

区	分	変	更
年	月	日	

# 電解還元法のPurexプロセスへの応用

$\text{Pu}^{4+}$ および $\text{UO}_2^{2+}$ の電解還元基礎試験

Application of Electro-Reduction method to the Purex Process  
Studies on the Electro-Reduction of  $\text{Pu}^{4+}$  and  $\text{UO}_2^{2+}$

January. 1981

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

TOKAI WORKS

POWER REACTOR & NUCLEAR FUEL DEVELOPMENT CORPORATION

この資料は動燃事業団の開発業務を進めるため限られた関係者だけに配布するものです。したがってその取扱いには充分注意を払って下さい。なお、この資料の供覧、複製、転載、引用等には事業団の承認が必要です。

## 電解還元法のPurexプロセスへの応用

Pu<sup>4+</sup>およびUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の電解還元基礎試験

技術部開発研究室*	実施責任者	星野 忠也
	報告者	根本 慎一 蔵光 泰 小林 洋昭 川崎 毅

## 要 旨

回分式電解還元試験装置を用いて、ウランおよびプルトニウムの電解還元基礎実験を行なった。

この試験の結果を Faraday の基本式に従い解析したところ、電解還元によって生成される U(IV) および Pu(III) は電気量 (coulomb) に対し対数関係で、ある勾配を持つ直線関係で示せることが判った。更に、これら生成量 (mol) は濃度に関し一次で示すことができ、H. Schmider 及び M. Krumpelt らの報告と一致していた。

また、これらより誘導した連続電解槽の実験式を用いて、既に報告されている K F K のデータの検証を行なった結果、極めて良い一致を見た。

一方、Pu(IV)の電解による還元速度は UO<sub>2</sub>(II)のそれと比較し約10倍高いことが判った。従って Pu(IV)は UO<sub>2</sub>(II)より同一条件においてより還元され易いことが判明した。この Pu(IV)の還元も UO<sub>2</sub>(II)が共存する系においては更に上昇し、共存する UO<sub>2</sub>(II)の濃度とある関係が成立することが予想される結果を得た。

これらのことから、本試験の結果から誘導した連続電解槽における U<sup>4+</sup>生成量を算出する誘導式は工学規模装置にも適用できることが確認された。

したがって現在考えられているパスカラムの型式から、その中に電解還元用の電極が有効に設置されるとした場合、分配工程においては Pu(IV)の電解法による還元分離は十分に可能であることが判明した。しかし、Pu精製工程においては水相を対象とした場合でも 7 m~10 mの電解ゾーンを必要とし、実用上大きな問題を有することが判った。

以上、本試験によって Purex プロセスへの電解法の適用に役立つ基礎的知見を得ることができた。

---

\* 動力炉・核燃料開発事業団東海事業所・技術部開発研究室

# 電解還元法のPurexプロセスへの応用 Pu<sup>4+</sup>およびUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の電解還元基礎試験

## 目 次

1. まえがき	1
2. 実験方法	4
2-1. 電解還元試験を行なうに当たっての考え方	4
2-2. 実験装置および実験方法	4
2-3. 分析方法	5
3. 実験結果	6
3-1. 分解電圧の測定	6
3-2. UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> の電解還元実験	6
3-3. Pu <sup>4+</sup> の電解還元実験	6
3-4. Pu <sup>4+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> 共存系におけるPu <sup>4+</sup> の電解還元実験	7
4. 電解還元実験結果の考察	8
4-1. Faradayの法則と電流効率	8
4-2. 分解電圧の測定	9
4-3. UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> の電解還元	11
4-4. Pu <sup>4+</sup> の電解還元	17
4-5. Pu <sup>4+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> の共存系におけるPu <sup>4+</sup> の電解還元	21
4-6. 反応速度に与える共存元素の影響	24
4-7. UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> およびPu <sup>4+</sup> の電解還元速度との比較	25
4-8. 電解還元実験式の検証と分配工程, Pu精製工程の計算による検討	27
4-9. 小型電解パルスカラムによる試験	35
5. 結 論	36
6. あとがき	39
7. 参考文献	40
図	41
表	60

## 1. ま え が き

現存する再処理施設のほとんどは軽水炉使用済燃料と対象としたものでPuerx法を採用している。この再処理プロセスを応用し高速炉(FBR)使用済燃料を再処理する場合、いくつかの解決しなければならない技術的な問題がある。プルトニウムの還元分離の問題はこの中でも代表的なものの1つと考えられる。これは軽水炉に比べ、存在するプルトニウムの含有量が表-1のように10倍以上も高く、このため従来のウラナスによるプルトニウム還元分離法をそのまま適用することが困難と考えられていることによる。即ち、軽水炉(LWR)燃料の再処理工程では設計上、含まれているプルトニウムをウラナスで還元するために、その6倍当量のウラナスを供給している。これを表-1の場合で計算すると軽水炉燃料1 t 当り、分配、精製の2工程で約60 Kgのウラナスを必要とする。ちなみにこの当量のまま高速炉に適用すると1182 Kg(表-1の「もんじゅ」の場合<sup>(1)</sup>)のウラナスが必要となる。しかも通常のLWR燃料再処理の運転ではこの量以上供給しており、FBR燃料の場合でも当然この量以上となろう。更に高速炉燃料中には濃縮ウランも用いられている。このため回収ウランを還元用に適用する際には濃縮度を変化させないという大きな前提条件を満足させる必要がある。即ち、ウラナス法でプルトニウムを還元分離する場合、還元剤としてのウラナスと再処理をしようとする使用済燃料中のウランの濃縮度を同一にしなければならないという条件がつく。このように、高速炉燃料の再処理工程へのウラナス法の適用は実用上多くの問題を含む。

これに替る方法として電解還元法や硝酸ヒドロキシルアミン法<sup>(2)(3)</sup>が検討されている。<sup>(4)(5)</sup>硝酸ヒドロキシルアミン法の場合、プルトニウム濃度の3倍量<sup>(6)</sup>が望ましく、表-1の組成(もんじゅ)の場合、1 t 当り237 Kgの硝酸ヒドロキシルアミンが必要となり、かつ反応速度上、硝酸濃度の低い条件で還元反応を起させることが必要となる。

一方、電解還元法の場合、電流効率が重要な因子である。ちなみに、現在提案されている図-1の高速炉燃料再処理試験施設のケミカルフローシート条件<sup>(14)</sup>から、プルトニウムを電解還元するに必要な電流値(分配工程とPu精製工程の和)は電流効率が10%で1000 A、50%で200 Aとなる。このように電解還元法の場合、プルトニウム還元<sup>(7)</sup>に要する電気量そのものは一般の電気化学工業で応用されている値に比し必ずしも多くはないと思われる。

米国では、再処理プラントに電解法が採用された。(前カーター大統領の政策により運転できないままになっている)また、WAKではミキサ、セトラに電解法を採用し10ヶ月間運転し10 tの燃料を処理したと<sup>(7)</sup>言われている。このように、諸外国においては高速炉使用済燃料の再処理工程に、この電解法を採用することの可能性について種々の検討がなされてきているが、公表された基礎データが少なく装置を設計する上で問題点が多い。

本報告書では、このような観点から、主としてプルトニウム及びウランの電解還元<sup>(7)</sup>の基礎的なデータ(装置設計に必要なデータ)を得ることを目的に試験した結果について述べる。

※ ※ ※  
表1 高速炉燃料と軽水炉燃料の特性比較

	高 水 速		軽 水 炉	
比出力 MW / コア燃料 T	5 3		3 5	
燃 焼 度 MWD / T	コア コア+ブランケット	4 8.6 0 0 2 3.5 0 0	2 8.0 0 0	
崩 壊 熱 W / 燃料 kg	120日 コア	7 4	90日	3 0
	冷 却 コア+ブランケット	3 6	冷 却	
	180日 コア	5 4	180日	1 9
	冷 却 コア+ブランケット	2 6	冷 却	
Pu 含有量 g / 燃料 kg	コア	1 3 0	1 0	
	コア+ブランケット	6 7		
全 FP 重量 g / 燃料 kg	コア	5 1	3 0	
	コア+ブランケット	2 5		
全 FP 放射能 Ci / 燃料 kg	120日 コア	$9.7 \times 10^3$	90日	$6.8 \times 10^3$
	冷 却 コア+ブランケット	$4.7 \times 10^3$	冷 却	
	180日 コア	$7.6 \times 10^3$	180日	$4.1 \times 10^3$
	冷 却 コア+ブランケット	$3.5 \times 10^3$	冷 却	
ヨ ウ 素 Ci / 燃料 kg	120日 コア	$6.3 \times 10^{-2}$	90日	$4.5 \times 10^{-1}$
	冷 却 コア+ブランケット	$3.1 \times 10^{-2}$	冷 却	
	180日 コア	$4.1 \times 10^{-4}$	180日	$2.3 \times 10^{-4}$
	冷 却 コア+ブランケット	$2.0 \times 10^{-4}$	冷 却	

※もんじゅ(ORIGEN計算値)

※※ORNL 4436(1970)より引用

ブランケット 70体 平均  
コア 80体

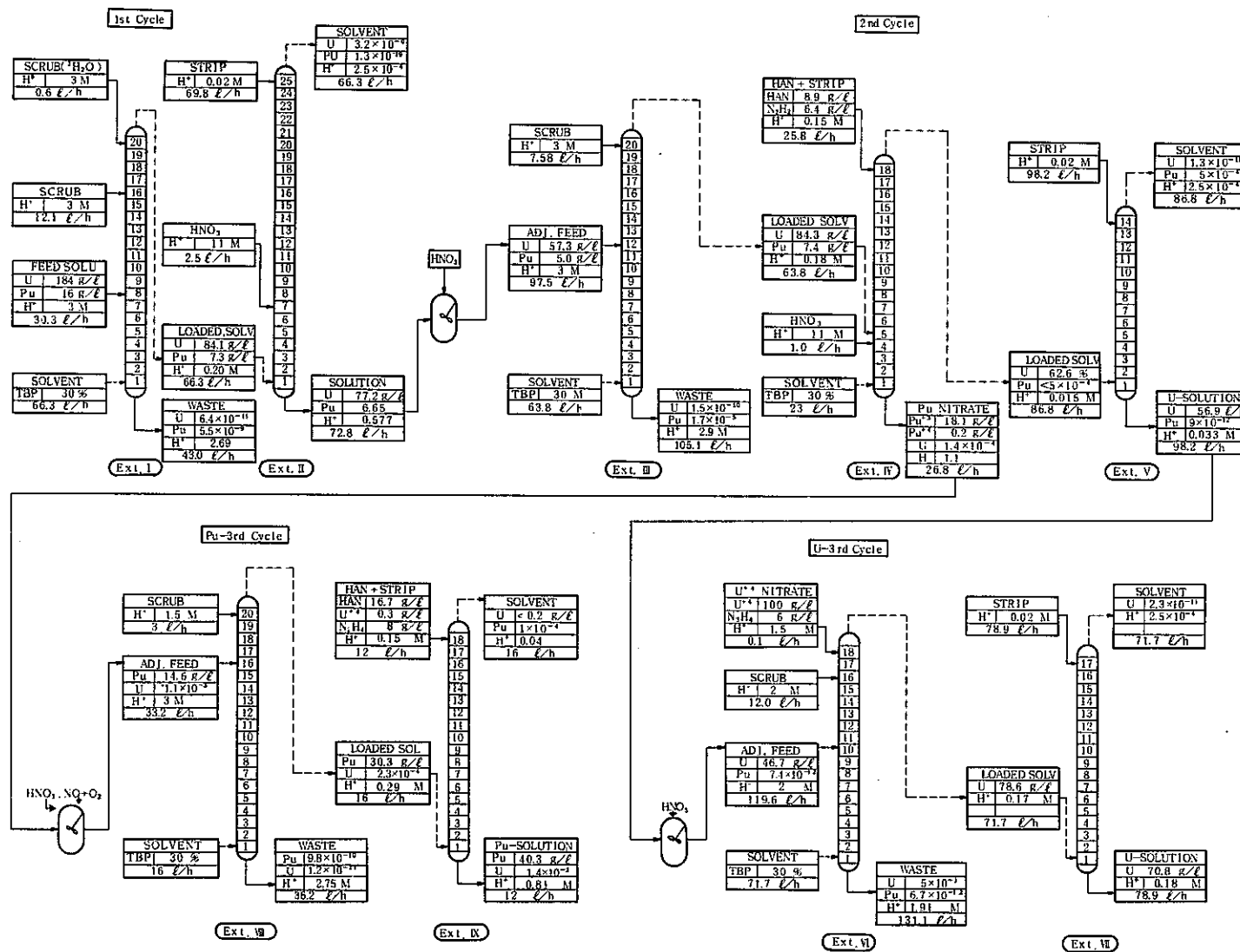


图-1 Designed flowsheet

## 2. 実験方法

### 2.1 電解還元試験を行なうに当たりの考え方

電解法を大別すると隔膜法、無隔膜法の2種に分けることができる。両者ともそれぞれ次のような特徴を有する。

#### (隔膜法)

隔膜により陰極、陽極が分離されており、異なった電解液を用いることができ、かつ両極で発生した酸素、水素ガスをそれぞれ容易に分離できる。又、陽極の電解液中では酸化、陰極電解液中では還元反応が起き、それら反応は隔膜で分離されているため電極面積を、どちらの反応に着目しても大きくとれ、大量処理が可能である。しかしながら、再処理施設に適用する場合、構造が複雑となり隔膜の目づまりあるいは破損が生じた場合、交換等の保守が困難である。などの欠点を有する。

#### (無隔膜法)

隔膜法とは逆に同一電解液相で酸化、還元反応が起こるため発生した酸素、水素ガスが混合してしまうため、安全上の考慮が必要である。また、還元反応に着目した場合、陰極の電極面積を陽極に比べ大きくとる必要があるが同時に、面積の小さい陽極においては電流密度が高くなり、大電流が流せなくなるなどの欠点を有する。しかし、装置の構造が隔膜法に比し単純となる。

一方、Purex法に電解法を適用する場合、分配工程、Pu精製工程、Pu原子価調整工程が対象となるが、前2工程では、工程において、PuとUはTBPに抽出された状態で供給される。ウラナス法ではウラナス自身、ある程度の分配比を有するためTBP中でもPuの還元が可能であるが、電解法の場合、TBP中での電解還元は、まったく起こらないと考えられる。したがって水相中での還元が律速因子となる。このように考えると、水相中での還元反応を詳細に調べる必要がある。なお、Uが共存する系においては当然Uも還元され、有機相中でのウラナスによる還元も期待できることからウラナスによる影響も重要な因子となることを忘れてはならない。

以上のことから、試験を行なうに当たり実験の制約等も配慮し下記を重点に進めることとした。電解法については構造の簡単な無隔膜法とし、陰極には同種の技術開発で実績のあるチタン、陽極には白金を用いた。また実験は水相反応に重点をおいて行なうこととした。

### 2.2 実験装置および実験方法

図-2に用いた電解還元実験装置を示す。また、合せて用いた直流電源は定電流、電定庄どちらも任意に選択できるものである。



以下実験条件を示す。

電解槽容積 300ml

電極 陰極 チタン (30 cm<sup>2</sup>)

陽極 白金 (0.5 cm<sup>2</sup>)

電解液組成

HNO<sub>3</sub> 1 N

UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.1 ~ 0.005 mol/l

(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.2 mol/l

Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 0.0126 ~ 0.0314 mol/l

電流密度 10 mA/cm<sup>2</sup> ~ 100 mA/cm<sup>2</sup>

これらの条件でU (IV) およびPu (III) の生成量の経時変化を調べた。また、Pu, Uそれぞれ単独系ならびに共存系における実験も実施した。

向流接触型電解パルスカルム試験では、ウランを用い電解連続試験を行なった。

### 2.3 分析方法

今回行なった電解試験において用いた分析方法の概要を下記に示した。

- (1) U (VI) の分析には、DBM試薬中での発色を利用し波長 430m で吸光度を測定する比色法を用いた。
- (2) U (IV) の分析は、直接ウラナスのスペクトルから濃度を定量する直接比色法と、ウラナスにより鉄を還元し生成したFe (II) 濃度から間接的にウラナスを定量する。鉄間接法の2方法を用いた。
- (3) Pu (III) の分析は、Pu (III) とPu (IV) のTBPに対する分配係数の相違を利用し、Pu (III) - Pu (IV) 混合系での分配係数からPu (III), Pu (IV)の存在比を求めた。
- (4) ヒドラジンは、P - 2 MB Aにより発色させ波長 460m で吸光度を測定して定量する比色法により分析した。
- (5) 酸濃度は、KOH標準液によるアルカリ滴定法により定量した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 分解電圧の測定

電極に白金を用い  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  の硝酸溶液中における分解電圧を濃度, 電極面積比をパラメータに調べた。

その結果を図-3, 4, 5に示す。その結果硝酸溶液中では  $\text{Fe} = 1.4\text{V}$ ,  $\text{U} = 2.2\text{V}$ ,  $\text{H}_2 = 2.55\text{V}$  の分解電圧が得られた。

#### 3.2 $\text{UO}_2^{2+}$ の電解還元実験

電極にチタン陰極を用いて行なった電解還元実験結果を表-2, 3, 4, 5 図-6, 7に示す。表-2, 3では  $\text{UO}_2^{2+}$  濃度一定, 電流密度パラメータの実験, 表4, 5には, 電流密度一定,  $\text{UO}_2^{2+}$  濃度パラメータに調べた結果をそれぞれ示している。これら試験を通し  $\text{U}^{4+}$  生成量と供給電気量との間には次の関係があることが判った。

$$[\text{U}^{4+}]_s = k [\text{Q}]^{0.796} \dots\dots\dots (3-2-1)$$

ただし  $[\text{U}^{4+}]_s$  ; 陰極単位面積当り生成する  $\text{U}^{4+}$  の量 [mol/cm<sup>2</sup>]  
 $[\text{Q}]$  : 供給電気量 (Coulomb) [A・Sec]  
 $[k]$  : 陰極単位面積, 単位電気量当り生成する  $\text{U}^{4+}$  の量 [mol/cm<sup>2</sup>・Q]

#### 3.3 $\text{Pu}^{4+}$ の電解還元実験

電極にチタン陰極を用いて行なった電解還元実験結果を表-7, 図-8, 9に示す。

$\text{Pu}^{4+}$  濃度を 0.0126 mol/l とし電流密度を 10mA/cm<sup>2</sup>~ 60mA/cm<sup>2</sup>までパラメータとした結果については図-8に示す。

この結果,  $\text{Pu}^{3+}$  生成量と供給電気量との間には  $\text{U}^{4+}$  と同様, 次の関係があることがわかった。

$$[\text{Pu}^{3+}]_s = k [\text{Q}]^{0.718} \dots\dots\dots (3-3-1)$$

$[\text{Pu}^{3+}]_s$  = 陰極単位面積当り生成する  $\text{Pu}^{3+}$  の量 [mol/cm<sup>2</sup>]  
 $[\text{Q}]$  = 供給電気量 (Coulomb) [A・Sec]  
 $[k]$  = 陰極単位面積, 単位電気量当り生成する  $\text{Pu}^{3+}$  の量 [mol/cm<sup>2</sup>・Q]

### 3.4 $\text{Pu}^{4+}$ , $\text{UO}_2^{2+}$ 共存系における $\text{Pu}^{4+}$ の電解還元実験

この実験は  $\text{Pu}^{4+}$  0.0126 mol/l に対し  $\text{UO}_2^{2+}$  0.0126 mol/l の混合系で行なった。結果を表-5 および図-9 に示す。更に  $\text{Pu}^{4+}$  0.0314 mol/l に対し  $\text{UO}_2^{2+}$  0.1 mol/l の混合系でも行なったが電解還元反応が短時間のうちに進行し電流効率 100% となった。このため、考察では前述した  $\text{Pu}^{4+}$  0.0126 mol/l に対し  $\text{UO}_2^{2+}$  0.0126 mol/l の混合系につき言及することとした。

## 4. 電解還元実験結果の考察

### 4.1 Faradayの法則と電流効率

電気化学反応において、通過電気量と電極における化学変化量との間の関係は1883年にFaraday<sup>(8)</sup>によって明らかにされている。これは(1)電極において生成する物質量は溶液を通過する電気量に比例し、(2)同一電気量によって生成する物質の質量はその物質の化学当量に比例するとされている。したがって、すべての物質の1グラム当量を電解生成するのに必要な電気量は相等しい。

これらの関係を整理し数式的に表現すると次のようになる。

いま、電気量を $q$ (Coulomb)、電解で生成する物質量を $M$ (mol)、その物質の1グラム当量を $Me$ (mol)とすると、

$$q \propto M / Me$$

又は、

$$q = C \cdot M / Me \quad \dots\dots\dots (4-1-1)$$

で表わされる。(4-1-1)式中の $C$ は物質1グラム当量を電解生成するに要する電気量でFaraday定数( $F$ )である。

$M / Me$ を当量数 $n$ とおくと(4-1-1)式は次のように表わされる。

$$q = n F \quad \dots\dots\dots (4-1-2)$$

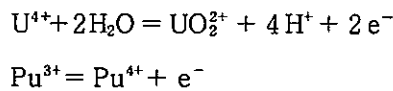
更に、電解電流 $j$ および電解時間( $t_1 \sim t_2$ )と電気量 $q$ との間には次の関係が成立する。

$$q = \int_{t_1}^{t_2} j dt \quad \dots\dots\dots (4-1-3)$$

これらの関係式はFaradayの法則の一般化された表現であり、これによって電解電流と電解生成量との基本関係が与えられる。

単位電気量当り生成する物質の量を電気化学当量(electrochemical equivalent)といい、プルトニウムならびにウランの電気化学当量を次表に示す。

表4-1-1 プルトニウムとウランの電気化学当量



Element	{ mol/Q }	{ mg/Q }	{ g/Ah }
U	$5.18 \times 10^{-6}$	1.23	4.49
Pu	$1.04 \times 10^{-5}$	2.48	8.92

ところで、イオン価がnの物質1グラムイオンを電解するには理論上nFの電氣量が必要となる。今、実際にはQという電氣量を必要としたとき、電流効率(current efficiency)は次式で求められる。

$$E_f = nF/Q \dots\dots\dots (4-1-4)$$

= 実際生成量 / 理論生成量  
(E<sub>f</sub> : 電流効率)

すなわち、電流効率とは実際に通した電氣量のうち、どれだけ目的とする反応に有効に使われたかを示すもので、電解条件によって大いに左右される。この場合、目的以外のむだに使われた電流は別の副反応や漏れ電流となる。

