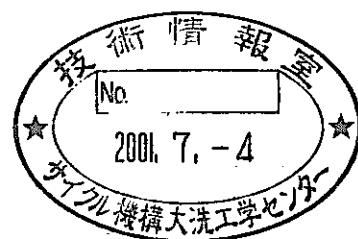


核燃料リサイクルシステム内の
核種移行率に関する研究
(共同研究報告書)

2001年2月



京都大学原子炉実験所
核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4-49

核燃料サイクル開発機構

技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to :

Technical Cooperation Section,

Technology Management Division,

Japan Nuclear Cycle Development Institute

4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184

Japan

© 京都大学 (Kyoto University)

核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)

2001

JNC TY9400 2001-002
2001年2月

核燃料リサイクルシステム内の核種移行率に関する研究
(共同研究報告書)

藤井俊行¹、渡部雅之²、山名 元¹

要旨

低除染でのリサイクルシステムにおいて設計上不可欠の情報である放射性核種の移行率に関する研究の一環として、天然ウランを中性子照射して得られた FP をトレーサとして有効に利用し、FP の PUREX、TRUEX 抽出条件下での分配特性を実験的に評価した。また同 FP を含む硝酸溶液へのステンレス、ジルコニウム、チタン等の再処理材器構造材の浸漬及び洗浄実験を行い、これら合金への FP の吸着特性の実験的評価を行った。この結果により、イットリウム、モリブデン、ジルコニウム、テルル、ヨウ素、アンチモン、ラントン、セリウム等の PUREX、TRUEX 工程内での抽出移行、及び、テルル、ヨウ素、モリブデンのステンレス等への吸着移行に関する知見を得た。

1 京都大学原子炉実験所

2 核燃料サイクル開発機構 大洗工学センター システム技術開発部 再処理システム Gr.

JNC TY9400 2001-002

February, 2001

Study on the Nuclide Behavior in Nuclear Fuel Recycling System

Toshiyuki Fujii¹, Masayuki Watanabe² and Hajimu Yamana¹

Abstract

For establishing a recycling system based on low-decontamination, the distribution behaviors of radionuclides in the process are essential information for the design of the system. In this context, the extraction behaviors of fission products (FP) obtained by neutron irradiation of uranium were experimentally studied under conditions of PUREX and TRUEX process. Using the fission products, adsorption of radionuclides on to various metals such as stainless steels was also studied by soaking alloys into nitric acid with FP. As a result, knowledge for the distribution characteristics of yttrium, zirconium, molybdenum, antimony, tellurium, iodine, lanthanum, cerium, and so on, was reinforced.

¹ Research Reactor Institute, Kyoto University

² Reprocessing System Engineering Group, System Engineering Technology Division,
O-arai Engineering Center, Japan Nuclear Cycle Development Institute

目次

1. 緒言	1
2. 実験	2
2-1. FP 抽出実験	2
2-1-1. FP の製造	
2-1-2. 放射性トレーサ ^{122}Sb の調製	
2-1-3. FP 及び Sb の溶解	
2-1-4. 水相の調製	
2-1-5. 有機相の調製	
2-1-6. 溶媒抽出操作	
2-1-7. 分配比測定	
2-2. ステンレス浸漬実験	5
2-2-1. FP の製造	
2-2-2. 浸漬試験試料の調整	
2-2-3. 浸漬実験	
2-2-4. 洗浄実験	
3. 結果と考察	6
3-1. FP 抽出実験	6
3-1-1. ウランの抽出	
3-1-2. ^{239}Np の抽出	
3-1-3. ^{133}I の抽出	
3-1-4. ^{97}Zr の抽出	
3-1-5. ^{99}Mo の抽出	
3-1-6. ^{122}Sb の抽出	
3-1-7. ^{143}Ce の抽出	
3-1-8. ^{140}La の抽出	
3-1-9. ^{132}Te の抽出	
3-1-10. ^{93}Y の抽出	

3-2. ステンレス浸漬実験	11
3-2-1. 吸着実験	
3-2-2. 洗浄実験	
4. 結言	13
参考文献	14

表目次

Table 1. Decay gamma-ray energies of radio nuclides.	1 5
Table 2. Chemical composition (Wt %) of alloys used in the present study.	1 6
Table 3. Distribution ratio of uranium.	1 7
Table 4. Distribution ratio of ^{93}Y under the condition of 3 M HNO_3 .	1 8

図目次

Fig. 1. Typical gamma-ray spectra of FP in the present study	1 9
Fig. 2. Stainless pieces.	2 0
Fig. 3. Distribution ratios of ^{239}Np .	2 1
Fig. 4. Distribution ratios of ^{133}I .	2 2
Fig. 5. Pourbaix diagram of iodine.	2 3
Fig. 6. Distribution ratios of ^{97}Zr .	2 4
Fig. 7. Distribution ratios of ^{99}Mo .	2 5
Fig. 8. Distribution ratios of ^{122}Sb .	2 6
Fig. 9. Distribution ratios of ^{143}Ce .	2 7
Fig. 10. Distribution ratios of ^{140}La .	2 8
Fig. 11. Distribution ratios of ^{132}Te .	2 9
Fig. 12. Distribution ratios of ^{132}Te .	3 0
Fig. 13. Distribution ratios of ^{131}I .	3 1
Fig. 14. Distribution ratios of ^{99}Mo .	3 2
Fig. 15. Decontamination of ^{132}Te .	3 3
Fig. 16. Decontamination of ^{131}I .	3 4
Fig. 17. Decontamination of ^{99}Mo .	3 5
Fig. 18. Pourbaix diagram of tellurium.	3 6

1. 緒言

核燃料リサイクルプラントの工程における放射性核種の移行挙動（抽出挙動、オフガス移行挙動等）はプラント設計上不可欠の情報であるが、主要な放射性核種については良く調べられているものの、いくつかの FP 元素についてはデータが不十分である^[1]。特に、放射能が低いがリサイクル燃料の性能への影響が多いいくつかの元素、Mo、Pd、Te、Sb 等については、抽出挙動、オフガス移行挙動共にあまり良く調べられておらずその化学的なメカニズムについても良く理解されていない。このことは最近検討されている低除染でのリサイクルシステムにおいて、中性子断面積や金属不純物の観点から製品の制限値に影響を与える。

筆者達は PUREX、TRUEX 条件下における Mo、Pd の抽出挙動を研究、報告している^[2-4]。核種ごとの移行挙動の研究は非常に重要であるが、いくつかの FP を同時に用いて核種の移行挙動を研究することで工程条件に近い情報が得られる。本研究は、京都大学原子炉実験所の研究用原子炉で天然ウランを中性子照射して製造した FP を有効に利用し、PUREX、TRUEX プロセスにおける核種の抽出挙動に関する諸基礎データを収集し、その抽出挙動の化学的メカニズムに関する知見を得ることを目的としている。

また、放射性核種の移行挙動に関する研究の一環として、上記 FP の再処理工程機器を構成する構造材であるステンレス等の金属材料への吸着挙動及び除染特性に関する研究も行う。

2. 実験

2-1. FP 抽出実験

本研究では、京大原子炉実験所において天然ウランを照射して得られた、FP をマルチトレーサとして有効に利用し、PUREX、TRUEX プロセス条件を模擬した FP の抽出に関するパラメータ依存性を調べる。

- PUREX、TRUEX 溶媒を用いた抽出系における分配特性の硝酸濃度依存性。
- U(VI)共存下での PUREX 系における分配特性の硝酸濃度依存性。
- 上記 PUREX 残液を水相とし、TRUEX 系における分配特性の硝酸濃度依存性。
- TRUEX 系において、シュウ酸を添加し、逆抽出プロセス条件を模擬した際の分配特性の変化。

2-1-1. FP の製造

京都大学原子炉実験所研究炉の圧気輸送システム Pn-2（熱中性子束 $\phi_{th} = 2.34 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ）を用いて、 UO_2 1.7mg（石英管に分取後、溶封）を 20 分間中性子照射し、FP を製造した。本研究に利用できる FP は以下の 8 核種であった。

^{93}Y (半減期 $T_{1/2} = 10.1$ 時間)

^{97}Zr (16.8 時間)

^{99}Mo (66.0 時間)

^{132}Te (76.3 時間)

^{131}I (8.02 日)

^{133}I (20.8 時間)

^{140}La (40.272 時間)

^{143}Ce (33 時間)

また ^{238}U の (n, γ) 反応により製造された ^{239}Np ($T_{1/2} = 2.355$ 日) に関する移行挙動も研究した。

2-1-2. 放射性トレーサ ^{122}Sb の調製

アンチモンに関しては、上記 FP としては充分量得ることができないため、アンチモン金属を中性子照射して放射性トレーサを調製した。Pn-2 を用いて、アンチモン金属粒 4 mg (ニラコ社、純度 99.9999%) を 20 分間中性子照射し、 ^{121}Sb (存在比 57.36%、熱中性子吸収反応断面積 $\sigma = 5.9$ barn) の (n, γ) 反応により ^{122}Sb ($T_{1/2} = 2.7$ 日) を約 $8 \times 10^6 \text{ Bq}$ 調製した。

2-1-3. FP 及び Sb の溶解

中性子照射後の UO_2 (FP) をビーカーに移して約 7 M の硝酸を加え、ホットプレート上で加

熱しながら溶解した。同様に中性子照射後のアンチモン金属は 13.5 M の濃硝酸を用いて、ホットプレート上で還流しながら 12 時間かけて溶解した。

溶解液中の不溶性残渣は、孔径 0.45 μm のフィルターにて濾過を行った。

2-1-4. 水相の調製

抽出に用いる水相は、酸性度等を変えた硝酸溶液をあらかじめ調製し、これに少量の FP 原液及び Sb 原液を加えることで調製した (Sb 濃度は $[Sb] \approx 10^{-5}$ M、U 濃度は $[U] \approx 10^{-7}$ M、その他 FP 核種はトレーサ濃度である)。核種の抽出挙動の硝酸濃度依存性を調べるために、0.5、1、3、5、7 M の HNO_3 溶液を調製した。

硝酸濃度が 1、3、5 M の抽出実験については、ウラン共存系の実験を行った。その際用いた水相は、天然ウランの硝酸ウラニル溶液を加えて $[U] = 0.3$ M になるように調製した。

硝酸濃度が 3 M の TRUEX 実験については、シュウ酸共存系の実験を行った。その際用いた水相は、シュウ酸を加えて、 $[H_2C_2O_4] = 0.02$ M になるように調製した。

2-1-5. 有機相の調製

希釈溶媒には n-dodecane を用いた。Tri-n-butyl phosphate (TBP) を 1 M (30vol%) に希釈した溶液 (PUREX 溶媒) を調製し、PUREX プロセス条件を模擬する実験に用いた。Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphin oxide (OphiD[IB]CMPO or CMPO) (純度 95%、Elf Atochem North America, Inc.) と TBP を、各々 0.2 M、1 M の濃度に希釈した溶液 (TRUEX 溶媒) を調製し、TRUEX プロセス条件を模擬した実験に用いた。TRUEX 溶媒は、0.5 M 炭酸ナトリウム Na_2CO_3 水溶液で 2 回洗浄し、CMPO 派生の不純物を除去した。有機相は、水相と同じ濃度の硝酸と接触させて予備平衡を取った。

2-1-6. 溶媒抽出操作

50 mL 遠沈管に星形スターを入れ、両相を 15 mL ずつ加え、室温で 20 分間攪拌した。攪拌後、遠心分離器によって 2 相を分離し (1500 rpm、1 分)、マイクロビペットもしくはスポットを用いて両相から数 mL (等量) ずつサンプリングした。

