

PNCIN8410 90-050

本資料は	年	月	日付けで登録区分、
変更する。	2001. 6. - 6		
[技術情報室]			

社内一般

# ネプツニウムおよびプルトニウムの 光化学分離に関する基礎試験

1990年4月

動力炉・核燃料開発事業団  
東海事業所

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

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49  
核燃料サイクル開発機構  
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:  
Technical Cooperation Section,  
Technology Management Division,  
Japan Nuclear Cycle Development Institute  
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184  
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)  
2001



# ネプツニウムおよびプルトニウムの光化学分離に関する基礎試験<sup>1</sup>

榎田洋一・和田光二・和田幸男

## 要旨

レーザー光を用いた核燃料サイクル技術の特徴として、次のような利点が考えられている。

- (1) レーザー光の波長選択性、短い波長巾およびパルス化等を利用して、対象物質の選択的励起、分離が可能となる。
- (2) ネプツニウムやルテニウムなどウラン・プルトニウム製品に同伴する元素の濃度プロファイルを制御できることからウラン・プルトニウムの品質管理を高度化できる。
- (3) 酸化還元に必要な酸化還元試薬の代わりに、レーザーによって誘起される光酸化還元反応を利用するため、廃棄物量を低減できる。また、高レベル放射性廃液から、資源物質を回収する事により、廃棄物として処分される元素量を低減できる。
- (4) 化学薬品の代わりにレーザーエネルギーを利用することで、プロセスが単純になり装置を小型化する事ができ、遠隔操作性のため新たな耐放射線性機器や特殊な遠隔保守技術の開発の必要がないことにより高い経済性が得られる。
- (5) レーザー発生装置を、反応容器から距離的に引き離せるところから優れた遠隔操作性が得られる。

これらの多くの優れた特徴を有するレーザー分離技術を群分離技術およびピュレックス法核燃料再処理工程技術等に導入することにより核燃料サイクル技術の一層の高度化を図れると期待される。そのための手始めとして、文献調査および基礎実験を実施した。まず、核燃料再処理工程に反映できるレーザー化学の適用性を探るため、プルトニウムおよびネプツニウムを使用した基礎試験を行なった。今回の試験は、プルトニウム精製工程でプルトニウムに同伴してしまうネプツニウムの除去を目的とした、光酸化還元原子価調整を試み、その可能性を確認した。

<sup>1</sup> 本報告書は、東京大学工学部 榎田洋一 効力炉・核燃料事業団の客員研究員としての成果である。

## 目次

<b>1 緒言</b>	<b>1</b>
1.1 試験目的	1
1.2 試験内容の概要	1
1.3 今後の課題	1
<b>2 ネプツニウムおよびブルトニウムの光化学</b>	<b>3</b>
2.1 硝酸水溶液中でのネプツニウムの光化学	3
2.2 硝酸水溶液中でのブルトニウムの光化学	4
2.3 再処理プロセスへの応用可能性	4
<b>3 基礎試験の概要</b>	<b>6</b>
3.1 試験施設	6
3.2 試薬	6
<b>4 硝酸の光照射試験</b>	<b>7</b>
4.1 試験装置	7
4.1.1 照射装置	7
4.1.2 分析装置	8
4.2 試験方法	9
4.3 試験結果と検討	12
4.4 結言	21
<b>5 30%TBP の光照射試験</b>	<b>22</b>
5.1 試験装置	22
5.2 試験方法	22
5.3 試験結果と検討	25
5.4 結言	25
5.5 今後の課題	26
<b>6 硝酸水溶液中のネプツニウムおよびブルトニウムの原子価分析</b>	<b>27</b>
6.1 試験装置	27
6.2 試験方法	27
6.3 試験結果と検討	27
6.3.1 ネプツニウムの原子価分析	27
6.3.2 ブルトニウムの原子価分析	27
6.4 結言	27
<b>7 硝酸水溶液中のネプツニウムの光還元</b>	<b>30</b>
7.1 光源スペクトルの影響	30
7.2 溫度の影響	30
7.3 硝酸濃度の影響	30
7.4 ネプツニウム濃度の影響	30

7.5 照射停止後の暗反応 . . . . .	36
7.6 結言 . . . . .	36
7.7 今後の課題 . . . . .	36
 8 硝酸水溶液中のプルトニウムの光酸化	37
8.1 試験装置 . . . . .	37
8.2 試験方法 . . . . .	38
8.2.1 原子価調整法 . . . . .	38
8.2.2 照射方法 . . . . .	39
8.2.3 分析方法 . . . . .	40
8.3 結果と検討 . . . . .	40
8.4 結言 . . . . .	46
 9 結言	47
9.1 プルトニウムの原子価調整 . . . . .	47
9.2 ウランの抽出促進 . . . . .	47
9.3 ウランの還元とプルトニウムの分配 . . . . .	48
9.4 ネプツニウムの分離 . . . . .	48
9.5 ウランの精製 . . . . .	50
9.6 放射性廃液からの元素の回収 . . . . .	50
9.7 レーザー化学処理を利用する再処理のフロー・シート . . . . .	50
9.8 必要とされるレーザーの仕様とコスト . . . . .	53
9.9 おわりに . . . . .	53

## 表目次

4.1 測定条件 . . . . .	10
4.2 照射および溶液条件 . . . . .	11
5.1 試験条件 . . . . .	26
7.1 ネプツニウム光還元実験の条件と結果 . . . . .	34
8.1 プルトニウム標準試料の放射能データ . . . . .	40
8.2 プルトニウム同位体の半減期 . . . . .	41
9.1 ネプツニウムの光化学と溶媒抽出試験 . . . . .	49
9.2 ピュレックス法で必要とされるレーザーの仕様とコスト . . . . .	53

## 図目次

2.1 T. Gangwer によって提案された修正ピュレックス法 . . . . .	5
4.1 照射実験装置 . . . . .	8
4.2 分析装置 . . . . .	9
4.3 0.01N 硝酸における亜硝酸発生 . . . . .	12
4.4 0.1N 硝酸における亜硝酸発生 . . . . .	13
4.5 1N 硝酸における亜硝酸発生 . . . . .	14
4.6 3N 硝酸における亜硝酸発生 . . . . .	15
4.7 硝酸水溶液における亜硝酸発生量の比較 . . . . .	16
4.8 亜硝酸発生に対する温度の影響 . . . . .	17
4.9 亜硝酸発生試験に用いたフィルターの透過特性 . . . . .	18
4.10 亜硝酸発生試験に用いたフィルターの透過特性 . . . . .	19
4.11 亜硝酸発生の波長依存性試験結果 . . . . .	20
5.1 レーザー溶液化学コールド試験フローシート . . . . .	25
6.1 抽出クロマトグラフの概要 . . . . .	28
6.2 ネプツニウム各原子価の溶出曲線 . . . . .	29
7.1 水銀ランプおよび KrF エキシマ・レーザーのスペクトル . . . . .	31
7.2 ネプツニウムの光還元に対する光源の影響 . . . . .	32
7.3 種々の条件下でのネプツニウムの光還元の様子 . . . . .	33
7.4 光還元に与える硝酸濃度の影響 . . . . .	35
8.1 3N 硝酸水溶液中での Pu の光酸化 . . . . .	42
8.2 0.5N 硝酸水溶液中での Pu の光酸化 . . . . .	43
8.3 He 吹き込みの効果 . . . . .	44
8.4 He 吹き込みの効果 . . . . .	45
9.1 T. Gangwer による光化学を利用した改良ピュレックス法の提案 . . . . .	51
9.2 光化学を利用するピュレックス法のフローシート . . . . .	52

# 第1章

## 緒言

### 1.1 試験目的

レーザー化学を利用して現在の核燃料再処理の技術的問題点を解決し、プロセスの高効率化を図ることが考えられる。しかし、その技術的可能性について検討するに際してはアクチニドの溶液光化学に関する知見が不足しております。まず、基礎データを実際の試験研究によって取得することが肝要となっている。本研究では、核燃料再処理で重要な分離対象元素であるプルトニウムと共に伴し易いネプツニウムの硝酸媒質中の光化学反応性と分離への応用について、不足している基礎データを取得することを目的とした。

