

電解還元の Purex プロセスへの応用

APPLICATION OF ELECTRO-REDUCTION
TO PUREX PROCESS

September 1980

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所

TOKAI WORKS

POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CORPORATION

複製あるいは入手については、下記にお問い合わせください。

茨城県那珂郡東海村 〒319-11

動力炉・核燃料開発事業団

東海事業所技術部研究管理課 ☎ 東海(02928)2-1111 内線 238

Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation — 1978

Enquiries about copyright and reproduction should be addressed to ;

Tokai Works, Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation,

Tokai, Ibaraki, Post No.319-11, Japan.

電解還元のPurexプロセスへの応用

APPLICATION OF ELECTRO-REDUCTION TO PUREX PROCESS

報告者 権田 浩三*

松田 照夫**

要 旨

既往文献の実験データ及び小規模、実規模の回分式実験データを基に、ウラン、プルトニウムの電解還元速度式を確立し、これを既存のMIXSET計算コードに組み込み、KFKレポートに記載される実験データを検証した。その結果、同レポートのミキサ・セトラによる分配工程およびプルトニウム精製工程実験の濃度プロファイルは、十分な精度でシミュレートできることが確認できた。

UO_2^{2+} が P_4^{4+} に対し約10%以上の濃度で共存する場合には、 UO_2^{2+} の電解還元が優先し、 U^{4+} による P_4^{4+} の化学的還元が支配的となることが明らかとなり、プルトニウム精製工程における UO_2^{2+} 共存の速度論的優位性が立証された。

同レポートのパルスカラムによる U^{4+} 生成データに対しては、パルスカラム理論段1段をミキサ・セトラ1段と等価であるとし、塔内において U^{4+} の空気酸化が起こらないと仮定することにより、ほぼ満足できるシミュレートができた。しかし、 P_4^{4+} が共存する電解パルスカラムデータの評価は、電解条件の記載が不十分でありシミュレーション計算ができていない。

電解効率の装置依存性につき考察した結果、ミキサ・セトラにおいて電極に与えられる平均電流密度が一定ならば、電極の構造が電解還元効率に及ぼす影響は小さいが、パルスカラムにおいては電極上の電流密度分布がかなり大きな影響を及ぼすことが解析的にほぼ明らかとなった。

* 再処理建設所工務部試験課

** 技術部開発研究室

APPLICATION OF ELECTRO-REDUCTION TO PUREX PROCESS

Kozo GONDA* and Teruo MATSUDA*

Abstract

A simulation program of electrochemical solvent extraction processes has not been reported.

In the present study, empirical equations which express the electro-reduction rates of uranium and plutonium, were derived from the mixer-settlers and pulsed column data given in KFK report.

The equations were compiled in the computer code MIXSET for the purex process and tested successfully for the concentration profiles estimation, both of uranium-plutonium separation and plutonium purification in electro-reduction mixer-settlers described in KFK report.

It was found that the electrolytic reduction rate of U(VI) to U(IV) is faster than the electrolytic reduction rate of Pu(IV) to Pu(III), and then, chemical redox reaction between Pu(IV) and U(IV) takes place prior to electrolytic reduction of Pu(IV) itself, if the uranyl concentration in feed solution is higher than 10% of the plutonium concentration.

Therefore, it has become obvious that the presence of uranyl ion drastically increases the reduction rate of Pu(IV).

Also the simulation of electro-reduction of U(IV) in pulsed column agreed well with the experimental data described in KFK report, by assuming that one theoretical stage of pulsed column is equal to one stage of mixer-settlers and re-oxidation of U(IV) is not caused by air oxidation. However, it was not

* Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation, Tokai, Ibaraki, 319-11, Japan.

possible to simulate the electrolytic pulsed column process of uranyl and Pu(IV), since the operating conditions of electrolysis are insufficiently described in KFK report.

Considering the dependence of the electro-reduction efficiency on electro-equipment, it has been shown quite mathematically that the electro-reduction efficiency is very little affected by electrode geometry in mixer-settlers, if the average current density loaded to electrodes is constant, but the efficiency in pulsed column is decisively influenced by the distribution of current density on the electrodes.

目 次

1. ま え が き	1
2. 電解還元における諸反応	3
3. ウラン, プルトニウム電解還元反応速度式	7
3.1 電解還元反応速度式の誘導	8
3.1.1 電解槽容積基準のウラン電解還元反応速度式	8
3.1.2 水相容積基準のウラン電解還元反応速度式	11
3.1.3 電解槽容積基準のプルトニウム電解還元反応速度式	14
3.1.4 水相容積基準のプルトニウム電解還元反応速度式	14
3.2 電解還元反応速度式の検証	16
3.2.1 実験室データによる検証	16
3.2.2 実規模データによる検証	19
4. 電解還元速度組込MIXSETコードによる計算	22
4.1 既往文献ミキサーセトラにおける分配工程データの検証	22
4.2 既往文献ミキサーセトラにおけるプルトニウム精製工程データの検証	28
4.3 プルトニウム精製工程におけるプルトニウム電解還元の寄与率	30
4.4 既往文献パルスカラムデータの検証	32
5. 電解還元反応における H^+ 収支	37
5.1 H^+ 消失反応	37
5.2 H^+ 生成反応	39
5.3 既往文献データの解析	41
5.4 実規模データの解析	44
6. 電解還元速度と化学的還元速度の比較	47
6.1 プルトニウムのウラナス還元速度	47
6.2 ウラン, プルトニウムの電解還元速度	47
6.3 プルトニウムのヒドロキシルアミン還元速度	48
6.4 ウラン, プルトニウムの接触還元速度	48
6.5 各種還元法における還元速度の比較	49
7. 電解還元効率の装置依存性	58
7.1 ミキサーセトラにおける電解還元効率	58
7.2 パルスカラムにおける電解還元効率	62
8. 結 論	69
9. 参 考 文 献	70

1. ま え が き

使用済核燃料を再処理するピューレックスプロセスにおいて、ウランとプルトニウムの分離は、基本的にはプルトニウムを還元し、 Pu^{4+} を非抽出性の Pu^{3+} とすることによって達成される。

プルトニウムの還元法としては、これまでに、

- (1) スルファミン酸鉄(Ⅱ)による還元法¹⁾
- (2) 硝酸ウラナスによる還元法²⁾
- (3) 白金触媒による水素還元法³⁾
- (4) ヒドロキシルアミンによる還元法^{4), 5)}
- (5) 電解還元法^{7), 8)}

等が知られている。

(1)のスルファミン酸鉄(Ⅱ)による還元は、還元速度が非常に速く、 Pu^{4+} を選択的に非抽出性の Pu^{3+} とすることができる利点はあるが、大量の鉄の使用による廃水処理上の問題ならびに鉄イオン(2価)及び硫酸根の装置材腐食促進の問題がある。(2)のウラナスによる還元は、軽水炉燃料の再処理において、現在なお、広く採用されている方法であるが、高速炉燃料の如き、Pu/U比率の高い燃料を再処理する場合には、大量のウラナスを必要とし、實際上、抽出プロセスとして成立し難い。(3)は、水素又はヒドラジンを還元剤とする白金触媒接触還元法である。還元速度はかなり速いが、この還元に関する研究は、現段階においては、実験室規模の域を出ていない。(4)は、固型廃棄物を増大させない利点があるが、還元反応の進行に伴い副生物としてガスを発生する。又、溶媒劣化生成物⁶⁾と Pu^{4+} の錯化合物は、ヒドロキシルアミンによる還元が難しい。⁸⁾(5)は、抽出装置に電極を装着することにより、"in Situ"に電解抽出操作を行うもので、近年、発達して来た方法である。電解反応そのものは、(2)の硝酸ウラナス調製法として古くから実施されている方法であり、新しくない。

Giinter Koch⁹⁾は、ピューレックスプロセスに関する最近の研究開発は適切なレドックス方法の選択により中レベル放射性廃水(MAW)の排出量を極力抑制する方向に進んでいることを述べ、これに適合するプロセスとして電気化学的レドックスプロセスを挙げている。確かに、電解還元は、抽出装置内において、"in situ"に電解抽出操作ができ、特に、高速炉燃料の再処理においても副反応物を実質的に殆んど生じないという大きな利点を有する。その反面、電解反応は電極表面及びその近傍で起こる複雑な不均一反応であり、他の還元方式が均一系反応であるのと較べ、反応様式が全く異っているので、その反応機構についての明確な把握が難しい。

電解還元において、電解槽のスケールアップに必要な速度論解析を進めるには、抽出器内に装着する電極の幾何学的形状が電極表面の電流分布に及ぼす影響、ならびに、抽出器内流体の流動

状況を十分に考慮しなければならない。

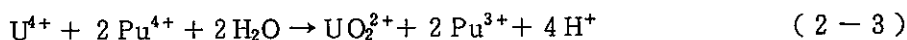
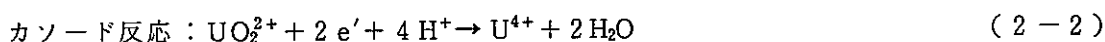
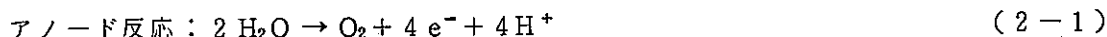
このような意味において、電解反応速度に関する若干の研究がなされている。M. Krumpelt¹⁰⁾は、プルトニウムの還元に関し、流速を考慮した1次速度定数を求めた。また、H. Schmied等⁸⁾は、チタンをカソードとするミキサーセトラに関する詳細な研究の中で、物質移動数(β)の導入につき若干言及した。

しかしながら、Krumpeltの方法においては、電流効率が100%を越し、明らかに、ヒドラジンによる接触還元が起っていることを示しており、電解速度が不明確である。また、Schmiederの方法による物質移動数(β)は適用範囲が狭い。

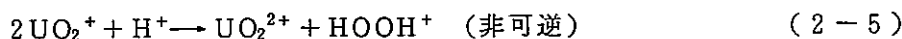
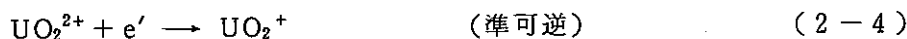
本研究は、幾何学的形状による制約の少ない電極に対して適用範囲の広い電解還元速度式の確立をめざすものである。既往文献の実験データを基礎にして、ウランならびにプルトニウムに関する電解還元速度式を誘導し、実験室規模及び実規模の電解還元データを用いて、この電解還元速度式を検証した。検証した速度式を既存のMIXSET計算コード¹⁸⁾に組み込むことによって、ピュアレックスプロセスにおける分配工程及びプルトニウム精製工程の抽出操作をシミュレートすることを目的とした。本研究は、今後の高速炉燃料の再処理抽出工程フローシートの作成および検証を意図したものである。

2. 電解還元における諸反応

A. F. Cermak¹²⁾によると、ピューレックスプロセスにおける電解還元反応は、"in situ" に U^{4+} を生成し、この U^{4+} がプルトニウムを順次還元して非抽出性のプルトニウムとする。この著者によると、電解還元反応の基本式は、次式で示される。

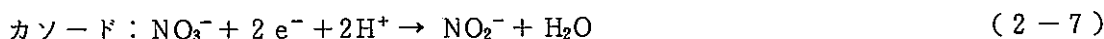


カソード部で起こる (2-2) 式の U^{4+} 生成反応はやゝ複雑である。Finlayson¹³⁾ は、(2-2) 式の反応は、次のように進行しているとした。



すなわち、電極表面上において、 UO_2^{2+} は先ず (2-4) 式に従って UO_2^+ を生ずる。この UO_2^+ は5価のウランイオンであって、不安定であり、(2-5) 式に示されるような不均化反応を起こし、最終的には、 UO_2^{2+} と U^{4+} になる。

ウラン、プルトニウム以外の成分が、電解還元の際に示す挙動は、F. Baumgartner⁷⁾ によると、次式で示される。



ヒドラジンはアノードにおいて一部酸化分解し、窒素ガスを発生する。また、硝酸はカソードにおいて一部還元され、亜硝酸を生成する。亜硝酸は、 U^{4+} 又は Pu^{3+} の酸化に対し自触媒的に作用するから、通常はヒドラジンを少量添加する。こうすることによって、 U^{4+} 及び Pu^{3+} の原子価を安定化し、同時にカソードにおける硝酸の還元を抑制する。

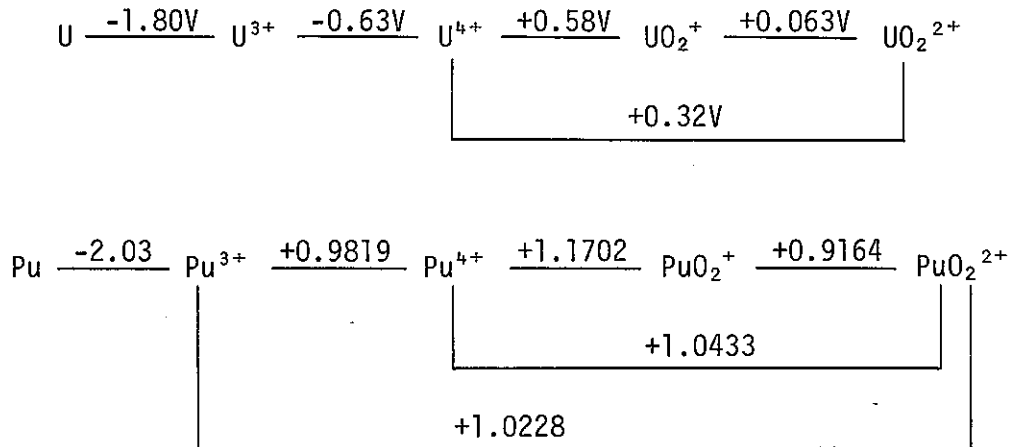
電解還元における上記各反応についての標準酸化還元電位^{7), 11)} を TABLE. 2-1 および FIG. 2-1 に示した。

ウラン、プルトニウムの標準酸化還元電位 (E^0) を比較すると、 $E_{\text{U}}^0 = +0.32 \text{V}$ 、 $E_{\text{Pu}}^0 = 0.98 \text{V}$ である。カソードにおける還元反応は、正の電位の方が優先されるから、もし、電解還元を定電位法で操作するならば、プルトニウムが先きに還元され、次いでウランが還元されることになる。FIG. 2-2¹⁴⁾ に、ウラン、プルトニウムが共存する系の電流-電位曲線を示した。Fig. 2-2 において、プルトニウムの電解還元に対し、はっきりした限界電流密度のプラトーが出現しており、 Pu^{4+} の還元電位が UO_2^{2+} の還元電位よりも、より正にあることを示している。

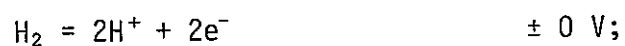
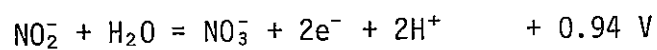
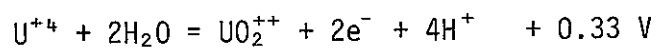
しかしながら、通常の電解操作においては、電流密度を極力高くし、且つ反応を流通系で行う

ために、定電位法を採らない。したがって、実際の電解還元反応においては、 UO_2^{2+} の電解還元反応と Pu^{4+} の電解還元反応は並行して進んでいる。⁷⁾

勿論、電解還元反応が進行する場所は水相であって、油相における反応は殆んど無視できる。⁸⁾



cathode



anode

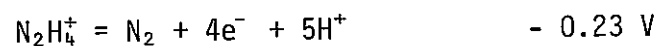


Fig. 2-1 Redox potentials of U, Pu ions and Others ^{7), 11)}

Table 2-1 Formal and standard potentials for actinide elements.¹¹⁾

Element	Oxidation numbers	Reaction	Formal potential E (volt) (1M HClO ₄ or 1M NaOH)	Standard potential E° (volt) (I = 0)
U	VI-V	$UO_2^{2+} + e^- = UO_2^+$	0.063	0.080
	VI-IV	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- = U^{4+} + 2H_2O$	0.338	0.319
		$UO_2^{2+} + 2e^- = UO_2(s)$	0.427	0.447
	VI-III	$UO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- = U^{3+} + 2H_2O$	0.015	0.014
		$UO_2(OH)_2 + 2H_2O + 2e^- = U(OH)_4 + 2OH^-$	-0.600	-0.620
	V-IV	$UO_2^+ + 4H^+ + e^- = U^{4+} + 2H_2O$	0.613	0.558
	V-III	$UO_2^+ + 4H^+ + 2e^- = U^{3+} + 2H_2O$	-0.009	-0.019
	IV-III	$U^{4+} + e^- = U^{3+}$	-0.631	-0.596
		$U(OH)_4 + e^- = U(OH)_3 + OH^-$	-2.13	-2.14
	III-0	$U^{3+} + 3e^- = U(s)$ $U(OH)_3 + 3e^- = U(s) + 3OH^-$	-1.85 -2.14	-1.80 -2.17
Pu	VII-VI	$PuO_3^{3-} + H_2O + e^- = PuO_4^{2-} + 2OH^-$	0.847	0.857
	VI-V	$PuO_2^{2+} + e^- = PuO_2^+$	0.9164	0.933
		$PuO_2(OH)_3^- + e^- = PuO_2(OH) + 2OH^-$	0.27	0.26
	VI-IV	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- = Pu^{4+} + 2H_2O$	1.0433	1.024
		$PuO_2(OH)_3^- + 2H_2O + 2e^- = Pu(OH)_4 + 3OH^-$	0.52	0.51
	VI-III	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- = Pu^{3+} + 2H_2O$	1.0228	1.022
		$PuO_2(OH)_3^- + 2H_2O + 3e^- = Pu(OH)_3 + 4OH^-$	0.03	0.02
	V-IV	$PuO_2^+ + 4H^+ + e^- = Pu^{4+} + 2H_2O$	1.1702	1.115
		$PuO_2(OH) + 2H_2O + e^- = Pu(OH)_4 + OH^-$	0.77	0.76
	V-III	$PuO_2^+ + 4H^+ + 2e^- = Pu^{3+} + 2H_2O$	1.0761	1.066
		$PuO_2(OH) + 2H_2O + 2e^- = Pu(OH)_3 + 2OH^-$	-0.09	-0.10
	IV-III	$Pu^{4+} + e^- = Pu^{3+}$	0.9819	1.017
		$Pu(OH)_4 + e^- = Pu(OH)_3 + OH^-$	-0.94	-0.95
III-0	$Pu^{3+} + 3e^- = Pu(s)$ $Pu(OH)_3 + 3e^- = Pu(s) + 3OH^-$	-2.08 -2.39	-2.03 -2.42	

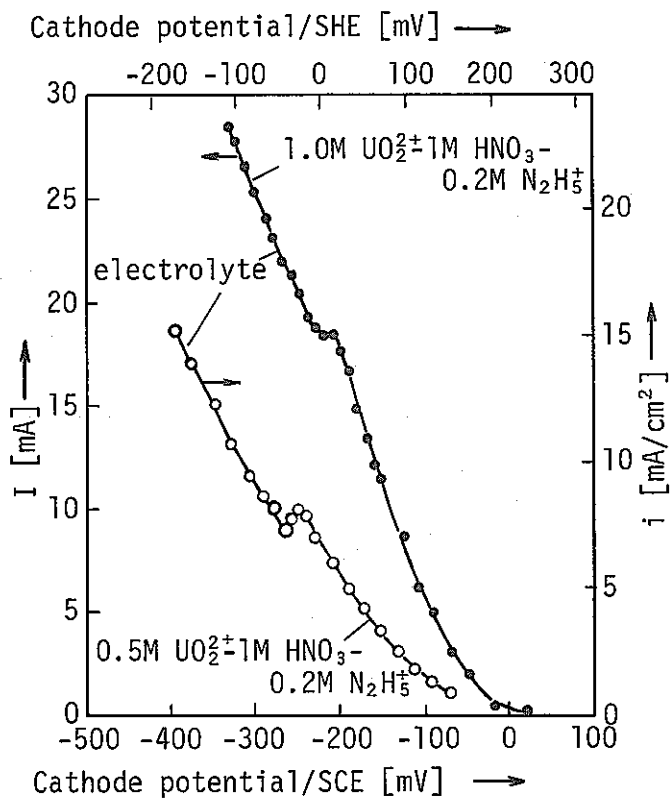


Fig. 2-2 Current-potential curves with platinum as cathode 14)

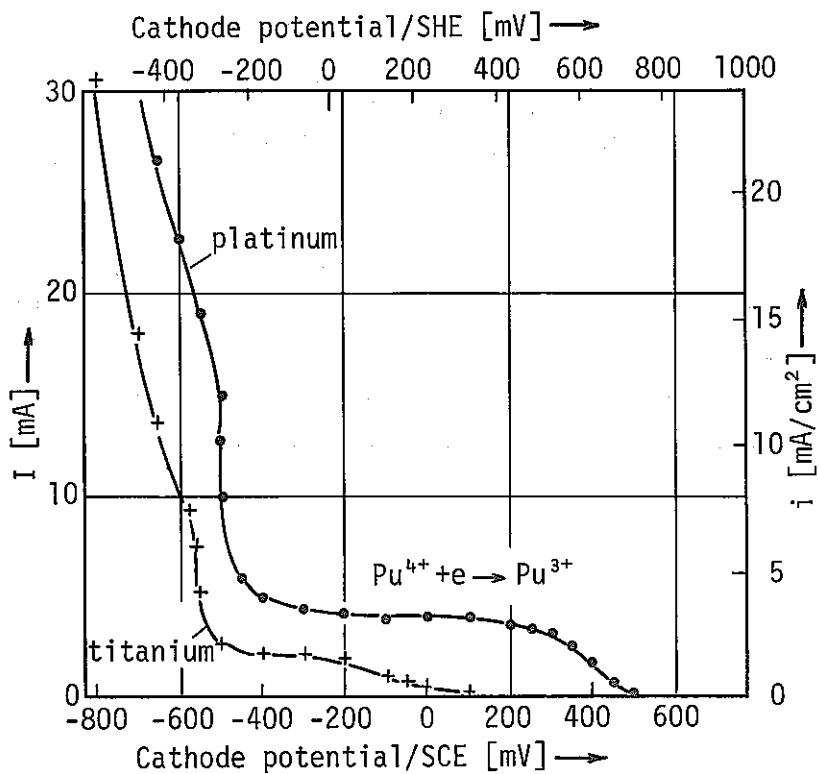


Fig. 2-3 Current-potential curves with platinum and titanium as cathode 25°C slowly stirred 14)

3. ウラン，プルトニウム電解還元反応速度式

一般に，電解還元（又は酸化）反応は次の3つの過程¹⁵⁾を経て進行している。

過程(A)：被反応物質が溶液内部から電極表面まで運ばれる。

過程(B)：電極表面上において被反応物質が電極との間で電子のやりとりをする。

過程(C)：電極表面上の生成物が電極内部もしくは溶液内部へ運び去られる。

過程(A)，(C)が物質移動（Mass transfer）の過程，過程(B)が電子授受（electron transfer or charge transfer¹⁷⁾）の過程である。これら各過程を UO_2^{2+} の電解還元反応に適用すると，Fig. 3-1 のように図示できる。

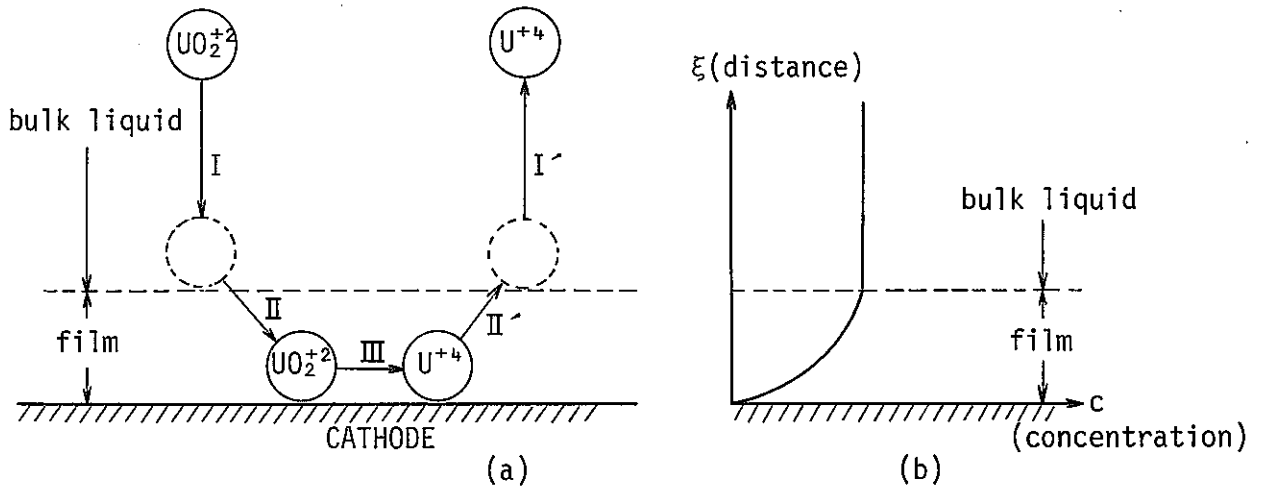


Fig. 3-1 Scheme of UO_2^{2+} electro-reduction

溶液中の UO_2^{2+} ion は，電極表面近傍に存在する境膜を通して電極表面に達し，ここで， UO_2^{2+} は U^{4+} に還元され， U^{4+} は境膜を通して溶液中に拡散して行く。図中の I，I'，II，II' の各過程は物質移動の過程であり，III の過程が電子授受の過程である。このような各過程を経て進行する電解還元反応の律速段階は，各過程の速度比によって決まる。もし，物質移動の速度が，電子授受の速度と較べ遅いならば，物質移動過程（拡散過程）が律速段階となり，物質移動速度が早いならば，電極表面の電子授受反応が律速段階となる。

