2+H_2O \rightarrow 2U(VI)+4H^+$ $\frac{\partial Y_{U(IV)}}{\partial t}=-3.2\times 10^{-3}\frac{Y_{U(IV)}}{Y_{H^+}{}^{0.86}}$	（式１１．４－５６）	2

１１．４．３　計算例

ESSCAR を用いた抽出シミュレーション計算の例として、１１．４．３．１項で使用済燃料溶解液抽出分離試験のシミュレーション計算結果、１１．４．３．２項で大型再処理施設分離第１サイクル工程におけるネプツニウムの抽出挙動解析結果を記述する。

１１．４．３．１　使用済燃料溶解液抽出分離試験

ESSCARによる計算結果の妥当性を検証することを目的として、NUCEFαγセルで実施された使用済燃料溶解液抽出分離試験（SFEX-2 試験）のシミュレーション計算を行い、計算結果と試験結果の比較および検討を行った。

所要計算時間は、HP-UX（HP-C180）、Windows（Pentium550MHz）共に、約 10 分であった。

（１）　試験の概要

本試験は、大型再処理施設分離第１サイクル工程を模擬したものであり（ウラン逆抽出部を除く）、試験装置は小型ミキサセトラ３台で構成される（**図１１．４－１**）。試験は、使用済燃料溶解液の給液開始から１１時間の連続運転を行い、試験終了後、各抽出器の各段について、有機相および水相の分析が行われた。

使用済燃料溶解液（燃焼度 29,000MWd/t、PWR）の分析値を表１１．４－４に示す。

表１１．４－４　使用済燃料溶解液の組成

成分	濃度
HNO_3	3.10 (mol/l)
U	2.13×10^{2} (g/l)
Pu	1.15 (g/l)
Np	1.10×10^{-1} (g/l)*
Zr	5.94×10^{-1} (g/l)
Tc	9.36×10^{-2} (g/l)
HNO_2	7.40×10^{-4} (mol/l)

*　ORIGEN2 による燃焼計算結果

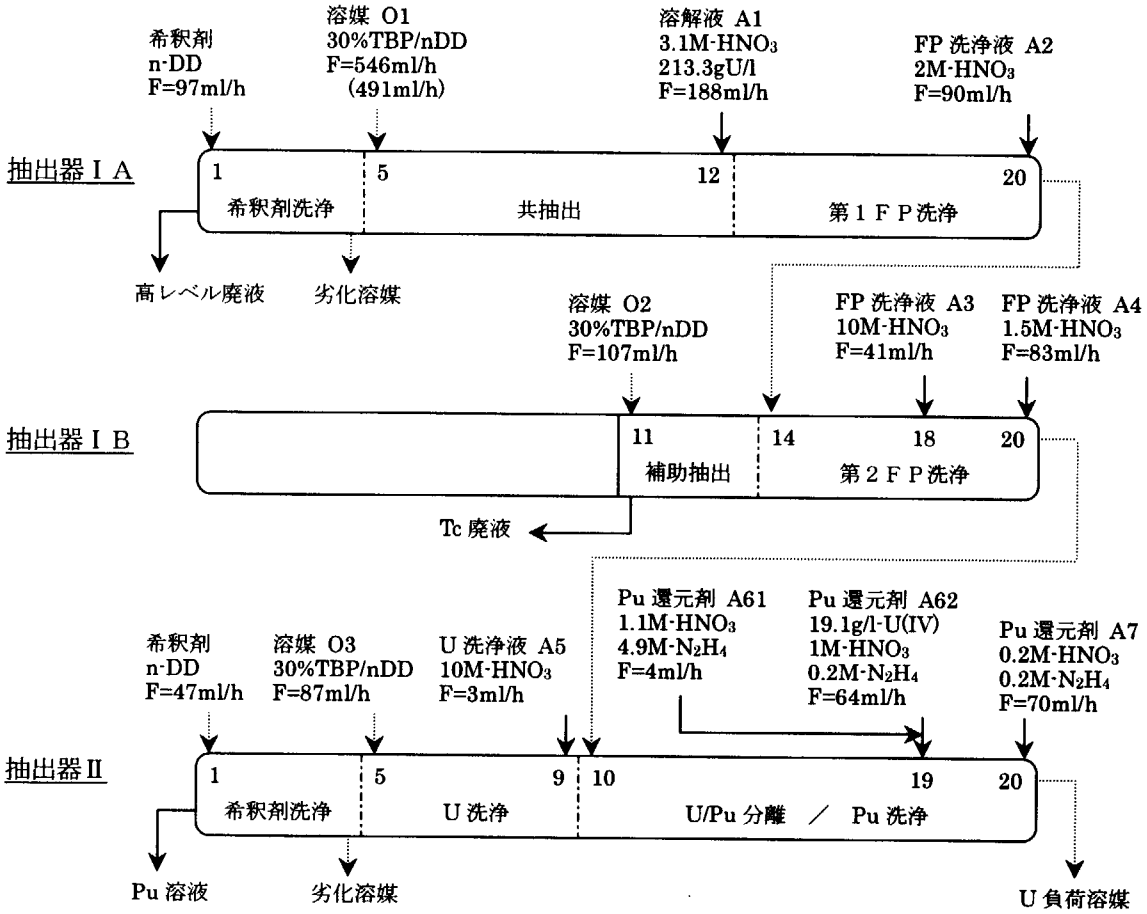


図１１．４－１　使用済燃料溶解液抽出分離試験フロー。

（２）　計算結果と試験結果との比較

計算結果および試験結果を**図１１．４－２～図１１．４－７**に示す。

硝酸、ウラン、プルトニウム、およびテクネチウムの計算結果については、試験結果との間に良い一致が得られた。

ジルコニウムの計算結果は、試験結果との間に有意な差異がみられる。計算では、抽出器ＩＡにおいてジルコニウムはほとんど抽出されず、ほぼ全量が廃液側へと移行するのに対し、試験結果では、抽出器ＩＡにおいて、ジルコニウムの有意な量が抽出される結果となった。そのため、抽出器ＩＢおよび抽出器Ⅱにおけるジルコニウム濃度の計算結果は、試験結果を大幅に下回ることとなった。これは、ジルコニウムの分配係数算出式（**式１１．４－１６**）にテクネチウムとの共抽出[42)]の効果が考慮されておらず、その分、分配係数を低く算出しているためと考えられる。