### 1.2 試験内容の概要

本研究では、硝酸水溶液中の光誘起酸化還元反応によってプルトニウムおよびネプツニウムの原子価を制御し、溶媒抽出によって相互分離する試験を実施した。前項の試験目的を達成するために、まず、ネプツニウムおよびプルトニウムの光化学に関する既往の研究を文献調査した。この結果、硝酸水溶液系での光照射では亜硝酸発生に関する知見が不足していることが判明したので、基礎データを取得する為にも、硝酸水溶液に対する光照射試験を実施して、溶液条件(硝酸濃度・温度)および照射条件(波長)に対する亜硝酸発生量を実測した。この結果、亜硝酸発生量を最大にする硝酸濃度が存在することが判明した。温度が高いほど亜硝酸発生量は少なくなるようである。また、短波長の光の量子収率が大きいことが判明した。しかし、以上の試験はデータ数も限られており、より精密なデータを取得するため、レーザーを光源として用るとともに広範な条件に関する試験を今後実施する必要があろう。

一方で、ビュレックス法では30%TBP系での光照射を検討することも必要であるため直接30%TBP溶媒に対する光照射試験を実施した。この試験は主として有機溶媒の光照射による劣化の観点から実施した。今後は、測定法の信頼性向上をはかり、基礎データを取得していく必要がある。実際のプルトニウムおよびネプツニウムの原子価調整性を検討する上では低濃度域における原子価の分析法を用意する必要がある。このため、本研究では抽出クロマトグラフィーによる原子価分析を試みた。ネプツニウムについては $10^{-4}M$ 以下の濃度領域でIV, V, VIの各原子価を定量することに成功し、次いで、プルトニウムについても $10^{-4}M$ 以下の濃度領域でIII, IV, VIの各原子価を定量することができた。

ネプツニウムおよびプルトニウムの光誘起酸化還元反応については、IV価のネプツニウムの光酸化、VI価のネプツニウムの光還元、III価のプルトニウムの光酸化について硝酸水溶液中で水銀ランプよりの光を照射する試験を実施した。このうち、III価のプルトニウムの光酸化ではネプツニウムを共存させた条件で試験を実施し、試験終了後の試料を30%TBPで溶媒抽出することによりプルトニウムとネプツニウムの溶媒抽出分離に関する基礎データを取得した。この結果、IVまたはVI価のネプツニウムはV価に原子価調整可能であることが判明した。また、III価のプルトニウムは光照射により、IV価、VI価へと酸化されていくことが判明した。溶媒抽出の観点からはIV価が好ましいが、照射量を制御することによりこれは可能であり、硝酸濃度によっては100%IV価にすることも可能であることが判明した。溶媒抽出データからは、硝酸濃度によってはネプツニウムのV価からVI価への酸化が生じていることも示唆されたため、今後の基礎データの拡充が必要である。

### 1.3 今後の課題

本試験で用いた光源は水銀ランプまたはKrFエキシマレーザーである。水銀ランプは300nmから500nmまでの比較的広い波長領域にスペクトルをもっている。また、KrFエキシマレーザーは249nmのレーザーを発振する。

このため、プルトニウムやネプツニウムの吸光スペクトルに必ずしも対応しているわけではない。従って、今後は波長可変レーザーを用いた光誘起反応のより直接的な研究が必要である。また、本試験で扱うプルトニウムおよびネプツニウムの濃度は吸光度法では定量できない濃度領域である。このため、抽出クロマトグラフィー法を用いたが今後の精密なデータ取得のためには最近の高感度レーザー分光法を早急に応用すべきである。

## 第2章

### ネプツニウムおよびプルトニウムの光化学

#### 2.1 硝酸水溶液中のネプツニウムの光化学

硝酸水溶液中のネプツニウムの光化学に関する研究は依然として限られたものとなっている。文献調査によれば、

1. ソ連
2. 米国オークリッジ国立研究所
3. 東京大学工学部原子力工学科
4. 日立製作所

の各グループが研究を行っている。歴史的にはソ連の研究が早く、最初に1972年から1974年にかけてソ連の A.A.Nemodrukらが研究を実施している。光化学を利用したネプツニウムの原子価調整の可能性をいち早く示したものであり、重要な研究である。この研究の重要性に着目したのが米国のオーカーリッジ国立研究所(ORNL)であり、ソ連のグループが提出していない量子収率を求め、1978年から1981年にかけて多くの論文を発表した。ORNLのグループが実施した研究内容は次のようにまとめられる。

1. 過塩素酸中での光化学酸化還元反応 ( $\text{IV} \rightarrow \text{V}$ ,  $\text{V} \rightarrow \text{VI}$ ,  $\text{VI} \rightarrow \text{V}$ ,  $\text{V} \rightarrow \text{IV}$ ,  $\text{IV} \xrightarrow{\text{light}} \text{III}$ )について実験を実施し過塩素酸濃度と波長をパラメタにして量子収率を測定している。但し、還元反応はエタノールを添加している。
2. 硝酸水溶液中の III, IV, V, VI 価のイオンの紫外・可視光吸収スペクトルを硝酸濃度をパラメタにして測定したデータを整理・発表した。
3. 硝酸水溶液中の  $\text{VI} \rightarrow \text{V}$ ,  $\text{IV} \rightarrow \text{V}$ ,  $\text{V} \rightarrow \text{IV}$ ,  $\text{V} \rightarrow \text{VI}$  の光酸化還元反応について実験を実施し量子収率を測定した。光照射停止後の暗反応の影響を確認した。
4. 硝酸水溶液中のヒドラシンによる  $\text{VI} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{IV}$  の還元反応への光照射の影響を調べた。
5. 硝酸水溶液中の  $\text{VI} \xrightarrow{\text{light}} \text{V}$  の光還元反応にエタノールを添加した影響について量子収率が高くなることを報告している。
6. 硝酸水溶液中の  $\text{V} \rightarrow \text{VI}$  の光酸化反応について、尿素の添加により亜硝酸を分解し量子収率が向上することを定量的に確認した。
7. ウラン濃度  $1\text{M}$  中に共存する  $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2}\text{M}$  の VI 価のネプツニウムの光還元について実験を実施してウラン共存系でもネプツニウムの光還元が十分生起されることを確認した。

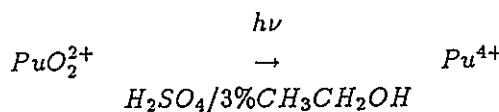
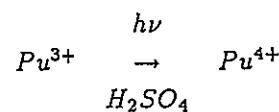
これらの研究の結果、ネプツニウムの光酸化還元はウランの同伴する状況下でも十分可能であり、量子収率も必ずしも小さくないことが判明した。但し、ORNLの研究では原子価の分析方法として吸光度法を使用しているために、出発濃度  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  以下の実験は困難であった。ところが前述したように実際のビュレックス・プロセスでのネプツニウム濃度は  $1 \times 10^{-3}\text{M}$  以下であるので、ORNLの研究よりも低濃度での実験研究が必要となる。また、ORNLではネプツニウムの原子価調整法として電解酸化・還元を利用している。このため、照射開始時の状態は酸化

還元平衡から離れた非平衡状態にあり、光を照射しなくてもある程度の酸化還元反応が生じることが考えられる。実際のピュレックス・プロセスではその系の酸化還元雰囲気に対してある程度平衡になっていると考えられるので、この点でもより実際に即した状況での実験研究が求められる。