(4-1-4)を次のように変形する。

$$nF = Q \cdot E_f \dots\dots\dots (4-1-5)$$

更に、この変形式のnFは電流効率E<sub>f</sub>のもとで電氣量Qを与えたときの生成量に相当する。

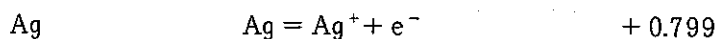
#### 4.2 分解電圧(Decomposition Voltage)の測定

分解電圧とは電解を続行するに必要な最小電圧である。この電圧は電解質の種類などによって異なる値を示すが一般には同一電解質中では金属の電離溶圧(Electrolytic Solutional tension)の大小の順とほぼ一致すると言われている。複数の金属が含まれている溶液中では分解電圧の低い金属に相当する電圧として電流を通ずると、その金属の電解が起こる。次いで第二金属の分解電圧にすると第二金属の電解が起こるようになる。

次表には電離溶圧列および電極反応、酸化還元電位、分解電圧の傾向を示した。これによって電位と分解電圧の傾向が分る。

表 4-2-1 各種の金属の酸化還元電位

電離溶圧列	電極反応	E(v)	分解電圧
Ni	Ni = Ni <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	- 0.250	大 ↑ ↓ 小
Sn	Sn = Sn <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	- 0.136	
Pb	Pb = Pb <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	- 0.126	
H	H <sub>2</sub> = 2H <sup>+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	0	
Cu	Cu = Cu <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+ 0.337	
Hg	2Hg = Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> + 2 e <sup>-</sup>	+ 0.788	



今回の実験で用いたPu, U, Feの電極反応と酸化還元電位を下表に示す。

表4-2-2 実験に用いた元素の酸化還元電位

電極反応	酸化還元電位(V)
$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	+ 0.337
$\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$	+ 0.771
$\text{Pu}^{3+} = \text{Pu}^{4+} + \text{e}^-$	+ 0.970
$\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	- 0.23
$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0

表4-2-1の電位と分解電圧の関係から判断して表4-2-2の金属の分解電圧は、 $\text{U} > \text{Fe} > \text{Pu}$ なることが推定できる。電極を白金として得られた分解電圧曲線を図-3に示す。この結果から求めた分解電圧は酸化還元電位の順と一致し、 $\text{Fe} = 1.4\text{V}$ ,  $\text{U} = 2.2\text{V}$ ,  $\text{H}_2 = 2.55\text{V}$ となった。一方、これら電圧は硝酸の濃度、金属元素濃度を変えてもほぼ一定であり、その勾配が大巾に変えられることが図-4より明らかになった。また、図-5より電極の面積比を変えても一定であり、いずれも勾配の異なる結果が得られた。

これらの結果から、明らかに酸化還元電位の異なる金属の場合、その電解条件における分解電圧を求めておけば選択的に電解反応を行なうことが可能と言える。しかしながら工学的に大量の金属を電解処理することを考えた場合供給電流を大量に必要とするため、電圧を高くかけなければならない。したがって通常のプルトニウム電解工程には、この分解電圧の考え方をを用いることはあまり現実的でない。少量のものをバッチ的に小規模に行なう場合は適用できるものと思われる。

4.3  $UO_2^{2+}$ の電解還元

表2および3には $UO_2^{2+}$ の濃度をほぼ一定の $0.1\text{ mol/l}$ とし、電流密度( $I_d$ : $\text{mA/cm}^2$ )をパラメータに、 $U^{4+}$ の生成量を回分式電解法で調べた結果を示している。

これらの結果を供給電気量(coulomb)対、 $U^{4+}$ 生成量の関係を両対数グラフに表わすと図-6のようになり、いずれの電流密度( $\text{mA/cm}^2$ )の条件においてもFaradayの法則を満足する良い直線関係が得られた。更に、その勾配 $\alpha$ もほぼ同一の0.795を与えることが判った。単純に同一供給電気量で比較すると電流密度の低い方が高い $U^{4+}$ の生成量となっている。即ち電流密度に電流効率は対数関係で逆比例する。

この結果から、 $U^{4+}$ の生成量の関係式として次式が得られる。

$$\ln [U(IV)] = \alpha \cdot \ln [Q] + k$$

ただし $[U(IV)]$  :  $U^{4+}$ の生成量[mol]

$[Q]$  : 供給電気量[coulomb]

$\alpha$  : 勾配

また、陰極単位面積当りにすると、

$$[U(IV)]_s = k_1 [Q]^\alpha \quad \dots\dots\dots (4-3-1)$$

$$k_1 = e^k / [CS]$$

ただし $[U(IV)]_s$  : 単位面積当りの $U^{4+}$ 生成量 [ $\text{mol/cm}^2$ ]

$[CS]$  : 陰極面積( $\text{cm}^2$ )

(4-3-1)に従い $k_1$ を求めると次表のようになる。なお $\alpha$ は平均して得た0.796を用いた。

表4-3-1 各電流密度における陰極単位面積当りの $U^{4+}$ 生成量

$I_d$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$CS$ ( $\text{cm}^2$ )	$\alpha$	$k_1$ ( $\text{mol/Q} \cdot \text{cm}^2$ )
16.7	30.0		$3.53 \times 10^{-7}$
35.16	28.44	(0.796)	$2.44 \times 10^{-7}$
70.32	28.44		$2.15 \times 10^{-7}$
105.48	28.44		$1.73 \times 10^{-7}$

算出して得た  $k_1$  はバッチ法でいう反応開始初期の値で、電流効率と同義である。したがって  $UO_2^{2+}$  の濃度はほとんど変化していない時の値と言える。しかしながら時間を充分かけ反応を進めると電流効率の低下が見られる。これはバッチ法(回分式)の電解槽では必ず見られる現象であり、還元されるべき  $UO_2^{2+}$  の濃度に電流効率が依存しているためである。

一方、電流密度 ( $I_d : mA/cm^2$ ) を一定とし、 $UO_2^{2+}$  濃度をパラメータに  $U^{4+}$  の生成量を調べた結果を表 4 および 5 に示した。更に、これらの結果を  $U^{4+}$  生成量対、供給電気量の関係を両対数グラフに表わすと、図-7 が得られる。この場合も前述した電流密度 ( $I_d$ ) との関係と一致し、同じ勾配 (0.796) が得られた。

これらの結果から  $U^{4+}$  生成量は同一供給電気量において  $UO_2^{2+}$  濃度に対数関係で比例することが判る。同様に、供給電気量 (coulomb) と  $U^{4+}$  生成量の関係式として次式を得る。

$$\ln(U(IV)) = \alpha \cdot \ln(Q) + k$$

同様に陰極単位面積当りにすると、

$$[U(IV)]_s = k_1 [Q]^\alpha \dots\dots\dots (4-3-2)$$

$$k_1 = e^k / [CS]$$

ただし  $[U(IV)]_s$  = 単位面積当りの  $U^{4+}$  生成量  $[mol/cm^2]$

となる。

これらの結果から (4-3-2) 式によって  $k_1$  を求め次表に示した。なお、 $\alpha$  については前述同様 0.796 を用いた。

表 4-3-2 各  $UO_2^{2+}$  濃度における陰極単位面積当りの  $U^{4+}$  生成量

$UO_2^{2+}$ (mol/l)	CS ( $cm^2$ )	$\alpha$	$k_1$ (mol/Q · $cm^2$ )
0.0920	28.44		$2.45 \times 10^{-7}$
0.0482	30.0	(0.796)	$1.77 \times 10^{-7}$
0.0190	30.0		$5.50 \times 10^{-8}$
0.00450	30.0		$1.36 \times 10^{-8}$



表4-3-1の  $I_d$  対  $K_1$  および表4-3-2の  $UO_2^{2+}$  濃度対  $k_1$  の関係を図-10, 11に表わす。これより両者共、両対数グラフ上で良い直線関係が成立つことが判った。ちなみに  $k_1$  は電流密度 ( $mA/cm^2$ ) に対し 0.335 の負の勾配、 $UO_2^{2+}$  濃度に対し 1 の勾配となる。

これらの関係を整理すると次の関係式が成立する。

$$k_1 = k_q [I_d]^{-0.335} \cdot [U(VI)] \dots\dots\dots (4-3-3)$$

よって  $k_q$  を求めると、次表のような値が得られる。

表4-3-3 各条件における  $k_q$

$I_d (mA/cm^2)$	$UO_2^{2+} (mol/l)$	$k_1$	$k_q (1/cm^2 \cdot sec)$
16.7	0.103	$3.53 \times 10^{-7}$	$8.80 \times 10^{-6}$
35.16	0.0920	$2.45 \times 10^{-7}$	$8.78 \times 10^{-6}$
70.32	0.0987	$2.15 \times 10^{-7}$	$9.06 \times 10^{-6}$
105.48	0.0935	$1.73 \times 10^{-7}$	$8.81 \times 10^{-6}$
33.3	0.0482	$1.77 \times 10^{-7}$	$1.19 \times 10^{-5}$
33.3	0.0190	$5.50 \times 10^{-8}$	$9.37 \times 10^{-6}$
33.3	0.0450	$1.36 \times 10^{-8}$	$9.78 \times 10^{-6}$

ここで求めた  $k_q$  を平均すると  $9.50 \times 10^{-6}$  (±11%) となる。これより、回分式での電解槽における単位面積当りの  $U^{4+}$  生成量は、(4-3-1)式または(4-3-2)式に(4-3-3)式を代入して得られた関係式(実験式)によって導き出すことができる。

$$[U(IV)] = k_q [I_d]^{-0.335} [U(VI)]_0 [Q']^{0.796} \dots\dots\dots (4-3-4)$$

$$k_q = k_1 [I_d]^{0.335} / [U(VI)]_0$$

$$= 9.50 \times 10^{-6}$$

ただし、

$$[U(IV)] : mol/cm^2$$

$$I_d : mA/cm^2$$

$$[U(VI)]_0 : \text{初期 } UO_2^{2+} \text{ 濃度 (mol/l)}$$

$Q'$  : coulomb

$k_Q$  : (1/cm<sup>2</sup>·sec)

ここで、松田<sup>(6)</sup>らはKFKのデータを詳細に検討し、電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)とU<sup>4+</sup>の生成量(mol/cm<sup>2</sup>·min)との関係を見出している。今回の試験についても同様の関係を検討する。

次表に(4-3-4)式によって得られたU<sup>4+</sup>(mol/cm<sup>2</sup>·min)を次表に示す。

表 4-3-4 単位時間当りのU<sup>4+</sup>の生成量

Id (mA/cm <sup>2</sup> )	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (mol/l)	U <sup>4+</sup> (mol/cm <sup>2</sup> ·min)
16.7	0.10	3.82 × 10 <sup>-7</sup> (0.0914 mg/cm <sup>2</sup> ·min)
35.16	0.0920	4.80 × 10 <sup>-7</sup> (0.105 mg/cm <sup>2</sup> ·min)
77.32	0.0987	7.10 × 10 <sup>-7</sup> (0.161 mg/cm <sup>2</sup> ·min)
105.48	0.0935	8.10 × 10 <sup>-7</sup> (0.183 mg/cm <sup>2</sup> ·min)
33.3	0.0482	2.45 × 10 <sup>-7</sup> (0.0585 mg/cm <sup>2</sup> ·min)
33.3	0.0190	9.68 × 10 <sup>-8</sup> (0.0231 mg/cm <sup>2</sup> ·min)
33.3	0.00450	2.29 × 10 <sup>-8</sup> (0.00545 mg/cm <sup>2</sup> ·min)

このU<sup>4+</sup>(mol/cm<sup>2</sup>·min)を電流密度ならびにUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度に対して両対数グラフに示すと図-12, 13を得る。いずれも良い直線関係が成立つ。これよりU<sup>4+</sup>(mol/cm<sup>2</sup>·min)は電流密度に対して0.461, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度に対して1の勾配で生成することが判る。

即ち、これらの関係から1分間当りのU<sup>4+</sup>生成量は次式で示すことができる。

$$[U(IV)]_s = K_u [Id]^{0.461} [U(VI)] \quad \dots \dots \dots (4-3-10)$$

ただし、

$[U(IV)]_s$  : 単位面積, 1分間当りに生成するU<sup>4+</sup>の量(mol/cm<sup>2</sup>·min)

$[Id]$  : 電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)

$[U(VI)]$  : UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (mol/l)

なお、H・Schmieder及びM・KrumpeltらによってUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の電解還元速度はUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度に関し1次であることが報告されており、本実験によって得た関係式も、これらと一致している。

ちなみにKuを算出し、その結果を次表に示す。

表4-3-5 各条件から算出したKu

Id (mA/cm <sup>2</sup> )	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (mol/l)	U <sup>4+</sup> (mol/cm <sup>2</sup> ·min)	Ku (l/mA·min)
16.7	0.103	3.82 × 10 <sup>-7</sup>	1.01 × 10 <sup>-6</sup>
65.16	0.0920	4.80 × 10 <sup>-7</sup>	1.01 × 10 <sup>-6</sup>
70.32	0.0987	7.10 × 10 <sup>-7</sup>	1.01 × 10 <sup>-6</sup>
105.48	0.0935	8.10 × 10 <sup>-7</sup>	1.01 × 10 <sup>-6</sup>
33.3	0.0482	2.45 × 10 <sup>-7</sup>	1.01 × 10 <sup>-6</sup>
33.3	0.0190	9.68 × 10 <sup>-8</sup>	1.01 × 10 <sup>-6</sup>
33.3	0.00450	2.29 × 10 <sup>-8</sup>	1.01 × 10 <sup>-6</sup>

得られたKuについて平均すると  $1.01 \times 10^{-6}$  となる。

$$[U(IV)]_s = 1.01 \times 10^{-6} [Id]^{0.461} [U(IV)] \quad \dots\dots\dots (4-3-11)$$

ただし、

$[U(IV)]_s$  : 単位面積、1分間当り生成するU<sup>4+</sup>の量 (mol/cm<sup>2</sup>·min)

$[Id]$  : 電流密度 (mA/cm<sup>2</sup>)

$[U(IV)]$  : UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度 (mol/l)

なお、この関係式は電流密度を 16.7 mA/cm<sup>2</sup>~ 105.48 mA/cm<sup>2</sup>の範囲で求めたものである。しかし実際の工学規模の電解条件では更に広い範囲の電流密度に対する考慮が必要である。

このため、今回行なった電流密度の条件より低い範囲においては、KFKのデータを解析した松田らの結果の一部を採用することとする。

我々の求めた電解還元におけるU<sup>4+</sup>生成量は(4-3-11)式により次式が与えられる。

$$[U(IV)]_s = 1.01 \times 10^{-6} [Id]^{0.461} [U(VI)] \quad \dots\dots\dots (4-3-12)$$

一方、KFKのデータによると電流密度 4.5 mA/cm<sup>2</sup>以下においては、次式のようになる。

$$[U(IV)]_s = k [Id]^{0.865} [U(VI)] \quad \dots\dots\dots (4-3-13)$$

ここで、(4-3-12)式の範囲として、電流密度 ( $Id$ : mA/cm<sup>2</sup>) を  $4.5 \leq Id$  とし、(4-3-13)

式を  $4.5 \geq I_d$  とするなら、両式から  $k$  を得ることができ、次の  $U^{4+}$  生成式が成立する。

$$[U(IV)] = 5.50 \times 10^{-7} [I_d]^{0.865} [U(VI)] \dots\dots\dots (4-3-14)$$

この関係を図-12 に点線でプロットした。

よって、 $UO_2^{2+}$  に関する  $U^{4+}$  生成式として次式のようにまとめた。

$$[U(IV)]_s = K_u [I_d]^n [U(VI)] \dots\dots\dots (4-3-15)$$

ただし、

$$I_d (\text{mA}/\text{cm}^2) \geq 4.5$$

$$K_u = 1.01 \times 10^{-6}$$

$$n = 0.461$$

$$I_d (\text{mA}/\text{cm}^2) \leq 4.5$$

$$K_u = 5.50 \times 10^{-7}$$

$$n = 0.865$$

4.4 Pu<sup>4+</sup>の電解還元

硝酸プルトニウム [Pu(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] を用いた電解試験の結果を表6および7に示す。更に、この結果をPu(III)生成量に対し供給した電気量の関係を図-8に表わした。

この試験は、Pu<sup>4+</sup>濃度一定のもとに電流密度を10mA/cm<sup>2</sup>~60mA/cm<sup>2</sup>まで変えPu<sup>3+</sup>の生成量を調べたものである。図-8から判断して、Pu<sup>3+</sup>の生成過程はU<sup>4+</sup>とほぼ同じ傾向にあることが判る。

即ち、両対数グラフにおいて良い直線となり、かつ同一電気量の場合、電流密度の低い方がPu<sup>3+</sup>の生成量が多い、従って電流効率は電流密度に対数関係で逆比例すると言える。

なお、各条件における直線の勾配を求め平均すると、0.718となる。

これらの関係を数式化すると(4-3-1)および(4-3-2)式と同じように表わすことができる。

即ち、

$$\ln [\text{Pu(III)}] = \alpha \ln [Q] + k$$

更に陰極単位面積当りにすると、

$$[\text{Pu(III)}] = k_1 [Q]^\alpha \dots\dots\dots (4-4-1)$$

$$k_1 = e^k / [CS]$$

ただし[CS]とは陰極面積(cm<sup>2</sup>)である。

(4-4-1)式に従いk<sub>1</sub>を求め次表に示す。

なお、αは0.718を用いた。

表4-4-1 各電流密度における単位当りのPu<sup>3+</sup>生成量

Id (mA/cm <sup>2</sup> )	CS (cm <sup>2</sup> )	α	k <sub>1</sub> (mol/Q·cm <sup>2</sup> )
10.0	30.0		3.34 × 10 <sup>-7</sup>
20.0	30.0	(0.718)	2.48 × 10 <sup>-7</sup>
33.3	30.0		2.05 × 10 <sup>-7</sup>
60.0	30.0		1.56 × 10 <sup>-7</sup>

更に、Pu<sup>4+</sup>濃度を0.0314 mol/lとした場合の結果を下記に示す。

表4-4-2 Pu<sup>4+</sup>濃度が0.0314 mol/lとした時の単位当りのPu<sup>3+</sup>生成量

Id (mA/cm <sup>2</sup> )	CS (cm <sup>2</sup> )	$\alpha$	k <sub>1</sub> (mol/Q·cm <sup>2</sup> )
19.23	104.0	0.718	4.96 × 10 <sup>-7</sup>

ここで得たK<sub>1</sub>を電流密度およびPu<sup>4+</sup>濃度に対してプロットすると、図-10, 11のようになる。電流密度に対してK<sub>1</sub>は0.425の負の勾配を有する。又濃度に対しては実験点が少ないため、明確に勾配を求めることができない。このため、濃度に関してはUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>と同じ1と仮定した。とするとK<sub>Q</sub>は次式によって導かれる。

$$k_1 = k_Q [Id]^{-0.425} \cdot [Pu(IV)] \dots\dots\dots (4-4-2)$$

算出したk<sub>Q</sub>をそれぞれの条件と共に列記すると次表のようになる。

表4-4-3 各条件におけるk<sub>Q</sub>

Id (mA/cm <sup>2</sup> )	Pu <sup>4+</sup> (mol/l)	k <sub>1</sub> (mol/Q·cm <sup>2</sup> )	k <sub>Q</sub> (1/cm <sup>2</sup> ·sec)
10.0	0.0126	3.34 × 10 <sup>-7</sup>	7.05 × 10 <sup>-5</sup>
20.0	0.0126	2.48 × 10 <sup>-7</sup>	7.03 × 10 <sup>-5</sup>
33.3	0.0126	2.05 × 10 <sup>-7</sup>	7.22 × 10 <sup>-5</sup>
60.0	0.0126	1.56 × 10 <sup>-7</sup>	7.05 × 10 <sup>-5</sup>
19.23	0.0314	4.96 × 10 <sup>-7</sup>	5.55 × 10 <sup>-5</sup>

得たk<sub>Q</sub>を平均(Id = 10 ~ 60 mA/cm<sup>2</sup>)すると7.09 × 10<sup>-5</sup>となる。この結果から回分式におけるPu<sup>3+</sup>の生成量は(4-4-1)に(4-4-2)を代入して得た関係式(実験式)によって算出することができる。実験式を下記に示す。

$$[Pu(III)] = k_Q \cdot [Id]^{-0.425} \cdot [Pu(IV)]_0 [Q']^{0.718} \dots\dots\dots (4-4-3)$$

$$k_Q = k_1 \cdot [Id]^{0.425} / [Pu(IV)]_0$$

$$= 7.09 \times 10^{-5}$$

ただし、

- [Pu(III)] : Pu(III)(mol/cm<sup>2</sup>)
- Id : mA/cm<sup>2</sup>
- [Pu(IV)]<sub>0</sub> : 初期Pu(IV)濃度(mol/l)
- Q' : coulomb

続いて、前述したU<sup>4+</sup>の生成量(mol/cm<sup>2</sup>・min)と同様にPu<sup>3+</sup>の1分間当りの電解還元生成量の関係式を導く。

まず(4-4-3)式を用いて、単位のPu(III)生成量(mol/cm<sup>2</sup>・min)を求める。その結果を次表に示す。

表4-4-4 単位時間当りのPu<sup>3+</sup>の生成量

Id (mA/cm <sup>2</sup> )	Pu <sup>4+</sup> (mol/l)	Pu <sup>3+</sup> (mol/cm <sup>2</sup> ・min)
10.0	0.0126	2.32 × 10 <sup>-7</sup>
20.0	0.0126	2.85 × 10 <sup>-7</sup>
33.3	0.0126	3.31 × 10 <sup>-7</sup>
60.0	0.0126	3.93 × 10 <sup>-7</sup>
* 19.23	0.0314	5.49 × 10 <sup>-7</sup>

続いて、Pu<sup>3+</sup>(mol/cm<sup>2</sup>・min)を電流密度ならびにPu<sup>4+</sup>濃度に対してプロットすると図-12, 13のようになる。いずれも良い直線関係が成立つことが判る。Pu<sup>3+</sup>生成量は電流密度に対して0.293の勾配を持ち、かつPu<sup>4+</sup>濃度に対しては実験点の少ないことが残念であるがほぼ1の勾配を持つと言えよう。