一般に，無機電解反応では，電子授受反応速度が早く，拡散過程が律速段階であるといわれており，¹⁶⁾ UO_2^{2+} 電解還元においても拡散過程が律速段階になっていることが H. Schmieler 等⁸⁾ 及び M. Krumpelt¹⁰⁾ によって指摘されている。したがって，本報告においても，電解還元反応は電極近傍における拡散過程が律速段階になるものとし，電解速度が被還元物質濃度の1次に比

例ずるとして電解還元速度式を導いた。

なお、既往文献^{15), 16), 17)}によると、拡散相における拡散過程が律速段階にある場合の物質移動速度(j)は、拡散、対流、泳動からなり、次式で表わされる。

$$j = -D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right) + v \cdot c - \frac{DzF}{RT} \cdot C \cdot \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right) \quad (i)$$

ただし、 D ：イオンの拡散定数

F ：ファラデー定数

y ：電極面からの法線距離

v ：電解液の y 方向の速度成分

z ：イオンの電荷数

R ：気体定数

T ：絶対温度

ϕ ：電位

本報告の場合、電極反応に与らない電解質（硝酸）が多量に加えられているので、電解還元にかかる成分の泳動は殆んど無視でき、(i)式の泳動の項は消去できる。又、電極面での流れが静止していると考えると、 $v=0$ となる。したがって、次式を得る。¹⁵⁾

$$j \propto D \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{y=0} \quad (ii)$$

拡散相の厚さを、 δ とすれば、

$$j \propto \frac{D}{\delta} (C_{\infty} - C_0) \quad (iii)$$

ただし、 δ ：拡散相の厚さ

D ：拡散定数

C_{∞} 、 C_0 ：電解液本体及び電極面での濃度

を得、 D/δ は物質移動についての速度定数に相当するものである。¹⁶⁾又、 δ は攪拌状態によって定まる量である。

本報告の反応速度式においては、 D/δ （攪拌及び拡散による効果）は、濃度項以外の係数の中に包含されるものとした。

3.1 電解還元反応速度式の誘導

3.1.1 電解槽容積基準のウラン電解還元反応速度式

H. Schmieder のKFKレポート⁸⁾の23～29頁に記載される UO_2^{2+} 電解還元に関する諸データを整理してFig. 3-1を得、 U^{4+} 生成速度と電流密度の関係式として下記式を得るこ

とができた。

$$r_u^* = k_u^* \cdot [Id]^n \quad (3-1)$$

ただし, r^* : 電極単位面積当りの U^{4+} 生成速度 [mg/h·cm²]

[Id]: 電流密度 [mA/cm²]

(3-1) 式の r^* を, 電解槽容積当りの U^{4+} 生成速度に換算し, 次式を得る。

$$-\frac{F_q \cdot \ell}{O_K} \cdot \frac{d[U(V)]}{dt} = k_u^{**} \cdot [Id]^n \quad (3-2)$$

ただし, $-\frac{d[U(V)]}{dt}$: U^{4+} 生成速度 [mg/h·ℓ]

: Cell 断面積 [cm²]

: Cell 長さ [cm]

: cathode 表面積 [cm²]

Fig. 3-1 から (3-2) 式の n を求め得る。

$$4.5 \leq [Id] \leq 20, \quad n = 0.448 \quad (3-3)$$

$$[Id] \leq 4.5, \quad n = 0.865 \quad (3-4)$$

一方, H. Schmieder⁸⁾ 及び M. Krumpelt¹⁰⁾ によると, UO_2^{2+} 電解還元速度は, UO_2^{2+} の濃度に関し 1 次である。したがって, 次式を得る。

$$-\frac{d[U(V)]}{dt} = k_u^{***} [U(V)] \quad (3-5)$$

(3-1), (3-2), (3-3), (3-4) 式より次式を得る。

$$(I): 4.5 \leq [Id] \leq 20, \quad -\frac{d[U(V)]}{dt} = k_u' \cdot \frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \cdot [Id]^{0.448} [U(V)] \quad (3-6)$$

$$k_u^I = k_u' \cdot \frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \cdot [Id]^{0.448} \quad (3-7)$$

$$(II): [Id] \leq 4.5, \quad -\frac{d[U(V)]}{dt} = k_u' \cdot \frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \cdot [Id]^{0.865} [U(V)] \quad (3-8)$$

$$k_u^{II} = k_u' \cdot \frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \cdot [Id]^{0.865} \quad (3-9)$$

ただし, $O_K/F_q \cdot \ell$: 電極特性値

なお, (3-6) 及び (3-8) 式から明らかなように, 攪拌及び拡散の効果は, k_u^I 又は k_u^{II} に包含されている。又, (3-6), (3-8) 式の数値定数 k_u' は, H. Schmieder 等⁸⁾ の完全混合系実験データを用いて次のようにして求めることができる。

今, 電極を装着した内容積 V [cm³] の反応器に入る原料供給速度を F [cm³/h] とし, 反応

速度を r [g/cm³·h], U(V) の初濃度を $[U(V)]_0$, t 時間後の U(V) 濃度を $[U(V)]$ とすると, 完全混合系反応器において次式が成立する。

$$F \cdot \left\{ \frac{d[U(V)]}{dt} \right\} = F \cdot \{ [U(V)]_0 - [U(V)] \} - r \cdot V \quad (3-10)$$

$$r = k_u \cdot [U(V)] \quad (3-11)$$

定常状態において, (3-10), (3-11) 式から次式を得る。

$$F \cdot \{ [U(V)]_0 - [U(V)] \} = k_u \cdot [U(V)] \cdot V \quad (3-12)$$

したがって,

$$k_u = \frac{F}{V} \cdot \left\{ \frac{[U(V)]_0}{[U(V)]} - 1 \right\} \quad (3-13)$$

一方, UO_2^{2+} の電解還元による U^{4+} 生成量を R [g/h] とすると, 次式を得る。

$$F \cdot \{ [U(V)]_0 - [U(V)] \} = R \quad (3-14)$$

$$[U(V)] = [U(V)]_0 - \frac{R}{F} \quad (3-15)$$

(3-13), (3-15) 式より次式を得る。

$$k_u = \frac{F}{V} \cdot \left\{ \frac{[U(V)]_0}{[U(V)]_0 - \frac{R}{F}} - 1 \right\} \quad (3-16)$$

$$k_u = \frac{F}{V} \cdot \left\{ \frac{1}{1 - \frac{R}{F \cdot [U(V)]_0}} - 1 \right\} \quad (3-17)$$

(3-17) 式に, H. Schmieler の KFK-レポート⁸⁾ の 26 頁及び 28 頁のデータを代入することにより k_u^{II} , $k_u^{(I)}$, k_u^{II} , $k_u^{(III)}$ を求めることができる。

[1]. $4.5 \leq [Id] \leq 20$ の場合

• KFK レポート 26 頁のデータ

• $R = 2.17$ [g/h]

• $F = 60$ [u/h]

• $V = 55$ [cc]

• $[Id] = 16.9$ [mA/cm²]

• $O_K = 71$ [cm²]

• $F \cdot [U(V)]_0 = 2.86$ [g/h]

$$k_u^{I} = 5.73 \times 10^{-2} \text{ [1/min]} \quad (3-18)$$

$$k_u^{(I)} = 1.25 \times 10^{-2}$$

〔Ⅱ〕, $[Id] \leq 4.5$ の場合

- KFK レポート, 28 頁のデータ
- $R = 37$ [g/h]
- $[Id] = 4.3$ [mA/cm²]
- $V = 2,520$ [cc]
- $O_K = 2,350$ [cm²]
- $F = 5,000$ [cc/h]
- $F \cdot [U(V)]_0 = 184.5$ [g/h]
- $k_u^{(II)} = 8.27 \times 10^{-3}$ [1/min] (3-19)
- $k_u^{(III)} = 2.52 \times 10^{-3}$

3.1.2 水相容積基準のウラン電解還元反応速度式

KFK レポートのデータに基づき誘導した 3.1.1 ウラン電解還元反応速度式は、速度式の誘導過程から明らかなように、幾何学的特性容積 ($F_q \cdot \ell$) に基づくものである。ミキサーセトラの場合、電解槽容積は $F_q \cdot \ell$ にほぼ等しいが、電極が局部的に装着されている電解槽、例えば、パルスカラムのような場合には、パルスカラムの理論段 1 段当りの電極特性容積を考慮する必要がある。

今、パルスカラムの理論段数を N_s 、カソード段数を N_{cath} とし、 F_A 、 F_w を塔内に流入する油、水相の流量とするならば、電極特性容積 ($F_q \cdot \ell$) に基づく電解還元速度を各段の水相容積基準に換算し、次の様な補正項(φ)を得る。

$$\varphi_i = \frac{(F_q \cdot \ell) \cdot \left(\frac{N_{cath}}{N_s} \right)}{V_i \cdot \frac{F_w}{F_A + F_w}} \quad (3-20)$$

ただし、 V_i : i 段の容積

したがって、パルスカラムの i 段 (理論段) における電解還元速度式として次式を得る。

[パルスカラム]

$$\frac{d[U(V)]_i}{dt} = k_u' \cdot \left[\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right] \cdot [Id]_i^n \cdot [U(V)]_i \cdot \varphi_i \quad (3-21)$$

$$4.5 \leq [Id], \quad n=0.448, \quad k_u' = 0.75 \quad [1/h]$$

$$4.5 \leq [Id], \quad n=0.865, \quad k_u' = 0.151 \quad [1/h]$$

又、パルスカラムの*i*段における水相滞留時間 (θ_w^i) は次式で表わし得る。

$$\begin{aligned}\theta_w^i &= \frac{(F_q \cdot \ell) \cdot \left(\frac{N_{cath}}{N_s}\right) \cdot \left(\frac{F_w}{F_A + F_w}\right)}{F_w} \\ &= \left(\frac{F_q \cdot \ell}{F_A + F_w}\right) \cdot \left(\frac{N_{cath}}{N_s}\right)\end{aligned}\quad (3-22)$$

(3-22) 式を用いて、*i* 段の水相における U^{4+} 生成量は、近似的に次のように表現できる。

$$[U(V)]_i = k'_u \cdot \left[\frac{O_K}{F_q \cdot \ell}\right] \cdot [Id]_i^n \cdot [U(V)]_i^* \cdot \varphi_i \cdot \theta_w^i \quad (3-23)$$

ただし、 $[U(V)]_i^*$: *i* 段における水相の平衡濃度

電解還元により生成する U^{4+} は、系内に HNO_2 が存在すると容易に酸化され、 UO_2^{2+} となるが、 N_2H_4 添加により U^{4+} の再酸化が全く起こらないとするならば、塔内における U^{4+} の発生量は、(3-22)、(3-23) 式を用いて次式のように表わし得る。

$$[U(V)]_{in Aq}^{Total} = \sum_i^{N_s} \cdot k'_u \cdot \left[\frac{O_K}{F_q \cdot \ell}\right] \cdot [Id]_i^n \cdot [U(V)]_i^* \cdot \left[\frac{(F_q \cdot \ell)^2}{V_i \cdot F_A}\right] \cdot \left[\frac{N_{cath}}{N_s}\right]^2 \quad (3-24)$$

(3-24) 式は、(3-21) 式の積分式に相当する。もし、 U^{4+} が塔頂から全く損失しない場合には、(3-24) 式における $[U(V)]_{in Aq}^{Total}$ は塔底から流出する水相中の U^{4+} 濃度に等しい。(3-24) 式を用いれば、手計算により塔内の U^{4+} 発生量を推定することも可能である。

次に、3.1.1 ウラン電解還元速度式を、油水相供給速度 F_A 、 F_w のミキサーセトラに適用する場合には、各段におけるミキサー部、セトラ部の電極特性容積及び水相容積が反応に寄与する割合を考慮する必要がある。

今、ミキサーセトラ抽出器の*i*段におけるミキサー部、セトラ部の電極特性容積及び補正項 φ_i を、 V_{im}^i 、 V_{is}^i 、 φ_m^i 、 φ_s^i とし、*i* 段の電極特性容積を V_{q1}^i とすると、次の関係式を得る。

$$V_{q1}^i = V_{im}^i + V_{is}^i \quad (3-25)$$

$$V_{im}^i = V_{q1}^i \cdot \frac{H_m^i}{H_m^i + H_s^i} \quad (3-26)$$

$$V_{is}^i = V_{q1}^i \cdot \frac{H_s^i}{H_m^i + H_s^i} \quad (3-27)$$

$$\varphi_m^i = \frac{V_{im}^i}{H_{ms}^i} \quad (3-28)$$

$$\varphi_s^i = \frac{V_{is}^i}{H_{ss}^i} \quad (3-29)$$

ただし, H_m^i, H_s^i : i 段におけるミキサー部, セトラ部の容積

H_{ma}^i, H_{sa}^i : i 段におけるミキサー部, セトラ部の水相容積

i 段における時間 t の U^{4+}, UO_2^{2+} 濃度を $x_{u+4,m}(t), x_{u+6,s}(t)$ (サフィックス S はセトラ部を指す) とすると, ミキサーセトラの i 段における電解還元速度式として次式を得る。

[ミキサーセトラ]

$$(ミキサー部) : H_{ma}^i \cdot \frac{d x_{u+4,m}^i(t)}{dt} = k'_u \cdot \left[\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right] \cdot [Id(i)]^n \cdot x_{u+6,m}(t) \cdot \varphi_m^i \cdot H_{ma}^i \quad (3-30)$$

$$(セトラ部) : H_{sa}^i \cdot \frac{d x_{u+4,s}^i(t)}{dt} = k'_u \cdot \left[\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right] \cdot [Id(i)]^n \cdot x_{u+6,s}(t) \cdot \varphi_s^i \cdot H_{sa}^i$$

$$4.5 \leq [Id(i)], n=0.448, k'_u=0.75 \quad [1/h]$$

$$4.5 \geq [Id(i)], n=0.865, k'_u=0.151 \quad [1/h]$$

ただし, $[O_K/F_q \cdot \ell]$: 電極特性値

(3-30) 式により, ミキサーセトラの i 段において, ミキサー部, セトラ部の UO_2^{2+} 電解還元速度を別々に解くことが可能である。

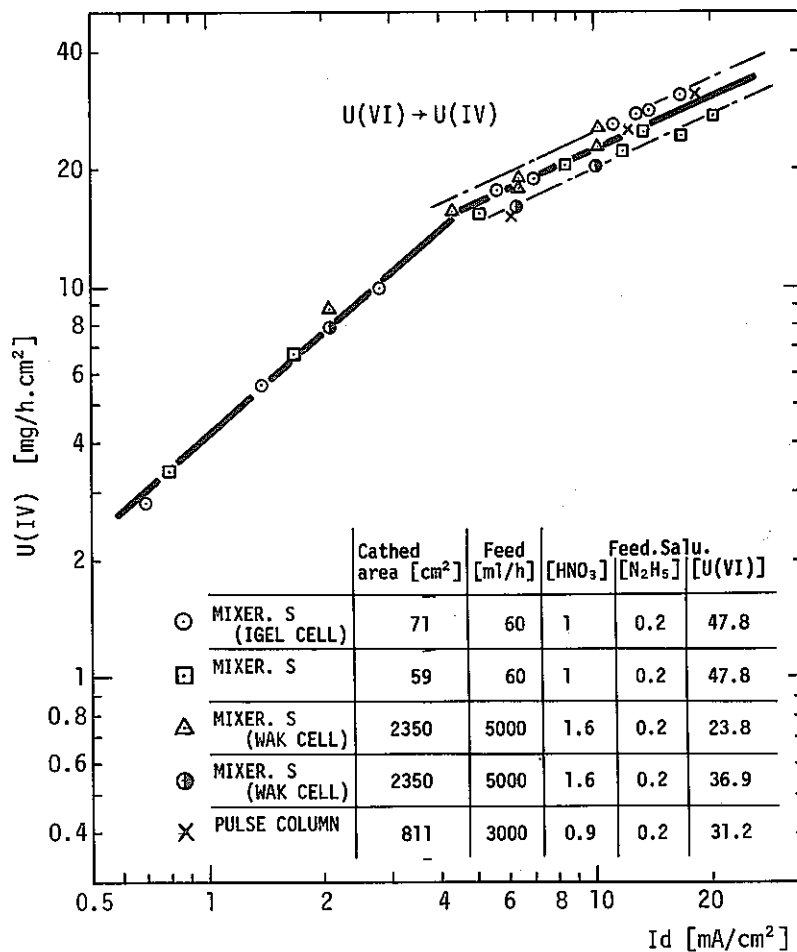


Fig. 3-1 Current density and rate of electrolytic U(IV) formation

3.1.3 電解槽容積基準のプルトニウム電解還元反応速度式

3.1.1のウラン電解還元反応速度式を誘導したと同様の方法により、H. Schmieler の KFK-レポート⁸⁾ 13頁に記載されるプルトニウム電解還元に関するデータを整理しFig.3-2を得た。

Fig. 3-2より、 Pu^{4+} 電解還元に関する(3-1)式のnを求め、 Pu^{4+} 電解還元速度式として次式を得ることができた。

$$-\frac{d[Pu(IV)]}{dt} = k_p' \cdot \frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \cdot [Id]^{0.331} \cdot [Pu(IV)] \quad (3-31)$$

$$k_p = k_p' \cdot \frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \cdot [Id]^{0.331} \quad (3-32)$$

(3-31)式の数値定数を求めるに必要な供給液量または、プルトニウム濃度に関するデータは文献⁸⁾に記載されていない。したがって、 UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} が同一濃度の場合について、 UO_2^{2+} 還元速度に対する速度比率から k_p を算出した。(3-6)、(3-31)式及び、Fig. 3-1、Fig. 3-2に示す U^{4+} 、 Pu^{3+} 生成速度と電流密度の関係から、次式を得る。

$$\frac{k_p}{k_u(I)} = \frac{k_p'}{k_u(I) \cdot [Id]^{0.117}} = 0.117 \quad (3-33)$$

(3-33)式から Pu^{4+} 電解還元における電流密度が上限と思われる $[Id] = 2.0[mA/cm^2]$ の場合について、次式を得る。

$$k_p = 6.70 \times 10^{-3} [1/min] \quad (3-34)$$

$$k_p' = 1.91 \times 10^{-3}$$

3.1.4 水相容積基準のプルトニウム電解還元反応速度式

3.1.2のウラン電解還元反応速度式を誘導したと同様の方法により、補正項 ϕ を導入し、パルスカラム、ミキサーセトラの両場合につき、プルトニウム電解反応速度式として次式を得た。

(パルスカラム)

$$\frac{d[Pu(III)]_i}{dt} = k_p' \cdot \left[\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right] \cdot [Id]_i^{0.331} \cdot [Pu(IV)]_i \cdot \phi_i \quad (3-35)$$

$$k_p' = 0.114 [1/h]$$

(ミキサーセトラ)

$$(\text{ミキサー部}) : H_{ms}^i \cdot \frac{dx_{pu+3,m}^i(t)}{dt} = k_p' \cdot \left[\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right] \cdot [Id(i)]^n \cdot x_{pu+4,m}^i(t) \cdot \phi_m^i \cdot H_{ms}^i \quad (3-36)$$

$$(\text{セトラ部}) : H_{sa}^i \cdot \frac{dx_{pu+3,m}^i(t)}{dt} = k_p' \cdot \left[\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right] \cdot [Id(i)]^n \cdot x_{pu+4,s}^i(t) \cdot \phi_s^i \cdot H_{sa}^i$$

ただし, $[O_K/F_q \cdot \ell]$: 電極特性値

(3-36) 式により 3.1.2 の UO_2^{2+} 電解還元反応速度式と同様にミキサーセトラの i 段において, ミキサー部, セトラ部の Pu^{4+} 電解還元速度を別々に解くことが可能である。

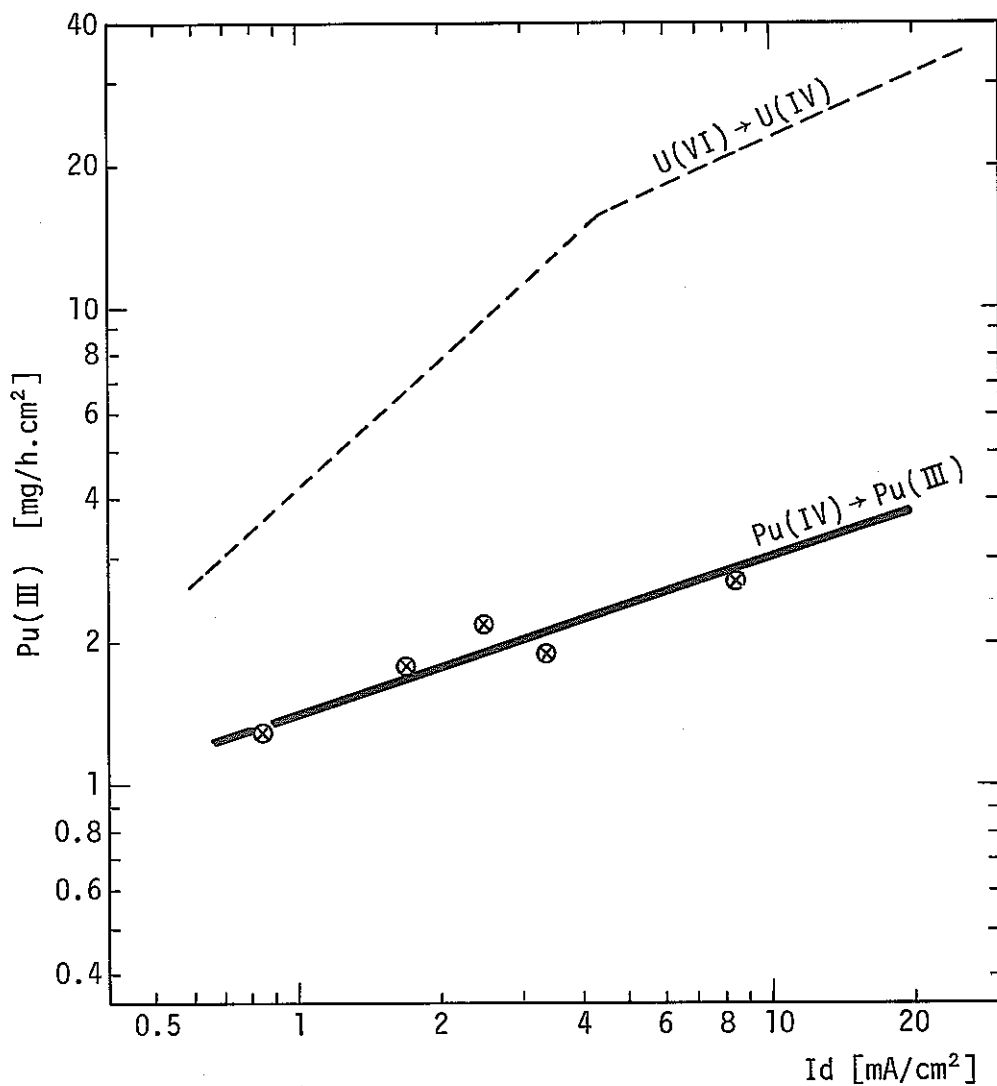


Fig. 3-2 Current density and rate of electrolytic Pu(III) formation

3.2 電解還元反応速度式の検証

H. Schmieder 等のKFKレポート⁸⁾に記載される実験データを基に誘導した電解還元反応速度式が、他の実験データについても成立するかどうかにつき、我々の実験室データ及び実規模データを用いてしらべた。

3.2.1 実験室データによる検証

UO₂²⁺ 電解還元反応速度式は、(3-21)式により次の様に与えられる。

$$-\frac{d[U(V)]}{dt} = k_u' \cdot \left[\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right] \cdot [Id]^n \cdot \varphi \cdot [U(V)] \quad (3-38)$$

ただし、 $[Id] \geq 4.5$ において、 $n = 0.448$, $k_u' = 0.75 [1/h]$

(3-38)式の φ は、電解還元反応の場合を水相基準とするための補正項である回分式電解還元の場合には、 φ は次式で与えられる。

$$\text{(回分式)}, \quad \varphi = \frac{F_q \cdot \ell}{V} \quad (3-39)$$

ただし、 $F_q \cdot \ell$: 電極特性容積 [ℓ]

V : 電解槽容積 [ℓ]