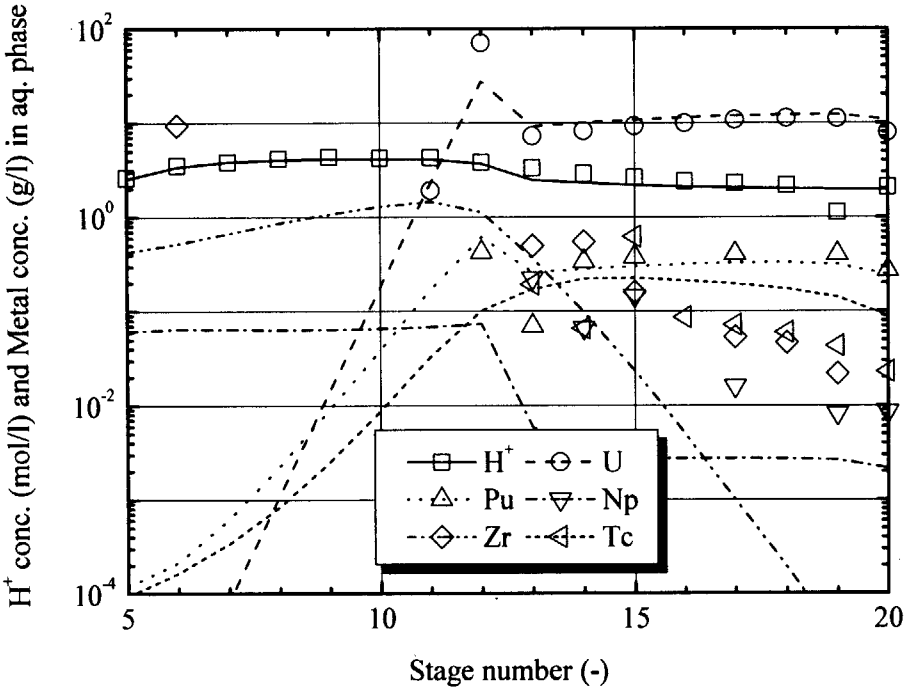


図１１．４－２　シミュレーション計算結果と試験結果の比較（抽出器ＩＡ有機相）。

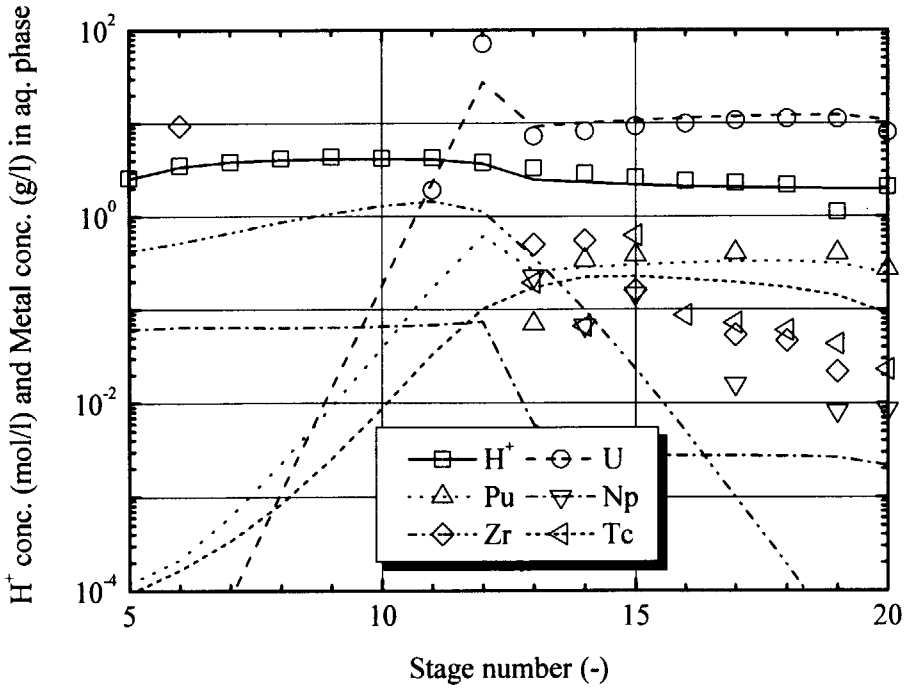


図１１．４－３　シミュレーション計算結果と試験結果の比較（抽出器ＩＡ水相）。

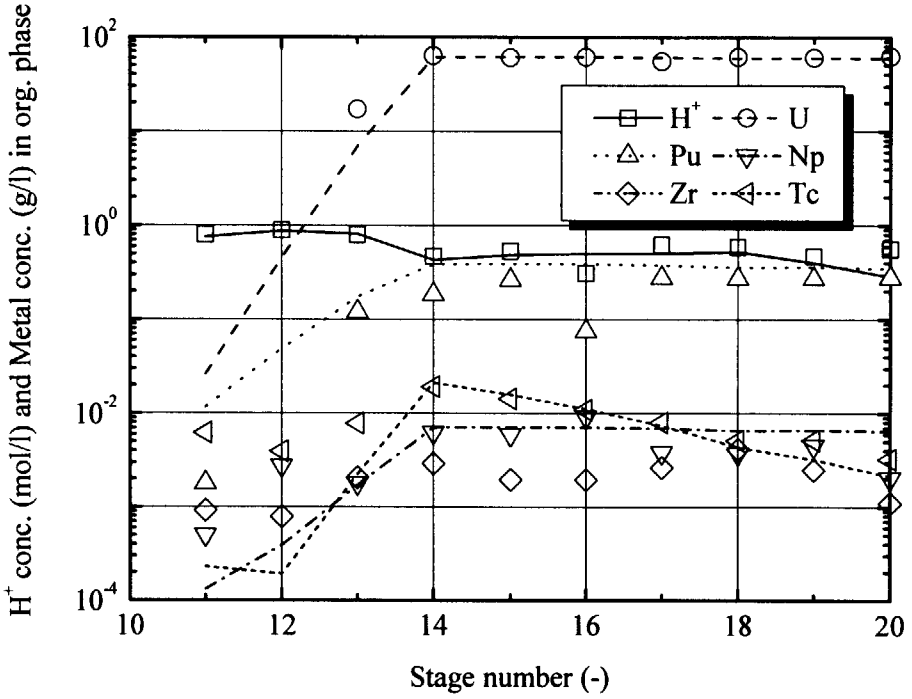


図１１．４－４　シミュレーション計算結果と試験結果の比較（抽出器ＩＢ有機相）。

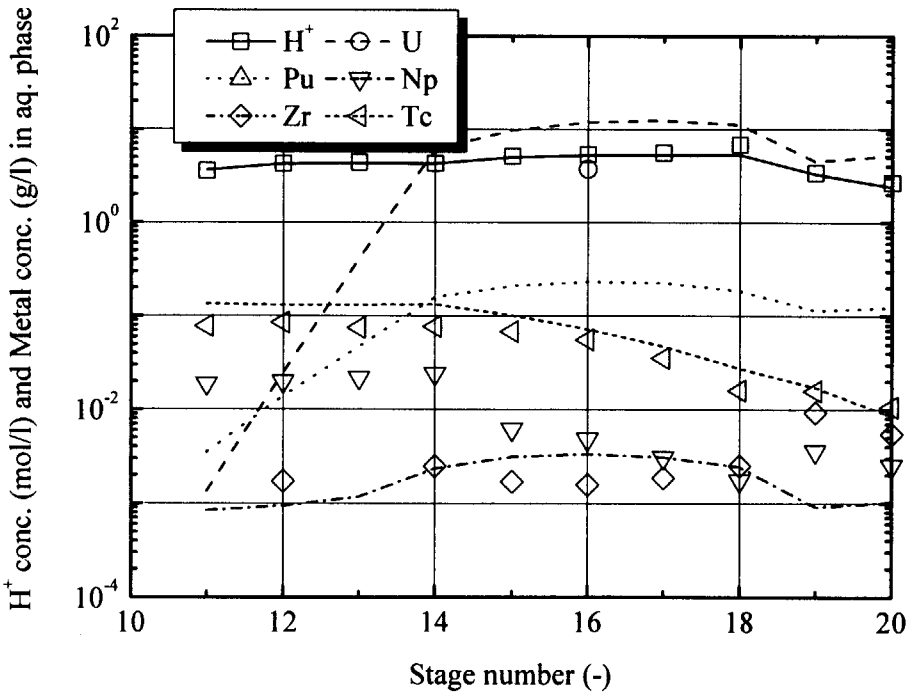


図１１．４－５　シミュレーション計算結果と試験結果（抽出器ＩＢ水相）。

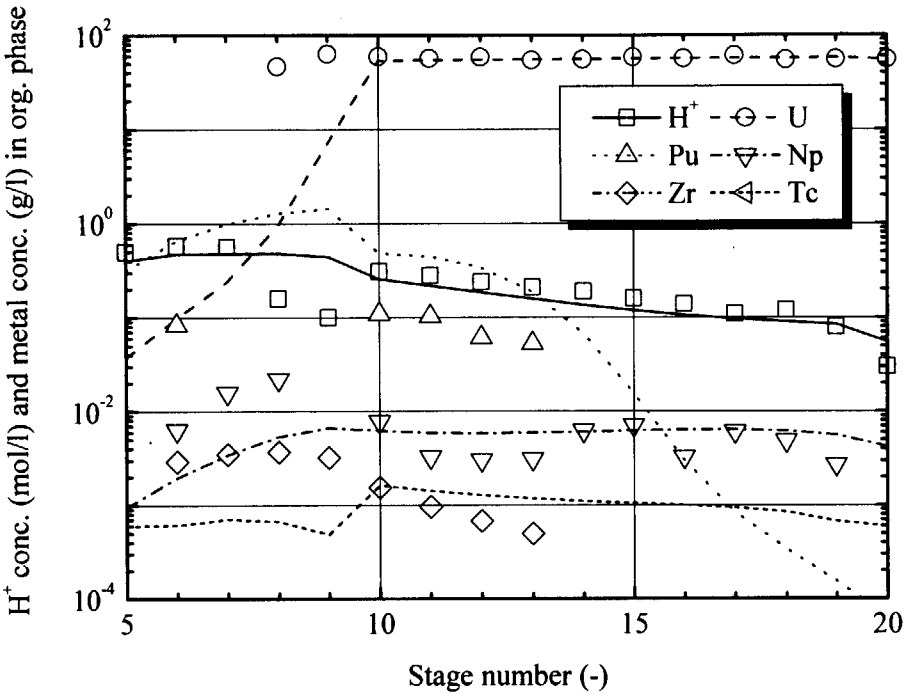


図１１．４－６　シミュレーション計算結果と試験結果の比較（抽出器Ⅱ有機相）。

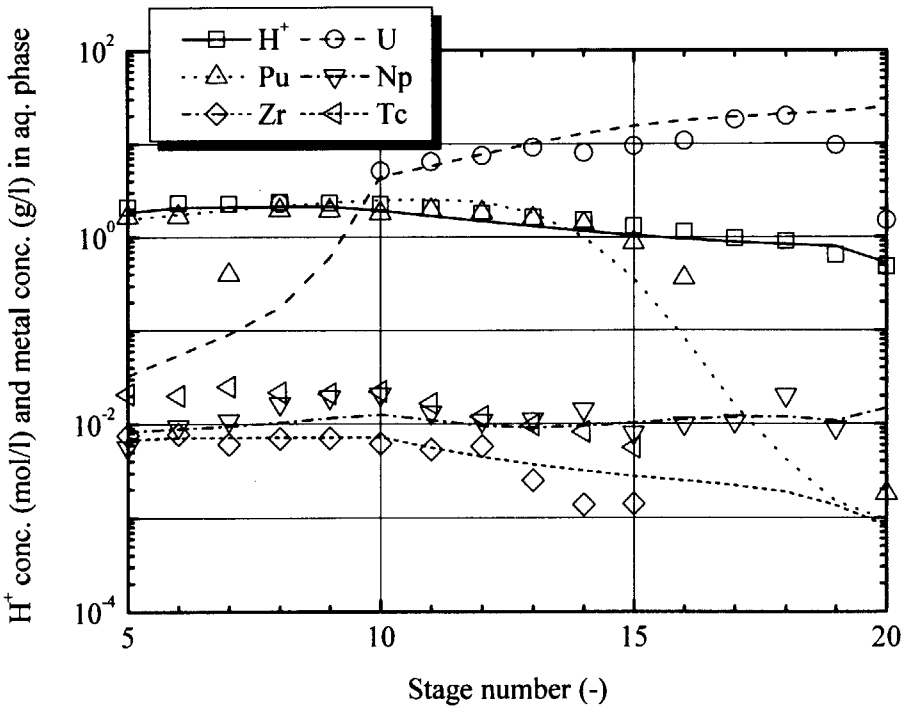


図１１．４－７　シミュレーション計算結果と試験結果（抽出器ⅡＡ水相）。

ネプツニウムについては、抽出器IIにおける計算結果の試験結果の再現性は、概ね良好であるが、抽出器ＩＡおよび抽出器ＩＢ水相下流側で両者の差異が大きい。前者の差異の原因として、入力で設定した使用済燃料溶解液中のネプツニウム濃度の価数が適切でないことが考えられる。また、試験結果では、抽出器ＩＢ水相下流側でネプツニウム濃度が高く、これは抽出性の低い Np(V)の存在によるものと考えられる。抽出器ＩＡから抽出器ＩＢに供給されるネプツニウムは、主に抽出性の高い Np(VI)であると考えられるので、硝酸濃度が比較的高い抽出器ＩＢにおいて、Np(VI)の有意な量が Np(V)に還元されたと考えられる。この反応を十分に再現できていないことが、後者の差異の原因と考えられる。この反応に関係する（**式１１．４－３３b**）および（**式１１．４－４２**）を含めた今後の検討が必要である。

１１．４．３．２　大型再処理施設分離第１サイクル工程でのネプツニウムの抽出挙動解析

ESSCAR を用いた実規模工程のシミュレーション計算例として、想定した大型再処理施設分離第１サイクル工程のシミュレーション計算結果、および同工程におけるネプツニウムの抽出挙動解析の結果について記述する。

（１）　大型再処理施設分離第１サイクル工程の概要

想定した分離第１サイクル工程は、パルスカラム５台およびミキサセトラ３台より構成される（**図１１．４－８**）。この工程の機能は、使用済燃料溶解液に含まれる各元素を、それらの抽出性の違いを利用し、ウラン、プルトニウム、およびその他元素に分けることにある。

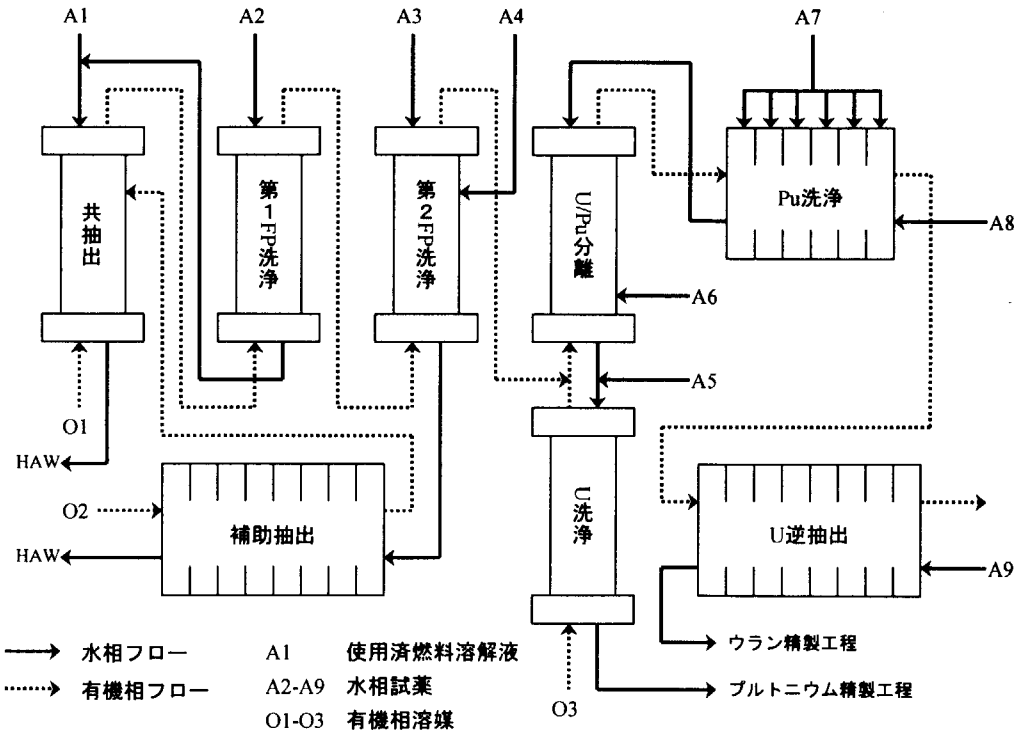


図１１．４－８　大型再処理施設分離第１サイクル想定フロー。

（2） PUREX工程におけるネプツニウムの抽出特性

PUREX工程において、使用済燃料溶解液に含まれる各元素は、高レベル廃液、ウラン製品およびプルトニウム製品のいずれかに移行することとなる。ウランおよびプルトニウムを除く多くの元素は、分離第1サイクル工程の共抽出部およびFP洗浄部においてそのほとんどが高レベル廃液へと移行し、ウラン／プルトニウム分配部（U洗浄塔、U/Pu分離塔およびPu洗浄器）において、有意な濃度では存在しない。これに対し、ネプツニウムは有意な量が抽出性の高いNp(VI)としてウランおよびプルトニウムに同伴し、ウラン／プルトニウム分配部へと移行する。

ネプツニウムはウラン／プルトニウム分配部で複雑な抽出挙動を示す。これは、ネプツニウムが、酸化還元反応の活発なウラン／プルトニウム分配部において、Np(IV)、Np(V)およびNp(VI)として存在し得ること、そして、それらの抽出特性が異なることによると考えられる。

硝酸－TBP系でのネプツニウムの分配係数は、ウランおよびプルトニウムと同様に、硝酸濃度に従い単調に増加し、その関係は、DNp(V) << DNp(IV) <DNp(VI)である（**表１１．４－５**）。

表１１．４－５　ネプツニウム分配係数（30 vol% TBP/n-DD、25℃）[43), 44)]

水相硝酸濃度(mol/l)	DNp(IV)	DNp(V)	DNp(VI)
0.5	0.20	-	2.2
1	0.75	0.012	5.3
2	2.1	0.0145	12.5
3	3.5	0.0175	17
4	5.2	0.020	20
5	7.1	-	22

PUREX工程のネプツニウム移行率に関する運転実績値を**表１１．４－６**にまとめた。ウランとプルトニウムが、ウラン／プルトニウム分配部において正常に分離される条件の下で、ネプツニウムは、ウラン製品側、プルトニウム製品側のいずれにも移行し得ることが分かる。

表１１．４－６　共抽出部およびウラン／プルトニウム分配部でのネプツニウムの移行率

再処理施設	高レベル廃液	ウラン製品	プルトニウム製品
東海再処理工場[45)]	50～60	12～20	24～35
MILLI[46)]	≃10	50～85*	15～50*
WAK[47), 48)]	≃50	30～93*	7～70*
UP3[49)]	-	90～100*	0～10*
Marcoule pilot plant[50)]	28～68	0.1	32～72

* ウラン／プルトニウム分配部に供給されるネプツニウムを100とした場合の移行率

（3） 工程解析

PUREX 工程ウラン／プルトニウム分配部におけるネプツニウムの抽出挙動メカニズムを把握することを目的とし、**図１１．４－８**に示した分離第１サイクル工程のシミュレーション計算を行った。まず、プルトニウム洗浄液（**図１１．４－８**の供給液 A8）の流量を、想定した標準的運転条件を基準として-50 %から+100 %まで 5 %刻みに変化さたシミュレーション計算を行い、ウラン、プルトニウム、およびネプツニウムの各製品側への移行率の変化を調べた。次に、各計算ケースの結果より、パルスカラムの各メッシュ、およびミキサセトラの各段における、各成分の濃度および分配係数（**式１１．４－７**）～（**式１１．４－２２**）と各反応速度（**式１１．４－２３**）～（**式１１．４－５６**）を調べ、それらがネプツニウムの移行率に与える影響を総合的に検討し、その抽出挙動メカニズムの把握を試みた。

