

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年2月

桜井 勉・高橋 昭

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

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

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 (株)原子力資料サービス

再処理プロセス中のヨウ素の挙動

— 研究と調査 —

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

桜井 勉・高橋 昭

(1997年1月20日受理)

使用済み燃料溶解時に発生する放射性ヨウ素は、環境に漏洩し易く、有害なため、再処理プロセス内での厳重な管理が必要である。日本原子力研究所物理化学研究室の研究成果を含め基礎研究を総括し、再処理プロセス中のヨウ素の挙動を論じた。使用済み燃料を溶解すると、燃料中のヨウ素は溶解液、オフガス、及び不溶性残渣中に分散する。溶解液中の主要ヨウ素化学種はヨウ素化銀、ヨウ化パラジウムなどのコロイドである。溶解時のヨウ素の挙動を化学反応を用いて説明するとともに、溶解液中のヨウ素追い出し法を提案した。オフガス中のヨウ素と吸着材の反応を文献を調査して整理した。再処理施設でのヨウ素の挙動に関する最近の報告を紹介するとともに、これらを基礎研究結果と比較検討し再処理プラント中のヨウ素の流れを考察した。

Behavior of Iodine in the Reprocessing of Spent Nuclear Fuels
(Research and Survey)

Tsutomu SAKURAI and Akira TAKAHASHI

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

(Received January 20, 1997)

Radioiodine generated in the dissolution of spent nuclear fuels is potentially liable to leak into the environment. Since it is hazardous, its release should be strictly controlled at reprocessing plants. Behavior of iodine in the reprocessing was discussed, on the basis of the results of fundamental works including those performed at Japan Atomic Energy Research Institute. In the dissolution of spent fuels, iodine distributes itself to fuel solution, off-gas, and insoluble residue. The main iodine species in the fuel solution is colloid of silver and palladium iodides. Behavior of iodine in the dissolution was described in terms of chemical reactions and a new process of expelling iodine from fuel solution has been proposed. Iodine species in off-gas and their reactions with silver-impregnated adsorbents were discussed with reference to the literature. The results of the fundamental works were applied to examine the reported behavior of iodine in reprocessing plants.

Keywords: Radioactive Iodine, Spent Nuclear Fuels, Fuel Dissolution, Reprocessing, Colloidal Iodine, Residual Iodine, Iodine Expulsion, Silver-impregnated Adsorbents Organic Solvent, Nitrous Acid.

目 次

1. はじめに	1
2. 環境への放出と被曝	1
3. 使用済み燃料溶解時の放射性ヨウ素発生量	2
4. 使用済み燃料溶解時のヨウ素の挙動	3
4.1 ヨウ素の分布	3
4.2 ヨウ素の気相への移行	4
4.3 溶解液中のヨウ素化学種	5
4.4 溶解時のヨウ素の反応	6
4.5 溶解液からのヨウ素の追い出し	8
4.6 不溶性残渣への析出	10
4.7 オフガスから溶解液へのヨウ素の逆流（気液平衡）	10
4.8 小規模溶解試験と再処理プラントでの残留ヨウ素量の違い	11
5. オフガス中のヨウ素除去	12
5.1 ヨウ素化学種	12
5.2 湿式除去法	13
5.3 乾式除去法と吸着材	13
5.4 吸着材上での化学反応	15
5.5 吸着材の除去効率に影響する諸因子	16
6. 有機溶媒との相互作用	17
7. 再処理プラント内でのヨウ素の挙動	18
7.1 六ヶ所再処理施設	18
7.2 WAK 再処理プラント	19
7.3 考 察	21
8. まとめと今後の課題	22
謝 辞	23
参考文献	24
付 録	59

Contents

1. Introduction	1
2. Release of Iodine into the Environment and its Influence on Human Body ...	1
3. Amounts of Radioiodine Generated in the Dissolution of Spent Nuclear-fuels	2
4. Behavior of Iodine in the Dissolution of Spent Fuels	3
4.1 Distribution of Iodine	3
4.2 Volatilization of Iodine into Off-gas	4
4.3 Iodine Species in the Fuel Solution	5
4.4 Reactions of Iodine in the Dissolution	6
4.5 Expulsion of Iodine from the Fuel Solution	8
4.6 Deposition of Iodine on Insoluble Residue	10
4.7 Back Migration of Iodine from Gas Phase to Solution (its Equilibrium between Gas and Liquid Phases)	10
4.8 Difference in Residual Iodine Quantity in the Fuel Solution between Small-scale and Plant-scale Dissolutions	11
5. Removal of Iodine from Off-gas	12
5.1 Iodine Species	12
5.2 Wet Processes (Liquid Scrubbing)	13
5.3 Dry Processes and Adsorbents	13
5.4 Chemical Reactions on Silver-impregnated Adsorbents	15
5.5 Some Factors Influencing on the Performance of Silver-impregnated Adsorbents	16
6. Interaction with an Organic Solvent	17
7. Behavior of Iodine in Reprocessing Plants	18
7.1 Rokkasho Reprocessing Facility (Japan)	18
7.2 WAK Reprocessing Plant (Germany)	19
7.3 Comparison and Discussion	21
8. Conclusions and Future Works	22
Acknowledgment	23
References	24
Appendix	59

1. はじめに

使用済み燃料再処理の際に発生するヨウ素¹²⁹Iは、厄介な放射性核種である。再処理プロセス中で非常に複雑な挙動を示す。長半減期で揮発し易く、環境に放出され人体に吸収されると甲状腺に集まり、放射線障害を与える。このため、古くからその処理・処分法が研究されてきた。

初期の研究は、オフガス中に揮発したヨウ素の環境への放出を防ぐことに集中した。最も簡単な方法はアルカリスクラバーでオフガスを洗浄する事であるが、これでは有機ヨウ素を捕集する事ができない。最近、分子状ヨウ素(I₂)及び有機ヨウ素の双方に対して高い捕集効率を持つ銀添着吸着材が開発され、オフガス中のヨウ素は十分に除去できるようになった。このため、溶解液中の残留ヨウ素も可能な限りオフガス中へ追い出し、銀添着吸着材で捕集する事が環境安全上得策と考えられ、溶解液中のヨウ素追い出し法の開発が次の重要な研究課題となった。

原研物理化学研究室でも、六ヶ所再処理施設の建設が具体化した昭和58年頃から使用済み燃料溶解液からのヨウ素除去法の開発を中心にヨウ素の研究をスタートさせた。小規模試験ではあったが、この中で特に、複雑と言われていたヨウ素の挙動を化学的に解明するように努めた。これは、従来の報告では試験結果の羅列にすぎない部分が多く、ヨウ素の挙動をいっそう複雑にしている印象を受けたからである。これらの研究の成果は順次報告し、この間、国内外の研究機関からも多くの論文が発表された。しかし、小規模試験結果と再処理プラントの実績の間には、ヨウ素捕集効率、残留ヨウ素量などについて一致しない部分も認められる。全体としてヨウ素が再処理プロセスの中でどのような挙動をとるのかについて、総合的に検討した報告書は極めて少ない。

本報告書は、当研究室の最近の研究成果を含め基礎研究を総括するとともに、再処理プラントからの報告を検討し、再処理プロセス中のヨウ素の挙動を考察したものである。また、それとともに、放出低減化の方策をまとめた。ただし、これまでの研究は、ヨウ素量の多い溶解工程の挙動に集中しており、分離・精製工程以降の挙動に関するものはほとんど無い。本報告書の内容も、溶解工程の挙動が中心となっている。なお、最近の関連文献を調査したが、本報告書にはそれらのごく必要な部分しか取り込まれていない。詳細または不明の点は原論文を参照できるよう、できるだけ多くの文献を参考文献として収録した。

2. 環境への放出と被曝

IAEA(国際原子力機関)の報告によると、⁽¹⁾ ¹²⁹Iは自然界では宇宙線とXe同位体との反応により年間 10^{-2} g 生成し、大気中の定常濃度 $>2.2 \times 10^{-12}$ g-¹²⁹I/g-¹²⁷Iの主な原因となっている。自然界ではまた、²³⁵U及び²³⁸Uの自然崩壊によっても生成する。大気中の¹²⁹I量は安定ヨウ素¹²⁷Iの評価値にもよるが、0.22-2.2 gである。1945-1978年に行われた核実験では大気中に 1.8×10^3 g の¹²⁹Iが放出されたが、大部分が地表に析出した後、地球規模のヨウ素循環系に入り、速やかに海洋に移行した。安定ヨウ素¹²⁷Iは¹²⁹Iの半減期 1.57×10^7 年に比べて短い時間で地球規模で循環している。主なインベントリーは深海及びその堆積物中にあり、 10^{12} tである。

¹²⁹Iは³H、¹⁴C及び⁸⁵Krとともに、一般公衆に被曝を与え易い四つの揮発性核種の一つであり、その長い半減期、拡散性と移行性(大気中及び水中)、及び生物への蓄積性のため潜在的危険性を有している。一方、¹²⁹I($T_{1/2}=1.57 \times 10^7$ y、 β 0.15 MeV、 γ 0.04 MeV(7.5%))は非揮発性長半減期核種⁹⁹Tc($T_{1/2}=2.1 \times 10^5$ y、 β 0.3 MeV)、¹³⁵Cs($T_{1/2}=2 \times 10^6$ y、 β 0.21 MeV)、²²⁶Ra($T_{1/2}=1620$ y、

1. はじめに

使用済み燃料再処理の際に発生するヨウ素 ^{129}I は、厄介な放射性核種である。再処理プロセス中で非常に複雑な挙動を示す。長半減期で揮発し易く、環境に放出され人体に吸収されると甲状腺に集まり、放射線障害を与える。このため、古くからその処理・処分法が研究されてきた。

初期の研究は、オフガス中に揮発したヨウ素の環境への放出を防ぐことに集中した。最も簡単な方法はアルカリスクラバーでオフガスを洗浄する事であるが、これでは有機ヨウ素を捕集する事ができない。最近、分子状ヨウ素(I_2)及び有機ヨウ素の双方に対して高い捕集効率を持つ銀添着吸着材が開発され、オフガス中のヨウ素は十分に除去できるようになった。このため、溶解液中の残留ヨウ素も可能な限りオフガス中へ追い出し、銀添着吸着材で捕集する事が環境安全上得策と考えられ、溶解液中のヨウ素追い出し法の開発が次の重要な研究課題となった。

原研物理化学研究室でも、六ヶ所再処理施設の建設が具体化した昭和58年頃から使用済み燃料溶解液からのヨウ素除去法の開発を中心にヨウ素の研究をスタートさせた。小規模試験ではあったが、この中で特に、複雑と言われていたヨウ素の挙動を化学的に解明するように努めた。これは、従来の報告では試験結果の羅列にすぎない部分が多く、ヨウ素の挙動をいっそう複雑にしている印象を受けたからである。これらの研究の成果は順次報告し、この間、国内外の研究機関からも多くの論文が発表された。しかし、小規模試験結果と再処理プラントの実績の間には、ヨウ素捕集効率、残留ヨウ素量などについて一致しない部分も認められる。全体としてヨウ素が再処理プロセスの中でどのような挙動をとるのかについて、総合的に検討した報告書は極めて少ない。

本報告書は、当研究室の最近の研究成果を含め基礎研究を総括するとともに、再処理プラントからの報告を検討し、再処理プロセス中のヨウ素の挙動を考察したものである。また、それとともに、放出低減化の方策をまとめた。ただし、これまでの研究は、ヨウ素量の多い溶解工程の挙動に集中しており、分離・精製工程以降の挙動に関するものはほとんど無い。本報告書の内容も、溶解工程の挙動が中心となっている。なお、最近の関連文献を調査したが、本報告書にはそれらのごく必要な部分しか取り込まれていない。詳細または不明の点は原論文を参照できるよう、できるだけ多くの文献を参考文献として収録した。

2. 環境への放出と被曝

IAEA(国際原子力機関)の報告によると、 ^{129}I は自然界では宇宙線とXe同位体との反応により年間 10^{-2} g 生成し、大気中の定常濃度 $>2.2 \times 10^{-12}$ g- ^{129}I /g- ^{127}I の主な原因となっている。自然界ではまた、 ^{235}U 及び ^{238}U の自然崩壊によっても生成する。大気中の ^{129}I 量は安定ヨウ素 ^{127}I の評価値にもよるが、0.22-2.2 gである。1945-1978年に行われた核実験では大気中に 1.8×10^3 g の ^{129}I が放出されたが、大部分が地表に析出した後、地球規模のヨウ素循環系に入り、速やかに海洋に移行した。安定ヨウ素 ^{127}I は ^{129}I の半減期 1.57×10^7 年に比べて短い時間で地球規模で循環している。主なインベントリーは深海及びその堆積物中にあり、 10^{12} tである。

^{129}I は ^3H 、 ^{14}C 及び ^{85}Kr とともに、一般公衆に被曝を与え易い四つの揮発性核種の一つであり、その長い半減期、拡散性と移行性(大気中及び水中)、及び生物への蓄積性のため潜在的危険性を有している。一方、 ^{129}I ($T_{1/2}=1.57 \times 10^7$ y、 β 0.15 MeV、 γ 0.04 MeV(7.5%))は非揮発性長半減期核種 ^{99}Tc ($T_{1/2}=2.1 \times 10^5$ y、 β 0.3 MeV)、 ^{135}Cs ($T_{1/2}=2 \times 10^6$ y、 β 0.21 MeV)、 ^{226}Ra ($T_{1/2}=1620$ y、

α 4.78 MeV)及び ^{237}Np ($T_{1/2}=2.2 \times 10^6 \text{ y}$, α 4.78 MeV)に比べて比放射性が低く、放射能も弱いので、毒性は相対的に低い。しかし、長期的には無視できない集団線量預託をあたえる。(成人の甲状腺への最大許容量は甲状腺中の全ヨウ素量7 mgの約半分であり、生物学的半減期は140日である。) 処理量1200 t/yの再処理プラントから全 ^{129}I 量が大气に放出されると、周辺住民の受ける実効線量当量(effective dose equivalent rate)は約 $6.2 \times 10^{-4} \text{ Sv/y}$ ($6.2 \times 10^{-2} \text{ rem/y}$)と計算され、これはICRP規制値の約12%に相当する。⁽¹⁾

一方、地球上の利用可能なウランは10 Mt(Puに転換される量も含めて)と推定されている。今後1000年間にこのウランすべてを核分裂させ、再処理すると80 ktの ^{129}I が発生する。これを地球上(大气及び海)に均一に拡散させると、個人が受ける最大被曝量は約 $1 \mu\text{Sv/y}$ (0.1 mrem/y)である。これは宇宙線によって連続的に生成されている ^{14}C による個人被曝線量(individual dose rate) $10 \mu\text{Sv/y}$ 、及びラドンからの平均被曝量 0.8 mSv/y に比べて小さい。これらのことより、人工の ^{129}I を地球上に均一に拡散させれば自然放射能のバックグラウンド約 2 mSv/y に有意な寄与をしないことが結論される。⁽¹⁾ しかしながら局所的な濃縮(local concentration)に繋がるような放出は嚴重にコントロールされなければならない。

^{129}I の環境への放出は、安定ヨウ素 ^{127}I による十分な希釈効果とも関連して考える必要がある。大气中と海洋での安定ヨウ素による同位体希釈率 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は同程度でそれぞれ 2.2×10^{-12} 及び 4.4×10^{-12} であるが、安定ヨウ素は大气中に 10^{11} g であるのに対し、海洋中には $9.5 \times 10^{16} \text{ g}$ 存在する。後者は前者の 10^6 倍の希釈容量(capacity for isotope dilution)を持つ。ICRPによって設定された ^{129}I に対する最大許容濃度(MPC)は、水中 2.22 Bq/l ($6 \times 10^{-8} \text{ mCi/l}$)または $3.4 \times 10^{-7} \text{ g/l}$ である。先に述べた世界の利用可能なウランの核分裂で生成する ^{129}I を海洋へ均一に拡散させた場合、 0.037 Bq/l ($\sim 10^{-12} \text{ Ci/l}$)の寄与をするのみであり、従って局所的濃縮を伴わない海洋中への放出は許容できる。⁽¹⁾ 大气中の安定ヨウ素量は海洋中の $1/10^6$ と小さいため、大气中への放出は海洋への放出に比べ ^{129}I の影響が大きくなる。また、大气中へ拡散した ^{129}I は結局海洋へ到達するが、その過程で周辺住民へ被曝をもたらす。従って、大气への放出は可能な限り低減すべきであり、前処理が必要となる。このことは ^{131}I など短半減期のヨウ素核種に対しても同様である。

世界の再処理施設のうち、英国とフランスでは全 ^{129}I 量を海洋放出しているのに対し、わが国六ヶ所再処理施設では使用済み燃料中のヨウ素を可能な限りオフガス中へ追い出し、吸着材で分離後、貯蔵する事にしている。⁽²⁾

液体放出(effluent discharge mode)は、直ちに、幾ばくかの集団線量(collective dose)を与えるのに対し、地層処分(geological disposal)は約 10^5 年までは生物圏から隔離でき、被曝を与えないと考えられている。しかし、 10^5 年後は処分方法の如何に関わらず、ある程度の集団線量当量は免れない。Fig. 1は 2 TBq の ^{129}I をいろいろな方法で処分した場合の集団実効線量当量の経時変化で、 10^5 年以降は一様に約 $2 \times 10^2 \text{ man}\cdot\text{Sv}$ となる。⁽¹⁾

3. 使用済み燃料溶解時の放射性ヨウ素の発生量

ウランの核分裂による ^{129}I の生成は直接的なものではなく、核分裂によって生成した ^{129}In の崩壊に始まる崩壊系列の中で生成する。その収率(yield)は、原子炉のタイプ及びウランの同位体比

α 4.78 MeV)及び ^{237}Np ($T_{1/2}=2.2 \times 10^6$ y、 α 4.78 MeV)に比べて比放射性が低く、放射能も弱いので、毒性は相対的に低い。しかし、長期的には無視できない集団線量預託をあたえる。(成人の甲状腺への最大許容量は甲状腺中の全ヨウ素量7 mgの約半分であり、生物学的半減期は140日である。) 処理量1200 t/yの再処理プラントから全 ^{129}I 量が大气に放出されると、周辺住民の受ける実効線量当量(effective dose equivalent rate)は約 6.2×10^{-4} Sv/y(6.2×10^{-2} rem/y)と計算され、これはICRP規制値の約12%に相当する。(1)

一方、地球上の利用可能なウランは10 Mt(Puに転換される量も含めて)と推定されている。今後1000年間にこのウランすべてを核分裂させ、再処理すると80 ktの ^{129}I が発生する。これを地球上(大气及び海)に均一に拡散させると、個人が受ける最大被曝量は約 $1 \mu\text{Sv/y}$ (0.1 mrem/y)である。これは宇宙線によって連続的に生成されている ^{14}C による個人被曝線量(individual dose rate) $10 \mu\text{Sv/y}$ 、及びラドンからの平均被曝量 0.8 mSv/y に比べて小さい。これらのことより、人工の ^{129}I を地球上に均一に拡散させれば自然放射能のバックグラウンド約 2 mSv/y に有意な寄与をしないことが結論される。(1) しかしながら局所的な濃縮(local concentration)に繋がるような放出は嚴重にコントロールされなければならない。

^{129}I の環境への放出は、安定ヨウ素 ^{127}I による十分な希釈効果とも関連して考える必要がある。大气中と海洋での安定ヨウ素による同位体希釈率 $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ は同程度でそれぞれ 2.2×10^{-12} 及び 4.4×10^{-12} であるが、安定ヨウ素は大气中に 10^{11} g であるのに対し、海洋中には 9.5×10^{16} g 存在する。後者は前者の 10^6 倍の希釈容量(capacity for isotope dilution)を持つ。ICRPによって設定された ^{129}I に対する最大許容濃度(MPC)は、水中 2.22 Bq/l (6×10^{-8} mCi/l)または 3.4×10^{-7} g/lである。先に述べた世界の利用可能なウランの核分裂で生成する ^{129}I を海洋へ均一に拡散させた場合、 0.037 Bq/l ($\sim 10^{-12}$ Ci/l)の寄与をするのみであり、従って局所的濃縮を伴わない海洋中への放出は許容できる。(1) 大气中の安定ヨウ素量は海洋中の $1/10^6$ と小さいため、大气中への放出は海洋への放出に比べ ^{129}I の影響が大きくなる。また、大气中へ拡散した ^{129}I は結局海洋へ到達するが、その過程で周辺住民へ被曝をもたらす。従って、大气への放出は可能な限り低減すべきであり、前処理が必要となる。このことは ^{131}I など短半減期のヨウ素核種に対しても同様である。

世界の再処理施設のうち、英国とフランスでは全 ^{129}I 量を海洋放出しているのに対し、わが国六ヶ所再処理施設では使用済み燃料中のヨウ素を可能な限りオフガス中へ追い出し、吸着材で分離後、貯蔵する事になっている。(2)

液体放出(effluent discharge mode)は、直ちに、幾ばくかの集団線量(collective dose)を与えるのに対し、地層処分(geological disposal)は約 10^5 年までは生物圏から隔離でき、被曝を与えないと考えられている。しかし、 10^5 年後は処分方法の如何に関わらず、ある程度の集団線量当量は免れない。Fig. 1は2 TBqの ^{129}I をいろいろな方法で処分した場合の集団実効線量当量の経時変化で、 10^5 年以降は一様に約 $2 \times 10^2 \text{ man}\cdot\text{Sv}$ となる。(1)

3. 使用済み燃料溶解時の放射性ヨウ素の発生量

ウランの核分裂による ^{129}I の生成は直接的なものではなく、核分裂によって生成した ^{129}In の崩壊に始まる崩壊系列の中で生成する。その収率(yield)は、原子炉のタイプ及びウランの同位体比

によりわずかに異なる。PWR炉では ^{129}I と ^{127}I がそれぞれ、平均0.00831 atoms/fission 及び0.00231 atoms/fissionの割合で生成する。¹⁾ ^{129}I は、同時に生成する安定ヨウ素によって約20%希釈される。 ^{129}I 自体原子炉の中で少しずつ消費される。その中性子捕獲断面積は約21バーンであり、原子炉の中で最高3%/yの割合で燃焼すると推定されている。六ヶ所再処理施設では、平均燃焼度45 GWd/t·U(照射前燃料濃縮度4.5%、比出力38 MW/t·U)のPWR原子炉燃料を年間800t·U処理することにしており、年間 1.23×10^{12} Bq(約205 kg)の ^{129}I が、溶解の際発生すると評価されている。²⁾ 原子炉の中では、 ^{131}I ($T_{1/2}=8.05$ d)など、短半減期ヨウ素核種も生成するが、使用済み燃料の冷却期間中に殆ど消滅してしまう。

しかし、これら短半減期ヨウ素は、再処理プロセスの中で起こる核分裂により、再び生成する。核分裂として自発核分裂と中性子吸収による核分裂があり、自発核分裂を起こす主な核種として ^{238}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{242}Pu 、 ^{242}Cm 、 ^{244}Cm 、 ^{246}Cm などがある。主として、高レベル廃液貯槽などで発生し、量的には微量であるが放射能的には ^{129}I に匹敵する。六ヶ所再処理施設では、年間約 1.86×10^{11} Bq (40 μg)の ^{131}I が発生する。²⁾ 単独で存在するときは、どのような挙動をとるのか、まだよくわかっていない。

再処理プロセス中でのヨウ素の化学形は、オフガス中では分子状ヨウ素(I_2)及び有機ヨウ素(CH_3I 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ など)、また溶解液中では溶存ヨウ素($\text{I}_2(\text{aq})$)、 I^- 、 IO_3^- 、及び非揮発性有機ヨウ素が考えられていた。しかし後述するように、著者らの研究により、溶解液中ではコロイド状ヨウ素(AgI 、 PdI_2 など)が主要ヨウ素化学種であり、さらに不溶性残渣などの固体表面にも AgI 、 PdI_2 として析出することがわかってきた。

4. 使用済み燃料溶解時のヨウ素の挙動

4.1. ヨウ素の分布

使用済み燃料を硝酸溶液に溶解すると(～100°C)、ヨウ素はオフガス、溶解液、及び不溶性残渣などの固体表面に分散する。原研物理化学研究室の研究以前、使用済み燃料中のヨウ素の99%以上がオフガスに移行し、溶解液に残るのは1%以下と考えられていた。^{1)・3)} これは、それまでの研究が硝酸溶液またはウランの硝酸溶液を対象とし、可溶性のヨウ素化合物のみに注目していたことによる。しかし、模擬溶解液及び使用済み燃料を用いた著者らの研究の結果、コロイド状ヨウ素が生成するなどヨウ素の挙動はもっと複雑であることがわかってきた。

Table 1は、^{4)・5)} 原研旧化学部が燃焼度21～39 GWd/t⁶⁾のPWR燃料片(約2 g/個)を100°Cの4 mol/l 硝酸30 mlに溶解したときのヨウ素(^{129}I)の分布である。^{4)・6)} これらの溶解は容量100 mlのフラスコ内で行われ、30 mlの硝酸溶液中に40 ml/minの流量でヘリウムガスが吹き込まれた。燃料中のヨウ素の0～10%が溶解液に残り、0～3%が不溶性残渣に析出し、残りがオフガスに移行した。溶解液中の残留ヨウ素量は燃料の溶解速度が大きい場合は少なく、溶解速度が小さい場合に多くなる傾向を示した。Fig. 2は、Table 1中の89G05 (21.2 GWd/t)及び89G09 (39.0 GWd/t)試料溶解の際の、オフガス中への ^{85}Kr 放出の経時変化を示す。(溶解時に発生する ^{85}Kr をモニターすることにより、溶解の進行状況をチェックした。)燃焼度39.0 MWd/tの UO_2 燃料片の場合、速やかに溶解し(2時間以下)、溶解液中に残留ヨウ素は検出されなかった(<0.1%)。一方、燃焼度21.2 GWd/tの $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ 燃料の場合、⁶⁾ 溶解速度が小さく、燃料中のヨウ素の9.7%が溶解液中に残

によりわずかに異なる。PWR炉では ^{129}I と ^{127}I がそれぞれ、平均0.00831 atoms/fission 及び0.00231 atoms/fissionの割合で生成する。¹⁾ ^{129}I は、同時に生成する安定ヨウ素によって約20%希釈される。 ^{129}I 自体原子炉の中で少しずつ消費される。その中性子捕獲断面積は約21バーンであり、原子炉の中で最高3%/yの割合で燃焼すると推定されている。六ヶ所再処理施設では、平均燃焼度45 GWd/t・U(照射前燃料濃縮度4.5%、比出力38 MW/t・U)のPWR原子炉燃料を年間800t・U処理することにしており、年間 1.23×10^{12} Bq(約205 kg)の ^{129}I が、溶解の際発生すると評価されている。²⁾ 原子炉の中では、 ^{131}I ($T_{1/2}=8.05$ d)など、短半減期ヨウ素核種も生成するが、使用済み燃料の冷却期間中に殆ど消滅してしまう。

しかし、これら短半減期ヨウ素は、再処理プロセスの中で起こる核分裂により、再び生成する。核分裂として自発核分裂と中性子吸収による核分裂があり、自発核分裂を起こす主な核種として ^{238}Pu 、 ^{240}Pu 、 ^{242}Pu 、 ^{242}Cm 、 ^{244}Cm 、 ^{246}Cm などがある。主として、高レベル廃液貯槽などで発生し、量的には微量であるが放射能的には ^{129}I に匹敵する。六ヶ所再処理施設では、年間約 1.86×10^{11} Bq (40 μg)の ^{131}I が発生する。²⁾ 単独で存在するときは、どのような挙動をとるのか、まだよくわかっていない。

再処理プロセス中でのヨウ素の化学形は、オフガス中では分子状ヨウ素(I_2)及び有機ヨウ素(CH_3I 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ など)、また溶解液中では溶存ヨウ素($\text{I}_2(\text{aq})$)、 I^- 、 IO_3^- 、及び非揮発性有機ヨウ素が考えられていた。しかし後述するように、著者らの研究により、溶解液中ではコロイド状ヨウ素(AgI 、 PdI_2 など)が主要ヨウ素化学種であり、さらに不溶性残渣などの固体表面にも AgI 、 PdI_2 として析出することがわかってきた。

4. 使用済み燃料溶解時のヨウ素の挙動

4.1. ヨウ素の分布

使用済み燃料を硝酸溶液に溶解すると($\sim 100^\circ\text{C}$)、ヨウ素はオフガス、溶解液、及び不溶性残渣などの固体表面に分散する。原研物理化学研究室の研究以前、使用済み燃料中のヨウ素の99%以上がオフガスに移行し、溶解液に残るのは1%以下と考えられていた。^{1)、3)} これは、それまでの研究が硝酸溶液またはウランの硝酸溶液を対象とし、可溶性のヨウ素化合物のみに注目していたことによる。しかし、模擬溶解液及び使用済み燃料を用いた著者らの研究の結果、コロイド状ヨウ素が生成するなどヨウ素の挙動はもっと複雑であることがわかってきた。

Table 1は、^{<*1>} 原研旧化学部が燃焼度21~39 GWd/t^{<*2>}のPWR燃料片(約2 g/個)を 100°C の4 mol/l 硝酸30 mlに溶解したときのヨウ素(^{129}I)の分布である。⁴⁾⁻⁶⁾ これらの溶解は容量100 mlのフラスコ内で行われ、30 mlの硝酸溶液中に40 ml/minの流量でヘリウムガスが吹き込まれた。燃料中のヨウ素の0~10%が溶解液に残り、0~3%が不溶性残渣に析出し、残りがオフガスに移行した。溶解液中の残留ヨウ素量は燃料の溶解速度が大きい場合は少なく、溶解速度が小さい場合に多くなる傾向を示した。Fig. 2は、Table 1中の89G05 (21.2 GWd/t)及び89G09 (39.0 GWd/t)試料溶解の際の、オフガス中への ^{85}Kr 放出の経時変化を示す。(溶解時に発生する ^{85}Kr をモニターすることにより、溶解の進行状況をチェックした。)燃焼度39.0 MWd/tの UO_2 燃料片の場合、速やかに溶解し(2時間以下)、溶解液中に残留ヨウ素は検出されなかった(<0.1%)。一方、燃焼度21.2 GWd/tの $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ 燃料の場合、^{<*3>} 溶解速度が小さく、燃料中のヨウ素の9.7%が溶解液中に残