電解還元反応を回分方式で操作する場合には、電解槽内流体の流れ形体は、押し出し流れ型に相当するから、(3-38)式の反応速度は積分型で用いられねばならない。(3-38)式を積分し、次式を得る。

$$\ell_n \cdot \left\{ \frac{[U(V)]_0}{[U(V)]} \right\} = k_u' \cdot \left(\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right) \cdot [Id]^{0.448} \cdot \varphi \cdot t \quad (3-40)$$

今、UO₂²⁺ 電解還元率を η とすると、 $\eta = \{ [U(V)]_0 - [U(V)] \} / [U(V)]_0$ 。

したがって、 $[U(V)] / [U(V)]_0 = 1 - \eta$ 、をえる。この式を(3-40)式に代入することにより、還元反応時間(t)は、次式で与えられる。

$$t = \frac{\ell_n \frac{1}{1-\eta}}{k_u' \cdot \left(\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right) \cdot [Id]^{0.448} \cdot \varphi}, \quad [h] \quad (3-41)$$

(3-41)式は、電解還元率(η)と電解還元反応時間(t)との関係を表わす式である。この式に電解還元操作条件を代入することにより、電解還元率 η を達成するに要する電解還元反応時間が推定できる。

我々の小規模装置によるUO₂²⁺電解還元条件を次に示した。

Table 3-1 Operating condition in laboratory scale

Electrolysis cell volume: 500 ml

Electrolyte composition: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, 0.12 mol/l
 HNO_3 , 0.5 mol/l
 N_2H_4 , 1.0 mol/l

Temperature of electrolysis cell: 25°C

Agitation: magnetic stirrer

Area of Cathode: 92.5 cm²

Current density: 10.8 mA/cm²

(current efficiency: 0.8)

Electrolysis cell:

Pt. Anode: 1φ × 5.5 mm
 Pt. Cathode: 50 mm × 185 mm

電解還元装置を Fig. 3.3 に示した。Table 3-1 の条件の数値を (3-41) 式に代入し、次式を得る。

$$t(h) = \frac{\ell_n(1/1-\eta)}{k_u' \cdot \left[\frac{O_K}{V} \right] \cdot [Id]^{0.448}} = \frac{\ell_n(1/1-\eta)}{0.386} \quad (3-42)$$

(3-42) 式を用いて、各電解還元率(η)に対する電解還元時間(t)を推算した。結果を、Table 3-2 に示す。

Table 3-2 Predicted values of reaction time for each electro-reductivity η

η	t(h)
0.8	4.2
0.7	3.1
0.6	2.4
0.5	1.8
0.4	1.4
0.2	0.6

Table 3-2 の推算結果を Fig. 3-4 に、実験結果と共に示した。Fig. 3-4 は(3-41)式から計算した推算値と実験値とが極めて良く一致していることを示している。したがって、(3-41)式の基本式である(3-38)式は、 UO_2^{2+} 電解還元反応速度式として妥当で

ある。

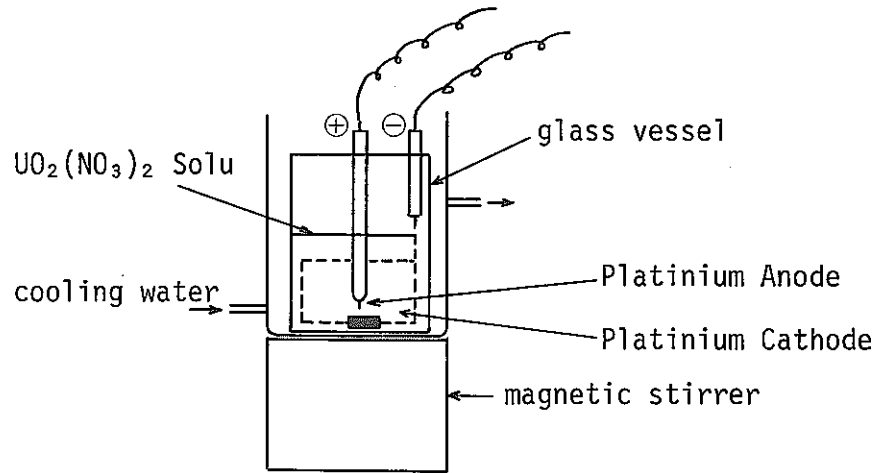


Fig. 3-3 Experimental Apparatus.

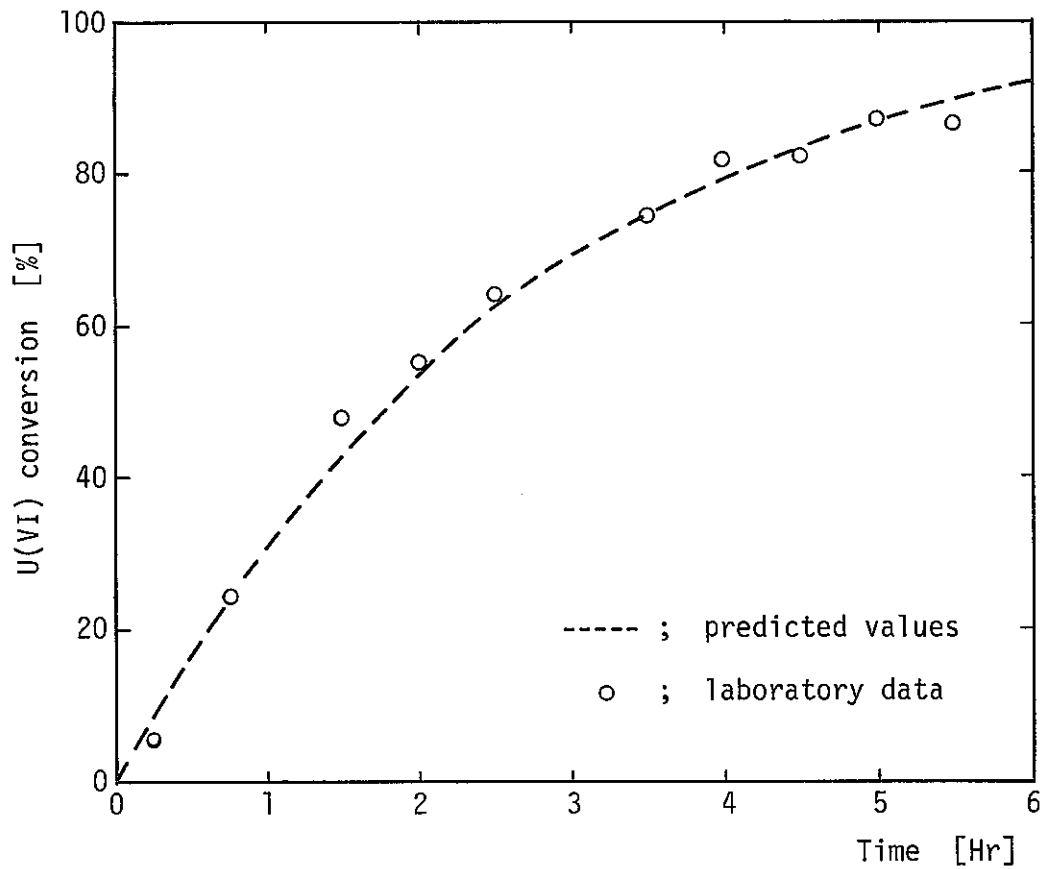


Fig. 3-4 Comparison of predicted values and laboratory data in U(VI) electro-reduction.

3.2.2 実規模データによる検証

実規模装置における硝酸ウラナス発生用電解槽の電極配置図を Fig. 3-5 に示した。この電解槽の操作条件は次の通りである。

Table 3-3 Operating condition in technical scale

Area of cathode (Ok):	4550 [cm ²]
Total current:	370 × 2 [Amp]
	(current efficiency, 56%)
Electrode characteristic volume (Fq.ℓ):	5.9 [ℓ]
Electro-cell volume (V):	300 [ℓ]
ψ = Fq.ℓ/V = 0.0197, [Id] _o = 81.3 [mA/cm ²]	

ただし、電流密度は、陰極棒表面上に均等に分布しているものとして算出した。

また、陰極表面積は、陰極棒の⊕極に面している部分の表面積を採用した。Table 3-3 の条件の数値を (3-41) 式に代入し、次式を得る。

$$t(h) = \frac{\ell_n(1/1-\eta)}{k'_u \cdot \left(\frac{Ok}{V}\right) \cdot [Id]^{0.448}} = \frac{\ell_n(1/1-\eta)}{0.06} \quad (3-43)$$

(3-43) 式を用いて、各電解還元率(η)に対する電解還元反応時間(t)を推算した。

Table 3-4 Predicted values of reaction time for each electro-reductivity η

η	t(h)
0.8	26.8
0.7	20.0
0.6	15.3
0.5	11.5
0.4	8.8
0.2	3.7

Table 3-4 の η と t(h) の関係を Fig. 3-6 に、実測値と共に示した。Fig. 3-6 は、(3-41) 式から計算した推算値と実測値とが極めてよく一致していることを示している。

したがって、KFK レポート⁸⁾から誘導した UO₂²⁺ 電解還元速度式 (3-21) 式および同電解還元反応速度定数は、実験室規模のデータに対してだけでなく実規模装置のデータに対しても妥当な式である。

なお、プルトニウムの電解還元速度定数である(3-34)式は、KFKレポート⁸⁾に記載される不完全なデータを基に誘導したものであるが、M. Krumpelt¹⁰⁾はプルトニウムの電解還元速度に対し、1次反応速度定数(k_p)として $k_p = 1.5 \times 10^{-3} [1/\text{min}]$ を報告しており、(3-34)式の還元速度定数とオーダーが一致している。したがって、本報告のプルトニウム電解還元速度定数(3-34)式は、ほぼ妥当な値であると判断される。

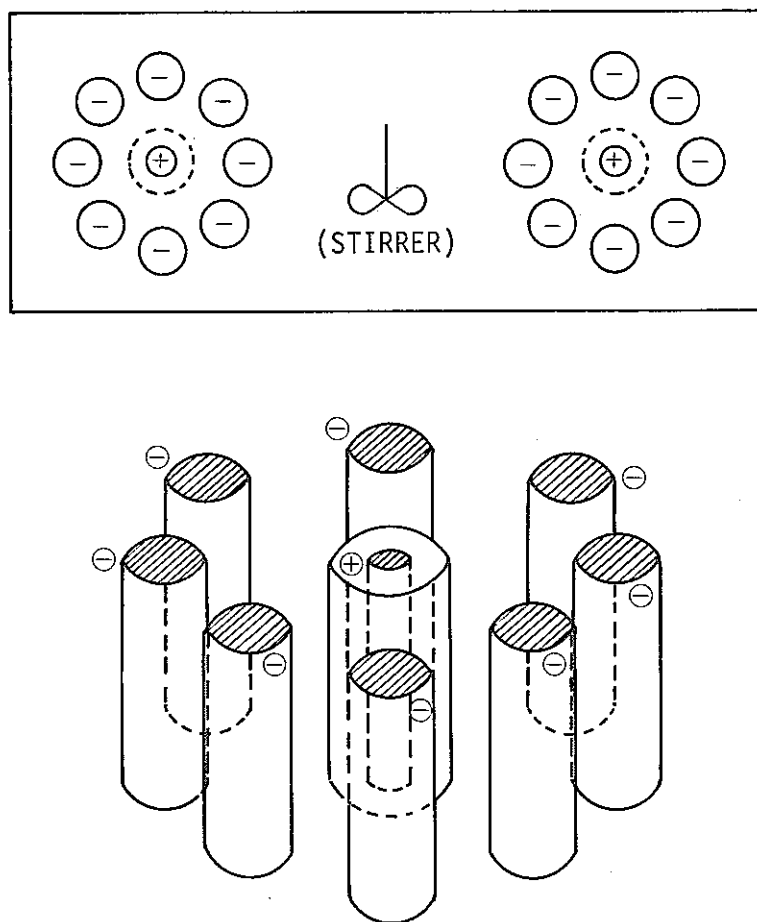


Fig. 3-5 Technical scale electrode for producing uranous nitrate.

Electrolysis cell :

Cathode : graphite, $29\phi \times 500$.

Anode : platinized titanium, $40\phi \times 500$.

Diaphragm : porous ceramic cylindrical diaphragm.

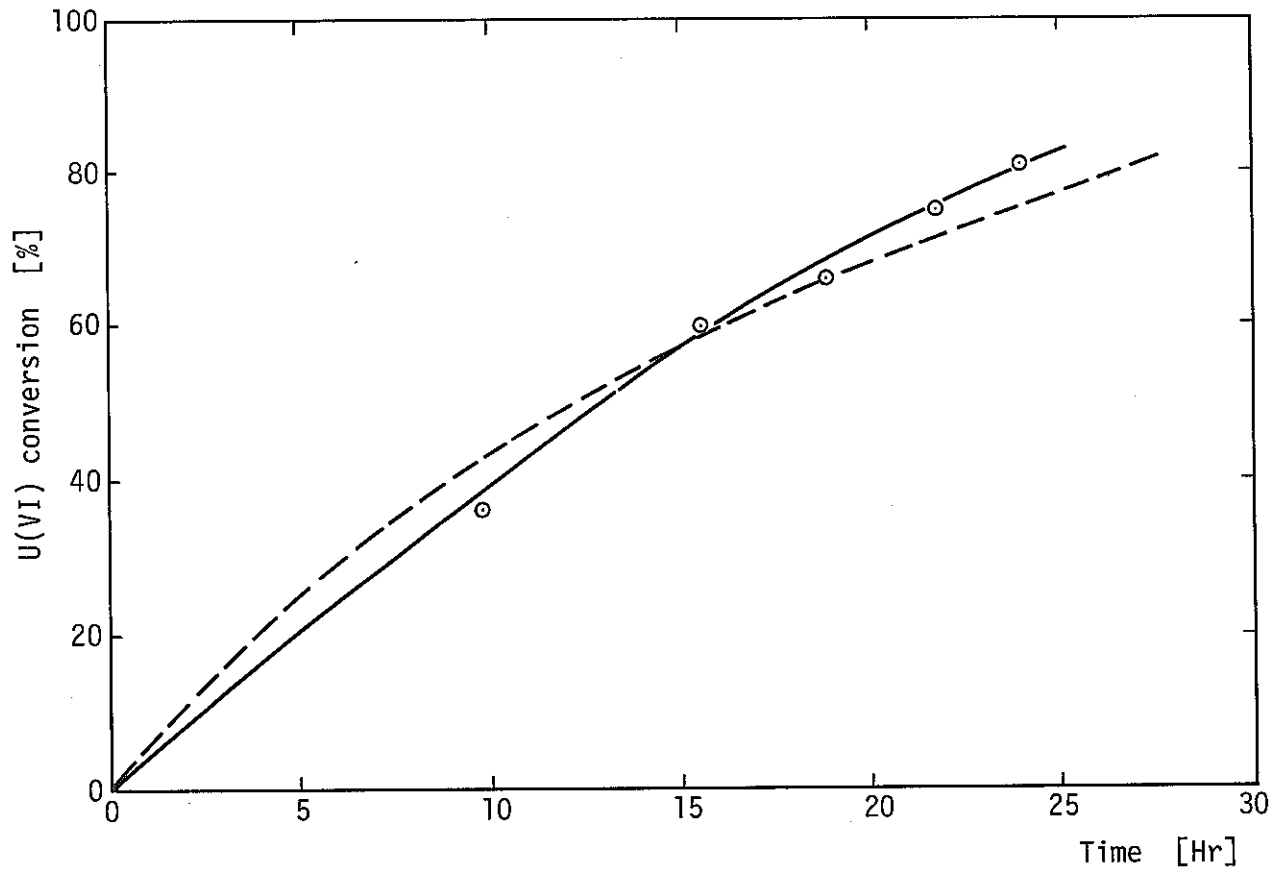


Fig. 3-6 Comparison of predicted values and technical scale data.

—○— ; technical data
----- ; predicted value

4. 電解還元速度組込MIXSETコードによる計算

KFKレポート⁸⁾に記載されている実験データを基に誘導した電解還元反応速度式は、我々の実験室データ及び実規模データにより検証した結果、実験室規模、実規模装置のいずれに対しても妥当な速度式であることが明らかとなった。そこで、この電解還元反応速度式を(3-21)式、(3-30)式に示したような形の速度式に修正し、この速度式を既存のMIXSET計算コード¹⁸⁾に組み込み、既往文献に記載される電解還元法ピューレックスプロセスのシミュレーションを行った。

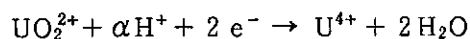
MIXSET計算コード¹⁸⁾は、ピューレックスプロセスがシミュレートできるように開発された計算コードであって、プルトニウムの還元方法として、ヒドロキシルアミンによる還元法、および U^{4+} による還元法を内蔵している。したがって、このMIXSET計算コード¹⁸⁾に電解還元反応速度式をサブルーチンとして追加的に組み込めば、計算の中で電解還元によって生成した U^{4+} は、既に内蔵されている U^{4+} 還元法サブルーチンによりプルトニウムを化学還元する。すなわち、MIXSET計算コード¹⁸⁾に電解還元速度式のみを組み込むことにより、電解還元反応と化学的還元反応を同時に追跡することが可能である。

なお、以下の記述においては、電解還元反応速度式を組み込んだMIXSET計算コードを“Revised MIXSET II”とする。

4.1 既往文献ミキサセトラにおける分配工程データの検証

ミキサセトラを使用して電解還元法ピューレックスプロセスの抽出操作を行い、各成分について濃度プロファイルを求めた実験例は、H. Schmieder等のKFKレポート以外に、文献^{7), 14), 19)}があるが、これら文献は電解操作条件について十分な記載がない。そこで、KFKレポート⁸⁾に記載されているミキサセトラ実験データを選び、同レポートのstudy No 14およびstudy No 33の両ケースについてシミュレーション計算を行った。

なお、 UO_2^{2+} 電解還元の際の H^+ 消費量 (α) は、次式において



$\alpha = 1$ とした。理由は第5章において述べた。

4.1.1 Study No14 (KFKレポート⁸⁾)データの検証

この実験データには、供給液であるウラン負荷溶媒の H^+ 濃度についての記載がない。同実験においてはウラン負荷溶媒の流量はストリップ流量の約9倍使用しているから、ウラン負荷溶媒 H^+ 濃度の影響はかなり大きい。そこで、シミュレーション計算と同時に、ウラン負

荷溶媒の H^+ 濃度が抽出効率に及ぼす影響についてもしらべた。その結果、出口水相のプルトニウム液へリークするウラン量は、 $[H^+]_0 = 0.14M$ の場合に実験データに近くなることがわかった。 $[H^+]_0 = 0.14M$ におけるシミュレーション計算結果をFig. 4-1に実験データと共に示した。

シミュレーション計算の電解還元によって生成する U^{4+} 生成量は、還元電流を通电しているStage No.8~15において、実験データと非常に良く一致し、シミュレーションが十分であることを示している。

Stage No.8（供給段）以下において、水相プルトニウム濃度計算値が若干低いのは、シミュレーション計算における H^+ 濃度が若干高いことによるものと推察される。また、Stage No.1~6において、油相プルトニウム計算値がやや低い、その差の絶対値は最大 $1.5 g/l$ であって小さく、殆んど問題にならない。

以上から、Study No.14に関し、Revised MIXSET IIによるシミュレーション計算結果は、実験データと概ね一致し、KFKレポート、Study No.14は十分な精度でシミュレーションされていることがわかった。

4.1.2 Study No.33（KFKレポート⁸⁾）データの検証

この実験は、Study No.14の流量を半減して液滞留時間を2倍とし、電流密度をStudy No.14の $1/2$ 以下として操作しているもので、給液組成はStudy No.14と同じである。

この実験データもまた、Study No.14と同様に、供給液ウラン負荷溶媒 H^+ 濃度の記載がないので、シミュレーション計算と同時に、ウラン負荷溶媒の H^+ 濃度による影響もしらべた。その結果 $[H^+]_0 = 0.10M$ におけるプルトニウムのリークが実験データに最も近いことがわかった。 $[H^+]_0 = 0.10M$ におけるシミュレーション計算結果をFig. 4-2に実験データと共に示した。計算結果による各成分の濃度プロファイルは、実験データと概ね一致している。ただ、Stage No.11~16（ウラン抽出部）における水相 U^{4+} 濃度の実験データが異常に大きい。

ウラン抽出部における電流密度がStudy No.14と較べてかなり小さいにも関わらず、逆に U^{4+} 発生量がStudy No.14におけるよりもかなり大きいのは、実験操作又は、実験データに何らかの誤りがあるものと推察される。

Table 4-1 Identification of KFK-2082, No.14 (Mixer Settler)

Operating condition ; $Ok/Fq.\lambda = 2$

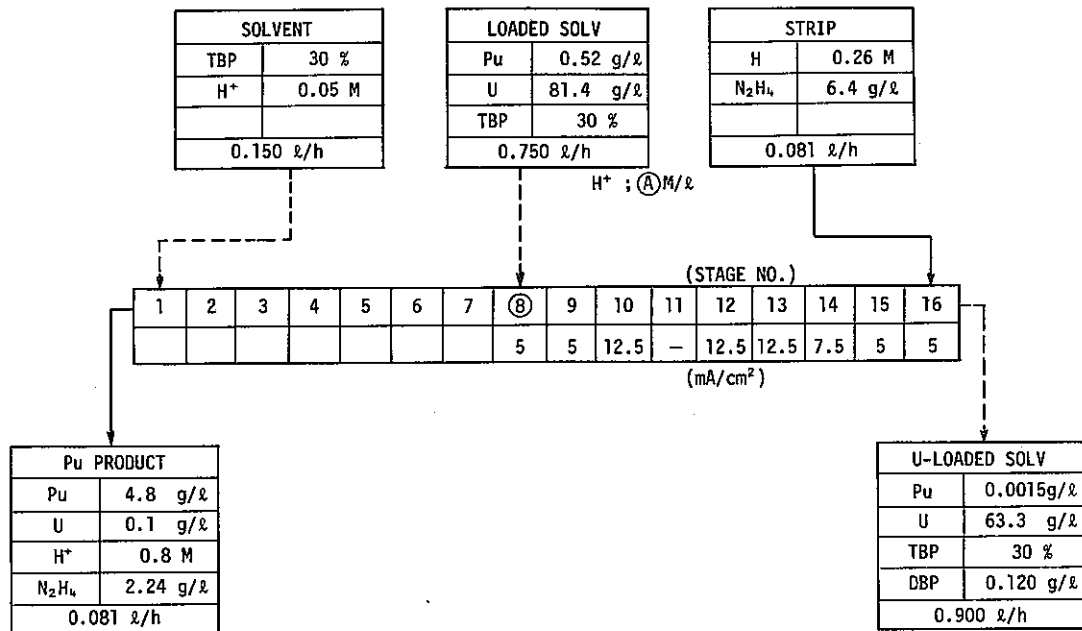
$Fq.\lambda = 0.01[\lambda]$

$Vi = 0.0506[\lambda]$ ($M; 0.02\lambda$
 $S; 0.031\lambda$)

$N_{cath}/N_{th} = 1$

$\alpha = 1$

(No.14 data)



(Calculated results, MIXSET)

LOADED SOLV H+ Ⓐ M/λ	W					O				
	H+ (M/λ)	UO ₂ ²⁺ /U ⁴⁺ (g/λ)	Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ (g/λ)	Pu (g/λ)	U (g/λ)	H+ (M/λ)	UO ₂ ²⁺ /U ⁴⁺ (g/λ)	Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ (g/λ)	Pu (g/λ)	U (g/λ)
0.07	0.57	1.09×10^{-1} /5.65	8.1×10^{-4} /4.8	4.8	5.8	0.049	6.6×10^1 /1.4	2.8×10^{-13} /2.0 × 10 ⁻⁸	2.0×10^{-8}	67.3
0.14	0.96	8.8×10^{-2} /1.4 × 10 ⁻¹	1.4×10^{-1} /4.7	4.8	2.3×10^{-1}	0.064	6.6×10^1 /1.8	6.3×10^{-12} /1.1 × 10 ⁻⁷	1.1×10^{-7}	67.8
0.17	1.12	1.3×10^{-7} /7.3 × 10 ⁻⁸	4.5×10^{-1} /4.4	4.8	2.1×10^{-7}	0.076	6.6×10^1 /1.5	2.0×10^{-8} /5.7 × 10 ⁻⁵	5.7×10^{-5}	67.8
0.20	1.27	3.9×10^{-8} /2.7 × 10 ⁻⁸	4.7×10^{-1} /3.7	4.1	6.6×10^{-8}	0.096	6.7×10^1 /4.8 × 10 ⁻¹	1.1×10^{-2} /4.8 × 10 ⁻²	5.9×10^{-2}	67.8