東京大学では文部省科学研究費補助金の交付および動力炉・核燃料開発事業団の業務委託による工学部原子力工学科での実験研究の中で、化学工学的視点からネプツニウムの光化学の核燃料再処理工程での利用可能性を検討してきている。この研究の特徴は光源としてエキシマレーザーを用いていること、酸化還元率への硝酸、温度、酸化還元剤濃度の影響について実験的に検討したこと、溶媒抽出工程への適合性について検討していることにある。最近では、ネプツニウムの光化学の可能性について多くの研究者が関心を寄せており、例えば日立製作所の研究グループは光触媒を用いて量子収率の向上を図っている。この他、未発表ではあるがヨーロッパ共同体の超ウラン元素研究所や西ドイツ KfK においても光化学を利用したネプツニウムの原子価調整の研究を実施している。

## 2.2 硝酸水溶液中でのプルトニウムの光化学

プルトニウムの光化学に関する報告は限られたものとなっている。プルトニウムの光化学反応性は基本的にはウランと同様と考えてよいようである。例えば、米国オークリッジ国立研究所では  $PuO_2^{2+}$  および  $Pu^{4+}$  のギ酸を用いた  $Pu^{3+}$  への光還元が報告されている。TBP に対する分配性の高い  $Pu^{4+}$  への原子価調整も硫酸水溶液中で報告されており、これらの反応は



であり、光源としては水銀ランプを用いている。硫酸酸性中では  $Pu^{4+}$  の光酸化は生じないようである。また、エタノールを電子のアクセプタとして添加しても  $Pu^{4+}$  を光還元することはできない。

プルトニウムの過塩素酸中の光化学は硫酸系と類似している。III 価から IV 価への光酸化が観測されている。この反応は不均化反応を引き起こし、VI 価を生成する。BNL の T. Gangwer は III 価や VI 価の生成は直接的な光反応によるものであろうとしている。

この他プルトニウムの光化学では、IV 価のプルトニウムの加水分解物の分解への応用が研究されている。260nm から 380nm の光を照射することにより、熱化学反応の 4 倍の速度で加水分解生成物を分解することができるとしている。

ソ連の研究グループにより硝酸中でのプルトニウムの光化学反応が調べられている。これによれば、III 価から IV 価への光酸化、更には、IV 価から VI 価への酸化が観測されている。これらの報告によれば、III 価の酸化反応は VI 価の酸化反応より速く、硝酸濃度が高いほど速いとされる。また、亜硝酸濃度の影響は受けない。III 価から IV 価への反応は熱化学的にも進むが、この場合には酸濃度が低いほど反応速度が大きい。尚、IV 価の VI 価への反応は光照射によって初めて生じることに注意すべきである。

プルトニウムの光化学で重要な反応に過酸化水素添加時の IV 価から III 価への光還元反応があげられる。この反応は光の照射により大きく加速されるといわれており、詳細な検討が必要である。

## 2.3 再処理プロセスへの応用可能性

BNL の T. Gangwer により、ピュレックス法を光化学を取り入れて変更することが提案されている。このプロセスを図 2.1 ここで提案されている、個々のプロセスについて基礎研究を実施する必要があるが、最近の再処理の技術動向を取り入れたより新しいプロセスの検討も一方で必要であろう。

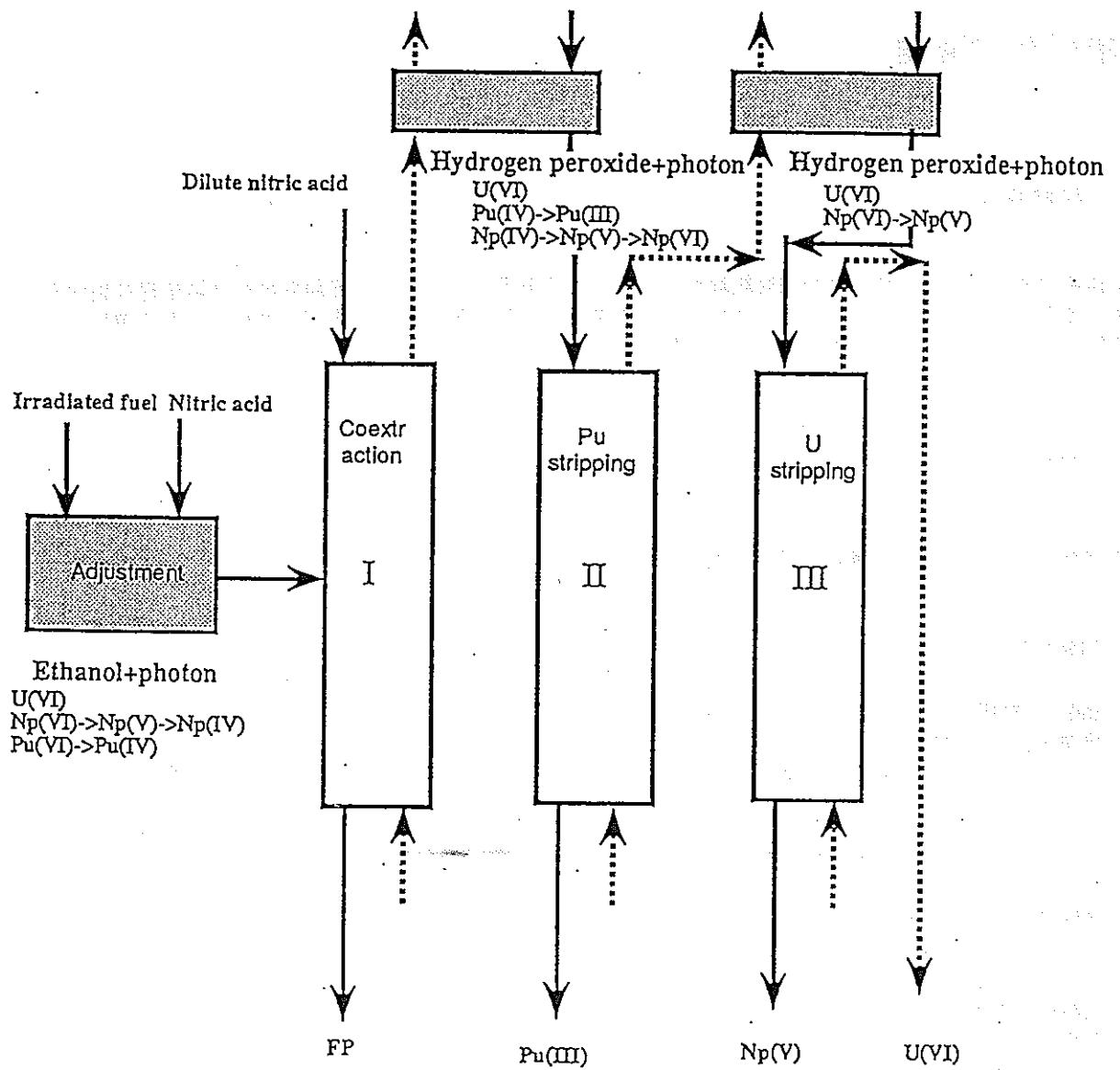


図 2.1: T. Gangwer によって提案された修正ビュレックス法

## 第3章

### 基礎試験の概要

#### 3.1 試験施設

本研究の施設として、硝酸の光照射試験および30%TBP-ドデカンの光照射試験は再処理技術開発部 A棟施設を使用し、プルトニウムおよびネプツニウムを使用した原子価分析法、光照射試験は、再処理技術開発部 B棟施設のグローブボックスおよびフードを使用した。

#### 3.2 試薬

各試験において下記の試薬等を使用した。

##### ・硝酸光照射試験

硝酸 試薬特級、純度60%を0.01~4.0Nにして使用。

標準試薬 亜硝酸ナトリウム

発色試薬 スルファニルアミド・N(1-ナフテル)エチレンジアミン(二塩酸塩)+塩酸

##### ・30%TBP-ドデカン光照射試験

標準試薬 DBP 標準溶液

TBP(リン酸トリ-*n*-ブチル)