2-1-7. 分配比測定

サンプリングした両相を秤量した後、ゲルマニウム半導体検出器を用いて γ 線測定を行った。測定したそれぞれの核種の γ 線エネルギーを Table 1 に示す^[5,6]。また干渉する核種およびその γ 線エネルギーも記載した。また FP 原液の γ 線スペクトルの 1 例を Fig. 1 に示す。分取した水相は水酸化ナトリウム NaOH により中和滴定を行い、水相中の $[H^+]$ 濃度を求めた。ウランを用いた系では、滴定の際のウランの干渉を避けるために硫酸アンモニウム $(NH_4)_2SO_4$ を添加してウラン

をマスキングしてから中和滴定を行った。滴定によって得られた酸濃度[H⁺]から、硝酸の比重に換算し、それを水相の比重とした。分取した液量が少量であるため、本研究ではサンプリングした際の体積を用いて分配比を求めてはいない。重量と比重から体積に換算して求めた分配比の方が高い確度であると考えている（ただし U 共存系の実験にはこの換算法は使用していない）。以上よりサンプルの比重を両相の体積に換算し、両相の単位体積あたりの放射能の比から分配比を求めた。

ウランの分配比に関しては、抽出平衡前の水相中の U 濃度と抽出平衡後の水相中の U 濃度の差を有機相中の U 濃度として分配比を求めた。水相中のウラン濃度は、水相を 1 M 硝酸溶液に調製した後に 414 nm の吸光度を測定して求めた。その際、二酸化ウラン UO₂ を用いて既知濃度の 1 M 硝酸溶液を調製し、検量線法によりサンプル中のウランを定量した。

2-2. ステンレス浸漬実験

2-2-1. FP の製造

京都大学原子炉実験所研究炉の Pn-2 を用いて、 UO_2 2.0 mg (石英管に分取後、溶封) を 20 分間中性子照射し、FP を製造した。2-1-3 章に記載した溶解法で FP 原液を調製した。

2-2-2. 浸漬試験試料の調整

本研究では、2 種類のステンレス、SUS304L、NTK316 (三興鋼材 (株))、ニオブ添加ステンレス合金 (核燃料サイクル開発機構)、ジルコニウム (三井 (株))、チタン及びチタン-タンタル合金 (神鋼商事 (株)) を用いた。それぞれの化学組成を Table 2 に示す。まず金属板を 3 cm × 3 cm のピースに分断した。2 枚のサンプルの片面だけを浸漬液と接触させるため、2 枚を耐薬品性のテフロングリースにより貼り合わせた。浸漬中に 2 枚の剥離を防ぐため、テフロン製の収縮チューブにて固定した (Fig. 2)。

2-2-3. 浸漬実験

200 cm³ (mL) のトールビーカーに 3 M HNO_3 を 150 mL 調製し、そこに原液を少量 (1 mL) 加えた。2-2-2 章にて調整した各金属片を 3 対 (計 6 枚) を 40°C の温度条件下にて 1 週間浸漬した。浸漬後、金属片を迅速に取り出し、純水で洗浄した。各金属片 6 枚中 2 枚 (目視にて表面の傷が少ないもの) を抽出し、ゲルマニウム半導体検出器により γ 線測定を行った。この際、金属片の切斷面に吸着した FP からの γ 線の干渉を避けるため、検出器と金属片間に 20 mm ϕ の空孔を開けた 5 mm 厚の鉛板を設置し、金属片の中央部のみを測定の対象とした。金属片除去後の浸漬液を 1 mL 分取し、 γ 線測定を行った (幾何学形状の補正なし)。分配比の単位は $(\text{cps}/\text{cm})/(\text{cps}/\text{mL}) = \text{mL}/\text{cm}^2$ として評価した。

2-2-4. 洗浄実験

2-2-3 章にて測定した各金属片 2 枚のうち 1 枚を用いて、洗浄実験を行った。その手順は以下の通りである。

- ① 0.1 M の希硝酸に 6 時間浸漬
 - ② 10 M の濃硝酸に 6 時間浸漬
 - ③ 0.1 M の塩酸ヒドラジン $\text{N}_2\text{H}_5\text{Cl}$ に 6 時間浸漬
 - ④ 100 ppm H_2O_2 を NaOH にて $\text{pH}=8\sim9$ に調製した洗浄液に 3 時間浸漬
- ④の洗浄実験に関しては、吸着量が多くかつ組成が単純であるチタン片に関してのみ試行した。各洗浄行程ごとに、純水にて金属片を洗浄して γ 線測定を行い、洗浄効果を確認した。

3. 結果と考察

3-1. FP 抽出実験

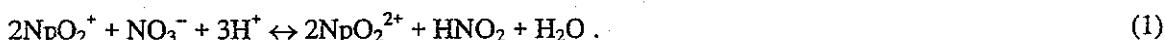
3-1-1. ウランの抽出

U 共存系の実験に関して、U の分配比を Table 3 に示す。PUREX 実験後の水相中の U 濃度が、TRUEX 実験における水相中の初期濃度となっている。TRUEX 条件下での U の分配比は、平衡後の水相中における U 濃度が検出限界未満であったため測定できなかった。これは 100 以上の分配比に相当する。PUREX は勿論であるが、TRUEX 条件下での FP 等の抽出挙動を考える際に、0.04~0.06 M の U が共存し、かつそのほぼ全量が抽出されていることの影響（抽出剤の消費や共抽出）を考慮する必要がある。

3-1-2. ^{239}Np の抽出

^{239}Np の抽出実験結果を Fig. 3 に示す。誤差棒は各相試料の γ 線計数誤差の 1 標準偏差 (SD) を示している。図より PUREX 系、TRUEX 系、及び U 共存系の実験において、酸濃度の上昇と共に分配比が増していくことが分かる。U 共存系の実験において、Np の分配比が U 非共存系に比べて減少していることとその減少の度合いに関しては、U の抽出における、抽出剤の消費として説明できる。また、シュウ酸による洗浄効果は見られなかった。

一般に Np の抽出挙動を考える場合には、Np(IV)、Np(V)、Np(VI)の共存を考慮せねばならない [7,8]。しかしながら本研究条件においては、Np(IV)は考慮する必要はない。Np(V)と Np(VI)の平衡反応式は次式で表される。



式(1)より、硝酸濃度が増すにつれ、Np(VI)の濃度が増えることが分かる。PUREX 系、TRUEX 系両系における Np の抽出に関して、Np(VI)の分配比は Np(V)のものより 100 倍程大きいことが報告されている [9,10]。このことから、Fig. 3 において高い硝酸濃度条件下で Np の分配比が大きな値を示すことを説明することができる。

3-1-3. ^{133}I の抽出

本研究では、収率と半減期を考慮した上で ^{133}I を用いて I の分配挙動を研究する。なお、 γ 線測定における ^{147}Nd の干渉(Table 1)は無視できるほど小さかった。 ^{133}I の抽出実験結果を Fig. 4 に示す。図より、PUREX 系、TRUEX 系、及び U、シュウ酸共存系の実験間で、顕著な分配比の違いは見られない。また、分配比の変化は酸濃度に依存しており、酸濃度の上昇と共に減少していく傾向が見られる。I の抽出は、抽出剤の種類の影響を受けず、かつ U の抽出による抽出剤の消費の影響を受けていない。このことから I の抽出はドデカンによる I_2 の抽出であると考えられる。

本研究における酸濃度条件下では、水相中で次の反応が起こっていると考えられる^[11]。



従って、酸濃度の上昇と共に分配比が減少するのは、 HIO_3 が生成し、 I_2 濃度が減少することに起因すると考えられる。またブルベイ図^[11]より、 I^- や IO_3^- などのアニオン種は本実験条件下では存在していないと考えられる（ブルベイ図を Fig. 5 に示す）。このことから I の分配挙動は I_2 の有機溶媒への抽出に律されていると言える。

3-1-4. ^{97}Zr の抽出

^{97}Zr の抽出実験結果を Fig. 6 に示す。Zr の抽出挙動を研究する上で注意を要する点は、水相中における Zr の加水分解種の重合である^[12,13]。重合は Zr 濃度が 10^{-2} M 程度の溶液で起こると報告されており、本研究条件における Zr 濃度は充分に希薄 (10^{-3} M 程度) であるため、重合を考慮する必要はない。報告されている PUREX 系での Zr 抽出反応は以下のものである^[14]。

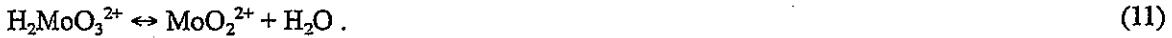


図の横軸は $[H^+]$ であるが、 $[NO_3^-]$ に近似できる。図中の PUREX 系のプロットに対して、直線を内挿するとその傾きは 3~4 になる。従って、本研究における PUREX 系の抽出に寄与する硝酸イオンに関して、式(3)は妥当であると言える。PUREX 系に比べて、TRUEX 系の分配比は 1000 倍ほど高く、CMPO の Zr に対する高い選択性が伺える。TRUEX 系におけるシュウ酸の Zr に対する高い洗浄効果は広く知られている^[15]。本研究においてもシュウ酸による高い洗浄効果が確認され、シュウ酸共存系の分配比は非共存系の 1/1000 未満であった。

3-1-5. ^{99}Mo の抽出

^{99}Mo の抽出実験結果を Fig. 7 に示す。TRUEX 系の実験結果において、 $[H^+] = 3$ M 付近で、明らかに抽出挙動が変化していることが分かる。Mo の抽出挙動の詳細は、既に筆者達が研究報告している^[23]。本研究における分配挙動は前報と同じ様相を示した。しかしながら、分配比の絶対値は前報で報告したものの 1/10 程度であった。この原因は、水相中の Mo 濃度の違いが原因であると考えられる。前報では Mo 金属を照射して ^{99}Mo を製造して用い、その水相中の Mo 濃度は、 $[Mo] \approx 10^{-5} \sim 10^{-4}$ M であった。本研究における Mo 濃度はこれよりはるかに低い。本研究の濃度条件下では、モリブデニルイオン、 MoO_4^{2-} の重合及びカチオン種の 2 量体等は考慮する必要はない。水相中における、モリブデン化学種間の平衡反応は下記のように複雑である。





それぞれの Mo 化学種の濃度は、総 Mo 濃度と酸濃度に依存しており、その上で各化学種と CMPO との抽出平衡反応を議論せねばならない。本研究では、U 非共存系実験においても微量ではあるが照射に使用した U が溶存しているということを認識した上で、Mo アニオン種と U の共抽出の可能性を考慮する必要がある。シュウ酸の洗浄効果について、共存系の分配比は非共存系の 1/3 程度であった。

3-1-6. ^{122}Sb の抽出

^{122}Sb の抽出実験結果を Fig. 8 に示す。本実験では、Sb(V)の抽出挙動を観測している。PUREX 系における Sb(V)の抽出挙動に関しては研究報告例^[16]があり、その中で抽出に寄与する Sb 錯体は加水分解種 $\text{SbO}_2(\text{OH})$ であると推測されている。報告されている抽出平衡反応式は以下の通りである。