った。Table 1 中の他の場合についても同様の傾向が認められた。⁷⁾ 燃料の溶解速度と残留ヨウ素量との関係については4.4項で詳述する。

一方、 $Gd_2O_3-UO_2$ 燃料に比べて溶解速度が大きかった UO_2 燃料に対しても、小規模溶解試験に比べ実際の再処理プラントでは溶解液中の残留ヨウ素量が多くなる傾向が認められる。Table 2にその例を示した。⁸⁾⁻¹⁰⁾ 前者では1%以下であるのに対し、後者では5%までのヨウ素が溶解液に残り、Purexプロセスに移行する。この原因については4.8項で考察する。

4.2. ヨウ素の気相への移行

加熱した硝酸溶液(あるいは模擬溶解液など、硝酸を含む溶液)にヨウ素イオン I^- を、例えばKIとして加えると、大部分のヨウ素は分子状ヨウ素(I_2)として揮発するが、その速度は温度、ガス流速、溶液の組成、ヨウ素濃度などによって異なる。

Fig. 3は使用済み燃料中のヨウ素量に相当するヨウ素(KI、初期濃度 1.1×10^{-4} mol/l、420 μ g/30 ml)を3.5 mol/l 硝酸溶液に加えたときの、揮発速度の温度による変化の例である。100°Cでは30分以内で約95%のヨウ素が揮発するのに対し、70°Cでは約17%しか揮発しない。60°C以上では、 I^- の I_2 への酸化速度は I_2 の揮発速度に比べて著しく大きいので、⁽¹³⁾ Fig. 3は温度上昇とともに I_2 の揮発速度が急激に増加することを示している。Fig. 4は、100°Cの3.5 mol/l硝酸にヨウ素を添加し、ガス流量の揮発速度に与える影響を見たものである。ガス流量が大きいと揮発速度が促進されるが、液面をスweepする場合と溶液に吹き込む場合とで大きな違いがあり、後者の方が大きい。

²⁴⁴Cmなどの自発核分裂によって生成する¹³¹Iなど短半減期ヨウ素核種は極微量であり、それらの揮発挙動はまだわかっていない。Fig. 5に、キャリアフリーの¹³¹I(初期濃度 5.9×10^{-11} mol/l、231 pg/30 ml)を100°Cの(A)ウラン(7.5 g/30 mlまたは250 g/l)を含む3.5 mol/l 硝酸溶液30 ml、及び(B)ウラン(7.5 g/30 mlまたは250 g/l)、 Ag^+ (0.8 mg/30 ml)及び Pd^{2+} (12 mg/30 ml)を含む3.5 mol/l 硝酸溶液30 mlに加えた時のヨウ素の揮発の様子を示した。燃料中の¹²⁹I相当量のヨウ素を加えたFig. 3及びFig. 4の場合に比べ、揮発率は著しく低い。また、核分裂生成物(FP)である Ag^+ 及び Pd^{2+} が共存すると、さらに揮発率が低くなる(90分で11%)。ヨウ化銀(AgI)の溶解度積は100°Cでは $[Ag^+][I^-] = 5.3 \times 10^{-15}$ であり、⁵⁾ (B)の場合、 I^- の平衡濃度は 2.2×10^{-11} mol/lとなる。初期¹³¹Iはこの平衡濃度の2.7倍であったため、 AgI のコロイドが生成したものと考えられる。溶液中の残留ヨウ素は、(A)のウラン溶液の場合約53%が溶存ヨウ素($I_2(aq)$)であり、残りがヨウ素酸(IO_3^- 、26%)とコロイド(21%)であった。一方(B)の場合、約70%がコロイド状ヨウ素であり、

<*1> 本報告書では、溶液中の溶質濃度を'mol/l'で表すが、他の文献から転載した図表には'M'で表されている場合がある。M = mol/lである。

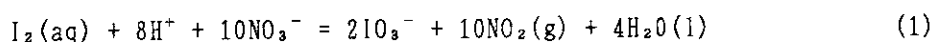
<*2> 燃焼度: 核燃料の燃焼の度合いを示し、通常1トンの核燃料から原子炉でどれだけの熱出力が出されるかを示すメガワット・日/トンという単位で表される。

<*3> Gdは、吸収断面積が46,000バーンと大きいので、 UO_2 に添加し、初装荷燃料初期の反応度抑制に使用される。

残りは I_2 と IO_3^- がそれぞれ15%であった(分析法については、付録-1参照)。 ^{131}I など短半減期ヨウ素核種が生成し易い高レベル廃液中にも Ag^+ 及び Pd^{2+} が存在する。また、高レベル廃液などは、温度が $100^\circ C$ よりかなり低いので、これらの揮発速度はさらに小さくなる。これら極低濃度状態での短半減期核種の挙動を評価する上で、今後さらに、実測データが必要である。

4.3. 溶解液中のヨウ素化学種

著者らの研究以前、溶解液中の主要ヨウ素化学種は、次式に示す硝酸とヨウ素との反応からヨウ素酸(IO_3^-)塩と考えられていた。¹¹⁾



ここで、aqは溶存状態を、gは気体を、lは液体を表している。イオンは溶存していることが自明なので、'aq'を付記していない。著者らは、共存する核分裂生成物(FP)の影響を考慮していない従来の報告に疑問を持ち、ウランとFPを含む模擬溶解液中のヨウ素の挙動を調べた。その結果、模擬溶解液中の主要ヨウ素化学種は、以下の実験結果から、ヨウ化銀(AgI)、ヨウ化パラジウム(PdI_2)など難溶性ヨウ化物のコロイドであるとの結論に達した。

1) Castlemanらのヨウ素分析スキームを用いると(付録-1参照)、¹²⁾ 主要ヨウ素化学種はイオン性及び有機ヨウ素ではなく、微粒子(submicroparticles、すなわちコロイド)のフラクションに集まる。Fig. 6は、加熱した(a)ウランの硝酸溶液、及び(b)ウランとFPを含む模擬溶解液にヨウ素(^{131}I で標識したKI)を加えたときの溶液内ヨウ素の分析結果である。¹³⁾ 前者では、従来の説のとおり、主要ヨウ素化学種はヨウ素酸(IO_3^-)であるが、後者ではコロイド状ヨウ素である。

2) コロイド状ヨウ素は溶液中の Ag^+ 及び Pd^{2+} の濃度に比例して増加する。また、3~4 mol/l硝酸溶液中で加熱すると分子状ヨウ素(I_2)を放出する。¹³⁾

3) 超遠心分離(65,000 rpm)を行うと、わずかではあるが沈降する。¹³⁾

4) 実測及び計算で求めた AgI 及び PdI_2 の溶解度は、 $100^\circ C$ の溶解液中でこれらが生成し得るほど小さい。¹⁴⁾

使用済み燃料溶解液中でもコロイド状ヨウ素が主要ヨウ素化学種であることは、使用済み燃料溶解液からのヨウ素の追い出し効率を求めると確認した(4.5.項)。

さらに、(1)式の化学平衡より4 mol/l硝酸中での NO_2 圧と IO_3^- 濃度との関係を求めるとFig. 7のようになる(化学平衡の計算については付録-2参照)。⁶⁾ Table 1及びFig. 2に示したPWR使用済み燃料溶解試験の場合、溶解時の NO_2 圧は約7 kPaと計算される。従って、 IO_3^- は燃料溶解時に発生する NO_2 によって I_2 に還元されるため((1)式の逆反応)、3~4 mol/l硝酸中では主要ヨウ素化学種では有り得ない。

著者らが研究を始める前、残留ヨウ素については以下のような報告があった。Lieserらは、3 mol/l硝酸にKIを加え $105^\circ C$ で3時間加熱後、残留ヨウ素の分析を試みた。残留ヨウ素の抽出剤に対する特性及び薄層クロマトグラフの結果から、残留ヨウ素は親水基を持った芳香族ヨウ化物と親水基及び疎水基の双方を持った有機物からなると報告している。¹⁵⁾ また、Comorらは、3 mol/l硝酸にKIを加え、 NO_2 を吹き込みながら $100^\circ C$ で加熱後、GC-MS、GC-FTIR、NMRなどで分析し、ヨウ化ペンチル($C_5H_{11}I$)及びヨウ化アンデカン($C_{11}H_{23}I$)を検出している(残留有機物の0.1%)。¹⁶⁾ 一方、Boukis等は、種々の有機溶媒に対する抽出特性から、溶解液中の残留ヨウ素

を硝酸中の不純物(有機物)に起因する非揮発性有機ヨウ素と報告している。⁸⁾ 彼らは、模擬溶解液にKIを加え、NOを吹き込みながら90~105°Cで加熱し、残留ヨウ素をトルエン、ドデカン、30% TBP/70%*n*-ドデカン、MIBK(メチルイソブチルケトン)などの溶媒で抽出し、分配係数を求めた。非極性の抽出剤に対して比較的大きな分配係数が得られること、及び先のComorらの硝酸溶液中の残留ヨウ素と同じ抽出特性を示すことから、溶解液中の残留ヨウ素は硝酸中の有機不純物に起因する非揮発性有機ヨウ素と結論した。Boukisらは、これらの実験結果をもとに使用済み燃料溶解液中の¹²⁹I分析法(トルエン抽出などを含む)及びヨウ素追い出し法を提案している。¹⁷⁾

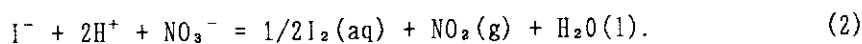
この非揮発性有機ヨウ素の分解法として提案されたヨウ素追い出し法は、奇しくも、著者らがコロイド状ヨウ素の分解法として提案した方法と同じである(4.5項参照)。彼らは共存するFPを全く考慮していないので、その結論は著者らには納得しがたい。

著者らの模擬溶解液を用いた実験では、非揮発性有機ヨウ素はコロイド状ヨウ素に比べ、無視し得るほどの微量である。3~4 mol/l 硝酸で溶解した場合、溶解液中のヨウ素化学種はコロイド状ヨウ素が主であり(約60%)、残りが溶存ヨウ素(I₂(aq))とヨウ素酸(IO₃⁻)であるとの結論に達した(それぞれ約20%)。これらの結果は、六ヶ所再処理施設の技術審査でも取り上げられ、同施設のヨウ素評価値に反映されている。その後、コロイド状ヨウ素の存在は、Gueらフランスの研究者によっても取り上げられており、著者らと同様の追い出し法が提案されている。¹⁸⁾ リサイクル硝酸中の有機物により非揮発性有機ヨウ素が生成する場合は、これらに加算されるべきものであろう。

4.4. 溶解時のヨウ素の反応

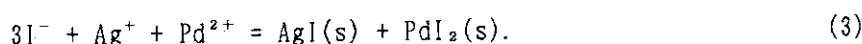
使用済み燃料中でヨウ素はヨウ化セシウム(CsI)として存在していると考えられている。CsIは水溶液中でCs⁺とI⁻に解離する。100°Cの3~4 mol/l 硝酸中での使用済み燃料溶解の際、ヨウ素は次の三つの反応を行う。^{19), 20)}

1) 大部分のヨウ素は、硝酸により分子状ヨウ素(I₂)に酸化される(90-95%)。

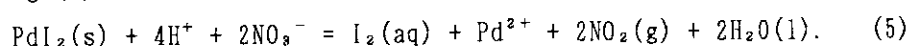
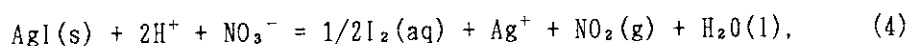


I₂(aq)はI₂(g)となってオフガス中に揮発する。また、小量が(1)式により、IO₃⁻に酸化される。

2) 一部のヨウ素は、共存する Ag⁺, Pd²⁺など難溶性ヨウ化物を作るFPとコロイド状ヨウ素を生成する。

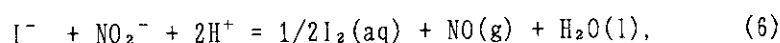


ここで(s)は個体を表す。生成直後のコロイドは不安定で、加熱された硝酸溶液中で一部はI₂に酸化され、分解する。



しかし、同時に、残りのコロイドの熟成(ageing)が進み、安定化されて溶解液中に残る。これが溶解液中の主要ヨウ素化学種となる。

3) 燃料の溶解速度が大きいと、一部のヨウ素は、溶解の際に生成する高濃度の亜硝酸(HNO₂)によっても分子状ヨウ素に酸化される。



この反応は2)のコロイド生成反応との競争反応であり、溶解液中の HNO_2 濃度が高いとコロイド生成量は少なく、 HNO_2 濃度が低いとコロイド量が増加する。著者らの実験では、1)の硝酸によって I_2 に酸化されるヨウ素の割合は90~95%、残りは亜硝酸濃度によって変化するが、2~4.5%がコロイド状ヨウ素を生成し、約2.5%までが亜硝酸により I_2 に酸化された。

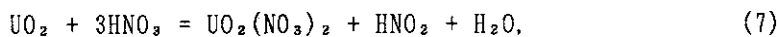
溶解液中の亜硝酸(HNO_2)濃度は、Fig. 8の UO_2 溶解時の HNO_2 の吸収スペクトルが示すように、燃料の溶解速度が大きいと高くなり、溶解速度が小さいと見かけ上生成しない。²⁰⁾ これは、 HNO_2 が熱的に不安定なため、生成と同時に分解が進むためである。⁷⁾ 結局、燃料の溶解速度が大きいと溶解液中の残留ヨウ素量は少なく、溶解速度が小さいと残留ヨウ素量が多くなる(Table 1及びFig. 2参照)。

溶解液中の亜硝酸は、燃料溶解の際の中間生成物、または生成物 NO_x と硝酸溶液との二次反応によって生成する。⁶⁴⁾ 100°Cの模擬溶解液30 mlに所定濃度の NO_x (NO または NO_2)を供給しながらヨウ素420 μg (ヨウ化カリウム、 KI 、として)を加え、亜硝酸濃度と生成するコロイド量との関係を求めた。生成コロイド量は亜硝酸濃度 0.02×10^{-2} mol/lのとき、添加したヨウ素の4.3%だった。亜硝酸濃度を増すと、亜硝酸濃度 0.4×10^{-2} mol/lまではそれに反比例してコロイド量は減少するが、それ以降は一定となった(1.7%)。⁷⁾ これは、高濃度の亜硝酸(NO_2 濃度の2乗に比例)に対して、(4)式の化学平衡が左側、すなわち、コロイドが生成する方向に傾くからである。(これは、

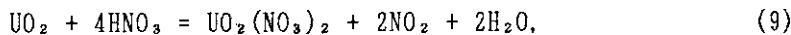
<*4> 溶解反応と HNO_2 及び NO_x 組成との関係

使用済み燃料(UO_2 で代表)を硝酸溶液に溶解すると NO_x が生成するが、それ以前の間中生成物として亜硝酸(HNO_2)が生成する。100°Cでの溶解の場合、亜硝酸の生成には次の二つの反応が考えられる。

(i) 溶解反応の中間生成物として生成し、次に NO_x に転換する。

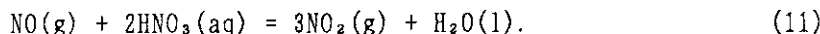


(ii) 生成物 NO_2 と硝酸溶液との二次反応により生成する。



(i)と(ii)のどちらが進むのか、著者らには突き止めることができなかった。

100°Cの4 mol/l 硝酸中で UO_2 を溶解した時生成する NO_x は NO_2 85%及び NO 15%であり、約75°Cでは NO_2 と NO が等量生成し、さらに低温では NO が優先して生成することが、Fig. 9に示した次の反応の化学平衡からわかる。⁶⁾



NO_2 が硝酸溶液中の水と反応して亜硝酸を生成するのに対し((10)式)、 NO は硝酸溶液中の硝酸と反応し、亜硝酸を生成する。



なお、80°C以上の温度での溶解で発生した NO_x を室温近くまで冷却して組成分析を行うと、 NO_2 が途中の配管などに凝縮した水と反応するため、 NO の割合が多くなる。²¹⁾ 図中'Ex'は、100°Cで溶解した時の溶解オフガスを、室温まで冷却して分析した際の NO_x の組成を示している。

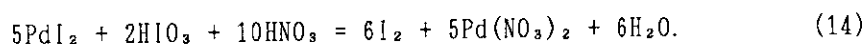
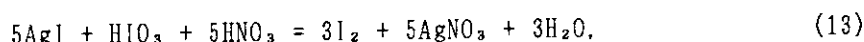
反応(2)の逆反応「 $1/2I_2(aq) + NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow I^- + 2H^+ + NO_3^-$ 」が進み、生成した I^- が Ag^+ と反応して AgI を生成することによる。すなわち、引き続き反応(3)の逆反応「 $I^- + Ag^+ \rightarrow AgI(s)$ 」が進む。)したがって、溶解速度の増加によるコロイド生成量の減少にも限界がある。

4.5. 溶解液からのヨウ素の追い出し

溶解液中の残留ヨウ素はPurexプロセスにおくられると塔槽類に拡散する。その後、一部は塔槽類オフガス(VOG)に移行するとともに、残りは、溶媒(TBP-ドデカン)及び廃液中に移行する。VOGはDOG(溶解オフガス)に比べて流量が大きく、その中のヨウ素は希薄なので、ヨウ素除去が技術的に困難となる。このため、大気中へはもちろん、ヨウ素の海洋放出が厳しく制限されている場合は、溶解工程で溶解液中のヨウ素を可能な限りDOG中へ追い出し、高性能の吸着材で除去することが得策である。このため溶解液からの効率の良いヨウ素追い出し法の開発が重要であり、古くから研究されている。

溶解液中の主要ヨウ素化学種がヨウ素酸(IO_3^-)塩と考えられる場合は、加熱した溶解液に NO_x を吹き込み、(1)式の逆反応によって IO_3^- を揮発性の I_2 に還元し、除去する方法が古くから提案されている。¹¹⁾ この方法は、現在、フランスのUP-3及びわが国の六ヶ所再処理施設で採用が予定されている。²²⁾ Fig. 10は、Henrichらが沸騰している硝酸溶液に KI (^{129}I で標識)を加え、 NO_2 吹き込みによるヨウ素除去を試みたときのヨウ素の挙動である。¹¹⁾ KI を加えると、 I^- が硝酸によって I_2 に酸化され、大部分が除去される。これは燃料の溶解に相当する。残留ヨウ素を追い出すためこれに NO_2 を吹き込むと IO_3^- が I_2 に還元されるため、溶液内のヨウ素が急激に減少する。溶液中の IO_3^- 濃度が低くなると還元速度が小さくなるため、同じ化学形の KIO_3 を担体(キャリアー)として添加し、再び NO_2 を吹き込み、添加した IO_3^- と同時にもともと溶液中に残留していた $^{129}IO_3^-$ を I_2 に還元する。最終的に、溶液内ヨウ素を約0.28%まで除去することができた。

一方、主要残留ヨウ素がコロイドであるとき、 NO_x 吹き込み法は効率が悪い。これは、一つには、ヨウ素追い出しを行う時点ですでにコロイドの生成後時間が経過しており、コロイドが熟成(aging)によって安定化しているため、 NO_x から生成する亜硝酸によってもはや分解されないからである。また、高濃度 NO_x は(4)式の反応を逆に進め、コロイド(AgI)を生成する方向に作用するからである。著者らはコロイド状ヨウ素の分解法として、過剰のヨウ素酸(HIO_3 , KIO_3 など)を添加し、 NO_x が無い状態で $100^\circ C$ に加熱することが効果的なことを見いだした。Fig. 11は、コロイドの成分である AgI を $AgNO_3$ と KI との反応から沈澱として合成し、これを 3.4 mol/l 硝酸中で $100^\circ C$ に加熱したときの I_2 放出の様子を示したものである。加熱すると、最初一部のヨウ素が分解し I_2 が放出されるが、残りの AgI が安定化するため放出はすぐ止まる。しかし、この時、ヨウ素酸(HIO_3 、 KIO_3 など)を加えると再び AgI の分解が始まり、 I_2 が放出される。^{13)・19)} これは次の反応による。



この場合、添加するヨウ素酸は、先の NO_x 吹き込みによるヨウ素追い出しの場合と異なり、担体(キャリアー)ではなく反応物である。これらの反応の正味の反応は、よく知られた次の反応である。

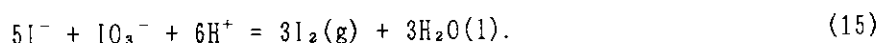


Fig. 12には、模擬溶解液(燃焼度40 Gwd/t相当、ウラン濃度50g-U/l、及び硝酸濃度3.5 mol/l)中に生成したコロイド状ヨウ素を種々の条件で加熱したときの挙動を示した。¹⁹⁾ 図の縦軸は溶液中のコロイドの量、横軸は加熱時間である。 IO_3^- の添加がコロイドの分解に効果があり、 NO_x 吹き込みは効果の低いことがわかる。これらの実験結果より、次の二段階からなるヨウ素追い出し法を提案した。^{19), 23)}

第1段: 過剰のヨウ素酸塩(HIO_3 または KIO_3)を加え、 NO_x が無い状態で、溶解液を約100°Cで約2時間加熱する。(コロイドを I_2 に酸化し、分解する。)

第2段: 溶解液を約100°Cに加熱しながら、約2時間、 NO_x を吹き込む。

第1段で添加する IO_3^- 量は、燃料中のヨウ素量に相当する濃度(約 10^{-4} mol/l)があれば十分であるが、これより少ないと考えられる必要量を求めることはしなかった。第2段は、第1段でコロイドの分解によって生成した I_2 の一部が $^{129}\text{IO}_3^-$ に酸化される可能性があるため、必要である。⁵⁾ 吹き込む NO_x は NO または NO_2 のいずれでも良い(100°Cでは、30% NO と10% NO_2 がほぼ同等の効果を示した)。⁶⁾ IO_3^- 添加とその後の NO_x 吹き込みにより、溶液中のコロイドを 10^{-7} mol/l 以下まで除去することができる。

Table 3は、PWR使用済み燃料溶解液(Table 1参照)を対象に二つのヨウ素追い出し法、すなわち、従来の NO_x 吹き込み法と新たに開発したヨウ素酸塩添加法の効率を比較したものである。¹⁹⁾ 同表の上半分に示した実験では、 NO_x 吹き込み法として100°Cで30%- NO を2時間吹き込んだ。その後、さらに残留ヨウ素が無いかをチェックするため、ヨウ素酸塩添加法を適用した。その結果、 NO 吹き込み後も、最初のヨウ素量の27~46%が除去されずに残っていることがわかった。一方、新たに開発したヨウ素酸塩添加法では、溶液中の全ヨウ素が除去された。これらの結果より、著者らが見いだしたヨウ素酸塩添加法が使用済み燃料溶解液中のヨウ素追い出し法として優れていることがわかるとともに、溶解液中の残留ヨウ素がヨウ素酸($^{129}\text{IO}_3^-$)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。(溶解液中のヨウ素化学種を直接同定することは、強い放射線場と ^{129}I の弱いガンマ線エネルギーのため困難である。)

その後、Gueらも同様のヨウ素追い出し法を提案している。¹⁸⁾ また、Boukisらは4.3.項に述べた溶解液中の残留ヨウ素(非揮発性有機ヨウ素)分析法をもとに、ヨウ素追い出し法を提案している。¹⁷⁾ 両者の関連は明らかにされていないが、奇しくもこのプロセスは、さきに述べた著者らの開発したヨウ素酸塩添加法と本質的に同じである。Fig. 13にその追い出しプロセスを示した(模擬溶解液を対象)。⁸⁾

- (1) 105°Cの模擬溶解液に KI を加え加熱する部分(a-b)と NO を吹き込む部分(b-c)は、燃料溶解を想定した操作である。残っている HNO_2 を分解・除去するため、 N_2 または O_2 を吹き込む(c-d)。
- (2) "d"で 10^{-4} mol/lの KIO_3 を添加し、約4時間加熱(d-e)。この過程で ^{129}I が有機物から、添加した KIO_3 に同位体交換により移行するとされている。この加熱時間が長いほど効果があり、また、温度を100°C以上に保つ必要がある。
- (3) 次に NO を供給し、 IO_3^- を I_2 に還元し、気相に追い出す(e-f)。
- (4) 次に再び KIO_3 を加え(図中"f"の点)、(2)と(3)の操作を行う。この繰り返しによって、さら

に残留ヨウ素量が減少した。

彼らはこの新プロセスを使用済み燃料溶解液に適用し、次の結果を得た。

- (a) 燃焼度45GWd/t、冷却期間4年の軽水炉燃料80gを97°Cの7.5 mol/l硝酸0.22 l中で約2時間で溶解。残留ヨウ素(^{129}I)量は、 $0.70 \pm 0.15\%$ であった。
- (b) 28°Cに冷却し、1 μm のフィルタでろ過。残留ヨウ素量は $0.52 \pm 0.18\%$ に減少。この減少分は、不溶性残渣に移行したものと考えられている。
- (c) 次に、 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合ガスを吹き込みながら、溶解液を102~105°Cに加熱し、 KIO_3 を 10^{-4}mol/l になるように加え、16~18時間加熱。
- (d) 次に、 IO_3^- を I_2 に還元して追い出すため、温度を97°Cに下げ、 $\text{NO-O}_2\text{-N}_2$ 混合ガス(流量それぞれ1.0、0.2及び4.5 l/h)を1.6時間吹き込んだ。これにより、溶解液中の ^{129}I は $0.03 \pm 0.01\%$ まで減少した。
- (e) 最後にこの溶解液を0.2 μm のポリカーボネートフィルタでろ過した。残留ヨウ素は最終的に $0.02 \pm 0.01\%$ となった。

これによりBoukis等は、溶解液中の残留ヨウ素量を0.4%以下に下げ目標に見通しを得たとしている。

ヨウ素追い出し法をTable 4 にまとめた。

4.6. 不溶性残渣への移行

不溶性残渣の表面に析出したヨウ素は、残渣を過剰のヨウ素酸(IO_3^-)を加えた濃硝酸中で100°Cで加熱後(2~3時間)、30%- NO を100°Cで2~3時間吹き込むと除去することができる。²⁴⁾ 著者らが行ったPWR使用済み燃料溶解試験では、この方法を適用することにより、燃料中のヨウ素の一部(3%以下)が燃料溶解の際不溶性残渣に移行することがわかった。(Table 1参照)。⁵⁾ Boukisらの使用済み燃料溶解試験では、0.18%が不溶性残渣に移行したものと評価されている。⁸⁾

著者らの模擬照射燃料ペレット溶解試験では、溶液中のウラン濃度が170 g-U/lを越えると急に残渣量が増し、それに移行するヨウ素量が増加した(Table 5参照)。²⁴⁾ この残渣をICP-AESで分析すると、Table 6に示したように、主成分はモリブデンであった。この原因は明かでないが、ウランが共存しないと起こらないことから、ウランによる塩析効果のような現象かと考えられる。この二次沈澱物に取り込まれたヨウ素の除去は困難であった。

Gunjiらは、この現象が使用済み燃料溶解試験でも起こるかを調べた。30 mlの4 mol/l硝酸中で1.5~2.2 gの使用済み燃料片(22~31 GWd/t)を5回繰り返し溶解し、最終的にウラン濃度が316 g-U/lに達したが、不溶性残渣量の急激な増加は認められなかった。²⁵⁾ これは、模擬使用済み燃料ペレットを作製するときに用いたモリブデンの化学形(K_2MoO_4)が使用済み燃料中のそれと異なるためか、または、溶解した使用済み燃料の燃焼度が模擬燃料ペレット作製時の想定燃焼度(40 GWd/t)より低かったため、と考えられる。

4.7. オフガスから溶解液へのヨウ素の逆流(気液平衡)

ガラス製実験装置による実験で、¹³⁾ 溶解フラスコ中の加熱した硝酸溶液にヨウ素(KI)を加え、ヨウ素が揮発した後の無色透明の溶液を室温で放置すると、再び溶液がヨウ素で茶色に着色して

くることがある。溶液内にすでにヨウ素は無かったので、気相から逆流してきたものである。同様の現象がBrayらによっても報告されている。²⁰⁾ 彼らは未照射金属ウラン429.3 gを¹²⁵Iで標識したヨウ素とともに硝酸溶液(10.16 mol/l)に加え、溶解を試みた。6時間で234 gのウランが溶解した時点で未反応金属ウランを分離し、溶液に空気ガスを吹き込みながら10時間加熱した。溶解終了時8%残っていたヨウ素がこの操作により4%に減少した。このヨウ素は非揮発性になっている。しかし、2週間後、この溶液を95~105°Cで8時間加熱すると、さらに4%のヨウ素が揮発した。この4%のヨウ素は放置している間に、ヨウ素が気相から溶液に移行したものと考えられる。これらの現象は、溶液から揮発したヨウ素が、溶解槽の比較的低温の部分に析出し、その後温度が下がった溶液に溶解してくるものと考えられる。著者らのガラス製実験装置の場合、溶解フラスコの温度計挿入口、ガス吹き込み口などのガラス摺り合わせ部分が該当部分(低温部分)であった。

Fig. 14にヨウ素の気液平衡の平衡定数及び溶解度の温度変化を示した。



気相及び溶液の温度が25°Cに下がった場合(飽和蒸気圧、40.9 Pa)、装置内に析出したヨウ素から揮発したヨウ素($I_2(g)$)は溶液内のヨウ素($I_2(aq)$)濃度が 1.3×10^{-3} mol/l になるまで溶解する。

4.8. 小規模溶解試験と再処理プラントでの残留ヨウ素量の違い

すでにTable 1に示したように、著者らの小規模使用済燃料溶解試験では、燃焼度の低い $Gd_2O_3-UO_2$ 燃料より燃焼度の高い UO_2 燃料の方が、溶解液中の残留ヨウ素量が少なくなる傾向が認められた。しかし、高燃焼度 UO_2 燃料の場合も、Table 2に示したように、使用済み燃料溶解時にオフガスに移行せずに溶解液に残るヨウ素の割合は、小規模溶解試験より再処理プラントの方が多くなる傾向が認められる。いくつかの原因が考えられるが、著者らは、大型溶解槽ではその液面でヨウ化銀のコロイドが二次的に生成するためではないか、と考えている。これは次の理由による。燃料溶解の際に発生する NO_x 及びヨウ素量は燃料溶解量に比例する。溶解液中で発生したこれらのガスは同一溶解液中に再吸収されることはなく、気相に移行する。溶解槽内で燃料が均一に、一定速度で溶解している場合、溶解槽液面から単位時間に気相に移行するこれらの量は液相の深さが2倍になれば2倍になる。したがって、液面近傍の溶液中の NO_x 及びヨウ素濃度は、内部に比べて高くなる。大型連続溶解槽液面には溶解槽内で生成した全ヨウ素($I_2(g)$)と NO_x が集まるため、液面でのこれらの濃度が著しく高くなり、(4)式の反応が AgI を生成する方向(逆反応)に進む可能性がある。モデルを用いてその可能性を考察した。