これらの関係を整理すると次の関係式が導き出せる。

$$[Pu(III)]_s = K_{Pu} [Id]^{0.293} [Pu(IV)] \dots\dots\dots (4-4-4)$$

K<sub>Pu</sub>を算出し、他の条件と共に次表に列記した。

表4-4-5 各条件から算出した $K_{Pu}$ 

Id (mA/cm <sup>2</sup> )	Pu <sup>4+</sup> (mol/l)	Pu <sup>3+</sup> (mol/cm <sup>2</sup> ·min)	$K_{Pu}$ (1/mA·min)
10	0.0126	$2.32 \times 10^{-7}$	$9.34 \times 10^{-6}$
20	0.0126	$2.85 \times 10^{-7}$	$9.35 \times 10^{-6}$
33.3	0.0126	$3.31 \times 10^{-7}$	$9.34 \times 10^{-6}$
60	0.0126	$3.93 \times 10^{-7}$	$9.32 \times 10^{-6}$
*19.23	0.0314	$5.49 \times 10^{-7}$	$7.31 \times 10^{-6}$

実験結果により算出した $K_{Pu}$ を平均し、1分間当りの生成式として次式を得た。

$$[Pu(IV)]_s = 9.34 \times 10^{-6} [Id]^{0.293} [Pu(IV)] \dots\dots\dots (4-4-5)$$



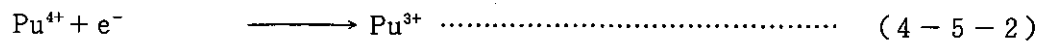
4.5 Pu<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の共存系におけるPu<sup>4+</sup>の電解還元

Purexで言うU/Pu分配工程にはPuに対しUが10倍(FBRの場合)から100倍(LWRの場合)存在している。したがって、これら個々の還元反応と共に共存系における還元反応についても注視する必要がある。

しかしながら、これらが共存する場合、例え併進的に還元が進行したとしても見かけ上電位の低いPuが選択的に還元されていると観測されよう。

これはU<sup>4+</sup>がPu<sup>4+</sup>の還元剤としてすでに用いられていることで説明がつく。

仮りに電解還元反応によって



これらの反応が起ったとしても、(4-5-1)式によって生成したU<sup>4+</sup>は、まだ共存するPu<sup>4+</sup>と<sup>(12)</sup>下記のように反応する。



したがって見かけ上、Pu<sup>4+</sup>の還元が選択的に進行する。

表-8にはPu<sup>4+</sup>濃度0.0126 mol/l に対しUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度を0.0126 mol/l となるように調整した溶液中での電解還元結果を示した。また合せて、Pu<sup>4+</sup>0.0314 mol/l に対して、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>0.1 mol/l の結果も示している。これらの結果を図-9に表わす。

共存するUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の濃度がPu<sup>4+</sup>に比較し、比較的低い条件下では、Pu<sup>3+</sup>の生成量(mol/cm<sup>2</sup>)は供給電気量に対して0.718の勾配であり、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の含まれていない系とほぼ同じであることが判る。しかし、その絶対量については、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の共存する系の方が高いことも図-9より判断できる。

これらについて、(4-4-1), (4-4-2)式に従いk<sub>f</sub>およびk<sub>g</sub>を求めると次表のようになる。

表4-5-1 Pu<sup>4+</sup>/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>共存系におけるK<sub>f</sub>およびk<sub>g</sub>

Id (mA/cm <sup>2</sup> )	Pu <sup>4+</sup> (mol/l)	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (mol/l)	K <sub>f</sub> (mol/Q·cm <sup>2</sup> )	k <sub>g</sub> (l/cm <sup>2</sup> ·sec)
33.3	0.0126	0.0126	3 × 10 <sup>-7</sup>	1.06 × 10 <sup>-4</sup>

更に、(4-4-3)式によってPu<sup>3+</sup>の生成量を求めると、 $4.9 \times 10^{-7}$  (mol/cm<sup>2</sup>·min)を得る。  
これより(4-4-4)式から混合系(Pu/U=1)の場合におけるK<sub>Pu</sub>が得られる。

$$K'_{Pu} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ (l/mA} \cdot \text{min)}$$

なお、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Pu<sup>4+</sup> = 3.2の系についても表-5に示しているが、この場合反応初期から電流効率100%を維持し、わずか5分間で完全に還元されてしまっている。

このため、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度による速度に与える影響を解析することは不能であった。したがってUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Pu<sup>4+</sup> = 1の結果から反応速度に与える見かけ上の影響を推定する。

UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>/Pu=1 (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> = 0.0126 mol/l, Pu = 0.0126 mol/l)について

$$[\text{Pu (III)}]_s = K_{Pu} [\text{Id}]^{0.293} [\text{Pu (IV)}]$$

$$K_{Pu} = 9.34 \times 10^{-6} \text{ (Puのみ)}$$

$$K'_{Pu} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ (Pu/U混合系)}$$

混合系でのK'<sub>Pu</sub>は単独系に比し1.5倍増加している。K<sub>Pu</sub>をPu単独系のまま維持すると仮定をおくと、速度式の濃度の項にUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の影響が表われると考える。これは、UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の還元実験でも明らかのように、速度は濃度に大きく依存する事実を考えると妥当であると言える。

このように考えると、

$$[\text{Pu (III)}]_s = 9.34 \times 10^{-6} [\text{Id}]^{0.293} [\text{Pu (IV)} + \alpha_{Pu}] \dots\dots\dots (4-5-4)$$

となる。

ここでα<sub>Pu</sub>を求める。

$$K'_{Pu} [\text{Id}]^{0.293} [\text{Pu (IV)} + \alpha_{Pu}] = K_{Pu} [\text{Id}]^{0.293} [\text{Pu (IV)}] \dots\dots\dots (4-5-5)$$

$$\alpha_{Pu} = \frac{\text{Pu (IV)} \cdot K_{Pu}}{K'_{Pu}} - \text{Pu (IV)}$$

$$= 0.00629 \text{ (mol/l)}$$

つまり、 $\text{UO}_2^{2+}$ : 0.0126 mol/l が加わったことによって電解還元速度に与える  $\text{Pu}^{4+}$  濃度は実際の濃度 (0.0126 mol/l) より 0.00629 mol/l 高くなったものと同じ効果がでると言える。

これを比で表わすと、

$$\alpha_{\text{Pu}} = 0.499 [\text{UO}_2^{2+}] \quad (4-5-6)$$

となる。

よって(4-5-4)式の  $\text{Pu}(\text{III})$  生成式は見かけ上次のようになる。

$$[\text{Pu}(\text{III})]_s = 9.34 \times 10^{-6} [\text{Id}]^{0.295} \cdot [\text{Pu}(\text{IV}) + \frac{1}{2} \text{UO}_2^{2+}] \quad \dots\dots\dots (4-5-7)$$

ただし、

$\text{Id}$  : 電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

$\text{Pu}(\text{IV})$  :  $\text{Pu}(\text{IV})$  の濃度 ( $\text{mol}/\text{l}$ )

$[\text{UO}_2^{2+}]$  :  $\text{UO}_2^{2+}$  の濃度 ( $\text{mol}/\text{l}$ )

これは  $[\text{Pu}(\text{IV})] = \frac{1}{2} [\text{UO}_2^{2+}]$  であることを考えること

$$[\text{Pu}(\text{III})]_s^{\ddagger} = [\text{Pu}(\text{III})]_s^{\S} + 2 [\text{U}(\text{IV})]_s^{\S} \quad \dots\dots\dots (4-5-8)$$

のように示すことができる。

ただし、

$[\text{Pu}(\text{III})]_s^{\ddagger}$  :  $\text{Pu}(\text{III})$  の全生成量 ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )

$[\text{Pu}(\text{III})]_s^{\S}$  : 電解還元によって生成する  $\text{Pu}(\text{III})$  の量 ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )

$[\text{U}(\text{IV})]_s^{\S}$  : 電解還元によって生成する  $\text{U}(\text{IV})$  の量 ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ )

すなわち  $\text{Pu}^{4+}$  と  $\text{U}^{4+}$  の反応は(4-5-3)式に示すように電氣的に見た場合、 $\text{Pu}^{4+}$  1 mol に対し  $\text{U}^{4+}$  が 1/2 mol が当量であることを考えると(4-5-8)式は妥当と考えられる。

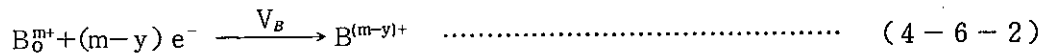
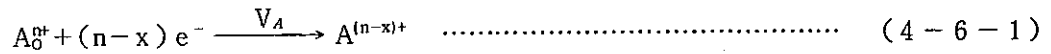
更に、見かけ上の還元過程を調べるため、酸化還元電位的に  $\text{U}/\text{Pu}$  の傾向に似ている  $\text{U}/\text{Fe}$  を選び、検討を行なった。その結果を還元率(%)対時間の関係につき作図すると図-14, 15, 16 のようになり、いずれの条件においても電位の低い  $\text{Fe}^{3+}$  の還元がまず起こり、 $\text{Fe}^{3+}$  がほとんどゼロ(100%還元率)に達した時点から  $\text{UO}_2^{2+}$  の還元が現われる。

$\text{Pu}^{4+}$  の場合も、得られた速度ならびに、酸化還元電位の観点から、見かけ上  $\text{Pu}^{4+}$  の還元が優先し、 $\text{Pu}^{4+}$  がほとんど存在しなくなった時点から  $\text{UO}_2^{2+}$  の還元に移行するであろう。

## 4.6 反応速度に与える共存元素の影響

一般に回分式による電解槽においては、電解時間と共に電流効率の低下が見られる。これは反応させようという物質(A<sub>0</sub>)が電解反応により生成物(A)となりA<sub>0</sub>の濃度が減少するためである。このような系に物質(B)が共存する場合、Aの還元を与える影響について実験の結果から考察し以下の仮定を立てた。

今、電解反応により物質(A)、(B)は次のような電極反応をすとおく。

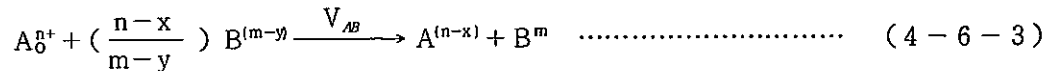


ただし、これらの酸化還元電立を下記のようにすると

$$E_A < E_B$$

したがってB<sup>(m-y)</sup>はA<sup>n+</sup>を還元させる能力を有する。

(4-6-1)、(4-6-2)の反応式より



が成立する。またこれらの反応速度を

$$V_{AB} > V_A \text{ or } V_B$$

とする。つまり、(4-5-2)式で生成した物質B<sup>(m-y)</sup>は酸化還元電位がE<sub>A</sub> < E<sub>B</sub>であるため、A<sup>n+</sup>と反応してA<sup>(n-x)</sup>に還元する能力を有する。

このように仮定すると、A<sub>0</sub><sup>n</sup>モルと $\left(\frac{n-x}{m-y}\right)$  B<sup>(m-y)</sup>モルは当量関係にある。

電解還元反応が並発反応(Concurrent reaction)<sup>(13)</sup>であったとしても、(4-6-3)式の生成物B<sup>(m-y)</sup>はA<sub>0</sub><sup>n+</sup>と反応する、いわゆる継起反応(successive reaction)を伴なう。継起反応の場合、V<sub>AB</sub>とV<sub>B</sub>の大小関係が重要な要素となり、前述したようにV<sub>AB</sub> > V<sub>B</sub>であるならば、物質(A)の電解還元反応は、

$$[A]^{(n-x)} = K_A [Id]^{l'} [A_0] + \frac{n-x}{m-y} K_B [Id]^{l'} [B_0] \dots\dots\dots (4-6-4)$$

で表わされることになる。更に継起反応を共なうため、供給した電気量は[A]、[B]個々に消費していても結果として生成物[A]との間でFaradayの法則が成立つ。したがって電解による還元の場合、まず[A]の反応が電解によって選択的に起こると考えた方が便利であろう。

4.7  $UO_2^{2+}$ および $Pu^{4+}$ の電解還元速度とその比較

$UO_2^{2+}$ および $Pu^{4+}$ の電解還元速度式を求めるには、(4-3-4)式および(4-4-3)式を微分すれば良いことになる。

(4-3-4)式、(4-4-3)式を示す。

$$[U(IV)]_s = k_{QU} [Id]^{-0.335} [U(VI)][Q]^{0.796} \dots\dots\dots (4-7-1)$$

$$[Pu(III)]_s = k_{QPU} [Id]^{-0.425} [Pu(IV)][Q]^{0.718} \dots\dots\dots (4-7-2)$$

ここで、これら式の中で、

$$[Q] = [I \cdot t]$$

ただし、 $I$  = 電流(A)

$t$  = 時間(sec)

であるから、電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)、更に時間の項を(min)にすると、

$$[Q] = 0.06 [Id \cdot t]$$

ただし、 $Id$  = 電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)、

$t$  = 時間(min)

であるから(4-7-1)、(4-7-2)式は

$$[U(IV)]_s = K_{QU} \cdot [0.06]^{0.796} [Id]^{0.461} [U(VI)][t]^{0.796} \dots\dots\dots (4-7-3)$$

$$[Pu(III)]_s = K_{QPU} \cdot [0.06]^{0.718} [Id]^{0.293} [Pu(VI)][t]^{0.718} \dots\dots\dots (4-7-4)$$

となる。したがって(4-7-3)、(4-7-4)から、それぞれの速度式として次式を得る。

$$d[U(IV)]_s/dt = 0.0848 K_{QU} [Id]^{0.461} [t]^{-0.204} [U(IV)] \dots\dots\dots (4-7-5)$$

$$d[Pu(III)]_s/dt = 0.0952 k_{QPU} [Id]^{0.293} [t]^{-0.282} [Pu(IV)] \dots\dots\dots (4-7-6)$$

ここで先に求めている $K_{QU}$ 、 $K_{QPU}$ から上式はそれぞれ、

$$d[U(IV)]_s/dt = 8.06 \times 10^{-7} [Id]^{0.461} [t]^{-0.204} [U(IV)] \dots\dots\dots (4-7-7)$$

$$d[\text{Pu(III)}]_s/dt = 6.75 \times 10^{-6} [\text{Id}]^{0.293} [t]^{-0.282} [\text{Pu(IV)}] \quad \dots\dots (4-7-8)$$

となる。したがって  $\text{Pu}^{4+}$  の還元は  $\text{UO}_2^{2+}$  の還元に比べ、速度定数が 8.37 倍高いことになる。これは先に求めた、1 分間当りの生成量の比でも、このような関係が成立つ。これら回分式実験の結果から誘導した速度式の中には時間(t)が関数として入っているが、この t は連続系においては電解槽中の電極特性として示せることが次項で明らかとなっている。

一方、 $\text{Pu}^{4+}$  と  $\text{UO}_2^{2+}$  の共存系における  $\text{Pu}^{4+}$  の電解還元速度式については、 $K_{\text{qPu}}$  が  $1.06 \times 10^{-4}$  であるから(4-7-4)式と同様に次のように示すことができる。

$$[\text{Pu(III)}]_s = 1.41 \times 10^{-5} [\text{Id}]^{0.293} [\text{Pu(IV)}][t]^{0.718} \quad \dots\dots\dots (4-7-9)$$

$$d[\text{Pu(III)}]_s/dt = 1.01 \times 10^{-5} [\text{Id}]^{0.293} [t]^{-0.282} [\text{Pu(IV)}] \quad \dots\dots\dots (4-7-10)$$

したがって、共存系における  $\text{Pu(IV)}$  の還元速度定数は  $\text{Pu}$  単独系に比し、 $\text{Pu}^{4+} 0.0126 \text{ mol/l}$   $\text{UO}_2^{2+} 0.0126 \text{ mol/l}$  の共存系では 1.5 倍高く、かつ  $\text{UO}_2^{2+}$  の速度定数に比し、12.5 倍高い。つまり、 $\text{Pu}^{4+}$  の還元は実際の系( $\text{Pu}$  と  $\text{U}$  の共存系である)を考えて見た場合、単独系よりもより還元され易いことをこれらの結果は示している。

## 4.8 電解還元実験式の検証と分配工程, Pu精製工程の計算による検討

H. Schmieder らの報告にある工学規模カラム式連続電解槽(8000H×100φ)のデータについて、本試験で得た実験式の妥当性について検討を行なった。

(工学規模カラム式連続電解槽への検証)

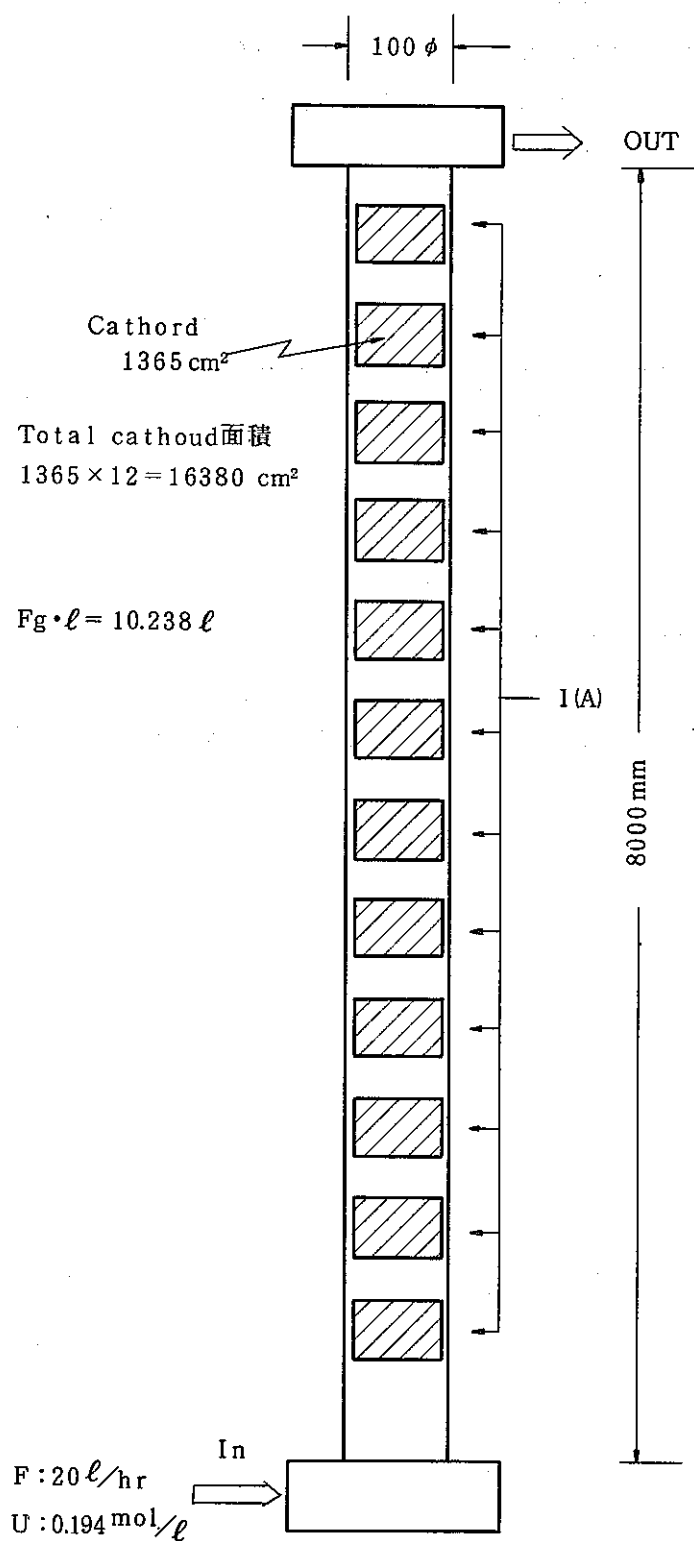
KFKレポートに記載されている工学試験データと条件を次表に示す。

表4-8-1 KFKの工学規模連続電解カラムによる試験の条件とその結果

[In]UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (mol/l)	F(l/min)	CS(cm <sup>2</sup> )	I(A)	Id(mA/cm <sup>2</sup> )	q <sub>c</sub> (%)	[out]U(IV)(mol/l)
0.192	0.341	16,380	90	5.5	58	0.0476
0.194	0.339	16,380	30	1.8	69	0.0190
0.194	0.333	16,380	15	0.916	78	0.0109

q<sub>c</sub> : 電流効率

これらの結果は、次のようなカラム型電解槽によって得ている。ただし水相系である。



KFKでの工学規模カラム型電解実験装置

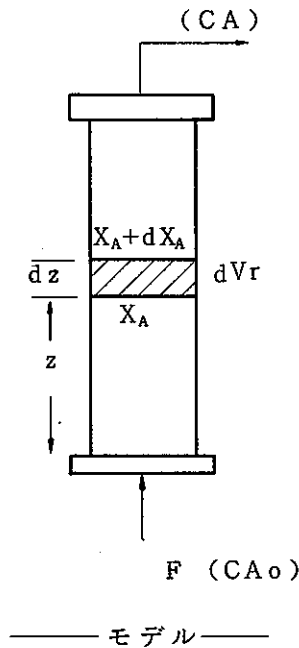


ここで、連続系の反応槽について、いくつかの代表例を上げて述べる。

連続系の場合、一般に代表される系として流通式管型反応器と連続槽型反応器<sup>(15)</sup>がある。

流通式では定常状態にあるかぎり、反応系は時間によって変わらないので、これを変数とすることはできない。

モデルに示すような管型反応器の場合について、



入口から距離  $z$  と  $z+dz$  間の反応管微小容積  $dV_r$  について、単位時間あたりの着目成分の物質収支を考える。単位時間当りの原料供給速度を  $F$  (mol 又は  $m^3/time$ ) とし、その組成  $x_A$  を原料単位量 (mol 又は  $m^3$ ) 当りのモル数で表わし、この微小容積における変化量を  $dx_A$  とし、この間の反応速度を実質的に一定と考えると次の関係が得られる。

$$F \cdot (x_A + dx_A) - Fx_A = r_A \cdot dV_r \dots\dots\dots (4-8-1)$$

すなわち、

$$F \cdot dx_A = r_A \cdot dV_r$$

$$r_A = \frac{dx_A}{d(v_r/F)} \dots\dots\dots (4-8-2)$$

ここで示す  $v_r/F$  は流通反応系において特に重要な特性であって、これが大きいほど一定の処理量  $F$  に対する所要容積  $v_r$  が大となる。また  $F$  を容積速度にとれば  $v_r/F$  は容積基準の原料供給速度に対する反応器容積の比となり、空間速度  $S_r$  の逆数に等しい。更に  $SV$  の逆数は時間の単位を持っているが、温度、圧力、モル数が変わると反応系の容積が変化するため、正しい滞留時間を意味しない。