*n*-ドデカン

水酸化ナトリウム

四塩化炭素

無水硫酸ナトリウム

##### ・プルトニウム、ネプツニウム原子価分析

標準液 プルトニウム  $6.68 \times 10^{-4}$

標準液 ネプツニウム  $8.17 \times 10^{-2}$

硝酸

30%TBP-ドデカン

亜硝酸ナトリウム

過マンガン酸カリウム

HAN(硝酸ヒドロキシルアミン)

ヒドラジン

## 第4章

### 硝酸の光照射試験

#### 4.1 試験装置

##### 4.1.1 照射装置

図4.1の装置を用いて試験を行つた。照射装置は、250W超高圧水銀ランプを用い、その出力を熱量計で測定した。硝酸溶液を入れる照射セルは、分光光度計用の石英セルを使い、マグネチックスターラーの組み込んである恒温装置に取り付けた。溶存酸素の脱気には、Heガスを使用した。尚、波長選択には、250 nm以上及び400 nm以上の光を透過するフィルターを使用した。

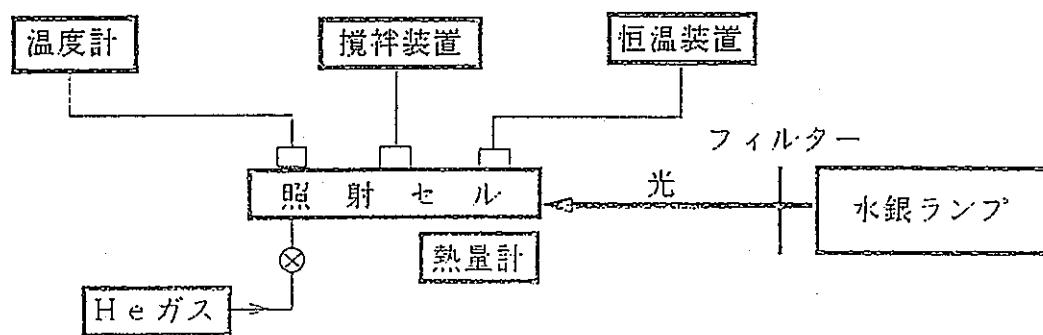


図4.1: 照射実験装置

#### 4.1.2 分析装置

図4-2に分析装置の概要を示す。光照射後の亜硝酸分析には、フローインジェクション分析法（以下 FIAと略す）による連続流れ分析装置を使用した。

この測定原理は、内径0.5~1mmのテフロン管にキャリアー（例えば純水）を流し、途中に検出試薬および試料を注入させた後、反応コイルに導き、混合する。反応が遅いときは、反応コイルを加熱し反応を促進させる。これを分光光度計などの検出器と接続して測定する。この分析法の特長としては、反応条件や分析操作（流速、温度、時間、採取量など）が自動的に一定に保たれ、また、注入部のループがメスフラスコなどの測容器になり、反応コイルが反応容器となるため従来の手分析より分析器具が少なく、その分の人的な誤差がなくなり、再現性がよくなることと、比色分析では、一定条件で検出器に検出液を供給するために呈色反応が化学平衡に到達する必要はなく、分析時間を短縮することができるところなどが上げられる。本試験でのFIA装置は、以下のものを使用した。

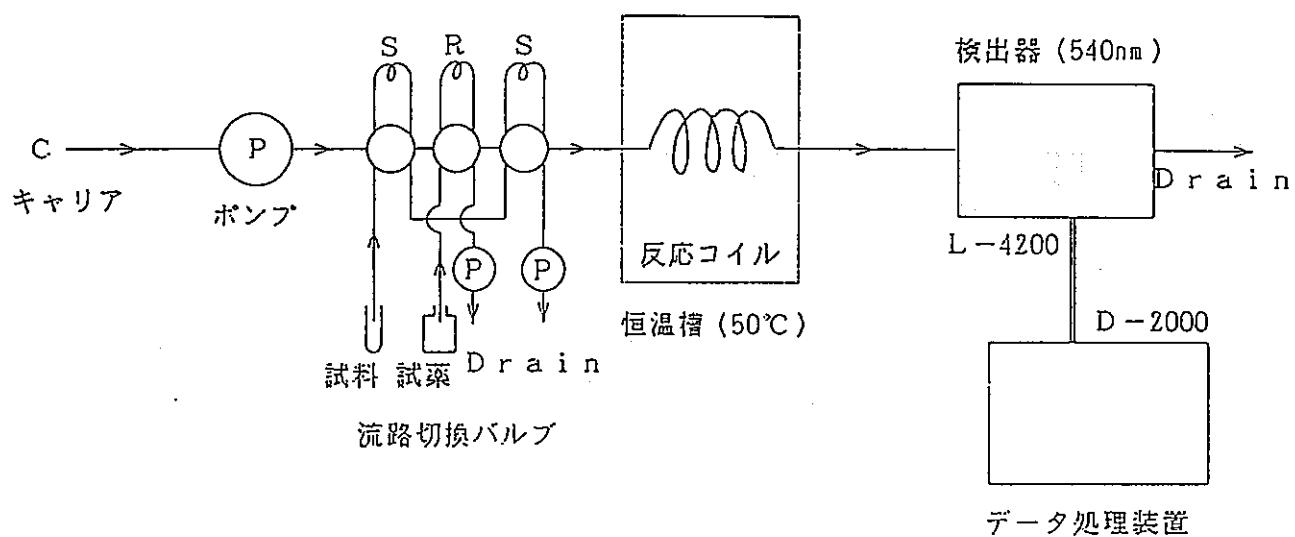


図 4.2: 分析装置

#### 4.2 試験方法

本研究では、硝酸溶液の光による亜硝酸への分解について回分操作での実験を行った。照射実験では、濃度を調整した硝酸溶液をセルに入れ、光の照射を行い、適当な照射時間の後、サンプリングし、亜硝酸の生成量を FIA にて分析するという方法で行った。

本測定での発色法としては、『JIS K0102 ナフチルアミン吸光光度法』を使用し、Reagent Sandwich法 (SRS) で反応させた。なお測定条件を、表 4. 1 に示す。また、照射試験では、溶液濃度、温度、照射波長などパラメータを変えて行った。

照射及び溶液条件を、表 4. 2 に示す。

表 4.1: 測定条件

配管	内径0.5mmテフロンチューブ サンプルループ 1m (200μl) 試薬ループ 0.15m (30μl) 反応コイル 1m (200μl)						
反応温度	50℃						
試薬流量	キャリヤー (C) 1. 5 ml 発色試薬 (R) 1. 5 ml 試 料 (S) 1. 5 ml						
発色法	J I S K 0 1 0 2 ナフチルアミン吸光光度法						
試薬組成	キャリヤー (C) 蒸留水 発色試薬 (R) <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>スルファニルアミド</td> <td>2. 4 g</td> </tr> <tr> <td>N-ナフチルエテレンジアミン・2塩酸塩</td> <td>0. 06 g</td> </tr> <tr> <td>塩酸</td> <td>9. 7 ml</td> </tr> </table> <p>以上を蒸留水で1lにする。</p>	スルファニルアミド	2. 4 g	N-ナフチルエテレンジアミン・2塩酸塩	0. 06 g	塩酸	9. 7 ml
スルファニルアミド	2. 4 g						
N-ナフチルエテレンジアミン・2塩酸塩	0. 06 g						
塩酸	9. 7 ml						
合流法	Reagent sandwich法 (SRS)						
測定波長	540 nm						
検出器	レ-4200形ダブルビーム分光光度計、及び、LC Flow Cell 付属装置						

表 4.2: 照射および溶液条件

照 射	照射波長	全波長、250 nm以上、400 nm以上
	スリット	2 cm × 1 cm
	照射熱量	2.8 W
	照射セル	分光光度計用石英セル（光路長1 cm）
溶 液	照射液量	3.5 ml
	照射溶液	硝酸溶液
	溶液濃度	0.01N、0.1N、1N、4N
	溶液温度	20 °C (±5 °C)、36 °C (±5 °C)