Fig. 15は、文献を参考に想定した大型連続溶解槽のスラブ部分の概略である。^{3), 22)} 幅5 m、奥行き0.3 m、及び深さ2 mで、液面は 1.5×10^4 cm²である。3 m³の3.5 mol/l 硝酸溶液(100°C)内で5 t/dの割合で、40 Gwd/tの使用済み燃料が連続的に溶解される。溶液を攪拌するために、底部から40 Nm³/hの空気ガスが供給される。液面より、250 g-U/lのウランと相当量のFPを含んだ溶解液が下流のプロセスに向かって流出する。生成する NO_x 組成は、100°Cでは NO_2 80%と NO 20%である。⁶⁾

小規模溶解試験は、この溶液内のごく小部分で起こる現象に相当する。

溶解槽液面は化学平衡の状態ではないが、溶解が一定の条件で進んでいる場合は、温度及び各化学種の濃度が一定に保たれるので、疑似の化学平衡状態とみなし、近似的に化学平衡の手法を適

用する。⁷⁾ Fig. 16は、種々の条件下で反応(4)が化学平衡にあるときの NO_2 圧と溶存ヨウ素($\text{I}_2(\text{aq})$)との関係を示したものである。²⁰⁾ 図中、“373K(100°C), 3.5 M HNO_3 ”と表示された曲線が、さきに想定した大型連続溶解槽の液面の条件に相当する。 $\text{I}_2(\text{aq})$ 濃度がこの曲線より高くなると、反応(4)が逆方向に進み、コロイド(AgI)が生成する。この可能性を検討した。

想定した連続溶解槽では気体ヨウ素($\text{I}_2(\text{g})$)及び NO_2 が、それぞれ 4.1×10^{-3} mol- I_2 /min及び16.6 mol- NO_2 /minの速度で生成する。このため、底部から供給された40 Nm³/hの空気ガスは液面近傍で35.8%の NO_2 と88.4ppmのヨウ素($\text{I}_2(\text{g})$)を含む。この88.4 ppm- $\text{I}_2(\text{g})$ と平衡にある溶存ヨウ素($\text{I}_2(\text{aq})$)の濃度は、(16)式の100°Cにおける平衡定数が $K(373) = P_{\text{I}_2} / [\text{I}_2(\text{aq})] = 3.798$ であることから、 2.3×10^{-5} mol/lとなる。一方、35.8%- NO_2 (36 kPaまたは0.358 atm)と平衡にある $\text{I}_2(\text{aq})$ 濃度はFig. 16から 7.2×10^{-8} mol/lとなる。従って、液面では $\text{I}_2(\text{aq})$ 濃度が(4)式の平衡濃度より高くなり、 AgI のコロイドが生成することになる(Table 7参照)。²⁰⁾

この溶解槽の液面の条件下でコロイドが生成するか否かを実験室規模装置でチェックした。²⁰⁾ 7.5 g-U/30 ml (250 g-U/l)のウラン及び0.8 mg- Ag^+ /30 mlの銀を含む3.5 mol/l硝酸溶液30 mlを100°Cに加熱し、88 ppm- $\text{I}_2(\text{g})$ (放射性ヨウ素 ^{131}I で標識)と36%- NO_2 を含む窒素ガスを22 ml/minの流量で1時間供給した。溶液の放射能測定後、その20 mlを分取し、4,500 rpmで遠心分離を行った。Table 8の“Run NO. 1”がその結果である。²⁰⁾ 溶液中のヨウ素量は8%に減少し、遠沈管の底部に黄白色の AgI の沈澱が生成した。これは、上記の化学平衡からの予想に沿った結果である。この実験では、深さ20 mmの溶液にノズルを通して NO_2 とヨウ素を吹き込んだ。一方、上記のモデル連続溶解槽では、底部からの攪拌用空気ガスによって同等濃度の NO_2 とヨウ素が液面に供給される。液面近傍の条件は、両者についてはほぼ同じである。これより、想定した大型溶解槽液面では、反応(4)の逆反応が進み、コロイドが生成することが考えられる。Table 8の“Run NO. 2”は、さらに Pd^{2+} を共存させた場合の例で、同様に沈澱が生成した。

想定した大型連続溶解槽は単純化されたものであるが、得られた結果は実際の再処理プラントでも液面で二次的にコロイドが生成する可能性のあることを示している。Table 2に示した小規模溶解試験で残留ヨウ素量が1%以下であった使用済み燃料も、再処理プラントで溶解すると、残留ヨウ素量が増加する可能性がある。

5. オフガス中のヨウ素除去

溶解槽からの溶解オフガス(DOG)は、 NO_x 洗浄塔で大部分の NO_x が除去された後、湿式法または乾式法でヨウ素除去が行われる。 NO_x 洗浄塔で洗浄液に吸収された一部のヨウ素は、ヨウ素追い出し塔で再びDOG中へ移行する。

5.1. 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。Table 9は、原研旧化学部が実施したPWR使用済み燃料片溶解試験で、溶解オフガス中へ移行したヨウ素のうちの I_2 と有機ヨウ素の割合である。⁵⁾ 約2 gの試料片を加えた溶解槽からのDOGは、先ずポリアセタールフィルムでエアロゾルが除去され、次に銀添着ろ紙で I_2 が除去され、最後にTEDA(triethylene diamine)添着活性炭フィルタで有機ヨウ素が除去される。DOGに移

用する。⁷⁾ Fig. 16は、種々の条件下で反応(4)が化学平衡にあるときの NO_2 圧と溶存ヨウ素($\text{I}_2(\text{aq})$)との関係を示したものである。²⁰⁾ 図中、“373K(100°C), 3.5 M HNO_3 ”と表示された曲線が、さきに想定した大型連続溶解槽の液面の条件に相当する。 $\text{I}_2(\text{aq})$ 濃度がこの曲線より高くなると、反応(4)が逆方向に進み、コロイド(AgI)が生成する。この可能性を検討した。

想定した連続溶解槽では気体ヨウ素($\text{I}_2(\text{g})$)及び NO_2 が、それぞれ 4.1×10^{-3} mol- I_2 /min及び16.6 mol- NO_2 /minの速度で生成する。このため、底部から供給された40 Nm³/hの空気ガスは液面近傍で35.8%の NO_2 と88.4ppmのヨウ素($\text{I}_2(\text{g})$)を含む。この88.4 ppm- $\text{I}_2(\text{g})$ と平衡にある溶存ヨウ素($\text{I}_2(\text{aq})$)の濃度は、(16)式の100°Cにおける平衡定数が $K(373) = P_{\text{I}_2} / [\text{I}_2(\text{aq})] = 3.798$ であることから、 2.3×10^{-5} mol/lとなる。一方、35.8%- NO_2 (36 kPaまたは0.358 atm)と平衡にある $\text{I}_2(\text{aq})$ 濃度はFig. 16から 7.2×10^{-6} mol/lとなる。従って、液面では $\text{I}_2(\text{aq})$ 濃度が(4)式の平衡濃度より高くなり、 AgI のコロイドが生成することになる(Table 7参照)。²⁰⁾

この溶解槽の液面の条件下でコロイドが生成するか否かを実験室規模装置でチェックした。²⁰⁾ 7.5 g-U/30 ml (250 g-U/l)のウラン及び0.8 mg- Ag^+ /30 mlの銀を含む3.5 mol/l硝酸溶液30 mlを100°Cに加熱し、88 ppm- $\text{I}_2(\text{g})$ (放射性ヨウ素 ^{131}I で標識)と36%- NO_2 を含む窒素ガスを22 ml/minの流量で1時間供給した。溶液の放射能測定後、その20 mlを分取し、4,500 rpmで遠心分離を行った。Table 8の“Run NO. 1”がその結果である。²⁰⁾ 溶液中のヨウ素量は8%に減少し、遠沈管の底部に黄白色の AgI の沈澱が生成した。これは、上記の化学平衡からの予想に沿った結果である。この実験では、深さ20 mmの溶液にノズルを通して NO_2 とヨウ素を吹き込んだ。一方、上記のモデル連続溶解槽では、底部からの攪拌用空気ガスによって同等濃度の NO_2 とヨウ素が液面に供給される。液面近傍の条件は、両者についてはほぼ同じである。これより、想定した大型溶解槽液面では、反応(4)の逆反応が進み、コロイドが生成することが考えられる。Table 8の“Run NO. 2”は、さらに Pd^{2+} を共存させた場合の例で、同様に沈澱が生成した。

想定した大型連続溶解槽は単純化されたものであるが、得られた結果は実際の再処理プラントでも液面で二次的にコロイドが生成する可能性のあることを示している。Table 2に示した小規模溶解試験で残留ヨウ素量が1%以下であった使用済み燃料も、再処理プラントで溶解すると、残留ヨウ素量が増加する可能性がある。

5. オフガス中のヨウ素除去

溶解槽からの溶解オフガス(DOG)は、 NO_x 洗浄塔で大部分の NO_x が除去された後、湿式法または乾式法でヨウ素除去が行われる。 NO_x 洗浄塔で洗浄液に吸収された一部のヨウ素は、ヨウ素追い出し塔で再びDOG中へ移行する。

5.1. 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。Table 9は、原研旧化学部が実施したPWR使用済み燃料片溶解試験で、溶解オフガス中へ移行したヨウ素のうちの I_2 と有機ヨウ素の割合である。⁵⁾ 約2 gの試料片を加えた溶解槽からのDOGは、先ずポリアセタールフィルムでエアロゾルが除去され、次に銀添着ろ紙で I_2 が除去され、最後にTEDA(triethylene diamine)添着活性炭フィルタで有機ヨウ素が除去される。DOGに移

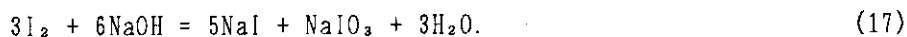
行したヨウ素のうち、有機ヨウ素は6.5%またはそれ以下であった。有機ヨウ素は溶解槽中の油分、または回収酸(リサイクル酸)中の有機溶媒劣化物との反応により生成するといわれている。

Table 9の著者らの実験では、市販の硝酸を用いたが、試料片(厚さ約5mm)を燃料ピンから切り出すときに有機物が混入する機会があったのかも知れない。

FurrerらはWAK再処理プラント溶解オフガス中の有機ヨウ素をガスクロマトグラフで分析し、ヨウ化メチル(CH_3I 、 10^{-4} g/m³)、ヨウ化エチル($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 、 $10^{-3}\sim 10^{-2}$ g/m³)、及びヨウ化ブチル($\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ 、 10^{-4} g/m³)を検出している。²⁷⁾ 一方、PUREXプロセスからの塔槽類オフガス(VOG)のヨウ素は、Herrmannらによると、85%が有機ヨウ素である。主成分はヨウ化ドデシル(*n*-dodecyl iodide)で、他にヨウ化アルキルが検出されている。²⁸⁾

5.2. 湿式除去法

オフガスを溶液で洗浄することによりヨウ素を除去する方法で、アルカリ洗浄法(苛性ソーダ溶液とオフガスを接触させ、ヨウ素を洗い落とす)のほか、Mercurex法(硝酸水銀の硝酸溶液にオフガスを吹き込み、ヨウ素を固体の HgI_2 及び $\text{Hg}(\text{IO}_3)_2$ に酸化して除去する)、Iodox法(超共沸硝酸(20~22M)にオフガスを吹き込み、ヨウ素を固体 HI_3O_8 に酸化し、除去する)などが知られている(Table 10 参照)。¹⁾ しかし、実用化されているのはアルカリ洗浄法のみで、わが国PNC、フランスUP-3、及び英国THORP再処理プラントで採用されている。アルカリ洗浄法は、通常、充填塔でオフガスと1~2 M NaOHを接触させ、ヨウ素を NaI 、 NaIO_3 として溶液に吸収させる。



ヨウ素の他に、量的にはヨウ素よりはるかに多い NO_2 、炭酸ガス(^{14}C を含む)も吸収されるので、洗浄液は NaOH 、 NaNO_2 、 NaNO_3 、 Na_2CO_3 などを含み、ヨウ素はむしろマイナー成分である。 Na_2CO_3 の溶解度が小さいため、沈澱が生成する。

アルカリ洗浄法は、洗浄液(アルカリ廃液)がそのまま海洋へ放出できる場合は安価で、プロセスが単純であり、便利な方法である(UP-3及びTHORPが該当)。しかし、それが不可能な場合は多量のアルカリヨウ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、有機ヨウ素が除去できないのが欠点である。このため、UP-3では、アルカリスクラバーの下流に銀添着吸着材を充填した吸着塔をバックアップフィルタとして取り付けている。 I_2 に対しても、アルカリ洗浄法は装置の構造により大きく除去効率が異なる。DOG中のヨウ素に対し、90%以上の除去は困難とされており、KfKが初期に実施した結果では53~70%の除去効率であった。²⁹⁾ しかし、THORPの効率は高く、DF=100が報告されている。³⁰⁾

5.3. 乾式除去と吸着材

わが国六ヶ所再処理施設では、銀添着吸着材でオフガス中のヨウ素を除去することにしている。また、原研のNUCEFなどの再処理試験施設でも銀添着吸着材が使用されるなど、最近、オフガス中のヨウ素除去に銀添着吸着材が注目されている。Table 11に銀添着吸着材を含むヨウ素吸着材の種類と特徴をまとめた。活性炭(チャコール)は最も古くから知られている吸着材であり、現在も原子力発電所などで使用されている。活性炭は、銀添着吸着材と異なり、ヨウ素を一時的に吸着するだけである(物理吸着という)。温度が低いほど吸着効率が高くなるが、温度が上昇したり、

水など他の物質が吸着すると、吸着量が減少したり、吸着ヨウ素の脱離が起こる。したがって、湿度が高い場合、また酸性ガス、有機物ガスが共存すると、著しくヨウ素捕集効率が低下する。ヨウ素吸着量は、活性炭1g当たり数mgと小さく、とくに有機ヨウ素に対して低い。さらに、可燃性であるため、高濃度のNO₂ガスが共存する再処理施設での使用は危険である。

この活性炭フィルタに代わる吸着材として開発されたのが銀添着吸着材である。Lindeモレキュラーシーブス13X(主孔径1nm)のナトリウムイオン(Na⁺)を銀イオン(Ag⁺)で置換したのがAgXであり、最も早く米国で開発された。しかし、耐酸性に欠ける。耐酸性のものとして、モルデナイト系のNorton-ZeolonモレキュラーシーブスNaZのナトリウムイオンを銀イオンで置換したAgZが開発された(主孔径約0.7 nm)。さらに、I₂及びヨウ化メチル(CH₃I)の双方に対してAgZより高い吸着容量を持つものとして、AgZを高温の水素で処理し、銀イオンを銀原子に還元したAg⁰Zが開発された。AgX、AgZ及びAg⁰Zは銀ゼオライトと呼ばれる。

一方、ドイツでは、シリカゲルに硝酸銀(AgNO₃)を添着した吸着材が開発され、AC6120と命名された(AgSとも呼ばれ、孔径10 nm以上)。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、性能が実証されている。六ヶ所再処理施設でも使用が予定されている。

この他、アルミナに硝酸銀を添着したAgA、³¹⁾ スチレン-ジビニルベンゼン(styrene-divinylbenzene)共重合体に銀を添着させた疎水性吸着材(AgP)³²⁾がわが国で開発されている。前者はAC6120の銀含有率12%より高い銀添着(24%)が可能であり、その分、吸着容量が大きい。後者は使用后、加熱しながら圧縮することによる減容処理が可能なが特徴である。

これら銀添着吸着材は、次の特徴を持つ。

- 活性炭と異なり、ヨウ素(I₂及び有機ヨウ素)が銀と化学的に結合し、安定なヨウ化銀(AgI)及びヨウ素酸銀(AgIO₃)を生成する。したがって、吸着されたヨウ素は、安定に保持される。
- 分子状ヨウ素(I₂)及び有機ヨウ素の双方に対して、高い除去効率を持つ。
実験室規模テストで、DF=10²~10⁵。
- 化学反応であるため、温度が高い(約100℃以上)と除去効率がよく、低いと効率が悪い。
吸着温度が低い場合、一部のヨウ素は物理吸着するので、その後温度をあげるとその部分が脱離する。
- 吸着容量が大きい。
活性炭1 g当たりの吸着容量が数mg-I₂なのに対し、銀添着吸着材の吸着容量は170 mg-I₂/g-AgZ、140-180 mg-CH₃I/g-AgZ、80-200 mg-I₂/AgX、135 mg-I₂/g-AC6120である。Ag⁰ZはAgZの約2倍の吸着容量を持つとも言われている。
- 活性炭と異なり不燃性で、使用法が容易。
一方、欠点として、次の事が挙げられる。
- 高価である。
- 硝酸の凝縮を避け、有機ヨウ素との反応を容易にするため、100℃以上、通常150℃で使用する必要がある。

AgX及びAgZの銀含有率は25%以上で、AC6120(AgS)の12%より高い。しかし、銀利用率は、150℃でNO₂ 5%を含んだ湿ったオフガスに対し、AgXはわずか35%である(NO₂が無ければ56%)。一方、AC6120(AgS)の銀利用率は94%に達する。AgSと同様に、AgNO₃を添着したAgA及びAgPの銀利用率も

高い(それぞれ、80及び90%以上)。

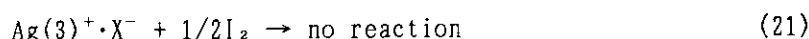
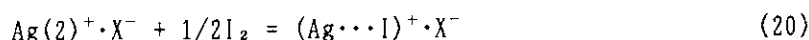
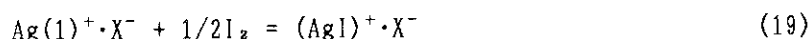
ヨウ素を吸着した銀添着吸着材は、そのまま長期貯蔵することが考えられているが、高価な銀を再生使用する研究が行われた。使用済みAgXまたはAgZを500°Cに加熱し、水素ガスを供給してヨウ素をHIとして脱離させる方法である。¹⁾ しかし、再生操作ごとに吸着材は劣化し、AgXは5~10回、AgZは20~30回使用できるのみである。また、反応速度が小さく効率の悪いこと、装置SUS材の腐食が起こるなどの問題点がある。³³⁾ 使用済みAC6120の再生使用は困難である。

銀より廉価な金属で置換したゼオライトを吸着材として使用する試みが行われたが、良い結果は得られなかった(Table 11)。¹⁾ モレキュラーシーブス13XのNa⁺をそれぞれCd²⁺及びPb²⁺で置換したCdX及びPbXは、吸着量が10 mg-CH₃I/g-CdX(またはPbX)を越えると、除去効率が急激に低下する。I₂に対しても、CdX及びPbXとも吸着容量は5 mg-I₂/CdX(またはPbX)であった。

著者らは、高価な銀添着吸着材の代わりに、通常のゼオライト(モレキュラーシーブス13Xなど)によるヨウ素除去を試みた。水が共存しない状態では、NO₂が共存してもI₂及び有機ヨウ素(CH₃I及びC₂H₅I)の双方に対して、高い除去効率を持つことを確認した。^{34)、35)} 活性炭と同様にI₂は物理吸着であるが、吸着容量はゼオライト13X 1 g当たり364 mg-I₂と、活性炭に比べ著しく大きい。しかし、あらかじめ、オフガス中の水を除去することが必要である。

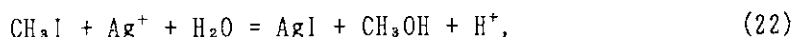
5.4. 吸着材上での化学反応

ゼオライトはSiO₂とAl₂O₃が作る結晶格子(負電荷を帯びており、X⁻またはZ⁻で表す)に、電気的中性を保つために、アルカリまたはアルカリ土類金属イオンが配置した形になっている。AgX及びAgZはそれらの陽イオンを銀イオン(Ag⁺)で置換したものである。また、Ag^oZはAgZの銀イオンを高温の水素で還元したもので、銀原子が集まって約2 μmの粒子を形成している。AgX及びAgZの銀イオンとヨウ素(I₂)との反応は複雑である。Matsuokaらによると、³⁶⁾ I₂のAgXへの吸着はゼオライト格子中でAg⁺が占める位置により次式で表される。



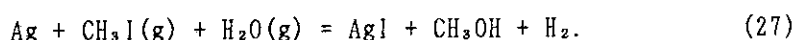
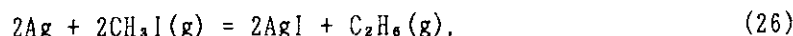
AgX·I_{2n}はI₂の物理吸着を表し、このヨウ素はAgXを水に浸すと直ちに放出される。(AgI)⁺は強い化学結合であり、加熱及び水に浸してもヨウ素は放出されない。AgX単位格子中央の大きな空洞に位置するAg⁺イオン(Ag(1)⁺で表す)とヨウ素の間で起こる。(Ag⋯I)⁺は、解離エネルギー数 kcal·mol⁻¹の弱い結合で、水に浸すとゆっくりとヨウ素を放出するとともに、残りは安定な(AgI)⁺に変わる。AgX単位格子を構成する8面体の六員環部分に位置するAg⁺イオン(Ag(2)⁺で表す)とヨウ素の間で起こる。Ag(3)⁺はヨウ素が接近できない狭い部分、すなわち、六員環を連結する六方柱内に位置しているため、ヨウ素とは反応しない。これら3種のAg⁺イオンの存在比は、Ag(1)⁺ : Ag(2)⁺ : Ag(3)⁺ = 0.33 : 0.51 : 0.16 とされている。

また、有機ヨウ素(CH₃I)との反応では、メタノールとジメチルエーテルが検出されることから、次の2段階反応(22)と(23)が考えられている(X⁻を省略)。³⁷⁾

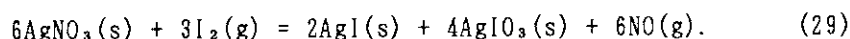
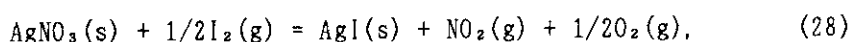




また、 Ag^+ Z上の銀原子と、ヨウ素及びヨウ化メチルとの反応は次式で表される。 O_2 、 NO 、 NO_2 、 H_2O などの不純物が共存すると、異なった反応となる。



一方、AC6120 (AgS)などの硝酸銀(AgNO_3)とヨウ素との反応は、次式で表される。



吸着材表面のX線回折から、 AgI と AgIO_3 が検出されている。³¹⁾ 有機ヨウ素との反応は、一般に、次式で表される。



ここでRは、アルキル、シクロヘキシル、またはベンジル基を示す。¹⁾ 水が共存すると、潜在的に爆発性の硝酸アルキル(RNO_3)はアルコールに転換される。

Herrmannらは、WAK再処理プラントオフガス中のヨウ素濃度と、反応(24)~(29)の化学平衡を考察し、AC6120とヨウ素(I_2)との反応は AgNO_3 との間で起こるのではなく、銀原子(Ag)との間で起こると推論している。²⁹⁾ 反応(24)~(26)の化学平衡のヨウ素(I_2 及び CH_3I)平衡圧を計算すると、WAK再処理プラントDOG及びVOG中の I_2 及び CH_3I 濃度は、これらの平衡圧より高いので、 Ag との反応が進む。 NO_2 が共存しても妨害されない。一方、 AgNO_3 と I_2 の反応は、 I_2 圧が反応(28)の I_2 平衡圧より高いときにのみ進む。しかし、WAK再処理プラントDOG中の I_2 は、413K(140°C)で、反応(28)の I_2 平衡圧と同じ程度なので、 I_2 は AgNO_3 とは反応しない。同じ理由で、 NO_2 濃度が300 ppm以上の場合、VOG中の I_2 も AgNO_3 と反応しない。有機ヨウ素(CH_3I)は、 AgNO_3 及び Ag 原子のいずれとも反応し、吸着される。しかし、シリカゲルに硝酸銀を添着したAC6120中に Ag 原子がなぜ存在するのか、その理由は説明されていない。

5.5. 吸着材の除去効率に影響する諸因子

銀添着吸着材及びそれらの母体であるゼオライト及びシリカゲルはもともと脱水剤であるため、温度が低いと水を吸収する。水を吸収すると細孔が塞がれるため、銀へのヨウ素の接近が妨げられ、ヨウ素の捕集効率が下がる。さらに多量の水を吸収すると、AC6120の場合は AgNO_3 が溶出し、捕集能力を失う。 AgX の場合はさらに NO_2 が共存すると、生成する硝酸のためにゼオライト格子が崩壊し、ヨウ素捕集能力を失う。このため銀添着吸着材は、約100°C以上で使用することが重要である。 AgP は疎水性であるため他の銀添着吸着材に比べ、低い温度での使用が可能である。

銀添着吸着材を100°C以上で使用する理由の一つとして、有機ヨウ素との反応を容易にすることが挙げられている。¹⁾ しかし、著者らの研究では、オフガス中に NO_2 が共存すると、有機ヨウ素が吸着材表面で I_2 に速やかに分解されるため、室温でも有機ヨウ素の吸着が起こる。^{1), 38), 39)}

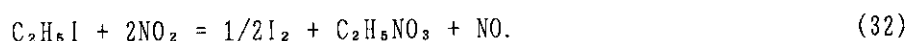
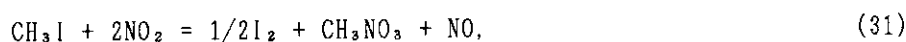
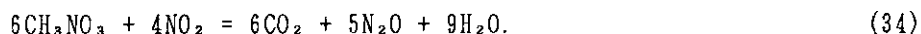
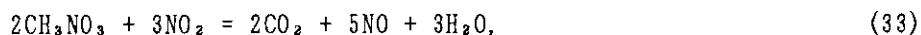
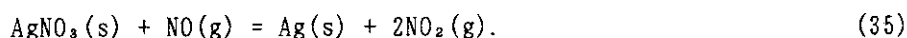


Fig. 17に、生成した CH_3NO_2 の赤外吸収スペクトルを示した。³⁸⁾ これら硝酸アルキルは、潜在的に爆発性なので、装置内での蓄積を避けることが重要である。これらは、約 150°C に加熱されたモレキュラーシーブス13X、AgXなどのゼオライト上で、 NO_2 によって分解される。⁴⁰⁾ AC6120上では分解されなかった。



AgXは吸着温度 $120\sim 150^\circ\text{C}$ でも、オフガス中の NO_2 濃度が高いとゼオライト構造が損傷を受け、ヨウ素除去効率が低下するので、あらかじめ、 NO_2 を除去しておく必要がある。一方、AC6120 (AgS)は、少なくとも NO_2 濃度10%までは性能が低下しない。¹⁾ しかし、AC6120 (AgS)など AgNO_3 添着吸着材は、オフガス中にNOが共存すると、 Ag^+ がAgに還元されるためヨウ素に対する捕集効率が下がることがMaurelらによって報告されている。⁴¹⁾ 同様の現象が銀添着アルミナ (AgA) についても起こることが、Fukasawaらによって報告されている。⁴²⁾ 次式で示される AgNO_3 とNOの反応によって生成する銀がX線回折によって確認されている。



この反応の平行定数 $K = P_{\text{NO}_2}^2/P_{\text{NO}}$ は、 $400\text{K}(127^\circ\text{C})$ で $K=1.8973 \times 10^{-4}$ であり、 0.01 気圧(1kPa)のNOを AgNO_3 と接触させると、約1%のNOが NO_2 に酸化され、その分、 AgNO_3 がAgに還元される。 NO_2 を供給すると AgNO_3 に戻る。また、 AgNO_3 はドデカン(dodecane)など有機物によっても分解されることが報告されている。²⁸⁾

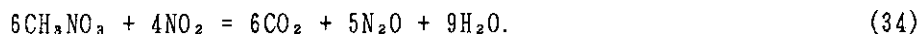
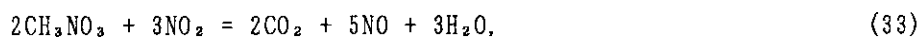
吸着反応はガス流速の影響を受ける。著者らが、径25mmのAC6120(粒径約1mm)吸着材層に、ガス流速 22 cm/s (空塔速度)で、 768 mg の ^{129}I を含んだガスを供給したところ(150°C)、吸着帯の長さは8cmであった。層厚10mm当たりの飽和吸着量は 485mg なのに対し、ガス入り口から10mm内の吸着材中の ^{129}I 量はその49%に過ぎなかった。⁴³⁾ 同様のことが、 ^{131}I を用いたHattoriらの報告にも認められる。³¹⁾ 吸着材粒子表面にヨウ素が吸着すると、粒子内部への拡散が妨げられるため、ヨウ素は下流の粒子に吸着するようになる。この傾向は、ガス流速が大きいほど(滞留時間が短いほど)顕著になる。

同じ吸着材でも、フィルタのサイズによりヨウ素除去効率が異なるので注意を要する。HerrmannらはWAKプラントのDOGで吸着材AC6120(銀含有率12 wt.%)を用いて、小型フィルタ(径3.2 cm、層厚15cm、吸着材0.078kg)と工学規模フィルタ(環状シリンダー型、径40cm、層厚15cm、吸着材35 kg)のヨウ素除去率を比較した。⁴⁴⁾ 小型フィルタの場合、温度 140°C 、ガス線速度 25cm/s 、また、工学規模フィルタの場合、入り口温度 130°C 、出口温度 110°C 、ガス線速度 15cm/s であったが、ヨウ素除去率は前者が98.7~99.3%なのに対し、後者では94~96%であった。フィルタサイズが大きくなると、吸着材層中にガスの通路、いわゆるチャンネルング(channeling effects)が生じるためと考えられている。このため、再処理プラントオフガス系のヨウ素フィルタを設計する場合、フィルタのサイズによる除去効率の違いを考慮しなければならない。

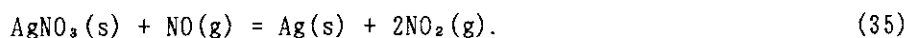
6. 有機溶媒との相互作用

再処理プロセスで、ヨウ素追い出し槽からの溶解液は、不溶性残渣と分離された後、ウラン・プルトニウムの分離・精製工程、いわゆるPurexプロセスに供給される。TBP/n-ドデカンによるウ