くなる。

一方、連続槽型反応器の場合、槽内液と流出液の組成が等しいから、着目成分について単位時間基準の物質収支をとると、

$$F \cdot CA_0 - F \cdot CA = r_A \cdot V_r \quad (4-8-3)$$

ここに、 $F$ は供給速度( $m^3/hr$ )、 $CA_0$ 、 $CA$ は入口および出口濃度、 $V_r$ は反応槽容積である。これを変形して次式を得る。

$$r_A = \frac{CA_0 - CA}{V_r/F} \quad (4-8-4)$$

ここに、 $V_r/F$ は槽型反応器における平均滞留時間を意味する。

これらより、連続構内に $CS$  ( $cm^2$ )なる陰極を設けた電解槽の場合、出口中の反応物質量は、次式で近似できる。

$$x_A = \left[ \frac{dx_A}{dt} \right] \left[ \frac{V_r}{F} \right] [CS] / [F] \quad (4-8-5)$$

ここに、

$x_A$  : 反応物質質量( $mol/l$ )

$dx_A/dt$  : 単位面積、単位時間当りの $x_A$ の生成量( $mol/cm^2 \cdot min$ )

$V_r$  : 反応槽電極有効容積( $l$ )

$F$  : 供給速度( $l/min$ )

すなわち、 $x_A$ は出口流量 $F$ (供給速度と等しいとする)中に含まれる量を示す。つまり $x_A/F$ ( $mol/l \cdot min$ )の取出し量となる。

これらに従い、(4-7-7)式の速度式と連続槽における反応(4-8-4)より連続電解還元槽における電解還元式を誘導する。

(4-7-7)式を次に示す。

$$d[U(IV)]_s/dt = 8.06 \times 10^{-7} [Id]^{0.461} [t]^{-0.204} [U(VI)] \quad (4-8-6)$$

であるから、この積分形は(4-7-3)式となり、次式を得る。

$$[U(IV)]_s = 1.01 \times 10^{-6} [Id]^{0.461} [t]^{0.796} [U(VI)] \quad (4-8-7)$$

これらの関係から次式を得る。

$$[U(IV)]_s = \frac{1.01 \times 10^{-6} [Id]^{0.461} [U(VI)] [t]^{0.796}}{[F]} \quad (4-8-8)$$

この(4-8-8)式で用いている  $t$  (滞留時間)は電極特性を意味する。即ち、

$$t = \frac{V_r}{F} \dots\dots\dots (4-8-9)$$

ただし、

$V_r$  = 電極有効容積( $\ell$ )

$F$  = 流量( $\ell/\text{min}$ )

となるが、この電極有効容積とは、

$$V_r = [Fq] \cdot [\ell] \dots\dots\dots (4-8-10)$$

ただし、

$Fq$  : Cell 断面積( $\text{dm}^2$ )

$\ell$  : Cell 長さ( $\text{dm}$ )

である。一方、(4-3-4)式より  $U^{4+}$  の生成量は  $[Q]^{0.796}$  に比例する。(4-8-8)式では単位面積当りで示してあるから全面積(CS)として求める場合、[CS]は  $t$  の中に入り次式のようになる。

$$[U(IV)]_T = 1.01 \times 10^{-6} [Id]^{0.461} [U(VI)] \left\{ \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right\}^{0.796} / [F] \dots (4-8-11)$$

ただし、

$[U(IV)]_T$  : 電解槽出口の  $U^{4+}$  濃度( $\text{mol/l}$ )

$[Id]$  : 電流密度( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )

$[U(VI)]$  : 供給液中の  $UO_2^{2+}$  濃度( $\text{mol/l}$ )

$[Fq]$  : Cell 断面積( $\text{dm}^2$ )

$[\ell]$  : Cell 長さ( $\text{dm}$ )

$[F]$  : 流量( $\ell/\text{min}$ )

更に電流密度( $Id$ )が  $4.5 \text{ mA}/\text{cm}^2$  以下の条件においては、(4-3-15)式より、

$$[U(IV)]_T = 5.50 \times 10^{-7} [Id]^{0.865} [U(VI)] \left\{ \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right\}^{0.796} / [F] \dots (4-8-12)$$

となる。

(4-8-11)式および(4-8-12)式にKFKの工学規模実験条件を与え出口中の  $U(IV)$  濃度を求め次表に示した。

表4-8-2 KFKの実験結果と計算結果の比較

U(VI) (mol/l)	Id (mA/cm <sup>2</sup> )	KFK実験結果 出口U(IV)(mol/l)	計算結果 出口U(IV)(mol/l)
0.192	5.5	0.0476 (11.3 g/l)	0.0423 (10.1 g/l)
0.194	1.8	0.0190 ( 4.5 g/l)	0.0178 ( 4.25 g/l)
0.194	0.916	0.0109 ( 2.59g/l)	0.0103 ( 2.44 g/l)

実験結果をもとに得た連続電解還元槽のU(IV)生成式(4-8-11, 4-8-12)は上表のようにKFKの実験結果と極めて良く一致した。更に、現在動燃で進めている1mの連続電解カラムによつて得たデータとの検証の結果でも、流量、電流密度、ウラン濃度のパラメータにおいて良い一致を示し、本式が工学規模装置にも適用できることが明らかとなった。

Pu(III)の生成量について、前述と同様、連続電解槽についてまとめると次式を得る。

$$[Pu(III)] = 9.41 \times 10^{-6} [Id]^{0.293} [Pu(IV)] \left[ \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right]^{0.718} / [F] \dots (4-8-13)$$

更にUと共存する系においては、(4-5-8)式から見かけ上、

$$[Pu(III)]_{\tau} = \{ (4-8-13)式 \} + \alpha \{ (4-8-11) \text{ or } (4-8-12)式 \} \dots (4-8-14)$$

となり、 $\alpha$ はU<sup>4+</sup>によるPu<sup>4+</sup>の還元反応および本実験から“2”を与える。

したがって(4-8-14)式を整理して次式を導く。

$$[U_{\text{or}} Pu]^{4+} = [Pu(IV)] - \frac{1}{F} \left\{ 9.41 \times 10^{-6} [Id]^{0.293} [Pu(IV)] \left[ \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right]^{0.718} + \alpha \cdot K_u \cdot [Id]^n [U(IV)] \left[ \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right]^{0.796} \right\} \dots (4-8-15)$$

ただし、

$$\alpha = 2$$

Id  $\geq$  4.5 mA/cm<sup>2</sup> のとき

$$K_u = 1.01 \times 10^{-6}$$

$$n = 0.461$$

Id  $\leq$  4.5 mA/cm<sup>2</sup> のとき

$$K_u = 5.50 \times 10^{-7}$$

$$n = 0.865$$

上式において、正の値は  $\text{Pu}^{4+}$  が残存していることを示し、得た値は  $\text{U}^{4+}$  の生成量 ( $\text{mol/l}$ ) を示す。  
又、負の値は  $\text{U}^{4+}$  の生成を意味し、その時の値の絶対値の  $\frac{1}{\alpha}$  つまり  $\frac{1}{2}$  は  $\text{U}^{4+}$  の生成量 ( $\text{mol/l}$ ) を示す。

この実験式(4-8-15)を用いて、分配工程、Pu精製工程の計算による検討を試みる。

前提条件としては現在、提案されている  $120 \text{ kg/D}$  のフローシートの分配工程、Pu精製工程の諸条件のうち有機相は対象とせず、供給される  $\text{UO}_2^{2+}$ 、 $\text{Pu}^{4+}$  の濃度と供給量を用い電解還元され生成する  $\text{Pu}^{3+}$  と  $\text{U}^{4+}$  を電解カラムの高さをパラメータに算出した。

(分配工程)

供給量	$60 \text{ l/h}$
$\text{UO}_2^{2+}$ 濃度	$80 \text{ g/l}$ ( $0.336 \text{ mol/l}$ )
$\text{Pu}^{4+}$ 濃度	$8 \text{ g/l}$ ( $0.0334 \text{ mol/l}$ )

(Pu精製工程)

供給量	$60 \text{ l/h}$
$\text{Pu}^{4+}$ 濃度	$30 \text{ g/l}$ ( $0.126 \text{ mol/l}$ )
$\text{UO}_2^{2+}$ 濃度	0

(電解カラムのモデル)

内径	$100 \text{ mm } \phi$
高さ	パラメータ

ただし電極についてはモデル図のように目皿およびその間の円筒上のチタンを陰極とした。

このように電解カラムを仮定すると、カラム  $1 \text{ m}$  当り

陰極面積 ( $\text{CS}$ )	$6573 \text{ cm}^2$
電極有効容積 ( $Fq \cdot \ell$ )	$7 \ell$

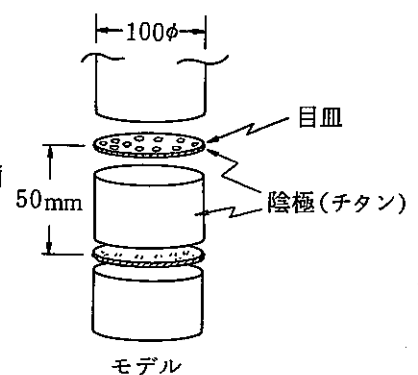
となる。

(電解条件)

電流密度	分配工程	$10 \text{ mA/cm}^2$
	Pu精製工程	$10, 20, 40 \text{ mA/cm}^2$

(その他)

Pu精製工程については  $\text{UO}_2^{2+}$  を  $\text{Pu}^{4+}$  と同一濃度つまり  $30 \text{ g/l}$  ( $0.126 \text{ mol/l}$ ) 共存させた系



についても計算した。

以上のような諸条件のもとに分配工程，Pu精製工程中のPu<sup>4+</sup>を還元するに要するカラム高さを求め図-17, 18に示した。

この計算による推定では分配工程においては共存するUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>の効果があり，供給されたPu<sup>4+</sup>のほぼ全量を還元するには3 m以上の電解ゾーンを設ければ良いことになる。

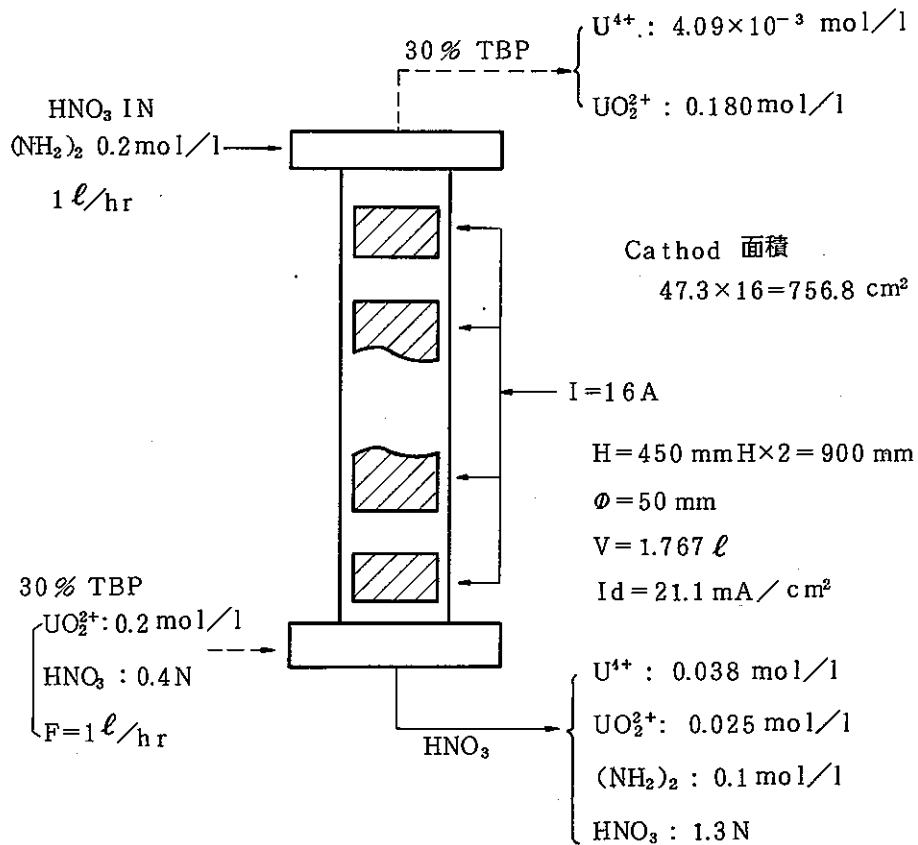
一方，Pu精製工程においては，I<sub>d</sub>が10 mA/cm<sup>2</sup>で10 m，20 mA/cm<sup>2</sup>で8 m，40 mA/cm<sup>2</sup>で7 mの電解ゾーンが必要となる。これは分配工程に比べ共存するUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度が極めて少ないと予想されるため，その濃度をゼロと仮定したことによる。

しかし図-18にも示したように仮りにPu<sup>4+</sup>と同じ濃度のUO<sub>2</sub><sup>2+</sup>(0.126 mol/l)が共存し，Pu精製工程に供給されるとしてもI<sub>d</sub>が10 mA/cm<sup>2</sup>の場合で6 mの電解ゾーンが必要となる。更に，これらの計算は水相のみを対象としたものであり，実際にはTBP相に抽出されて供給されるため，ここで算出した高さより更に多くの電解ゾーンを必要とするであろう。

したがって，パルスカラム式電解還元においては少なくとも分配工程への電解法の適用は可能といえるが，Pu精製工程においては非常に困難といえる。

4.9 小型電解パルスカラムによる試験

今回行なった実験は図-19の装置を用いた向流接触電解試験である。その結果下図のような物質収支を得た。



—— 小型電解パルスカラムによる試験 ——

この結果から、電流効率を算出すると14%が得られる。

出口の分析結果を図-20に経過時間ごとにプロットした。なお、この結果を表-9に示す。

## 5. 結 論

回分式の小型電解槽を用いた  $\text{Pu}^{4+}$ ,  $\text{UO}_2^{2+}$  の電解還元試験で得た基礎データを Faraday の基本式に従って解析し、これらの電解還元実験式を求めた。この実験式を基に KFK の工学規模カラム式電解槽のシミュレーションを行なった結果、KFK の実験結果と良く一致することが明らかとなった。

これら一連の実験をとおり下記の項目が明らかとなった。

- (1) 回分式による電解還元反応において生成する  $\text{U}^{4+}$  および  $\text{Pu}^{3+}$  の量 (mol) は供給電気量 (coulomb) との間で次のような比例関係が成立する。

$$[\text{U(IV)}]_s = k [\text{Q}]^{0.796}$$

$$[\text{Pu(III)}]_s = k [\text{Q}]^{0.718}$$

[ ]<sub>s</sub> : 陰極単位面積当りの生成量 (mol/cm<sup>2</sup>)

これは、電流効率が 100% 以下であるならば  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $\text{Pu}^{4+}$  の初濃度に関係なく、物質固有の勾配を与えるようである。

一方、この  $k$  は電流密度、濃度に対し次の関係がある。

$$k = k_0 [\text{Id}]^{-0.335} \quad k = k_0 [\text{U(VI)}]$$

$$k = k_0 [\text{Id}]^{-0.425} \quad k = k_0 [\text{Pu(IV)}]$$

- (2) したがって回分式電解槽での電極単位面積当りの生成量は次式で示すことができる。

$$[\text{U(IV)}]_s = k_0 [\text{Id}]^{-0.355} [\text{U(VI)}] [\text{Q}]^{0.796}$$

$$[\text{Pu(III)}]_s = k_0 [\text{Id}]^{-0.425} [\text{Pu(IV)}] [\text{Q}]^{0.718}$$

[ ]<sub>s</sub> : 単位面積当りの生成量 (mol/cm<sup>2</sup>)

- (3)  $\text{UO}_2^{2+}$  と  $\text{Pu}^{4+}$  の電解還元は同一濃度で、かつ実用的な電流密度 (10mA/cm<sup>2</sup>) において、 $\text{Pu}^{4+}$  の方が 6.4 倍速く還元される。
- (4)  $\text{UO}_2^{2+}$  と  $\text{Pu}^{4+}$  の共存系における電解還元プロセスとして、下図に示すようにまず電極面で  $\text{Pu}^{4+}$  と  $\text{UO}_2^{2+}$  が併発的に還元し、それによって生じた  $\text{U}^{4+}$  による  $\text{Pu}^{4+}$  の還元もほぼ同時に進行していることが明らかとなった。



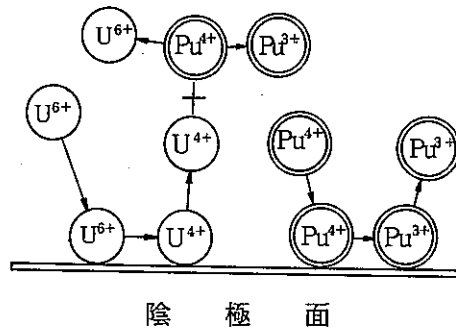


図 電解還元機構

- (5) 硝酸溶液中における  $U^{4+}$  による  $Pu^{4+}$  の還元反応の平衡定数(2Nにおいて  $K=1.6 \times 10^{17}$ ) から  $Pu^{4+}$ ,  $UO_2^{2+}$  の共存系の電解還元反応を考えた場合, 見かけ上  $Pu^{4+}$  の還元が優先し, ほとんど全ての  $Pu^{4+}$  が還元されたのち,  $U^{4+}$  が生成する。更にこのような系においては(4)の理由からして, Puは単独系よりも速く, 還元反応は進行する。
- (6) したがって, Purex 法に電解法を適用する場合,  $UO_2^{2+}$  と  $Pu^{4+}$  が共存する分配工程においては  $U^{4+}$  が検出されないかぎり, Puの還元は充分とは言えない。好ましくはある程度の  $U^{4+}$  が見い出される電解条件とする必要がある。よって実際のプラントにおいては  $U^{4+}$  の監視をすることによってPuの還元分離をコントロールすることが可能となる。
- (7) 得られた  $Pu^{4+}$ ,  $UO_2^{2+}$  の電解還元速度式を連続系の場合に誘導し, すでに報告されているKFKの工学規模データの検証を行なった結果, 極めて高い精度でシミュレーションができた。したがって誘導式は工学規模装置にも適用できることを確認した。その式を下記に示す。

$UO_2^{2+}$ の場合

$I_d \geq 4.5 \text{ mA/cm}^2$ の場合

$$[U(IV)]_T = 1.01 \times 10^{-6} [I_d]^{0.461} [U(VI)] \left\{ \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right\}^{0.796} / [F]$$

$I_d \leq 4.5 \text{ mA/cm}^2$ の場合

$$[U(IV)]_T = 5.50 \times 10^{-7} [I_d]^{0.865} [U(VI)] \left\{ \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right\}^{0.796} / [F]$$

$Pu^{4+}$ の場合

$$[Pu(III)]_T = 9.41 \times 10^{-6} [I_d]^{0.295} [Pu(IV)] \left\{ \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right\}^{0.718} / [F]$$

ただし,  $[U(IV)]_T$ :  $U^{4+}$ の出口における濃度 (mol/l)

$[Pu(III)]_T$ :  $Pu^{3+}$ の出口における濃度 (mol/l)

$[I_d]$ : 電流密度 (mA/cm<sup>2</sup>)

$[U(VI)]$ : 供給液中の  $UO_2^{2+}$  濃度 (mol/l)

[Pu(IV)] : 供給液中の Pu<sup>4+</sup>濃度 (mol/l)

[Fq] : 電解槽断面積 (dm<sup>2</sup>)

[ℓ] : 電極長さ (dm)

[F] : 流量 (l/min)

又, Pu<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>共存系における場合

$$[M(IV)] = [Pu(IV)] - \frac{1}{F} \left\{ 9.41 \times 10^{-6} [Id]^{0.293} [Pu(IV)] \left( \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right)^{0.718} \right. \\ \left. + \alpha \cdot K_u [Id]^n [U(IV)] \left( \frac{Fq \cdot \ell}{F} \cdot CS \right)^{0.718} \right\}$$

ただし [M(IV)]が正の値のとき

Pu(IV)の残存を示し, その値はPu(IV)の濃度(mol/l)である。

[M(IV)]がゼロのとき

Pu(IV)が全て還元されU(IV)の還元に移行するとき

[M(IV)]が負の値のとき

Pu(IV)が全て還元され, U(IV)の還元に移行しU(IV)が見出されたことを示し, その値の $\frac{1}{2}$ はU(IV)の濃度(mol/l)である。

なお $\alpha$ は実験の結果2であった。

この実験式を用いて, 水相を基準として, 分配工程, Pu精製工程における電解還元カラムの高さを求めた結果, 分配工程では3m, Pu精製工程では10m(共存ウラン無し)必要であった。

したがってPu精製工程にはある程度のUを共存させる, 流量を下げる, 陰極面積を増加させるなどの対策が必要である。分配工程においては, 有機相を考慮しても容易に電解還元分離を達成することができるものと思われる。

以上, 水相を基準とした反応系ならば, 本試験で得た結果は妥当であると言える。また, 現在, 考えられているパルスカラムの型式から, その中に電解還元用の陰極が有効に設置されるとした場合, Pu<sup>4+</sup>の電解法による還元は十分に可能であると言える。しかし有機相との2成分系については更に詳細な検討を行なう必要があるが, 分配速度と還元速度の観点からすると分配速度>還元速度であると仮定すると, 少なくとも分配工程では本試験で得た水相基準の考え方にほぼ近似できPu<sup>4+</sup>の還元分離は可能と言える。

## 6. あとがき

約一年間の試験期間をもって今回の一応の結論に達した。実験の制約(特にPuについての試験)等もあり充分とは言えない。しかしながら、Purexプロセスへの電解法の適用ということを考えたときの基礎データの少ないことは事実であり、このような観点でとらえるならば本試験の意味は大きいと、とらえることができるであろう。

今後、この電解法を発展させるためには種々の研究開発が必要であるが特に次の項目が重要と思われる。

- (1)  $\text{Pu}^{4+}$ の電解還元に関する幅広い基礎試験
- (2) 工学規模電解還元パルスカラムによる2相系(有機相/水相)での $\text{U}^{4+}$ 生成試験と確証
- (3)  $\text{Pu}^{4+}$ 、 $\text{UO}_2^{2+}$ 共存系におけるパルスカラムの電解還元分離試験
- (4) 電極の形状、構造、材質およびこれら電極の交換保守に関する技術開発

短期間のうちに一応の目的を達成することができたことに対し、多くの御教示を賜った技術部廃棄物処理開発室の角田室長、技術部分析課の大西課長代理、本社核燃料部計画課の坪谷課長代理および当研究室の松田照夫氏に重ねて御礼申し上げます。