（4） 計算結果

想定した標準的運転条件の計算結果を**図１１．４－９～図１１．４－１６**に示す。パルスカラムの計算結果は、シャフト部を 50 メッシュに分割し、有機相上流側をメッシュ番号 1、下流側をメッシュ番号 50 として図示した。ミキサセトラの計算結果は、有機相上流側を段番号 1 として図示した。また、工程に供給する使用済燃料溶解液中のプルトニウムはその全量が Pu(IV)であるとし、工程内の Pu(V)および Pu(VI)濃度の計算値は Pu(IV)および Pu(III)濃度の計算値に比べ十分に低いため図から除外した。所要計算時間は、UNIX（HP-C180）、Windows（Pentium550MHz）共に、約 90 分であった。

プルトニウム洗浄液流量に対する、ウラン、プルトニウムおよびネプツニウムの移行率の計算結果を、**図１１．４－１７**および**図１１．４－１８**に示す。計算結果は、ウランとプルトニウムの分離が正常に行われる運転条件の下で、ネプツニウムがウラン製品側、プルトニウム製品側のいずれにも移行し得ること、そして、その移行率がプルトニウム洗浄液流量に対し敏感に変化することを示している。

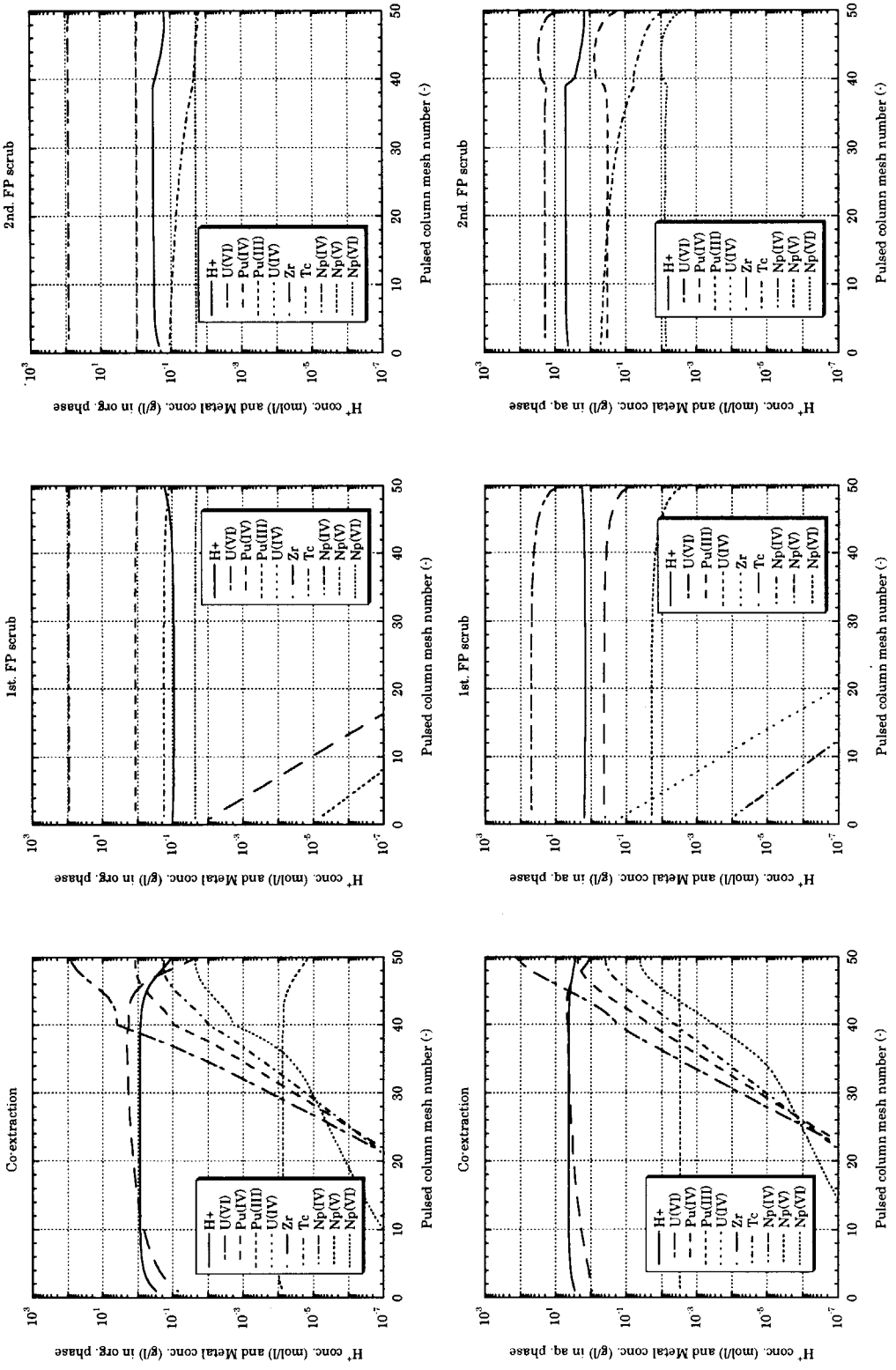


図１１．４－９ａ，９ｂ　共抽出塔計算結果（左上：有機相，左下：水相）。

図１１．４－１０ａ，１０ｂ　第１FP 洗浄塔計算結果（中上：有機相，中下：水相）。

図１１．４－１１ａ，１１ｂ　第２FP 洗浄塔計算結果（右上：有機相，右下：水相）。

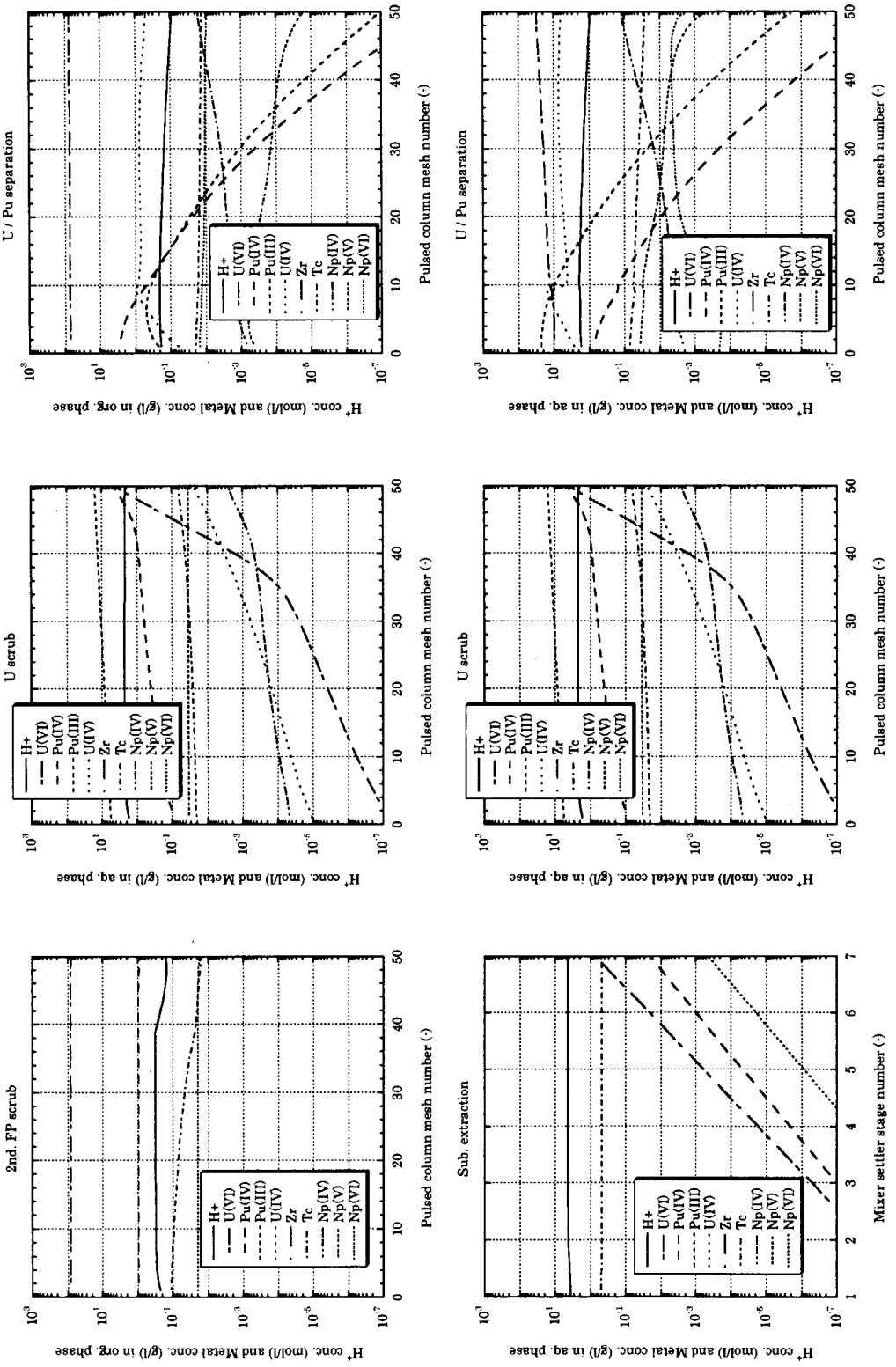


図１１．４－１２ａ，１２ｂ　補助抽出器計算結果（左上：有機相，左下：水相）。

図１１．４－１３ａ，１３ｂ　ウラン洗浄塔計算結果（中上：有機相，中下：水相）。

図１１．４－１４ａ，１４ｂ　ウラン／プルトニウム分離塔計算結果（右上：有機相，右下：水相）。

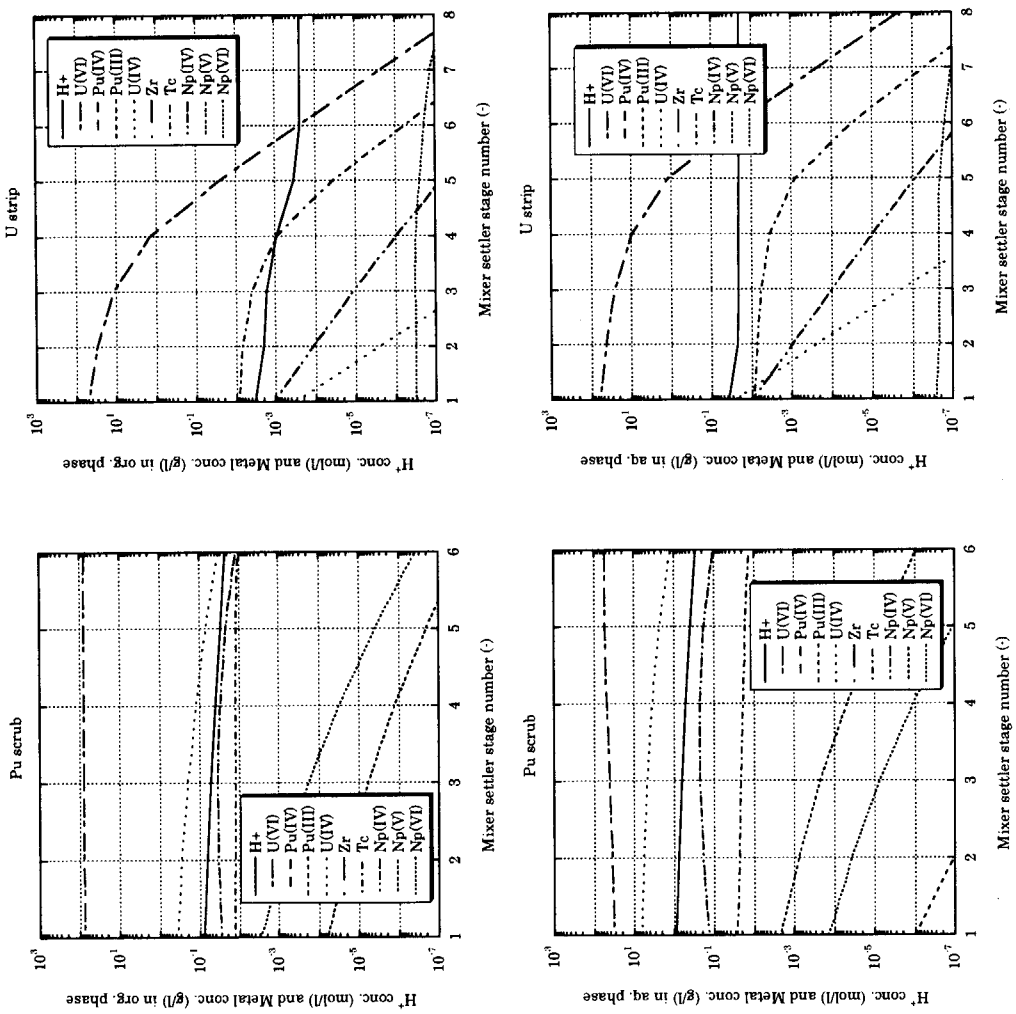


図１１．４－１５ａ，１５ｂ　プルトニウム洗浄器計算結果（左上：有機相，左下：水相）。

図１１．４－１６ａ，１６ｂ　ウラン逆抽出器計算結果（右上：有機相，右下：水相）。

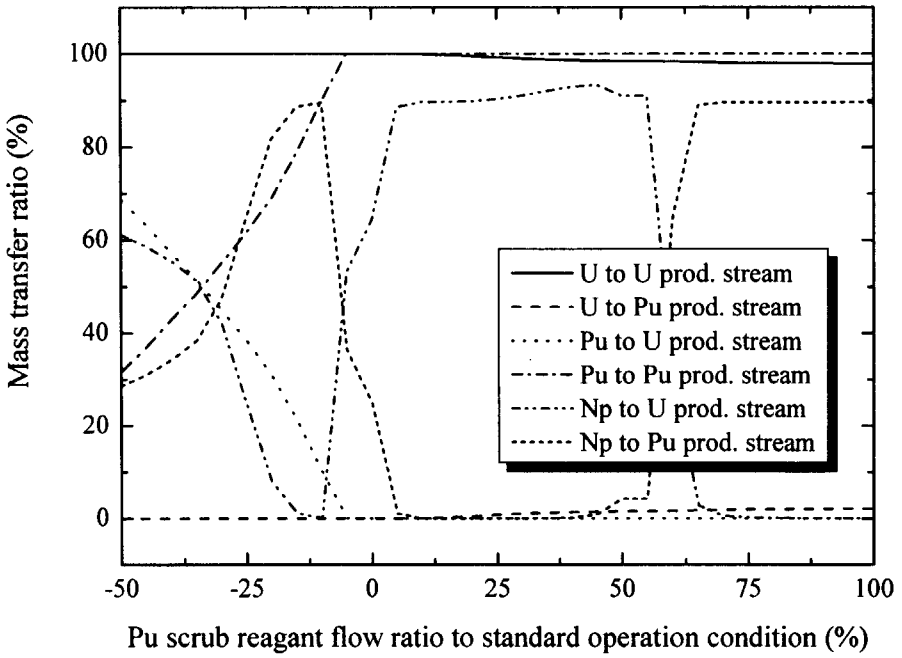


図１１．４－１７　プルトニウム洗浄液流量に対するウラン、プルトニウムおよびネプツニウムの移行率変化。

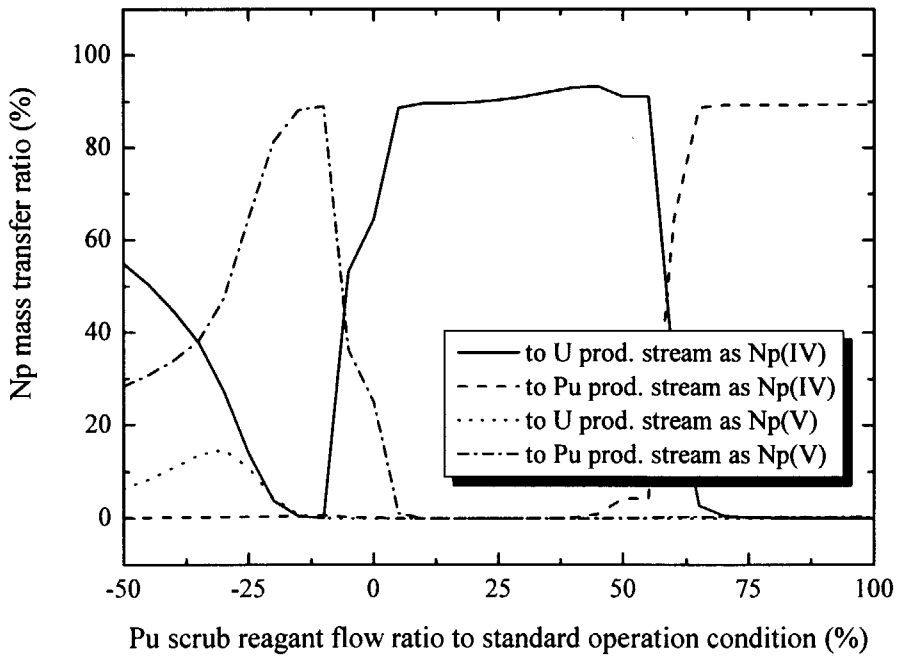


図１１．４－１８　プルトニウム洗浄液流量に対するネプツニウムの移行率変化。

（5）考察

ウラン／プルトニウム分配部の各計算ケースの結果には、以下の共通点がある。

- **ネプツニウムはウラン／プルトニウム分配部に Np(VI)として供給され、速やかに Np(V)または Np(IV)に還元される。**
- **ネプツニウムは Np(V)または Np(IV)として各製品側に移行し、Np(VI)としては移行しない。**

そこで、ネプツニウムの抽出挙動についての検討は、Np(V)および Np(IV)に注目して行った。

プルトニウム洗浄液流量の変化が、ネプツニウムの移行率に及ぼす影響は、２つに分けて考えることができるとした。一方は工程内の硝酸濃度の変化による各成分の分配係数および酸化還元反応速度の変化によるもの、他方は滞留時間の変化による物質移動量の変化によるものである。

（ｉ） 硝酸濃度変化の影響

プルトニウム洗浄液は低硝酸濃度であり、その流量の増加に従いウラン／プルトニウム分配部の硝酸濃度は低下する。硝酸濃度の低下に従い、Np(V)および Np(IV)の分配係数が低下する。これは、ネプツニウムのプルトニウム製品側への移行率増加に寄与する。

硝酸濃度の低下はプルトニウムの分配係数の低下を同時にもたらす。これにより、ウラン／プルトニウム分配部の有機相下流側におけるプルトニウム濃度が低下し、Pu(IV)の還元剤として供給される U(IV)が Pu(IV)に対して余剰となり、Np(V)の U(IV)による還元反応速度が上昇する。この反応速度の上昇により、工程内のネプツニウム濃度は Np(IV)が支配的となる。ウラン／プルトニウム分配部における Np(IV)の分配係数は 1 前後であり、ネプツニウムが Np(IV)として、どちらの製品側への移行に寄与するかは、ここでの Np(IV)の分配係数に大きく依存すると考えられる。

また、上述の U(IV)による Np(V)の Np(IV)への還元反応は遅いとされ[51),52),53)]、この理由として、反応が達成されるには Np-O 結合を解く必要があるためとされている[51),52)]。これに対し、ESSCAR による計算では、ウラン／プルトニウム分配部におけるこの反応は速いことを示す結果となった。この違いは、ウラン／プルトニウム分配部の硝酸濃度が低いため抽出性が低い Np(V)の水相中の濃度が比較的高いことによるもので、両者が矛盾するものではない。