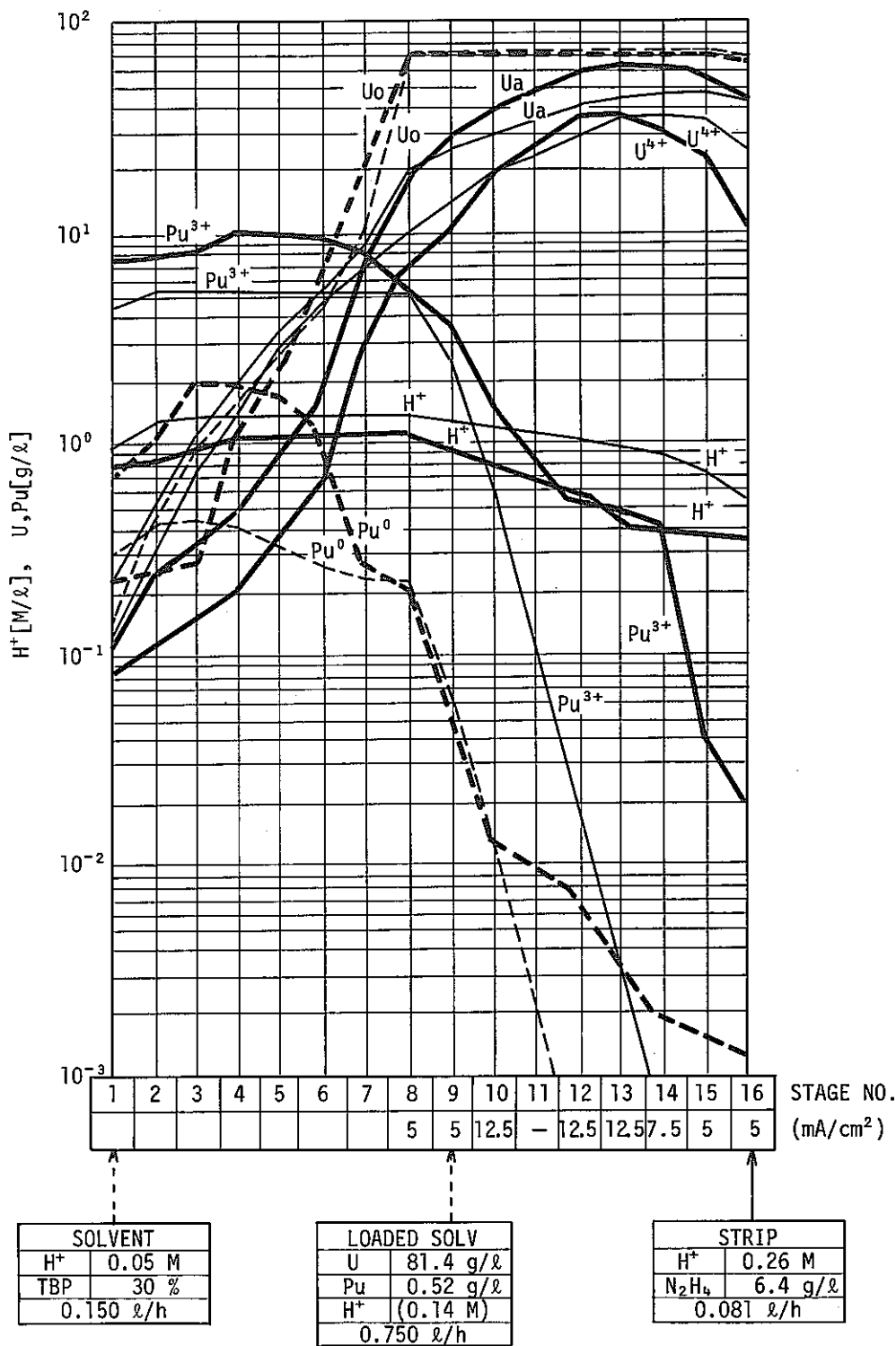


Fig. 4-1 Identification of KFK-2082, No.14 (Mixer Settler)
(Loaded solvent, H⁺=0.14M)

—, - - - ; experimental value (KFK Data)
 —, - - - ; predicted value (MIXSET)

Table 4-2 Identification of KFK-2082, No.33 (Mixer Settler)

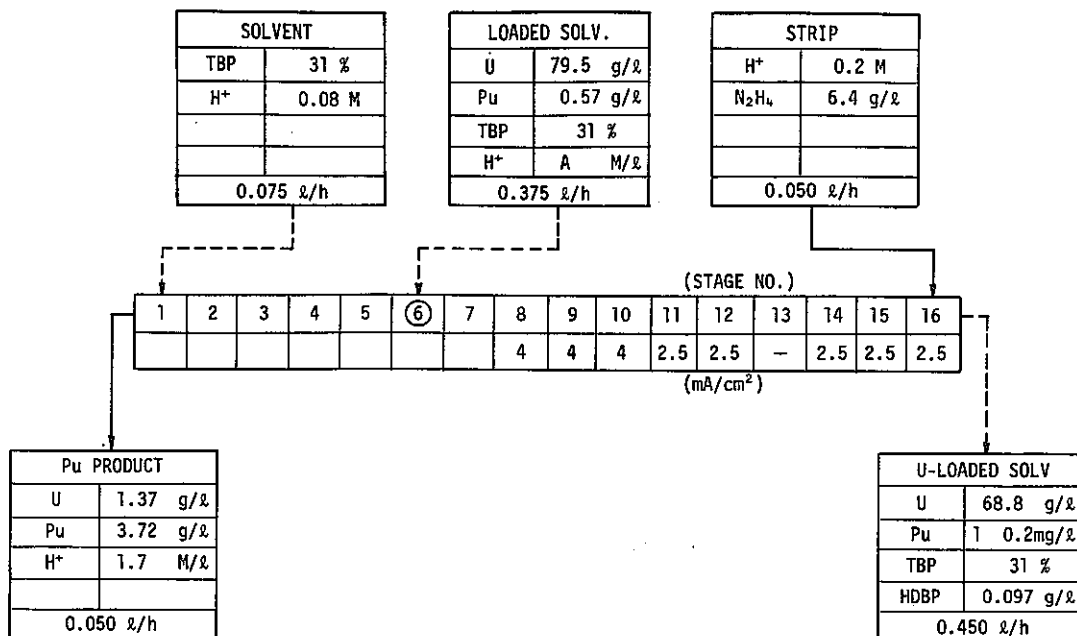
Operating condition ; $Ok/Fq.\ell = 2$

$Fq.\ell = 0.01[\ell]$

$Vi = 0.0506[\ell]$ (M:0.020ℓ)
(S:0.031ℓ)

$N_{cath}/N_{th} = 1, \alpha = 1.$

(No.33 data)



(calculated results, MIXSET)

LOADED SOLV A M/ℓ	W					O				
	H ⁺ (M/ℓ)	UO ₂ ²⁺ /U ⁴⁺ (g/ℓ)	Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ (g/ℓ)	Pu (g/ℓ)	U (g/ℓ)	H ⁺ (M/ℓ)	UO ₂ ²⁺ /U ⁴⁺ (g/ℓ)	Pu ⁴⁺ /Pu ³⁺ (g/ℓ)	Pu (g/ℓ)	U (g/ℓ)
0.07	0.67	$1.3 \times 10^{-1} / 1.3$	$5.7 \times 10^{-3} / 4.3$	4.3	1.4	0.024	$6.6 \times 10^1 / 3.6 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-9} / 1.2 \times 10^{-10}$	2.3×10^{-9}	66.1
0.10	0.84	$3.3 \times 10^{-2} / 8.2 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-1} / 4.0$	4.3	4.1×10^{-2}	0.030	$6.6 \times 10^1 / 1.5 \times 10^{-3}$	$5.3 \times 10^{-8} / 7.7 \times 10^{-9}$	6.1×10^{-8}	66.2
0.12	0.94	$1.5 \times 10^{-5} / 8.7 \times 10^{-7}$	$3.7 \times 10^{-1} / 2.7$	3.1	1.6×10^{-5}	0.035	$6.6 \times 10^1 / 6.8 \times 10^{-8}$	$1.3 \times 10^{-1} / 2.5 \times 10^{-6}$	1.3×10^{-1}	66.3
0.20	1.39	$9.7 \times 10^{-5} / 2.5 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-1} / 4.2 \times 10^{-1}$	5.2×10^{-1}	3.5×10^{-4}	0.05	$6.6 \times 10^1 / 5.0 \times 10^{-8}$	$4.2 \times 10^{-1} / 4.9 \times 10^{-6}$	4.2×10^{-1}	66.3

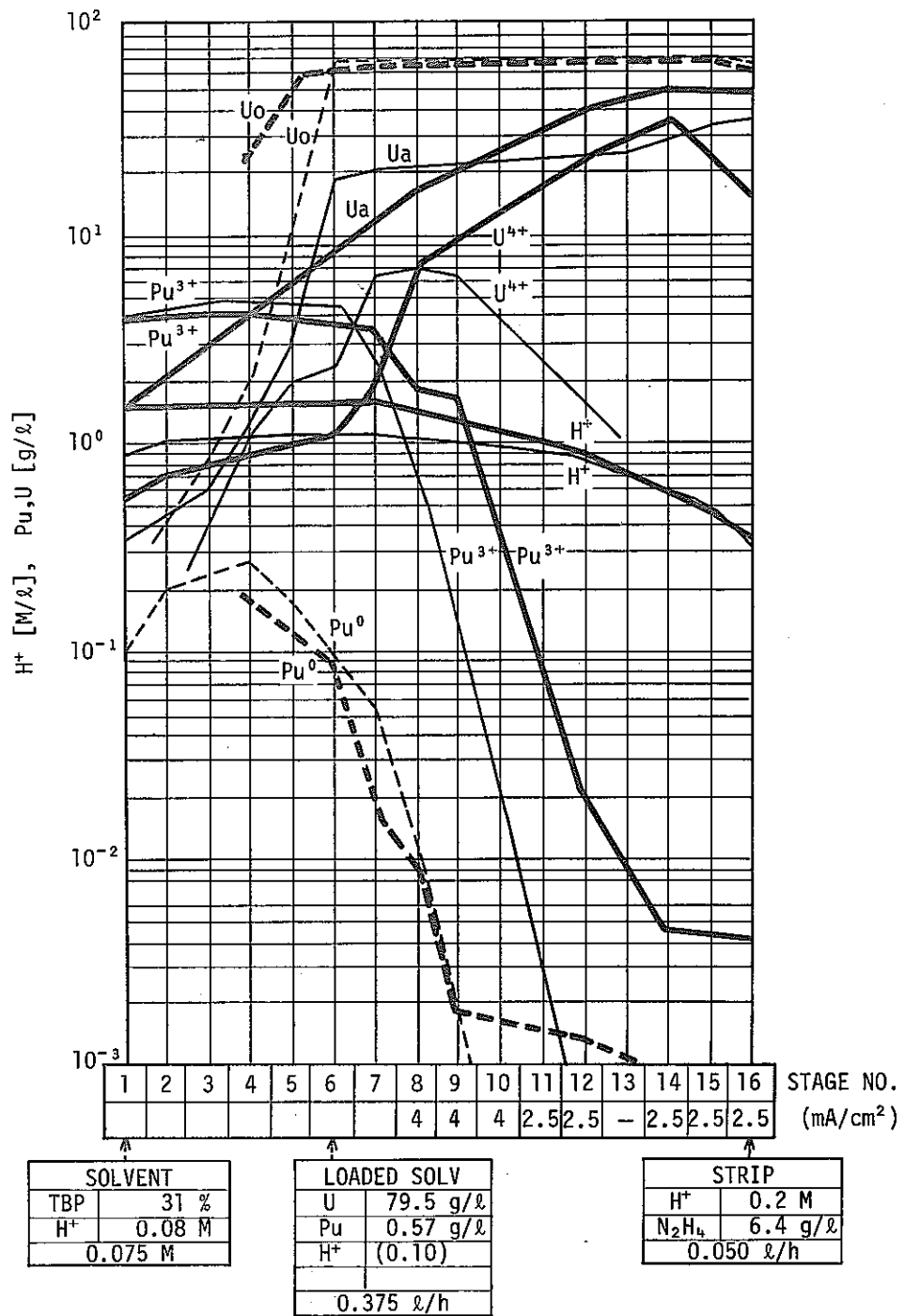


Fig. 4-2 Identification of KFK-2082, No.33 (Mixer Settler)
(Loaded Solvent H⁺=0.10M)

—————, - - - - ; experimental value (KFK Data)
 ————, - - - - ; predicted value (MIXSET)

4.2 既注文献ミキサーセトラにおけるプルトニウム精製工程データの検証

ミキサーセトラにおける分配工程データと同様に、ミキサーセトラにおけるプルトニウム精製工程データを詳述した文献は、KFKレポート⁸⁾以外に見当たらない。そこで、KFKレポートに記載されている study No.22の実験データについて、シミュレーション計算を行った。シミュレーション計算結果を Fig. 4-3 に実験データと共に示した。

計算結果と実験データを比較すると、水相のプルトニウム濃度は両者において、よく一致した。しかし、油相プルトニウム濃度は、計算値の方が見掛上、若干高い。

油相プルトニウム濃度計算値が実験値よりも高くなる理由の1つとして、抽出温度差が挙げられるかも知れない。何故ならば、計算温度 25°C に対して実験温度は 35°C であり、プルトニウム分配係数は、計算の方が高いからである。しかしながら、プルトニウム分配係数の温度変化は比較的小さいことがわかった。

S. B. Watson²⁰⁾等によると、プルトニウム分配係数は、次式で与えられる。

$$K_{Pu} = K_{Pu}^* (4F^{-0.17} - 3) \exp. \left\{ -200 \left(\frac{1}{\tau_0} - \frac{1}{298} \right) \right\}$$

但し、 F : TBP 容積分率

τ_0 : 平衡温度 (°K)

K_{Pu}^* : 25°C における平衡恒数

$$\begin{aligned} \frac{(K_{Pu})_{T=35C}}{(K_{Pu})_{T=25C}} &= \exp. \left\{ -200 \left(\frac{1}{273+35} - \frac{1}{298} \right) \right\} \\ &= \exp. \{ +0.0178 \} \\ &\doteq 1.02 \end{aligned}$$

濃度 35°C におけるプルトニウムの分配係数は、温相 25°C の分配係数よりも僅か 2% 高くなるに過ぎない。温度が 50°C まで上昇したとしても、25°C に対して 5% の増加があるのみである。温度がプルトニウム分配係数に及ぼす影響は極めて小さい。したがって、Fig. 4-3 の Stage No. 7 付近における油相プルトニウム濃度の計算値と実験値の差の原因は、温度ではない。計算値と実験値の差の絶対値が最大 3.5 g/l であることから判断すると、この差が有意差であると考えたことにやゝ無理があるのかも知れない。

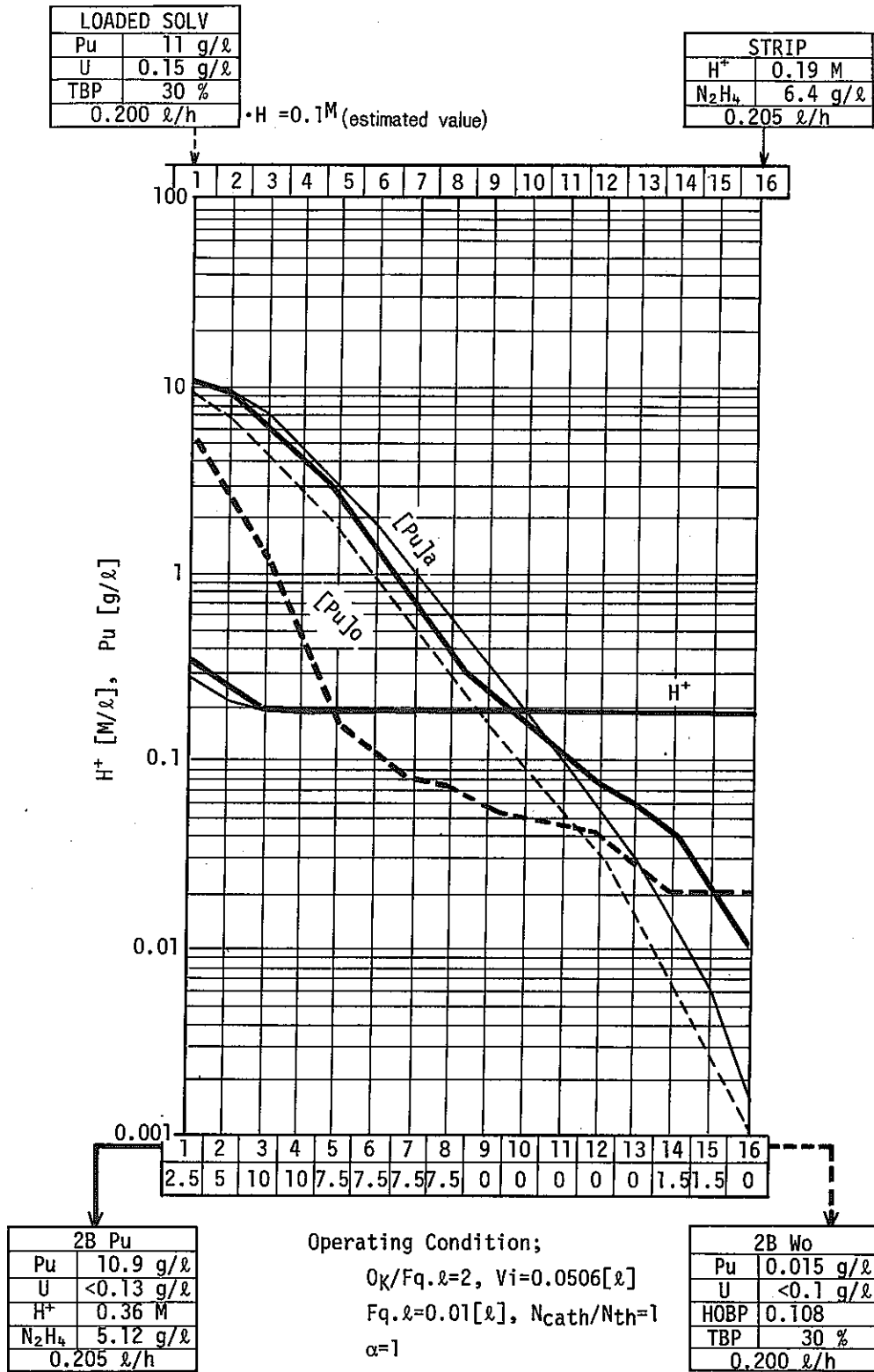


Fig. 4-3 Identification of KFK-2082, No.22 (Mixer Settler. Pu back extraction)

—, - - - ; experimental value
 —, - - - ; predicted value

4.3 プルトニウム精製工程におけるプルトニウム電解還元の寄与率

分配工程におけるように、電解還元雰囲気には UO_2^{2+} が多量に存在する系においては、 Pu(IV) の還元は、 UO_2^{2+} の電解還元によって生じた U(IV) による Pu(IV) の化学的還元が主反応となり Pu(IV) 電解還元への寄与は、無視できる程度まで小さくなるであろう。何故ならば、(3-21) 式及び(3-35) 式から明らかなように、 Pu(IV) 還元速度定数は UO_2^{2+} 還元速度定数の約 $1/7$ であり、且つ Pu(IV) 濃度が UO_2^{2+} 濃度と較べて極めて小さいからである。このような場合にはウラン電解還元速度式のみにより、ウラン-プルトニウム電解還元シミュレーションが可能である。

しかしながら、プルトニウム精製工程におけるように、共存する UO_2^{2+} が少ない場合には、 UO_2^{2+} 電解還元により生成する U(IV) 量が少ないために、 U(IV) による Pu(IV) の化学的還元は小さい。とくに、共存する UO_2^{2+} 量が極端に少ない場合には、 U(IV) による Pu(IV) の化学的還元は殆んど起こらない。このような場合には、ウラン電解還元速度式のみによるウラン-プルトニウム電解還元シミュレーションは不可能であり、プルトニウム電解還元速度式をも考慮したシミュレーション計算が必要である。

ウラン電解還元速度式およびプルトニウム電解還元速度式を組み込んだ Revised MIXSET II により、Study No.22 (プルトニウム精製工程) について、供給液 UO_2^{2+} 量をパラメータとし、 U(IV) による Pu(IV) の化学的還元量と Pu(IV) の電解還元量とを計算した結果を Table 4-3 に示した。

供給液プルトニウムは、 1.1 g/l (2.2 g/h) である。Table 4-3 は、供給液に UO_2^{2+} が存在しない場合には、 Pu(IV) 電解還元により生成する Pu(III) 量は 0.14 g/h であるが、供給液に UO_2^{2+} を添加すると、 U(IV) による Pu(IV) の化学還元が優先し、 UO_2^{2+} 添加量が多くなるにつれて、 Pu(IV) 電解還元による Pu(III) 生成量が次第に小さくなる傾向のあることを示している。これは、 U(IV) が Pu(IV) を消費する結果、 Pu(IV) 濃度が小さくなり、 Pu(IV) 電解還元速度が低下することによるものと考えられる。

供給液への UO_2^{2+} 添加量が 1.0 g/l ($\text{U/Pu} \approx 0.1$) の場合には、 Pu(IV) 電解還元による Pu(III) 生成量は、 U(IV) による化学的還元によって生成した Pu(III) 量の約 10% に過ぎず、この場合には Pu(IV) 電解還元への寄与は小さく、 Pu(IV) 電解還元は殆んど無視できる。

Table 4-3 から、 Pu(IV) 電解還元が殆んど無視できる供給液への UO_2^{2+} 添加量は、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{Pu}^{4+} \geq 0.1$ (モル比) であると推定される。すなわち、供給液プルトニウムに対し、 10% 以上の UO_2^{2+} を添加すれば、プルトニウムの還元は、専ら、 U(IV) による化学的還元が支配的になることがわかる。

Table.4-3 Comparison between chemical and electrolytic reduction of plutonium.

Feed UO_2^{+2}		Pu(IV) formation by reduction (g/h)		B/A	UO_2^{+2} leak (g/l)
(g/l)	(U/Pu)	chemical (A)	Electrolytic (B)		
0	0	0	0.14	0.45	0.2
0.5	0.05	0.20	0.09	0.45	0.2
1.0	0.1	0.43	0.06	0.14	0.4
2.0	0.2	0.84	0.03	0.03	0.8
4.0	0.4	1.42	0.01	0.007	1.8

4.4 既注文献パルスカラムデータの検証

KARLSRUHEにおけるパルスカラムデータの記載は次の文献に見られる。

- (i) KFK-2082 (1975) 8)
- (ii) Proc. Int. Solv. Extract. Conf. (1974) 14)
- (iii) Radio chimica Acta 25, 191 (1978) 7)

(i)にはパルスカラム(改良型)の装置図はないが、パルスカラムに関する簡単なディメンジョンと簡単な実験条件及び結果が記載されている。(ii)には装置のみの記載があり操作条件及び実験条件の記載がない。(iii)には、新しいパルスカラム装置図(図皿板をカソードとする)及び実験結果の詳細な記載があるが、実験データを評価するに十分な操作条件の記載がない。

結局、実験データを評価できるのは(i)の文献であり、(i)の文献データに基づいてRevised MIXSET II によるシミュレーション計算を行った。KFK 2082⁸⁾, 40頁に記載されている操作条件及び実験条件はTable 4-4の通りである。

Table.4-4 Experimental results and operating condition of KFK pulsed column (100φ × 8000).