Fig. 17に、生成した CH_3NO_2 の赤外吸収スペクトルを示した。³⁸⁾ これら硝酸アルキルは、潜在的に爆発性なので、装置内での蓄積を避けることが重要である。これらは、約 150°C に加熱されたモレキュラーシーブス13X、AgXなどのゼオライト上で、 NO_2 によって分解される。⁴⁰⁾ AC6120上では分解されなかった。



AgXは吸着温度 $120\sim 150^\circ\text{C}$ でも、オフガス中の NO_2 濃度が高いとゼオライト構造が損傷を受け、ヨウ素除去効率が低下するので、あらかじめ、 NO_2 を除去しておく必要がある。一方、AC6120 (AgS)は、少なくとも NO_2 濃度10%までは性能が低下しない。¹⁾ しかし、AC6120 (AgS)など AgNO_3 添着吸着材は、オフガス中にNOが共存すると、 Ag^+ がAgに還元されるためヨウ素に対する捕集効率が下がることがMaurelらによって報告されている。⁴¹⁾ 同様の現象が銀添着アルミナ (AgA)についても起こることが、Fukasawaらによって報告されている。⁴²⁾ 次式で示される AgNO_3 とNOの反応によって生成する銀がX線回折によって確認されている。



この反応の平行定数 $K = P_{\text{NO}_2}^2/P_{\text{NO}}$ は、 $400\text{K}(127^\circ\text{C})$ で $K=1.8973 \times 10^{-4}$ であり、 0.01 気圧(1kPa)のNOを AgNO_3 と接触させると、約1%のNOが NO_2 に酸化され、その分、 AgNO_3 がAgに還元される。 NO_2 を供給すると AgNO_3 に戻る。また、 AgNO_3 はドデカン(dodecane)など有機物によっても分解されることが報告されている。²⁸⁾

吸着反応はガス流速の影響を受ける。著者らが、径25mmのAC6120(粒径約1mm)吸着材層に、ガス流速 22 cm/s (空塔速度)で、 768 mg の ^{129}I を含んだガスを供給したところ(150°C)、吸着帯の長さは8cmであった。層厚10mm当たりの飽和吸着量は 485mg なのに対し、ガス入り口から10mm内の吸着材中の ^{129}I 量は、その49%に過ぎなかった。⁴³⁾ 同様のことが、 ^{131}I を用いたHattoriらの報告にも認められる。³¹⁾ 吸着材粒子表面にヨウ素が吸着すると、粒子内部への拡散が妨げられるため、ヨウ素は下流の粒子に吸着するようになる。この傾向は、ガス流速が大きいほど(滞留時間が短いほど)顕著になる。

同じ吸着材でも、フィルタのサイズによりヨウ素除去効率が異なるので注意を要する。

HerrmannらはWAKプラントのDOGで吸着材AC6120(銀含有率12 wt.%)を用いて、小型フィルタ(径3.2 cm、層厚15cm、吸着材0.078kg)と工学規模フィルタ(環状シリンダー型、径40cm、層厚15cm、吸着材35 kg)のヨウ素除去率を比較した。⁴⁴⁾ 小型フィルタの場合、温度 140°C 、ガス線速度 25cm/s 、また、工学規模フィルタの場合、入り口温度 130°C 、出口温度 110°C 、ガス線速度 15cm/s であったが、ヨウ素除去率は前者が98.7~99.3%なのに対し、後者では94~96%であった。フィルタサイズが大きくなると、吸着材層中にガスの通路、いわゆるチャンネルング(channeling effects)が生じるためと考えられている。このため、再処理プラントオフガス系のヨウ素フィルタを設計する場合、フィルタのサイズによる除去効率の違いを考慮しなければならない。

6. 有機溶媒との相互作用

再処理プロセスで、ヨウ素追い出し槽からの溶解液は、不溶性残渣と分離された後、ウラン・プルトニウムの分離・精製工程、いわゆるPurexプロセスに供給される。TBP/n-ドデカンによるウ

ラン・プルトニウムの抽出(共除染工程)から始まるが、この有機溶媒(抽出剤)とのヨウ素の相互作用は基礎研究としてはほとんど報告されていない。著者らは、ウラン及び模擬FPを含む模擬溶解液と ^{60}Co で照射した30%-TBP/70%-n-ドデカンを対象に、ウラン抽出、ウラン逆抽出、及び溶媒洗浄操作を行い、ヨウ素の挙動を調べた。⁴⁵⁾ 模擬溶解液を100°Cに加熱し、 ^{131}I で標識したヨウ素(KI)を加えると、溶液中の主要ヨウ素化学種は、すでに述べたように、コロイド状ヨウ素である。これを溶媒と攪拌混合すると、100%のウランが抽出される間に溶液中ヨウ素の70~80%が溶媒中に抽出される。この抽出率は、ガンマ線照射による溶媒の劣化の程度とは関係がないので、ヨウ素は物理的な拡散により有機相に移行するものと考えられる。Fig. 18に示したように、溶媒(有機相)中のヨウ素は、温水(~60°C)によるウラン逆抽出の際も大部分が有機相に保持され、アルカリ洗浄(0.3 M Na_2CO_3 溶液)の際に水相に逆抽出される。4~5%のヨウ素は、溶媒中に固定された。さらに照射線量が高い 2.6×10^3 C/kg照射の溶媒で抽出する際は、有機相と水相の間に、黒色の第3相が生成し、大部分のヨウ素がこの中に吸収された。

主要ヨウ素化学種として溶存ヨウ素(I_2)を含む硝酸ウラニル溶液及びヨウ素酸(IO_3^-)を含む硝酸ウラニル溶液を作製し、同様の操作を行った。 I_2 は溶媒の劣化と関係なく、ほぼ100%が有機相に抽出され、アルカリによる溶媒洗浄後も約50%が有機相に残った。水より有機溶媒に対する溶解度または親和力が大きいと、考えられる。 IO_3^- は、未照射の溶媒には抽出されないが、抽出率は ^{60}Co 照射に伴う溶媒の劣化とともに急激に増加する。 2.6×10^2 C/kg照射の溶媒には、約90%が抽出され、溶媒洗浄後も約40%が有機相に残った。 IO_3^- はイオンであるため、溶媒の劣化によって正電荷を持った分解生成物が増加すると、抽出され易くなるためであろう。

本研究の場合、コロイド状ヨウ素、 I_2 、 IO_3^- のいずれもが、溶媒洗浄の際、その50%以上がアルカリ洗浄液に移行した。しかし、Herrmannらによると、WAK再処理プラントの経験では、使用済み燃料中のヨウ素の2~3%が有機相に移行し、溶媒洗浄の際アルカリ洗浄液に移行したのは、わずか0.3%程度、と少ない。²⁹⁾ 模擬溶解液による試験結果と大きく異なるが、その理由は不明である。著者らの実験の場合、ガンマ線照射済みの溶媒とヨウ素を接触させたが、今後、両者を共存させながら照射すべきであろう。

7. 再処理プラント内でのヨウ素の挙動

7.1. 六ヶ所再処理施設

六ヶ所再処理施設では、連続溶解槽を使用し、年間800 tの使用済み燃料を処理する。再処理プロセス内でのヨウ素の挙動を次のように推定している(Fig. 19)。²⁾ 挙動が明確でない部分は安全裕度を大きくとり、ヨウ素量を重複計上している。

溶解槽で燃料を溶解し、次に、ヨウ素追い出し槽で溶解液からのよう素追い出しを行う。この間、燃料中のヨウ素(^{129}I)は、全量(100%)が溶解オフガス(DOG)へ移行するとともに、5%がヨウ素追い出し後の溶解液に残る、と評価している。DOGに移行したヨウ素は、DF=250のヨウ素フィルタを経て大気中に放出される。溶解液に残った5%のうち、3%は次の清澄工程で不溶解残渣に同伴し高レベル廃液ガラス固化設備において、すべてガラス固化廃ガス中に移行する。ガラス固化廃ガス中に含まれるヨウ素の半分は、高レベル廃液ガラス固化廃ガス処理設備の廃ガス洗浄器で洗浄液中に移行し、液体廃棄物の廃棄施設を経て海洋へ放出される。廃ガス洗浄塔からの廃ガスは、

ラン・プルトニウムの抽出(共除染工程)から始まるが、この有機溶媒(抽出剤)とのヨウ素の相互作用は基礎研究としてはほとんど報告されていない。著者らは、ウラン及び模擬FPを含む模擬溶解液と ^{60}Co で照射した30%-TBP/70%-n-ドデカンを対象に、ウラン抽出、ウラン逆抽出、及び溶媒洗浄操作を行い、ヨウ素の挙動を調べた。⁴⁶⁾ 模擬溶解液を100°Cに加熱し、 ^{131}I で標識したヨウ素(KI)を加えると、溶液中の主要ヨウ素化学種は、すでに述べたように、コロイド状ヨウ素である。これを溶媒と攪拌混合すると、100%のウランが抽出される間に溶液中ヨウ素の70~80%が溶媒中に抽出される。この抽出率は、ガンマ線照射による溶媒の劣化の程度とは関係がないので、ヨウ素は物理的な拡散により有機相に移行するものと考えられる。Fig. 18に示したように、溶媒(有機相)中のヨウ素は、温水(~60°C)によるウラン逆抽出の際も大部分が有機相に保持され、アルカリ洗浄(0.3 M Na_2CO_3 溶液)の際に水相に逆抽出される。4~5%のヨウ素は、溶媒中に固定された。さらに照射線量が高い 2.6×10^3 C/kg照射の溶媒で抽出する際は、有機相と水相の間に、黒色の第3相が生成し、大部分のヨウ素がこの中に吸収された。

主要ヨウ素化学種として溶存ヨウ素(I_2)を含む硝酸ウラニル溶液及びヨウ素酸(IO_3^-)を含む硝酸ウラニル溶液を作製し、同様の操作を行った。 I_2 は溶媒の劣化と関係なく、ほぼ100%が有機相に抽出され、アルカリによる溶媒洗浄後も約50%が有機相に残った。水より有機溶媒に対する溶解度または親和力が大きいと、考えられる。 IO_3^- は、未照射の溶媒には抽出されないが、抽出率は ^{60}Co 照射に伴う溶媒の劣化とともに急激に増加する。 2.6×10^2 C/kg照射の溶媒には、約90%が抽出され、溶媒洗浄後も約40%が有機相に残った。 IO_3^- はイオンであるため、溶媒の劣化によって正電荷を持った分解生成物が増加すると、抽出され易くなるためであろう。

本研究の場合、コロイド状ヨウ素、 I_2 、 IO_3^- のいずれもが、溶媒洗浄の際、その50%以上がアルカリ洗浄液に移行した。しかし、Herrmannらによると、WAK再処理プラントの経験では、使用済み燃料中のヨウ素の2~3%が有機相に移行し、溶媒洗浄の際アルカリ洗浄液に移行したのは、わずか0.3%程度、と少ない。²⁹⁾ 模擬溶解液による試験結果と大きく異なるが、その理由は不明である。著者らの実験の場合、ガンマ線照射済みの溶媒とヨウ素を接触させたが、今後、両者を共存させながら照射すべきであろう。

7. 再処理プラント内でのヨウ素の挙動

7.1. 六ヶ所再処理施設

六ヶ所再処理施設では、連続溶解槽を使用し、年間800 tの使用済み燃料を処理する。再処理プロセス内でのヨウ素の挙動を次のように推定している(Fig. 19)。²⁾ 挙動が明確でない部分は安全裕度を大きくとり、ヨウ素量を重複計上している。

溶解槽で燃料を溶解し、次に、ヨウ素追い出し槽で溶解液からのよう素追い出しを行う。この間、燃料中のヨウ素(^{129}I)は、全量(100%)が溶解オフガス(DOG)へ移行するとともに、5%がヨウ素追い出し後の溶解液に残る、と評価している。DOGに移行したヨウ素は、DF=250のヨウ素フィルタを経て大気中に放出される。溶解液に残った5%のうち、3%は次の清澄工程で不溶解残渣に同伴し高レベル廃液ガラス固化設備において、すべてガラス固化廃ガス中に移行する。ガラス固化廃ガス中に含まれるヨウ素の半分は、高レベル廃液ガラス固化廃ガス処理設備の廃ガス洗浄器で洗浄液中に移行し、液体廃棄物の廃棄施設を経て海洋へ放出される。廃ガス洗浄塔からの廃ガスは、

ヨウ素フィルタを経て、大気中に放出される。

溶解液中の残りの2%のヨウ素は、分離施設以降で、すべて、塔槽類廃ガス(VOG)中に移行し、ヨウ素フィルタを経て大気中に放出されるとともに、液体廃棄物の廃棄施設を経て海洋に放出されるとしている。分離施設以降のPurexプロセス中のヨウ素の挙動が不明なため、この部分でヨウ素は重複計上されている。施設全体として、大気中に0.9%、海洋へは3.5%のヨウ素が放出される。

一方、キュリウムなどの自発核分裂により生成する ^{131}I 及びその他の短半減期ヨウ素核種は、フィルタ(DF=10)を経て大気中に放出されるとともに、気体廃棄物の廃棄施設の洗浄塔で洗浄され、ほぼ全量が洗浄液に含まれ、液体廃棄物の廃棄施設を経て、海洋に放出されるものと評価されている。発生量、発生箇所、放出量などの評価値は、Fig. 20のとおりである。極微量ヨウ素の挙動は不明なため、重複計上されている。

7.2. WAK再処理プラント(ドイツ)

WAK再処理プラントでは、六ヶ所再処理施設と異なり、回分式(バッチ式)溶解法で使用済み燃料を溶解した。1991年のプラント閉鎖までの20年間に19 kgの ^{129}I を含む207 tの軽水炉燃料を処理し、その間、ヨウ素(^{129}I)の挙動を調べた。プラント閉鎖後も、換気系のヨウ素の測定が行われている。

溶解は、1バッチ当たり8時間以上の沸騰と空気ガス吹き込みの中で行われた。終わりの2時間で、担体としてヨウ素(I_2)を添加したり、 NO_2 吹き込みなどのヨウ素追い出し操作が行われた。しかし、残留ヨウ素量を1%以下にすることは不可能であった。初期の頃、1%以下になったことが報告されたが、これは可溶性の無機ヨウ素のみを分析対象にしていたためである。²⁹⁾

残留ヨウ素量は1~4 mg/l ($7.6 \times 10^{-6} \sim 3.1 \times 10^{-5}$ mol-I/l)で燃料の燃焼度には関係がない。ヨウ素インベントリーの少ない低燃焼度燃料(7~14 GWd/t-U)の溶解では、残留ヨウ素は4~12% (平均6%)、30 GWd/t以上の高燃焼度燃料の場合2~3%であるが、いずれの場合も残留ヨウ素量は1~4 mg/lであった。燃焼度15~40 GWd/tの燃料を処理した最後の5年間の溶解液中の残留ヨウ素は平均5%であり、ほかに1%が不溶性残さに移行した。Fig. 21にプロセス中のヨウ素の流れを示した。¹⁰⁾ 報告により数値に多少の変動があるが、最新の報告ではヨウ素の挙動は以下のように説明されている。^{29), 44)}

燃料溶解中、95%以上のヨウ素が溶解オフガス(DOG)に移行し、ヨウ素フィルタに捕集された。このDOG系には35 kgの銀添着吸着材(銀含有率12%のAC6120)を充填したヨウ素フィルタ(外径400 mm、内径106 mm、層厚147 mm、風量80~120 m^3/h 、ガス滞留時間14 s、温度110~130°C)が2個、直列に設置されている。²⁹⁾ 最初のフィルタは、除去効率の低下が認められた段階で交換されることになっていたが2年間使用することができた。除去効率は99~99.9%であった。入り口ガス中の平均ヨウ素濃度は1~5 mg/m^3 、最高濃度は100 mg/m^3 に達した。第2フィルタの除去効率は、燃料溶解中は90%、停止期間中は50%で、1989~1991年の間の平均除染係数はDF=4であった。このフィルタの出口ガス中のヨウ素濃度は、燃料溶解時約0.005 mg/m^3 (0.01%)であった。最初のフィルタの銀利用率は80%、吸着ヨウ素量は17~24 GBqであった。

使用済み燃料中のヨウ素の約5%が、溶解工程からPurexプロセスに供給された。このうち2~3%が有機溶媒中に移行し(20~40 $\text{kBq-}^{129}\text{I}$ 、3~6 mg/l)、残りの約2%が高レベル廃液及びPurexプロ

セスオフガス系以外のオフガス系に分散した。²⁹⁾ 溶媒中の有機ヨウ素がPurexプロセスオフガス系、及び次の中レベル廃液処理施設からのヨウ素放出の原因となった。溶媒洗浄中、有機相からアルカリ洗浄液に移行したヨウ素量は、わずか約0.3%であった。(この点、著者らの模擬溶解液を対象とした試験結果と大きく異なる。)

分離プロセスに到着したヨウ素の約50%が塔槽類オフガス(VOG)に放出された。このオフガス(270~330 m³/h)中の平均ヨウ素濃度は0.008~0.018 mg/m³(0.4~0.5%)、最高濃度0.03 mg/m³(160 Bq/m³-¹²⁹I)であった。このヨウ素の約85%が有機ヨウ素である。

1987年、Purexプロセスオフガス(VOG)の一部(35 m³/h)を利用し、プロットタイプヨウ素フィルタ(径355 mm、層厚150 mm、銀含有率12%のAC6120吸着材8.5 kg)のテストが行われた。温度140°C、ガス線速度14 cm/s(滞留時間1 s)の条件で、除去効率90~95%、2.5年の運転で21.4 MBq(3.27 g)の¹²⁹Iを捕集し、銀利用率は0.33%であった。^{29)、44)}

中レベル廃液貯槽(MAW)のオフガス中のヨウ素濃度は、燃料溶解時は約0.01 mg/m³(0.4~0.5%)であった。(このオフガス系にはヨウ素フィルタは設置されていない。)2基の高レベル廃液濃縮液(Liquid High Active Waste Concentrate, HAWC)貯槽には、20年間のHAWC約60 m³が貯蔵されている。このオフガス系(風量、約180 m³/h)にはヨウ素フィルタ(AC6120吸着材、温度40°C)が設置されており、除去効率は90~94%であった。燃料溶解中、このオフガス中のヨウ素濃度は約0.002~0.006 mg/m³(0.01%、10~30 Bq/m³-¹²⁹I)であった。

溶解オフガス系のヨウ素除去率は99.5%と高いが、プラント全体としては、14年間の平均で、1.8%のヨウ素が大気中に放出され、最も多い年で4.1%であった。運転最後の年(1990年)のヨウ素放出率は2.1%であり、その2/3はPurexプロセスVOGから、1/10がセル換気系から、1/5が中レベル廃液貯槽から発生した。この2.1%のわずか0.028のフラクションが溶解オフガス(DOG)系のヨウ素フィルタから、0.018がHAWCのVOG系ヨウ素フィルタから発生した。セル換気系では0.3%のヨウ素が測定されたが、大部分はせん断・溶解セルからのものである。このオフガス中のヨウ素濃度は 3×10^{-5} mg/m³で、最高値は 18×10^{-5} mg/m³であった。溶解槽からセルに漏れる原因として、溶解初期に多量のNO_xが発生し溶解槽の負圧破壊が起こること、及び燃料投入の際蓋をあけることによる負圧破壊が考えられている。

ヨウ素(¹²⁹I)は加熱されていない配管に付着する。14 Gwd/tの燃料溶解を繰り返し実施した際、最初の5回の溶解ではDOGのサンプリングラインに約35%のヨウ素しか検出されなかった。14回の溶解後には約76%、32回の溶解後には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、ヨウ素濃度が著しく上昇した。80°C以上に加熱することにより、ヨウ素の付着を防ぐことができた。

¹³¹Iは、燃焼度35.5~36.96 Gwd/t・Uの燃料510 kg(170x3 kg)を溶解した際、バッチ(170kg)当たり1.7 MBq(0.37 ng)が溶解オフガスに揮発した。⁴⁹⁾ この場合、量的には圧倒的に多い¹²⁹I及び¹²⁷Iが担体(キャリアー)となるので、極微量の¹³¹Iも速やかに揮発する。また、NO₂が多量に生成するので、非揮発性のヨウ素酸(¹³¹IO₃⁻)が生成しにくい。揮発した¹³¹Iの量から²⁴⁴Cm量はバッチ当たり 4.7×10^{13} MBqと計算されている。燃焼度33.23~33.96 Gwd/t・Uの燃料を溶解した際、Purexプロセスオフガスには、バッチ当たり0.015 MBqの¹³¹Iが移行した。予想より低い値であるが、これは液相のヨウ素濃度が非常に低く移行率が小さいこと、及びNO_xの発生が無かったため、

と説明されている。容量63m³の高レベル廃液濃縮液貯槽(HAWC)2基には、²⁴⁴Cm 4.96x10¹⁵Bqを含む廃液が貯留されており、この²⁴⁴Cmと平衡にある¹³¹Iは1.88x10⁸Bqである。しかし、HAWC系オフガスに移行した¹³¹Iは、一か月当たりその0.7~1.5%と少ない。これに¹²⁹I及び¹²⁷Iを19g加えると、一か月当たりの揮発率は約3.3%に増加した。添加したヨウ素が、¹³¹Iのキャリアーとなってその揮発を促すからである。WAKプラントからは、一か月当たり0.11~0.38MBqの¹³¹Iが放出された。

7.3. 考察

建設中の六ヶ所再処理施設の技術審査は、平成1年から3年にかけて行われ、その中でヨウ素の挙動も文献などを参考に評価された。その後も、多くの基礎研究成果及びWAK再処理プラントからの報告があり、新たな知見が得られたが、先の技術審査の結果は、大筋において、これらの新しい知見によっても影響を受けるものではない。しかし、細部については注意を要する点がある。

(1) WAK再処理プラントでは、使用済み燃料中のヨウ素の95%以上が溶解オフガス中に揮発した。溶解液中の残留ヨウ素は、低燃焼度燃料(7~14 Gwd/t)溶解の場合は4~12%、30 Gwd/t以上の高燃焼度燃料の場合は2~3%、平均5%であった。いずれの場合も、濃度的には1~4 mg/l (7.6x10⁻⁶~3.1x10⁻⁵ mol/l)である。WAK再処理プラントにはヨウ素追い出し槽が無い場合、分離施設に供給されるヨウ素量が多くなることが考えられるが、溶解終了近くで空気ガス吹き込み、NO₂吹き込みなどそれに代わるヨウ素追い出し操作が行われている。一方、六ヶ所再処理施設のフローシート(Fig. 19)では、溶解工程から分離施設へ送られる¹²⁹I量を2%と評価している。評価対象にしている燃料が45Gwd/tの高燃焼度燃料であることを考慮すると、両者の間に大きな相違はない。著者らの基礎研究結果では残留ヨウ素は0~10%であり、高燃焼度で溶解速度が大きい燃料の場合に低く、低燃焼度で溶解速度が小さい場合に高くなった。WAK再処理プラントの結果と矛盾しない。しかし、基礎研究結果は、小規模溶解試験では残留ヨウ素が少ない燃料でも、大型連続溶解槽では、液面で二次的にコロイド状ヨウ素が生成するため、残留ヨウ素量が多くなる可能性を示唆している。今後、実規模試験で確かめることが望まれる。

(2) 不溶性残渣に同伴するヨウ素量は、WAK再処理プラントの実績が約1%なのに対し、六ヶ所再処理施設では3%と評価している。このことが、海洋放出量を多くしている要因となっている(3.5%)。

(3) WAK再処理プラントでは、有機溶媒中に2~3%のヨウ素が見いだされ、アルカリ溶液による溶媒洗浄の際もほとんど洗浄液に逆抽出されなかった。この点、著者らの模擬溶解液を用いた試験結果と異なる。後者の場合、コロイド、I₂、及びIO₃⁻のいずれもが50%以上、洗浄液中に逆抽出された。ガンマ線照射後の溶媒を使用しており、放射線場での抽出でなかったためかも知れない。一方、Fig. 19の六ヶ所再処理施設のフローシートでは、分離施設に移行したヨウ素の全量が低レベル廃液処理設備を経て、海洋へ放出されることになっている。溶媒洗浄後も大部分のヨウ素が溶媒に保持される可能性は明言されていない。

(4) ¹³¹Iの気相への移行率は、溶液中に量的に多い¹²⁹I及び¹²⁷Iが共存すると速やかであるが、それらの濃度が非常に低い高レベル廃液などからの移行速度は非常に低いことがWAKプラントからの報告でわかる。⁴⁶⁾ また、Fig. 5の、キャリアーフリーの¹³¹Iの揮発速度をチェックした著者らの実験もそのことを示している。Fig. 20の六ヶ所再処理施設の¹³¹I及びその他ヨウ素のフロー

シートで、高レベル濃縮廃液貯槽からの揮発量(現行評価値 1.4×10^{11} Bq- $^{131}\text{I}/\text{y}$)が、ガラス溶融炉オフガスからの ^{131}I 量(現行評価値 2.0×10^9 Bq- $^{131}\text{I}/\text{y}$)より高く評価されているが、高温で、 NO_x 、 ^{129}I 及び ^{127}I 量が多いガラス溶融炉からのオフガス中で ^{131}I が最も多くなる可能性がある。一方、WAKプラントのHAWC貯槽2基の高レベル廃液濃縮液 60 m^3 中には 1.88×10^8 Bqの ^{131}I が存在し、その濃度は 5.2×10^{-15} mol/lである。ヨウ化銀(AgI)の溶解度積($[\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-]$)は 25°C で 6.4×10^{-17} 、 50°C で 9.0×10^{-16} なので、 ^{131}I 濃度(溶解液中で約 10^{-4} mol/l)が 1.2×10^{-2} mol/l以上に濃縮されていると、 AgI のコロイドが生成している可能性がある。

以上のように、両者の間に多少の違いが認められるが、六ヶ所再処理施設ではヨウ素の挙動に大きな安全裕度をとっているため、ヨウ素の挙動がフローシート上の数値から大きく逸脱することはないと考えられる。

8. まとめと今後の課題

著者らの研究を含む基礎研究の成果及び再処理プラントからの報告により、複雑といわれてきた再処理プロセス中のヨウ素の挙動が溶解工程を中心に、化学的に説明できるようになってきている。

使用済み燃料を $3 \sim 4$ mol/l硝酸(約 100°C)に溶解すると、燃料中のヨウ素(I^-)の90%以上が硝酸及び亜硝酸によって単体ヨウ素(I_2)に酸化され溶解オフガス中に揮発する。残りのヨウ素は溶解液($\leq 10\%$)及び不溶性残渣中($\leq 3\%$)に存在する。大型連続溶解槽では、液面で二次的にヨウ化銀のコロイドが生成し、溶解液中のヨウ素量が小規模溶解試験の場合より多くなる可能性がある。

溶解液中の残留ヨウ素の主成分は、従来考えられてきたヨウ素酸ではなく、ヨウ化銀、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(コロイド約60%、溶存ヨウ素 $\text{I}_2(\text{aq})$ 及びヨウ素酸 IO_3^- がそれぞれ約20%)。コロイドの生成量は溶解液中の亜硝酸濃度が高いと少なくなる。このため、亜硝酸濃度が高くなる溶解速度の大きい燃料の場合は、コロイドの量が少ない。有機不純物を含む回収酸が溶解に使用される場合、非揮発性有機ヨウ素がこれに加算される可能性がある。

残留ヨウ素がコロイドであることから、溶解液からのよう素追い出しに従来提案されている NO_x 吹き込み法(IO_3^- を対象)はあまり効果が無く、 NO_x 吹き込みに先立ちヨウ素酸塩(HI_2 など)を加えて加熱する新しいヨウ素追い出し法(3研究機関から提案されている)が効果的である。残留ヨウ素量を1%以下に下げる必要が生じた場合は、これらの方法を採用すべきである。

Purexプロセスには約5%のヨウ素が供給され(WAKプラント)、その大部分が共除染工程でウランとともに有機相(TBP-ドデカン)に抽出される。Purexプロセス中で一部(1~2%)は揮発性有機ヨウ素となってVOG中に移行し、残りは有機相に固定される。

^{131}I などの短半減期ヨウ素は、極微量なため、単独で存在すると気相への移行速度が著しく小さい。しかし、 ^{129}I 及び ^{127}I が共存すると、これらが担体(キャリアー)となるため、短半減期ヨウ素の揮発速度が大きくなる。

オフガス中のヨウ素とヨウ素吸着材の化学反応についてまとめるとともに、各吸着材の特徴を整理し、オフガス中のヨウ素処理の全体像がわかるようにした。

再処理プロセス中のヨウ素の挙動について、最近、WAK再処理プラントから報告された実績値を紹介するとともに、六ヶ所再処理施設での評価値と比較検討を行った。後者の評価値には大きな安

シートで、高レベル濃縮廃液貯槽からの揮発量(現行評価値 1.4×10^{11} Bq- ^{131}I /y)が、ガラス溶融炉オフガスからの ^{131}I 量(現行評価値 2.0×10^9 Bq- ^{131}I /y)より高く評価されているが、高温で、 NO_x 、 ^{129}I 及び ^{127}I 量が多いガラス溶融炉からのオフガス中で ^{131}I が最も多くなる可能性がある。一方、WAKプラントのHAWC貯槽2基の高レベル廃液濃縮液 60 m^3 中には 1.88×10^8 Bqの ^{131}I が存在し、その濃度は 5.2×10^{-15} mol/lである。ヨウ化銀(AgI)の溶解度積($[\text{Ag}^+] \times [\text{I}^-]$)は 25°C で 6.4×10^{-17} 、 50°C で 9.0×10^{-18} なので、⁵⁾ Ag^+ 濃度(溶解液中で約 10^{-4} mol/l)が 1.2×10^{-2} mol/l以上に濃縮されていると、 AgI のコロイドが生成している可能性がある。

以上のように、両者の間に多少の違いが認められるが、六ヶ所再処理施設ではヨウ素の挙動に大きな安全裕度をとっているため、ヨウ素の挙動がフローシート上の数値から大きく逸脱することはないと考えられる。

8. まとめと今後の課題

著者らの研究を含む基礎研究の成果及び再処理プラントからの報告により、複雑といわれてきた再処理プロセス中のヨウ素の挙動が溶解工程を中心に、化学的に説明できるようになってきている。