### 4.3 試験結果と検討

表 4.2 に示した照射条件の基で試験を実施した結果が図 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 に示されている。これらの結果を参照すると、硝酸濃度の亜硝酸発生量に与える影響は顕著であり、0.1N での発生量が最大となっていることがわかる。硝酸のモル吸光係数は 3.2(250nm) 程度であるから、0.1N で 52%, 0.01N で 7% の光が吸収されることを考慮しても、硝酸濃度によって発生亜硝酸量の最大値を与える硝酸濃度があるようである。以上の 4 条件について結果をまとめたものが図 4.7 に示されている。VI 値のネブツニウムの還元のように主として硝酸が分解してできる亜硝酸を利用する場合には最適な濃度を与える条件を整理していく必要があろう。今後より詳細な試験により、更に精密な分析が必要である。

本研究では温度の効果を予備的に検討した。この結果は図 4.8 に示されている。硝酸濃度は最大の亜硝酸量を与える条件である 1N である。この結果から、温度は低い方が発生亜硝酸濃度は高くなるようである。一般的な結論を得るために今後より詳細な試験が必要である。

この試験では光源は水銀ランプを用いている。従って、亜硝酸生成への波長依存性を性格に議論するのは困難であるが、光学フィルターを用いることによって定性的な波長依存性を検討した。ここでは図 4.9, 4.10、この結果は図 4.11 に示されるように短波長側ほど亜硝酸発生量が多くなる傾向を摂むことができる。但し、より詳細な試験により、定量的比較(例えば量子収率等)を試みる必要がある。

## 4.3. 亜硝酸の生成

硝酸濃度が増加するにつれて、生成される亜硝酸濃度も増加する。しかし、濃度が増加しても、生成される亜硝酸濃度は一定の値を示す。これは、濃度が増加しても、生成される亜硝酸濃度は一定の値を示す。これは、濃度が増加しても、生成される亜硝酸濃度は一定の値を示す。