（ii） 滞留時間変化の影響

プルトニウム洗浄液流量の増加に従い、水相の滞留時間が減少する。滞留時間の減少は、水相から有機相への物質移動量を低下させ、ネプツニウムの移行率に影響を及ぼすと考えられる。そこで、水相の滞留時間の減少が Np(IV)および Np(V)の抽出挙動に与える影響を把握するために、ESSCAR を用いて別途計算を行った。その結果、Np(IV)についてはプルトニウム製品側への移行率増加に大きく寄与するのに対し、Np(V)については移行率への影響は僅かであった。す

なわち、滞留時間の変化は主に Np(IV)の抽出挙動についてのみ影響を及ぼし、滞留時間の減少は Np(IV)としてのプルトニウム製品側への移行率増加に寄与すると考えることができる。

（iii） 移行率変化の考え方

（ｉ）項および（ii）項に記述した考え方を、プルトニウム洗浄液流量が増加する場合について、**図１１．４－１９**にまとめた。同図において、①と②、および②と③の効果は、ネプツニウムの移行率に対して相反する影響を、①と③の効果は、同様の影響を及ぼす。ただし、後者の関係において、①の効果が Np(V)としてのプルトニウム製品側への移行に寄与することに対し、③の効果は Np(IV)としての移行に寄与する点が異なる。ネプツニウムの移行率は、これら３つの効果のどれが支配的となるかで決まると考えられる。

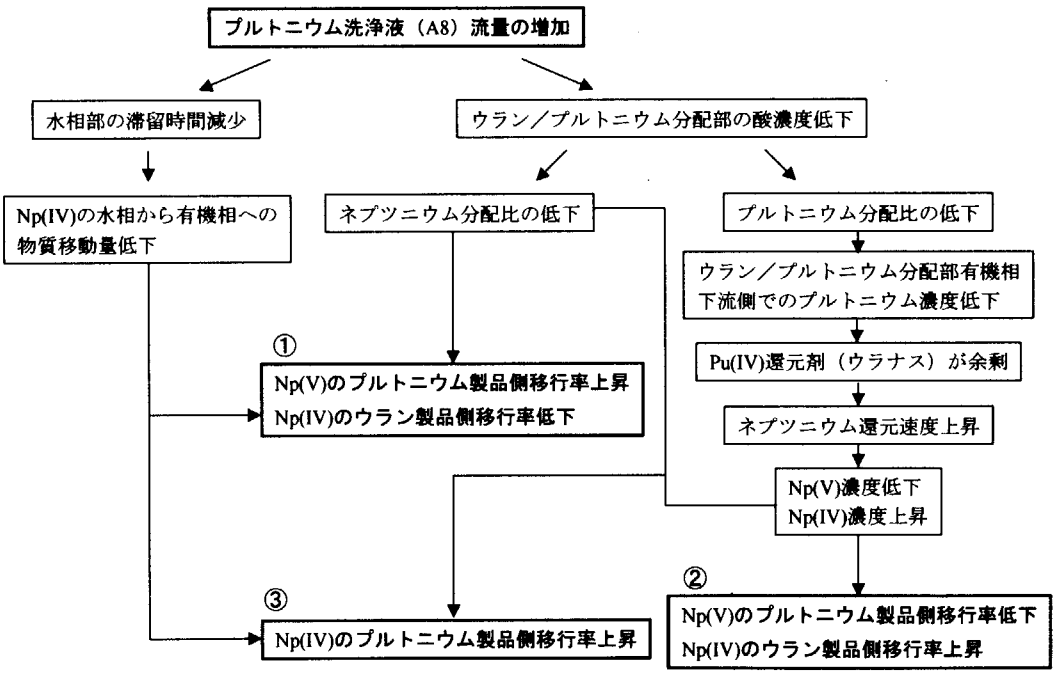


図１１．４－１９　ウラン／プルトニウム分配部におけるネプツニウム移行率変化の考え方。

この考え方を**図１１．４－１７**および**図１１．４－１８**に示した計算結果に適用すると、プルトニウム洗浄液流量-15 %～-10 %、+5 %～+55 %、および+65 %～+100 %の領域は、それぞれ、①、②および③の効果が支配的であると考えられる。-10 %～+5 %、および 55 %～65 %の領域は、①と②、および②と③の効果が競合していると考えることができる。

また、ネプツニウムの移行率が流量条件の変化により急激に変化する理由としては、ウラン／プルトニウム分配部において、ネプツニウム（Np(IV)）がウラン製品側およびプルトニウム

製品側の両方に移行しにくい状態（ネプツニウムの工程内蓄積）にあることが原因と考えられる。この現象は、ウラン／プルトニウム分配部におけるネプツニウム濃度が、Np(IV)が支配的となり、有機相下流側で硝酸濃度が比較的低く、水相下流側で硝酸濃度が比較的高く保たれた場合に、顕著になると考えられる。

（6） まとめ

再処理抽出工程のウラン／プルトニウム分配部において、ウランとプルトニウムの分離が正常に行われる条件の下で、ネプツニウムがウラン製品側、プルトニウム製品側のいずれにも移行し得ることを計算で示した。また、ネプツニウムのウラン／プルトニウム分配部における移行挙動メカニズムを明らかにした。

ESSCAR を用いたシミュレーション計算結果より、ウラン／プルトニウム分配部におけるネプツニウムの移行挙動について以下の結論を得た。

○ ウラン／プルトニウム分配部において、ネプツニウムの移行率を制御するには、Np(IV)の抽出挙動が重要である。

○ 想定した標準的運転条件から、プルトニウム洗浄液流量を増加することで、ウラン／プルトニウム分配部に供給されるネプツニウムのほぼ全量をNp(IV)としてウラン製品側へ移行させること、そして、プルトニウム洗浄液流量を更に増加することで、ほぼ全量をNp(IV)としてプルトニウム製品側へ移行させることが可能である。ただし、後者の場合、移行率で1～2%程度のウランがプルトニウム製品側へリークする可能性が考えられる。

○ ネプツニウムのウラン／プルトニウム分配部での移行挙動は、プルトニウム洗浄液流量の変化、すなわちここでのO/Aに敏感に反応すると考えられる。

（引用文献）

1) Watson S. B., Rainey R. H.: ORNL-TM-5123, (1975).
2) 権田浩三、岡　紘一郎、福田章二：PNCT 841-79-26 (TN841 79-26)、「Purex プロセス計算コード Revised MIXSET」、(1979)。
3) 権田浩三、Gonda K., Matsuda T.: PNCT841-82-19 (TN841 82-19)、「パルスカラムにおけるPurex プロセス計算コードPULCO」、(1982)。
4) 館盛勝一: JAERI 1331、「EXTRA-M：再処理ピュレックス工程（ミキサセトラ）解析用過渡計算コードシステム」、(1994)。