Operating condition :

Electrode : improved cylinder cathode.
 Ncath = 12
 Nth = 8
 Ok = 1365 [cm²]
 Ok/Fg.ℓ = 1.6
 Organic feed solution : U(VI), 59 g/ℓ
 Aqueous stripping solution : H⁺, 0.4^M, N₂H₄, 6.4 g/ℓ
 Total current : 119 [A]

Experimental result :

U(IV) equilibrium concentration after
 last plate : 16 g/ℓ

Table 4-4において、供給液ウラン負荷溶媒の H^+ 濃度に関する記載はないので、先ず、 $H^+ = 0.2^M$ につき、 H^+ 消費率 α ($UO_2^{2+} + \alpha H^+ + 2e^- \rightarrow U^{4+} + 2H_2O$) をパラメータとして計算した。また、計算に当っては、理論段1段をミキサーセトラの1段と等価であるとし、理論段1段の容積 (V_1) を $V_1 = 7.36 \ell$ (ミキサー部 3.7ℓ , セトラ部 3.7ℓ) とした。計算結果を Table 4.5 に示した。塔底出口において水相の $U(IV)$ 濃度は文献値 $16 \text{ g}/\ell$ に対して $7.6 \text{ g}/\ell$ であり、電解還元によって生成した $U(IV)$ の大半は空気により再酸化されていることを示している。特に H^+ 濃度が低い条件においては、 $U(IV)$ の再酸化率は生成 $U(IV)$ に対し 46% にも達している。これは、 $U(IV)$ の空気酸化を考慮している MIXSET 計算コードから求められているからである。

パルスカラムにおいては、供給液に溶解している空気を除けば、外部空気との接触はない。又、隔膜によりアノードとカソードが隔離されており、アノードで発生した酸素ガスがカソードに達することはない。したがって、パルスカラムにおいては酸素による $U(IV)$ の酸化は無視できる。また、隔膜が設置されている場合には、第5章で述べるように $\alpha = 4$ が適切である。そこで、シミュレーション計算に当っては、 $U(IV)$ の空気による再酸化がないとし、 $\alpha = 4$ のケースにつき、供給液ウラン負荷溶媒の H^+ 濃度をパラメータとして計算した。シミュレーション計算結果を Fig. 4-3 に示した。

Fig. 4-3 から、ウラン負荷溶媒が $H^+ = 0.13 \sim 0.16^M$ の範囲において、出口水相の $U(IV)$ 濃度は文献記載の値⁸⁾ とほぼ一致していることがわかる。Fig. 4-3 の点線は、操作温度が室温についての計算結果であるが、水相 $U(IV)$ 濃度に関しては、 35°C の場合との差は小さく、電解還元への温度効果は小さい。また、水相 $U(IV)$ 濃度に関しては、僅かな差はあるが電解還元速度が問題になる程の差ではない。

Fig. 4-4 に文献⁷⁾ に記載されている KARLS RUHE におけるパルスカラムの新しい装置 (目皿板をカソードとする) と実験結果を示した。還元条件、特に操作温度が上のパルスカラムと若干異っているが、 $U(IV)$ 生成状況及び水相 H^+ 濃度変化の傾向は類似している。

これらの結果から、上記パルスカラムに対する Revised MIXSET II による計算結果は U^{4+} 発生に関する限りほぼシミュレートされていると考えてよい。

Table.4-5 Identification of pulsed column data in Karls Ruhe. ⁸⁾

(Loaded solvent, $H^+ = 0.2M$
 H^+ , consumed (α) ; $UO_2^{2+} + \alpha H^+ + 2e \rightarrow U^{4+}$)

H^+ consumed (α)	Bottom						Top						U^{4+} balance		
	A			O			A			O			U^{4+} formation Q (g/h)	U^{4+} consumed by air oxidation.	
	(M/l)	UO_2^{2+}/U^{4+} (g/l)	(g/l)	(M/l)	UO_2^{2+}/U^{4+} (g/l)	(g/l)	(M/l)	UO_2^{2+}/U^{4+} (g/l)	(g/l)	(M)	UO_2^{2+}/U^{4+} (g/l)	(g/l)		(g/h)	(%)
0	1.52	7.8/5.4	13.2	0.19	58.2/0.62	59.3	0.75	11.5/15.0	26.5	0.096	56.5/1.2	57.7	271.5	95.7	35.2
1	1.48	7.9/5.8	13.7	0.19	58.7/0.67	59.4	0.69	12.5/15.3	27.3	0.088	56.4/1.2	57.6	282.4	105.6	37.4
2	1.44	8.0/6.3	14.4	0.18	58.7/0.73	59.4	0.62	12.7/15.6	28.3	0.081	56.4/1.1	57.6	295.0	117.5	39.8
3	1.40	8.2/6.9	15.1	0.18	58.7/0.80	59.4	0.55	13.5/15.9	29.4	0.072	56.4/1.1	57.5	310.1	132.5	42.7
4	1.36	8.3/7.6	15.9	0.18	58.7/0.88	59.6	0.46	14.6/16.1	30.7	0.062	56.4/1.0	57.4	328.9	152.5	46.4

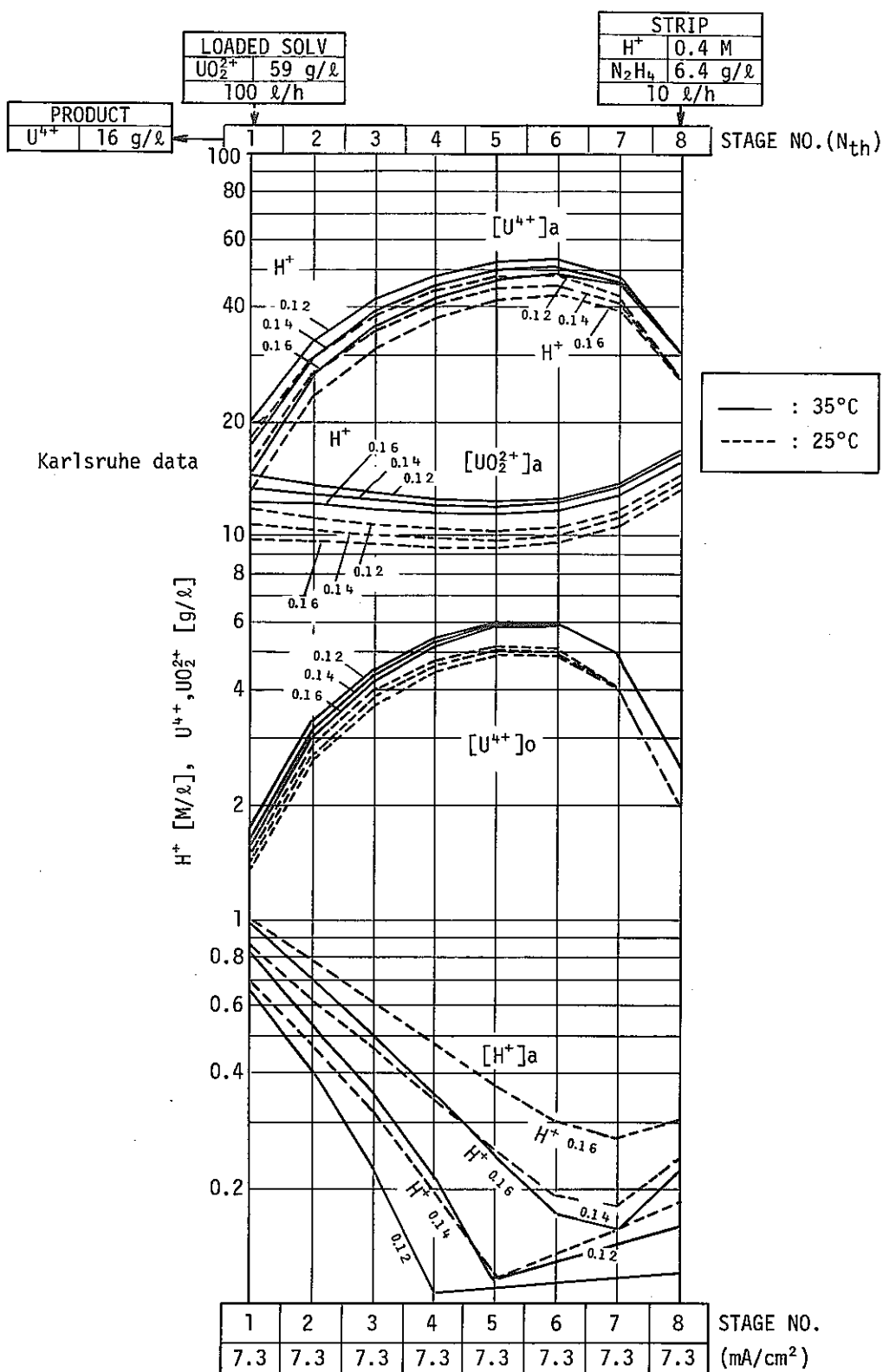


Fig. 4-3 Identification of pulsed column data in Karlsruhe.

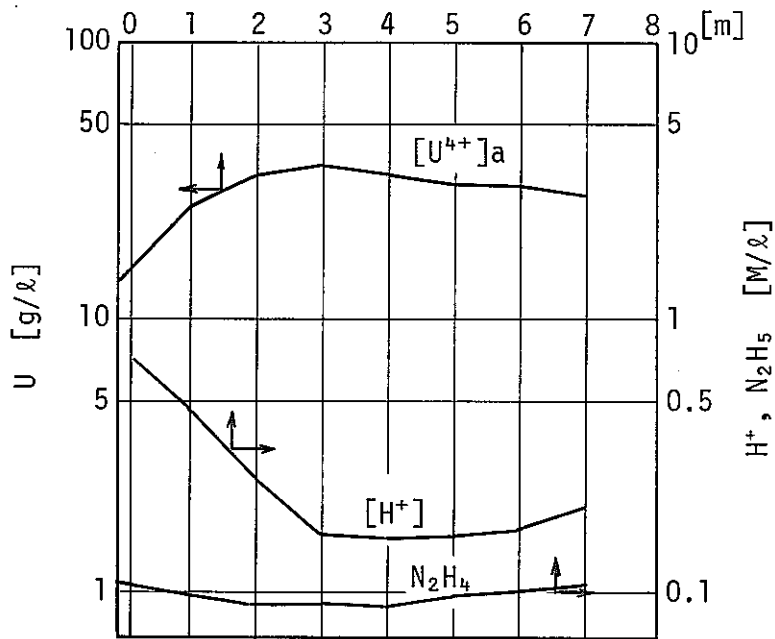
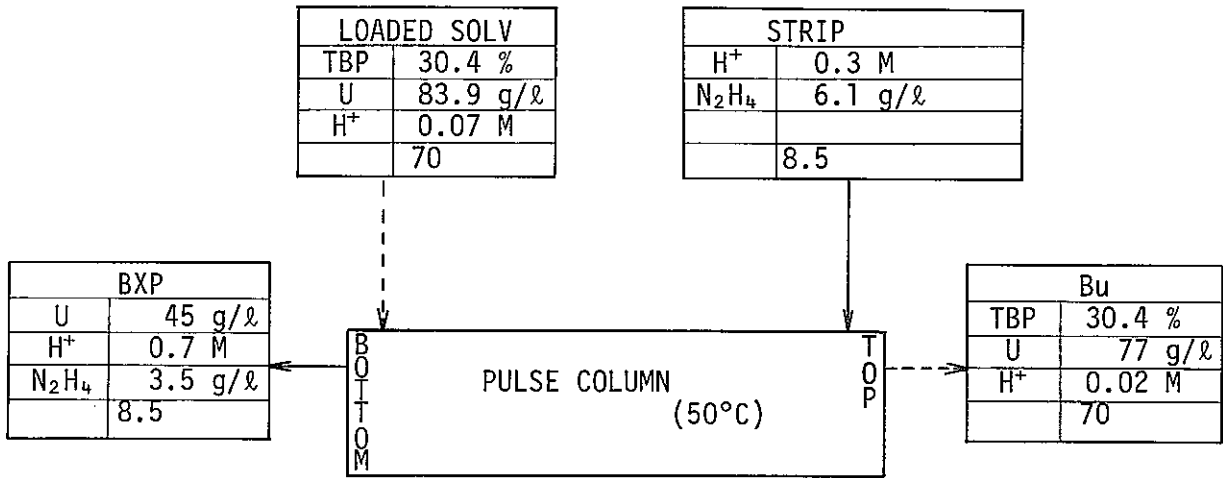
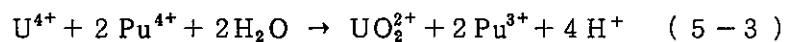
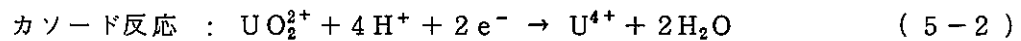
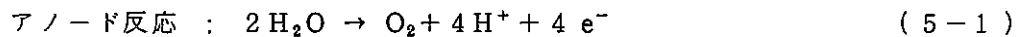


Fig. 4-4 Karlsruhe pulsed column data.⁷⁾

5. 電解還元反応におけるH⁺収支

電解還元反応において生起する各素反応はH⁺の消費を伴っており、このH⁺の増減が抽出各成分の分配係数に及ぼす影響は非常に大きい。すでに(2-1)~(2-3)式において述べたようにA. F. Cermak¹²⁾によると、電解還元の基本反応は次式からなる。

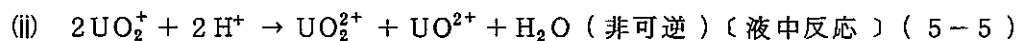
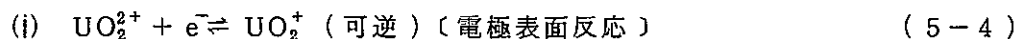


上式の(5-2)、(5-3)において、Pu(IV)を還元するに必要なだけのU(IV)がUO₂²⁺の電解還元によって発生するならば、カソード反応におけるH⁺の増減はない。また、電解槽において隔膜がないならばカソライトとアノライトが自由に混合する結果、見掛上H⁺は増加することになる。

しかしながら、実際には、分配工程においてPu(IV)に対し大過剰のUO₂²⁺が存在し、電解還元の際にはPu(IV)を還元するに必要な量以上のU(IV)が発生するから、かなりの量のH⁺を消費することが予想される。このような場合に、総括的反應としてH⁺収支がどのような状況になるかについて文献値および実験値を用いて検討した。

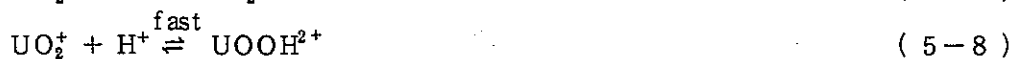
5.1 H⁺消費反応

Kolthoff and Harris²¹⁾及びHeal²²⁾は、ウラニウム塩溶液に関するポーログラフ実験からウランの電解還元反応に対して次の機構を提示している。



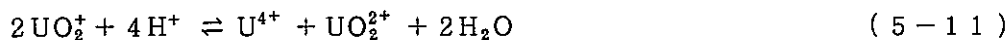
UO₂²⁺は電極表面上において還元されてUO₂⁺となり、このUO₂⁺は不安定であって、直ちに不均化を起こしてUO₂²⁺とUO²⁺となる。

また、Kern and Orlemann²³⁾はUO₂⁺の不均化反応がUO₂⁺に関し2次であり、(H⁺)に関し1次であることから、次の機構を提示した。

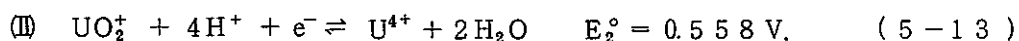
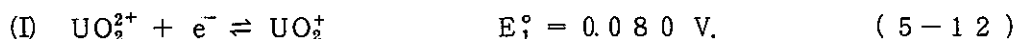




上記の機構のいずれに従うとしても、 UO_2^+ は不均化反応を起し、見掛上、次の反応式を与えている。



(5-11)式の平衡定数を求めると、次の通りである。



(5-12), (5-13)式より次式を得る。

$$E_1 = E_1^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\{\text{UO}_2^{2+}\}}{\{\text{UO}_2^+\}}$$

$$E_2 = E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\{\text{UO}_2^+\}\{\text{H}^+\}^4}{\{\text{U}^{4+}\}\{\text{H}_2\text{O}\}^2} \quad (5-15)$$

(5-14), (5-15)式より次式を得る。

$$E_1 - E_2 = E_1^\circ - E_2^\circ + \frac{RT}{F} \ln \frac{\{\text{UO}_2^{2+}\}\{\text{U}^{4+}\}\{\text{H}_2\text{O}\}^2}{\{\text{UO}_2^+\}^2 \cdot \{\text{H}^+\}^4} \quad (5-16)$$

一方、(5-11)式の平衡定数(K)は次式で与えられる。

$$K = \frac{\{\text{UO}_2^{2+}\}\{\text{U}^{4+}\}\{\text{H}_2\text{O}\}^2}{\{\text{UO}_2^+\}^2 \cdot \{\text{H}^+\}^4} \quad (5-17)$$

(5-16), (5-17)から次式を得、 $(RT/F) \ln 10 = 0.05916$ を代入してKを得ることができる。

$$\log K = \frac{(E_2^\circ - E_1^\circ)}{RT/F \ln 10} = \frac{(0.558 - 0.080)}{0.05916} = 8.0798 \quad (5-18)$$

$$\therefore K = 1.20 \times 10^8 \quad (5-19)$$

(5-19)式のK値は UO_2^+ の不均化反応が、ほぼ完全にU(IV)とU(VI)になるまで進行することを示している。

UO_2^{2+} の電解還元反応は、上記のような不均化反応の過程を伴い、複雑であり、総括的反応が



で与えられるとは限らない。

そこで、本報告においては、総括的反応を次式とし、



(5-21) 式の α の値を文献値及び実験値から求めることとした。

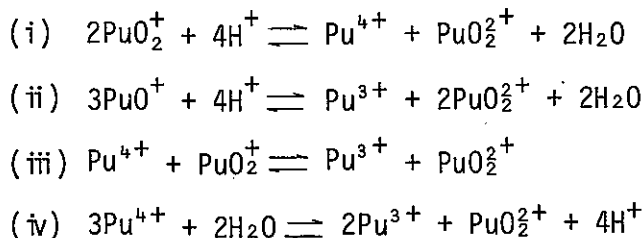
5.2 H⁺ 発生反応

電解還元反応の進行に伴い、H⁺ を発生する反応は次の通りである。

5.2.1 Pu (IV) に関する反応

S. Ahrland¹¹⁾ によると、Pu(IV) は PH=1 近くにおいて不均化を起こし、Pu³⁺ と PuO₂²⁺ になる。又、酸濃度の高い領域では、PuO₂²⁺ は Pu⁴⁺ と PuO₂²⁺、及び Pu³⁺ と PuO₂²⁺ になる。プルトニウムの不均化反応式を Table 5-1 に示した。

Table.5-1 Disproportionation reactions in aqueous solution¹¹⁾



Pu (IV) 又は Pu (VI) が関与する反応の速度式、速度定数、活性化エネルギーを Table 5-2 に示した。

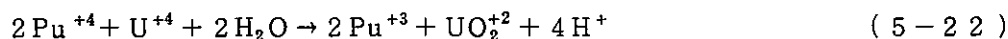
Table.5-2 Observed rate laws, rate constants, activation energies and probable mechanisms¹¹⁾

Reactant	Rate law	Rate const. k 1 M H ⁺ , 25 °C (in M and sec)	Activation energy kcal/mole	Mechanism
Pu(IV)	$k[\text{U(IV)}][\text{Pu(IV)}][\text{H}^+]^{-1.93}$	31.5	24.8	$\text{U}^{4+} + \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^+ + \text{Pu}^{3+} + 4\text{H}^+$ $\text{U}^{4+} + \text{Pu}^{4+} + \text{H}_2\text{O} = [*]^{6+} + 2\text{H}^+$
	$k[\text{U(IV)}][\text{Pu(VI)}][\text{H}^+]^{-1.2}$	3.1	19.1	$\text{U}^{4+} + \text{PuO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^+ + \text{PuO}_2^+ + 4\text{H}^+$ $\text{U}^{4+} + \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [*]^{5+} + \text{H}^+$ $\text{U}^{4+} + \text{PuO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} = [*]^{4+} + 2\text{H}^+$

[*] : Activated Complex.

U(IV)によるPu(IV)の還元反応において、プルトニウムの不均化反応を完全に考慮することは計算を単に複雑化するのみである。

本報告においては、MIXSET計算コードに既に組込まれている次の反応を使用することとした。



すなわち、Pu(IV)がU(IV)によって還元される様に、Pu(IV) 1mol当り、2molのH⁺が発生するものとする。

5.2.2 N₂H₄に関する反応

H. Schmiieder⁸⁾によると、カソード表面でN₂H₄は次の様に分解する。



アノード表面においては、次のように分解する。



また、MIXSET¹⁸⁾には、N₂H₄とHNO₂の反応について、次のような反応が組込まれている。



本報告書においては、N₂H₄に関する反応は、基本的にはMIXSET¹⁸⁾に準ずることとし、(5-23)式が考慮できるようにした。

5.2.3 H₂Oに関する反応

(5-1)式に示されるように、アノードにおいて次の反応が起こる。



本報告においては、(5-27)式は特に考慮していない。

5.2.4 HNO₃・HNO₂に関する反応

K. Vetter²⁴⁾は、HNO₃-HNO₂に関する反応式として Table 5-3 を提示している。

Table.5-3 Reaction of HNO₂-HNO₃ on electrode.

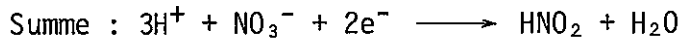
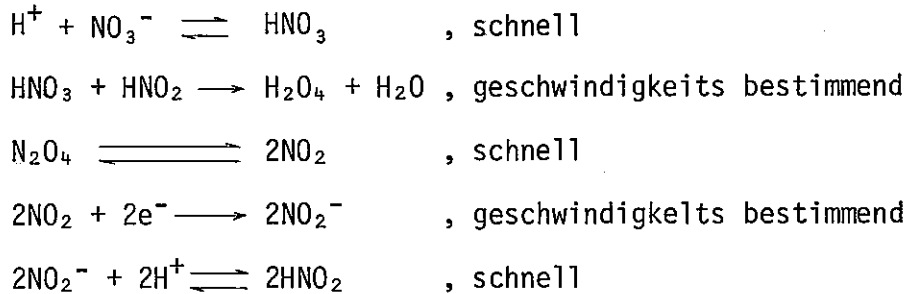


Table 5-3 によれば、全反応を支配する律速段階においては、HNO₂が関与している。このHNO₂は、反応系にN₂H₄を添加する場合には、(5-25)、(5-26)式に従い消費されてしまうので、上式によるHNO₃の反応は實際上、全く起らない。したがって、HNO₃、HNO₂に関する反応は考慮する必要はない。

5.2.5 その他の反応

上記反応以外に、水素ガスを高度に吸着した電極表面が、高活性の触媒となる接触還元反応により、H⁺の増減を惹起することが予想される。しかし、これらの反応を全て考慮することは、極めて複雑である。

本報告においては、Pu(IV)還元反応(5-22)とN₂H₄分解反応(5-23)、(5-25)式がH⁺発生を支配する主反応とし、(5-23)式がH. Schmieder⁸⁾による以外は全ての反応式はMIXSET¹⁸⁾に準ずるものとして考察した。

5.3 既往文献データの解析

既往文献^{8), 14), 19), 25)}に記載される実験データについて(H⁺)収支を整理した結果を Table 5-4 に示した。

Table 5-4 のH収支は、抽出器入口、出口のH⁺濃度を比率で表現し、H⁺消費はUO₂²⁺ + αH⁺ + 2e⁻ → U⁴⁺ + 2H₂Oの反応において、H⁺消費率(α)をα = 4, 2の両ケースについて算出し、H⁺発生は、Pu(IV)還元反応とN₂H₄分解反応を主反応として計算した。そして、Table 5-4の上欄の(1)、(2)は抽出塔入口のH⁺量、H⁺消費量、H⁺発生量の和を抽出器出口

のH⁺量で除したものとし、上欄(3)はH⁺消費がないとして抽出塔入口H⁺量とH⁺発生量の和を抽出器出口H⁺で除したものとした。結局、Table 5-4の上欄(1), (2), (3)は抽出器内で変化したH⁺量の出口H⁺量に対する比率を表わしたものである。

実験データ数は少ないが、Table 5-4のH⁺収支の欄から、隔膜のないミキサーセトラ電解反応においては、還元反応前後のH⁺増減幅は小さく、1に近いことがわかる。

又、Table 5-4上欄(1)において、UO₂²⁺電解還元に伴うH⁺消費率(α)をα = 4とした場合には、抽出器出口H⁺量推算値は実測値よりも小さく、H⁺が明らかに消費され過ぎであることを示している。これに対して、上欄(2), (3)のα = 2, α = 0とした場合には抽出器出口H⁺量の推算値と実測値はほぼ一致しておりH⁺消費率およびH⁺発生の仮定がほぼ妥当であることがわかる。

したがって、既往文献データに関するTable 5-4の結果から、UO₂²⁺電解還元の際のH⁺消費量は、次式に示されるように、UO₂²⁺ 1 mol 当り、4 molではなく、0 ~ 2 molの範囲、すなわち、α = 0 ~ 2の範囲にあるものと推定できる。

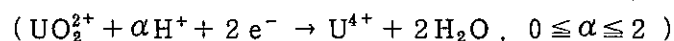


Table 5-4 H⁺ balance in electro-reduction.

No.	Process	H ⁺ balance			H ⁺ consumed. (UO ₂ ²⁺ → U ⁴⁺)		H ⁺ generated		(1) (A+C+E) +F)/B	(2) (A+D+E +F)/B	(3) (A+E +F)/B
		INPUT (A)	Outlet (B)	OUT/ IN	4H ⁺ (I) (C)	2H ⁺ (II) (D)	Pu reduction (E)	N ₂ H ₄ decomposition (F)			
1	<p>KARLS RUHE (ISEC 3, '74) 14)</p> <p>* estimated value</p>	mMol 147	180	1.2	(-) 90	(-) 45	(+) 16	(+) 23	0.5	0.8	1.0
2	<p>KARLS RUHE (KFK-2082, '75) 8)</p>	mMol 84	85	1.0	(-) 11	(-) 5	(+) 2	(+) 5	0.9	1.0	1.1
3	<p>KARLS RUHE (TRANSACTION, '79) 19)</p>	0.58 ^M	0.77	1.3	(-) 2.94	(-) 1.47	(+) 0.49	(+) 0.84	(-) 1.4	0.6	2.5
4	<p>KARLS RUHE (KFK-2082, '75). PULSE COLUMN 8)</p>	4 ^M	-	-	(-) 2.7	(-) 1.4	-	(+) 1.0	-	-	-
5	<p>USP 3616276 ('71, ALLIED CHEM) 25)</p>	2.3 ^M	-	-	(-) 0.2	(-) 0.1	-	-	-	-	-

* ; Calculated on U⁴⁺/Pu⁴⁺=3

5.4 実規模データの解析

実規模スケール UO_2^{2+} 電解還元槽における H^+ 濃度の変化を Fig. 5-1 に示した。運転条件を Table 5-5 に示した。

Table.5-5 Operating Condition in technical scale electrolysis.