PUREX 系において、分配比は $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ 付近で最大値を示す。この理由について、上記の報告^[16]では、次のように説明されている。酸濃度が増すにつれての分配比の増加は、その他の Sb 加水分解種 ($\text{SbO}_2(\text{OH})_{n-1}^-$ であると思われる) の減少によるものであり、その後の分配比の減少は硝酸の抽出によるフリー TBP の減少が原因である。しかしながら、ブルベイ図^[11]および TRUEX 系の実験結果を加えて考察すると、抽出に寄与する Sb 錯体は $\text{SbO}_2(\text{NO})_3$ である可能性が高いと考えられる。Sb の分配比は他の核種に比べて低いことが分かる。Sb の抽出挙動は PUREX 系と TRUEX 系でかなり異なっている。Sb の TRUEX 条件下での抽出挙動の詳細な研究が望まれる。なおシュウ酸の洗浄効果について、共存系の分配比は非共存系の 1/4 程度であった。

3-1-7. ^{143}Ce の抽出

^{143}Ce の抽出実験結果を Fig. 9 に示す。PUREX 系では 3 値ランタニド、アクチニドの分配比が低いことが広く知られており、CMPO を用いた TRUEX 系の特徴のひとつとして、この 3 値ランタニド、アクチニドに対する優れた抽出特性が挙げられている。この特性は図より明らかである。3 値ランタニド(Ce^{3+})の抽出平衡反応式は Am^{3+} の抽出平衡反応と同様に以下の様になる。



TRUEX 系における TBP の役割は、CMPO 錯体を安定に有機相に保持するためであると言われている。Ce の分配比は PUREX、TRUEX 両系共に高酸性濃度領域で徐々に下がっていく。この現象は、Am³⁺等でも確認されており^[9,18]、硝酸の抽出によるフリーTBP の消費の影響である可能性がある。なお、シュウ酸の洗浄効果は観測されなかった。本研究の TRUEX 系における Ce 抽出特性及び分配比の絶対値に関して、本研究結果は、¹⁴⁴Ce を用いた他研究グループの報告^[9]とほぼ同じ結果を示した。

3- 1- 8. ¹⁴⁰La の抽出

¹⁴⁰La の抽出実験結果を Fig. 10 に示す。γ線測定における測定精度の点から、TRUEX 系及び TRUEX 系における U 共存、シュウ酸共存系の実験結果のみを報告する。La については Table. 1 に示す 2 つの γ 線を使用して分配比を求め、その確度を確認した。なお比較の為、Fig. 9 に示した ¹⁴³Ce の TRUEX 系における分配比を再プロットした。様々な溶媒抽出系に関して、La と Ce の抽出分配比が近い値を示す場合と、Ce の分配比が La よりも比較的大きな値を示す場合があることが報告されている^[19]。本研究では、La の分配比が Ce の分配比の約 1/10 の値を示した。しかしながら、本研究では、¹⁴⁰Ba の ¹⁴⁰La への干渉を考慮していない。従って、La と Ce のみの系を用いた更なる研究が望まれる。

3- 1- 9. ¹³²Te の抽出

¹³²Te の抽出実験結果を Fig. 11 に示す。Table 1 に示したように、¹³²Te の 228.16 keV の γ 線測定は ²³⁹Np の 228.183 keV の γ 線の著しい干渉を受け、エネルギーが非常に近いことから、γ 線スペクトルを分離する事ができない。そこで本研究では ²³⁹Np を 209.753 keV の γ 線と 277.562 keV の γ 線の計数で定量し、228.183 keV γ 線放出割合より 228.183 keV の γ 線の計数 (²³⁹Np 派生分) を計算し、これを 228.2 keV の実測値から引いて ¹³²Te の γ 線の計数とした。本法の計算には ²³⁹Np 派生の誤差伝搬を考慮しておらず、図中の誤差は計算から得られた ¹³²Te の計数に対して求めたカウント誤差である。総じて酸濃度の上昇に伴う分配比の増加が見られるが、本手法で求めた分配比の絶対値を議論するには、精度及び確度は充分ではない。

3- 1- 10. ⁹³Y の抽出

⁹³Y の抽出実験結果を Table 4 に示す。γ 線測定における測定精度の点から、3 M HNO₃ の濃度条件下における、PUREX 系、TRUEX 系及びそのシュウ酸共存系の実験結果のみを報告する。Y³⁺ の化学的挙動はランタニドに酷似していると言われており、本研究においても、Ce、La と同様な抽出特性を示した。すなわち PUREX 条件下の分配比は小さく、TRUEX 条件下での分配比は大き

JNC TY9400 2001-002

く、シュウ酸の洗浄効果は見られなかった。

3-2. ステンレス浸漬実験

3-2-1. 吸着実験

本研究において金属片への有意な吸着現象が観測されたのは、Table 1 に示した核種の中で、⁹⁹Mo、¹³¹I、¹³²Te についてのみであった。浸漬液中に溶存している ¹³²Te の γ 線測定の際に ²³⁹Np の γ 線が干渉するため、3-1-9 章の方法で ¹³²Te の計数を求めた (²³⁹Np の吸着は観測されなかった)。¹³²Te の分配比を Fig. 12 に、¹³¹I の分配比を Fig. 13 に、⁹⁹Mo 分配比を Fig. 14 に示す。図における誤差棒は計数誤差の 3SD とした。Fig. 13 の Zr 及び Ti-5Ta における ¹³¹I 分配比を除いて、Figs. 12-14 の 2 枚のサンプルの分配比は誤差内で一致した。このことは同じ種類の異なる金属片が与える分配比は、 γ 線測定の統計誤差内に収まっていることを意味する。本研究は充分に精度のある実験であると言える。ただし、¹³²Te の分配比は ²³⁹Np の干渉を受けているため、¹³¹I 及び ⁹⁹Mo に比べて確度は悪い。実験結果より、概して、SUS304L、NTK316、Zr に関しては FP の吸着は少なく、Ti 及び Ti-5Ta に対する吸着は多いことが分かる。特に SUS304L、NTK316、Zr に関しては ⁹⁹Mo の吸着は見られなかった。Nb を添加したステンレス、310Nb に対する FP の吸着が最も多かった。310Nb に関しては、特に ¹³¹I の吸着が他の金属に比べて著しく高い。このことは ³¹⁰Nb に対して I の吸着挙動が異なる可能性を示唆する。興味深いことは、アニオン種の存在が広く知られている Te (TeO_3^{2-} など)、I (I^- 、 IO_3^- など)、Mo (MoO_4^{2-} など) の吸着現象が主として観測されたことがある。

3-2-2. 洗浄実験

¹³²Te の洗浄実験結果を Fig. 15 に、¹³¹I の洗浄実験結果を Fig. 16 に、⁹⁹Mo の洗浄実験結果を Fig. 17 に示す。誤差棒は計数誤差の 1SD である。なお、本実験においては ²³⁹Np の吸着が観測されなかったため、Fig. 15 に関しては ²³⁹Np の ¹³²Te への干渉はない。また、検出部に極めて近い距離で γ 線測定を行っているため、標準線源を用いて cps を Bq へ換算する作業は行っていない。図の縦軸は、洗浄効果を相対的に評価するための指針である。Zr と Ti-5Ta に関しては、Fig. 13 において ¹³¹I の分配比の低い方を洗浄実験に使用した。2-2-4 章における各洗浄行程の目的は以下の通りである。

- ① 希硝酸による吸着種の溶解
- ② 濃硝酸による吸着種の酸化溶解
- ③ 塩酸ヒドラジンによる吸着種の還元溶解
- ④ 吸着種のアルカリ洗浄

希硝酸による洗浄効果は比較的小さかった。これに対して、濃硝酸による洗浄は総じて効果があったと考えられる。¹³²Te に関してはヒドラジンの還元作用による洗浄効果は無かった、一方 ¹³¹I に関しては効果が見られた。¹³²Te の Ti 片への吸着に関するアルカリ洗浄は、効果はあるがその

効果は小さい。⁹⁹Mo の洗浄に関して、誤差が大きいながらも工程ごとに効果が現れており、ヒドラジン洗浄工程後は γ 線測定のほぼ検出限界未満となった。¹³²Te の吸着に関しては、本研究で用いたいかなる洗浄工程もほとんど効果は見られなかった。Te のブルベイ図^[11]を参考すると (Fig. 18)、Te がアニオン種として吸着している可能性があり、そのアニオン種は酸化還元反応では化学種が変化しにくいことが分かる。一方 I のブルベイ図より (Fig. 5)、I がアニオン種として吸着した場合に、還元反応により脱着する可能性があることがわかる、¹³¹I にヒドラジンの洗浄効果が効果的であったことは妥当であると考えられる。上述したように、310Nb に関しては ¹³¹I の吸着が著しく高かった。また Fig. 16 より 310Nb 以外の金属が各洗浄行程ごとにほぼ同じ割合で ¹³¹I が洗浄されていることに対して、310Nb に関する洗浄効果は他の金属とは異なる様相を示している。特に希硝酸の洗浄効果に関しては効果が小さい。このことからも 310Nb に関する I の吸着挙動が他金属と異なっているのではないかと考えられる。310Nb 以外の金属は I₂ としての吸着が支配的であるが、310Nb に関しては IO₃⁻の吸着も関与している等の現象が推測できる。

本研究は短寿命 FP を用いた浸漬初期状態の吸着現象を研究していると言える。ブルベイ図^[11]を参考にした上で、本研究における各工程の洗浄効果の結果を考察すると、アニオン種の吸着現象が起こっている可能性があることが分かる。しかしながら、本実験結果のみから、吸着種の同定を行うことはできない。吸着種を同定する為には更なる研究が望まれる。

4. 結言

天然ウランを中性子照射して得られた、半減期が数十時間・数日のFPを有効に利用し、PUREX、TRUEXプロセス条件を模擬した抽出条件下でのFPの分配特性の実験的評価を行った。それぞれの核種の分配特性より得られた知見は以下の通りである。

- ^{239}Np … 水相中の $\text{Np}(\text{V})$ と $\text{Np}(\text{VI})$ の平衡反応と $\text{Np}(\text{VI})$ の高い抽出性が系を律する。
- ^{133}I … I_2 と HIO_3 の平衡反応と I_2 の有機溶媒への抽出が系を律する。
- ^{97}Zr … 加水分解、重合反応の影響はなく、シュウ酸の高い洗浄効果が見られた。TRUEX溶媒は高い抽出性を示した。
- ^{99}Mo … 水相中のモリブデン化学種間の平衡反応が複雑ではあるが、分配比の酸濃度に対する依存性の傾向は過去の実験を再現できた。
- ^{122}Sb … 抽出に寄与する錯体は、報告されている $\text{SbO}_2(\text{OH})$ よりもむしろ $\text{SbO}_2(\text{NO}_3)$ である可能性を示した。
- ^{143}Ce 、 ^{140}La 、 ^{93}Y … 3価の希土類元素について、PUREX系では分配比が低いこと及びTRUEX溶媒は高い抽出特性を有することが確認できた。
- ^{132}Te … γ 線測定の際、 ^{239}Np 派生の γ 線の干渉を除いて ^{132}Te の計数を得ることができ、分配比は酸濃度が増すにつれ増加する傾向を示した。

天然ウランを中性子照射して得られた、半減期が数十時間・数日のFPを有効に利用し、ステンレス、ジルコニウム、チタン及び、それに類する合金に対する、硝酸溶液への浸漬実験及び洗浄実験を行い、浸漬初期状態の吸着現象の実験的評価を行った。得られた知見は以下の通りである。

- 吸着する核種は ^{132}Te 、 ^{131}I 、 ^{99}Mo であった。核種の化学的な特性及び各洗浄工程における分配比の減少率を考慮すると、吸着している化学系はアニオン種である可能性がある。