5) Richardson G.L., Swanson J.L.: HEDL-TME-7531, (1975).
6) 宝徳忍、木原武弘、内山軍蔵、藤根幸雄、前田充：JAERI-M 93-095、「亜硝酸の再処理溶液中での分配平衡」、(1993).
7) Kolarik, Z., Dressler, P.: Solvent Ext. Ion Exch., 7, 625 (1989).
8) Alcock, K.: J. Inorg. Nucl. Chem., 4, 100 (1957).
9) Adamskii, N.M.: Radiokhimiya, 2, 400 (1960). [in Russian]
10) HW-31000, (1955).
11) Petrich, G., Kolarik, Z.: KfK3080, (1981).
12) 根本剛、宮地茂彦、権田浩三：PNCT 841-81-35、「Purex プロセスにおける超ウラン元素の分配計算コード Advanced MIXSET」、(1981)。
13) Kumar S., Koganti, S.B.: J. Radioanal. Nucl. Chem., 218, 247 (1997).
14) Kumar, A., Deb, A. C., Mukerjee, S. K., Vaidya, V. N., Sood, D. D.: J. Radioanal. Nucl. Chem., 240, 357 (1999).
15) Barney, G. S.: J. Inorg Nucl. Chem., 38, 1677 (1976).
16) Garraway, J., Wilson, P. D.: Journal of Less-Common Metals, 97, 191 (1984).
17) Wilson, P. D., Garraway, J.: "Interational Meeting on Fuel Reprocessing and Waste Management", American Nuclear Society, La Grange Park (Illinois), Volume 1, 467 (1984).
18) Moulin, J. P.: CEA-R-4912, (1978).
19) Tochiyama, O., Nakamura, Y., Katayama, Y., Inoue, Y.: J. Nucl. Sci. Tech., 32, 50 (1995).
20) Tochiyama, O., Nakamura, Y., Hirota, M., Inoue, Y.: J. Nucl. Sci. Tech., 32, 118 (1995).
21) Moulin, J. P.: CEA-R-4912, (1978).
22) Silver, G. L., Buzzelli, O. R.: J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 1837 (1968).
23) Shilin, I. V., Rumyantseva, T. A.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 20, 460 (1978).
24) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F.: ibid, 19, 502 (1977).
25) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F.: ibid, 15, 190 (1973).
26) Koltunov, V. S., Marchhenko, V. I.,Zhuravleva, G. I.,Tikhonov, M. F., Shapovalov, M. P.: ibid, 18, 59 (1976).
27) Fulton, R.B., Newton, T.W.: J. Phys. Chem., 74, 1661 (1970).
28) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F., Frolov, K. M.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 23, 559 (1981).
29) Escure, H.: CEA-R-4574, (1974).
30) Frolova, L. M., Timofeev, G. A., Rykov, A. G.: Radiokhimiya, 4, 128 (1972). [in Russian]
31) Rykov, A. G., Yakovlev, G. N.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 8, 26 (1966).
32) Koltunov, V. S., Zhuravleva, G. I.: ibid, 16, 80 (1974).
33) Ryabova, A. A., Koltunov, V. S.: ibid, 22, 192 (1980).

34) Koltunov, V. S., Mikhailova, N. A.: ibid, 19, 282 (1977).

35) Koltunov, V. S., Zhuravleva, G. I.: ibid, 10, 648 (1968).

36) Koltunov, V. S., Ryabova, A. A.: ibid, 22, 481 (1980).

37) Rabideau, Sh. W., Kline, R. J.: J. Phys. Chem,.62, 617 (1958).

38) Koltunov, V. S., Tikhonov, M. F., Frolov, K. M., Shapovalov, M. P.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 22, 45 (1980).

39) Koltunov, V. S., Zhuravleva, G. I.: ibid, 15, 73 (1973).

40) Newton, T. W.: J. Phys. Chem., 62, 943 (1958).

41) Koltunov, V. S., Zhuravleva, G. I.: Sov. Radiochem. (A translation of Radiokhimiya), 23, 442 (1981).

43) Petrich, G.: Nukleare Entsorgung, 2, 317 (1983).

42) Garraway, J., Wilson, P. D.: Journal of the Less-Common Metals, 106, 183 (1985).

43) Germain, M., Gourisse, D., Sougnez, M.: J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 245 (1970).

44) Gourisse, D.: J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 831 (1971).

45) 山名元、平野弘泰、三浦信之、小松久人、草野俊胤：動燃技報、(67)、98(1988).

46) Ochsenfeld, W., Baumgarther, F., Bleyl, H. J., Ertel, D., Koch, G.: KfK 2558, (1977).

47) Koch, G.: KfK 2558, (1969).

48) Koch, G.: "Actinide Separations, ACS Symposium Series 117", Navratil, J. D., Schulz, W. W., Ed., American Chemical Society, Washington D. C., 411 (1980).

49) Boullis, B., Germain, M., Goumondy, J. P., Rouyer, H.: CEA-CONF-12196, (1994).

50) Charvillat, F., Le Bouhellec, H.: CEA-CONF 7833, (1984).

51) Guillaume, B., Moulin, J. P., Maurice, C.: "Extraction '84 (Institute of Chemical Engineers Symposium Series No. 88)", Institute of Chemical Engineers, Rugby, 31 (1984).

52) Drake, V. A.: Nuclear Energy, 26, 4, 253 (1987).

53) Baron, P., Boullis, B., Germain, M., Gue, J. P., Miquel, P., Poncelet, F. J., Dormant, J. M., Dutertre, F.; "Proc. of the International Conference and Technology Exhibition on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options GLOBAL '93", American Nuclear Society, La Grange Park (Illinois), 63 (1993).

１１．５　溶媒劣化評価コードによる推算

１１．５．１　コードの概要

本コードは、パルスカラム内の有機溶媒の放射線による劣化の程度を計算するプログラムであり、以下の４つのモジュールから構成される。

①　燃料組成計算モジュール

燃焼計算を行い、抽出操作時点における燃料ペレットの組成、放射線源、および放射線強度を計算する。

②　線源濃度等計算モジュール

γ線、中性子線に関しては、燃料組成計算モジュールの計算結果（出力リスト）から吸収線量評価モジュールの入力データを作成する。また、α線、中性子線に関しては、Table of Isotopes に記載されている放射線の放出エネルギーと放出率を用いて、抽出器内のホールドアップ率、および放射線の種類による各種の補正を行い有機溶媒の吸収線量率の計算を行う。

③　吸収線量評価モジュール

γ線、中性子線による有機溶媒の吸収線量率を計算する。

④　溶媒劣化評価モジュール

線源濃度等計算モジュールにより計算された吸収線量率（α線、β線）と吸収線量評価モジュールにより計算された吸収線量率（γ線、中性子線）に、抽出器内での滞留時間、放射線の種類等を考慮し、その単位変換を行う。また、データベースからG値を検索し、劣化物生成量を求める。

１１．５．２　計算モデル

燃料組成計算モジュールは、無修正の ORIGEN2 を使用しているので、計算手法に関しては、ORIGEN2 のマニュアルを参照されたい。

以下に、線源濃度計算モジュール、吸収線量評価モジュール、溶媒劣化評価モジュールの計算手法について説明する。

１１．５．２．１　線源濃度等計算モジュール

放射線源別にデータの処理方法について説明する。

（１）　α線による吸収線量率の計算

燃料組成計算モジュールにより計算される核種 A の原子個数密度 N_A とデータベースに登録した Table of Isotopes の主要核種のα線放出エネルギーE_{An}と放出率 R_{An}（n は放出する放射線に付けられた番号）からα線による照射線量率 D_{OA} を次式で計算する。

$$D_{OA} = N_A \cdot \sum (E_{An} \cdot R_{An}) \qquad \text{（式１１．５－１）}$$

次に、有機相に対するα線の飛程が50 μm程度であることから、水相分散のパルスカラムでは水滴の表面50 μmの殻から出たα線のみにより有機溶媒が損傷を受けるとし、次式の補正係数を欠ける。ただし、平均液滴径を2 mmとする。

$$\frac{1.0^3 \cdot \pi - (1.0 - 5.0 \times 10^{-2})^3 \cdot \pi}{1.0^3 \cdot \pi} = 1.0 - (1.0 - 5.0 \times 10^{-2})^3 = 0.142625 \qquad \text{（式１１．５－２）}$$

なお、有機相分散のパルスカラムでは、液滴の外殻50 μmから出たα線のみにより有機溶媒が損傷を受けるとし、次式の補正係数をかける。

$$\frac{(1.0 + 5.0 \times 10^{-2})^3 \cdot \pi - 1.0^3 \cdot \pi}{1.0^3 \cdot \pi \div (1.0 - [\text{有機相ホールドアップ率}]) \times [\text{有機相ホールドアップ率}]} = 0.157625 \cdot \frac{[\text{有機相ホールドアップ率}]}{1.0 - [\text{有機相ホールドアップ率}]}$$

（式１１．５－３）

（２） β線による吸収線量率の計算

α線同様に燃料組成計算モジュールにより計算される核種Aの原子個数密度N_Aとデータベースに登録したTable of Isotopesの主要核種のβ線放出エネルギーE_{An}と放出率R_{An}からβ線による照射線量率D_{OA}を次式で計算する。

$$D_{OA} = N_A \cdot \sum (E_{An} \cdot R_{An}) \qquad \text{（式１１．５－４）}$$

β線は連続エネルギーを持つ放射線であるが、Table of Isotopesではβ線の放出エネルギーとして最大エネルギーを記載している。本コードでは、β線の全エネルギーが吸収されるとしたので、以下の近似式より、（式１１．５－４）で計算された吸収線量率に1/3の補正係数をかける。

$$[\beta\text{線最大エネルギー}] = 3 \times [\beta\text{線平均エネルギー}] \qquad \text{（式１１．５－５）}$$

（３） 吸収線量評価モジュールのためのγ線により線源強度の計算

燃料組成計算モジュールにより計算されるγ線放出量のエネルギー群構造を吸収線量評価モジュールのエネルギー群構造に変換する。

また、変換時において、劣化量計算位置を、

① 共除染工程パルスカラム上部
② 共除染工程パルスカラム下部
③ Pu 精製工程パルスカラム

の３箇所に分けて計算する。そのために、γ線の放出量を考慮するγ線源は、以下の通りとする。

① 共除染工程パルスカラム上部
有機相中の線源： 抽出されたUとPuから放出されるγ線（実際にはPuから放出されるγ線）
水相中の線源 ： 硝酸に溶けた全γ線源
② 共除染工程パルスカラム下部
有機相中の線源： なし
水相中の線源 ： 抽出されずに残った物質から放出されるγ線（実際には、全γ線－Puからのγ線）
③ Pu 精製工程パルスカラム
有機相中の線源： 抽出されたPuから放出されるγ線
水相中の線源 ： 硝酸にとけた全Puから放出されるγ線

燃料組成計算モジュールにより計算される中性子放出量のエネルギー群構造を吸収線量評価モジュールのエネルギー群構造に変換する。また、変換時において、劣化量計算位置を

① 共除染工程パルスカラム上部
② 共除染工程パルスカラム下部
③ Pu 精製工程パルスカラム

の３箇所に分けて計算する。そのために、中性子線放出量を、考慮する中性子線源は、以下の通りとする。

① 共除染工程パルスカラム上部
有機相中の線源： 抽出されたUとPuから放出される中性子線（実際にはPuから放出される中性子線）
水相中の線源 ： 硝酸に溶けた全中性子線源

② 共除染工程パルスカラム下部

有機相中の線源： なし

水相中の線源 ： 抽出されずに残った物質から放出される中性子線（実際には、全中性子線－Pu からの中性子線）

③ Pu 精製工程パルスカラム

有機相中の線源： 抽出された Pu から放出される中性子線

水相中の線源 ： 硝酸にとけた全 Pu から放出される中性子線

（5） 構造材組成とパルスカラム内の溶液組成の計算

（ｉ） 燃料の希釈度の計算

共除染パルスカラムにおける U、Pu の希釈度 $R_U(1/cm^3)$は、溶液のウラン濃度を $W_U(g/l)$、燃料組成計算モジュールにより計算されるウラン総重量を $M_{U,total}$(kg)とし、次式で計算する。

$$R_U = \frac{W_U}{M_{U,total}} \cdot 10 \times 10^{-6} \qquad \text{（式１１．５－６）}$$

Pu 精製パルスカラムにおける Pu の希釈度 $R_{Pu}(1/cm^3)$は、溶液のプルトニウム濃度を $W_{Pu}(g/l)$、燃料組成計算モジュールにより計算されるプルトニウム総重量を $M_{Pu,total}$ とし、次式で計算する。

$$R_{Pu} = \frac{W_{Pu}}{M_{Pu,total}} \cdot 10 \times 10^{-6} \qquad \text{（式１１．５－７）}$$

次に、水相、有機相のホールドアップ率（H_a、H_o）を考慮し、各相の希釈度を次式で計算する。（添え字 a は水相、o は有機相を示す。）

$$\begin{aligned} R_{a,U} &= H_a \cdot R_U \\ R_{o,U} &= H_o \cdot R_U \\ R_{a,Pu} &= H_a \cdot R_{Pu} \\ R_{o,Pu} &= H_o \cdot R_{Pu} \end{aligned} \qquad \text{（式１１．５－８）}$$

（ii） 構造材の組成

パルスカラムの構造材を SUS304 とする。SUS304 の組成を**表１１．５－１**に示す。

表１１．５－１　SUS304 組成（1000g あたり）

元素	Fe	Cr	Ni	Mn	C	P	S	Si	N	Co
重量	688.45	190.0	90.0	20.0	0.8	0.45	0.3	10.0	1.3	0.8
原子量	55.85	52.00	58.71	54.94	12.01	30.97	32.07	28.09	14.01	58.93