Cathode ; Graphite, 29φ × 500L × 10 pieces
 Anode ; Peatinium on Titanium, 40φ × 500L
 current density ; 180 mA/cm²,
 Diaphragm ; Ceramies
 Feed ; U(VI), 200 g/l (0.84 M/l), Batch.
 UO_2^{2+} conv ; 80%, (current efficiency : 56%)

電解槽の運転は回分式で行っており、Fig. 5-1 には各回分毎に、還元前 H^+ 濃度と還元後 H^+ 濃度およびその比率を点綴した。

Fig. 5-1 から、還元前後の H^+ の減少は、Table 5-4 文献データの傾向と同様に小さいことがわかる。しかし、 $\alpha = 4$ とした UO_2^{2+} 電解還元から予想される H^+ 減少量よりも遥かに小さい減少である。また、Fig. 5-1 には、 N_2H_4 初濃度として $(\text{N}_2\text{H}_4)^{\text{in}} = 0.4^{\text{M}}$ 及び 0.2^{M} の両ケースにつき点綴した。 $(\text{N}_2\text{H}_4)^{\text{in}} = 0.4^{\text{M}}$ における H^+ 減少率が明らかに小さい。この理由は、 N_2H_4 が電極表面上において接触分解し、 H^+ を供給しているものと推察される。Fig. 5-1 における α を計算した結果を Table 5-6 に示した。

α 値は、バッチ No. 7 1 において $\alpha \doteq 0.7$ 、バッチ No. 7 2 において $\alpha \doteq 1.0$ を与え、 $\alpha = 1$ に近い。したがって 5.3 において述べた既往文献^{8), 14), 19)}からの推算値 $0 \leq \alpha \leq 2$ を考慮し、 UO_2^{2+} 電解還元における H^+ 消費率 (α) は、 $\alpha \doteq 1$ とするのが最も適切であると考えられる。(4-1)、(4-2)における既往文献ミキサーセトラにおける分配およびプルトニウム精製工程の検証には、この α 値を用いた。

なお、上記の α 値は、アノライト及びカソライトが相互に混合する場合であって、パルスカラムのようにアノード部が隔膜により完全に隔離されている場合については、4-4 ですでに述べたように、Karlsruhe 電解パルスカラムの実験値と計算値が $\alpha = 4$ を用いてよく一致していることから $\alpha = 4$ が適切である。

Table.5-6 α value calculated from technical scale data.

Run NO.	Batch NO. 71		Batch NO. 72
	$\Delta H = [H^+]^{in} - [H^+]^{out}$	$\alpha \left(\frac{\Delta H}{[U(IV)]^*} \right)$	α
1	0.7	1.0	0.7
2	0	0	1.1
3	0.3	0.5	0.4
4	0.3	0.5	1.2
5	0.3	0.5	1.0
6	0.5	0.75	1.1
7	0.4	0.6	-
8	0.6	1.0	0.9
9	-	-	1.3
		$\bar{\alpha} \approx 0.7$	$\bar{\alpha} \approx 1.0$

$[U(IV)]^*$; U(IV) generated by electrolysis

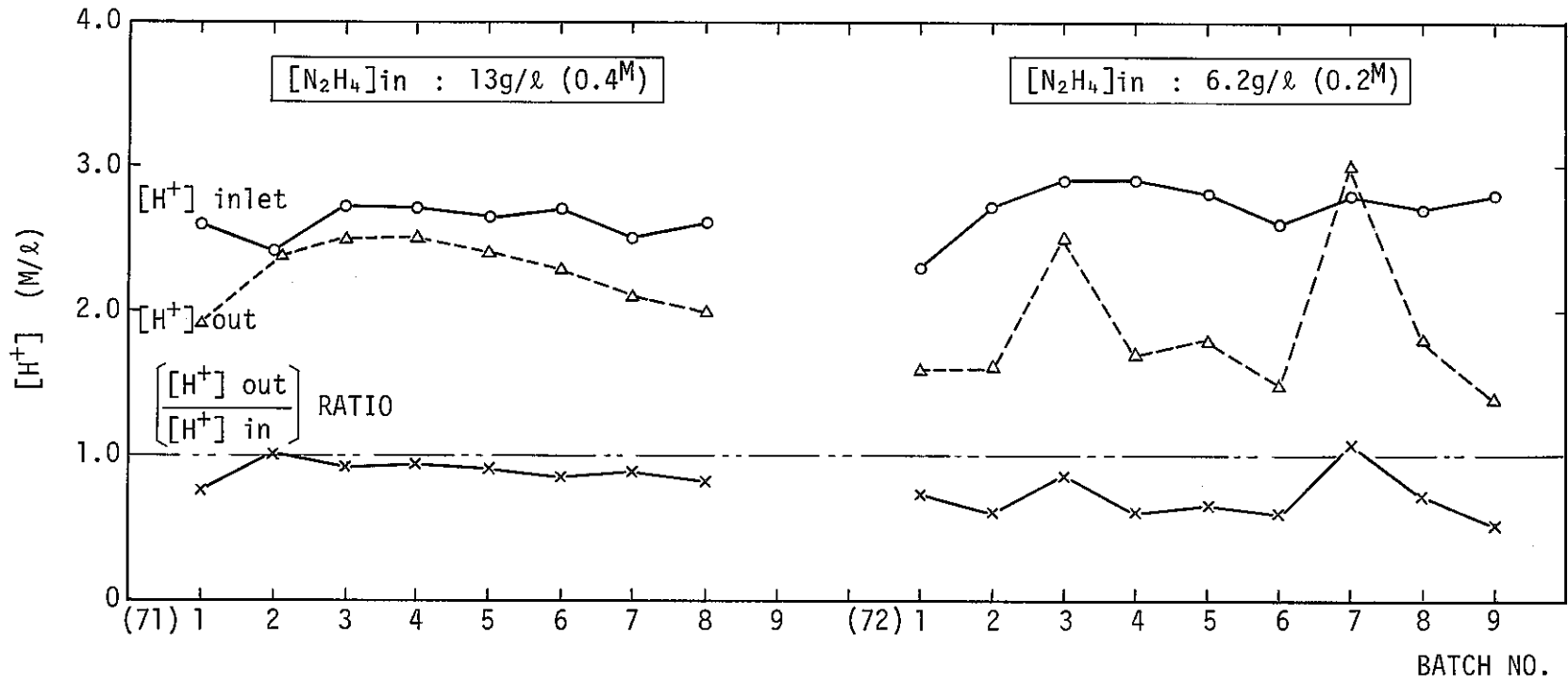


Fig. 5-1 H⁺ behaviour in technical scale electro-reduction.

6. 電解還元速度と化学的還元速度の比較

8) K F K レポートの実験データを基にウラン、プルトニウムの電解還元速度式を誘導し、この速度式を小規模及び実規模の電解槽実験データを用いて検証し、幾可学的形状による制約が少ない電解槽に対し適用性のある電解還元速度式を確立した。そこで、この電解還元速度式で表わされる還元速度が、他の還元方法である化学的還元速度と比較し、どの程度の大きさを有する速度であるかにつき比較検討した。

6.1 プルトニウムのウラナス還元速度

Pu(V) の U(V) による化学的還元速度は MIXSET¹⁸⁾ により次式で与えられる。

$$-\frac{d[\text{Pu(V)}]}{dt} = k_a \cdot [\text{Pu(V)}] \quad (6-1)$$

ただし、 k_a は文献 18) において Table で与えられている。

$$\text{又は、} \quad -\frac{d[\text{Pu(V)}]}{dt} = \frac{1.5 \times 10^2 [\text{Pu(V)}] \cdot [\text{(V)}]}{[\text{H}^+]^2} \quad (6-2)$$

したがって、Pu(V) 初濃度及び液滞留時間を指定し、(6-1) 式を積分してえた $[\text{Pu(V)}]$ の値を (6-1) に代入すれば Pu(III) 生成速度である $-\frac{d[\text{Pu(V)}]}{dt}$ の算出が可能である。

6.2 ウラン、プルトニウムの電解還元速度

ウランの電解還元速度は、すでに述べたように、(3-6), (3-18) 式から次式で与えられる。

$$-\frac{d[\text{U(V)}]}{at} = k_u^I \cdot \frac{Ok}{Fq \cdot \ell} \cdot [\text{Id}]^{0.488} \cdot [\text{U(V)}] \quad (6-3)$$

$$k_u^I = k_u^I \cdot \frac{Ok}{Fq \cdot \ell} \cdot [\text{Id}]^{0.488} \quad (6-4)$$

$$\text{ただし、} k_u^I = 5.73 \times 10^{-2} \{1/\text{min}\}, \text{ in } 4.5 \leq [\text{Id}] \quad (6-5)$$

また、プルトニウムの電解還元速度式は、(3-31), (3-34) 式から次式で与えられる。

$$-\frac{d[\text{Pu(V)}]}{dt} = k_p^I \cdot \frac{Ok}{Fq \cdot \ell} \cdot [\text{Id}]^{0.331} \cdot [\text{Pu(V)}] \quad (6-6)$$

$$k_p = k_p^I \cdot \frac{Ok}{Fq \cdot \ell} \cdot [\text{Id}]^{0.331} \quad (6-7)$$

$$k_p = 6.70 \times 10^{-3} \{1/\text{min}\} \quad (6-8)$$

したがって(6-3), (6-6)式において, 電極特性値 ($Ok/Fq \cdot l$)及び電流密度 (I_d)を指定すればウラン, プルトニウムの電解還元速度を求めることができる。

なお, ウランとプルトニウムの電解還元速度比は, 3.1.3において述べたように, U(VI)とPu(IV)が同一濃度にある場合には容易に求めることができ, Pu(IV)の電解還元速度はU(VI)電解還元速度の約1/7である。

6.3 プルトニウムのヒドロキシルアミン還元速度

ヒドロキシルアミン (NH_2OH , 又は HAN)による Pu(IV)の化学的還元速度はMIXSET¹⁸⁾により次式で与えられている。

$$-\frac{d[Pu(IV)]}{dt} = \frac{6.5 [Pu(IV)]^2 \cdot [NH_2OH]^2}{[Pu(III)]^2 \cdot [H^+]^4 \cdot (1+4.3 [NO_3^-])^2} \quad (6-9)$$

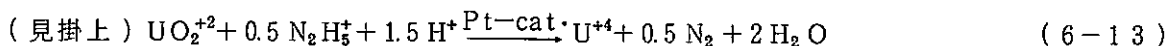
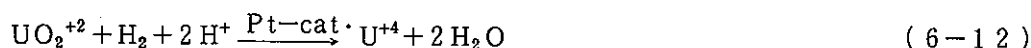
(6-9)式につき, 任意の時間において,

$$[Pu(IV)]_0 = [Pu(III)] + [Pu(IV)] \quad (6-10)$$

が成立する。したがって, $[Pu(IV)]_0$ を指定し, $[Pu(IV)]$ として比較対象の還元速度式と共通の値を採れば, $[Pu(IV)]$ は求まる。また, $[H^+]$ を指定すれば, (6-9)式から NH_2OH 濃度をパラメータとしてPu(III)生成速度, $-\frac{d[Pu(IV)]}{dt}$ を計算することが可能である。

6.4 ウラン, プルトニウムの接触還元速度

J. L. Swanson³⁾によれば, 白金を触媒とするウラン, プルトニウムの接触還元は, 次の機構によって進行する。



すなわち, 活性な白金上において H_2H_4 が分解して水素を発生し, この水素が白金を触媒とする接触還元により UO_2^{+2} を還元する。

Swanson³⁾の実験データを解析し, UO_2^{+2} の接触還元速度式として次式をえる。

$$-\frac{d[U(VI)]}{dt} = k_u \cdot [U(VI)]^0 \cdot [N_2H_4] \quad (6-14)$$

反応温度 $52^\circ C$, $[N_2H_4] = 0.3^M$ の条件における反応速度は

$$\frac{d[U(IV)]}{dt} = 5.0 \times 10^{-3} [mol/l \cdot min] \quad (6-15)$$

である。この反応速度は $54^\circ C$ から $10^\circ C$ の温度低下に対して約1/2となっている。したがって $25^\circ C$ における反応速度は,

$$\frac{d[U(V)]}{dt} = 6.3 \times 10^{-4} \text{ [mol/l, min]} \quad (6-16)$$

であると推定される。

勿論、接触還元反応は接触的に進行しているから、Swanson³⁾が指摘するように、触媒活性による影響は大きい。また、触媒量、触媒表面積による影響も大きいと思われる。

U(V) 接触還元速度と同様の方法により、Pu(V)接触還元速度の誘導を試み、Swansonの実験データを解析して次式をえた。

$$-\frac{d[Pu(V)]}{dt} = k_p^*[Pu(V)] \quad (6-17)$$

Pu(V) 濃度、1 g/l, 反応温度 25°Cにおける反応速度は、Swansonデータにおける反応初期1時間についての平均速度から

$$-\frac{d[Pu(V)]}{dt} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ [mol/l}\cdot\text{min]} \quad (6-18)$$

であると推定される。Pu(V)還元速度を比較すると、接触還元におけるPu(V)還元速度は、U(V)還元速度の約1/50である。

6.5 各種還元速度の比較

ヒドロキシルアミン (HAN)濃度をパラメータとし、H⁺濃度 [H⁺] = 0.5M, 1.0M の両ケースにつき電解によるウラン、プルトニウムの還元速度、HANによるプルトニウムの還元速度およびU(IV)によるプルトニウムの還元速度を計算し、Fig. 6-1, Fig. 6-2, Fig. 6-3 に示した。計算の基準はTable. 6-1に示した。U(V)濃度については、[U(V)] ≡ [Pu(V)]とした。

Table.6-1 Calculating bases in estimation of various reaction rates.

(i)	[Id] = 16.9 (mA/cm ²)		
(ii)	Ok/Fq.l = 1.3		
(iii)	[Pu(IV)] ₀ = 3.10 × 10 ⁻² (mol/l) , 7.4 (g/l)		
(iv)	[Pu(IV)] :	Fig.6-1	Fig.6-2 Fig.6-3
		2.70 10 ⁻³ (mol/l),	1.55×10 ⁻² (mol/l), 9.28×10 ⁻³ (mol/l)
		6.45 (g/l)	3.70 (g/l) 2.22 (g/l)

なお、図中の記号は、次のような内容を指すものである。

- γ_{HAN} ; HANによるPu(V)の還元速度
- $\gamma_{U(V)}$; U(V)によるPu(V)の還元速度
- $\gamma_{Pu(V) \rightarrow Pu(V)}^{ELEC}$; 電解によるPu(V)の還元速度
- $\gamma_{U(V) \rightarrow U(V)}^{ELEC}$; 電解によるU(V)の還元速度

Fig.6-1において $[H^+] = 0.5^M$ における電解還元速度とU(V)還元速度を比較すると、次の順に還元速度が小さいことがわかる。

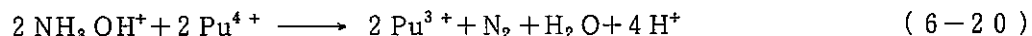
$$\gamma_{U(V)} > \gamma_{U(V) \rightarrow U(V)}^{elec} > \gamma_{Pu(V)}^{elec}$$

$$Pu(V) \xrightarrow{U(V)} Pu(V), U(V) \xrightarrow{elec} U(V), Pu(V) \xrightarrow{elec} Pu(V) \quad (6-19)$$

上の還元速度の序列は、Pu(V)濃度に関係なく成立している。したがって、実際の電解還元における如く、ウラン-プルトニウムの電解還元反応が併進する⁷⁾場合には、先ずU(V)が電解還元され、還元の結果生じたU(V)は、極めて速い速度でPu(V)を化学的還元することが明白に示される。

Fig.6-1において、HANによるPu(V)の還元速度は、 H^+ 濃度による影響が大きいことがわかる。これは、(6-9)式において、HANによる還元速度が H^+ 濃度の4乗に逆比例していることから予想できるものである。又、HANによる還元速度はHAN濃度0.1 mol/l (HAN/Pu=3.2)以下の領域においてHAN濃度より著しい影響を受けることがわかる。たとえば、反応初期においてHAN濃度を0.02 mol/lから0.05 mol/l (HAN/Pu=1.6)に上げることにより還元速度は15~20倍早くなる。

Pu(V)を還元するに要するHAN量⁸⁾は、次式で示されるように、化学量論的には、プルトニウム1 mol 当り、HAN 1 mol である。



一方、HAN還元法ピューレックスにおいて、ウラン-プルトニウム分離工程およびプルトニウム精製工程において使用されるHAN量は、我々の実験結果²⁶⁾によると、HAN/Pu=3.0~3.8が好ましい。このHAN量は、Fig.6-1において、 $[HAN] = 0.1 \text{ mol/l}$ に相当する。このHAN濃度について、各還元法の還元速度を比較した。 $[H^+] = 0.5^M$ の場合の結果をTable 6-2に示した。

Table.6-2 Comparison of relative reaction rates in various reduction.
 Calculated values based on slectro-reduction rate (U(VI)→U(IV))≡1.

HAN; 0.1 mol/ (HAN/Pu=3), [H⁺]=0.5^M, [Pu(IV)]₀=3.10×10⁻²(mol/l)
 [Pu(IV)]₀= 7.4 (g/l)

Reaction rate of various reduction	[Pu(IV)]		
	9.28×10 ⁻³ (2.2) *	1.55×10 ⁻² (3.7) **	2.7×10 ⁻² (6.45)
1 γ _{elec.} ^{U(VI)→U(IV)}	1	2	3
2 γ _{elec.} ^{Pu(IV)}	0.01	0.02	0.03
3 γ _{U(IV)}	5	9	12
4 γ _{HAN}	3	18	900

Table 6-2 から, 各還元法の還元速度の大きさは, Table 6-3 のような序列で表わすことができる。

Table.6-3 Relative reaction rates in various reduction.

For the range of [Pu(IV)] > 4 (g/l)

$$\gamma_{HAN} > \gamma_{U(IV)} > \gamma_{elec.}^{U(VI) \rightarrow U(IV)} \gg \gamma_{elec.}^{Pu(IV)}$$

* (900) (12) (3) (0.03)

For the range of [Pu(IV)] < 2 (g/l)

$$\gamma_{HAN} \doteq \gamma_{U(IV)} > \gamma_{elec.}^{U(VI) \rightarrow U(IV)} \gg \gamma_{elec.}^{Pu(IV)}$$

** (3) (5) (1) (0.01)

* ; in case of [Pu(IV)]= 6 g/l

** ; in case of [Pu(IV)]= 2 g/l

反応系において、Pu(IV)濃度が高く、H⁺濃度が低い場合には、HANによるPu(IV)の還元速度相対値は著しく大きい。U(VI)によるPu(IV)の還元速度も又速度式から明らかな様に、H⁺濃度の低い領域で還元速度は大きくなる。しかし、HANによる還元速度までには至らない。

ウラン、プルトニウムの接触還元速度(r_{contact})は、Table 6-2と同様に $-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt}$
 $=5.3 \times 10^{-3}$ を基準とする相対速度に換算し、次のように表わすことができる。

$$r_{\text{contact}}^{\text{U(VI)}} = 0.1 \quad (6-21)$$

$$r_{\text{contact}}^{\text{Pu(IV)}} = 0.002 \quad (6-22)$$

(6-21)、(6-22)式から、U(VI)の接触還元速度はU(VI)の電解還元速度の約1/10であると推定される。同様に、Pu(IV)の接触還元速度はPu(IV)の電解還元速度の約1/10であると推定される。ただし、接触還元は触媒の活性度、触媒の表面積、触媒量による影響が大きいので、還元速度の比較に対しては、触媒性能の影響を十分に考慮する必要がある。

ここで注目されるべき点は、電解還元、接触還元のいずれにおいても、プルトニウムの還元速度がウランの還元速度よりもかなり小さいということである。この理由は次のように考えられる。

電解還元、接触還元のいずれにおいても反応はFig.3-1のような過程を経て進行している。すなわち、被還元物質が溶液本体から固体表面(電極表面又は触媒表面)の近傍に存在する境界膜を通して固体表面に達し、固体表面に吸着された被還元物質は、同固体表面における電荷移動(電子授受, electron transfer または charge transfer)を経て還元されて還元生成物となる。

このような反応過程において、ウラン、プルトニウムの挙動にかなり差のあることが推察される。ウラン、プルトニウムの電解還元を使用する電極材(カソード)は、通常、白金又はチタンである。また、接触還元における触媒は、通常、貴金属系金属である。これら金属は遷移金属であるから、その電子構造において、d-軌道の空間(d-hole)を有する²⁷⁾。したがって被還元物質がUO₂²⁺の場合、ウランとイオンが保有する酸素の対電子は、このd-holeに入り、白金またはチタンと化学吸着することが考えられる。この状況を図示するとFig.6-4の通りである。

UO₂²⁺のO¹、O²は固体表面に円滑に化学吸着し、固体表面上に存在する吸着水素と反応してU(VI)がU(IV)に還元される。これに対して、Pu(IV)の吸着の状況はFig.6-5に図示される。

硝酸プルトニウムの場合、Fig.6-5のO³が立体的に電極に吸着し易い。ところが、O³は吸着水素と反応しない。すなわち、還元されない酸素である。吸着水素と反応してPu(III)を生ずるO⁴は、電極表面への吸着が不活性なO³によって立体的に妨害されており、電極表面上の電荷

移動による還元が難しい配置をとっている。

結局、ウラニルイオンの O^1 , O^2 は、プルトニウムイオンの O^4 よりも吸着水素とより反応し易い立体的配置をとっており、この立体配置の差がウランとプルトニウムの還元速度に大きな差を生ぜしめる原因になっているものと考えられる。

なお、 $UO_2(NO_3)_2$, $Pu(NO_3)_4$ の拡散係数が大きく相異すれば、これが還元速度に差を生ぜしめる原因の一つになり得るものと考えられるが、次の理由により、この両成分の拡散係数は同程度と思われる。

権田²⁹⁾は、 $UO_2(NO_3)_2$ と $U(NO_3)_4$ の拡散係数を実測し、この両成分は分子的な構造が異なっても溶媒和分子による影響が似ているために両成分の拡散係数が非常によく一致することを報告している。 $UO_2(NO_3)_2$ と $Pu(NO_3)_4$ についても同様の挙動があるものと推測されるので、この両成分の拡散係数はほぼ同じと考えられる。*

* 注) 本報告書の作成を終えた後で、拡散係数につき、次のような実測値のあることがわかった。
W, Koch (J. Chem, Eng, Data, 9, 60~61 (1964))によると、 HNO_3 水溶液(HNO_3 濃度が $6\text{ mol}/\ell$ 以下)における $UO_2(NO_3)_2$, $Pu(NO_3)_4$ の拡散係数は、いずれも $4\sim 5 \times 10^{-6}\text{ cm}^2/\text{sec}$ (at 25°C)である。