## 7. 参考文献

- (1) 高速増殖炉燃料再処理委員会「高速増殖炉燃料再処理委員会昭和54年度報告書」(昭和55年3月 ZN111-80-01)
- (2) A. F. Germak, J. H. Gray, E. W. Murbach, J. C. Neace, and R. G. Spaunburgh  
「Development of the electropulse column for the BNFP」CONF708304
- (3) H. Schmiedr, F. Baumgarther, H. Goldacker, H. Hausberger ; KFK-2082 (1974)
- (4) G. L. Richardson, J. L. Swanson「Pluconium partitioning in the purex process with hydrazine-stabilized hydroxylaminc nitrate」; HEDL-TME-7531 (June, 1975)
- (5) J. M. Mckibben, J. E. Bercaw「Hydroxylamine nitrate as a plutonium reductant in the purex salvent extraction process」DP-1248 (January, 1971)
- (6) 権田浩三, 松田照夫「電解還元の Purex プロセスへの応用」PNCT841-80-65 (1980年9月)
- (7) K. Ebert, H. Schmider ら, 「1980年12月22日に東海事業所に来所, プライベートミーティングにて発言」
- (8) 玉虫伶太「電気化学」(1967, 発行 東京化学同人)
- (9) 阿藤 質「分析化学」(1967, 発行 培風館)
- (10) 鈴木 進「酸化還元電位並に解離恒数」(1967, 原燃東資51)
- (11) M. Krumpelt 「ANL-7946」(1972)
- (12) 辻野 毅, 八木栄二, 柏明「ウラナス[U(IV)]によるプルトニウムの還元分離工程」(1966, JAERI-memo 第2428号)
- (13) 慶伊富長「反応速度論」(1972, 発行 東京化学同人)
- (14) 権田, 岡, 松田, 星野「高速炉燃料再処理溶媒抽出工程の設計及び試験」(October, 1980 ZN841-80-68)
- (15) 大竹伝雄「化学工学(Ⅲ)」(1971, 発行 岩波書店)

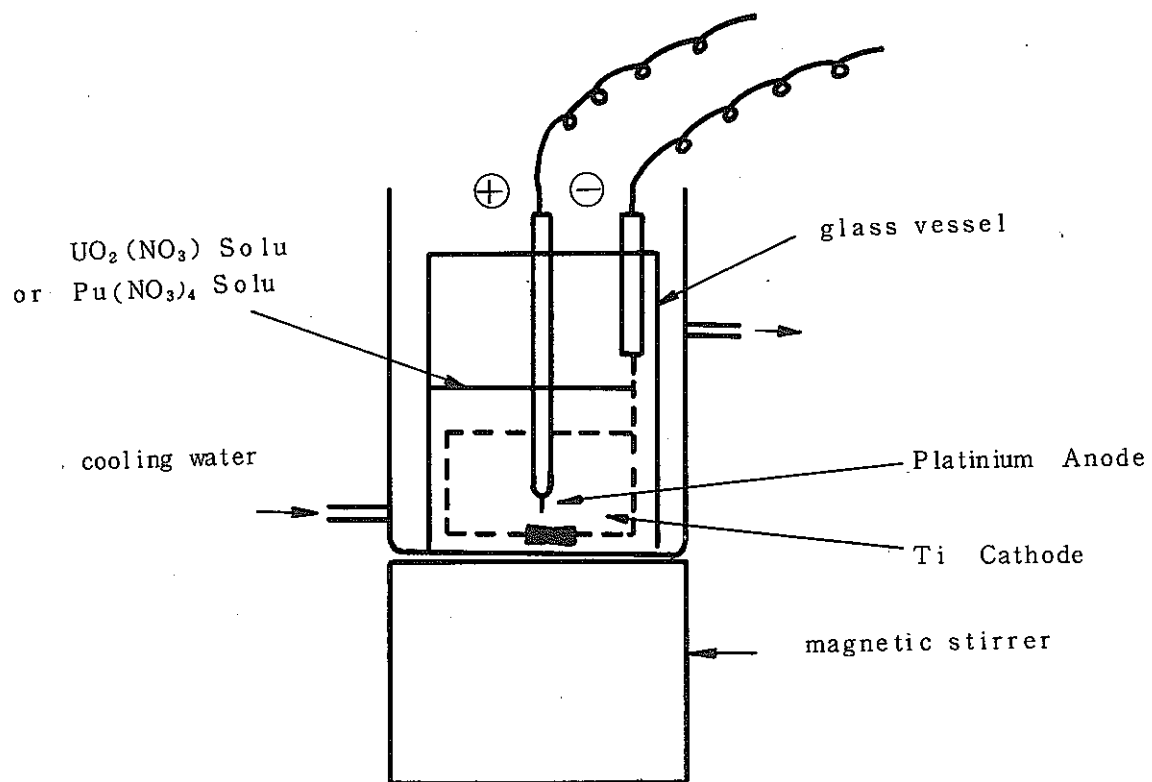


图-2 Experimental Apparatus

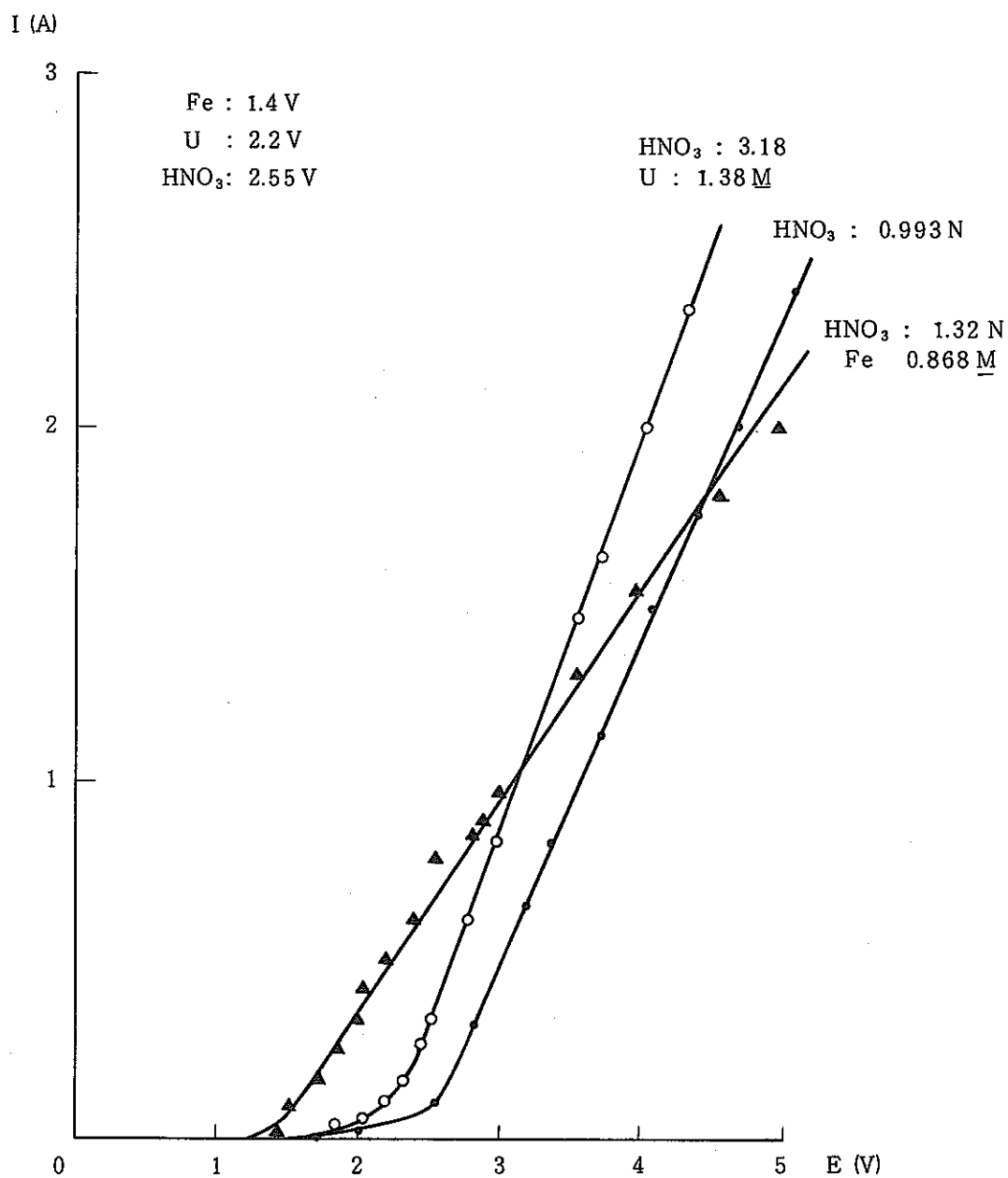


図-3 硝酸溶液中におけるUおよびFeの分解電圧

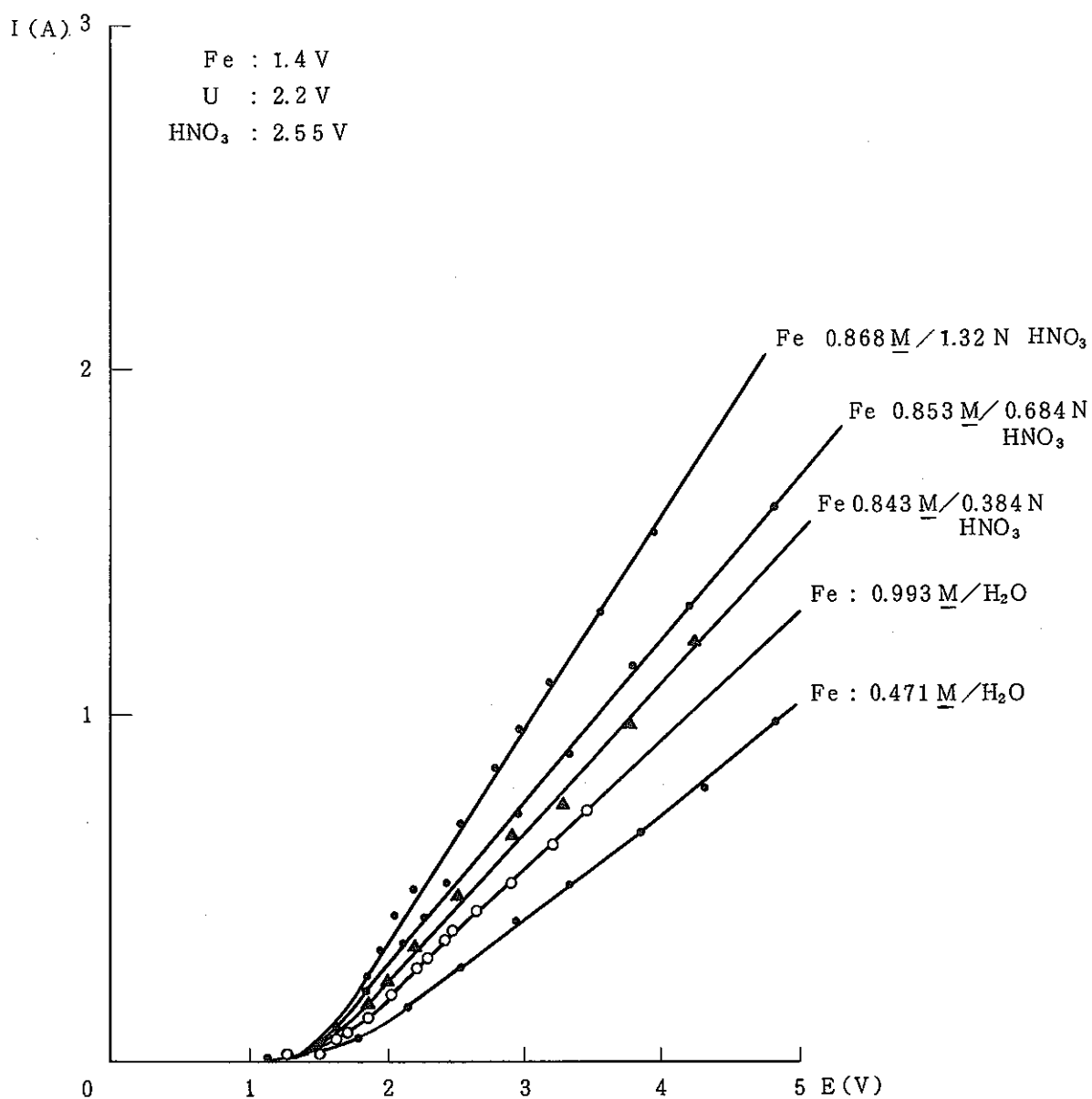


図-4 Fe の各濃度における分解電圧

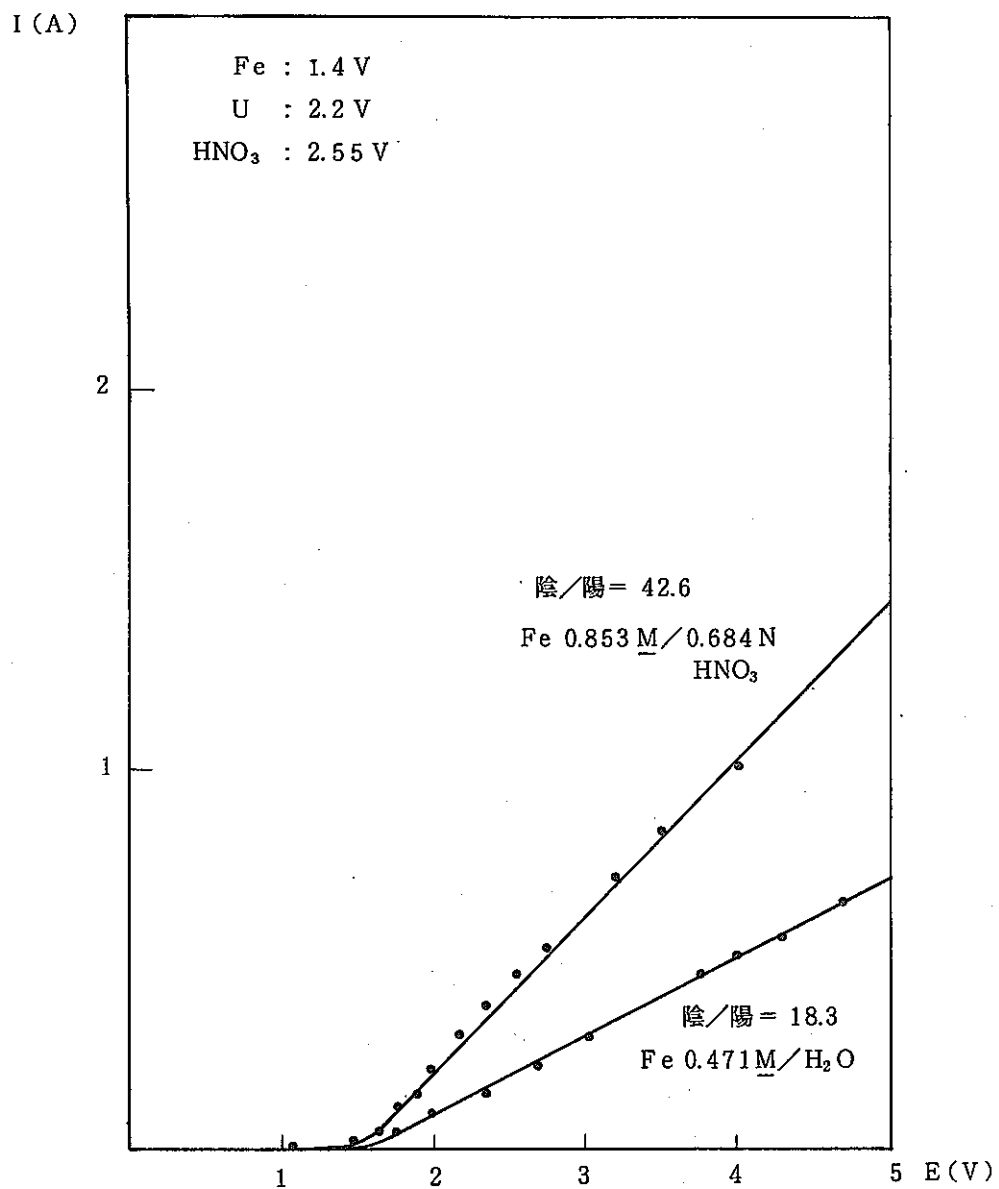


図-5 陰極 / 陽極の面積比を変えた場合の分解電圧



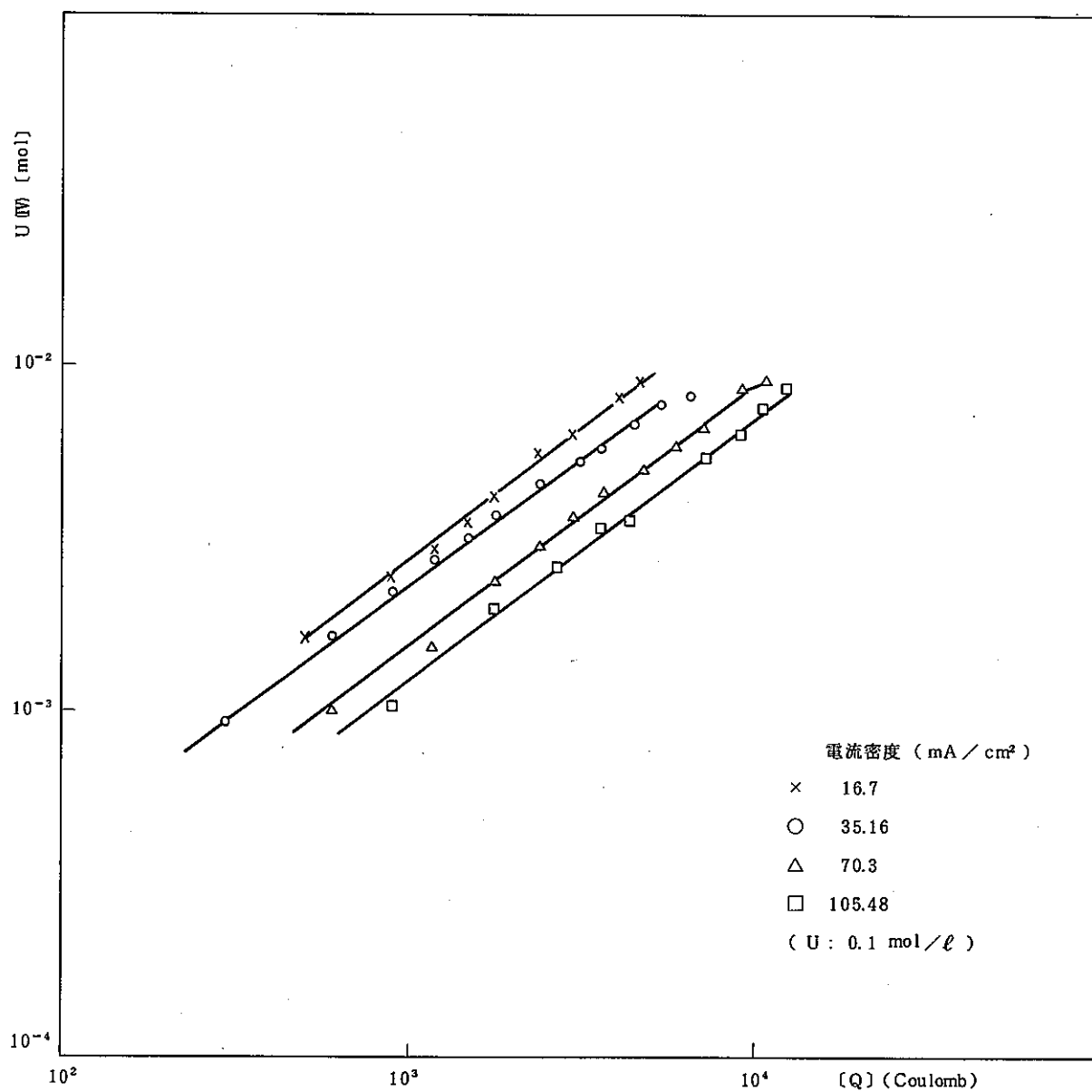


図-6 供給電気量とU<sup>4+</sup>の生成量の関係  
(パラメータ: 電流密度)

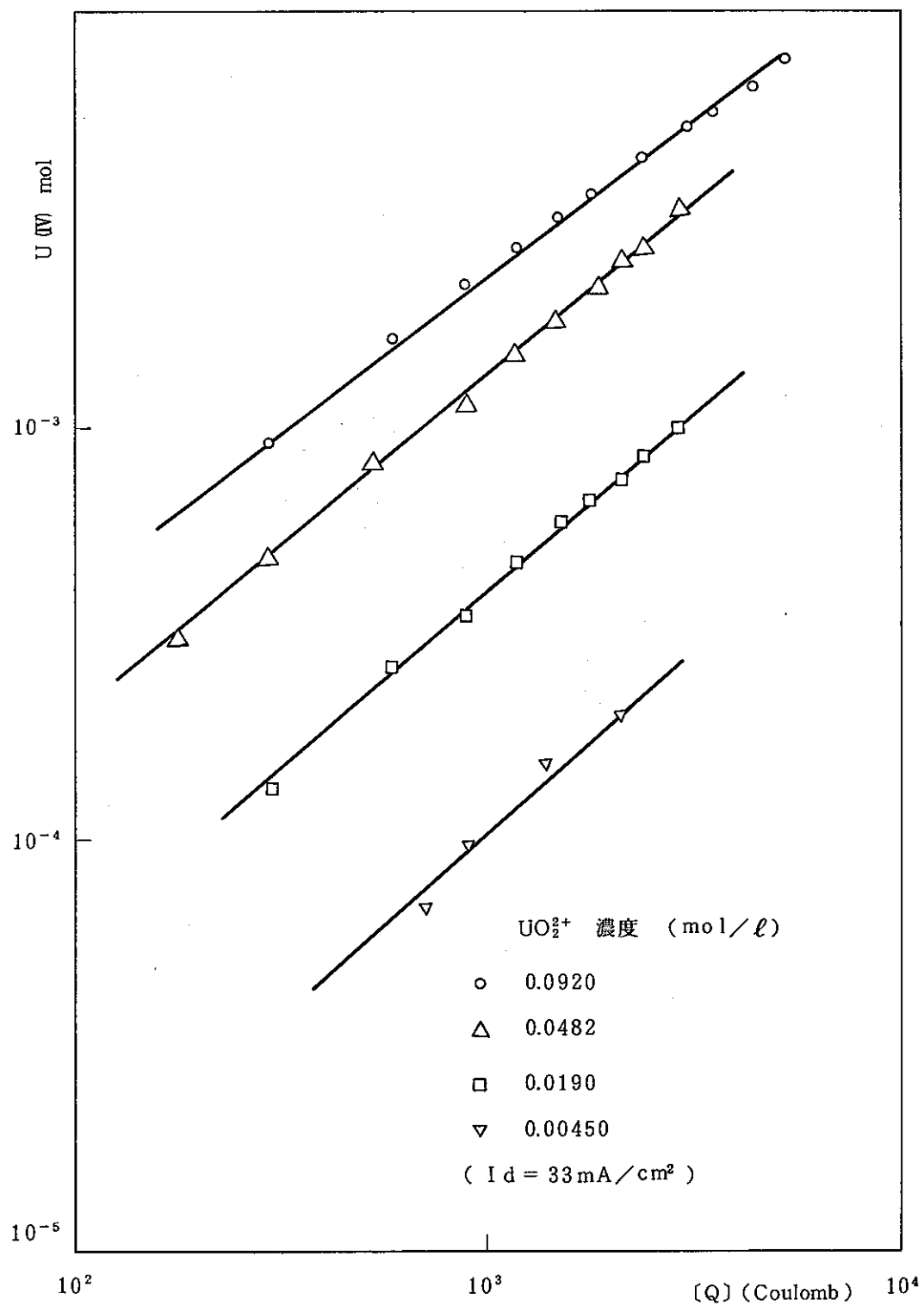


図-7  $U^{4+}$ の生成量と供給電気量の関係  
 (パラメータ： $UO_2^{2+}$ 濃度)