参考文献

- [1] 山名 元、「先進的再処理のリサイクルシステム評価に関する研究」、JNC TJ8400 99-002(1999)
- [2] 藤井 俊行、山名 元、「核燃料リサイクルシステム内の核種移行率に関する研究」、JNC TJ9400 2000-003(2000)
- [3] T. Fujii, H. Yamana, M. Watanabe and H. Moriyama, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **19**, 127 (2001).
- [4] T. Fujii, H. Yamana, M. Watanabe and H. Moriyama, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **247**, 435 (2001).
- [5] C. M. Ledrre and V. S. Shirley, *Table of Isotopes*, 7th ed., John Wiley and Sons., Inc., New York, 1978.
- [6] R. B. Firestone and V. S. Shirley, *Table of Isotopes*, 8th ed., John Wiley and Sons., Inc., New York, 1996.
- [7] O. Tochiyama, Y. Nakamura, Y. Katayama and Y. Inoue, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **32**, 50 (1995).
- [8] V. A. Drake, *Nucl. Energy*, **26**, 253 (1987).
- [9] M. Ozawa, S. Nemoto, A. Togashi, T. Kawata and K. Onishi, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **10**, 829 (1992).
- [10] Yu. S. Fedorev and B. Ya. Zil'berman, *Soviet Radiochem.*, **30**, 546 (1989).
- [11] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd Ed., NACE, Houston, 1974.
- [12] G. A. Yagodin, A. M. Chekmarev and V. G. Kazak, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **15**, 659 (1970).
- [13] R. L. Hickok and R. D. Cannon, *Zirconium Extraction by Tributyl Phosphate*, IDO-14487, Phillips Petroleum Co., Idaho Falls, Idaho, 1959.
- [14] K. Alcock, F. C. Bedford, W. H. Hardwick and H. A. C. McKay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **4**, 100 (1957).
- [15] G. F. Vandegrift, R. A. Leonard, M. J. Steindler, E. P. Horwitz, L. J. Basile, H. Diamond, D. G. Kalina and L. Kaplan, *Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solutions by the TRUEX Solvent Extraction Process--Preliminary Development Studies*, Report ANL-84-45, Argonne National Laboratory, South Cass, Illinois, 1984.
- [16] V. S. Lakaev and V. S. Smelov, *Soviet Radiochem.*, **30**, 336 (1989).
- [17] E. P. Horwitz, D. G. Kalina, L. Kaplan, G. N. Mason and H. Diamond, *Sep. Sci. Technol.*, **17**, 1261 (1982).
- [18] R. Chiarizia and E. P. Horwitz, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **4**, 677 (1986).
- [19] K. A. Gschneidner, Jr., LeRoy Eyring, G. R. Choppin and G. H. Lander, Eds., *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Vol. 18, Elsevier, North-Holland, Amsterdam, 1994.

Table 1. Decay gamma-ray energies of radio nuclides.

	<i>E</i> /keV	Interference (<i>E</i> /keV)
⁹³ Y	266.91	—
⁹⁷ Zr	743.363	—
⁹⁹ Mo	739.502	—
¹²² Sb	564.119	—
¹³² Te	228.16	²³⁹ Np (228.183)
¹³¹ I	364.489	—
¹³³ I	529.872	¹⁴⁷ Nd (531.061)
¹⁴⁰ La	815.772, 1596.210	—
¹⁴³ Ce	293.266	—
²³⁹ Np	277.562	—

Table 2. Chemical composition (Wt %) of alloys used in the present study.

	SUS304L	NTK316	310Nb	Zirconium	Titanium	Ti-5Ta
C	0.019	0.05	0.01	0.05	—	—
O	—	—	—	0.16	0.083	0.079
H	—	—	—	0.005	0.0022	0.0028
N	—	—	—	0.025	0.0035	0.0040
Si	0.61	0.61	0.27	—	—	—
Mn	0.98	1.06	0.64	—	—	—
P	0.029	0.028	0.013	—	—	—
S	0.010	0.006	0.001	—	—	—
Ni	9.62	10.12	20.18	—	—	—
Cr	18.26	17.12	25.10	—	—	—
Mo	—	2.19	—	—	—	—
Nb	—	—	0.24	—	—	—
Hf	—	—	—	4.5	—	—
Zr	—	—	—	Rest	—	—
Ti	—	—	—	—	Rest	Rest
Ta	—	—	—	—	—	4.94
Fe	Rest	Rest	Rest	0.20 ^a	0.060	0.033

^a Fe+Cr.

Table 3. Distribution ratio of uranium.

[HNO ₃] /M	PUREX	TRUEX
	Distribution ratio	Distribution ratio ([U] _{init} /M)
1	4.5	$\geq 10^2$ (0.062)
3	6.7	$\geq 10^2$ (0.044)
5	7.5	$\geq 10^2$ (0.040)

Table 4. Distribution ratio of ^{99}Y under the condition of 3 M HNO_3 .

PUREX	TRUEX	TRUEX (with $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)
0.062 ± 0.060	1.94 ± 0.75	1.78 ± 0.89

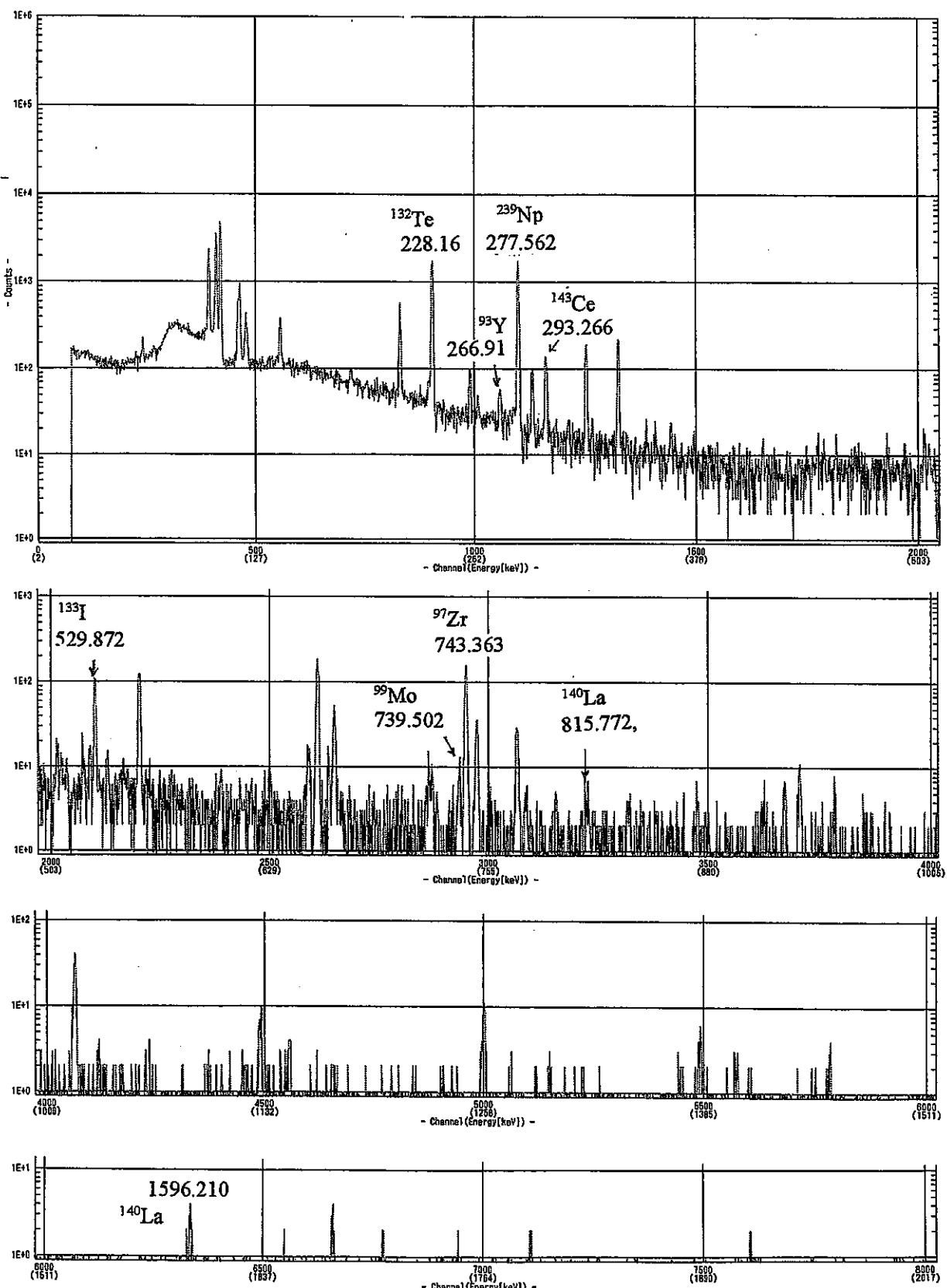


Fig. 1. Typical gamma-ray spectra of FP in the present study.

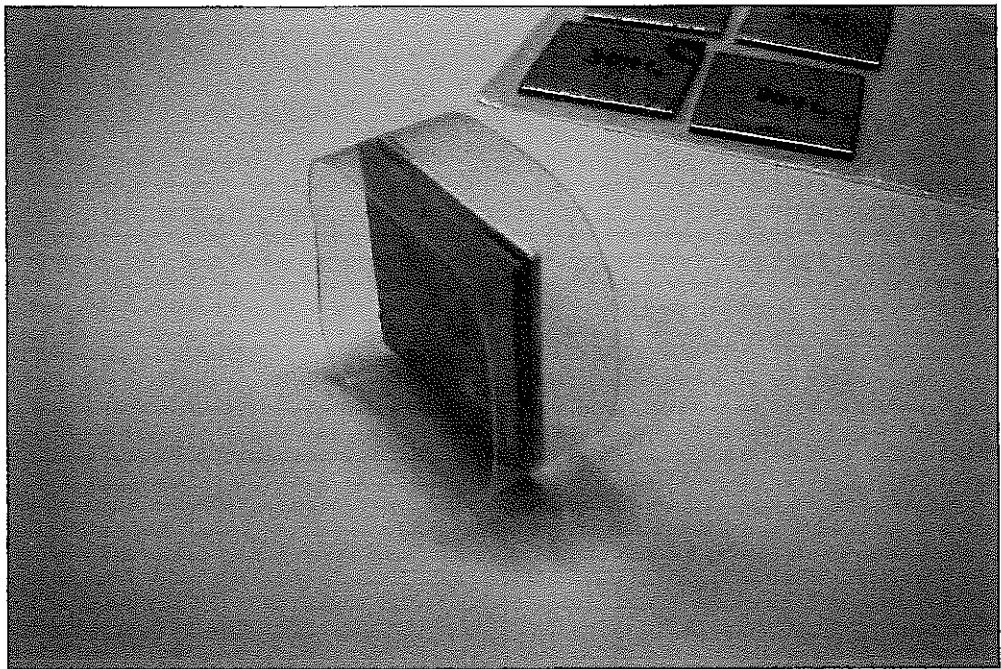


Fig. 2. Stainless pieces.