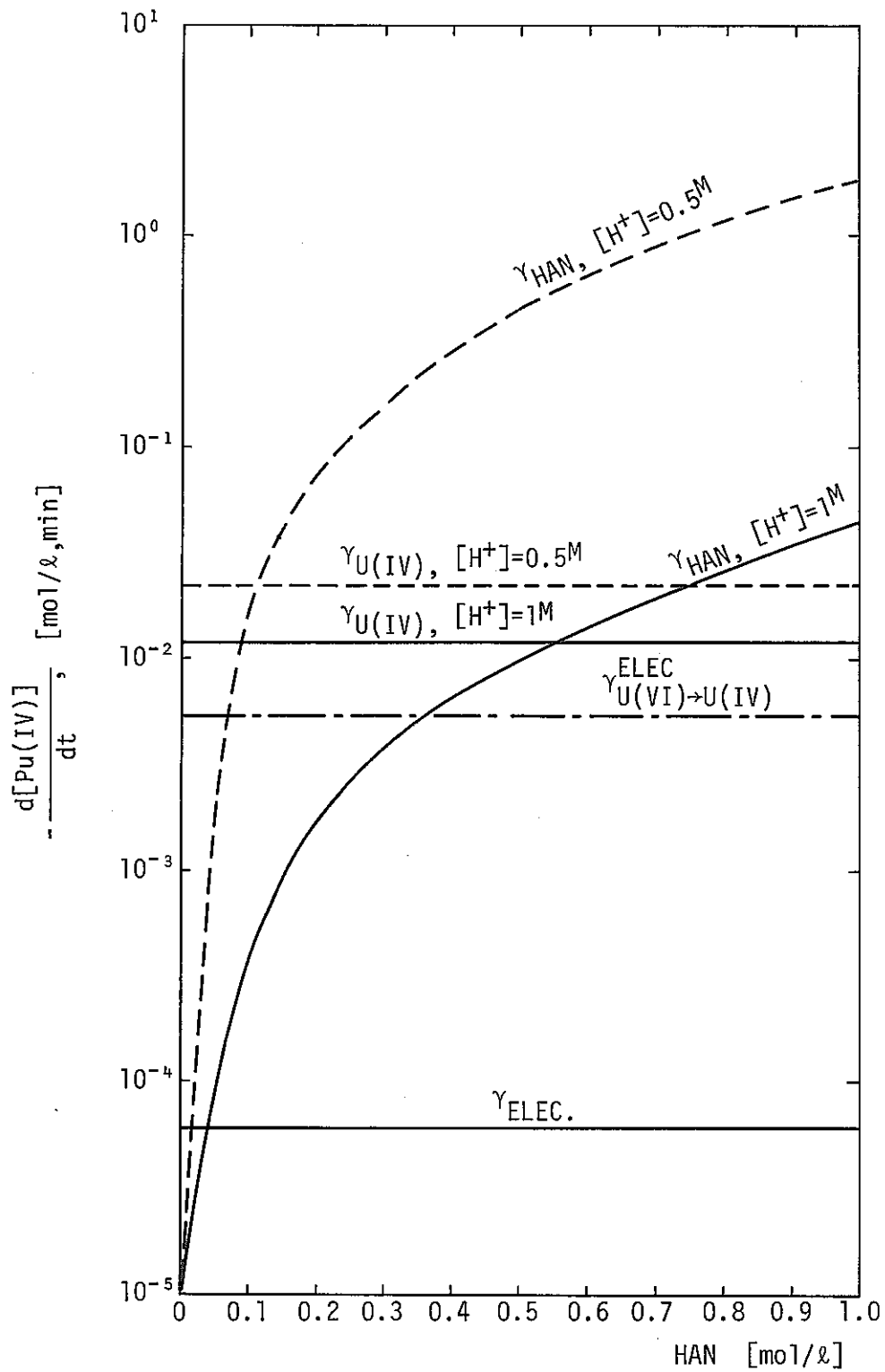


Fig. 6-1 Reduction rates in various reaction calculating condition ;

$[Pu(IV)]_0 = 3.10 \times 10^{-2}$ mol/l, 7.4 g/l
 $[Pu(IV)] = 9.28 \times 10^{-3}$ mol/l, 2.2 g/l

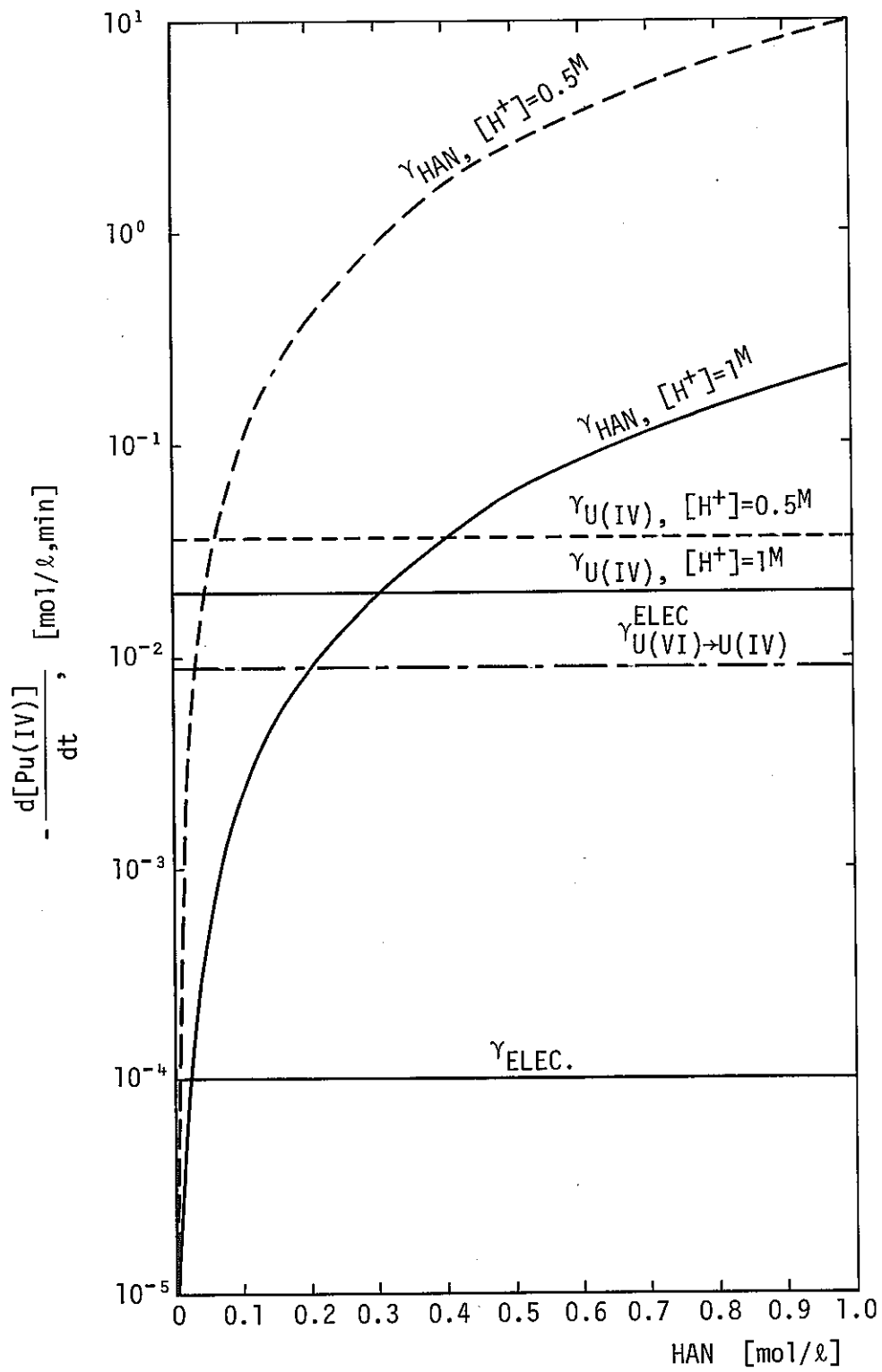


Fig. 6-2 Reduction rates in various reaction calculating condition ;

$[\text{Pu(IV)}]_0 = 3.10 \times 10^{-2}$ mol/l, 7.4 g/l
 $[\text{Pu(IV)}] = 1.55 \times 10^{-2}$ mol/l, 3.7 g/l

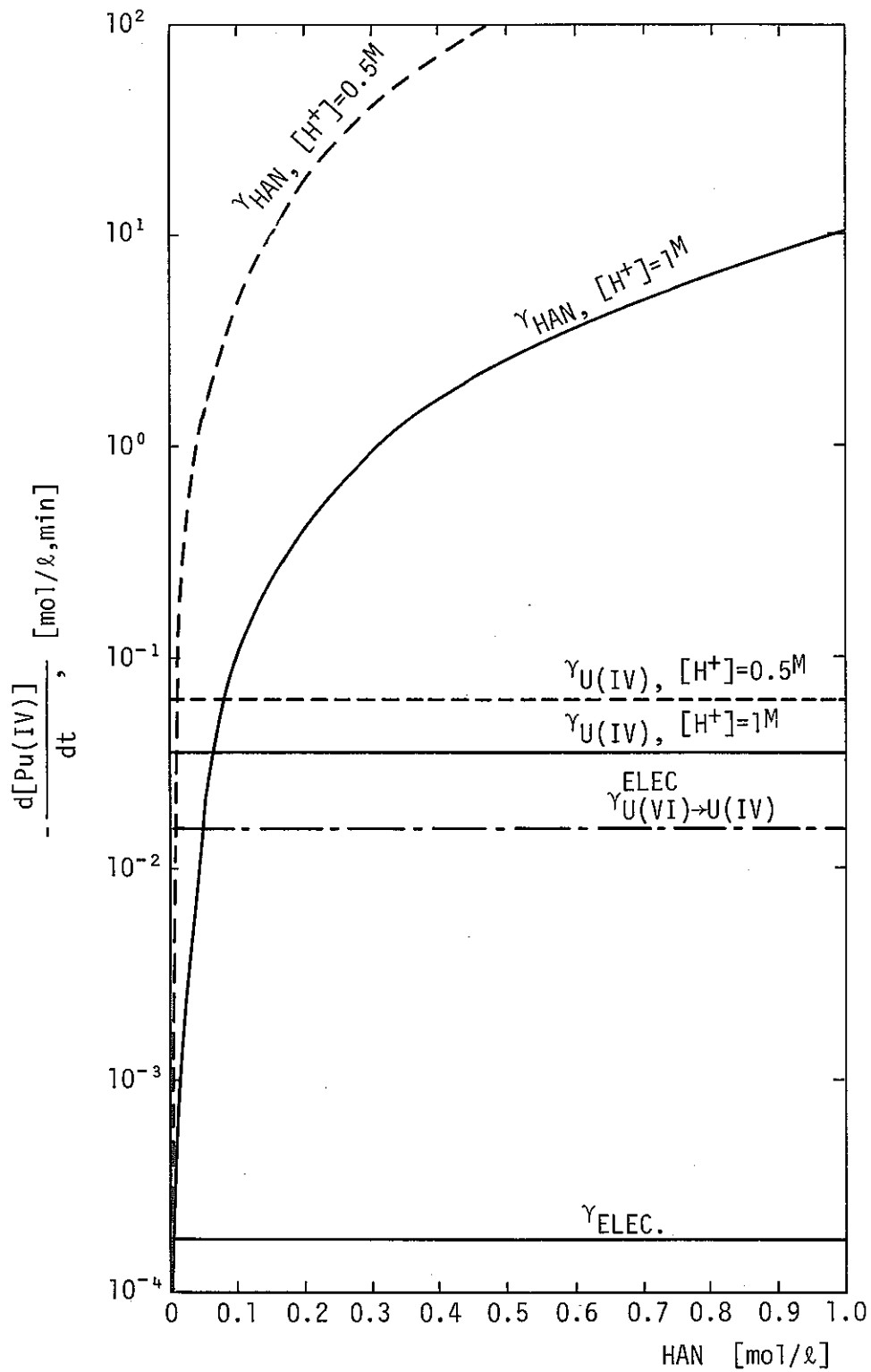


Fig. 6-3 Reduction rates in various reaction calculating condition ;

$[\text{Pu(IV)}]_0 = 3.10 \times 10^{-2} \text{ mol}/\ell, 7.4 \text{ g}/\ell$

$[\text{Pu(IV)}] = 2.70 \times 10^{-2} \text{ mol}/\ell, 6.5 \text{ g}/\ell$

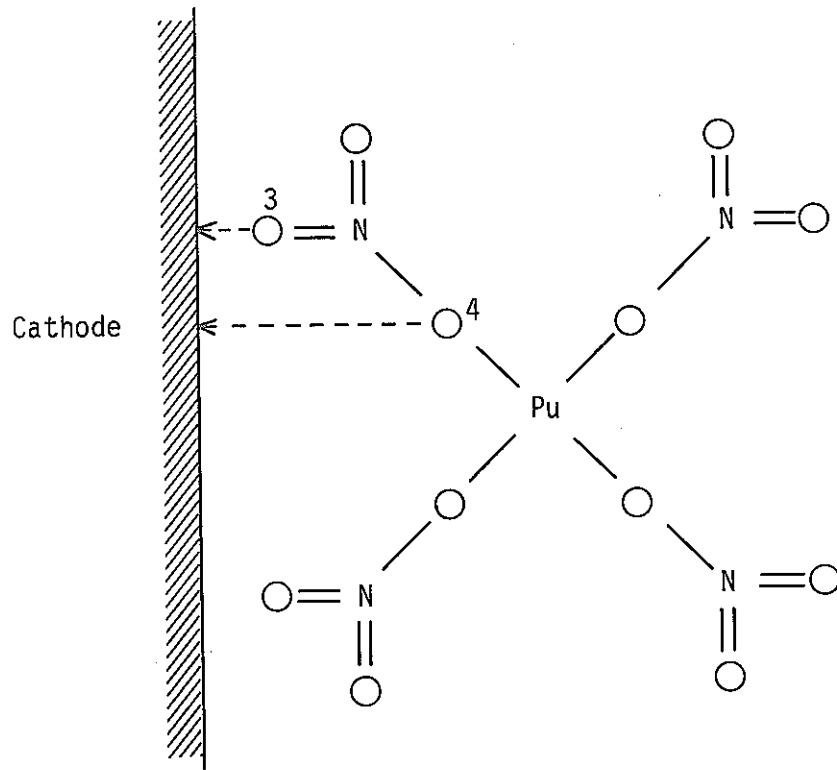


Fig. 6-5 Plutonium nitrate on cathode

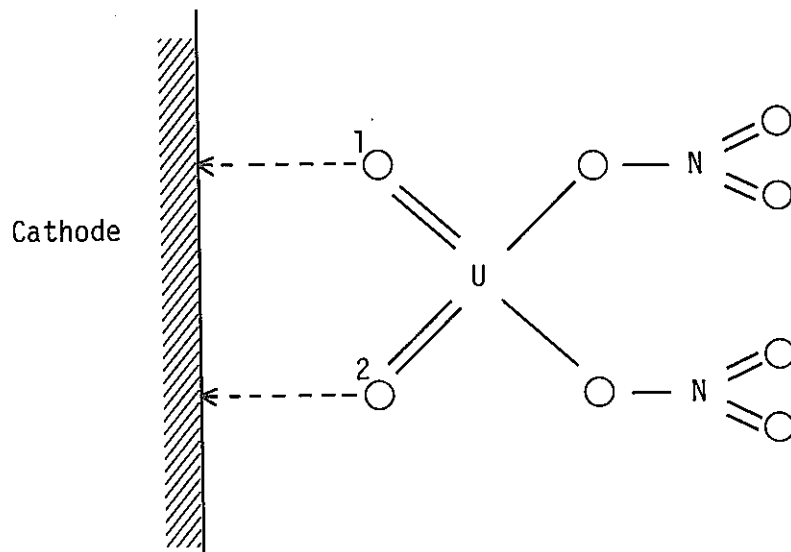


Fig. 6-4 Uranyl nitrate on cathode

7. 電解還元効率の装置依存性

本報告の電解還元速度式は、K F K レポート⁸⁾に記載される完全混合系の実験データに基づいて誘導したものであるから、この還元速度式を、完全混合系であるミキサーセトラに適用する場合には、(3-30)、(3-35)、(3-36)式を使用することにより、電解還元を伴う抽出操作が十分な精度でシミュレーションできるはずである。

パルスカラムへの適用に対しては、4.4の既往文献パルスカラムデータの検証において、パルスカラムの理論段1段をミキサーセトラの1段と等価であるとし、パルスカラムのカソード段数を理論段の各段に等しく割りあて、理論段の各段においては完全混合が保持されているものとしてシミュレーション計算を行った。

しかしながら、パルスカラムにおける塔内の流体混合は、半径方向の拡散がかなりあるとしても、塔全体にわたって完全混合型(complete mixing)と押し出し流れ型(piston flow)の中間に位置する不完全混合であり、塔内の局部に設置されている電極と流体との接触も不完全である。また、パルスカラムにおいては塔内電極の構造が複雑であり、電極表面上の電流密度も複雑であって塔内の流体に与えられる電流密度は一様ではない。

したがって、厳密には、上記の電解還元速度式をパルスカラムに対して、ミキサーセトラと同様の方法により適用するには問題がある。そこで、ミキサーセトラおよびパルスカラムに対し、電解還元効率がどのような影響を受け、またどのような問題があるかにつき検討した。

7.1 ミキサーセトラにおける電解還元効率

K F K レポート⁸⁾の基礎となっている、電極を挿入したミキサーセトラの構造図をFig. 7-2に示した。アノード(白金)は、ミキサーセトラの一端に位置し、カソードセルとは絶縁体によって仕切られている。そして、カソードセルにおいては、ミキサー部セトラ部の構造材料をチタンとし、これをカソードとしている。

ミキサーセトラに供給される流体は、完全混合槽であるミキサー部を経て、セトラ部を通過し、出口に達する。この間の流体の各素子(element)に注目すると、各素子は、一様に偏りなくカソード表面と接触しており、電極表面上の任意の個所における電流密度は、流体の各素子に対し、ほぼ一様に等しく与えられているものと考えることができる。このような場合の電解還元量と電極表面上の電流密度との関係に対し、次のように説明が可能である。

今、ミキサーセトラの1段をFig. 7-1に示すように、 n 分割し、供給液流量を F 、被還元物質 j 成分の濃度を x_j 、初濃度を x_j^0 とし、ミキサーセトラの流れの方向を ξ 、電流密度を I_d 、 i -区分における容積を V_i とすると、 i -区分における電流密度 $[I_d]$ は電極表面上

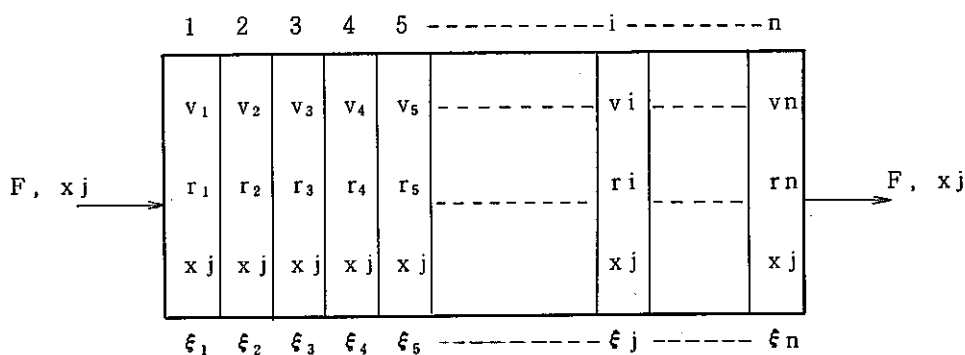


Fig. 7-1 Model for one stage in Mixer-Settler

の位置 ξ の関数として、次式で与えられる。

$$[Id]_i = f(\xi_i) \tag{7-1}$$

また、 i -区分における反応速度(r_i)、ミキサーセトラにおける j 成分の還元量(\dot{Q})は、(3-6)式と同様に考えて、次式で与えられる。

$$V_i = k_j \cdot \left(\frac{O_K}{F_{q_0} \cdot \ell}\right) \cdot \{f(\xi_i)\}^\alpha \cdot x_j \tag{7-2}$$

$$V_i = \frac{V}{n} \tag{7-3}$$

$$\dot{Q} = F(x_j^0 - x_j) = \sum_i^n r_i \cdot \frac{V}{n} = \frac{V}{n} \cdot \sum_i^n r_i \tag{7-4}$$

(7-4)式を変形して次式を得る。

$$\dot{Q} = \frac{V}{n} \cdot \sum_i^n r_i = \frac{V}{n} \cdot \sum_i^n k_j \cdot \left(\frac{O_K}{F_{q_0} \cdot \ell}\right) \cdot x_j \cdot \{f(\xi_i)\}^\alpha \tag{7-5}$$

$$\dot{Q} = k_j \cdot \left(\frac{O_K}{F_{q_0} \cdot \ell}\right) \cdot k_j \cdot V \cdot \frac{1}{n} \sum_i^n \{f(\xi_i)\}^\alpha \tag{7-6}$$

一方、ミキサーセトラに与えられる平均電流密度を $[Id]_{av}$ とし、これより算出される j 成分の還元量を \dot{Q}^0 (総括的反応の還元量)とすると、次式を得る。

$$\dot{Q}^0 = k_j \cdot \left(\frac{O_K}{F_{q_0} \cdot \ell}\right) \cdot x_j \cdot V \cdot \{[Id]_{av}\}^\alpha \tag{7-7}$$

$$[Id]_{av} = \frac{\sum_i^n f(\xi_i)}{n} \tag{7-8}$$

したがって、 \dot{Q} と \dot{Q}^0 の比率は、(7-6)式及び(7-7)式から、次式で与えられる。

$$\frac{\dot{Q}}{\dot{Q}^0} = \left(\frac{n^\alpha}{n}\right) \cdot \frac{\sum_i^n \{f(\xi_i)\}^\alpha}{\{\sum_i^n f(\xi_i)\}^\alpha} \tag{7-9}$$

(7-9)式において、次式を定義する。

$$f(\xi_i)^{\max} = f(\xi_i)^{\min} + \varepsilon \quad (7-10)$$

(7-10)式を(7-9)式に代入して次式を得る。

$$\frac{\dot{Q}}{Q^{\circ}} \leq \left(\frac{n^{\alpha}}{n}\right) \cdot \frac{n \cdot \{f(\xi_i)^{\min} + \varepsilon\}^{\alpha}}{\{n \cdot f(\xi_i)^{\min}\}^{\alpha}} = \left\{1 + \frac{\varepsilon}{f(\xi_i)^{\min}}\right\}^{\alpha} \quad (7-11)$$

(7-11)式において、

$$0 < \alpha < 1 \quad (7-12)$$

$$\frac{\varepsilon}{f(\xi_i)^{\min}} \ll 1 \quad (7-13)$$

したがって、(7-11)、(7-12)式から次式を得る。

$$\frac{\dot{Q}}{Q^{\circ}} \approx 1 \quad (7-14)$$

(7-14)式は、電極表面上の電流密度分布を考慮したj成分の電解還元量(\dot{Q} , g/h)と電極表面上の平均電流密度から算出したj成分の電解還元量(Q° , g/h)とがほぼ一致することを意味している。(厳密な差は(7-11)式で与えられる)したがって、ミキサーセトラにおいては、電極に与えられる平均電流密度が一定であれば、電極の構造が電解還元量に及ぼす影響は、小さいと云うことができる。

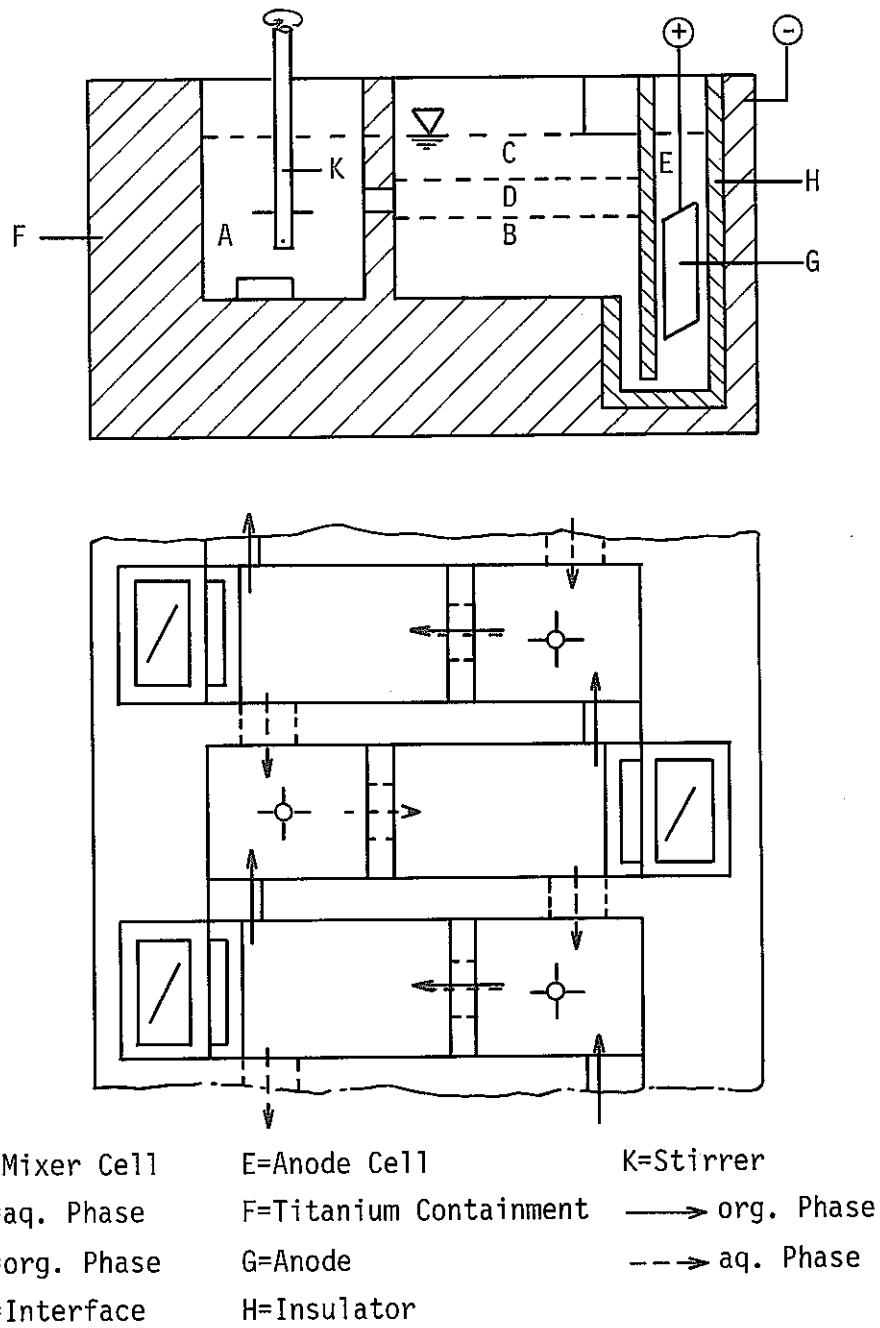


Fig. 7-2 Laboratory scale electrolytic mixer-settlers.¹⁴⁾

7.2 パルスカラムにおける電解還元効率

既注文献に記載される電解パルスカラムの構造図を Fig. 7-5¹⁴⁾, Fig. 7-6(a)⁶⁾, 7-6(b)²⁸⁾ に示した。

Fig. 7-5 は, KFK における初期のパイロットプラント規模のパルスカラムと思われる。カラムの内部は二重環の構造をしており, 内環をアノード, 外環を抽出部とし, 抽出部目皿板の下にカソードを設けている。Fig. 7-6(a) は, KFK において最近開発されたパルスカラムであり, Fig. 7-6(b) は Allied chem. corp. の米国特許登録 (1973) のパルスカラムである。いずれのパルスカラムも目皿板をカソードとし, カラム中心に円柱状のアノードを設置している。

このような電解パルスカラムにおいて, 電解還元反応に大きな影響を及ぼす電極表面上の電流密度分布は, 次に示すラプラスのポテンシャル方程式¹⁶⁾, および電流密度に関するオーム法則¹⁶⁾から求めることができる。

$$\text{div} \cdot \text{grad} \phi = 0 \quad (7-15)$$

但し, ϕ ; 電位, 直角座標の場合は

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} = 0$$

$$I_d = -\kappa \cdot \text{grad} \phi \quad (7-16)$$

但し,

$$[I_d]_x = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial x}$$

$$[I_d]_y = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial y}$$

$$[I_d]_z = -\kappa \frac{\partial \phi}{\partial z}$$

κ : 比導伝率

(7-15), (7-16) 式を適当な境界条件の下で解けばよいのであるが, 電解パルスカラムにおけるように, 電極が複雑な配置をしている場合には, 方程式を解く上で適切な近似が必要である。

概念的には, 電極表面上の電流密度差が電気二重層における電位降下および流体内部オーム降下に起因するものと仮定することにより電流密度分布の傾向を知ることができる。目皿板をカソードとする電極表面上の電流密度分布の傾向を Fig. 7-3 に示した。

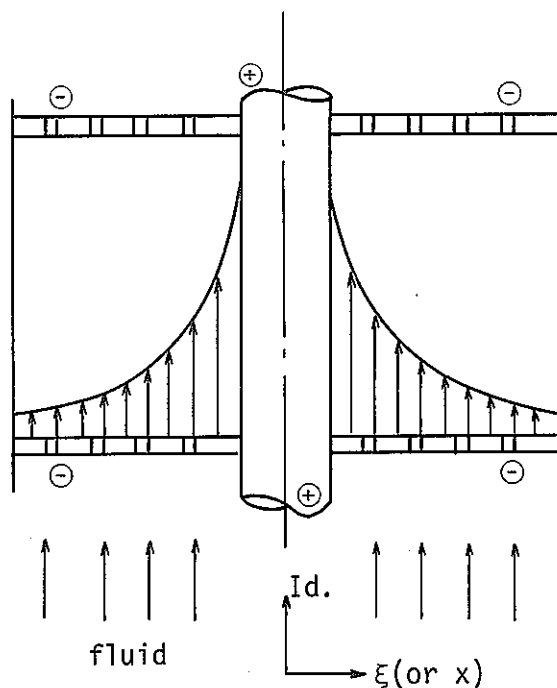


Fig. 7-3 Distribution of current density on cathode.