使用済み燃料を $3 \sim 4$ mol/l硝酸(約 100°C)に溶解すると、燃料中のヨウ素(I^-)の90%以上が硝酸及び亜硝酸によって単体ヨウ素(I_2)に酸化され溶解オフガス中に揮発する。残りのヨウ素は溶解液($\leq 10\%$)及び不溶性残渣中($\leq 3\%$)に存在する。大型連続溶解槽では、液面で二次的にヨウ化銀のコロイドが生成し、溶解液中のヨウ素量が小規模溶解試験の場合より多くなる可能性がある。

溶解液中の残留ヨウ素の主成分は、従来考えられてきたヨウ素酸ではなく、ヨウ化銀、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(コロイド約60%、溶存ヨウ素 $\text{I}_2(\text{aq})$ 及びヨウ素酸 IO_3^- がそれぞれ約20%)。コロイドの生成量は溶解液中の亜硝酸濃度が高いと少なくなる。このため、亜硝酸濃度が高くなる溶解速度の大きい燃料の場合は、コロイドの量が少ない。有機不純物を含む回収酸が溶解に使用される場合、非揮発性有機ヨウ素がこれに加算される可能性がある。

残留ヨウ素がコロイドであることから、溶解液からのよう素追い出しに従来提案されている NO_x 吹き込み法(IO_3^- を対象)はあまり効果が無く、 NO_x 吹き込みに先立ちヨウ素酸塩(HIO_3 など)を加えて加熱する新しいヨウ素追い出し法(3研究機関から提案されている)が効果的である。残留ヨウ素量を1%以下に下げる必要が生じた場合は、これらの方法を採用すべきである。

Purexプロセスには約5%のヨウ素が供給され(WAKプラント)、その大部分が共除染工程でウランとともに有機相(TBP-ドデカン)に抽出される。Purexプロセス中で一部(1~2%)は揮発性有機ヨウ素となってVOG中に移行し、残りは有機相に固定される。

^{131}I などの短半減期ヨウ素は、極微量なため、単独で存在すると気相への移行速度が著しく小さい。しかし、 ^{129}I 及び ^{127}I が共存すると、これらが担体(キャリアー)となるため、短半減期ヨウ素の揮発速度が大きくなる。

オフガス中のヨウ素とヨウ素吸着材の化学反応についてまとめるとともに、各吸着材の特徴を整理し、オフガス中のヨウ素処理の全体像がわかるようにした。

再処理プロセス中のヨウ素の挙動について、最近、WAK再処理プラントから報告された実績値を紹介するとともに、六ヶ所再処理施設での評価値と比較検討を行った。後者の評価値には大きな安

全裕度がとられているので、前者の実績値により変更が必要となる点は大筋においては、細部については溶解液中の残留ヨウ素量、有機溶媒中のヨウ素量、 ^{131}I などの挙動の評価に異なる点があるので注意を要する。

今後の課題として、次の事項が考えられる。

- (a) ^{244}Cm 、 ^{248}Cm などの自発核分裂によってプロセス内で生成する短半減期ヨウ素核種(^{131}I 、 ^{132}I など)の挙動の解明。放射能的には ^{131}I に匹敵するが、極微量なので、その挙動がまだわかっていない。
- (b) Purexプロセス中のヨウ素の挙動の再検討。WAKプラントからの報告では、Purexプロセスに拡散した2%のヨウ素の大部分が、溶媒のアルカリ洗浄の際も溶媒中に残る。その後の挙動を知ることが重要である。
- (c) 使用済み燃料を用いた工学規模での実験データの取得。

小規模試験の多くは、ガラス製装置の中で行われるが、ヨウ素化学種が光の影響を受けるので注意を要する。例えば、硝酸溶液中にウランと I_2 が共存している場合、 I_2 は室内灯によっても、室温で容易にヨウ素酸(IO_3^-)に酸化される。⁴⁷⁾ Fig. 22に、ヨウ素(I_2)を含む硝酸溶液及び硝酸ウラニル溶液をレーザーで照射したときの光の影響を示した。ウラニルイオンが、 I_2 を IO_3^- に酸化する光触媒として作用しており、学術的にも興味がある。光の影響以外にも、ガラスと金属とでは、溶解槽壁、配管壁などに付着するヨウ素量が異なることが予想される。金属製の装置による工学規模の実験データが望まれる。また、模擬溶解液中ではウラン濃度が高くなると、モリブデンなどが多量に沈殿し、付着するヨウ素量が増す現象がみられた。小規模使用済み燃料溶解試験ではこの現象は認められなかったが、さらに確認しておく必要がある。

謝 辞

本報告書の作成に当たりご指導ご鞭撻を頂いた燃料研究部長星三千男氏及び同部物理化学研究室長横山淳氏に謝意を表します。有益なご教示を頂いたNUCEF試験室長前田充氏、燃料サイクル安全工学部プロセス安全工学研究室長藤根幸雄氏及び同研究室の皆さんに感謝いたします。また、使用済み燃料溶解試験の際にご協力頂いた分析センター室長安達武雄氏並びに旧化学部所属の古牧陸英、石川二郎、大貫守、郡司勝文及び加藤金治の諸氏に感謝いたします。

最後に、本研究のきっかけを作って下さった元旧化学部長夏目晴夫氏、それを支援して頂いた元旧化学部長上野馨氏、元燃料研究部長立川圓造氏、及び半田宗男氏に厚くお礼申し上げます。

(本報告書作成に当たり、図表の転載許可を頂いたIAEA、日本原子力学会、日本原燃K.K、R. Oldenbourg出版社(ドイツ)、及びF. J. Herrmann氏(KfK、ドイツ)に感謝いたします。)

全裕度がとられているので、前者の実績値により変更が必要となる点は大筋においては、細部については溶解液中の残留ヨウ素量、有機溶媒中のヨウ素量、 ^{131}I などの挙動の評価に異なる点があるので注意を要する。

今後の課題として、次の事項が考えられる。

- (a) ^{244}Cm 、 ^{248}Cm などの自発核分裂によってプロセス内で生成する短半減期ヨウ素核種(^{131}I 、 ^{132}I など)の挙動の解明。放射能的には ^{129}I に匹敵するが、極微量なので、その挙動がまだわかっていない。
- (b) Purexプロセス中のヨウ素の挙動の再検討。WAKプラントからの報告では、Purexプロセスに拡散した2%のヨウ素の大部分が、溶媒のアルカリ洗浄の際も溶媒中に残る。その後の挙動を知ることが重要である。
- (c) 使用済み燃料を用いた工学規模での実験データの取得。

小規模試験の多くは、ガラス製装置の中で行われるが、ヨウ素化学種が光の影響を受けるので注意を要する。例えば、硝酸溶液中にウランと I_2 が共存している場合、 I_2 は室内灯によっても、室温で容易にヨウ素酸(IO_3^-)に酸化される。⁴⁷⁾ Fig. 22に、ヨウ素(I_2)を含む硝酸溶液及び硝酸ウラニル溶液をレーザーで照射したときの光の影響を示した。ウラニルイオンが、 I_2 を IO_3^- に酸化する光触媒として作用しており、学術的にも興味がある。光の影響以外にも、ガラスと金属とでは、溶解槽壁、配管壁などに付着するヨウ素量が異なることが予想される。金属製の装置による工学規模の実験データが望まれる。また、模擬溶解液中ではウラン濃度が高くなると、モリブデンなどが多量に沈澱し、付着するヨウ素量が増す現象がみられた。小規模使用済み燃料溶解試験ではこの現象は認められなかったが、さらに確認しておく必要がある。

謝 辞

本報告書の作成に当たりご指導ご鞭撻を頂いた燃料研究部長星三千男氏及び同部物理化学研究室長横山淳氏に謝意を表します。有益なご教示を頂いたNUCEF試験室長前田充氏、燃料サイクル安全工学部プロセス安全工学研究室長藤根幸雄氏及び同研究室の皆さんに感謝いたします。また、使用済み燃料溶解試験の際にご協力頂いた分析センター室長安達武雄氏並びに旧化学部所属の古牧陸英、石川二郎、大貫守、郡司勝文及び加藤金治の諸氏に感謝いたします。

最後に、本研究のきっかけを作った元旧化学部長夏目晴夫氏、それを支援して頂いた元旧化学部長上野馨氏、元燃料研究部長立川圓造氏、及び半田宗男氏に厚くお礼申し上げます。

(本報告書作成に当たり、図表の転載許可を頂いたIAEA、日本原子力学会、日本原燃K.K、R. Oldenbourg出版社(ドイツ)、及びF. J. Herrmann氏(KfK、ドイツ)に感謝いたします。)

参考文献

- 1) "Treatment, Conditioning and Disposal of Iodine-129," Technical Reports Series No. 276, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1987).
- 2) 日本原燃kkなど、"再処理施設における放射性核種の挙動," JNFS R-91-001改1、(1996)。
- 3) Auchat, P., Patarin, L., and Tarnero, M.; Proc. Int. Topl. Mtg. Fuel Reprocessing and Waste Management, Jackson Hole, Wyoming, USA, August 26-29, 1984, American Nuclear Society.
- 4) 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., and Yamamoto, T.; J. Nucl. Mater., 174, 60 (1990).
- 5) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M., and Adachi, T.; Nucl. Technol., 99, 70 (1992).
- 6) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M., and Adachi, T.; J. Nucl. Sci. Technol, 30, 533(1993).
- 7) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., and Ohnuki, M.; Nucl. Technol., 116, 319 (1996).
- 8) Boukis, N. and Henrich, E.; Radiochim. Acta, 55, 37(1991).
- 9) Leudet, A., Miquel, P., Goumondy, P.-J., and Charrier, G., Proc. 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conf., CONF-8208-33-V1, p. 639(1983).
- 10) Herrmann, F.J., Motoi, V., Herrmann, B., Fang, D., Finsterwalder, L., Kuhn, K.D., van shoor, A., Beyer, Ch., Furrer, J., and Knoch, W.; Proc. 22nd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conf., NUREG/CP-0130, CONF-902083-v1, p. 75 (1993).
- 11) Henrich, E., Hufner, R. and Sahn, A., IAEA-SM-245/16, International Atomic Energy Agency, Vienna, (1980), p. 39.
- 12) Castleman, A.W., Jr., Tang, I.N., and Mulkelwits, H.R.; J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 5 (1968).
- 13) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., and Komaki, Y.; Nucl. Technol., 85, 206 (1989).
- 14) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M. and Adachi; T., ibid., 99, 70 (1992).
- 15) Lieser, K.H., Georgoulas, P. and Hoffmann, P.; Radiochim. Acta, 48, 193 (1989).
- 16) Comor, J.J., Kopecni, M.H, Boukis, N., Grimm, R., Henrich, E. and Stieglitz, L.; ibid., 57, 207 (1992).
- 17) Boukis, N. and Henrich, E.; ibid., 54, 103 (1991).
- 18) Gue, J.P., Philippe, M. and Masson, M.; French Patent, FR-2679063, (1993).
- 19) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M., and Kato, K.; Proc. 23rd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, NUREG/

CP-0141, CONF-940738, p. 321 (1995).

20) Sakurai, T., Komatsu, K., and Takahashi, A.; to be published in Proc. 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Portland, Oregon, USA, (1996).

21) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N. and Komaki, Y.; Nucl. Technol., 83, 24 (1988).

22) Poncelet, F.J., Hugelmann, D., Saudray, D., Mukohara, S., and Cho, A.; Proc. 3rd Int. Conf. Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, Sendai, Japan, April 14-18, 1991, Vol. 1, p. 55.

23) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N., Komaki, Y., Ohnuki, M. and Adachi, T.; French patent Fr-9308677 (1995).

24) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N. and Komaki, Y.; Nucl. Technol., 94, 99 (1991).

25) Gunji, K., private communication.

26) Bray, L.A., PNL-3359(UC-70), 1980, pp. 39, Pacific Northwest Laboratory.

27) Furrer, J., Kaempffer, R. and Gerhard, R., "Halbjaheres bericht 1977/1," KfK-2500 (1977).

28) Herrmann, F.J., Motoi, V., Hermann, B., van Shoor, A., Fang, D. and Fies, H.; Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference, NUREG-CP-0116-V1 (1991), p. 223.

29) Herrmann, F.J., Herrmann, B., Kuhn, K.D., van Schoor, A., Weishaupt, M., Furrer, J. and Knoch, W.; to be published in Proc. 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Portland, Oregon, July 15-18, (1996).

30) Hudson, P.I., Buckley, C.P. and Miller, W.W.; Proc. 23rd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, NUREG/CP-141, CONF-940738, (1995), p. 333.

31) Hattori, S., Kobayashi, Y., Ozawa, Y. and Kunitake, M.; Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conference, CONF-840806-V1, (1985), p. 1343.

32) Takeshita, K., Matsumoto, S., Kumagai, M., Koga, J., Sazarashi, M., Takashima, Y. and Tamura, T.; Proc. 20th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference, NUREG/CP-0098-V1, (1989)

33) Burger, L.L. and Scheele, R.A.; PNL-489(DE 83 016918), 1983, p. 45.

34) Sakurai, T., Izumo, M., Takahashi, A. and Komaki, Y.; J. Nucl. Sci. Technol., 20, 784 (1983).

35) Sakurai, T., Komaki, Y., Takahashi, A. and Izumo, M.; ibid., 20, 1046 (1983).

36) Matsuoka, S., Nakamaru, H., Tamura, T., Takano, T. and Ito, Y.; ibid., 21, 862 (1984).

37) Scheele, R.D., Burger, L.L. and Matsuzaki, C.L.; PNL-4489(UC-70), 1983, pp. 51.

38) Sakurai, T., Komaki, Y., Takahashi, A. and Izumo, M.; J. Nucl. Sci. Technol., 21, 877 (1984).

39) Sakurai, T. and Takahashi, A.; ibid., 31, 86 (1994).

- 40) Sakurai, T. and Takahashi, A. ; ibid., 25, 753 (1988).
- 41) Maurel, J.M. and Vigla, D., Proc. 19th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference, NUREG-CP-0086-V2 (1987), p. 730~738.
- 42) Fukasawa, T., Funabashi, K. and Kondo, Y. ; to be published in Proc. 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Portland, Oregon, July 15-18 (1996).
- 43) Sakurai, T., Takahashi, A., Ye Ming-lu, Kihara, T., and Fujine, S. ; to be published in J. Nucl. Sci. Technol.
- 44) Herrmann, F.J., Herrmann, B., Hoeflich, V., Beyer, Ch. and Furrer, J. ; to be published in Proc. 24th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference, Portland, Oregon, July 15-18, 1996.
- 45) Sakurai, T., Takahashi, A., Ishikawa, N. and Komaki, Y. ; J. Nucl. Sci. Technol., 32, 664 (1995).
- 46) Herrmann, B., Herrmann, F.J., Knoch, W. and Stollenwerk, A., RECOD 94, London, April 24-28 (1994).
- 47) T. Sakurai, J. Nucl. Sci. Technol., 33, 266 (1966).

Table 1
Distribution of Iodine(¹²⁹I) in the Dissolution of Spent PWR Fuel Specimens**

Type	Sample Number	Weight of Sample (g)/ Burnup (GWd/t)	Weight of Insoluble Residue (mg)	Distribution of Iodine [Bq/g initial U (%)]				Ratio to ORIGEN ^a (%)
				Off-Gas	Solution	Residue	Total	
UO ₂	87C05	2.008/32.1	5.9	787.1 (98.9)	2.1 (0.3)	6.1 (0.8)	795.3 (100.0)	70.4
	89G10	1.746/39.3	8.5	789.0 (97.2)	9.6 (1.2)	13.3 (1.6)	811.9 (100.0)	58.0
	89G08	1.302/30.8	3.2	707.3 (96.8)	23.6 (3.3)	Not examined	730.9 (100.0)	67.1
	87H02	2.250/39.7	7.8	968 (98.1)	11.7 (1.2)	6.8 (0.7)	986.5 (100.0)	71.1
	89G09	1.769/39.0	8.6	1185.5 (99.4)	Not detected	7.1 (0.6)	1192.6 (100.0)	85.2
Gd ₂ O ₃ -UO ₂	89G03	1.742/29.4	14.7	727.1 (100.0)	Not detected	Not detected	727.1 (100.0)	57.7
	89G01	1.659/21.9	4.0	497.6 (93.4)	34.8 (6.6)	Not detected	532.4 (100.0)	58.5
	89G05	1.382/21.2	4.3	583.0 (88.1)	63.9 (9.7)	15.0 (2.3)	661.9 (100.0)	66.2
	89G06	2.140/25.3	26.0	509.8 (95.5)	24.0 (4.5)	Not examined	533.8 (100.0)	62.1

* The specimens were dissolved in 30 ml of 4 M-HNO₃ at 100°C at a helium flow rate of 40 ml/min.

** Ratio of the total iodine quantity to that calculated by the ORIGEN-2 code.

Table 2 Comparison of the residual amount of iodine in spent-fuel solution

Scale	Literature	Burnup of fuel, GWd/t	Wt. of fuel dissolved	^{129}I in the fuel solution, %	Condition of the dissolution
Laboratory	N. Boukis and E. Henrich (1991) ⁽⁸⁾	45	80 g	0.7	7.5 mol/l HNO_3 (0.22 l), 97°C, 2h
	A. Leudet et al., (1983) ⁽⁹⁾	32	Half of a fuel pin	< 1	Boiling
Plant	F. J. Herrmann et al., (1993) ⁽¹⁰⁾		15 ~ 20 t/y (WAK plant)	≤ 5	

Table 3 Comparison of conventional NO_x sparging method with the new process for expulsion of iodine from solution¹⁹⁾

Operation to expel iodine	Spent fuel specimens dissolved		Iodine quantity in the solution		
	Type (No)	Burnup (GWd/t)	Weight (g)	Before the expulsion process, Bq (%) [*]	After the expulsion process, Bq (%) ^{**}
Supply of NO (30% in N ₂) at 100°C for 2 h. (The conventional method)	UO ₂ (89G08)	30.8	1.302	23.6 (3.3)	7.9 (33.3)
	UO ₂ (87H02)	39.7	2.250	11.7 (1.2)	3.2 (27.4)
	G ₂ O ₃ - UO ₂ (89G01)	21.9	1.659	34.8 (6.6)	15.9 (45.7)
	G ₂ O ₃ - UO ₂ (89G05)	21.2	1.382	63.9 (9.7)	28.2 (44.1)
Addition of IO ₃ ⁻ (1 mg - I/30ml) and heating at 100°C for 2 h without NO _x supply (The new process)	UO ₂ (89G10)	39.3	1.746	9.6 (1.2)	N.D. ^{***} (0)
	UO ₂ (87C05)	~ 32.1	2.008	2.1 (0.3)	N.D (0)
	G ₂ O ₃ - UO ₂ (89G06)	25.3	2.140	24.0 (4.5)	N.D (0)

* Ratio of the initial iodine quantity in the solution to the total iodine quantity collected during dissolution and expulsion processes

** Ratio of the final iodine quantity to the initial iodine quantity in the solution

*** Not detected

Table 4 Comparison of the methods of expelling iodine from the fuel solution

Organization	Postulated iodine species in the fuel solution	Iodine expulsion process		Iodine quantity after expulsion	Reference
		1st step	2nd step		
KfK (Germany)	I_3^-	NOx sparging at ~ 100°C. (Conventional)	Addition of excess amount of I_3^- and NOx sparging at ~ 100°C.	~ 0.28%	11)
JAERI (Japan)	Colloid(AgI, PdI ₂)	Addition of excess amount of I_3^- and heating at 100~107°C.	NOx sparging at ~ 100°C.	< 0.1%	5), 6), 23)
CEA (France)	Colloid(AgI, PdI ₂), and non-volatile organic iodine.	Addition of excess amount of I_3^- and heating at ~ 100°C.	NOx sparging at ambient ~ 100°C.	< 0.1%	18)
KfK (Germany)	Non-volatile organic iodine.	Addition of excess amount of I_3^- and heating at ~ 105°C.	NOx sparging at ~ 105°C.	< 0.1%	8)

Table 5 Distribution of Iodine from the Dissolution of the Simulated Spent-Fuel Pellets* 24)

Run	Iodine in Pellet (μg)	Solution for Dissolution	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Heating Time (h)	Insoluble Residue ^a (mg)	Distribution of Iodine [% (μg)]	
						Residue ^a	Solution
1	259	4.1 M HNO ₃	100	1	8.6	2.4 (6.2)	3.2 (8.3)
2	260	4.1 M HNO ₃	100	1	7.9	2.2 (5.7)	1.3 (3.4)
3	257	4.1 M HNO ₃	100	2	8.3	1.9 (4.9)	4.2 (10.8)
4	261	4.1 M HNO ₃	100	2	7.2	3.0 (7.8)	3.7 (9.7)
5	245	4.1 M HNO ₃	100	3	7.5	4.0 (9.8)	5.3 (13.0)
6	260	4.1 M HNO ₃	100	3	7.4	3.1 (8.1)	4.5 (11.7)
7	263	4.1 M HNO ₃	106	1	7.1	4.3 (11.3)	3.3 (8.7)
8	250	4.1 M HNO ₃	106	1	7.9	3.9 (9.8)	2.4 (6.0)
9	267	6.6 M HNO ₃	100	1	8.5	4.5 (12.0)	14.7 (39.2)
10	228	50 g U/l + fission product ^c	100	1	7.6	2.2 (5.0)	3.9 (8.9)
11	246	150 g U/l + fission product ^c	100	1	10.2	5.2 (12.8)	4.0 (9.8)
12	218	170 g U/l + fission product ^c	100	1	42.7	6.0 (13.0)	3.1 (6.8)
13	242	200 g U/l + fission product ^c	100	1	41.3	5.2 (12.6)	2.1 (5.1)
14	253	217 g U/l + fission product ^c	100	1	63.3	5.7 (14.4)	1.7 (4.3)

*The dissolution distributes iodine in the pellet to the insoluble residue, the solution, and the off-gas: weight per pellet, 0.95 ± 0.05 g; N₂, 40 ml/min; volume of the solution, 30 ml.

^aProduced in the dissolution.

^bValues were obtained by subtracting the iodine quantities in the residue and in the solution from that in the pellet.

^c4.1 M HNO₃ including uranium at the designated concentration and the corresponding amounts of fission product elements (i.e., simulated spent-fuel solutions).

Table 6 Composition of the Insoluble Residue Produced by the Dissolution of the Pellets * 24)

Solution Used for Dissolution	Weight of the Residue per Pellet (mg)	Composition of the Insoluble Residue [% (mg)]							Total
		Ruthenium	Palladium	Rhodium	Molybdenum	Zirconium	Uranium		
4.1 M HNO ₃	7.8	45.3 (3.5)	5.1 (0.4)	2.8 (0.2)	13.5 (1.1)	Not determined	6.9 (0.5)	73.6 (5.7)	
200 g U/l + fission product	41.8	14.9 (6.2)	1.9 (0.8)	1.2 (0.5)	42.9 (17.9)	10.0 (4.2)	2.7 (1.1)	73.6 (30.7)	
Difference in weight (mg)	34.0	2.7	2.7	0.3	16.8	---	0.6	---	

*One pellet was dissolved in 30 ml, 4.1 M HNO₃ and another was dissolved in a simulated spent-fuel solution containing 200 g U/l of uranium with corresponding amounts of fission product elements. Both dissolutions were performed at 100°C.

Table 7 Calculation for secondary formation of colloid(AgI) at the liquid surface of an assumed plant-scale dissolver²⁰⁾

Conditions of the dissolver: Size, $5 \times 0.3 \times 2$ m;
 Liquid surface, 1.5×10^4 cm² ; 3.5 M HNO₃ 3 m³(100°C);
 Bottom air supply, 40 Nm³/h;
 Throughput of spent fuels, 5 t/d (burnup 40 GWd/t).

Concentrations at the liquid surface	Chemical equilibrium concerned	Equilibrium concentration of I ₂ (aq)	
I ₂ (g) 88 ppm	I ₂ (g) = I ₂ (aq)	2.3×10^{-5} M ... (a)	Since (a) > (b), AgI will be formed
NO ₂ 36%	AgI(S) + 2 HNO ₃ (aq) = 1/2 I ₂ (aq) + AgNO ₃ (aq) + NO ₂ (g) + H ₂ O(l)	7.2×10^{-6} M ... (b)	

Table 8 Evidence of the formation of colloid by the reaction of $I_2(g)$ with NO_2 in simulated spent-fuel solutions at $100^\circ C^{20}$,

[Run 1] 30 ml-3.5 M HNO_3 solution containing 7.5 g-U/30 ml and 0.8 mg- Ag^+ /30 ml
 [Run 2] 30 ml-3.5 M HNO_3 solution containing 7.5 g-U/30 ml, 0.8 mg- Ag^+ /30 ml and 12 mg- Pd^{2+} /30 ml.

Time period of the supply of $I_2(g)$ and NO_2 , 1h
 Centrifugation, 4,500 rpm for 5 mm.

Run No.	I_2 supplied	NO_2 supplied	N_2 flow rate	Iodine remaining in the solutions		
				① Before centrifugation	② After centrifugation	Ratio of the decrease, ②/①
1	88 ppm (1.8 mg)	36 % (12 ml/min)	22 ml/min	417 μg /30 ml (1.1×10^{-4} M-I)	32 μg /30 ml (8.4×10^{-6} M-I)	0.08
2	263 ppm (3.3 mg)	38 % (13 ml/min)	20 ml/min	216 μg /30 ml* (5.7×10^{-5} M-I)	13 μg /30 ml (3.4×10^{-6} M-I)	0.06

* Before centrifugation, precipitate was observed on the bottom of the dissolver flask.

Table 9
Amounts of Iodine Trapped on the Silver and TEDA Filters in the Dissolution of Spent PWR Fuel Specimens* 5)

Type of Fuel	Sample Number	Weight of Sample (g)/ Burnup (GWd/t)	Trapped Iodine [Bq (%)]		
			Silver Filter	TEDA Filter	Total
UO ₂	87C05	2.008/32.1	1.41 × 10 ³ (99.3)	7.4 (0.7)	1.42 × 10 ³ (100.0)
	89G10	1.746/39.3	1.22 × 10 ³ (98.5)	18.5 (1.5)	1.24 × 10 ³ (100.0)
	89G08	1.302/30.8	8.14 × 10 ² (98.2)	14.8 (1.8)	8.29 × 10 ² (100.0)
	87H02	2.250/39.7	1.96 × 10 ³ (99.4)	12.4 (0.6)	1.97 × 10 ³ (100.0)
Gd ₂ O ₃ -UO ₂	89G03	1.742/29.4	1.04 × 10 ³ (99.0)	10 (1.0)	1.04 × 10 ³ (100.0)
	89G01	1.659/21.9	6.66 × 10 ² (97.8)	14.8 (2.2)	6.80 × 10 ² (100.0)
	89G05	1.382/21.2	6.29 × 10 ² (93.5)	44.4 (6.5)	6.73 × 10 ² (100.0)

*Elemental iodine (I₂) is trapped on the silver filter, and organic iodides are trapped on the TEDA filter.

Table 10 Comparison of liquid scrubbing process for iodine-129¹⁾

Process	Scrub solution*	Decontamination factor		Remarks
		Elemental	Organic	
1. Alkali scrubbing	1M NaOH	10^2	1	Even though cheap and simple, generates large volumes of wastes, depending on NOx concentration in the off-gas. Removal of iodine from scrub solution for conversion into solid matrix is yet to be developed.
2. Iodox	20 ~ 22M HNO ₃	$10^3 \sim 10^4$	10^3	Since it involves highly corrosive liquid, special construction material is required. DF is affected by the decreasing concentrations due to moisture. Further processing to provide a suitable solid matrix is needed.
3. Mercurex	8 ~ 12M HNO ₃ 0.01 ~ 0.4M Hg(NO ₃) ₂	10^4	$10^2 \sim 10^3$	Wastes arising from the operation are chemically toxic because of mercury.
4. Fluorocarbon adsorption	Fluorocarbon	10^4	10^4	The process can be used simultaneously for Krypton and iodine removal.