ただし、計算に用いる構造材の組成としては、Fe、Cr、Ni、Mn、および Si の５核種を用いることとした。また、SUS304 は、室温で密度 8.03(g/cm^3)であることから、各元素の個数密度は次のように計算できる。

$$N_{Fe} = 8.03 \times 0.68845 \div 55.85 \times 6.0322 \times 10^{23} \div 10^{24} = 5.961 \times 10^{-2} (個 / barn \cdot cm)$$
$$N_{Cr} = 8.03 \times 0.1900 \div 52.00 \times 6.0322 \times 10^{23} \div 10^{24} = 1.767 \times 10^{-2} (個 / barn \cdot cm)$$
$$N_{Ni} = 8.03 \times 0.0900 \div 58.71 \times 6.0322 \times 10^{23} \div 10^{24} = 7.413 \times 10^{-3} (個 / barn \cdot cm)$$
$$N_{Mn} = 8.03 \times 0.0200 \div 54.94 \times 6.0322 \times 10^{23} \div 10^{24} = 1.760 \times 10^{-3} (個 / barn \cdot cm)$$
$$N_{Si} = 8.03 \times 0.0100 \div 28.09 \times 6.0322 \times 10^{23} \div 10^{24} = 1.722 \times 10^{-3} (個 / barn \cdot cm)$$

（６）　溶液組成

溶液中の各元素の個数密度を物質毎に計算する。

なお、共除染工程パルスカラム上部、共除染工程パルスカラム下部、および Pu 精製工程パルスカラムでの式をまとめて１つの式で表し、これらの解析位置での違いを定数 C_1、C_2、C_3、および C_4 を用いて表すこととした。

（ｉ）　U および Pu

溶液中の U および Pu の個数密度 N_U および N_{Pu} は、分配係数を K として次式で計算することができる。

$$N_U = (C_1 \times M_U \times R_{a,U} + C_2 \times M_U \times K_U \times R_{o,U}) \times 6.022 \times 10^{23} \div 10^{24} \quad （式１１．５－７）$$
$$N_{Pu} = (C_3 \times M_{Pu} \times R_{a,Pu} + C_4 \times M_{Pu} \times K_{Pu} \times R_{o,Pu}) \times 6.022 \times 10^{23} \div 10^{24} \quad （式１１．５－８）$$

ただし、定数 C_1、C_2、C_3、および C_4 は、次のとおりである。

①　共除染工程パルスカラム上部

C_1=1.0　C_2=1.0　C_3=1.0　C_4=1.0

② 共除染工程パルスカラム下部

$C_1=1.0$　$C_2=0.0$　$C_3=1.0$　$C_4=0.0$

③ Pu精製工程パルスカラム

$C_1=0.0$　$C_2=0.0$　$C_3=1.0$　$C_4=1.0$

（ii） 硝酸

硝酸（HNO_3）の各元素の個数密度$N_{H(HNO3)}$、$N_{N(HNO3)}$、および$N_{O(HNO3)}$は、次式で計算できる。ただし、硝酸の濃度をW_{HNO3}、分配係数をK_{HNO3}とする。

$$N_{H(HNO_3)}=(H_a+H_o\times K_{HNO_3})\times W_{HNO_3}\times 6.0322\times 10^{23}\div 10^{24} \quad \text{（式１１．５－９）}$$

$$N_{N(HNO_3)}=(H_a+H_o\times K_{HNO_3})\times W_{HNO_3}\times 6.0322\times 10^{23}\div 10^{24} \quad \text{（式１１．５－１０）}$$

$$N_{O(HNO_3)}=(H_a+H_o\times K_{HNO_3})\times W_{HNO_3}\times 6.0322\times 10^{23}\div 10^{24} \quad \text{（式１１．５－１１）}$$

（iii） $UO_2(NO_3)_2$

UO_2と硝酸根の錯体中のN、およびOの個数密度$N_{N(UO2)}$、および$N_{O(UO2)}$は次式で計算できる。

$$N_{N(UO_2)}=2\times N_U \quad \text{（式１１．５－１１）}$$

$$N_{O(UO_2)}=8\times N_U \quad \text{（式１１．５－１２）}$$

（iv） ドデカン（30 % TBP）

ドデカン（$C_{12}H_{26}$）の分子量170.34と室温での密度0.749(g/cm^3)から、各元素の個数密度を計算する。

$$N_{C(dodecane)}=0.749\div 170.34\times 12\times H_a\times 0.70\times 6.0322\times 10^{23}\div 10^{24} \quad \text{（式１１．５－１３）}$$

$$N_{N(dodecane)}=0.749\div 170.34\times 26\times H_a\times 0.70\times 6.0322\times 10^{23}\div 10^{24} \quad \text{（式１１．５－１４）}$$

（v） 30 % TBP

30 % TBP（$(C_4H_9O)_3PO$)）の分子量266.0と室温での密度0.9724(g/cm^3)から、各元素の個数密度を計算する。

$$N_{H(30\%TBP)}=0.9724\div 266.0\times 27\times H_a\times 0.30\times 6.0322\times 10^{23}\div 10^{24} \quad \text{（式１１．５－１３）}$$

$$N_{C(30\%TBP)}=0.9724\div 266.0\times 12\times H_a\times 0.30\times 6.0322\times 10^{23}\div 10^{24} \quad \text{（式１１．５－１４）}$$

$$N_{O(30\%TBP)}=0.9724\div 266.0\times 4\times H_a\times 0.30\times 6.0322\times 10^{23}\div 10^{24} \quad \text{（式１１．５－１５）}$$

$$N_{P(30\%TBP)}=0.9724\div 266.0\times 1\times H_a\times 0.30\times 6.0322\times 10^{23}\div 10^{24} \quad \text{（式１１．５－１６）}$$

（vi） 個数密度のまとめ

溶液中の各元素の個数密度をまとめると以下のようになる。

$$N_{H,total} = N_{H(HNO_3)} + N_{H(dodecane)} + N_{H(30\%TBP)} \quad \text{（式１１．５－１７）}$$

$$N_{C,total} = N_{C(dodecane)} + N_{C(30\%TBP)} \quad \text{（式１１．５－１８）}$$

$$N_{N,total} = N_{N(HNO_3)} + N_{N(UO_2)} \quad \text{（式１１．５－１９）}$$

$$N_{O,total} = N_{O(HNO_3)} + N_{O(UO_2)} + N_{O(30\%TBP)} \quad \text{（式１１．５－２０）}$$

$$N_{P,total} = N_{P(30\%TBP)} \quad \text{（式１１．５－２１）}$$

$$N_{U,total} = N_U \quad \text{（式１１．５－２２）}$$

$$N_{Pu,total} = N_{Pu} \quad \text{（式１１．５－２３）}$$

１１．５．２．２ 吸収線量評価モジュール

透過性の高いγ線、および中性子線の線束分布は、パルスカラムの形状に依存し、系外への漏れ、および系を構成する物質等に影響を受ける。そこで、任意の条件下での線束分布を計算するための吸収線量評価モジュールを作成した。このモジュールは１次元輸送計算コードANISNを改良したののであり、次式によってγ線、および中性子線による吸収線量率D_C、およびD_Nを計算する。

$$D_C = \frac{1}{V}\int_V d^3 \int dE\left[E\cdot\Sigma_a(E)\cdot\phi(r,E) + \int dE'(E-E')\cdot\Sigma_s(E\rightarrow E')\cdot\phi(r,E)\right]$$

（式１１．５－２４）

$$D_N = \frac{1}{V}\int_V d^3 \int dE\left[E\cdot\Sigma_a(E)\cdot\phi(r,E) + \int dE'(E-E')\cdot\Sigma_s(E\rightarrow E')\cdot\phi(r,E)\right]$$

（式１１．５－２５）

D　吸収線量率

V　体積

E　エネルギー

Σ_a　巨視的吸収断面積

Σ_b　巨視的散乱断面積

ϕ　粒子束（個数密度×速度）

１１．５．２．３　溶媒劣化評価モジュール

線源濃度等計算モジュール、および吸収線量評価モジュールで計算された各放射線源別の吸収線量率にG値をかけ、劣化物生成量を計算する。

$$[劣化物生成量]=[単位換算係数]\times[G値]\times[吸収線量率] \quad （式１１．５－２６）$$

１１．５．３　試計算

燃焼度45,000(MWd/t)の高燃焼度燃料によるパルスカラム内における溶媒の吸収線量率の冷却期間による影響を計算した。

１１．５．３．１　計算条件

計算条件を**表１１．５－２**に示す。

表１１．５－２　計算条件

項目	条件
U-234	343.8(g)
U-235	39,664.3(g)
U-238	841,420.0(g)
O-16	113,190.0(g)
燃焼度	45,000.0(MWd/t)
冷却期間	2、4、7、11、15年
ウラン重量濃度	200.0(g/l)
Pu精製工程におけるPu重量濃度	4.0(g/l)
硝酸濃度	3.0(N)
TBP体積分率	30.0(%)
水相のホールドアップ率	10.0(%)
共除染工程パルスカラム形状	円環
共除染工程パルスカラム内径	30.5(cm)
共除染工程パルスカラム外径	48.5(cm)
共除染工程パルスカラム流路幅	9.0(cm)
Pu精製工程パルスカラム形状	円筒
Pu精製工程パルスカラム内径	20.0(cm)
Pu精製工程パルスカラム外径	20.5(cm)

１１．５．３．２　計算結果

試計算で求めた吸収線量率に対する冷却期間の影響を、α線については**図１１．５－１**に、β線については**図１１．５－２**に、γ線については**図１１．５－３**に、中性子線については、**図１１．５－４**に示す。

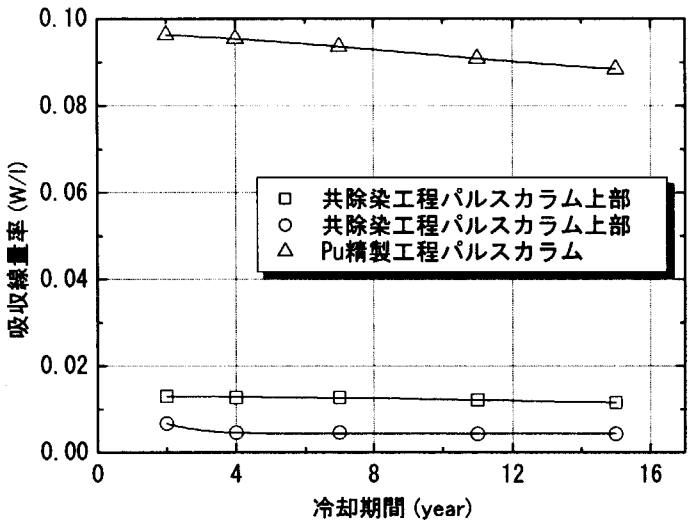


図１１．５－１　α線による吸収線量率に対する冷却期間の影響。

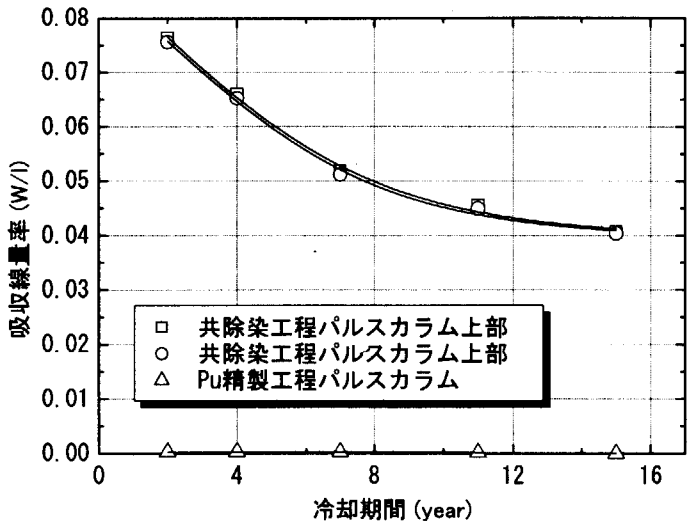


図１１．５－２　β線による吸収線量率に対する冷却期間の影響

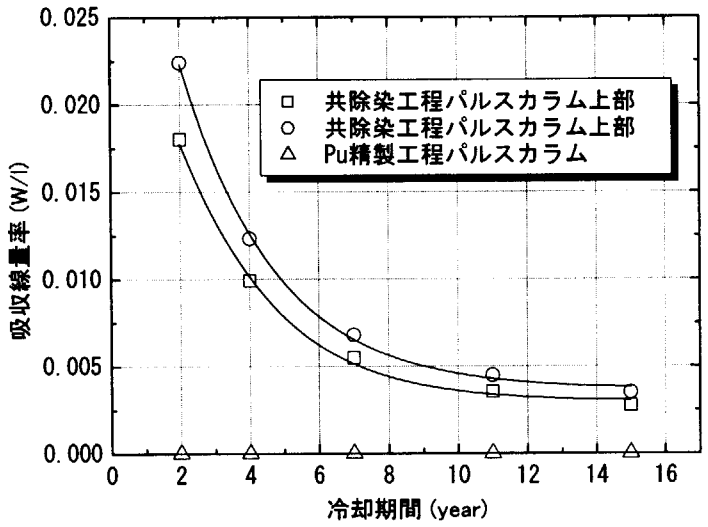


図１１．５－３　γ線による吸収線量率に対する冷却期間の影響

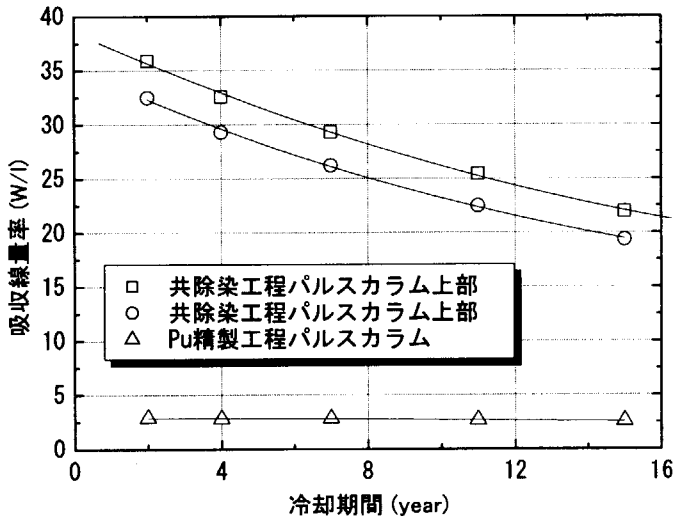


図１１．５－４　中性子線による吸収線量率に対する冷却期間の影響

付録－１

Ａ．１．１　差分化

（１）　気相部方程式の差分化

１１．３．２．１　**ヨウ素吸着モデル**における CG、CP、および QP は空間と時間の関数である。吸着カラム軸方向の空間位置を z、吸着粒子内半径方向の空間位置を r、時刻を t とし、

$$z = i \cdot \Delta z$$
$$r = j \cdot \Delta r$$
$$t = n \cdot \Delta t$$

とすると、それぞれ以下のように表すことができる。

$$CG_{i,n} = CG(i \cdot \Delta z, n \cdot \Delta t)$$
$$CP_{i,j,n} = CP(i \cdot \Delta z, j \cdot \Delta r, n \cdot \Delta t)$$
$$QP_{i,j,n} = QP(i \cdot \Delta z, j \cdot \Delta r, n \cdot \Delta t)$$