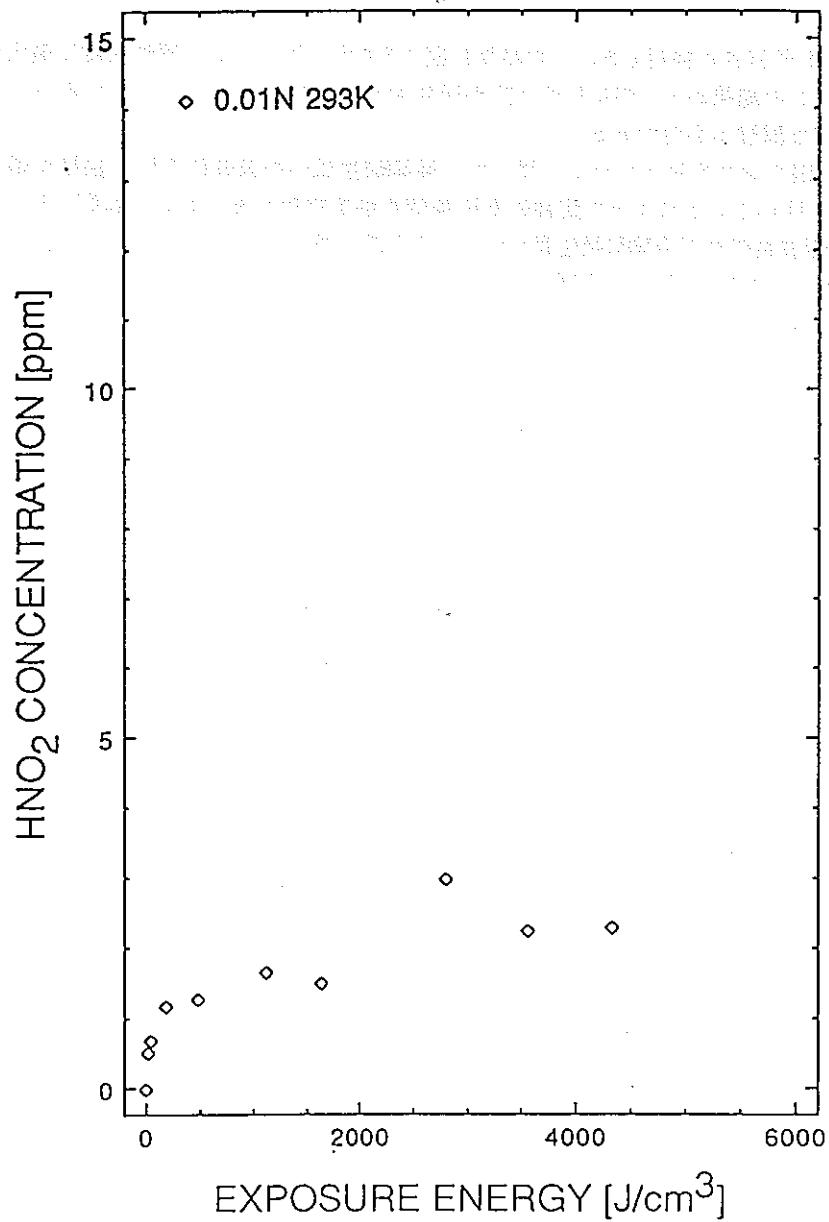


図 4.3: 0.01N 硝酸における亜硝酸発生

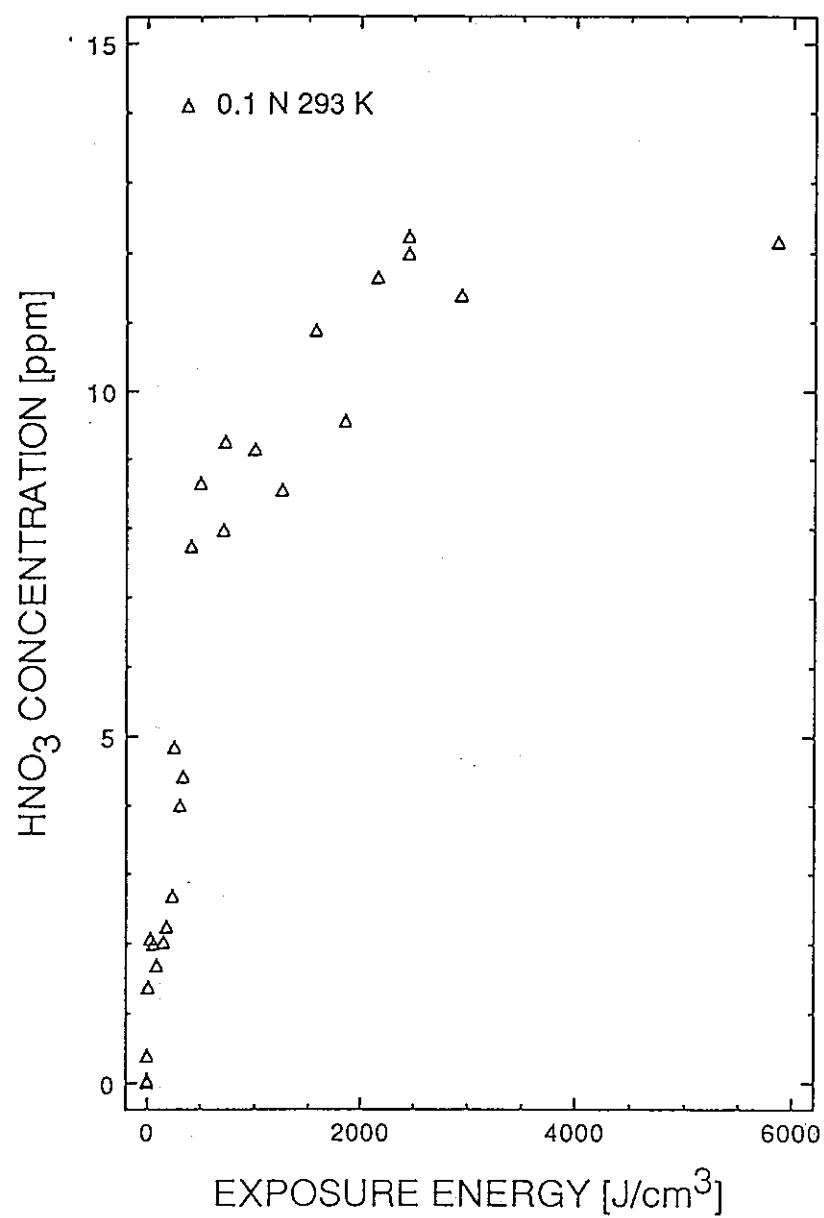


図 4.4: 0.1N 硝酸における亜硝酸発生

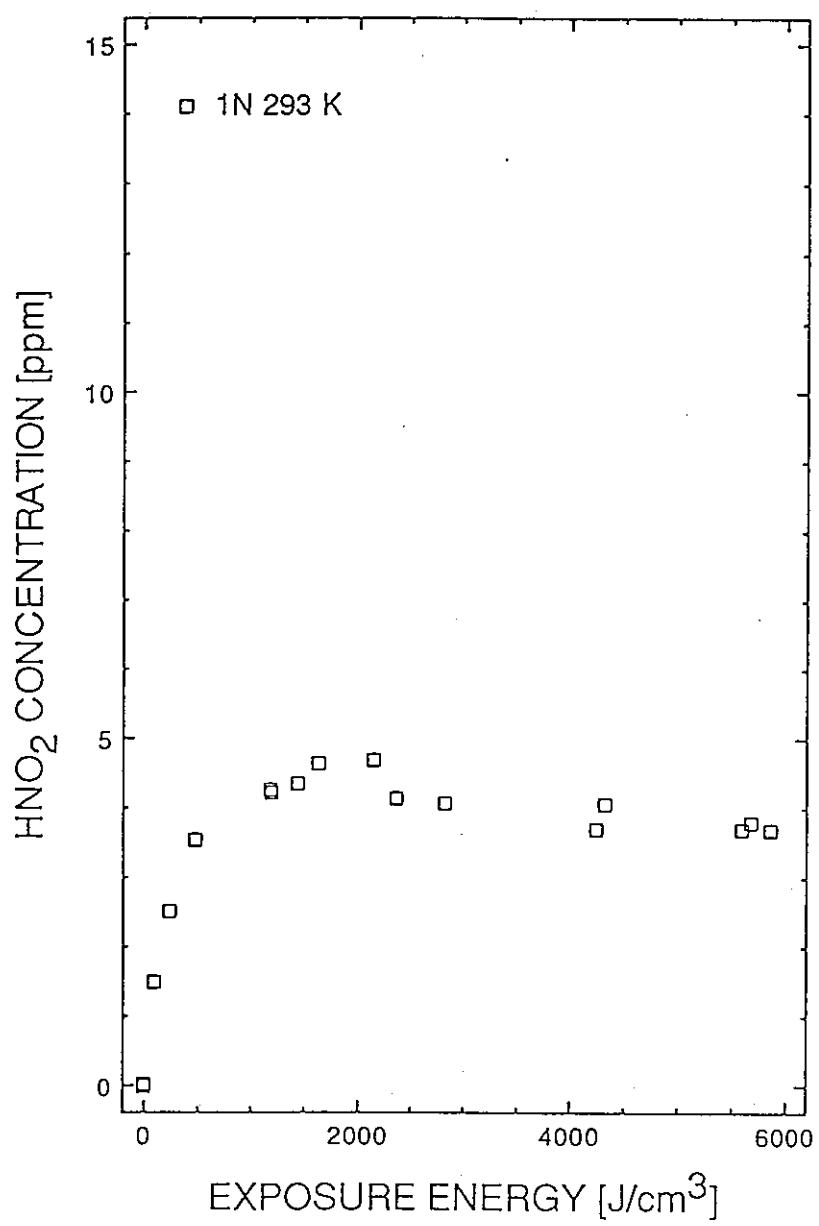


図 4.5: 1N 硝酸における亜硝酸発生

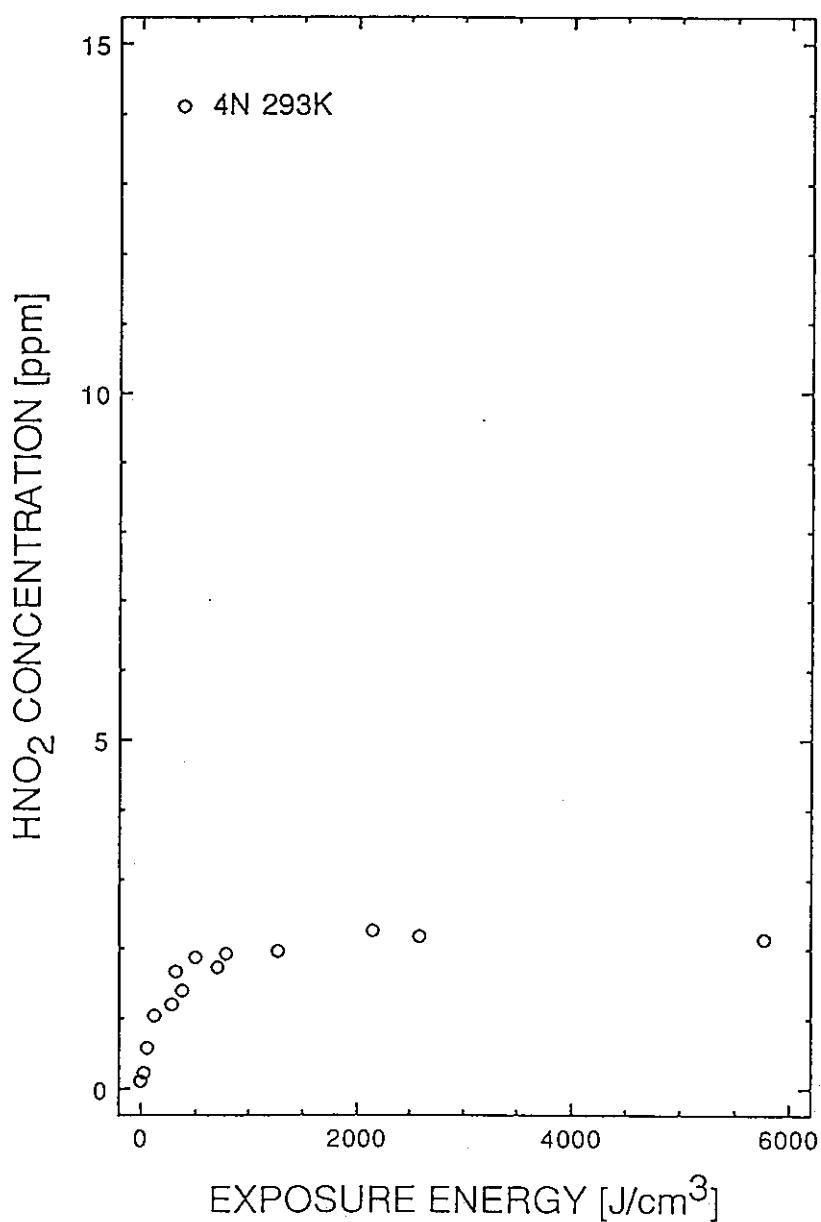