* M = mol/l

Table 11 Comparison of performance of solid sorbents

Sorbent	Temperature (°C)	Adsorption capacity (mg-I ₂ /g)	Decontamination factor (DF)	NOx resistance	State of development	Reference
AgX	~150	80 ~ 200	10 ² ~ 10 ⁵	Weak	Plant scale	1)
AgZ	~150	~ 170(I ₂) 140 ~ 180(Org. I)	10 ² ~ 10 ⁵	Strong	Lab. scale	1)
Ag ^o Z	~150	~ 170(I ₂) 140 ~ 180(Org. I)	10 ² ~ 10 ⁵	Strong	Lab. scale	1)
AC6120 (AgS)	~130	~ 135	10 ² ~ 10 ⁵ (>10 ³ , in plant)	Strong	Plant scale	1)
AgA*	~130	~ 120(Ag 10wt%) ~ 350(Ag 24wt%)	10 ² ~ 10 ⁵	Strong	Lab. scale	42)
AgP**	≤ 110	373 ~ 467(CH ₃ I, I ₂) (0.71g-AgNO ₃ /g-AgP)	10 ² ~ 10 ⁵	Strong	Lab. scale	32)
Zeolite(13X)	< 50	~ 364	~ 10 ⁵	Weak	Lab. scale	1)
Carbon	Ambient	~ 5	10 ~ 10 ³	Ignition	Plant scale	1)
CdX, PbX	~150	5 ~ 10	-----	Weak	Lab. scale	1)

*Silver-impregnated alumina,

**Silver-impregnated styrene-divinyl benzene copolymer.

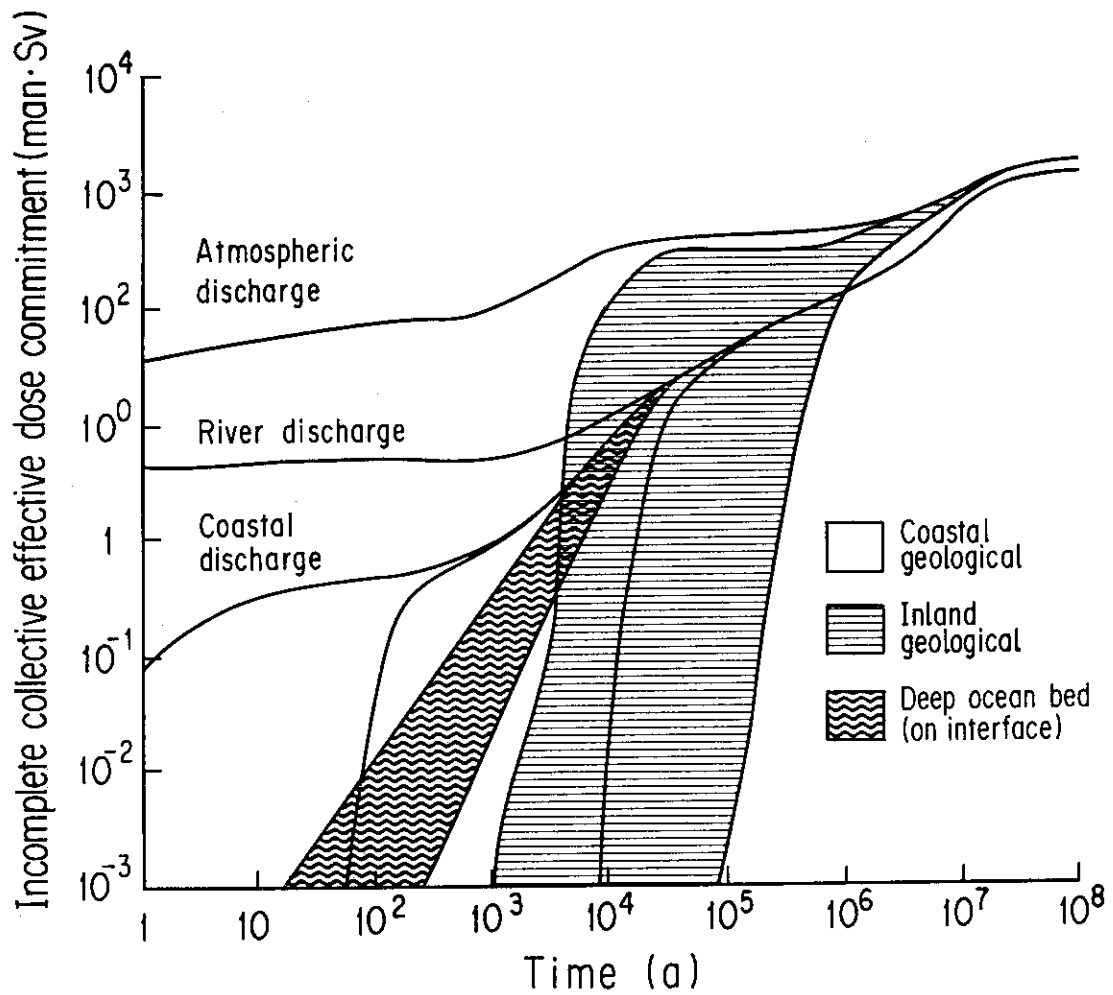


Figure 1. Development of collective effective dose commitment following discharge or disposal of 2 TBq of ^{129}I .¹⁾ Shaded areas denote ranges of results for solid disposal.

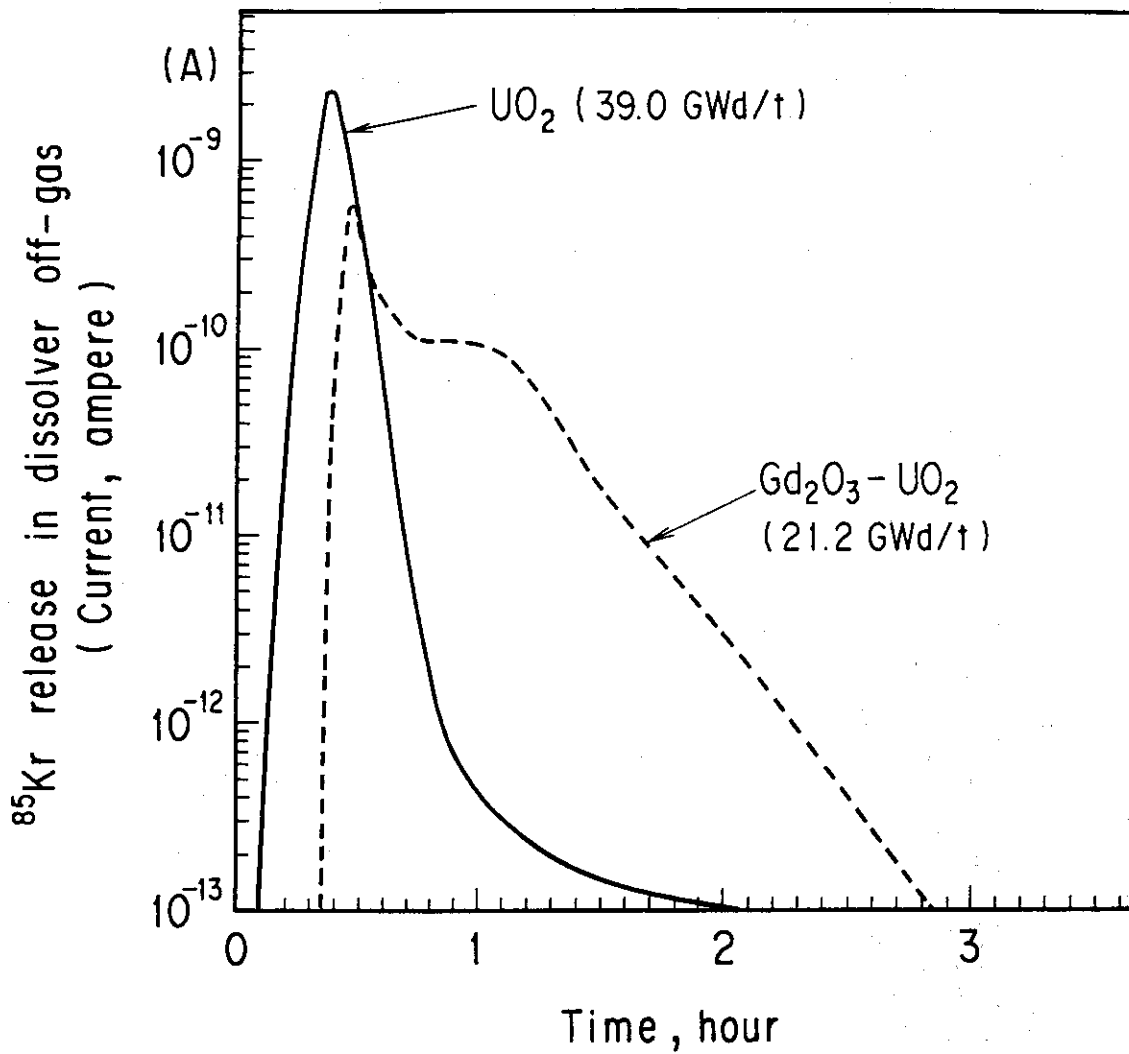


Figure 2. Release of ^{85}Kr into the dissolver off-gas during the dissolution of spent "ordinary UO_2 " (89G09) and " $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-UO}_2$ " (89G05) fuel specimens (approximately 2 g each). It was measured with an ionization chamber. Details are given in Table 1.

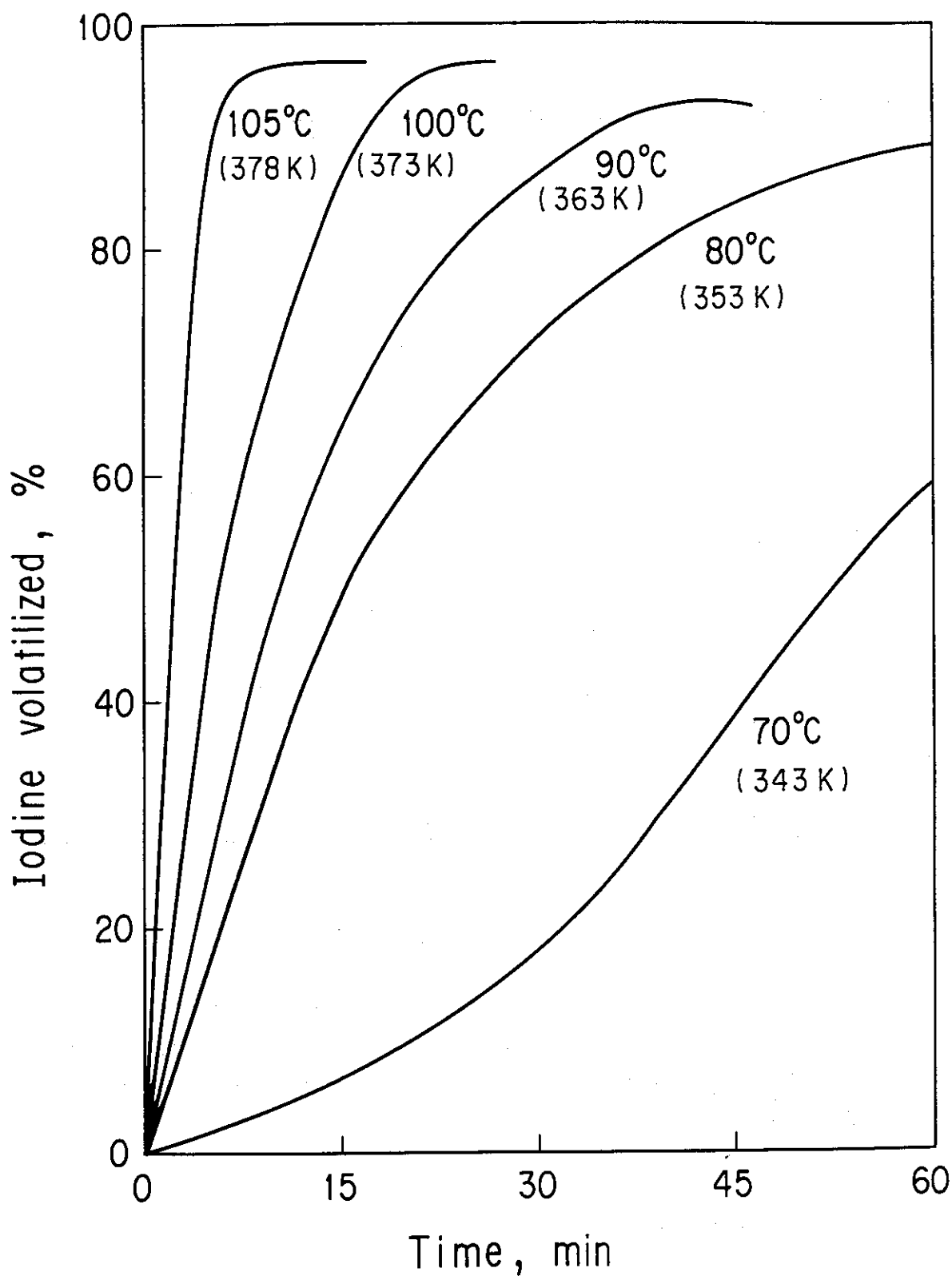


Figure 3. Temperature dependence of the rate of iodine volatilization from 3.5 mol/l HNO_3 . An amount of iodine (KI) added to the solution was $420 \mu\text{g-l}$. The solution was bubbled with nitrogen flow of 30 ml/min.

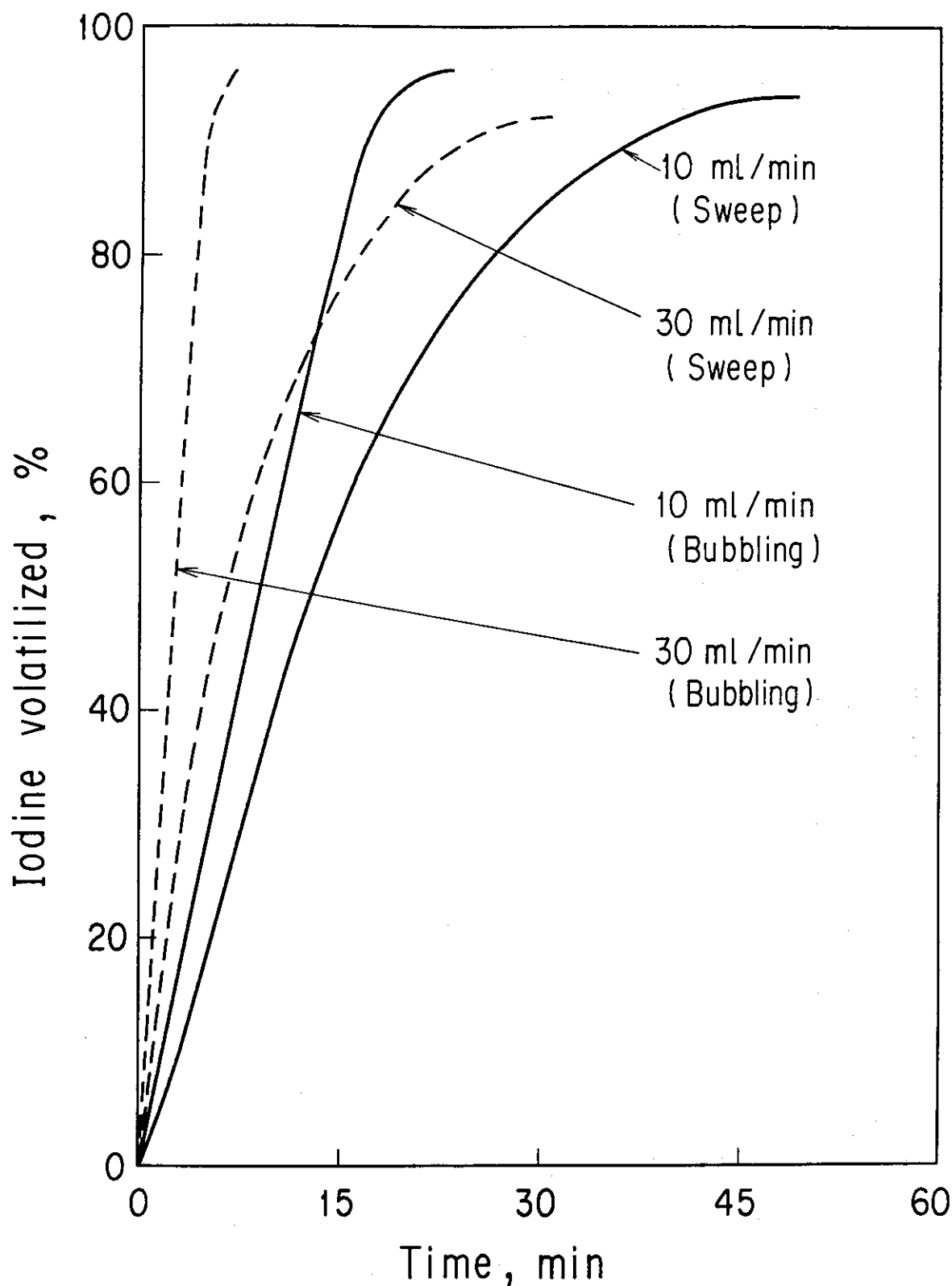


Figure 4. Influences of gas flow rate and of the mode of gas supply on the rate of iodine volatilization from 3.5 mol/l HNO_3 (30 ml) at 100°C. An amount of 420 μg of iodine (KI) was added to the solution. Nitrogen flow of 10 or 30 ml/min was bubbled through the solution or it swept the surface of the solution.

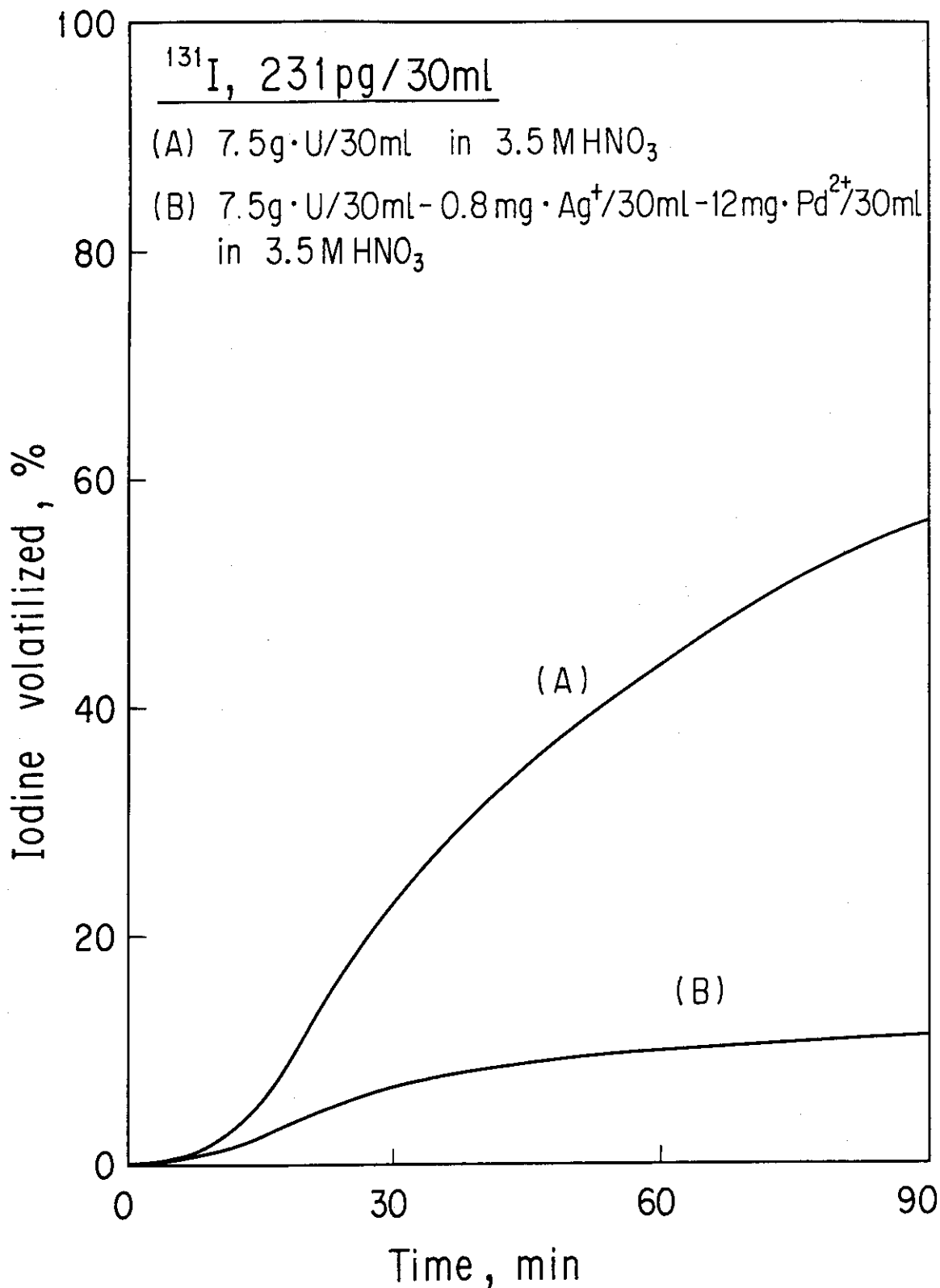


Figure 5. Volatilization of a microquantity of iodine, 231 pg. (carrier free ^{131}I , 1.05 MBq) from (a) uranium-containing nitric acid solution (3.5 mol/l, 30 ml) and (b) uranium-silver-palladium containing nitric acid solution (3.5 mol/l, 30 ml) at 100°C. These solutions were bubbled with a nitrogen flow of 30 ml/min.

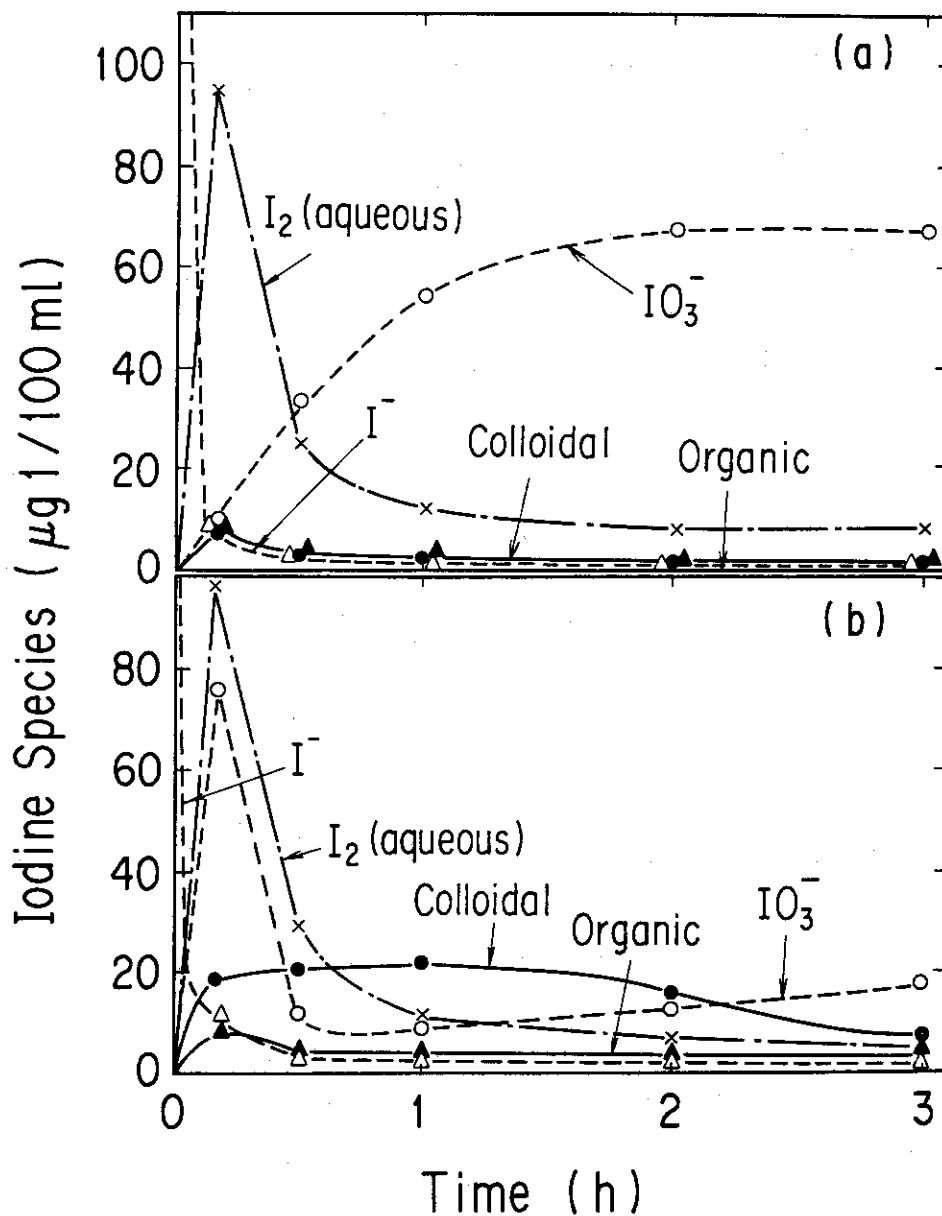


Figure 6. The quantity of iodine over time in (a) $UO_2(NO_3)_2$ -3.4 mol/l HNO_3 solution (91.9% of I_2 volatilized) and in (b) simulated spent fuel-3.4 mol/l HNO_3 (96.3% of I_2 volatilized).¹⁸⁾ One milligram of I^- (in KI solution) was put in both of the solutions. The former contained uranium of 50 g-U/l and the latter contained uranium of the same amount and corresponding amounts of fission products and was equivalent in composition to spent fuels with burnup of 40 GWd/t.

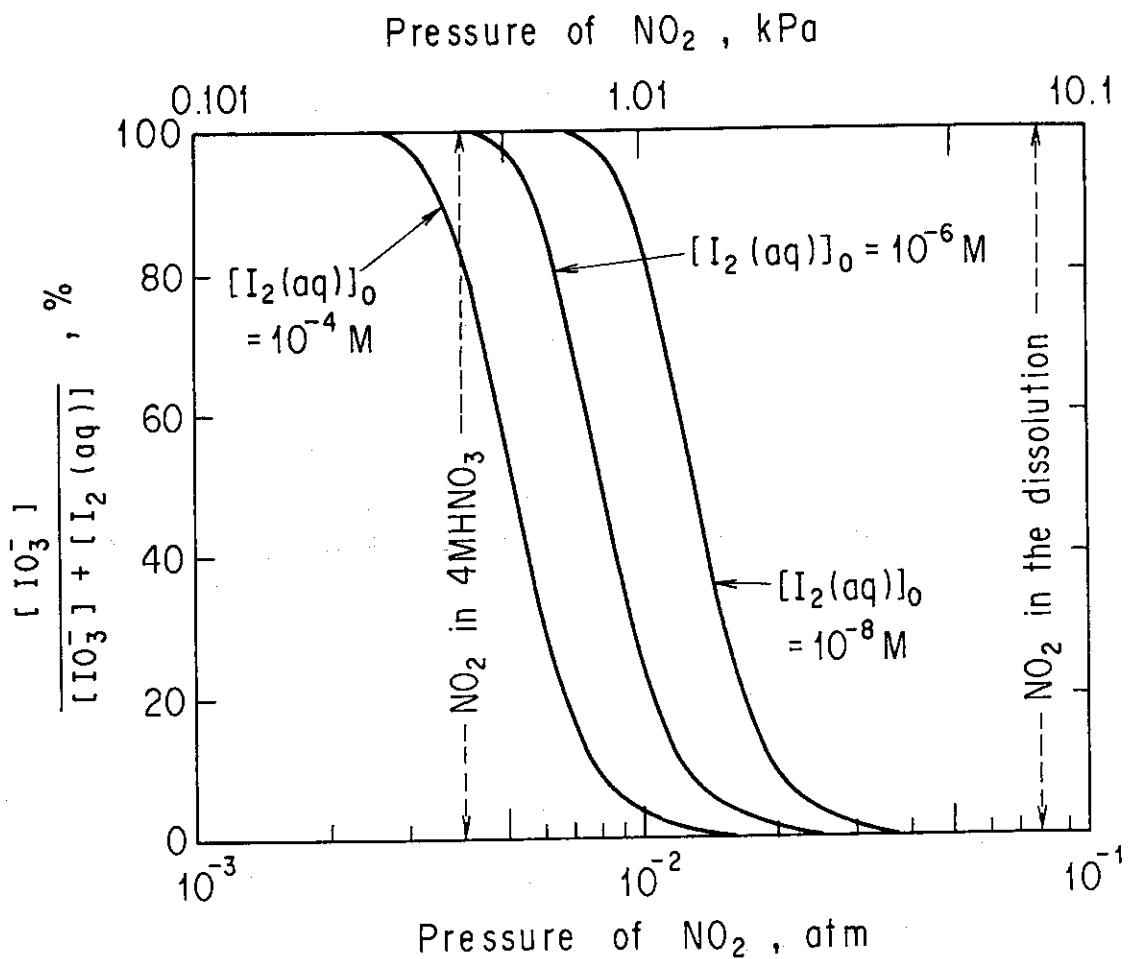


Figure 7. Calculated concentration of IO_3^- for equilibrium of the reaction " $\text{I}_2(\text{aq}) + 8\text{H}^+ + 10\text{NO}_3^- = 2\text{IO}_3^- + 10\text{NO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ " in 4 mol/l HNO_3 at 100°C as a function of NO_2 pressure.