初期条件は以下のように与えられる。

$$CG_{0,n} = const.$$
$$CG_{i,0} = 0$$
$$CP_{i,j,0} = 0$$
$$QP_{i,j,0} = 0$$

境界条件は以下のように与えられる。

$$De \cdot \left.\frac{\partial CP}{\partial r}\right|_{i,J,n} = k_f \cdot (CG_{i,n} - CP_{i,J,n})$$
$$De \cdot \left.\frac{\partial CP}{\partial r}\right|_{i,0,n} = 0 \qquad \text{（式Ａ．１－１）}$$
$$rp = J \cdot \Delta r$$

k_f　　物質移動係数

rp　　吸着粒子半径

差分式（陰的）は、以下のようになる。

$$\varepsilon_b \frac{CG_{i,n+1} - CG_{i,n}}{\Delta t} = -u \frac{CG_{i,n+1} - CG_{i-1,n+1}}{\Delta z} - av \cdot N \qquad \text{（式A．1－2）}$$

N　　吸着質の吸着材境膜への物質移動速度(kg/m^2•s)

av　　単位体積当たりの吸着材外表面積(m^2/m^3)

上式より、以下の式を得る。

$$CG_{i,n+1} = \left(\frac{\varepsilon_b}{\Delta t} \cdot CG_{i,n} + \frac{u}{\Delta z} \cdot CG_{i-1,n+1} + av \cdot k_f (CG_{i,n+1} - CP_{i,J,n+1}) \right) \cdot A1$$
$$A1 = \left(\frac{\varepsilon_b}{\Delta t} + \frac{u}{\Delta z} + av \cdot k_f \right)^{-1} \qquad \text{（式A．1－3）}$$

（2）　吸着粒子内部方程式の差分化

吸着粒子を半径方向にJ分割して考える。差分式は、$j = J$、$1 < j < J$、および$j = 1$に場合分けして行う。

（i）　$j = J$のとき

左辺について、

$$= \rho s_J \cdot \frac{QP_{i,J,n+1} - QP_{i,J,n}}{\Delta t} \qquad \text{（式A．1－4）}$$

右辺について

$$\left. \frac{\partial CP}{\partial r} \right|_{i,j,n} = F_{i,j,n}$$

とすると、

$$= De \cdot \left(\frac{F_{i,J,n+1} - F_{i,J-1,n+1}}{\Delta r} + \frac{2}{r} \cdot F_{i,J,n+1} \right)$$
$$= \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot De \cdot F_{i,J,n+1} - \frac{2}{\Delta r} \cdot F_{i,J-1,n+1}$$

となり、境界条件より、

$$De \cdot \left. \frac{\partial CP}{\partial r} \right|_{i,J,n+1} = De \cdot F_{i,J,n+1} = kf \cdot (CG_{i,n+1} - CP_{i,J,n+1})$$

なので、

$$=\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot kf\cdot(CG_{i,n+1}-CP_{i,J,n+1})-\frac{De}{\Delta r}\cdot F_{i,J-1,n+1}$$
$$=\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot kf\cdot(CG_{i,n+1}-CP_{i,J,n+1})-\frac{De}{\Delta r}\cdot\left(\frac{CP_{i,J,n+1}-CP_{i,J-1,n+1}}{\Delta r}\right)$$
$$=-\left(kf\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)+\frac{De}{\Delta r^2}\right)\cdot CP_{i,J,n+1}+\frac{De}{\Delta r^2}\cdot CP_{i,J-1,n+1}+kf\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot CG_{i,n+1}$$

（式Ａ．１－５）

となる。（式Ａ．１－４）、および（式Ａ．１－５）より、

$$QP_{i,J,n+1}+\frac{\Delta t}{\rho s}\cdot\left(kf\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)+\frac{De}{\Delta r^2}\right)\cdot CP_{i,J,n+1}-\frac{\Delta t}{\rho s}\cdot\frac{De}{\Delta r^2}\cdot CP_{i,J-1,n+1}$$
$$+\frac{\Delta t\cdot kf}{\rho s}\cdot kf\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot CG_{i,n+1}-QP_{i,J,n}=0$$

この式に（式Ａ．１－３）を代入し、$CG_{i,n+1}$の項を消去すると、以下の式を得る。

$$QP_{i,J,n+1}+\frac{\Delta t}{\rho s}\cdot\left(kf\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)+\frac{De}{\Delta r^2}\right)\cdot CP_{i,J,n+1}-\frac{\Delta t}{\rho s}\cdot\frac{De}{\Delta r^2}\cdot CP_{i,J-1,n+1}$$
$$-\frac{\Delta t\cdot kf}{\rho s}\cdot kf\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)$$
$$\cdot\left(\frac{\varepsilon_b}{\Delta t}\cdot CG_{i,n}+\frac{u}{\Delta z}\cdot CG_{i-1,n+1}+av\cdot k_f(CG_{i,n+1}-CP_{i,J,n+1})\right)\cdot A1$$
$$-QP_{i,J,n}=0$$
$$QP_{i,J,n+1}+\frac{\Delta t}{\rho s}\cdot\left(kf\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)+\frac{De}{\Delta r^2}-\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot A1\cdot av\cdot kf^2\right)\cdot CP_{i,J,n+1}$$
$$-\frac{\Delta t}{\rho s}\cdot\frac{De}{\Delta r^2}\cdot CP_{i,J-1,n+1}-\frac{kf\cdot\varepsilon_b}{\rho s}\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot A1\cdot CG_{i,n}$$
$$-\frac{kf\cdot\Delta t\cdot u}{\rho s\cdot\Delta z}\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot A1\cdot CG_{i-1,n+1}-QP_{i,J,n}=0$$

（式Ａ．１－６）

（２）　$1<j<J$のとき

左辺について、

$$=\rho s_J\cdot\frac{QP_{i,j,n+1}-QP_{i,j,n}}{\Delta t}$$

（式Ａ．１－７）

右辺について、

$$=\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot kf\cdot(CG_{i,n+1}-CP_{i,J,n+1})-\frac{De}{\Delta r}\cdot F_{i,J-1,n+1}$$
$$=De\cdot\left(\frac{CP_{i,j+1,n+1}-2\cdot CP_{i,j,n+1}+CP_{i,j-1,n+1}}{\Delta r^{2}}+\frac{2}{r}\cdot\frac{CP_{i,j,n+1}-CP_{i,j-1,n+1}}{\Delta r}\right)$$
$$=De\cdot\left(\frac{1}{\Delta r^{2}}\cdot CP_{i,j+1,n+1}-\left(\frac{2}{\Delta r^{2}}-\frac{2}{r\cdot\Delta r}\right)\cdot CP_{i,j,n+1}+\left(\frac{1}{\Delta r^{2}}-\frac{2}{r\cdot\Delta r}\right)\cdot CP_{i,j-1,n+1}\right)$$

（式Ａ．１－８）

（式Ａ．１－７）、および（式Ａ．１－８）より以下の式を得る。

$$QP_{i,j,n+1}-\frac{\Delta t\cdot De}{\rho s\cdot\Delta r^{2}}\cdot CP_{i,j+1,n+1}+\frac{2\cdot\Delta t\cdot De}{\rho s\cdot\Delta r}\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}-\frac{1}{r}\right)\cdot CP_{i,j,n+1}$$
$$-\frac{\Delta t\cdot De}{\rho s\cdot\Delta r}\cdot\left(\frac{1}{\Delta r}-\frac{2}{r}\right)\cdot CP_{i,j-1,n+1}-QP_{i,j,n}=0$$

（式Ａ．１－９）

（３）　$j=1$ のとき

左辺について

$$=\rho s_{J}\cdot\frac{QP_{i,1,n+1}-QP_{i,1,n}}{\Delta t}$$

（式Ａ．１－１０）

右辺について

$$=\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot De\cdot F_{i,1,n+1}-\frac{De}{\Delta r}\cdot F_{i,0,n+1}$$

境界条件より

$$De\cdot\left.\frac{\partial CP}{\partial r}\right|_{i,0,n}=F_{i,0,n}=0$$

なので、

$$=\left(\frac{1}{\Delta r}+\frac{2}{r}\right)\cdot De\cdot F_{i,1,n+1}$$
$$=\left(\frac{1}{\Delta r^{2}}+\frac{2}{r\cdot\Delta r}\right)\cdot De\cdot(CP_{i,2,n+1}-CP_{i,1,n+1})$$

（式Ａ．１－１１）

（式Ａ．１－１０）、および（式Ａ．１－１１）より以下の式を得る。

$$QP_{i,1,n+1} - \frac{\Delta t \cdot De}{\rho s \cdot \Delta r} \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot CP_{i,2,n+1} + \frac{\Delta t \cdot De}{\rho s \cdot \Delta r} \cdot \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{2}{r} \right) \cdot CP_{i,1,n+1} - QP_{i,1,n} = 0 \qquad \text{（式A．１－１２）}$$

数値計算では、（式A．１－６）、（式A．１－９）、および（式A．１－１２）を同時に解く。これらの式において、QP 項に吸着平衡式を適用することにより、CP の関数として表すことができる。また、時刻 n の項は方程式を解く段階においては既知である。すなわち、（式A．１－６）、（式A．１－９）、および（式A．１－１２）は、$CP_{i,j,n+1}$ に関するの方程式となり、QP 項に適用する吸着平衡式が線型、あるいは非線形であるかにより、これらの式も線型または非線型となる。

A．１．２　解法

（１）　吸着平衡式が線型の場合

（省略）

（２）　吸着平衡式が非線形の場合

（式A．１－６）、（式A．１－９）、および（式A．１－１２）は、一般的に以下のように表すことができる。

$$f_{i,j,n+1}(CP_{i,1,n+1}, CP_{i,2,n+1}, \cdots, CP_{i,J,n+1}) = 0 \qquad \text{（式A．１－１３）}$$

解くべき式は、式(13)で表すことのできる、J 個の非線形方程式から成る連立方程式である。

$$\boldsymbol{CP}_{i,j,n+1} = \begin{pmatrix} CP_{i,1,n+1} \\ CP_{i,2,n+1} \\ \vdots \\ \vdots \\ CP_{i,J,n+1} \end{pmatrix} \quad \boldsymbol{f}_{i,n+1} = \begin{pmatrix} f_{i,1,n+1} \\ f_{i,2,n+1} \\ \vdots \\ \vdots \\ f_{i,J,n+1} \end{pmatrix}$$

とすると、ヤコビアン $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{CP}_{i,n+1})$は、

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{CP}_{i,n+1}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_{i,1,n+1}}{\partial CP_{i,1,n+1}} & \frac{\partial f_{i,1,n+1}}{\partial CP_{i,2,n+1}} & & & \\ \frac{\partial f_{i,2,n+1}}{\partial CP_{i,1,n+1}} & \frac{\partial f_{i,2,n+1}}{\partial CP_{i,2,n+1}} & \frac{\partial f_{i,2,n+1}}{\partial CP_{i,3,n+1}} & & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \frac{\partial f_{i,J-1,n+1}}{\partial CP_{i,J,n+1}} \\ & 0 & & \frac{\partial f_{i,J,n+1}}{\partial CP_{i,J-1,n+1}} & \frac{\partial f_{i,J,n+1}}{\partial CP_{i,J,n+1}} \end{pmatrix}$$

となり、以下の式が成り立つ。

$$\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k+1)} = \boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k)} - \left[\boldsymbol{J}(\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k)})\right]^{-1} \cdot \boldsymbol{f}_{i,n+1}(\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k)})$$

$$\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(0)} = \boldsymbol{CP}_{i,n}$$

k　　計算繰り返し回数

これより、以下の式を得る。

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k)}) \cdot (\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k+1)} - \boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k)}) = \boldsymbol{f}_{i,n+1}(\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k)})$$

$$\boldsymbol{J}(\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k)}) \cdot \Delta\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k+1)} = \boldsymbol{f}_{i,n+1}(\boldsymbol{CP}_{i,n+1}^{(k)})$$