図 4.6: 3N 硝酸における亜硝酸発生

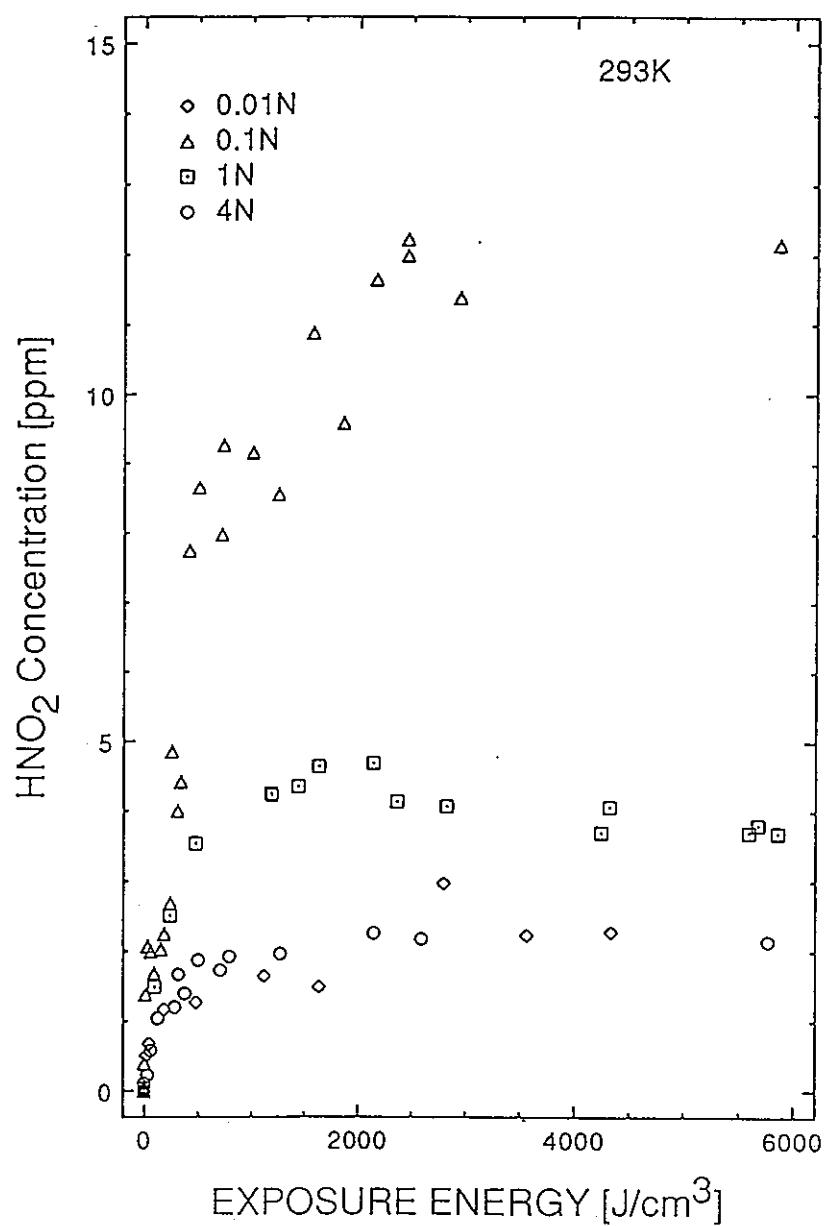


図 4.7: 硝酸水溶液における亜硝酸発生量の比較

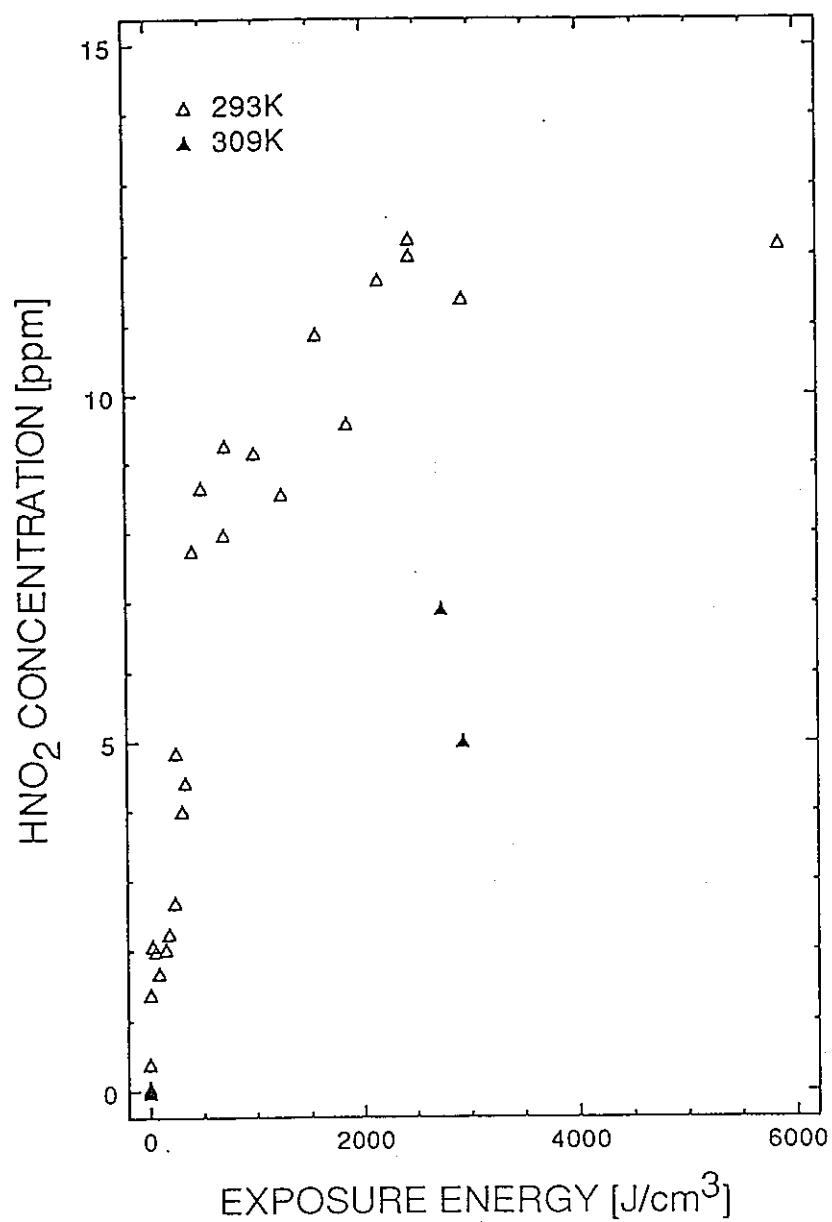


図 4.8: 亜硝酸発生に対する温度の影響

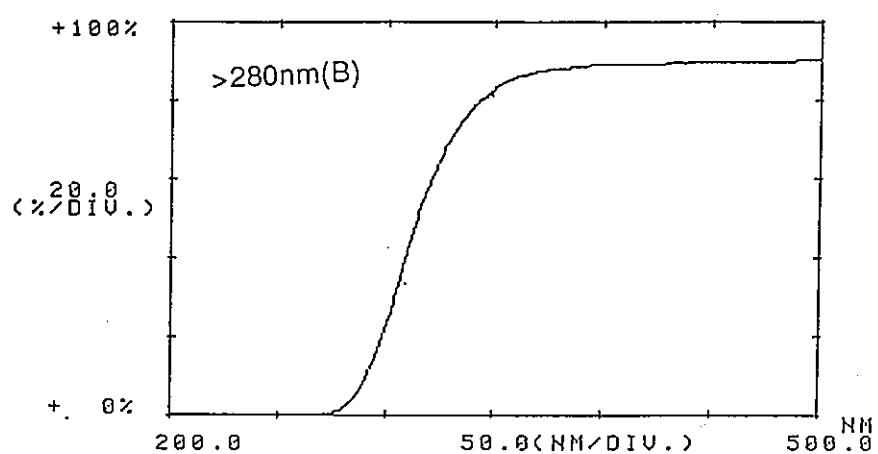
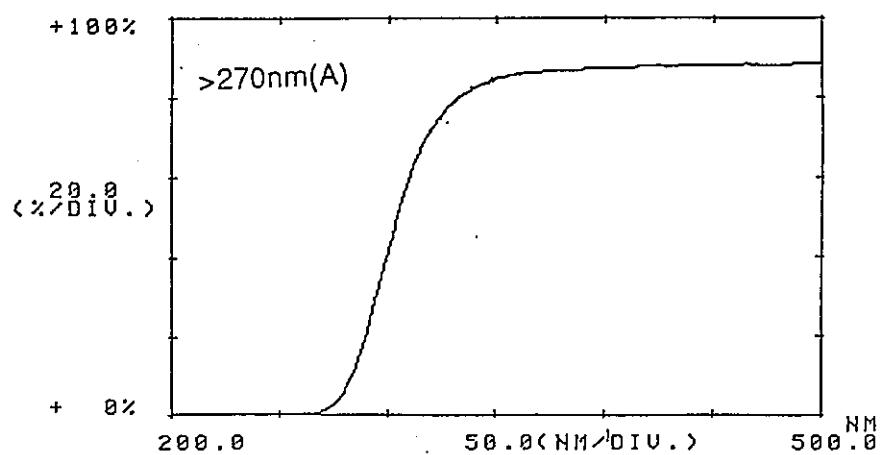