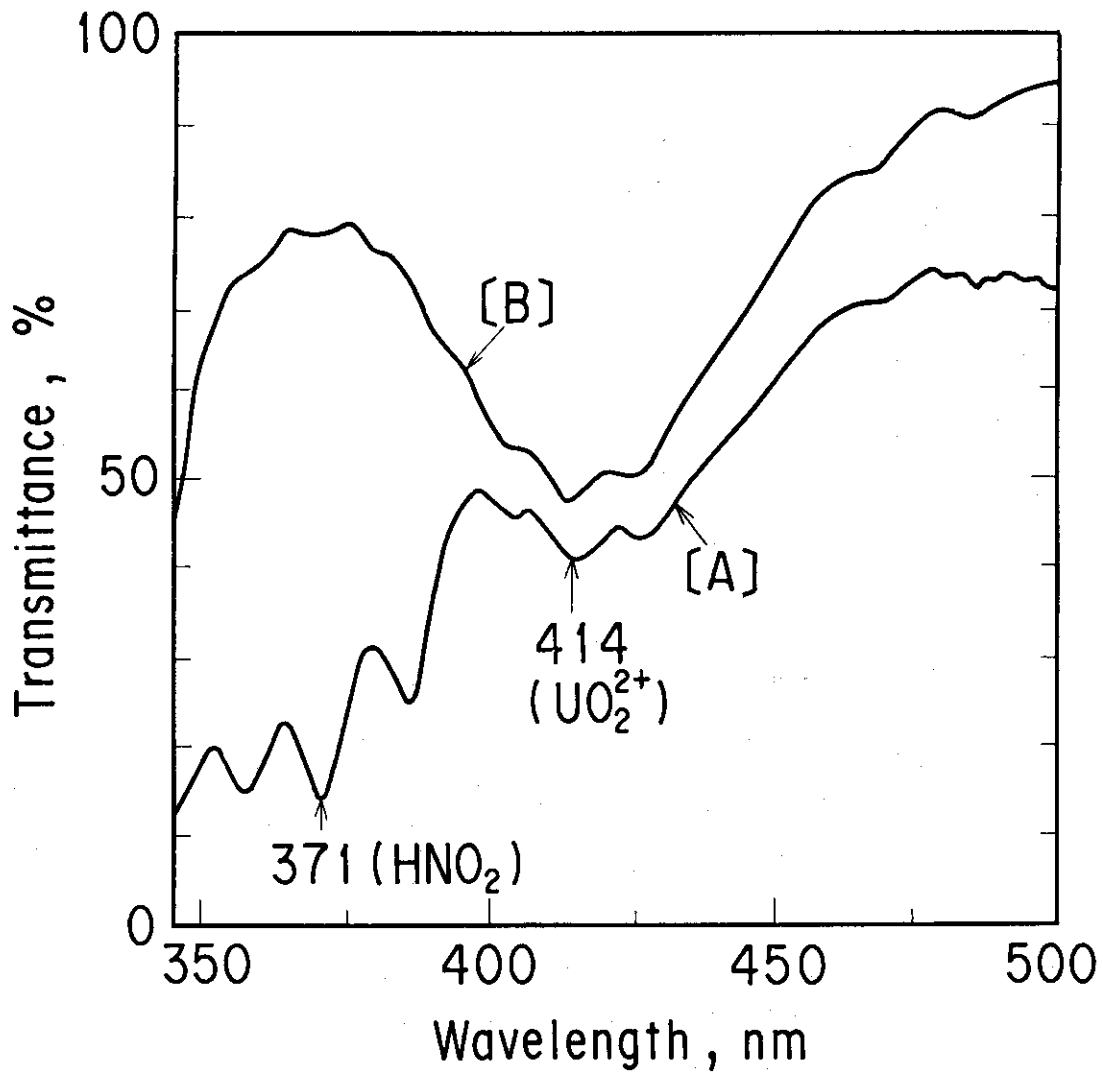


Figure 8. Influence of the dissolution rate of UO_2 on the concentration of HNO_2 produced during UO_2 dissolution in 3.5 mol/l HNO_3 at 100°C . Production of HNO_2 was observed spectrophotometrically. Dissolution rate was (A) about 2 min for 0.909 g UO_2 powder and (B) 2.5 h for a 0.9321 g UO_2 pellet.²⁰⁾

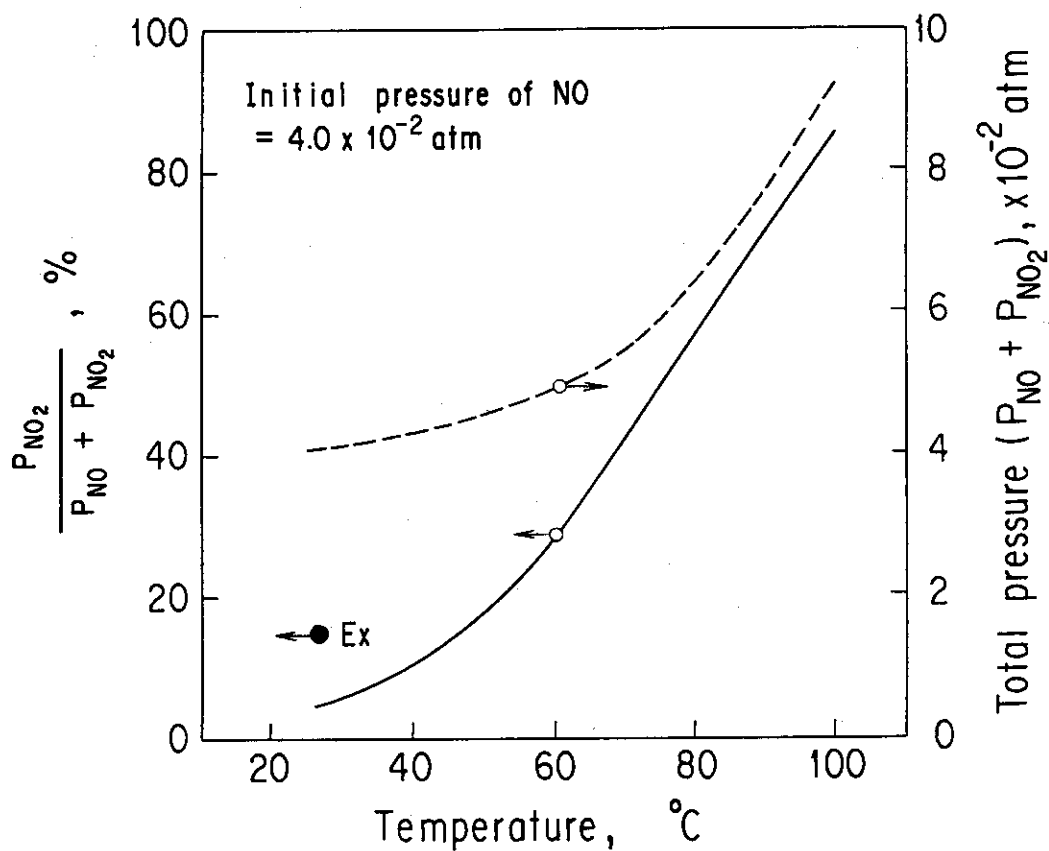


Figure 9. Temperature dependence of ratio of NO_2 partial pressure (P_{NO_2}) to total NO_x pressure in equilibrium of the reaction " $NO(g) + 2H^+ + 2NO_3^- = 3NO_2(g) + H_2O(1)$ " in 4 mol/l HNO_3 . (4.0×10^{-2} atm = 4 kPa.)

IAEA-SM-245/16

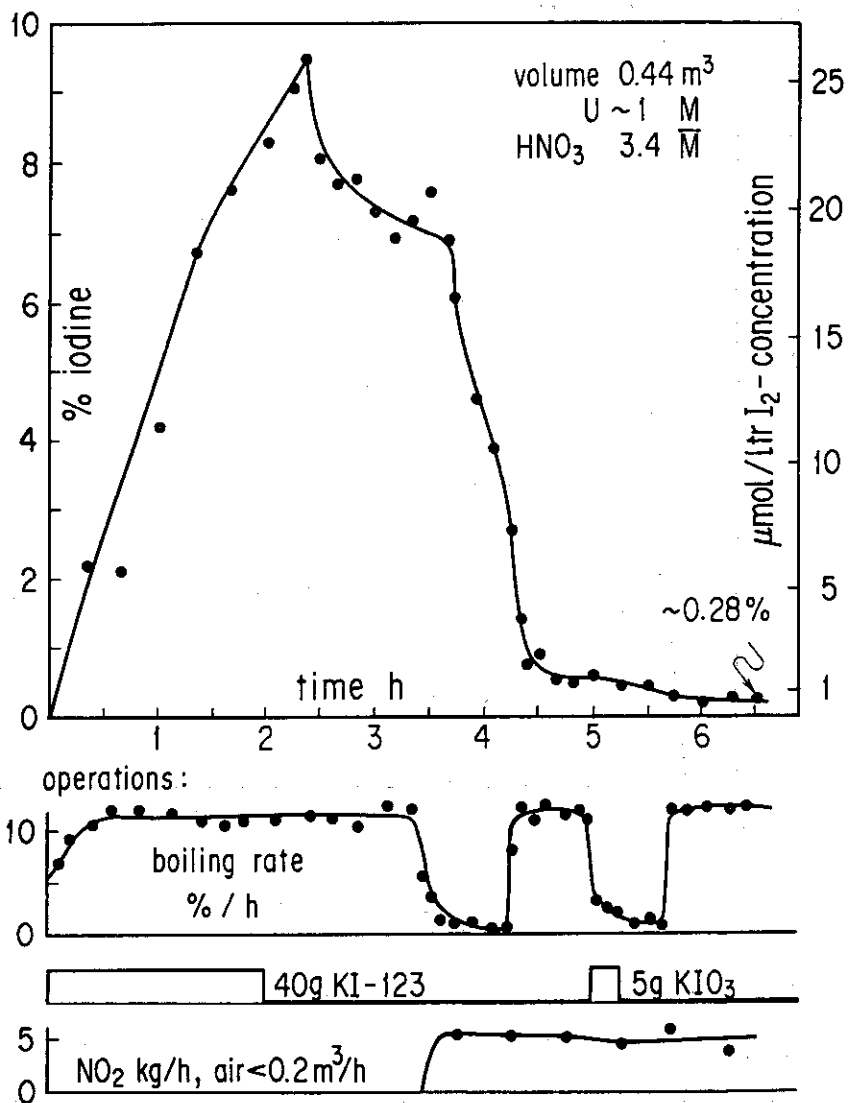


Figure 10. Iodine desorption from the fuel solution by distillation.¹¹⁾

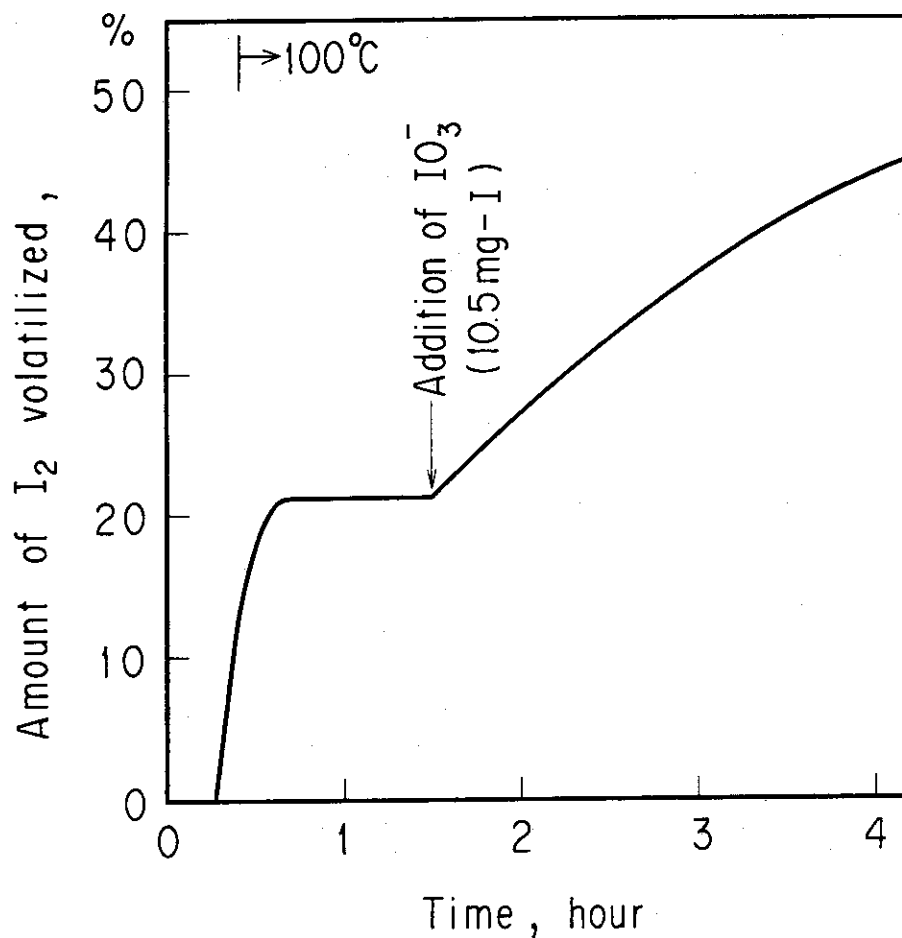


Figure 11. Effect of iodate (IO_3^-) on decomposition of silver iodide into I_2 in 3.4 mol/l HNO_3 at 100°C . Heating of 30 ml of 3.4 mol/l HNO_3 containing 19.3 mg of AgI volatilized a small amount of iodine (I_2). Addition of more iodate (10.5 mg-I) into the solution at 100°C caused the second volatilization of I_2 .¹⁹⁾

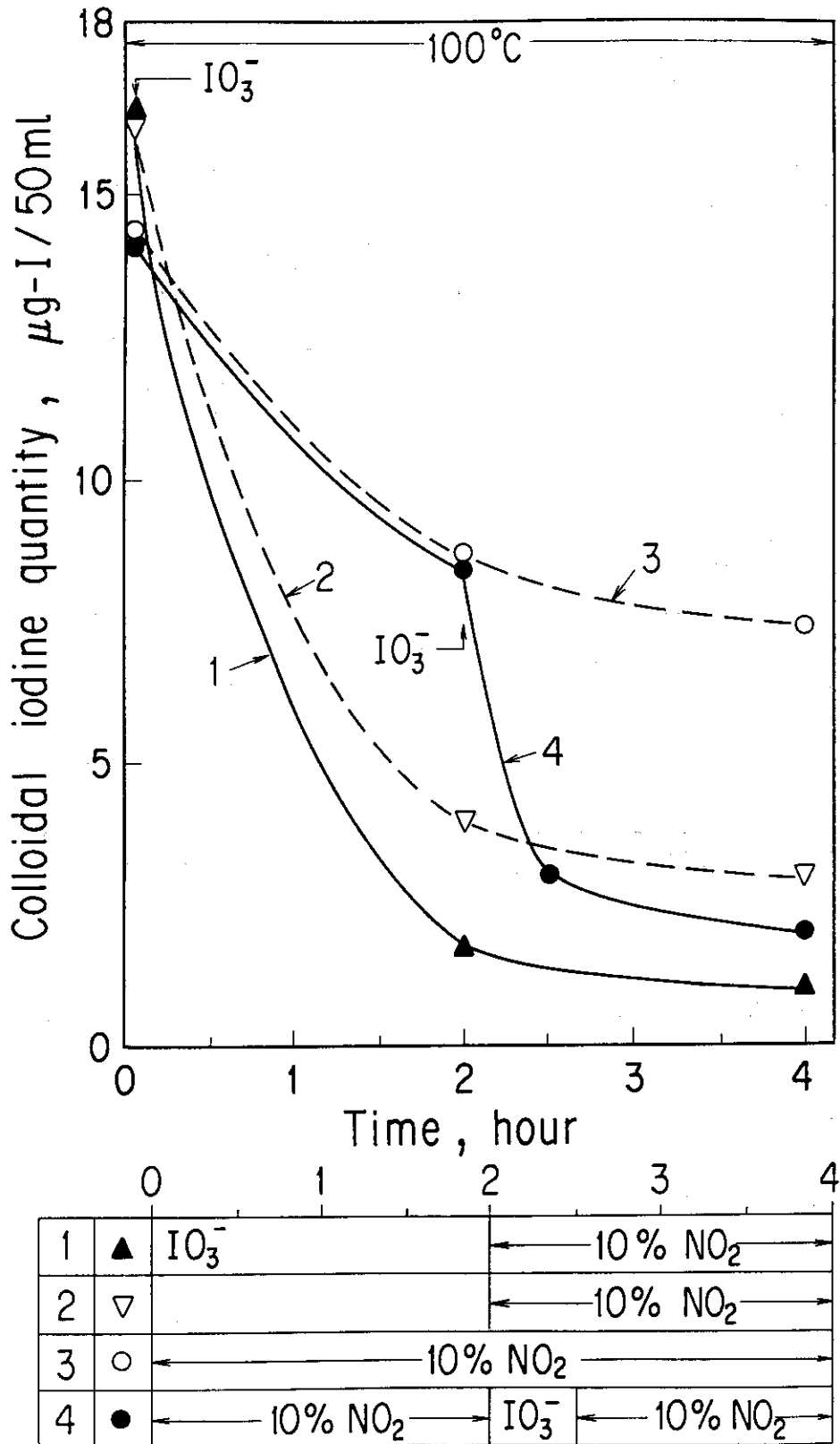


Figure 12. Effects of NOx and iodate on decomposition of colloidal iodine. The simulated spent-fuel solution (50 ml each) containing colloidal iodine was heated at 100°C with and without a NO₂ supply. An amount of iodate (2 mg-I) was added at the beginning of heating for the run marked '1' and 2 h later for the run marked '4'.¹⁹⁾

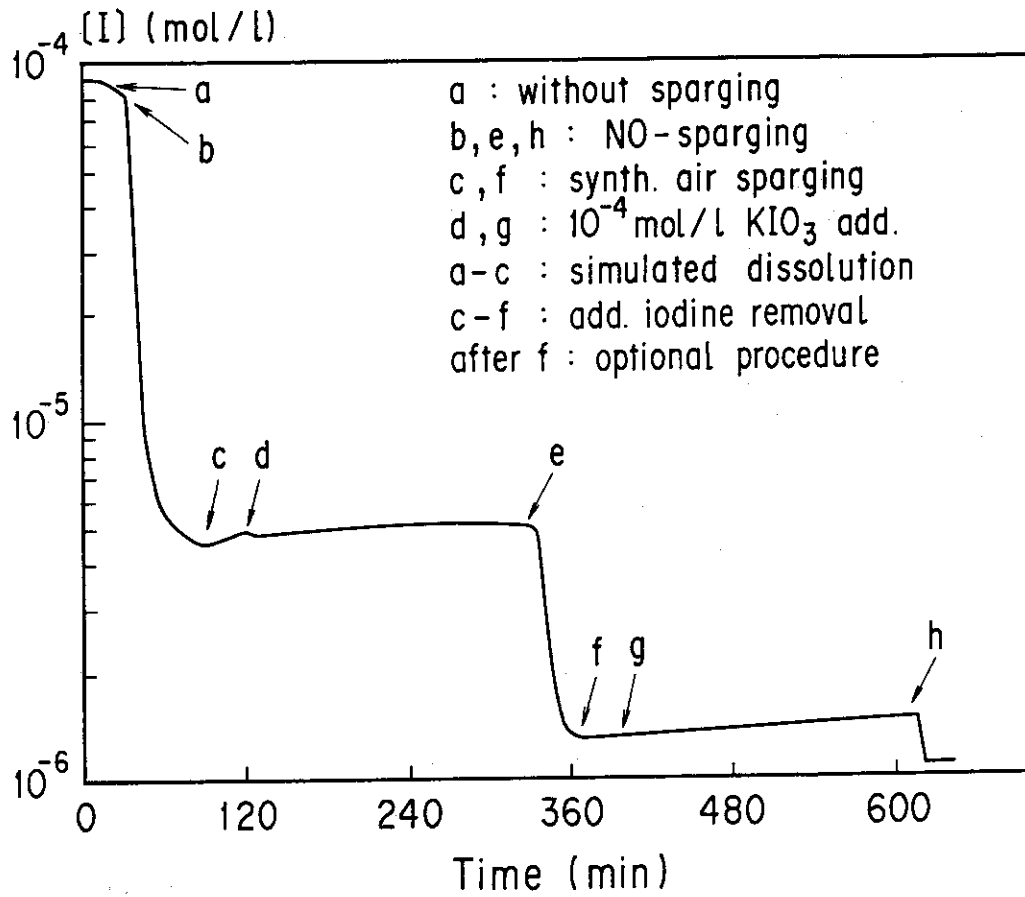


Figure 13. Radioactive iodine concentration and operations during iodine removal.^{a)}

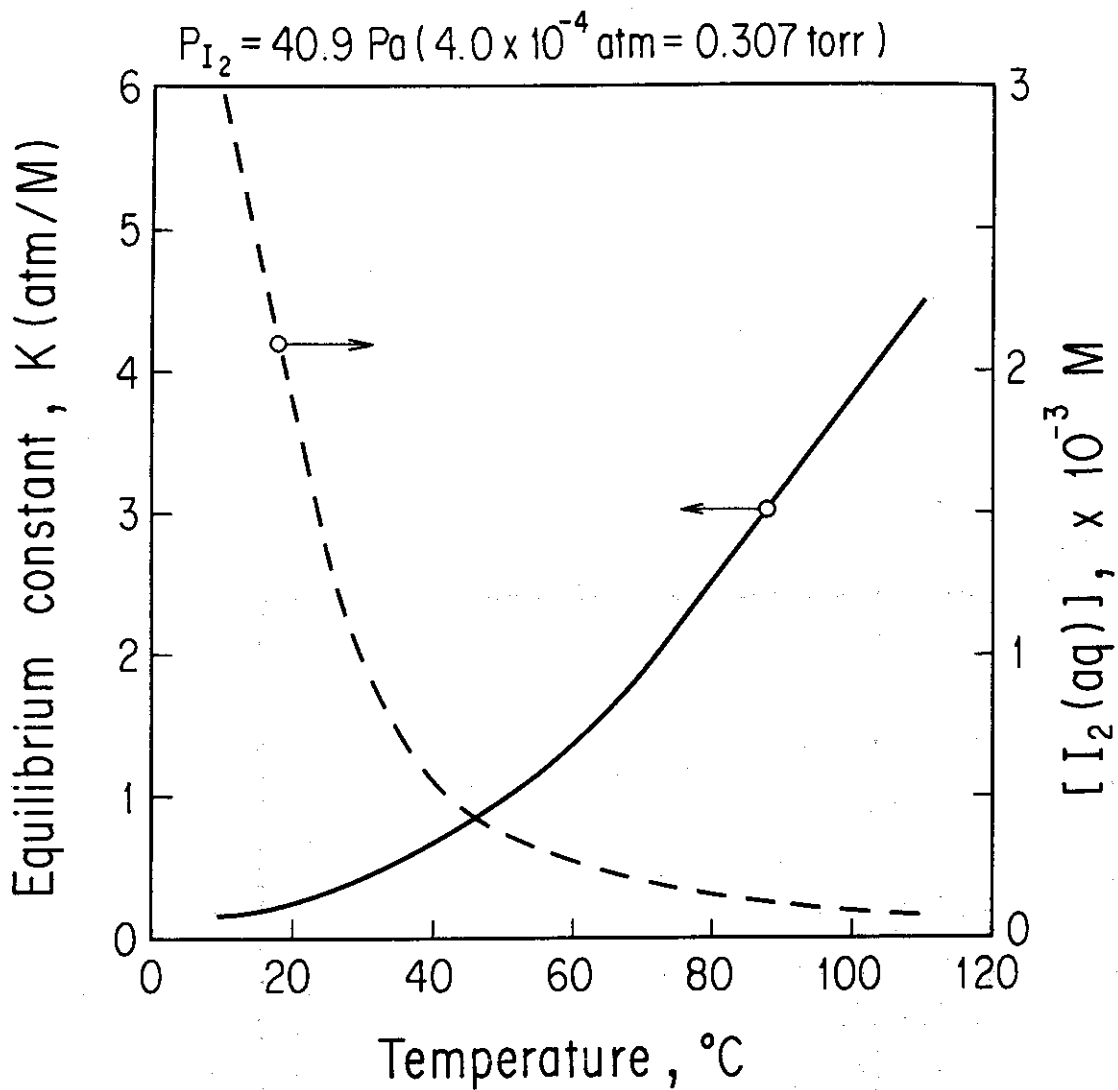


Figure 14. Temperature dependences of the chemical equilibrium constant for $I_2(aq) = I_2(g)$ and of the equilibrium concentration of $I_2(aq)$ (in mol/l) for $I_2(g)$ of 0.307 torr (40.9 Pa).

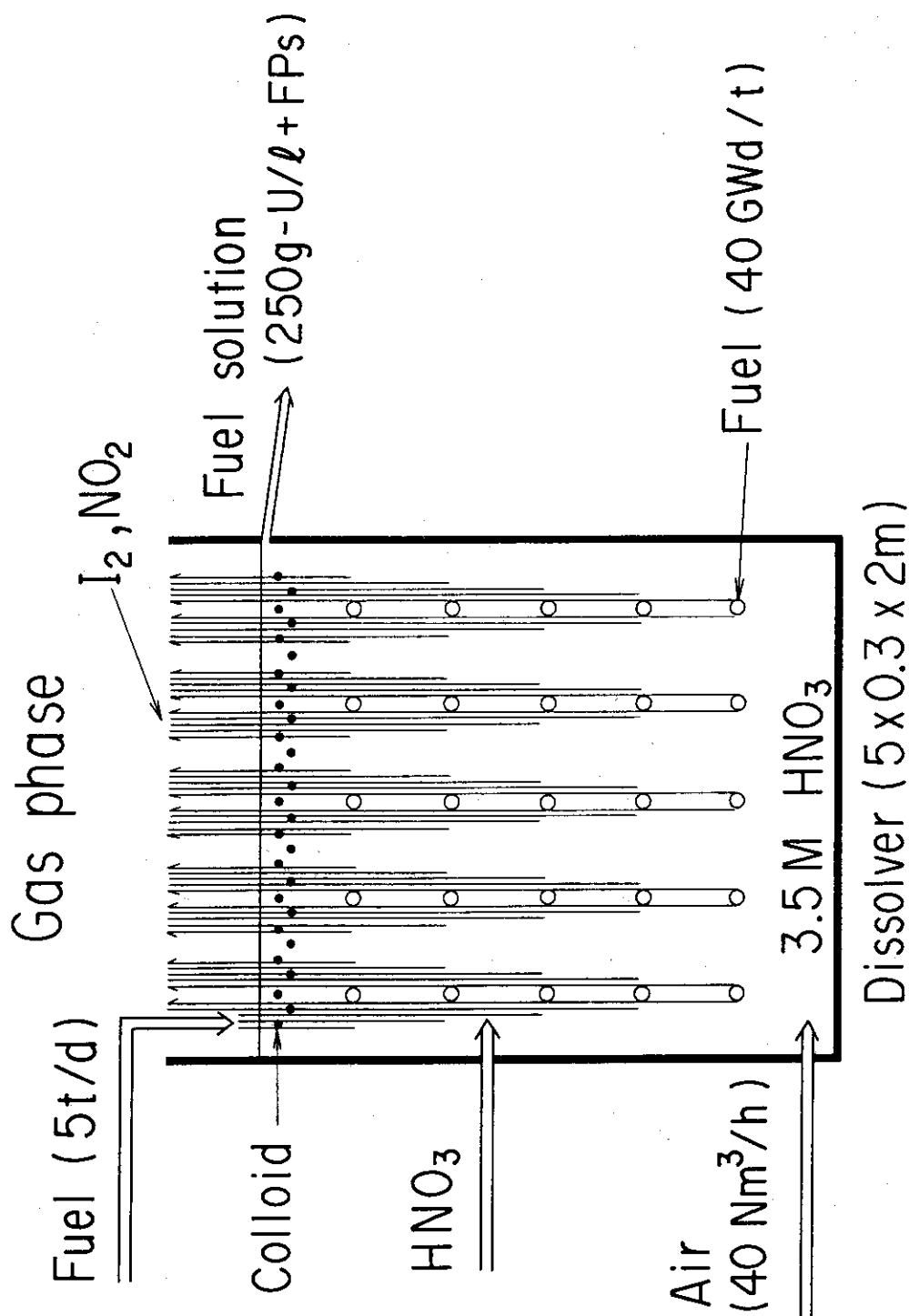


Figure 15. A plant-scale continuous dissolver assumed for estimation of the I_2 and NO_2 concentrations at the gas-liquid interface. Spent fuels with a burnup of 40 GWd/t are dissolved in 3 m³ of 3.5 mol/l HNO_3 at 100°C at a rate of 5 t/d.

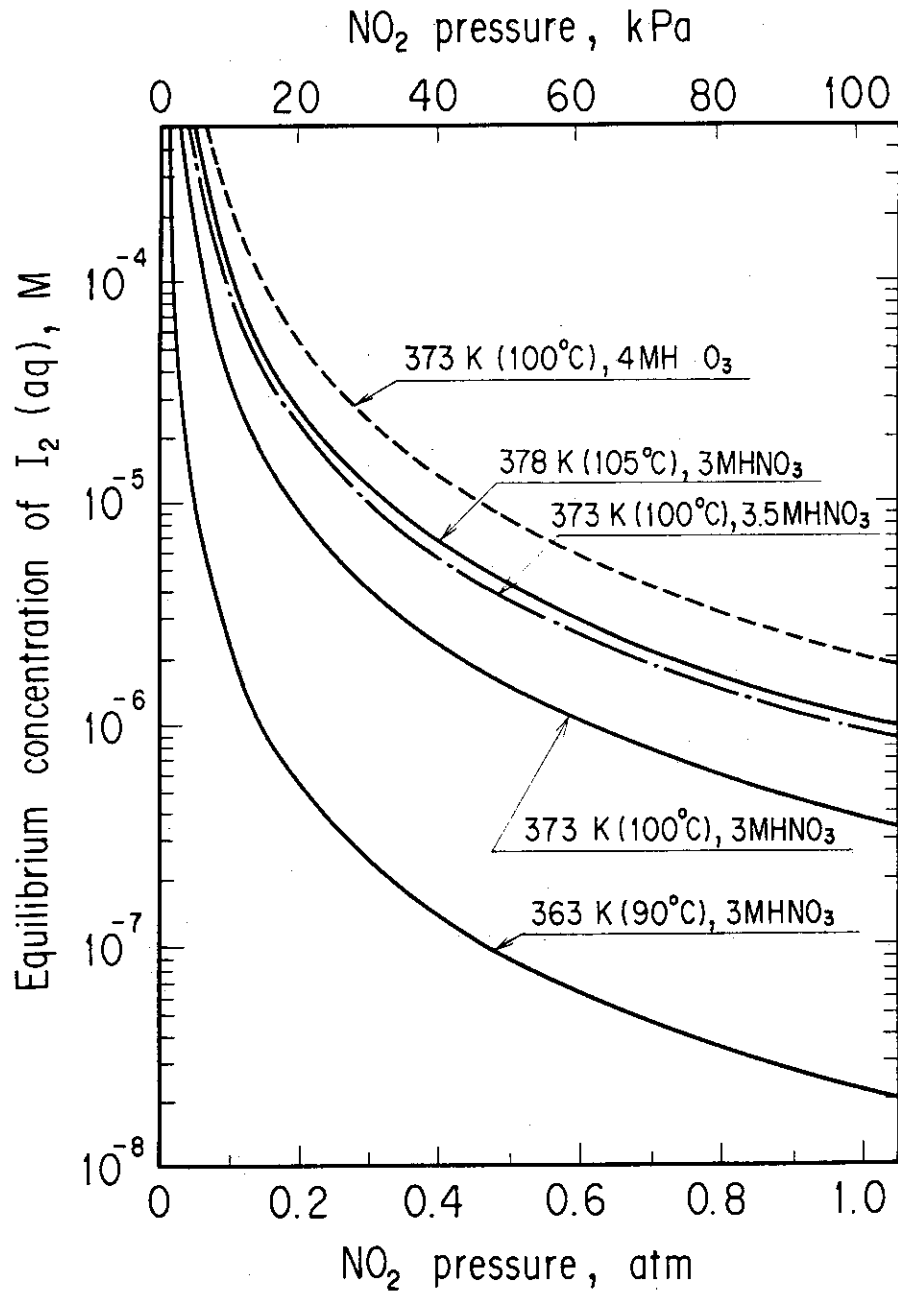


Figure 16. Relationship between dissolved iodine, $I_2(aq)$, and NO_2 in the chemical equilibrium $AgI(s) + 2H^+ + NO_3^- = 1/2I_2(aq) + Ag^+ + NO_2(g) + H_2O(l)$ in a simulated spent-fuel solution. Concentration of Ag^+ was assumed to be 2.37×10^{-4} M for the solution containing uranium of 250 g/l with a burnup of 40 GWd/t.²⁰⁾ (M = mol/l).