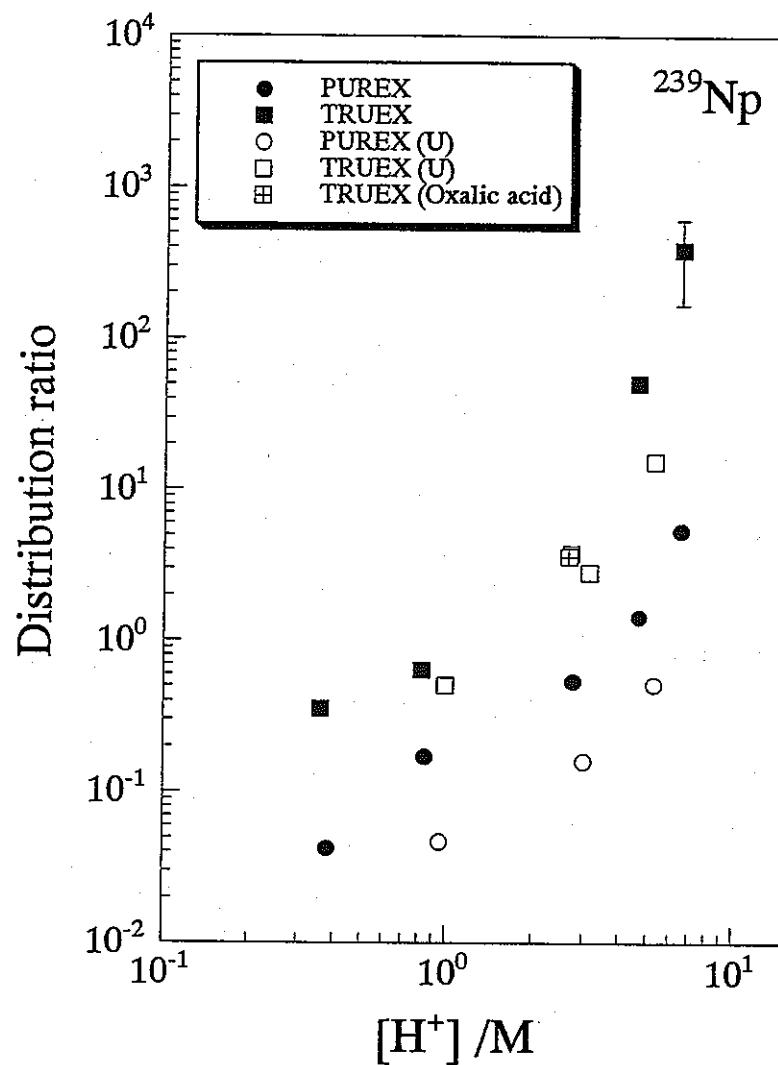


Fig. 3. Distribution ratios of ^{239}Np .

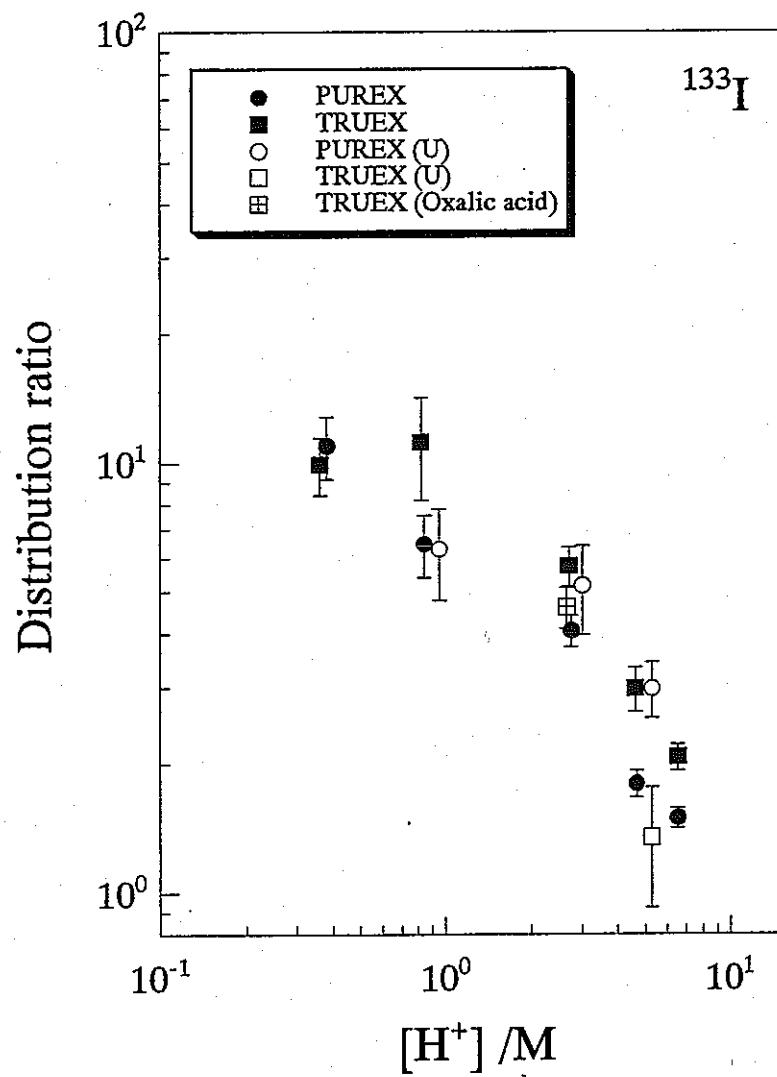


Fig. 4. Distribution ratios of ^{133}I .

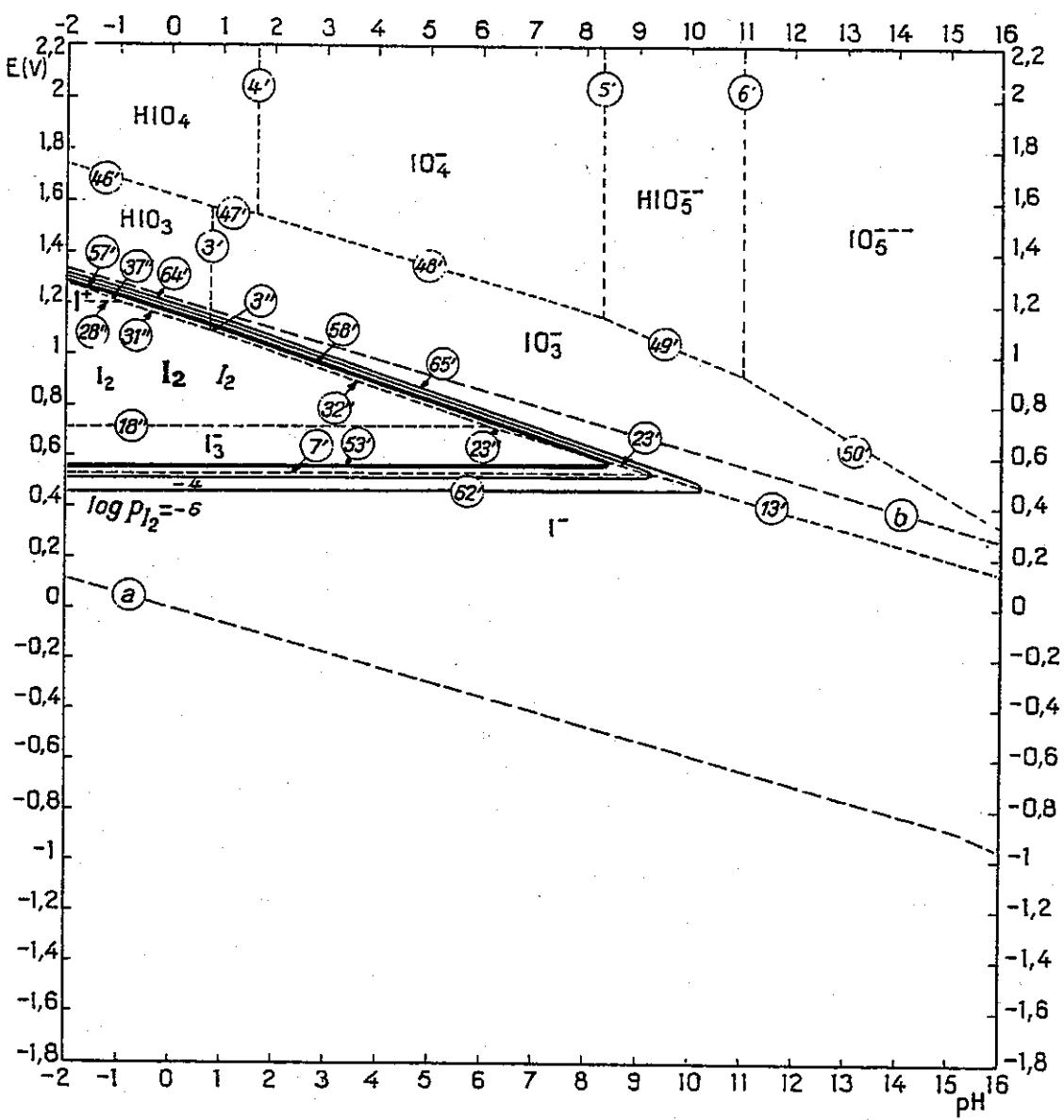


Fig. 5. Pourbaix diagram of iodine.

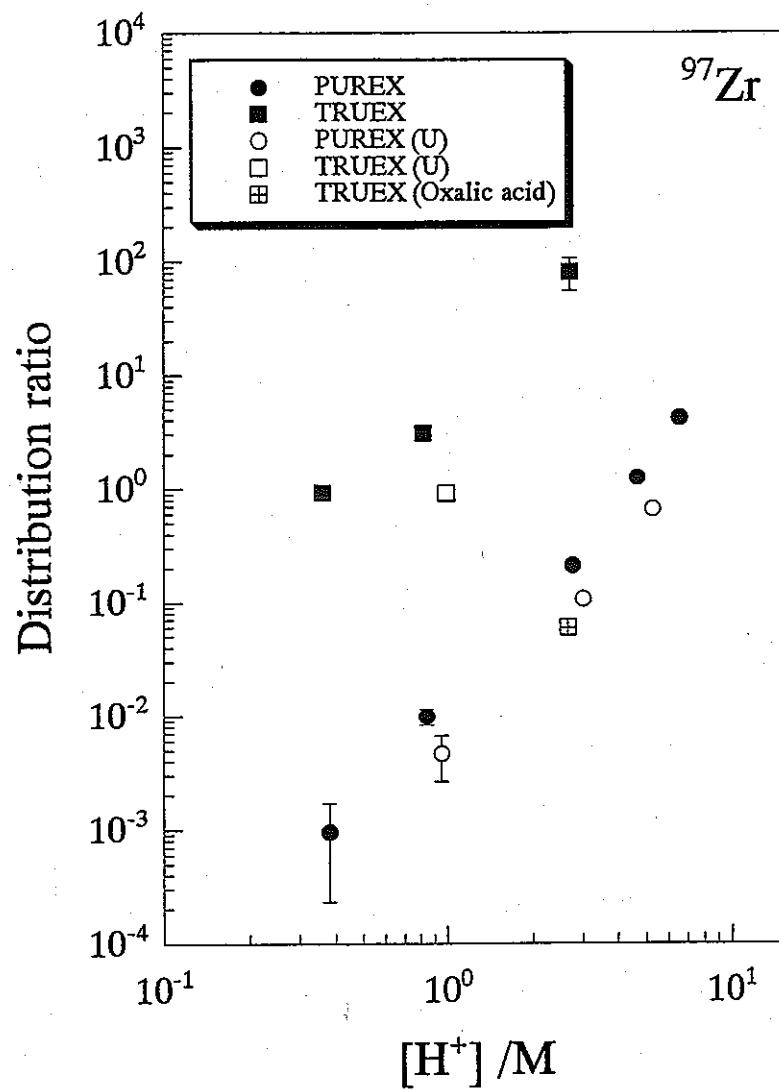


Fig. 6. Distribution ratios of ^{97}Zr .