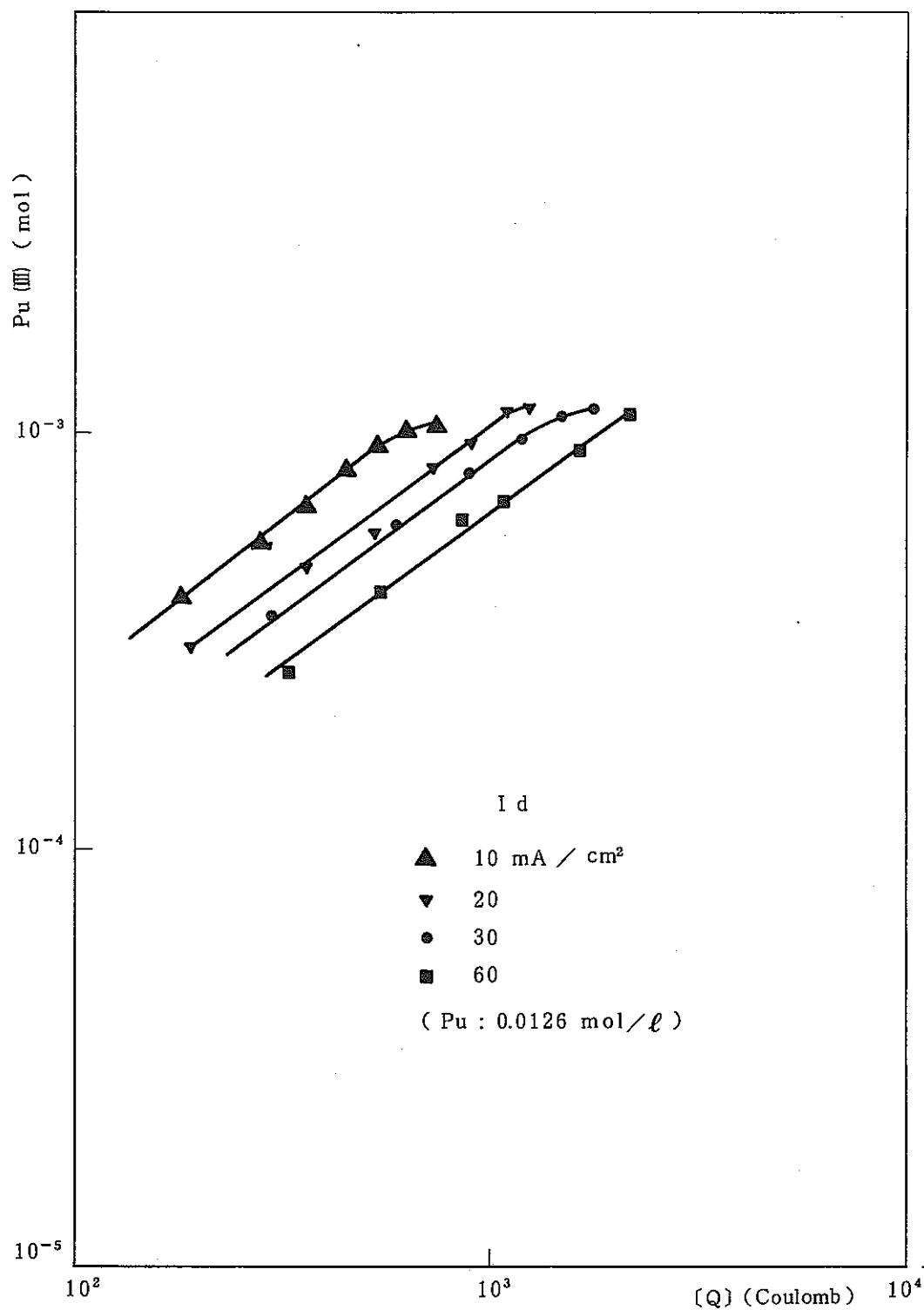


図-8 Pu<sup>3+</sup>の生成量と供給電気量の関係  
(パラメータ：電流密度)

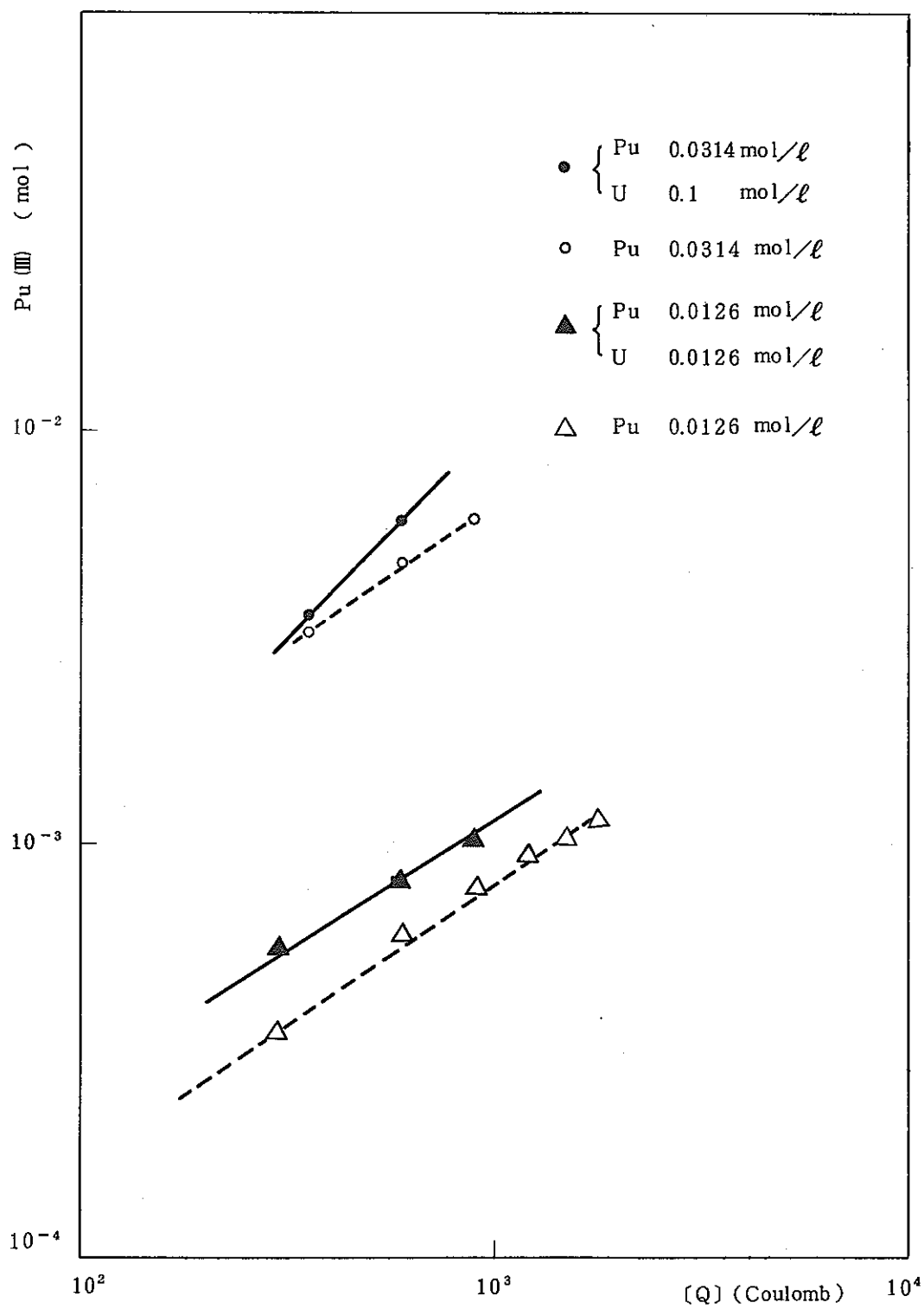


図-9 Pu<sup>4+</sup>/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 共存系における供給電気量と Pu<sup>3+</sup> の生成量の関係