すなわち、

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_{i,1,n+1}}{\partial CP_{i,1,n+1}} & \frac{\partial f_{i,1,n+1}}{\partial CP_{i,2,n+1}} & & & 0 \\ \frac{\partial f_{i,2,n+1}}{\partial CP_{i,1,n+1}} & \frac{\partial f_{i,2,n+1}}{\partial CP_{i,2,n+1}} & \frac{\partial f_{i,2,n+1}}{\partial CP_{i,3,n+1}} & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \frac{\partial f_{i,J-1,n+1}}{\partial CP_{i,J,n+1}} \\ 0 & & & \frac{\partial f_{i,J,n+1}}{\partial CP_{i,J-1,n+1}} & \frac{\partial f_{i,J,n+1}}{\partial CP_{i,J,n+1}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta CP_{i,1,n+1}^{(k+1)} \\ \Delta CP_{i,2,n+1}^{(k+1)} \\ \vdots \\ \vdots \\ \Delta CP_{i,J,n+1}^{(k+1)} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} f_{i,1,n+1}^{(k)} \\ f_{i,2,n+1}^{(k)} \\ \vdots \\ \vdots \\ f_{i,J,n+1}^{(k)} \end{pmatrix}$$

であり、この式を収束条件を満たすまで$\Delta CP_{i,n+1}$について繰り返して解くことで、$CP_{i,n+1}$を求めることができる。

A．1．3　収束判定

ニュートン法の収束判定には、最大ノルム（以下、ノルム）を用いる。

（1）　ノルム

n 次元のベクトル x

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_1 \\ \vdots \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

に対し、

$$\|x\|_\infty = \max_i |x_i|$$

を x のノルム（最大ノルム）という。

（2） 収束条件

上記のベクトル $\boldsymbol{x}$ において、

$$\boldsymbol{x}^{(k+1)} = \boldsymbol{x}^{(k)} + \boldsymbol{h}$$

の場合、以下の式が成り立つとき、収束条件が満たされたとする。

$$\|\boldsymbol{h}\|_{\infty} < \varepsilon \cdot \|\boldsymbol{x}^{(k+1)}\|_{\infty}$$

ε　　収束判定値

付録－２　変数の算出

（１）　有効拡散係数 D_{ea} (m/s)

文献（吸着ハンドブック p.435）より

$$D_{ea} = \frac{\varepsilon_a}{\tau} \cdot \left(\frac{1}{1/D_{ka} + 1/D_{ab}} \right) \quad (m^2/s)$$

ε_a　　吸着材細孔空隙率(-)

τ　　屈曲係数(-)

D_{ka}　　knudsen 拡散係数(m^2/s)

（２）　knudsen 拡散係数 D_{ka}

文献（吸着ハンドブック p.435）より

$$D_{ka} = 3.067 \cdot r_e \cdot \sqrt{\frac{T}{M_a}} \quad (m^2/s)$$

r_e　　平均細孔径(m)

文献（化学機械の理論と計算 p.263）より

$$D_{ka} = \frac{r_e}{3} \cdot \sqrt{\frac{8 \cdot R \cdot T}{\pi \cdot M_a}} \quad (m^2/s)$$

r_e　　平均細孔径(m)

③　分子拡散係数 D_{ab}

文献（化学機械の理論と計算 p.128）より

$$D_{ab} = 0.00186 \cdot \left(\frac{\sqrt{T^3 \cdot \left(1/M_{air} + 1/M_{I_2}\right)}}{p \cdot {\sigma_{ab}}^2 \cdot \Omega} \right) \quad (cm^2/s)$$

T　　絶対温度(K)

M　　分子量(g/mol)

p　　圧力(atm)

σ_{ab}　　衝突直径(Å)

$$\sigma_{ab} = \frac{1}{2}(\sigma_a + \sigma_b)$$

σ_a　　成分 a の Lennard-Jones 定数(Å)

σ_b　　成分 b の Lennard-Jones 定数(Å)

Ω　　$\kappa T / \varepsilon_{ab}$ の関数(-)

κ　　ボルツマン定数(erg/K)

ε_{ab}　　２分子間の極大引力エネルギー(erg)

$$\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_a \cdot \varepsilon_b}$$

同文献より、

$\sigma_{air} = 3.617$(Å)

$\sigma_{I_2} = 4.982$(Å)

$\varepsilon_{air} / \kappa = 97.0$(K)

$\varepsilon_{I_2} / \kappa = 55.0$(K)

$\Omega = 1.109$(-)

である。ただし、Ωについては、文献値より内挿した。

（４）　空隙率

$$\varepsilon = \varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) \cdot \varepsilon_a$$

ε_a　　吸着粒子内空隙率(-)

ε_b　　吸着カートリッジ空隙率(-)

吸着材 AgS の密度 $d0_{AgS}$(kg/m^3)について（空隙なし）

吸着材中の Ag 重量比は 12%である。空隙のない SiO_2-$AgNO_3$ に対する、$AgNO_3$ の体積率を χ(-)とする。このとき、SiO_2 の体積率は(1-χ)(-)となり、以下の式が成り立つ。

$$\frac{d_{AgNO_3} \cdot x \cdot \dfrac{m_{Ag}}{m_{Ag} + m_{NO_3}}}{d_{SiO_2} \cdot (1 - x) + d_{AgNO_3} \cdot x} = 0.12$$

d_{AgNO_3}　= 4.352(kg/m^3)　　$AgNO_3$ 密度(kg/m^3)

d_{SiO_2}　= 2.650(kg/m^3)　　SiO_2 密度(kg/m^3)

m_{Ag}　= 107.9(g/mol)　　Ag 原子量(g/mol)

m_{NO_3}　= 62.01(g/mol)　　NO_3 分子量(g/mol)

これより、

$$x = 1.242 \times 10^{-1}$$

$$d0_{AGS} = d_{SiO_2} \cdot (1 - x) + d_{AgNO_3} \cdot x = 2.861 \times 10^{-3} (kg / m^3)$$

を得る。

AgS バルク 1(m^3)当たりの、真の固体部分の体積は、ε_aおよびε_bを用いると

$$(1-\varepsilon_b)\cdot(1-\varepsilon_a)=1-(\varepsilon_a+\varepsilon_b)+\varepsilon_a\cdot\varepsilon_b$$

であり、AgS バルク 1(m^3)当たりの AgS 重量は 719(kg)なので、

$$\{1-(\varepsilon_a+\varepsilon_b)+\varepsilon_a\cdot\varepsilon_b\}\times d0_{AGS}$$
$$=\{1-(\varepsilon_a+\varepsilon_b)+\varepsilon_a\cdot\varepsilon_b\}\times 2.861\times10^{-3}=719$$

を得る

細孔部を含む AgS の密度を d_{AgS} とすると、

$$(1-\varepsilon_b)\times d_{AGS}=719$$

を得る。

AgS 粒子内の空隙は、4.8×10^{-4}(m^3/kg)なので、

$$\frac{1}{d0_{AGS}}\times\varepsilon_a=4.8\times10^{-4}$$

を得る。

式(14)、(15)および(16)より、

$$\varepsilon_a=5.787\times10^{-1}$$
$$\varepsilon_b=4.036\times10^{-1}$$
$$d_{ags}=1.206\times10^{3}(kg/m^3)$$

を得る。

⑤ 物質移動係数 k_f

Carberry の式

$$\frac{k_f\cdot\varepsilon_b}{u}\cdot\left(\frac{\mu}{\rho_f\cdot D_{ab}}\right)^{2/3}=1.15\cdot\left(\frac{d_p\cdot u\cdot\rho_f}{\mu\cdot\varepsilon_b}\right)^{-0.5}$$

u　　ガス空塔速度(m/s)

ε_b　　カラム空隙率(-)

μ　　ガス粘度(Pa·s)

ρ_f　　ガス密度(kg/m^3)

D_{ea}　　吸着質分子拡散係数(m^2/s)

d_p　　吸着材粒子径(m)

より、

$$k_f = 1.15 \cdot \left(\frac{d_p \cdot u \cdot \rho_f}{\mu \cdot \varepsilon_b} \right)^{-0.5} \cdot \left(\frac{\mu}{\rho_f \cdot D_{ab}} \right)^{-2/3} \cdot \frac{u}{\varepsilon_b}$$

⑥ Langmuir 係数

$$q = k1 \times \frac{k2 \cdot C}{1 + k2 \cdot C}$$

q　　吸着量(g-吸着質/g-吸着材)

$k1$　　Langmuir 係数(g-吸着質/g-吸着材)

$k2$　　Langmuir 係数(cm^3-空気/g-吸着材)

$k1$ は吸着量の上限を、$k2$ は吸着等温曲線の立ち上がり部の傾きに関する係数である。$k1$ の値は、AgS 単位重量当たりに含まれる銀の重量、およびその利用率から推算できる。銀の利用率を 70%（文献[2)、3)]の中央の値）として、

$$K1 = \frac{0.12}{M_{Ag}} \times M_1 \times 0.7 = 9.879 \times 10^{-2}$$

を得る。

国際単位系 (SI) と換算表

表 1　SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表 2　SIと併用される単位

名称	記号
分，時，日	min，h，d
度，分，秒	°，′，″
リットル	l，L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

1 eV = 1.60218 × 10^{-19} J

1 u = 1.66054 × 10^{-27} kg

表 5　SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10^{18}	エクサ	E
10^{15}	ペタ	P
10^{12}	テラ	T
10^{9}	ギガ	G
10^{6}	メガ	M
10^{3}	キロ	k
10^{2}	ヘクト	h
10^{1}	デカ	da
10^{-1}	デシ	d
10^{-2}	センチ	c
10^{-3}	ミリ	m
10^{-6}	マイクロ	μ
10^{-9}	ナノ	n
10^{-12}	ピコ	p
10^{-15}	フェムト	f
10^{-18}	アト	a

表 3　固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s^{-1}
力	ニュートン	N	m·kg/s^2
圧力，応力	パスカル	Pa	N/m^2
エネルギー，仕事，熱量	ジュール	J	N·m
工率，放射束	ワット	W	J/s
電気量，電荷	クーロン	C	A·s
電位，電圧，起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラド	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m^2
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	℃	
光束	ルーメン	lm	cd·sr
照度	ルクス	lx	lm/m^2
放射能	ベクレル	Bq	s^{-1}
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表 4　SIと共に暫定的に維持される単位

名称	記号
オングストローム	Å
バーン	b
バール	bar
ガル	Gal
キュリー	Ci
レントゲン	R
ラド	rad
レム	rem

1 Å = 0.1 nm = 10^{-10} m

1 b = 100 fm^2 = 10^{-28} m^2

1 bar = 0.1 MPa = 10^5 Pa

1 Gal = 1 cm/s^2 = 10^{-2} m/s^2

1 Ci = 3.7 × 10^{10} Bq

1 R = 2.58 × 10^{-4} C/kg

1 rad = 1 cGy = 10^{-2} Gy

1 rem = 1 cSv = 10^{-2} Sv

（注）

1. 表1－5は「国際単位系」第5版，国際度量衡局 1985年刊行による。ただし，1 eVおよび1 uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
2. 表4には海里，ノット，アール，ヘクタールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
3. barは，JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
4. EC閣僚理事会指令ではbar，barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10^5 dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
	9.80665	1	2.20462
	4.44822	0.453592	1

粘度　1 Pa·s(N·s/m^2) = 10 P(ポアズ)(g/(cm·s))

動粘度　1 m^2/s = 10^4 St(ストークス)(cm^2/s)

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm^2	atm	mmHg(Torr)	lbf/in^2(psi)
	1	10.1972	9.86923	7.50062 × 10^3	145.038
	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10^{-4}	1.35951 × 10^{-3}	1.31579 × 10^{-3}	1	1.93368 × 10^{-2}
	6.89476 × 10^{-3}	7.03070 × 10^{-2}	6.80460 × 10^{-2}	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10^7 erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft·lbf	eV
	1	0.101972	2.77778 × 10^{-7}	0.238889	9.47813 × 10^{-4}	0.737562	6.24150 × 10^{18}
	9.80665	1	2.72407 × 10^{-6}	2.34270	9.29487 × 10^{-3}	7.23301	6.12082 × 10^{19}
	3.6 × 10^6	3.67098 × 10^5	1	8.59999 × 10^5	3412.13	2.65522 × 10^6	2.24694 × 10^{25}
	4.18605	0.426858	1.16279 × 10^{-6}	1	3.96759 × 10^{-3}	3.08747	2.61272 × 10^{19}
	1055.06	107.586	2.93072 × 10^{-4}	252.042	1	778.172	6.58515 × 10^{21}
	1.35582	0.138255	3.76616 × 10^{-7}	0.323890	1.28506 × 10^{-3}	1	8.46233 × 10^{18}
	1.60218 × 10^{-19}	1.63377 × 10^{-20}	4.45050 × 10^{-26}	3.82743 × 10^{-20}	1.51857 × 10^{-22}	1.18171 × 10^{-19}	1

1 cal = 4.18605 J (計量法)

= 4.184 J　(熱化学)

= 4.1855 J　(15 °C)

= 4.1868 J (国際蒸気表)

仕事率　1 PS (仏馬力)

= 75 kgf·m/s

= 735.499 W

放射能	Bq	Ci
	1	2.70270 × 10^{-11}
	3.7 × 10^{10}	1

吸収線量	Gy	rad
	1	100
	0.01	1

照射線量	C/kg	R
	1	3876
	2.58 × 10^{-4}	1

線量当量	Sv	rem
	1	100
	0.01	1

（86年12月26日現在）

再処理プロセス・化学ハンドブック

R100
古紙配合率100%
白色度70%再生紙を使用しています