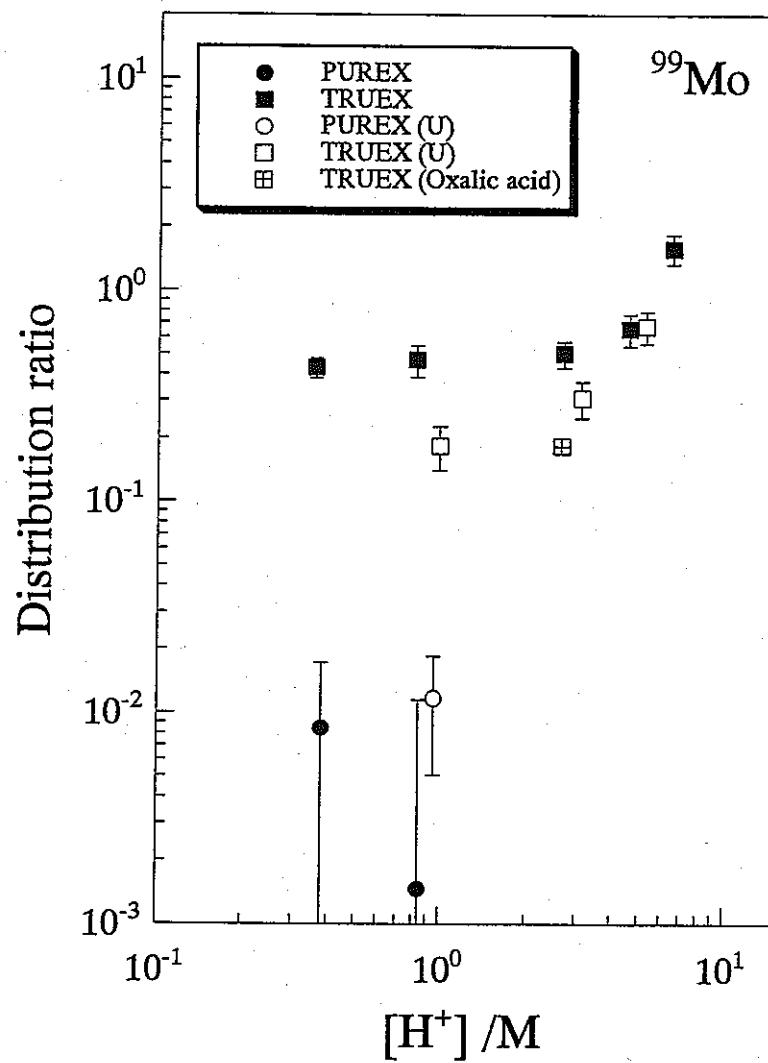


Fig. 7. Distribution ratios of ⁹⁹Mo.

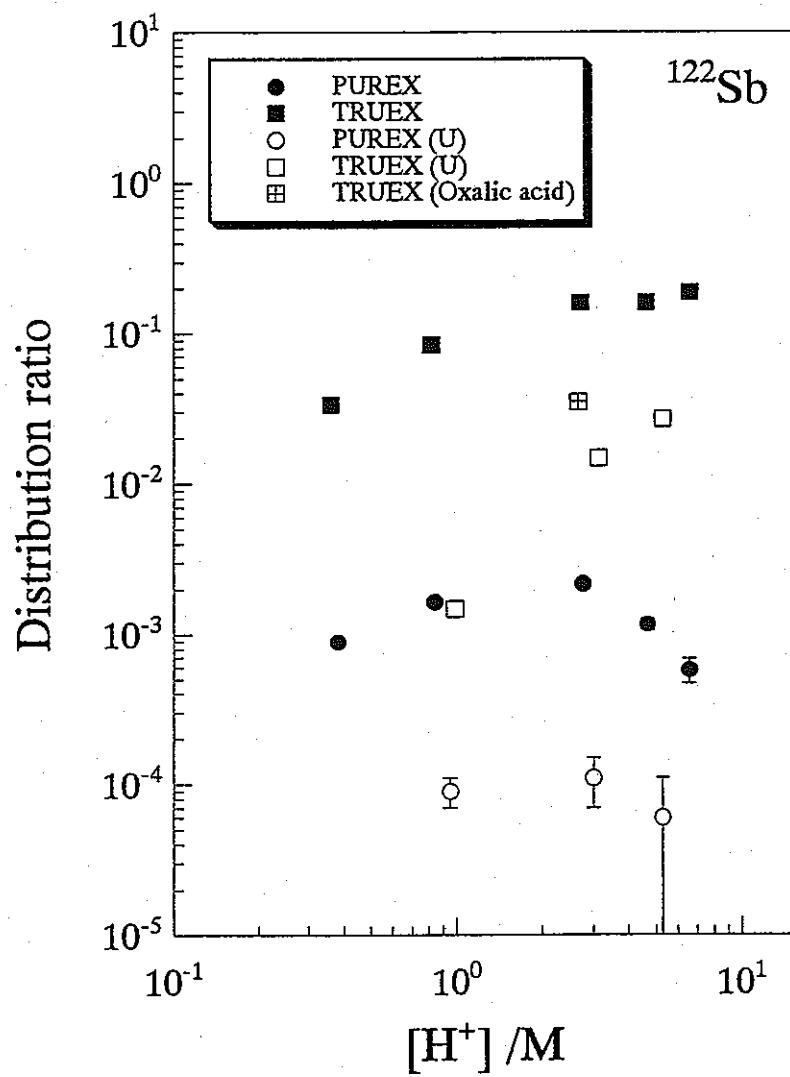


Fig. 8. Distribution ratios of ^{122}Sb .

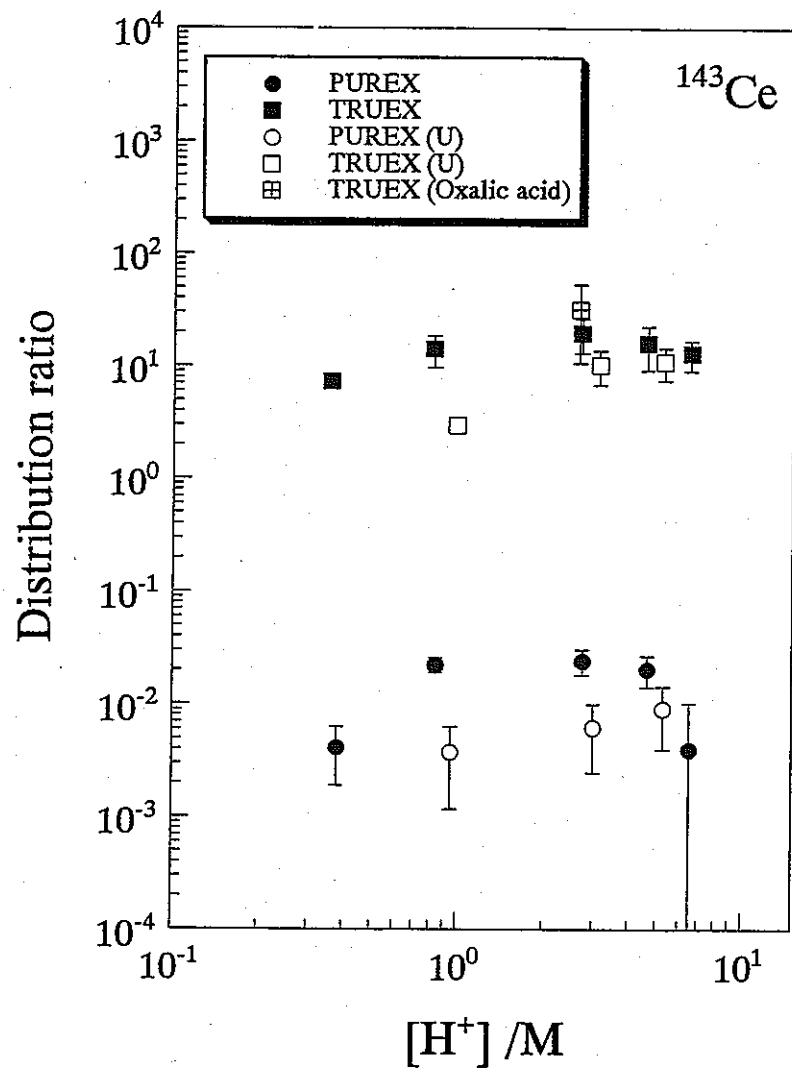


Fig. 9. Distribution ratios of ^{143}Ce .

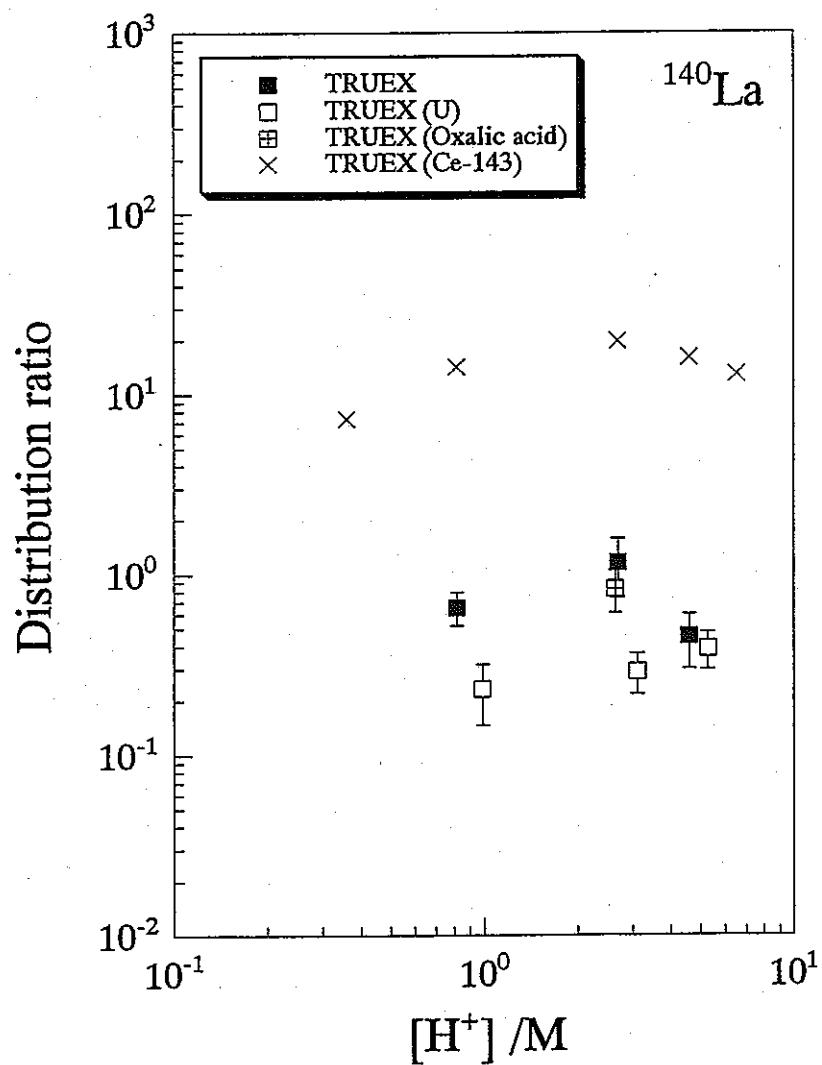


Fig. 10. Distribution ratios of ¹⁴⁰La.