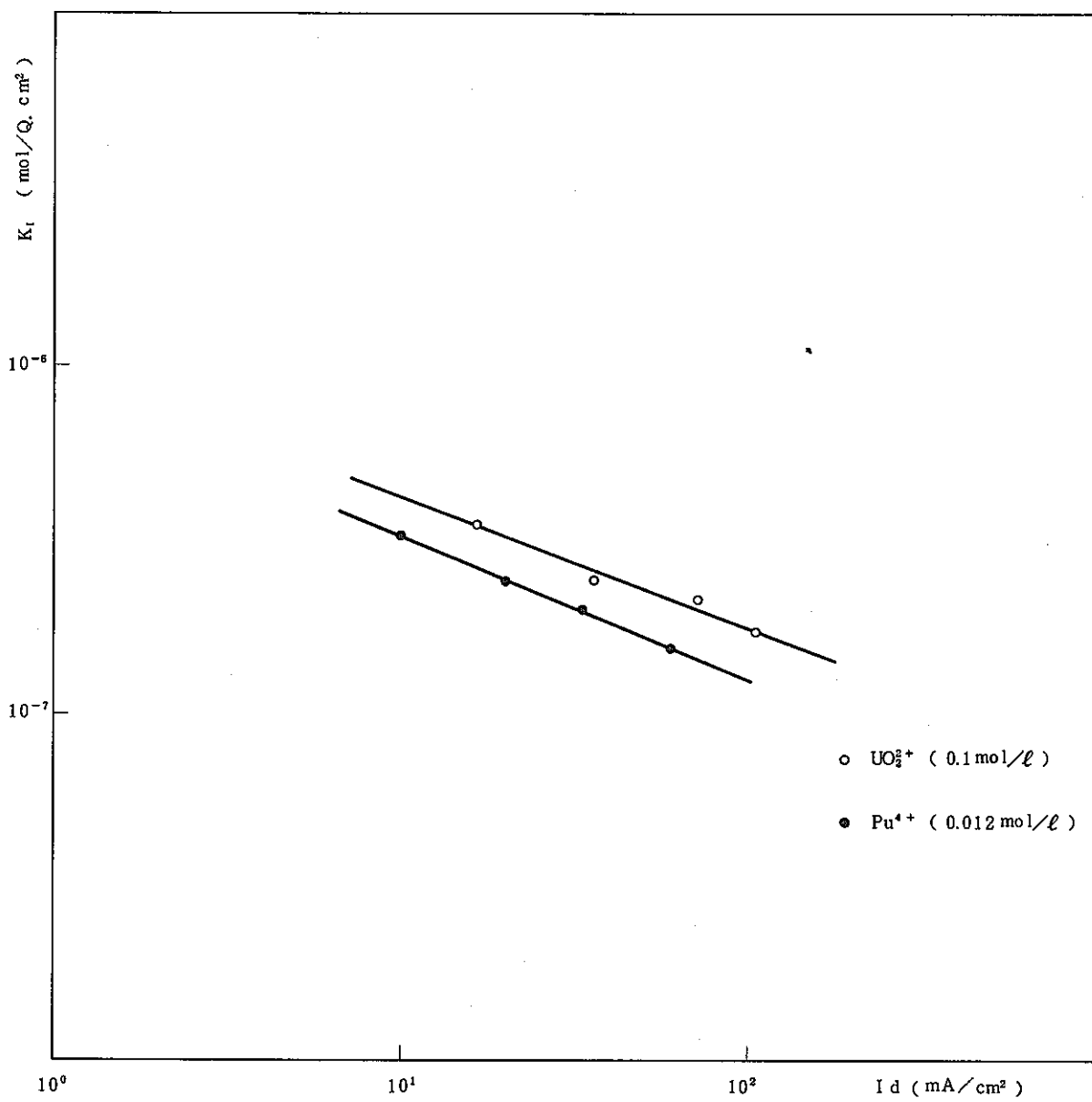


図-10  $K_1$  対  $I_d$  の関係

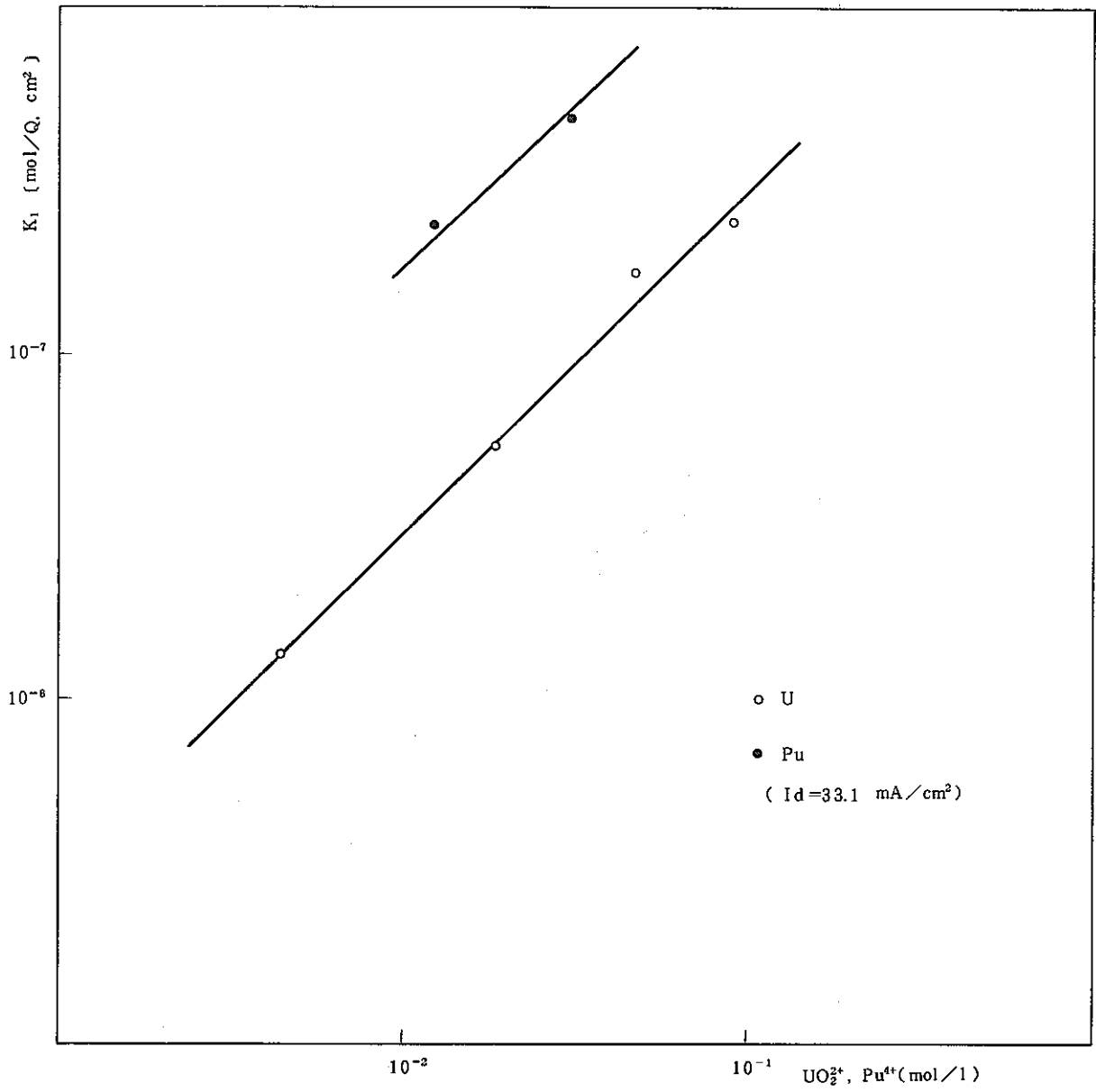


図-11  $\text{Pu}^{4+}$ と $\text{UO}_2^{2+}$ の初濃度に対する $K_1$ の関係

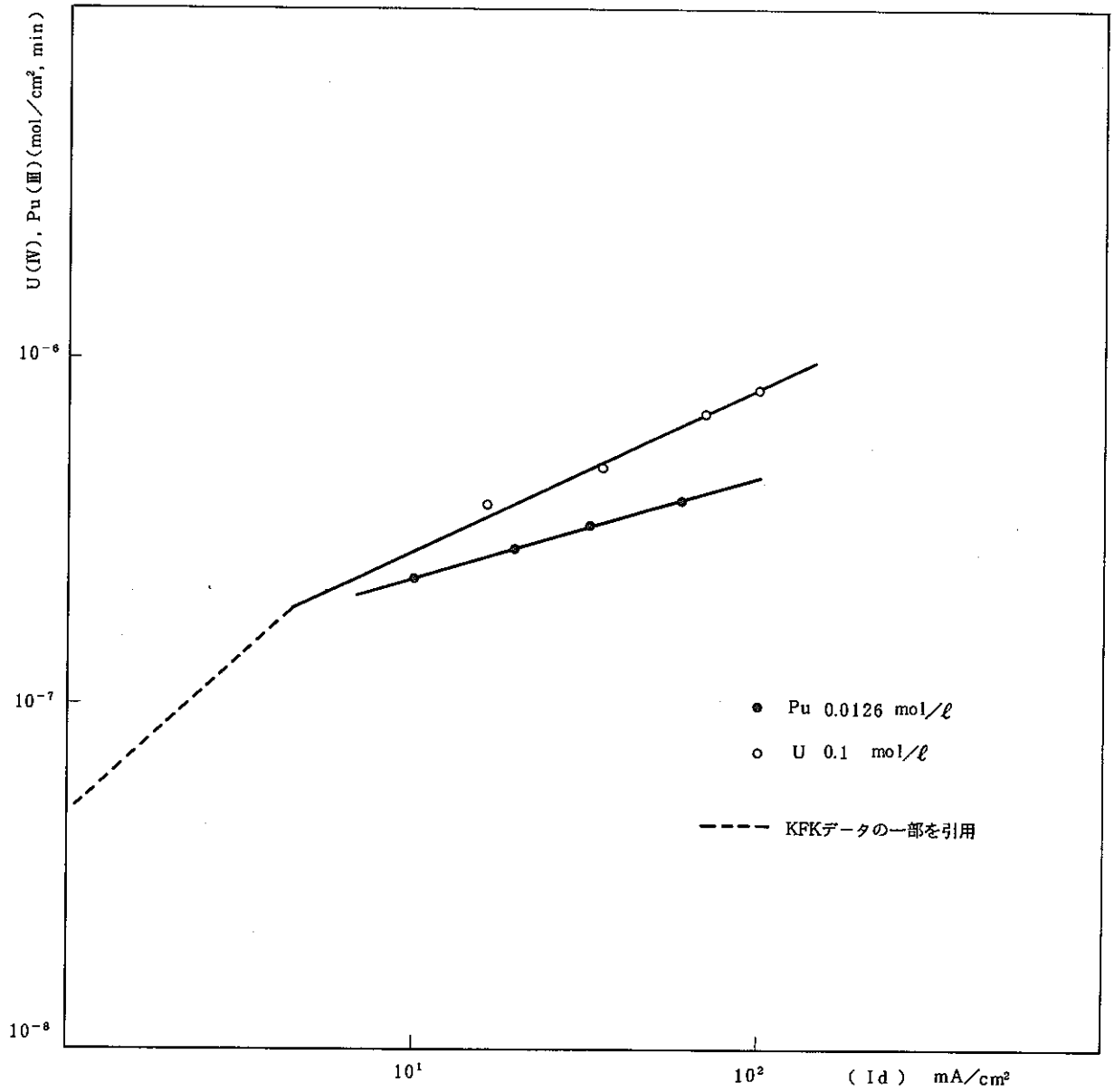


図-12 各電流密度におけるU<sup>4+</sup>, Pu<sup>3+</sup>の生成量

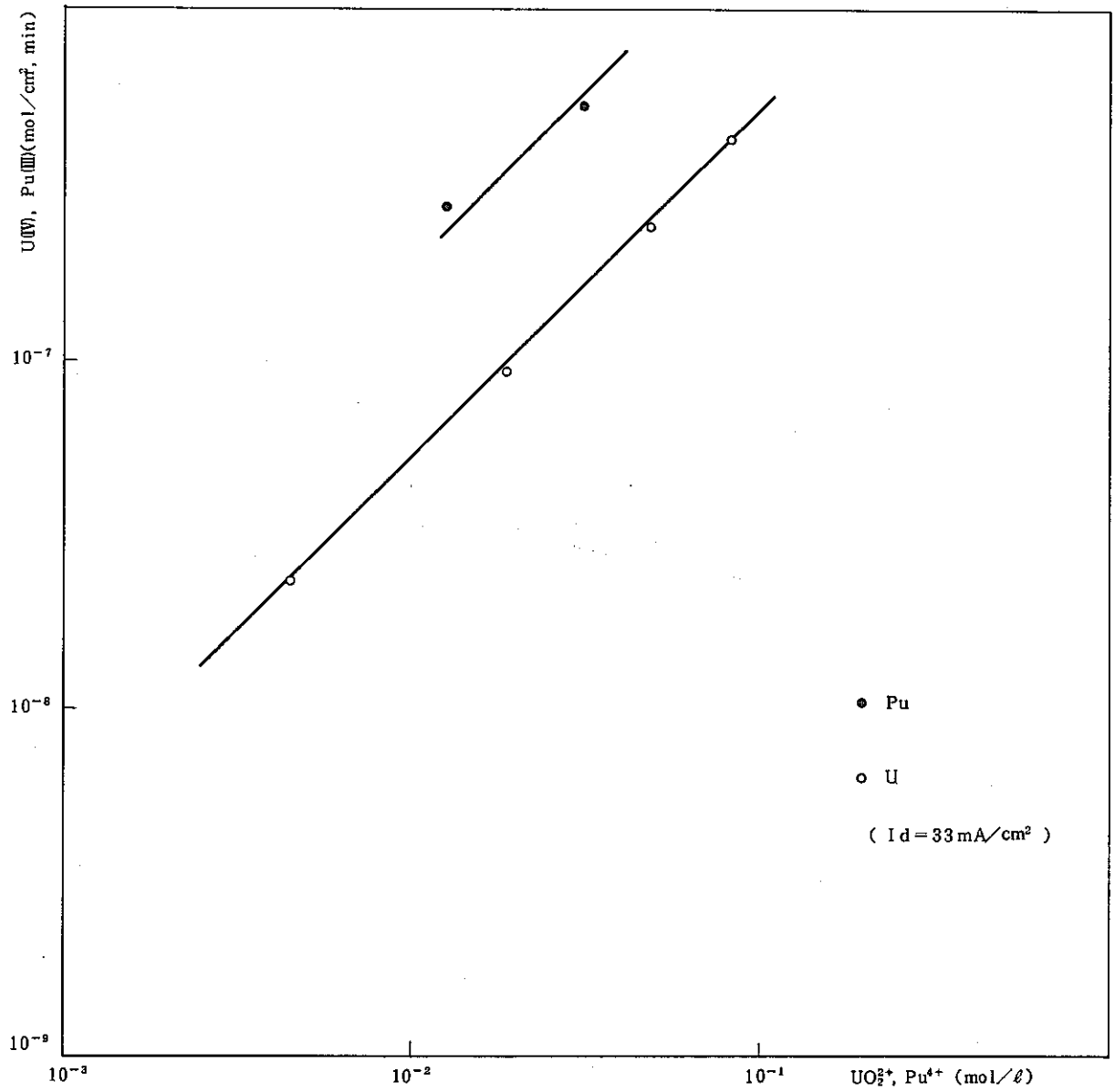
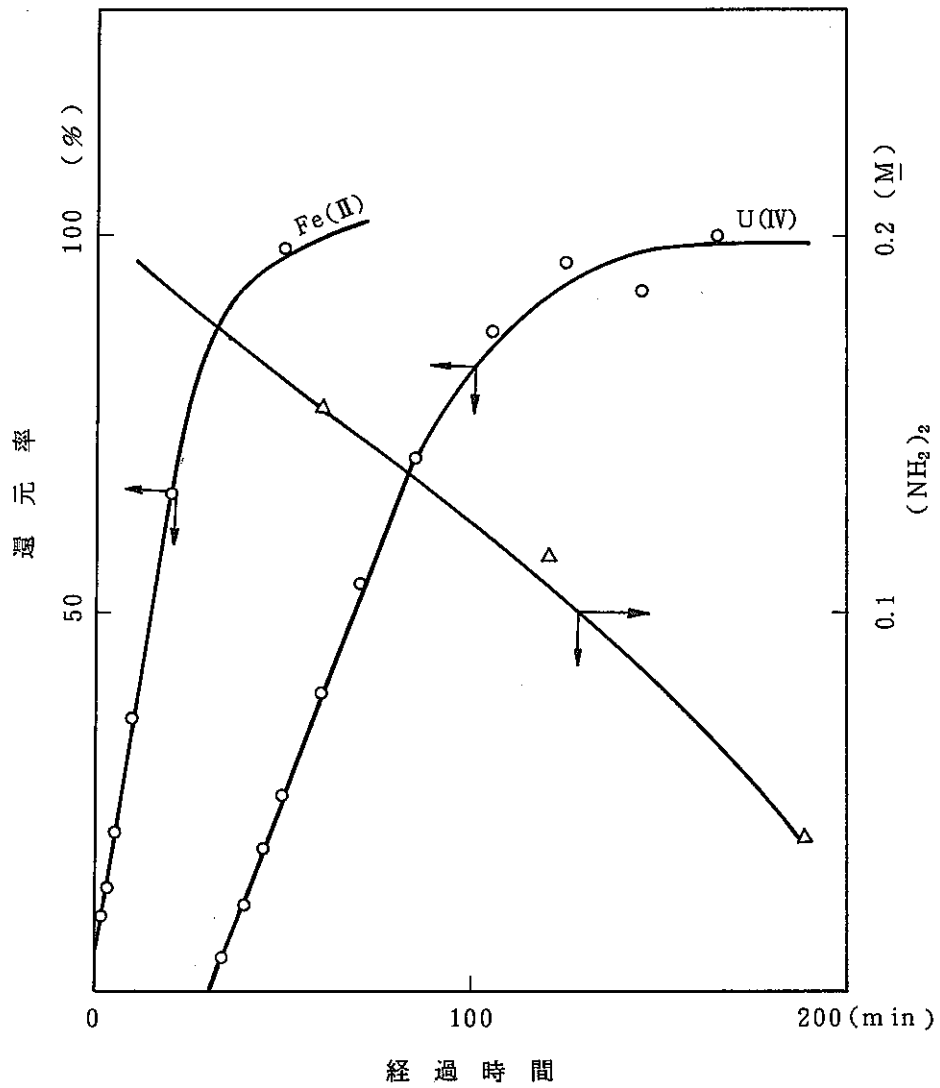


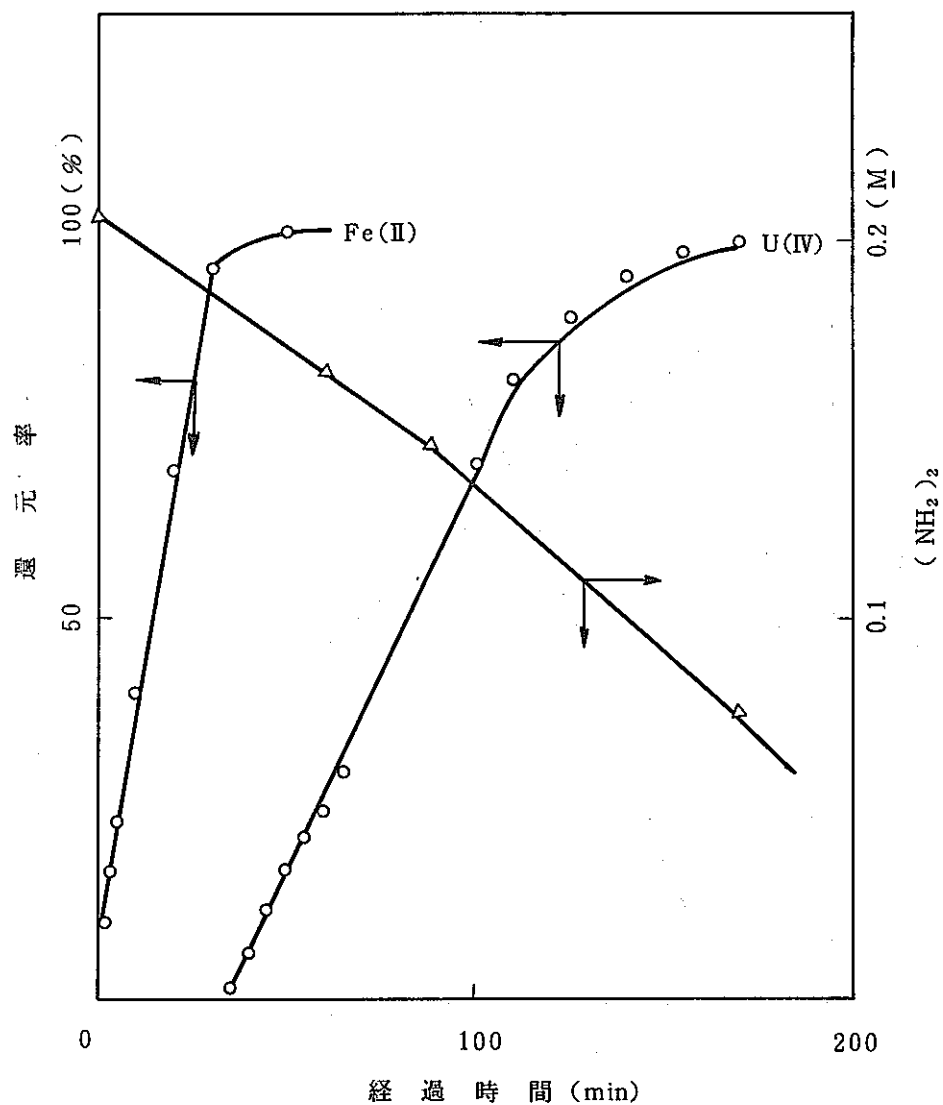
図-13 UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Pu<sup>4+</sup>の各濃度におけるU<sup>4+</sup>, Pu<sup>3+</sup>の生成量





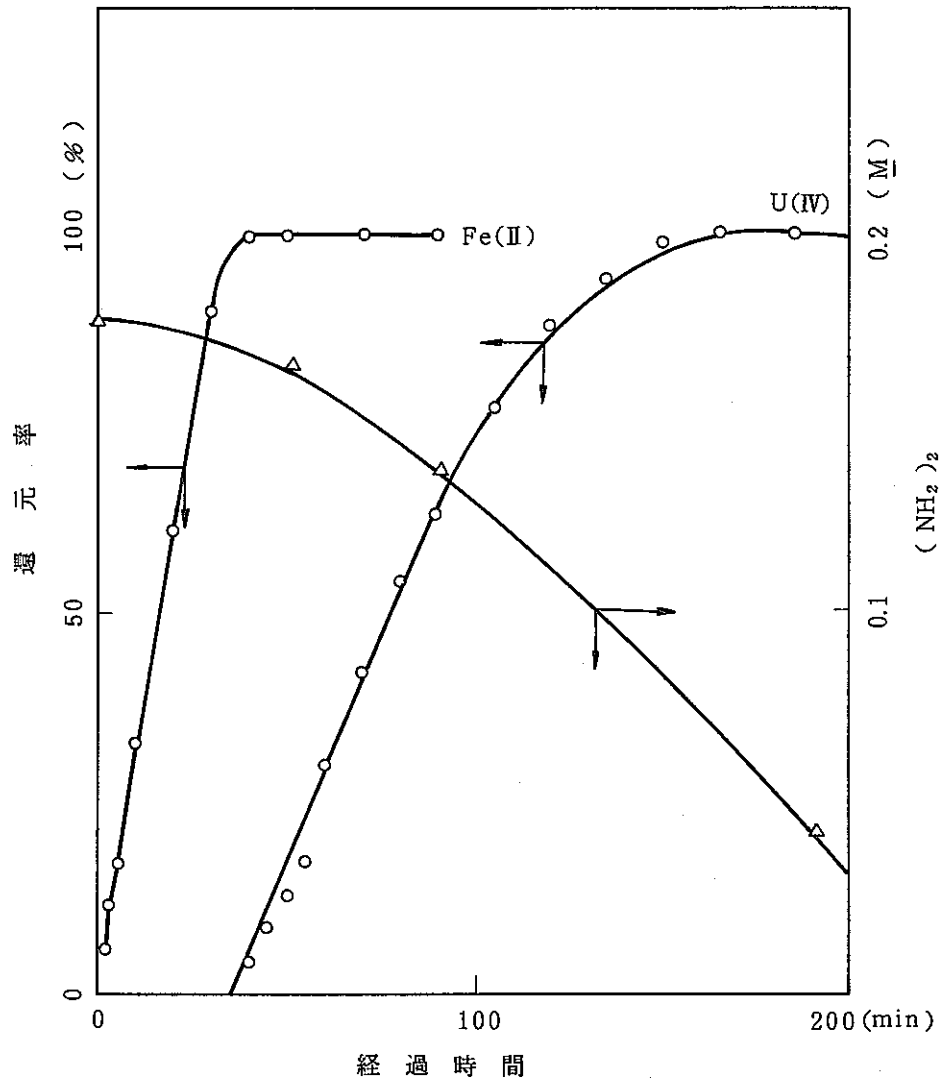
Condition    HNO<sub>3</sub> 0.495 N    CS : 104 cm<sup>2</sup>/Pt  
                   Fe    0.209 M  
                   U    0.201 M  
                   (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.154 M  
                   I    2A            ( I<sub>d</sub> = 19.2 mA/cm<sup>2</sup> )

図-14 Fe<sup>3+</sup> / UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 共存系における還元挙動



Condition    HNO<sub>3</sub>    1.03 N    CS : 104 cm<sup>2</sup> /Pt  
                   Fe    0.208 M  
                   U    0.201 M  
                   (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.205 M  
                   I    2A    (I<sub>d</sub> = 19.2 mA/cm<sup>2</sup>)

図-15 Fe<sup>3+</sup> / UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 共存系における還元挙動



Condition HNO<sub>3</sub> 3.17 N CS : 104 cm<sup>2</sup> /Pt  
 Fe 0.209 M  
 U 0.195 M  
 (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.176 M  
 I 2 A (I<sub>d</sub> = 19.2 mA/cm<sup>2</sup>)

図-16 Fe<sup>3+</sup>/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> 共存系における還元挙動

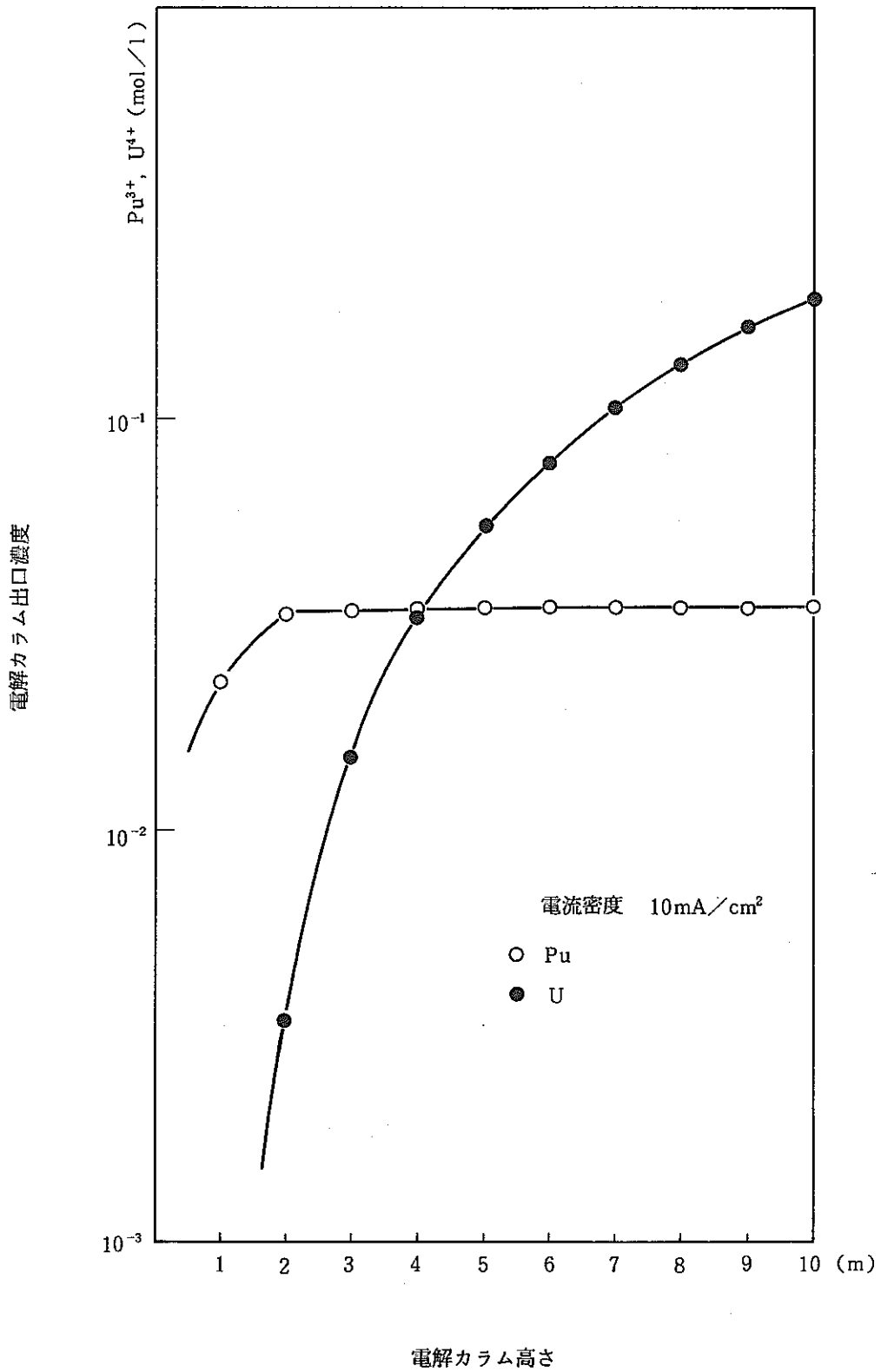


図-17 分配工程のPu還元に必要な電解コラムの高さ  
(水相基準)

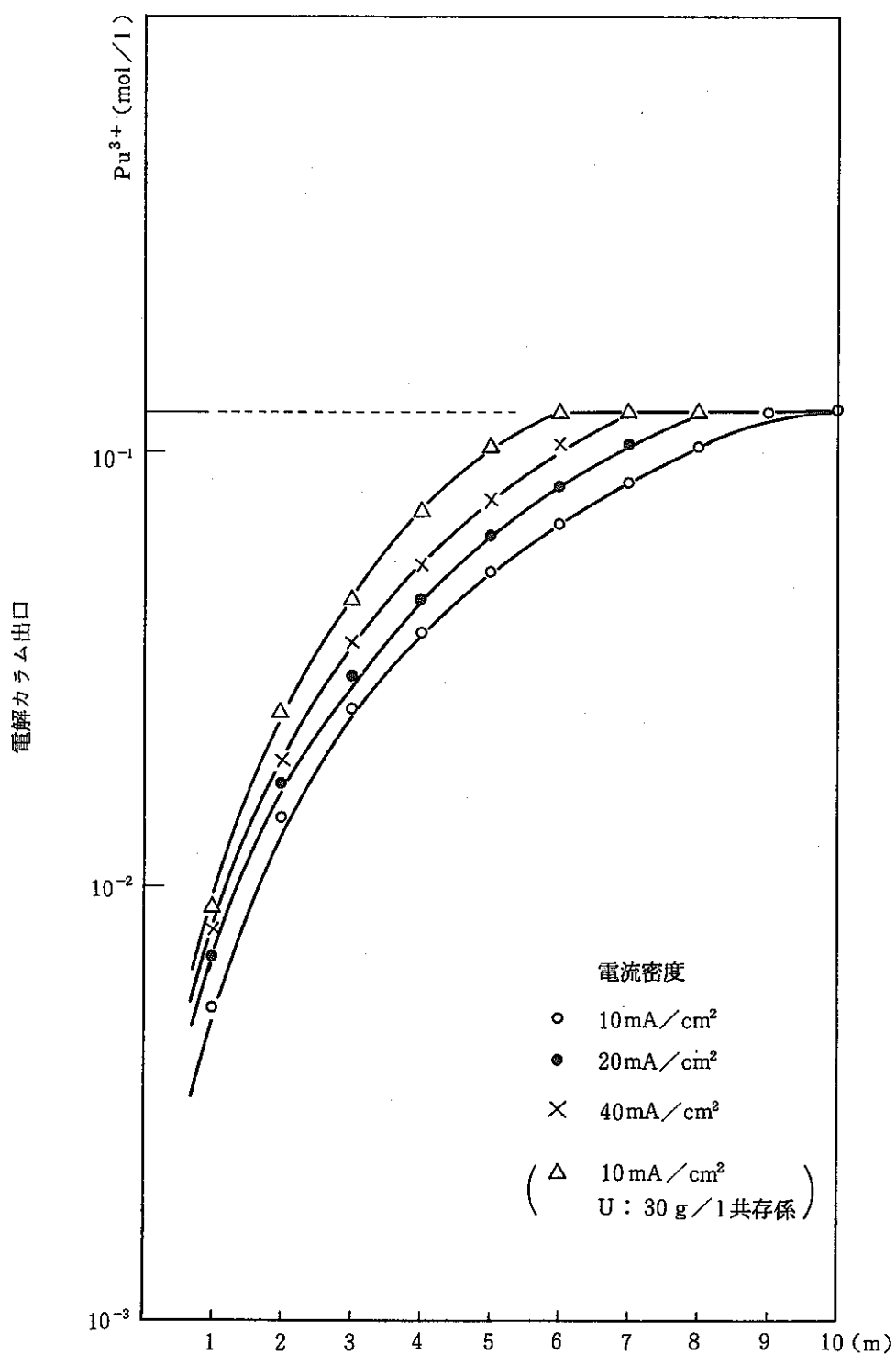


図-18 Pu精製工程のPu還元に必要な電解カラム高さ  
(水相基準)