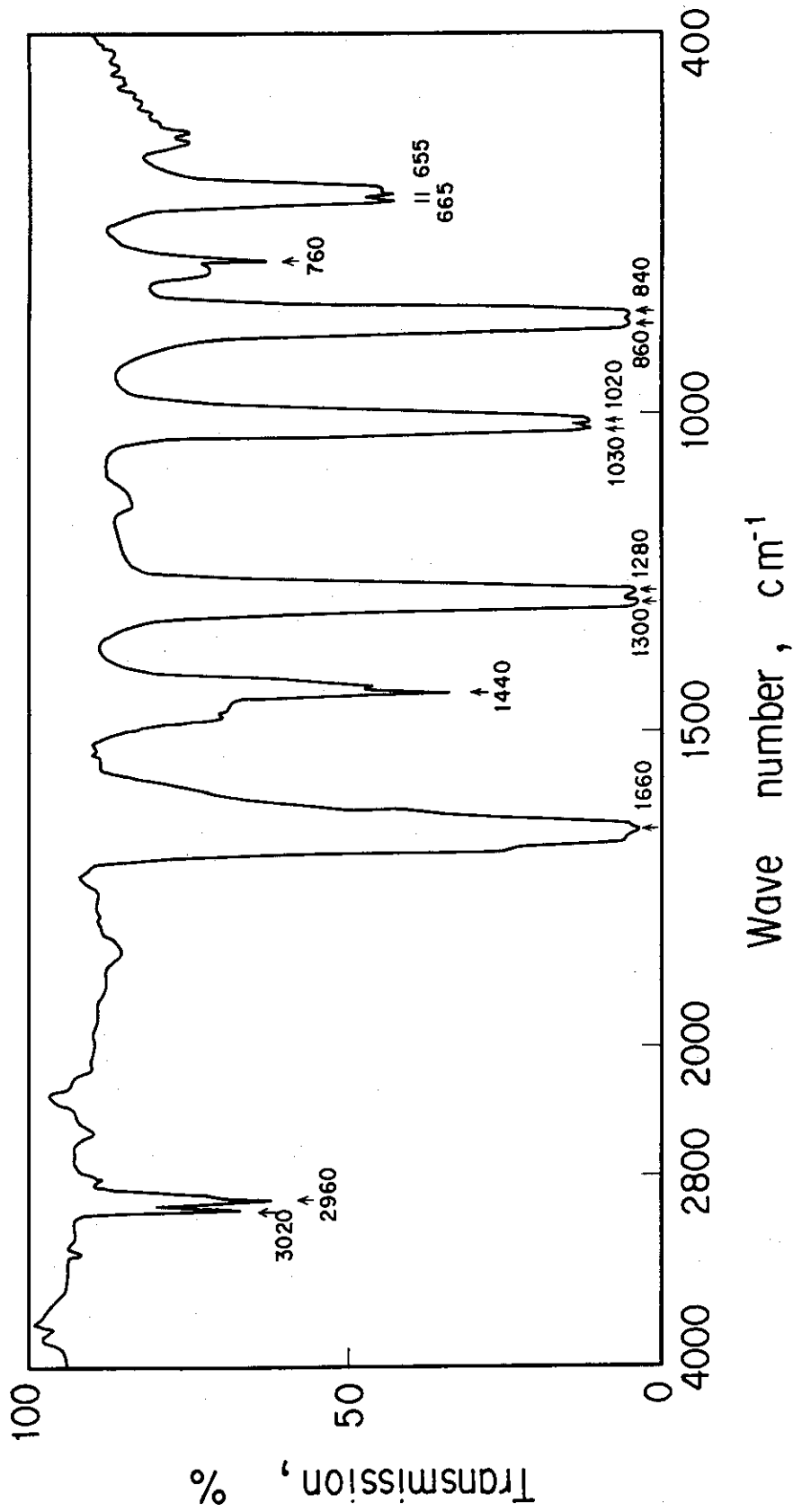


Figure 17. IR spectrum of methyl nitrate (CH_3NO_3) that was produced in the reaction of CH_3I with NO_2 at 25°C on Zeolite 13X.

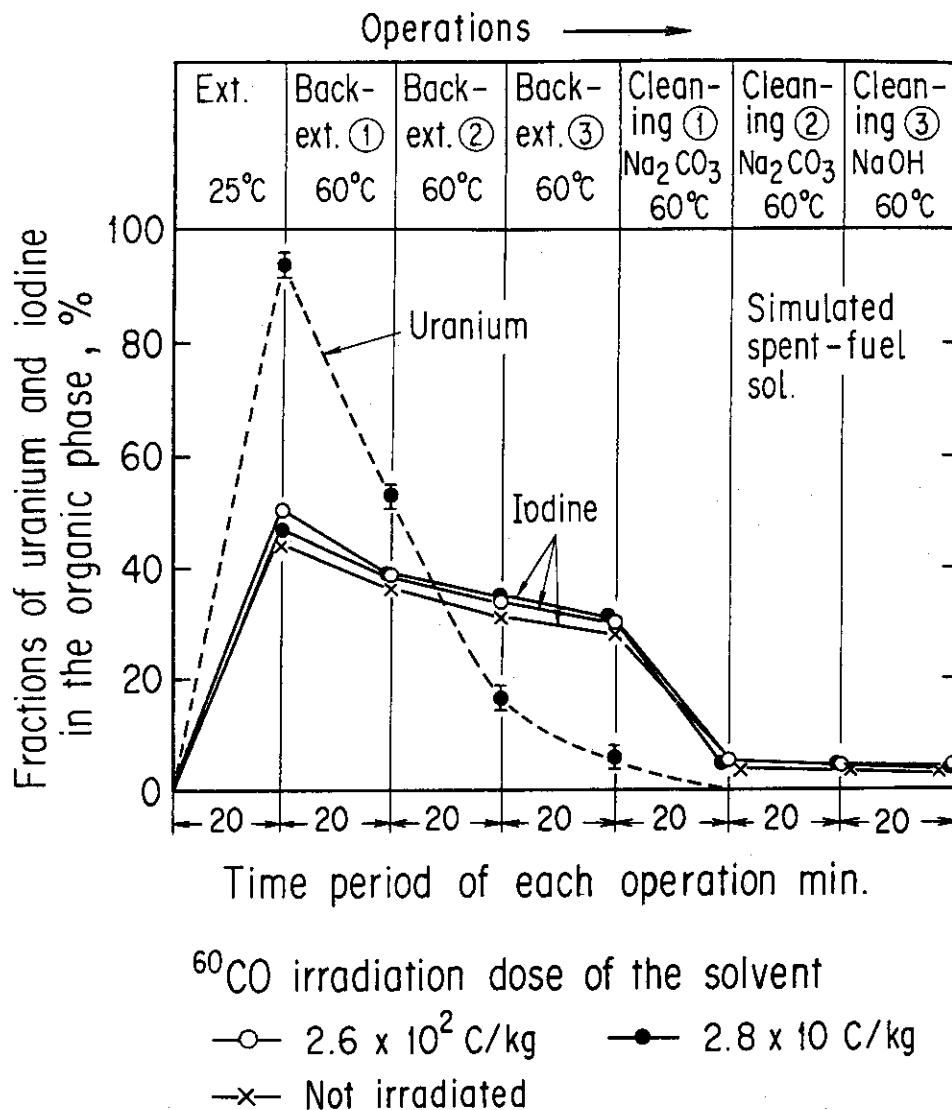
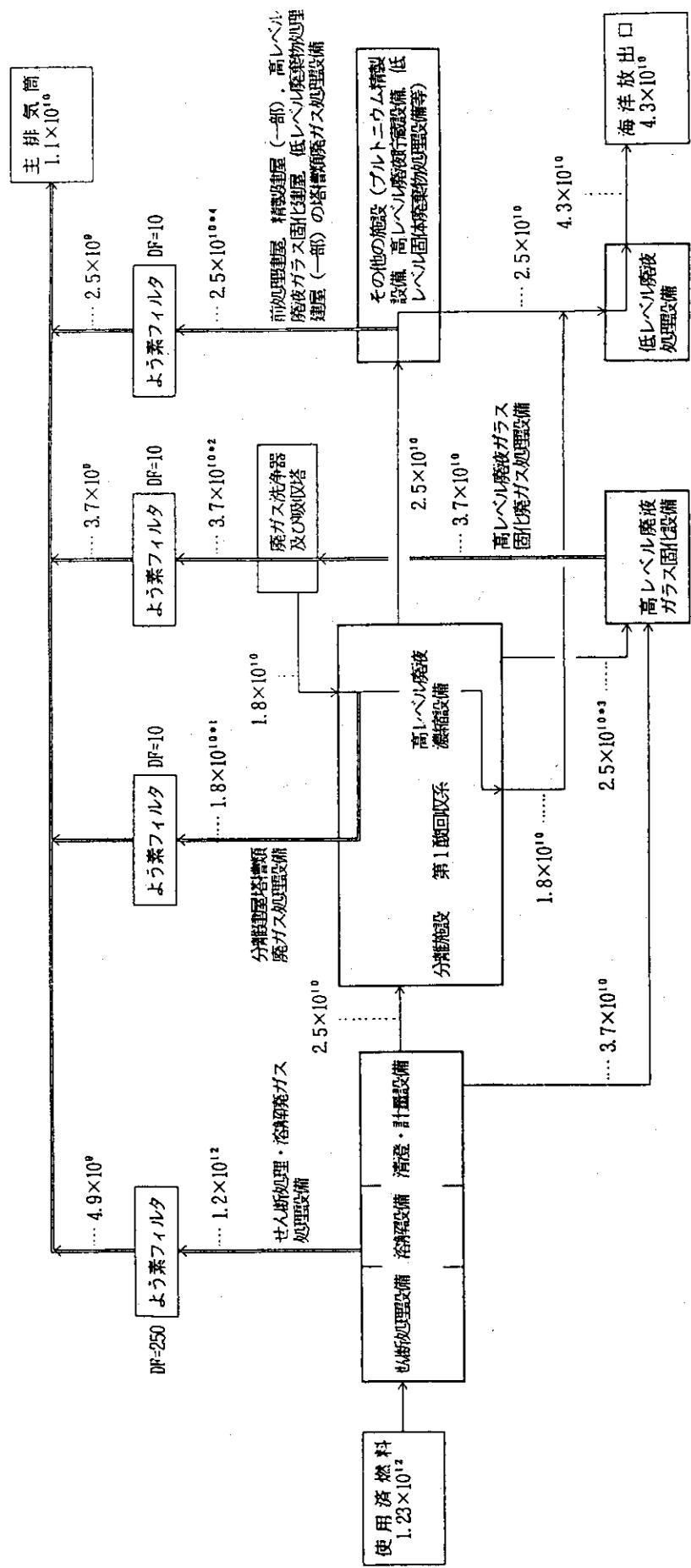


Figure 18. Behavior of iodine coming from simulated spent-fuel solution during extraction of uranium, its back-extraction, and solvent cleaning.⁴⁵⁾ Initial concentrations of uranium and iodine in the solution were 0.21 mol/l (50 g-U/l) and 0.9×10^{-5} mol-l/l (colloid, 61%), respectively. Ten ml of the solution was contacted with 10 ml of the organic solvent (30% TBP/70% n-dodecane) which was then contacted with 10ml of hot water and finally with alkaline solutions (0.3 mol/l Na₂CO₃ and 0.1 mol/l NaOH). (M = mol/l).



凡例

- 液体
- - - 気体

注：分離施設塔槽類廃ガス処理設備へ移行するよう素-129の量(※1: 1.8×10^{10} Bq/y)については、DF10のよう素フィルタを経て大気中へ放出され、放出量に対する寄与は高レベル廃液ガラス固化設備への移行量(※2: 3.7×10^{10} Bq/y)に含まれるため加算しない。また、高レベル廃液ガラス固化設備への移行量のうち、 2.5×10^{10} Bq/y(※3)は、その他の施設への移行量(※4: 2.5×10^{10} Bq/y)に含まれるため、高レベル廃液ガラス固化設備への移行量には加算しない。

単位：Bq/y
DF：除染係数

Figure 19. The estimated amount of ^{129}I released from the Rokkasho reprocessing facility (Japan) to the environment (よう素-129の推定年間放出量).²⁾

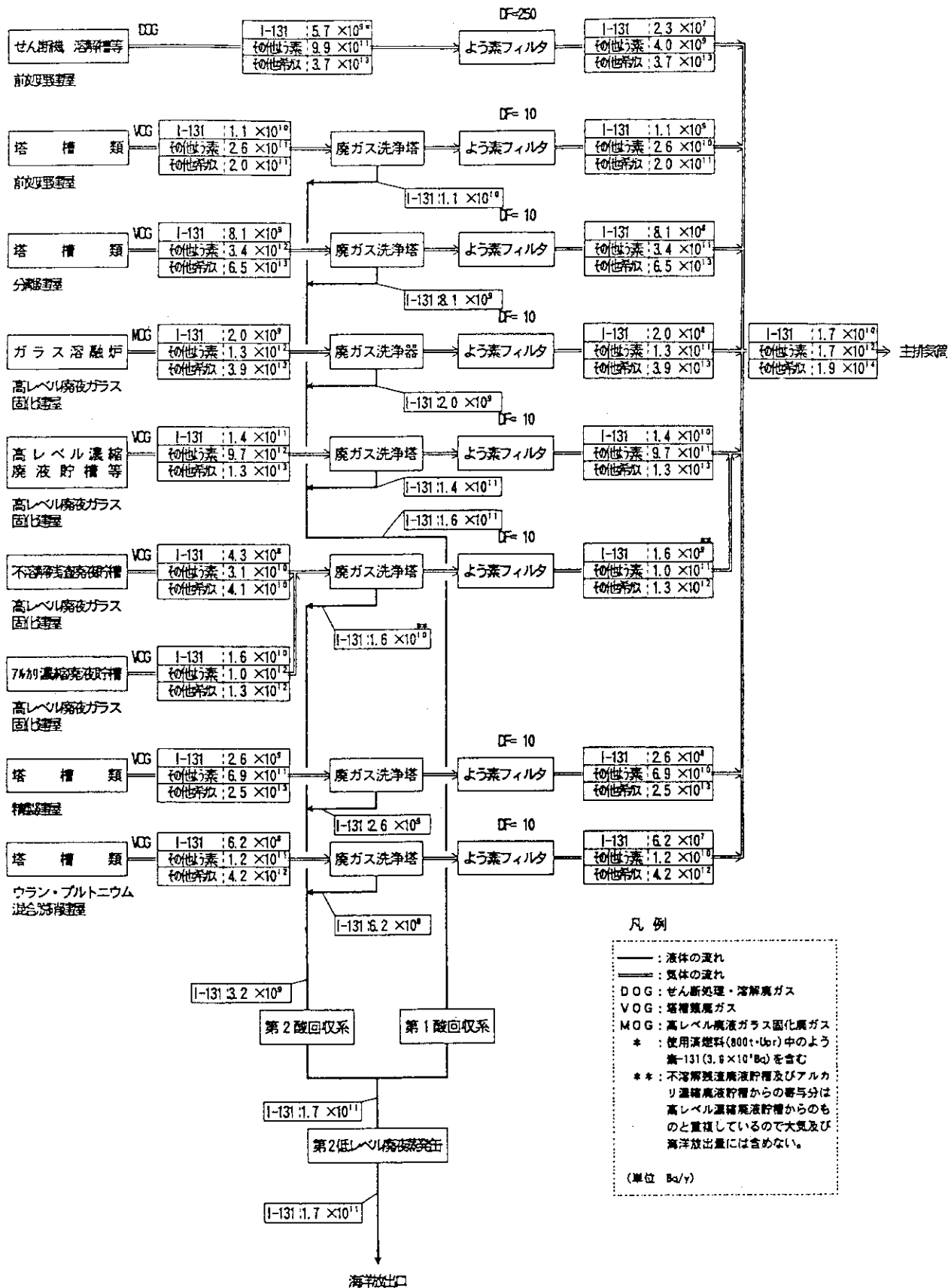


Figure 20. The estimated amounts of ¹³¹I, other iodines and other rare gases released from the Rokkasho reprocessing facility (Japan) to the environment(よう素-131、その他よう素及びその他希ガスの推定年間放出量).²⁾

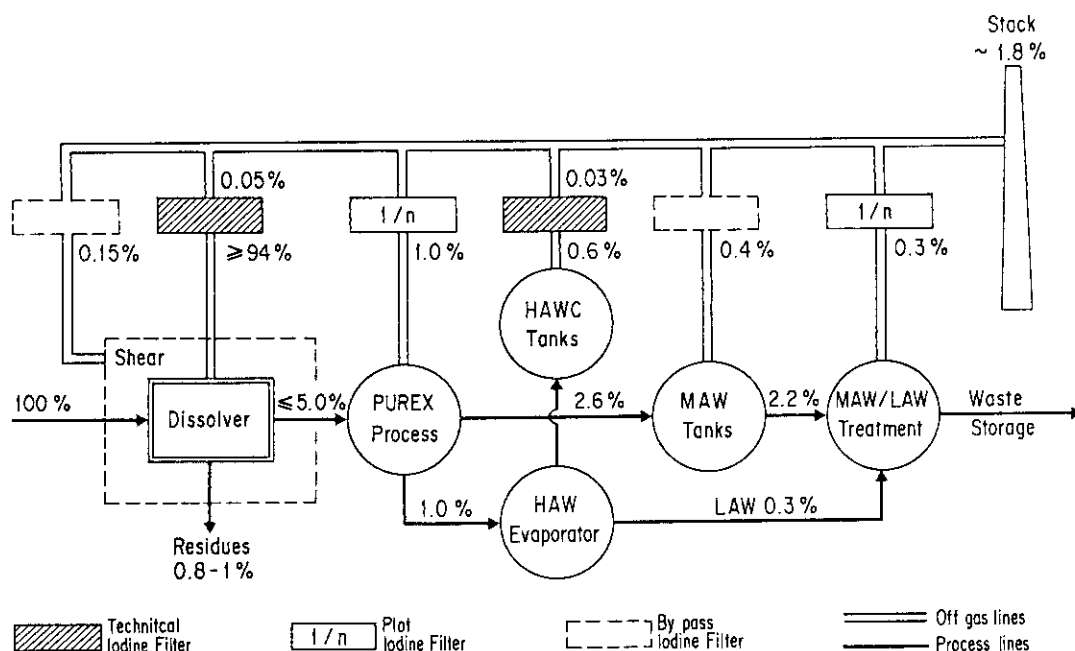


Figure 21. Iodine balance in the WAK reprocessing plant.¹⁰⁾

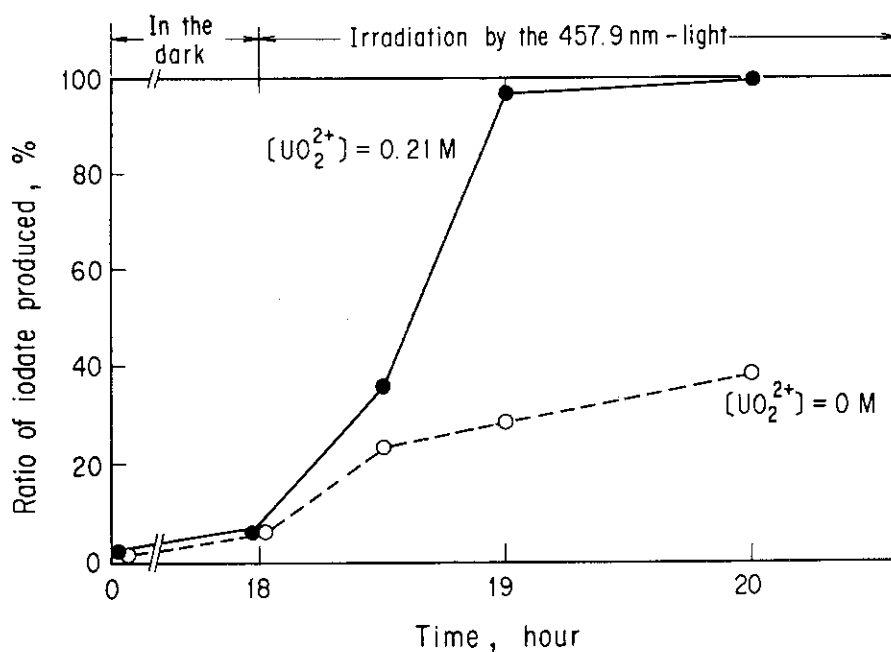


Figure 22. Effects of uranyl nitrate on the oxidation of $I_2(aq)$ into IO_3^- under irradiation of the 457.9 nm-light of argon ion laser.⁴⁷⁾ Potassium iodide was added to 30 ml of 3.5 mol/l HNO_3 and 30 ml of $UO_2(NO_3)_2$ -containing 3.5 mol/l HNO_3 . Each solution was then kept in the dark for 18 h, and subsequently it was subjected to the irradiation for prescribed time period during which iodine species were analyzed. The initial I^- concentration was 1.8×10^{-6} mol/l in each solution.

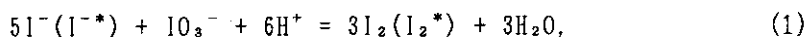
付 録

1. 溶液中のヨウ素化学種分析

硝酸溶液及び模擬溶解液中のヨウ素化学種分析は、Castlemanらによって提案されている四塩化炭素抽出法を用いた(本文Ref.12)。この方法では、次の手順により、溶液中の I_2 、 I^- 、 IO_3^- 、有機ヨウ素をほぼこの順序で分離・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微粒子(submicroparticles)である。ヨウ素化学種を含んだ硝酸または模擬溶解液0.5または1.0 mlを水で10 mlに希釈したものを分析試料とする。

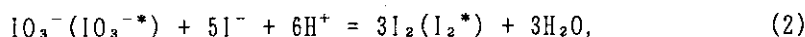
(ステップ-1) 最初にこの試料溶液を、1 mgの I_2 を溶解した四塩化炭素(25 mg- I_2 /500 ml- CCl_4)20 mlと分液ロートで1分間振とうし、溶液中の溶存ヨウ素(I_2^*)と有機ヨウ素を四塩化炭素に抽出する。(ここで、* は、もともと試料溶液中にあったヨウ素化学種を表す。)

(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 N-KIを1 ml加えて振とう・攪伴し、さらに全 I^-* (I^-*)を I_2 に酸化するため、0.01 M KI O_3 1 mlを加える。



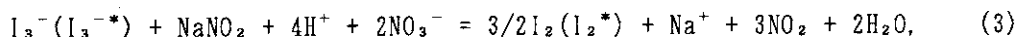
生成した $I_2(I_2^*)$ は、四塩化炭素20mlと振とうし、抽出する。

(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 M KI 1 mlを加えて I_2^* に還元する。



生成した $I_2(I_2^*)$ は、四塩化炭素20mlで抽出する。

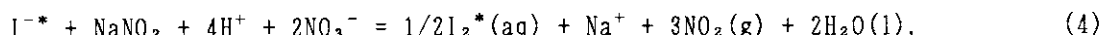
(ステップ-4) ステップ-3の過程で、生成した $I_2(I_2^*)$ の一部が過剰の I^- と IO_3^-* を形成しているので、次に10% $NaNO_2$ 1 mlを加えて、これを I_2 に酸化する。



生成した $I_2(I_2^*)$ を四塩化炭素20mlで抽出する。水相に残っているのが、微粒子(コロイド)である。

(ステップ-5) 最初に抽出した四塩化炭素中には、 I_2^* とともに有機ヨウ素*が抽出されている可能性がある。両者を分離するため、放射能測定後、0.1 N $Na_2S_2O_3$ 10 mlを加えて2分間振とう・攪伴し、 I_2^* を I^-* に酸化して水相に逆抽出する。

このプロセスをまとめると、付-1図のようになる。この方法は簡便であるが、欠点がある。それはステップ-2で、 I^-* のキャリアーとしてKIを加えると、 IO_3^-* が反応(2)によって I_2^* に還元され、 I^-* から生成する I_2^* と区別がつかなくなるからである。このため、試料溶液をもう一個用意し、ステップ-1の後、10% $NaNO_2$ 1 mlを加えて I^-* のみを I_2 に酸化し、定量しておくのがよい(すなわち、ステップ-4)。

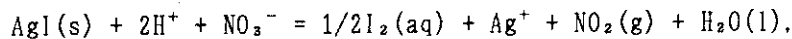


ステップ-2で得た値からこの値を差し引いた値が、ステップ-2でキャリアーKIによって I_2 に還元された IO_3^-* である。この分析法で模擬溶解液中のヨウ素化学種を分析すると、 Ag^+ 及び Pd^{2+} が、キャリアーとして加えたKIと反応し、黒色の沈澱を生成する。これらのイオンの濃度が高いと、コロイドがこの沈澱と共沈し、誤差となるので注意を要する。

2. 化学平衡の計算

温度 T_2 Kでの化学反応の平衡定数 $K(T_2)$ は、よく知られている付-2図に示した関係式から求めた。

(1) 計算に用いた熱力学量は文献値であり、(2)-(8) 主なものを付-1表に示した。同表からわかるように、数値の精度が異なるので、得られた結果も誤差を含む。例として、本文Fig. 16の作成に用いた化学反応、

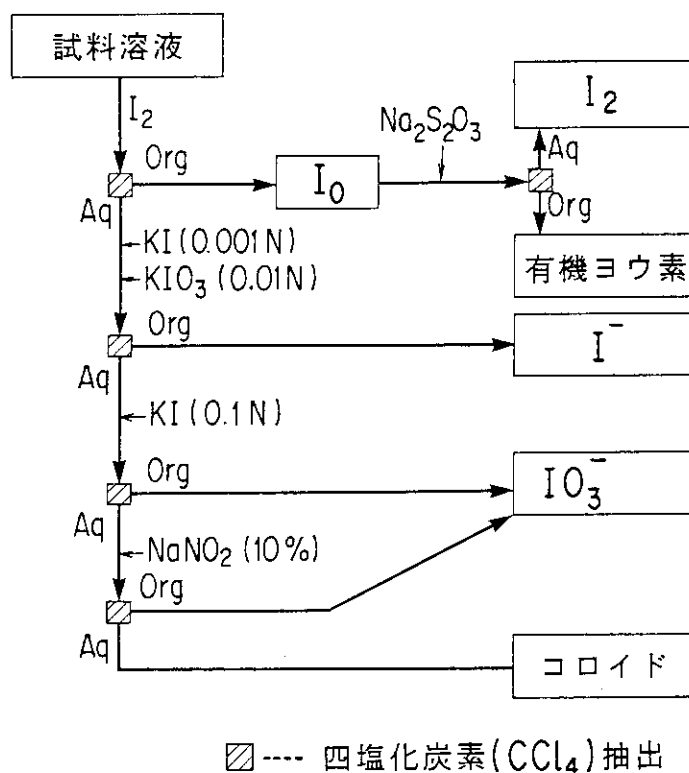


の温度 T_2 Kにおける平衡定数 $K(T_2) = [\text{I}_2(\text{aq})]^{1/2} [\text{Ag}^+] P_{\text{NO}_2} / [\text{H}^+]^2 [\text{NO}_3^-]$ を求める際の計算式は次式のようなになる。ただし、 $T_1 = 298$ K である。また、 $[\text{Ag}^+] (= 2.37 \times 10^{-4} \text{ M})$ 、 $[\text{H}^+]$ 及び $[\text{NO}_3^-]$ はモル濃度(M)、 P_{NO_2} の単位は気圧(atm)である。

$$\ln (K(T_2)/K(298)) = -3408.4(T_2^{-1} - 298^{-1}) + 42.8831 \ln(T_2/298) + 2.737 \times 10^{-3}(T_2 - 298) + 0.559 \times 10^5(T_2^{-2} - 298^{-2}) - 0.127 \times 10^{-6}(T_2^2 - 298^2).$$

文献

- (1) Moore, W. J.; "Physical Chemistry," (3rd ed.), p. 167, (1962), Prentice-Hall, England Cliffs, New Jersey.
- (2) Pourbaix, M.; "Atlas of Electrochemical Engineering in Aqueous Solutions," (1996), Pergamon Press, Oxford.
- (3) Weast, R. C., Ed.; "CRC Handbook of Chemistry and Physics," (68th ed.), p. 51, (1987), CRC Press, Florida.
- (4) Criss, C.M., Cobble, J.W., J. Amer. Chem. Soc., 86, 5390 (1964); 86, 5385 (1964).
- (5) Barin, I. and Knacke, O.; "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," (1973), Springer-Verlag, New York.
- (6) Lemire, R. J., Paquette, J., Torgerson, D.F., Wren, D.J. and Fletcher, J.W.; AECL-6812, (1981).



付-1図 四塩化炭素抽出法によるヨウ素化学種分析スキーム。

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT \quad (1)$$

$$H_T^0 = H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^T \Delta C_p dT \quad (2)$$

$$C_p = A + B10^{-3} T + C10^5 T^{-2} + D10^{-6} T^2 \quad (3)$$

$$\ln K(T_1) = -\frac{\Delta G^0}{RT_1} = -\frac{\sum \nu \mu^0}{RT_1} \quad (4)$$

K(T) 平衡定数, H_T^0 標準生成エンタルピー
 C_p 定圧比熱, G_T^0 標準生成自由エネルギー
 A, B, C, 及び D, 定数
 μ^0 化学ポテンシャル, ν , 化学量論的係数

付-2図 化学平衡の計算に用いた熱力学関数。

付-1表 Thermochemical values used for calculation

Species	$\mu^{\circ}_{298}/\text{K}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Ref.(2))	$H^{\circ}_{298}/\text{K}\cdot\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Ref.(3))	$C_p/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = A + B10^{-3}\cdot T + C10^5\cdot T^{-2} + D10^{-6}\cdot T^2$				Ref
			A	B	C	D	
H ⁺ (aq)	0	0	129.70*				(4)
Ag ⁺ (aq)	77.11	105.58	163.18				(5)
AgI (c)	-66.19	-61.84	24.35	100.83			(4)
NO ₂ ⁻ (aq)	-110.58	-207.36	263.59*				(4)
NO (g)	86.69	90.25	27.68	7.44	-0.15	-1.43	(5)
NO ₂ (g)	51.84	33.18	35.56	23.01	-4.60	-6.28	(5)
H ₂ O (l)	-237.19	-285.83	75.42±0.47**				(3)
I ₂ (g)	19.36	58.14	37.405	0.5858	-0.7113		(6)
I ₂ (aq)	16.43	22.59	205.04	246.91	27.974		(6)
I ⁻ (aq)	-51.67	-55.19	-121.29				(2)
IO ₃ ⁻ (aq)	-134.93	-221.33	-73.01				(6)
O ₂ (g)	0	0	29.96	4.18	-1.67		(5)

* These are given by Criss and Cobble as the averaged values for temperatures between 25 and 100°C.

** The values for temperatures between 25 and 100°C were averaged.