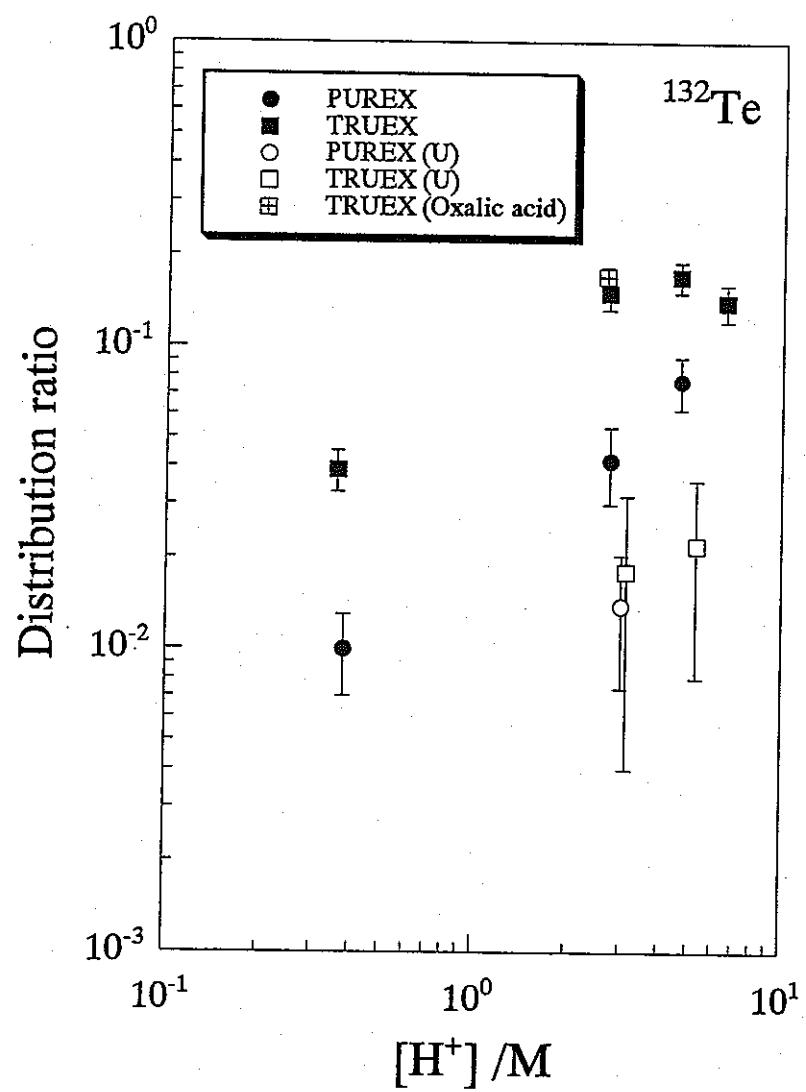


Fig. 11. Distribution ratios of ^{132}Te .

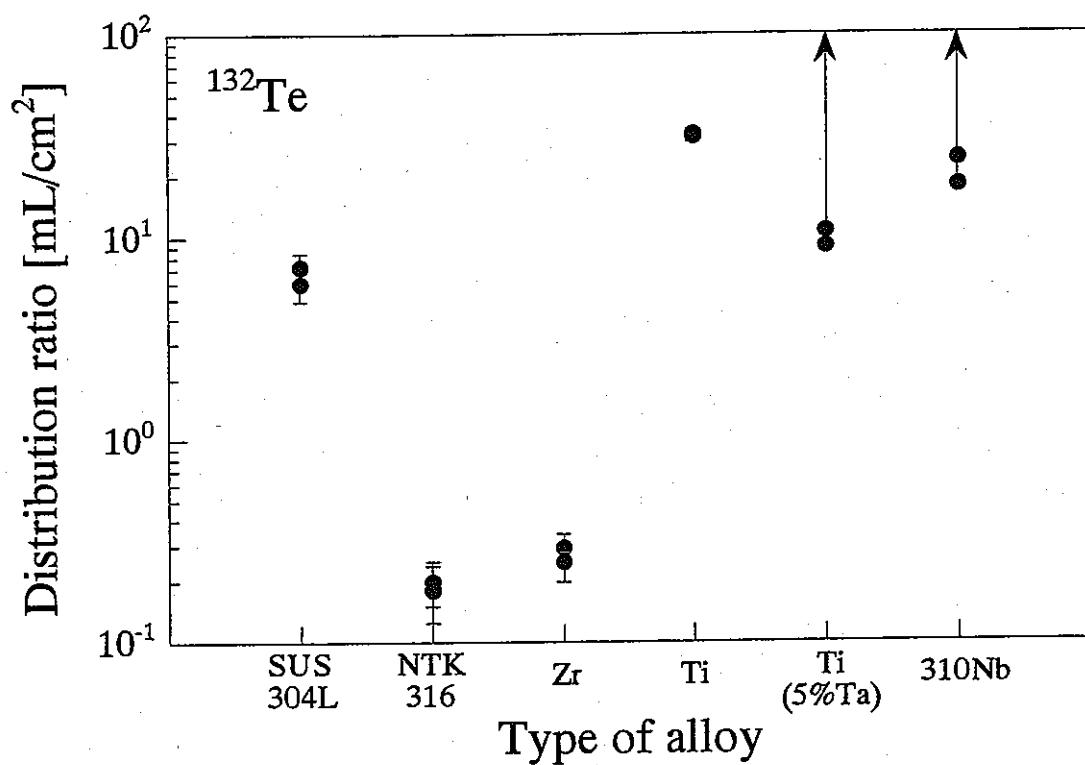


Fig. 12. Distribution ratios of ^{132}Te .

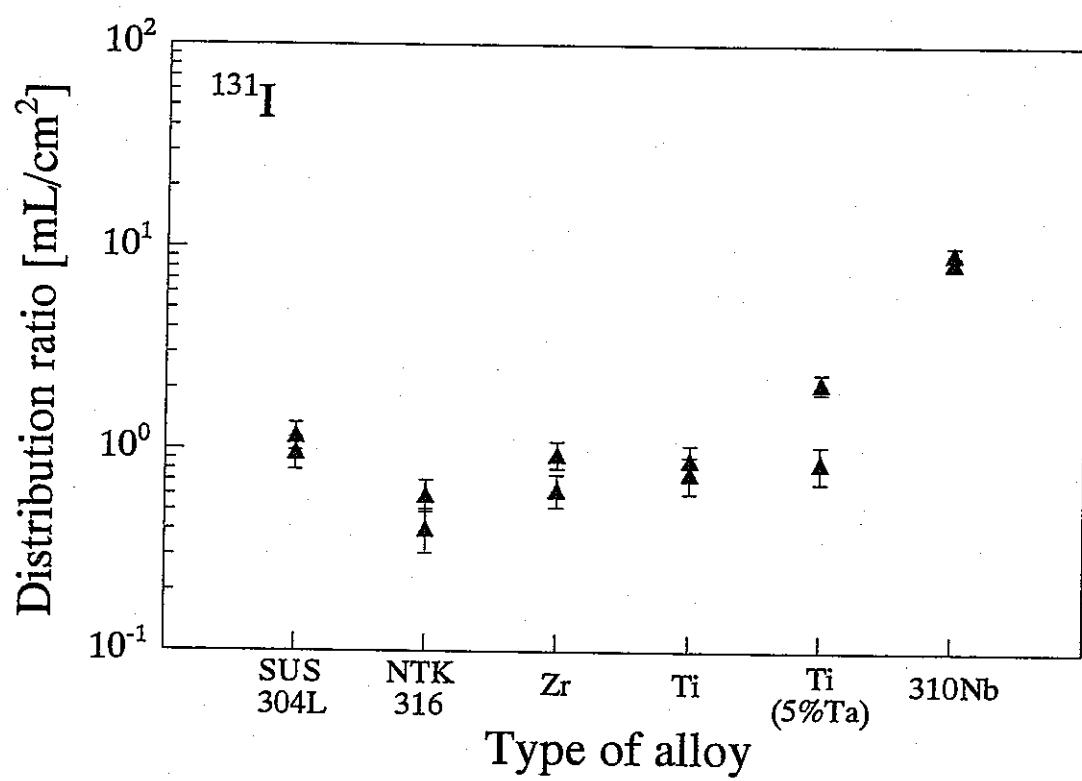


Fig. 13. Distribution ratios of ^{131}I .

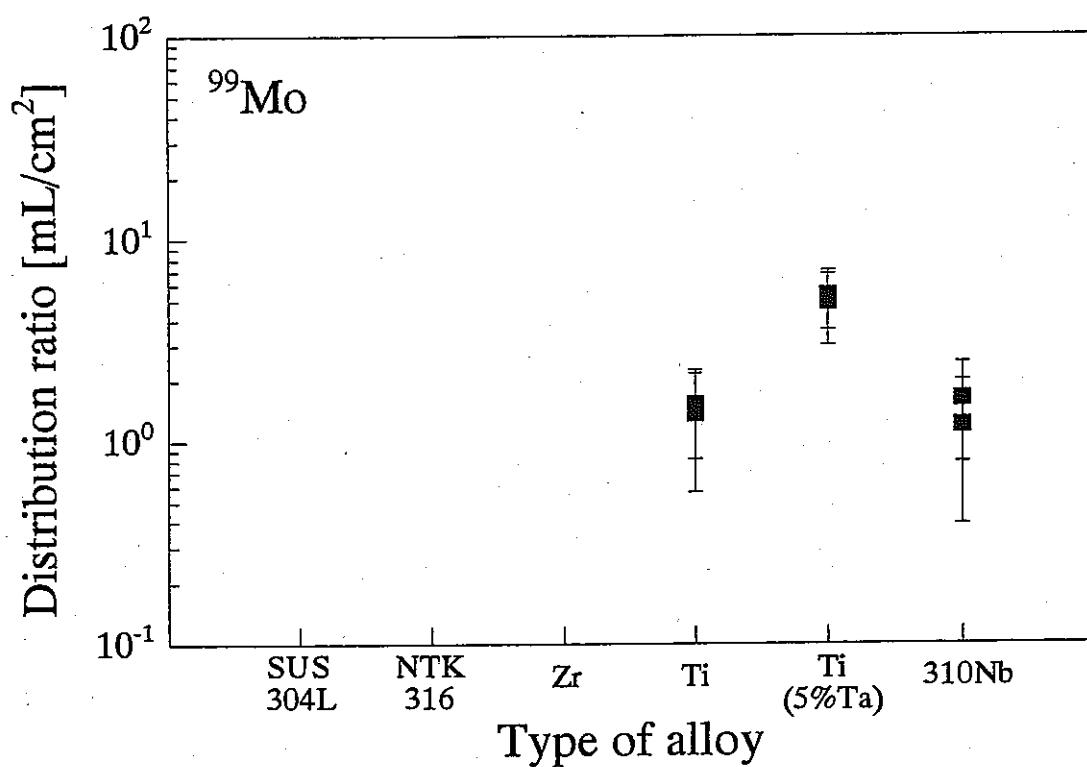


Fig. 14. Distribution ratios of ^{99}Mo .