カソード表面上の電流密度分布が，上のように塔の半径方向の距離(ξ)の関数として与えられる時，塔の中心であるアノード近くの目皿板穴を通過する被還元物質は，外壁近くの目皿板穴を通過する被還元物質よりも早い速度で還元されることになる。塔内の流体が完全混合系であるミキサーセトラの場合には，7.1で述べた如く，電流密度分布に基づく還元速度の差は，流体内において平均化され，結果的には還元効率に殆んど影響を及ぼさないから問題ない。

しかしながら，パルスカラムにおける塔内流体の流れは，完全混合型と押し出し流れ型の間であり，還元効率への影響が予想される。

塔内流体の流れが，極端な例として，押し出し流れ(Piston flow type)の場合に，目皿板上の電流密度分布が，電解還元効率にどのような影響を及ぼすかについて以下に考察した。

今，Fig. 7-4のように，目皿板を半径方向に n 分割し，

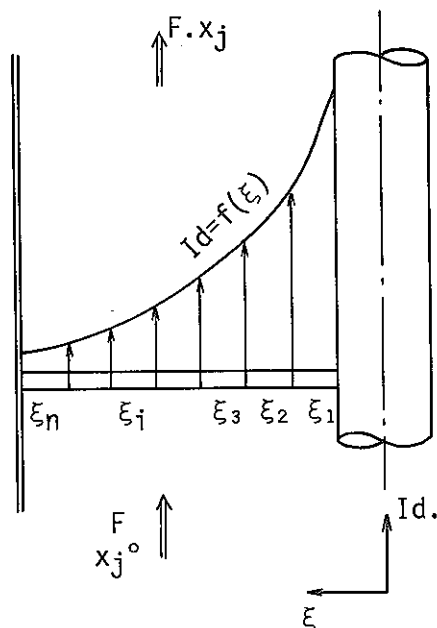


Fig. 7-4 Model of one stage in pulsed column

目皿板下からパルスにより目皿板穴に入る j 成分の濃度を x_j (ξ に対し独立とする) とすると i - 区分における j 成分の還元速度 (r_i) は (7-2) 式と同様に次式で与えられる。

$$r_i = k_j \cdot \left(\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right) \cdot \{ f(\xi_i) \}^\alpha \cdot x_j \quad (7-17)$$

また、流体流れが押し出し流れ型である場合、還元反応速度は (7-17) に示される如く被還元物質の濃度に関し 1 次であるから、各区分の出口濃度は次式で与えられる。

$$x_j = x_j^0 \cdot \exp \left\{ -k_j \cdot \left(\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right) \cdot \{ f(\xi_i) \}^\alpha \cdot \theta \right\} \quad (7-18)$$

但し、

x_j^0 : 初濃度

θ : 滞留時間 (各区分において等しい)

したがって、(7-6)、(7-7) に相当する \dot{Q} (電流密度分布を考慮した j 成分の還元量, g/h)、 \dot{Q} (平均電流密度 $(Id)_{av}$ から算出した j 成分の総括的反應の還元量, g/h) として次式を得る。

$$\dot{Q} = F \cdot x_j^0 \cdot \left\{ \frac{\sum_i^n \exp \left\{ -k_j \cdot \left(\frac{O_K}{F_q \cdot \ell} \right) \cdot \{ f(\xi_i) \}^\alpha \cdot \theta \right\}}{n} - 1 \right\} \quad (7-19)$$

$$Q^{\circ} = F \cdot x_j^{\circ} \cdot \left\{ \exp \left[-k_j \cdot \left(\frac{O_K}{F_a \cdot \ell} \right) \cdot \left(\frac{\sum_1^n \{f(\xi_i)\}}{n} \right)^{\alpha} \cdot \theta \right] - 1 \right\} \quad (7-20)$$

ただし、 $\dot{Q} = F \cdot \sum_1^n x_{ij} / n - F x_j^{\circ}$, $Q^{\circ} = F x_j - F x_j^{\circ}$

(7-19), (7-20)式の exponential の項を1次まで展開し、 \dot{Q}/Q° の比率を求めると (7-9)式と全く同じ式を得る。

$$\dot{Q}/Q^{\circ} = \left(\frac{n}{n} \right)^{\alpha} \cdot \frac{\sum_1^n \{f(\xi_i)\}^{\alpha}}{\left\{ \sum_1^n f(\xi_i) \right\}^{\alpha}} \quad (7-21)$$

(7-21)式において、(7-10)式と同様の定義を行うと、(7-11)と同じ式を得る。

$$\dot{Q}/Q^{\circ} \leq \left\{ 1 + \frac{\varepsilon}{f(\xi_i)^{\frac{n-1}{n}}} \right\}^{\alpha} \quad (7-22)$$

パルスカラムにおいては、電流密度分布は大きいと予想されるので、 $\varepsilon/f(\xi_i)^{\frac{n-1}{n}} > 1$ と考えられる。したがって、(7-22)は、パルスカラムにおいて電極表面の電流密度分布を考慮した電解還元量は、平均電流密度から算出した総括的反応の電解還元量よりも小さいことを意味している。ただし、(7-22)式の誘導に当っては、目皿板上の各区分の j 成分の初濃度が一定であるとした。また、 \dot{Q} 及び Q° をテイラー展開の1次で近似した。

パルスカラムにおいて、電極上の電流密度分布が電解還元効率に及ぼす影響度を正しく評価するには、(7-15), (7-16)式から電流分布を求め、この分布を基に、次の物質移動基本式 (パルスカラム抽出操作をシミュレーションするための計算モデル基本式であって、パルスカラム内の軸方向拡散、パルスカラム内で発生する液滴と連続相流体間の物質移動速度、および各成分の化学反応を考慮している。), を組合せ検討する必要がある。

$$\begin{aligned} \varphi_a \frac{\partial x_{ij}}{\partial t} = E_x \cdot \left\{ \frac{\partial^2 x_{ij}}{\partial z^2} + \frac{1}{\xi} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot \left(\xi \cdot \frac{\partial x_{ij}}{\partial \xi} \right) \right\} + u_x \frac{\partial x_{ij}}{\partial z} - K_{oxj} \cdot a (x_{ij} - x_{ij}^*) \varphi_a \\ + \varphi_a \cdot \sum_j r_{aj} \end{aligned} \quad (7-23)$$

$$\begin{aligned} \varphi_o \frac{\partial y_{ij}}{\partial t} = E_y \cdot \left\{ \frac{\partial^2 y_{ij}}{\partial z^2} + \frac{1}{\xi} \cdot \frac{\partial}{\partial \xi} \cdot \left(\xi \cdot \frac{\partial y_{ij}}{\partial \xi} \right) \right\} + u_y \cdot \frac{\partial y_{ij}}{\partial z} + K_{oxj} \cdot a (x_{ij} - x_{ij}^*) \varphi_a \\ + \varphi_o \cdot \sum_j r_{oj} \end{aligned} \quad (7-24)$$

但し、円柱座標における θ 方向の濃度分布はないとした。又、記号は次の通り。

φ_o, φ_a ; 油, 水相のホールドアップ分率 ($\varphi_o + \varphi_a = 1$)

x_{ij}, y_{ij} ; pulsed column i 段における j 成分の水相, 油相の濃度

t ; 時間

- z ; 塔 高
 ξ ; 塔の半径方向の距離
 u_x, u_y ; 水油各相の線速度
 E_x, E_y ; 水油各相の乱流拡散係数
 $K_{o,xj}$; j 成分の総括物質移動係数
 a ; 油, 水相の界面積
 $r_{o,j}, r_{a,j}$; j 成分の水相, 油相における反応速度

(7-15), (7-16), (7-23), (7-24)を適切な仮定と近似を基に解析し, 計算結果を実験データにより検証し, パルスカラムにおける電極上の電流密度分布と電解還元率との関係を明らかにし, 最も効率のよい電解還元抽出パルスカラムを設計することが今後の課題である。

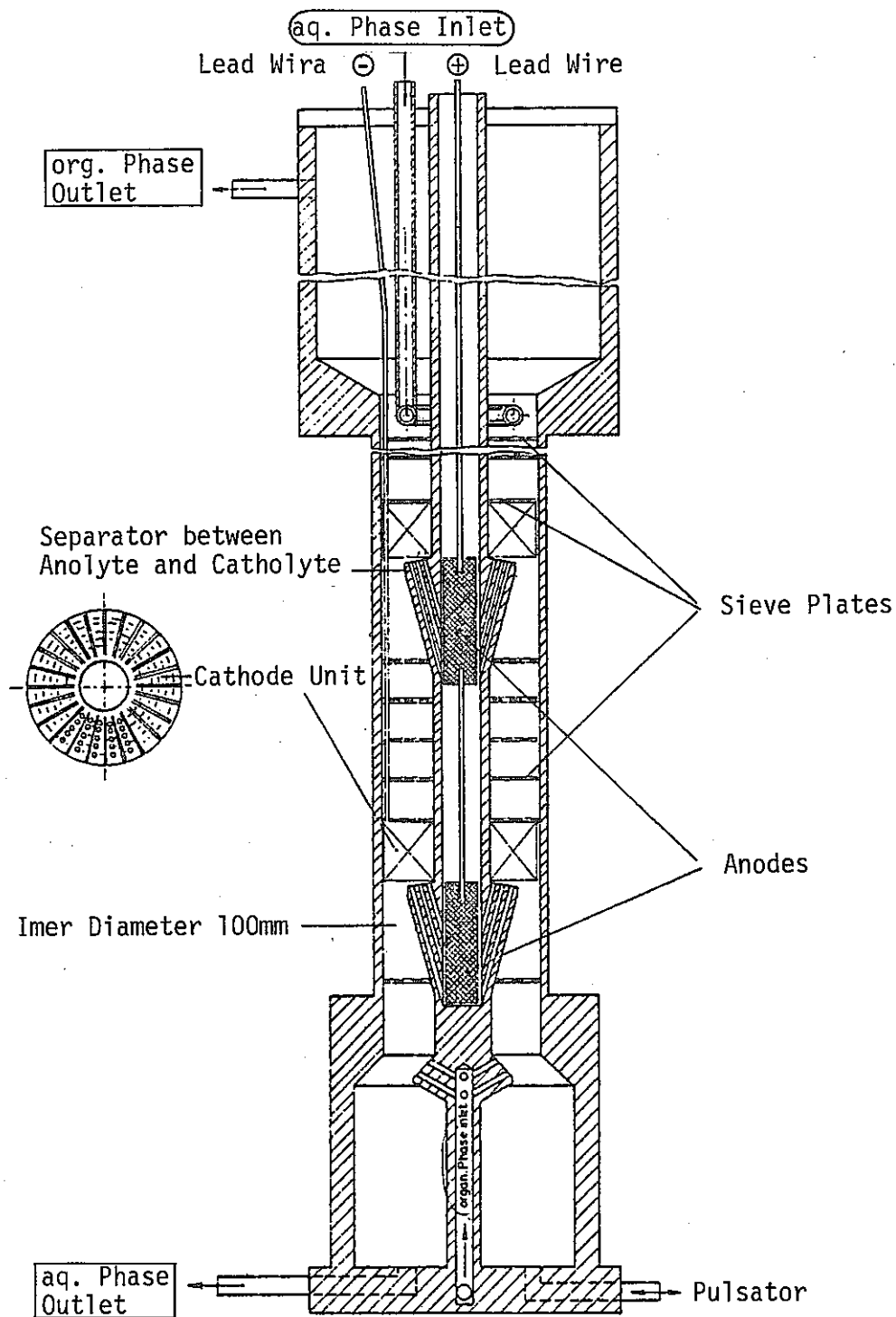


Fig. 7-5 Electrolytic pulse column ¹⁴⁾

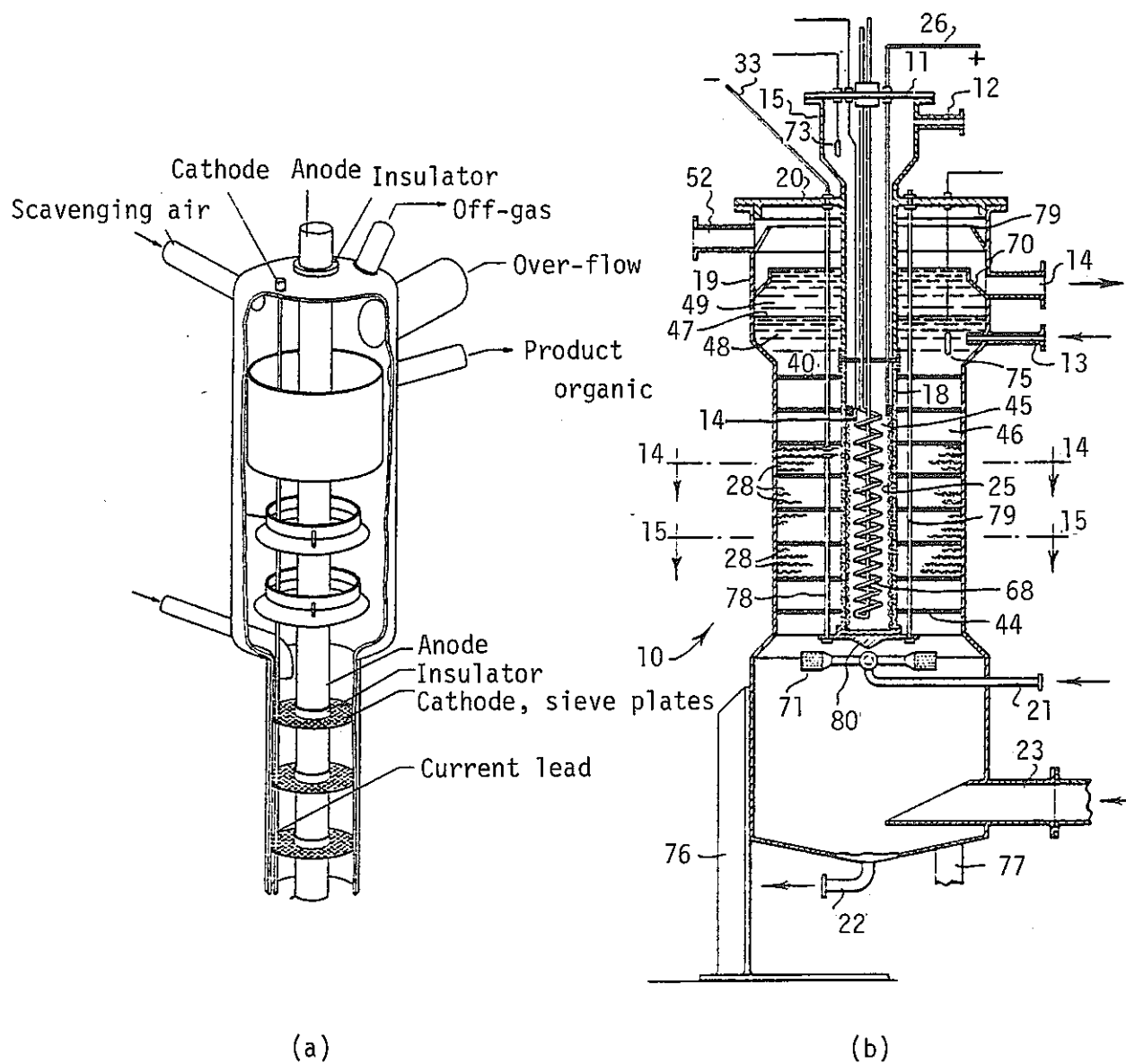


Fig. 7-6 Electrolytic pulse column ^{6),28)}

8. 結 論

既往文献の実験データを基礎にしてウラン、プルトニウムの電解還元速度式を誘導し、実験室規模及び実規模の電解還元データを用いてこの電解還元速度式を検証し、ここに得た速度式を既存のMIXSET計算コード¹⁸⁾に組み込むことによって、ピューレックスプロセスの分配工程およびプルトニウム精製工程をシミュレートした。その結果、シミュレーションは十分に満足できる結果を与えることが明らかとなり、下記事項を知ることができた。

- (1) KFKレポート⁸⁾の実験データを基に誘導したウラン電解還元速度式は、小規模及び実規模の回分式実験データとよく一致し、還元速度式として妥当であることがわかった。

プルトニウム電解還元速度は、M. Krumpelt¹⁰⁾の電解還元速度定数とオーダが一致しておりほぼ妥当な速度式と判断できる。

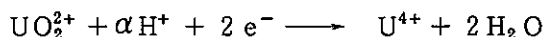
- (2) 電解還元速度式を既往のMIXSET計算コード¹⁸⁾に組み込み、ミキサーセトラ実験データを検証した結果、KFKレポート⁸⁾の分配工程及びプルトニウム精製工程は、供給液の酸濃度を指定しさえすれば、十分に満足できるシミュレーションが可能であることがわかった。

また、プルトニウム精製工程においては、 UO_2^{2+} がPu(IV)の10%以上共存する場合には、 UO_2^{2+} の電解還元が優先し、U(V)による化学的還元が支配的になることがわかった。

- (3) KFKレポート⁸⁾に記載されるパルスカラムデータは、U(V)の再酸化が起こらないとし、ウラン負荷溶媒の H^+ 濃度を指定すればほぼ満足できるシミュレーションができることがわかった。

ただし、パルスカラムの理論段1段をミキサーセトラの1段と等価であるとした。

- (4) 電解還元における H^+ の発生と消費につき考察した。還元反応前後の H^+ の増減は、次式が支配し、



α 値は、既往文献データ及び実験値から、 $\alpha = 1$ であることを明らかにした。なお、電極が隔膜により隔離されている場合は、 $\alpha = 4$ である。

- (5) 電解還元速度及び各種の化学的還元速度を比較した。還元速度は次の順に小さいことが明らかとなった。

$$\gamma_{HAN} > \gamma_{U(V)} > \gamma_{elec}^{U(V) \rightarrow U(IV)} \gg \gamma_{elec}$$

接触還元速度は、電解還元速度の約1/10であると推定された。電解還元および接触還元においてU(V)がPu(IV)よりも還元され易い理由は、U(V)が固体表面に吸着し易い立体配置をとることによって説明できた。

- (6) ミキサーセトラおよびパルスカラムにおける電解効率につき考察した。ミキサーセトラの場合、電極に与えられる平均電流密度が一定であれば、電極の構造が電解還元量に及ぼす影響は小さい。これに対して、パルスカラムの場合は、電極上の電流密度分布を考慮した方が、電解還元量がより大きいと推定された。

9. 参 考 文 献

- 1) Oak Ridge National Laboratory, Chem. Tech. Div. ; ORNL-4436 (1970)
- 2) H. Schmieder, H. Goldacker ; Kerntechnik 33, 255 (1979)
- 3) J.L. Swanson ; BNWL-1584 (1971)
- 4) G.L. Richardson ; HEDL-TME-7531 (1975)
- 5) E.B. McCutcheon ; IS-T-677 (1975)
- 6) J.V. Holder ; Radiochimica Acta 25, 171 (1978)
- 7) F. Baumgärtner, H. Schmieder ; Radiochimica Acta 25, 191 (1978)
- 8) H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger ; KFK-2082 (1974)
- 9) G. Koch ; Kerntechnik 20, Jahrgang, p363 (1978)
- 10) M. Krumpelt ; ANL-7946 (1972)
- 11) S. Ahrland, J.O. Liljenzin, J. Rydberg ; Comprehensive Inorganic Chemistry, NO.45, The Actinides, (1973)
- 12) A.F. Cermak, J.H. Gray, E.W. Murbach, J.C. Neace, and R.G. Spaunburgh ; CONF-780304, V-11 (1978)
- 13) M.B. Finlayson, J.A.S. Mowat ; Electrochemical Technology 3, 148 (1965)
- 14) H. Schmieder, F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Hausberger, E. Warnecke ; Int. Solv. Ext. Conf., 3, 1997 (1974)
- 15) 武者宗一郎 ; ポーラログラフイー (1962)
- 16) "電気化学便覧" (昭, 52)
- 17) H.H. Bauer ; "Electrodics (Modern Ideas Concerning Electrode Reactions), (1972)" (日本語訳 : 玉虫, 佐藤 ; 電極反応 (1974))
- 18) 権田浩三, 岡絃一郎, 福田章二 ; PNCT 841-79-26 (1979)
- 19) L. Finsterwalder, H. Hansberger, H. Goldacker, H. Schnieder ; TRANSACTION ANS, 31, 519~522 (1979)
- 20) S.B. Watson, R.H. Rainey ; ORNL-TM-5123 (1975)
- 21) I.M. Kolthoff, W.E. Harris ; J. Am. Chem. Soc., 68, 1175 (1946)

- 22) H.G. Heal ; Trans. Faraday Soc., 45, 1 (1949)
- 23) Kern, D.M.H., Orlemann, E.F., ; J. Am. Chem. Soc. 71, 2102 (1949)
- 24) K. Vetter ; Z. physik. Chem., 194, 199~206 (1950)
- 25) A. Schneider (Allied Chem. Corp) ; USP, 3616276 (1971)
- 26) 権田浩三, 岡紘一郎, 松田照夫, 星野忠也 ; 準備中 (高速炉燃料再処理抽出工程の設計及び検証)
- 27) "触媒便覧", p.558 (1967)
- 28) J.H. Gray (Allied Chem. Corp) ; USP. 3770612 (1973)
- 29) 権田浩三 ; PNCT-3111 (1968)