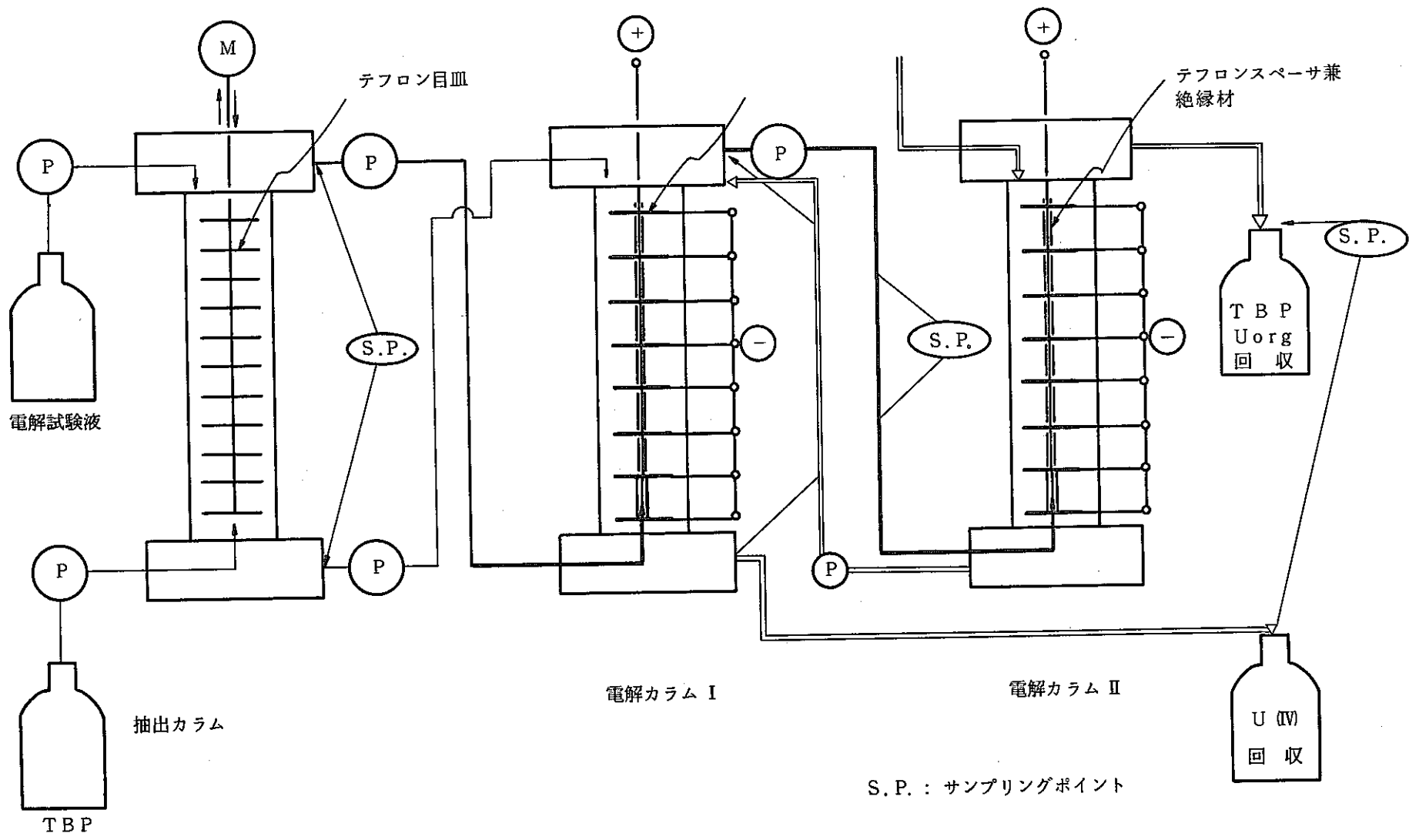


図-19 電解カラム連続試験装置

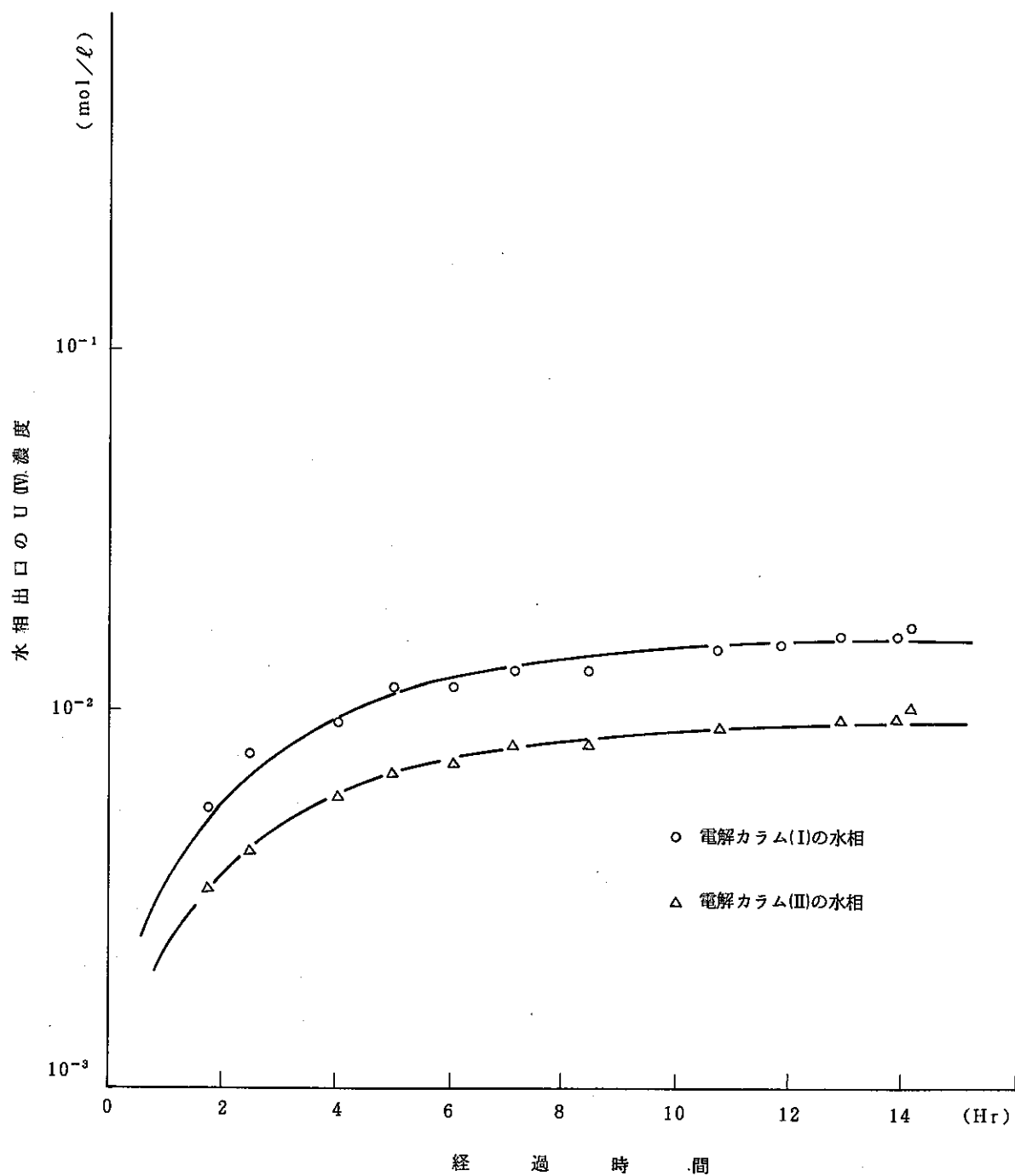


図-20 小型電解パルスカラムによる向流接触電解実験

表-2 回分式電解槽における $U^{4+}$ の生成量

(パラメータ; 電流密度)

T (min)	Coulomb (A · Sec)	U (IV) (mol/l)	U (VI) (mol/l)	Condition
50	900	0.00890	0.0846	U(VI) <sub>i</sub> : 0.0935 mol/l <sub>2</sub>
100	1800	0.0167	0.0768	HNO <sub>3</sub> : 1.09N
150	2700	0.0220	0.0715	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.198 mol/l
200	3600	0.0288	0.0647	I <sub>d</sub> : 105.48 mA/cm <sup>2</sup>
250	4500	0.0305	0.0630	CS : 28.44 cm <sup>2</sup> /T <sub>i</sub>
300	5400	0.0310	0.0625	AS : 0.558 cm <sup>2</sup> /pt
400	7200	0.0461	0.0474	I : 30 A
510	9180	0.0552	0.0383	V : 120 ml
600	10800	0.0663	0.0272	
700	12600	0.0747	0.0188	
50	600	0.00840	0.0903	U(VI) <sub>i</sub> : 0.0987 mol/l
100	1200	0.0129	0.0858	HNO <sub>3</sub> : 0.886 N
150	1800	0.0201	0.0786	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.206 mol/l
200	2400	0.0255	0.0732	I <sub>d</sub> : 70.32 mA/cm <sup>2</sup>
250	3000	0.0309	0.0678	CS : 28.44 cm <sup>2</sup>
300	3600	0.0369	0.0618	AS : 0.558 cm <sup>2</sup>
400	4800	0.0426	0.0561	I : 200 A
500	6000	0.0496	0.0491	V : 120 ml
700	7200	0.0571	0.0416	
800	9600	0.0747	0.0240	
900	10800	0.0760	0.0227	

I<sub>d</sub> : Current density (mA/cm<sup>2</sup>)CS : Cathode square (cm<sup>2</sup>)AS : Anode square (cm<sup>2</sup>)

I : Current (A)

V : Cell Volume (ml)



表-3 回分式電解槽における $U^{4+}$ の生成量  
(パラメータ; 電流密度)

T (min)	Coulomb (A · Sec)	U (IV) (mol/l)	U (VI) (mol/l)	Condition
100	300	0.00920	0.0938	U (VI) : 0.103 mol/l
200	600	0.0167	0.0863	HNO <sub>3</sub> : 0.985 N
300	900	0.0244	0.0786	(NH <sub>2</sub> ) : 0.213 mol/l
400	1200	0.0294	0.0736	I d : 16.67 mA/cm <sup>2</sup>
500	1500	0.0354	0.0676	C s : 300 cm <sup>2</sup> /T i
600	1800	0.0424	0.0606	A s : 0.526 cm <sup>2</sup> /pt
800	2400	0.0575	0.0455	I : 0.50 A
1000	3000	0.0654	0.0376	V : 100 ml
1200	3600	0.0705	0.0325	
1400	4200	0.0825	0.0205	
1600	4800	0.0920	0.0110	
1800	5400	0.0925	0.0105	
1900	5700	0.0965	0.00650	

I d : Current density (mA/cm<sup>2</sup>)

C S : Cathode square (cm<sup>2</sup>)

A S : Anode square (cm<sup>2</sup>)

I : Current (A)

V : Cell Volume (ml)

表-4 回分式電解槽におけるU<sup>4+</sup>の生成量(パラメータ: UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度)

t (min)	Coulomb (A·Sec)	U(IV) (mol/l)	U(VI) (mol/l)	Condition
5.0	300	0.00790	0.0841	U(VI) <sub>i</sub> : 0.0920 mol/l
10.0	600	0.01395	0.0785	HNO <sub>3</sub> : 0.859N
15.0	900	0.0190	0.0730	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.204 mol/l
20.0	1200	0.02355	0.0685	I <sub>d</sub> : 35.16 mA/cm <sup>2</sup>
25.0	1500	0.0266	0.0654	CS : 28.44 cm <sup>2</sup> /Ti
30.0	1800	0.0318	0.0603	AS : 0.558 cm <sup>2</sup> /pt
40.0	2400	0.0391	0.0529	I : 1.0 A
52.0	3120	0.0447	0.0474	V : 120 ml
60.0	3600	0.0493	0.0427	
75.0	4500	0.0573	0.0347	
90.0	5400	0.0650	0.0270	
12.0	720	0.00077	0.00374	U(VI) <sub>i</sub> : 0.00450 mol/l
15.0	900	0.00099	0.00352	HNO <sub>3</sub> : 0.916N
24.0	1440	0.00156	0.00294	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.204 mol/l
36.0	2160	0.00209	0.00241	I <sub>d</sub> : 33.3 mA/cm <sup>2</sup>
				CS : 30.0 cm <sup>2</sup> /Ti
				AS : 0.526 cm <sup>2</sup> /Pt
				I : 1.0 A
				V : 100 ml

I<sub>d</sub> : Current density (mA/cm<sup>2</sup>)CS : Cathode square (cm<sup>2</sup>)AS : Anode square (cm<sup>2</sup>)

I : Current (A)

V : Cell Volume (ml)

表-5 回分式電解槽におけるU<sup>4+</sup>の生成量(パラメータ ; UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>濃度)

t (min)	Coulomb (A·Sec)	U (IV) (mol/l)	U (VI) (mol/l)	Condition
3.0	180	0.00303	0.04517	U(IV) <sub>i</sub> : 0.0482 mol/l
5.0	300	0.00482	0.04338	HNO <sub>3</sub> : 0.99 N
9.0	540	0.00750	0.0407	(NH) <sub>2</sub> : 0.210 mol/l
15.0	900	0.01160	0.0366	I d : 33.3 mA/cm <sup>2</sup>
20.0	1200	0.01510	0.0331	CS : 30 cm <sup>2</sup> /Ti
25.0	1500	0.01870	0.0295	AS : 0.526 cm <sup>2</sup>
30.0	1800	0.02240	0.0258	I : 1.0 A
36.0	2160	0.02620	0.0220	V : 100 ml
40.0	2400	0.02840	0.0198	
50.0	3000	0.03520	0.0130	
5.0	300	0.00135	0.0177	U (IV) <sub>i</sub> : 0.0190 mol/l
10.0	600	0.00265	0.00164	HNO <sub>3</sub> : 0.946 N
15.0	900	0.00351	0.0155	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.20 mol/l
20.0	1200	0.00480	0.0142	I d : 33.3 mA/cm <sup>2</sup>
26.0	1560	0.00602	0.0130	CS : 30 cm <sup>2</sup> /Ti
30.0	1800	0.00771	0.0113	AS : 0.526 cm <sup>2</sup>
35.0	2100	0.00780	0.0112	I : 1.0 A
40.0	2400	0.00870	0.0103	V : 100 ml
50.0	3000	0.0105	0.0085	

I d : Current density (mA/cm<sup>2</sup>)CS : Cathode square (cm<sup>2</sup>)AS : Anode square (cm<sup>2</sup>)

I : Current (A)

V : Cell Volume (ml)

表-6 回分式電解槽におけるPu<sup>3+</sup>の生成量

(パラメーター: 電流密度)

T (min)	Coulomb (A・Sec)	Pu(III) (mol/l)	Pu(IV) (mol/l)	Condition
3.0	324	0.00266	0.00994	Pu(IV) <sub>i</sub> : 0.0126 mol/l
5.0	540	0.00421	0.00848	HNO <sub>3</sub> : 0.95 N
8.0	864	0.00642	0.00618	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.205 mol/l
10.0	1080	0.00707	0.00553	I <sub>d</sub> : 600 mA/cm <sup>2</sup>
15.0	1620	0.00920	0.00340	C <sub>s</sub> : 30.0 cm <sup>2</sup> /T <sub>i</sub>
20.0	2160	0.0112	0.00140	A <sub>s</sub> : 0.526 cm <sup>2</sup> /p <sub>t</sub>
				I : 1.80 A
				V : 100 ml
5.0	300	0.00369	0.00886	Pu(IV) <sub>i</sub> : 0.0126 mol/l
10.0	600	0.00614	0.00641	HNO <sub>3</sub> : 0.95 N
15.0	900	0.00813	0.00442	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.216 mol/l
20.0	1200	0.00984	0.00271	I <sub>d</sub> : 333 mA/cm <sup>2</sup>
25.0	1500	0.0111	0.00147	C <sub>s</sub> : 30.0 cm <sup>2</sup> /T <sub>i</sub>
30.0	1800	0.0117	0.00085	A <sub>s</sub> : 0.526 cm <sup>2</sup> /p <sub>t</sub>
35.0	2100	0.0122	0.00036	I : 1.0 A
40.0	2400	0.0125	0.00005	V : 100 ml
50.0	3000	0.0125	0.00003	

I<sub>d</sub> : Current density (mA/cm<sup>2</sup>)C<sub>S</sub> : Cathode square (cm<sup>2</sup>)A<sub>S</sub> : Anode square (cm<sup>2</sup>)

I : Current (A)

V : Cell Volume (ml)

表-7 回分式電解槽におけるPu<sup>3+</sup>の生成量

(パラメータ; 電流密度)

T (min)	Coulomb (A · Sec)	Pu (III) (mol/l)	Pu (IV) (mol/l)	Condition
5.0	180	0.00310	0.00950	Pu (IV) <sub>i</sub> : 0.0126 mol/l
10.0	360	0.00472	0.00788	HNO <sub>3</sub> : 0.95 N
15.0	540	0.00572	0.00688	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.206 mol/l
20.0	720	0.00866	0.00394	I <sub>d</sub> : 20.0 mA/cm <sup>2</sup>
25.0	900	0.00979	0.00281	CS : 30.0 cm <sup>2</sup> / T <sub>i</sub>
30.0	1080	0.0117	0.0009	As : 0.526 cm <sup>2</sup> / p <sub>t</sub>
35.0	1260	0.0110	0.0016	I : 0.6 A
				V : 100 ml
10.0	180	0.00402	0.00853	Pu(IV) <sub>i</sub> : 0.0126 mol/l
15.0	270	0.00550	0.00827	HNO <sub>3</sub> : 0.95 N
20.0	360	0.00694	0.00561	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.205 mol/l
25.0	450	0.00823	0.00432	I <sub>d</sub> : 10.0 mA/cm <sup>2</sup>
30.0	540	0.00952	0.00303	CS : 30.0 cm <sup>2</sup> / T <sub>i</sub>
35.0	630	0.0101	0.00247	As : 0.526 cm <sup>2</sup> / p <sub>t</sub>
40.0	720	0.0101	0.00243	I : 0.3 A
45.0	810	0.0999	0.00256	V : 100 ml
50.0	900	0.0108	0.00171	
60.0	1080	0.0117	0.00083	

I<sub>d</sub> : Current density (mA/cm<sup>2</sup>)CS : Cathode square (cm<sup>2</sup>)AS : Anode square (cm<sup>2</sup>)

I : Current (A)

V : Cell Volume (ml)

表-8 Pu<sup>4+</sup>/UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>共存系におけるPu<sup>3+</sup>の生成量

T (min)	Coulomb (A·Sec)	Pu(III) (mol/l)	Pu(IV) (mol/l)	Condition
30	360	0.0172	0.0142	Pu(IV) <sub>i</sub> : 0.0314 mol/l HNO <sub>3</sub> : 1N (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.2 mol/l Id : 19.2 mA/cm <sup>2</sup> CS : 104 cm <sup>2</sup> /pt AS : 0.526 cm <sup>2</sup> /pt I : 2.0 A V : 200 ml
50	600	0.0247	0.0670	
80	900	0.0310	0.0004	
100	1200	0.0311	0.0003	
30	360	0.0181	0.0133	U(VI) <sub>i</sub> : 0.1 mol/l Pu(IV) <sub>2</sub> : 0.0314 mol/l HNO <sub>3</sub> : 1N (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.2 mol/l Id : 19.2 mA/cm <sup>2</sup> Cs : 104 cm <sup>2</sup> /pt As : 0.526 cm <sup>2</sup> /pt I : 2.0 A V : 200 ml
50	600	0.0311	0.0003	
100	1200	0.0311		
50	300	0.00565	0.00695	U(VI) : 0.0126 mol/l Pu(IV) : 0.0126 mol/l HNO <sub>3</sub> : 1N (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> : 0.2 mol/l Id : 33.3 mA/cm <sup>2</sup> Cs : 300 cm <sup>2</sup> /Ti As : 0.526 cm <sup>2</sup> /pt I : 1.0 A V : 100 ml
100	600	0.00853	0.00407	
150	900	0.0106	0.0020	
200	1200	0.0118	0.0008	
300	1800	0.0110	0.0016	

Id : Current density (mA/cm<sup>2</sup>)

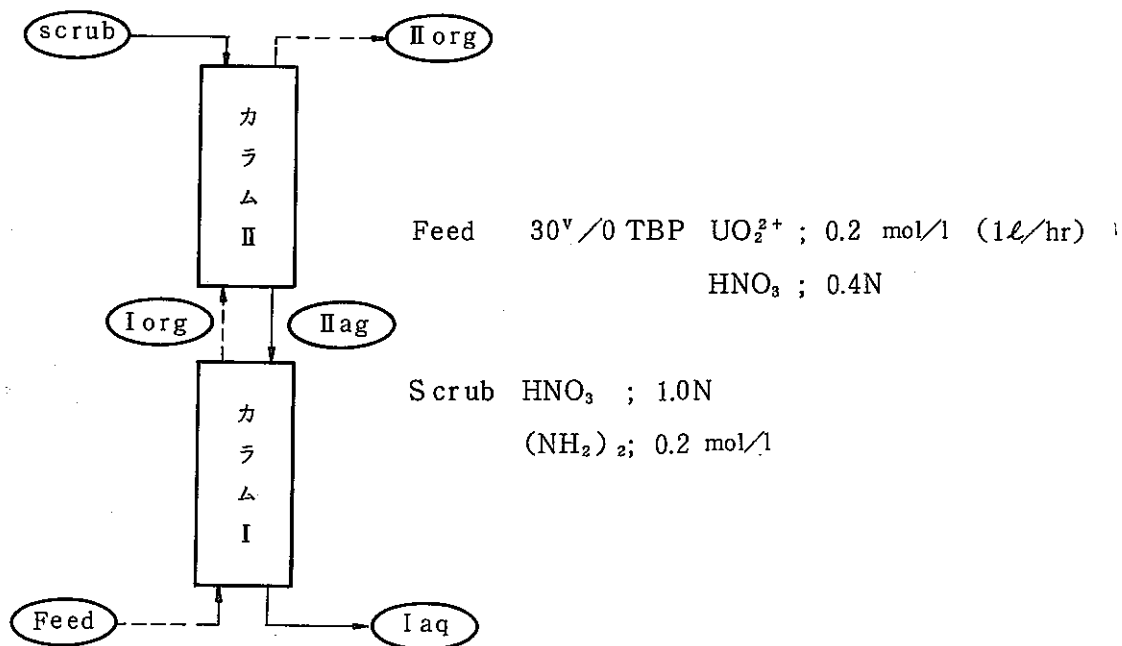
I : Current (A)

CS : Cathode square (cm<sup>2</sup>)

V : Cell Volume (ml)

AS : Anode square (cm<sup>2</sup>)

表-9 小型電解パルスカルムによる実験結果



U 濃度 経過 (mol/ (hr)時間 1)	I aq (mol/l)		I org (mol/l)		II aq (mol/l)		II org (mol/l)	
	U(VI)	U(IV)	U(VI)	U(IV)	U(VI)	U(IV)	U(VI)	U(IV)
1.75	0.038	0.0060	0.205		0.035	0.0036	0.162	
2.45	0.037	0.0085	0.194		0.041	0.0046	0.172	
4.08	0.034	0.0105	0.180		0.042	0.0065	0.160	
5.08	0.033	0.013	0.173		0.037	0.0075	0.174	
6.08	0.034	0.013	0.170	0.0011	0.036	0.0080	0.146	0.0011
7.33		0.015				0.0090		
8.42	0.034	0.015	0.176	0.0008	0.033	0.0090	0.151	0.0090
10.75	0.027	0.017	0.143	0.0013	0.029	0.010	0.142	0.0016
11.75		0.017		0.0016				0.0017
12.83	0.025	0.018	0.176	0.0019	0.024	0.011	0.148	0.0020
13.83		0.018		0.0020		0.011		0.0020
14.17		0.019		0.0020		0.012		0.0020