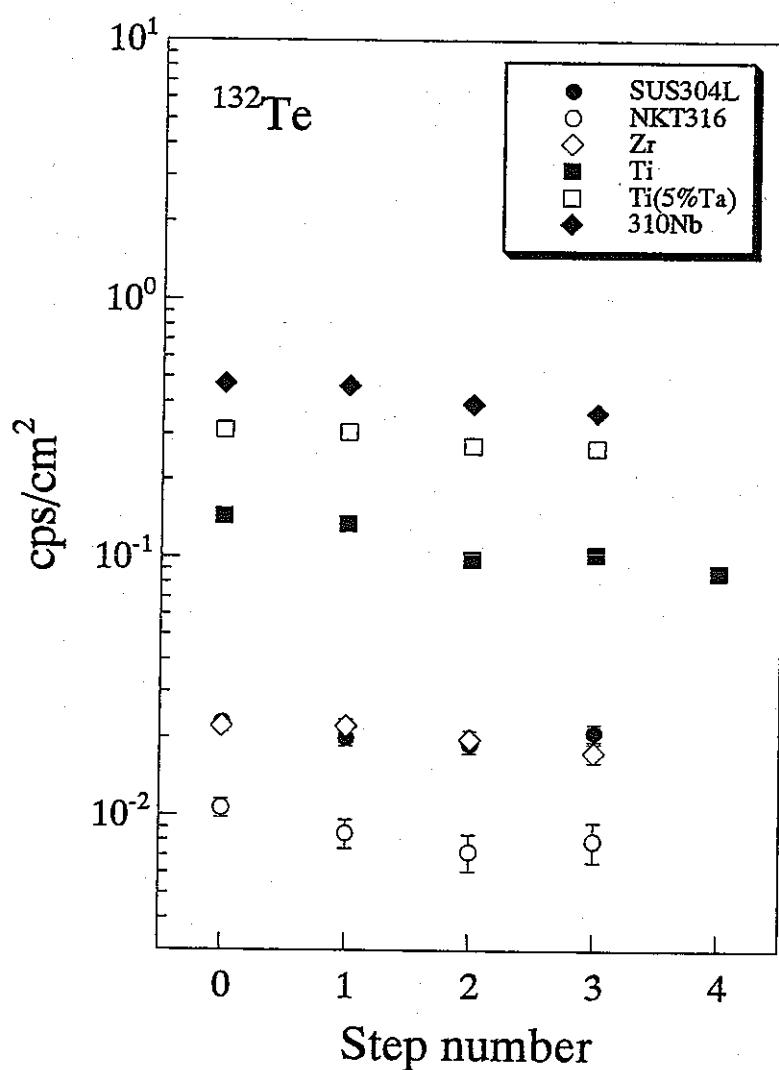


Fig. 15. Decontamination of ^{132}Te .

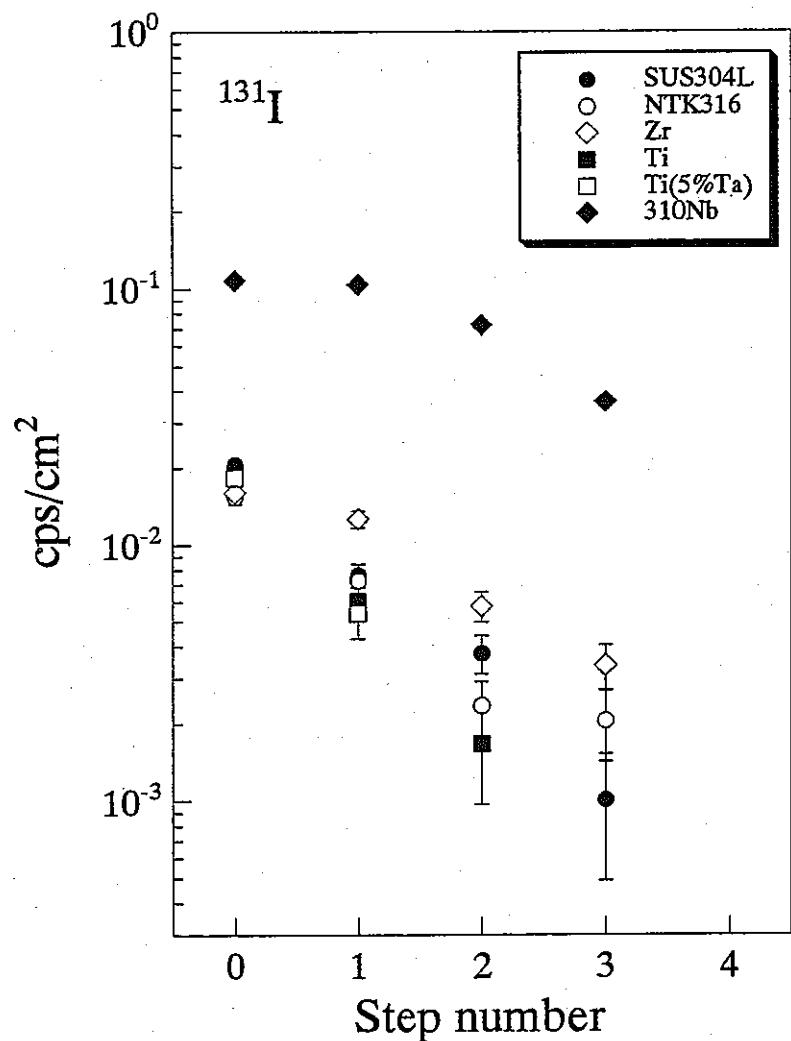


Fig. 16. Decontamination of ^{131}I .

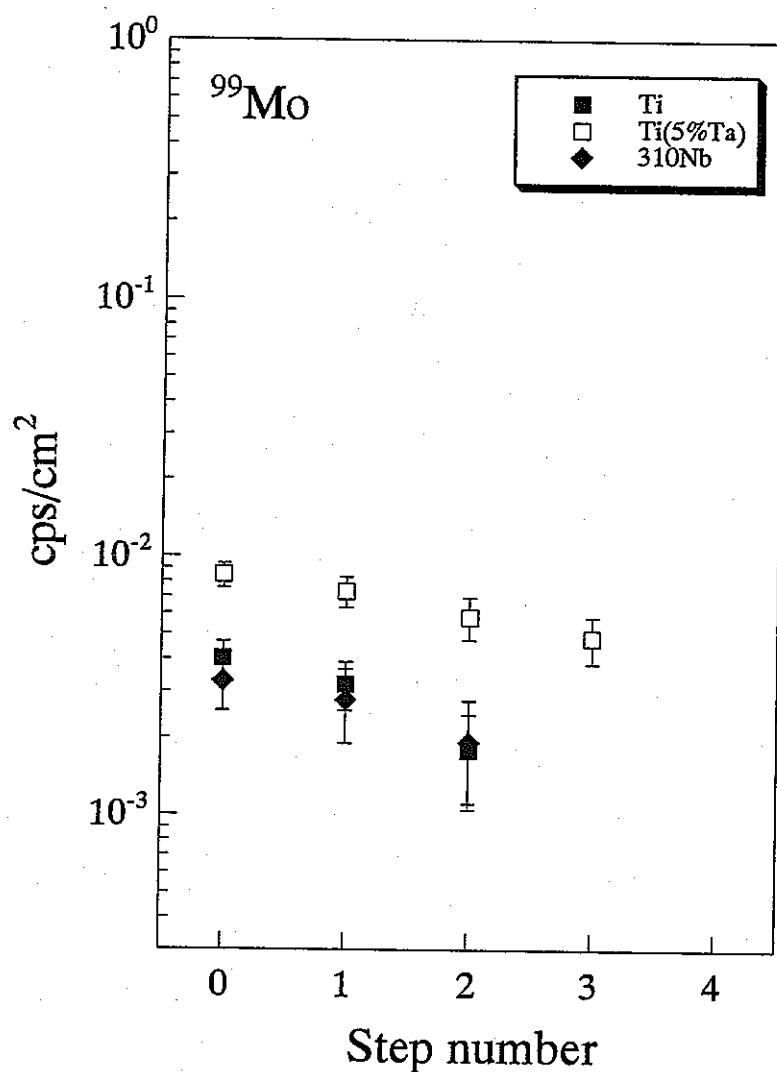


Fig. 17. Decontamination of ^{99}Mo .

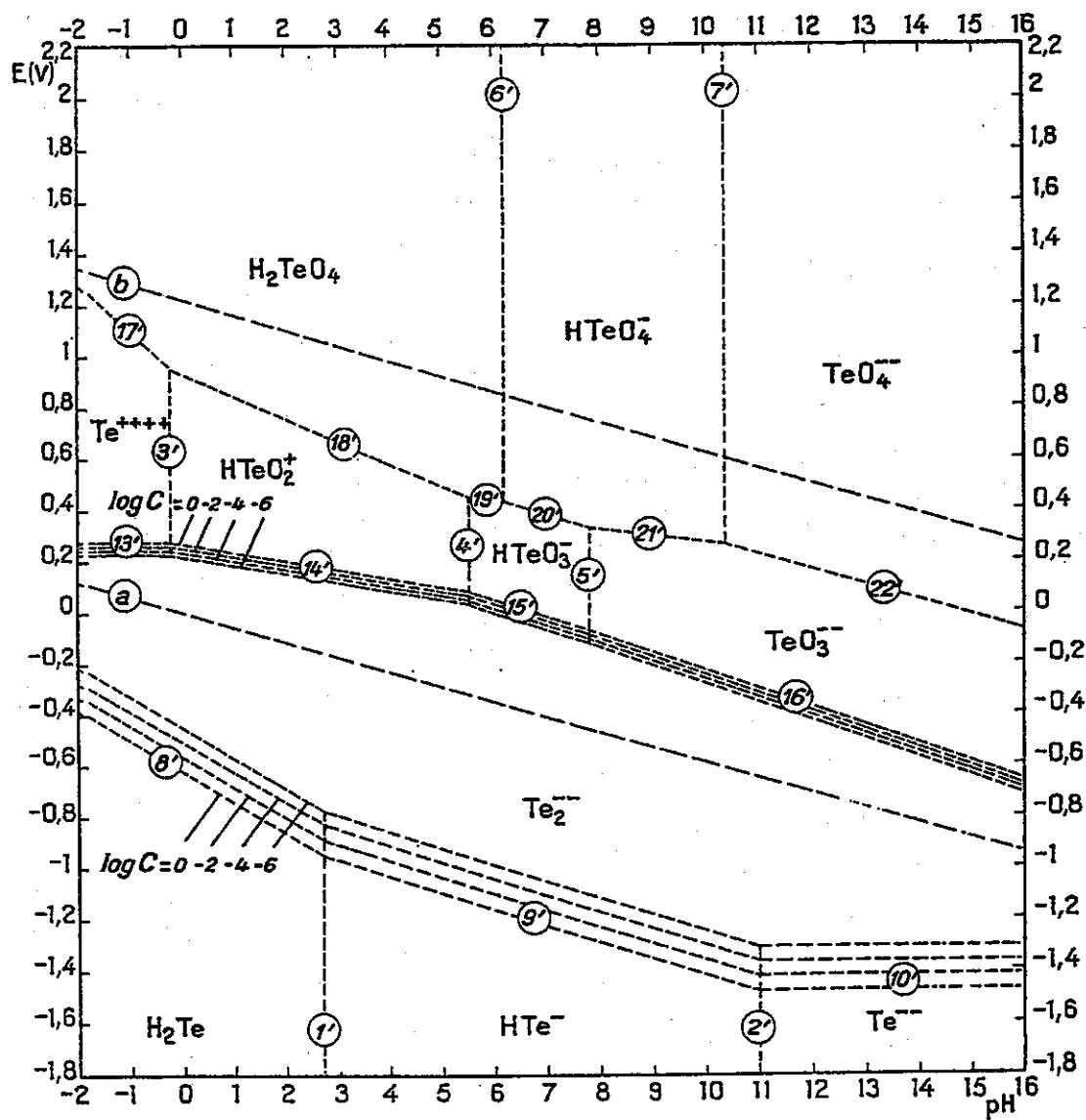


Fig. 18. Pourbaix diagram of tellurium.