図 4.9: 亜硝酸発生試験に用いたフィルターの透過特性

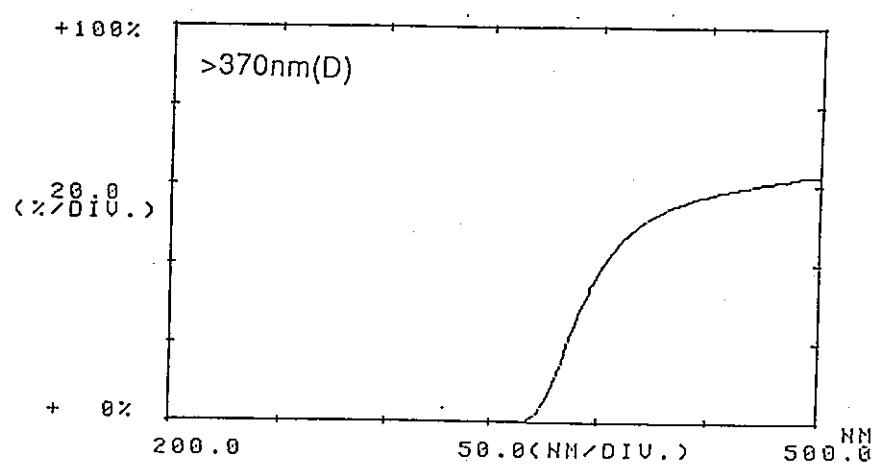
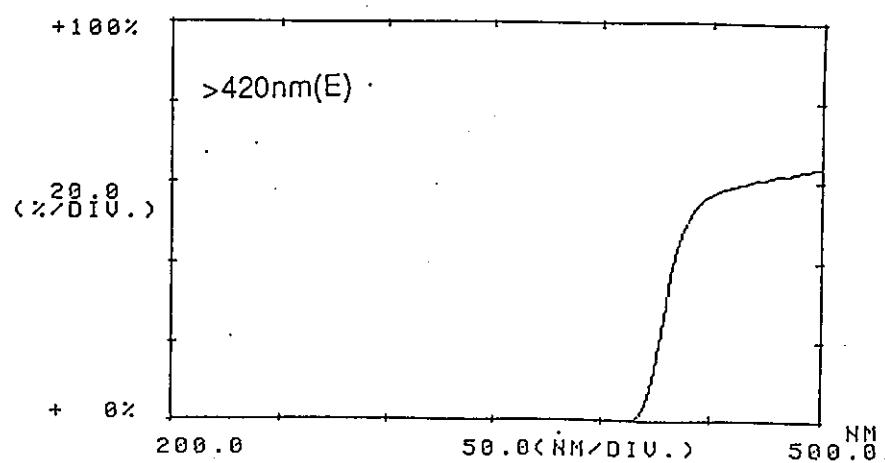


図 4.10: 亜硝酸発生試験に用いたフィルターの透過特性

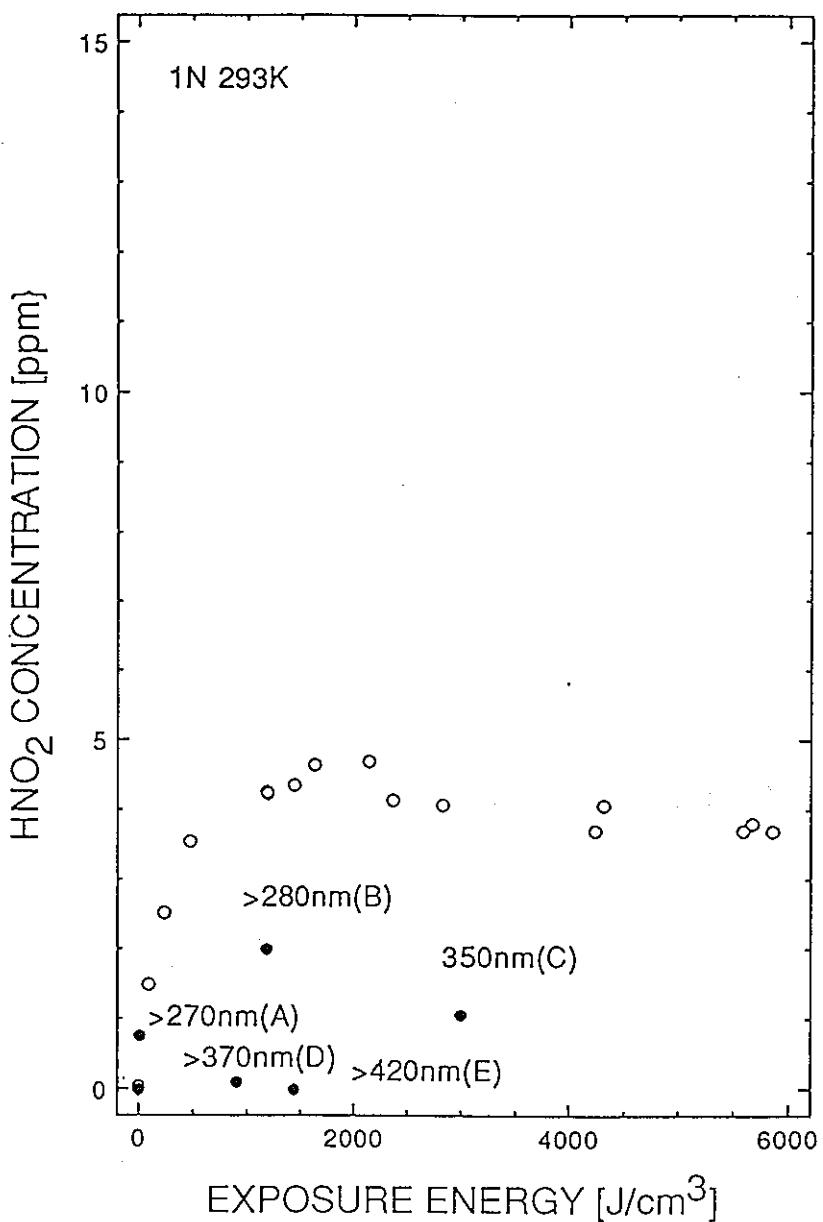


図 4.11: 亜硝酸発生の波長依存性試験結果

#### 4.4 結言

本試験により、ネプツニウムの酸化還元挙動を支配する一つの因子である、亜硝酸濃度に関する有益な知見が得られた。今後はこれをプロセス条件として制御するための方法を確立するために必要なデータを系統的に取得する必要がある。また、励起光源のスペクトル依存性を調べるとともに、励起光源の強度依存性を検討するため試験を実施していくことが今後の課題であろう。

## 第5章

### 30%TBP の光照射試験

#### 5.1 試験装置

照射実験装置は、250W超高压水銀ランプを用い、その出力を熱量計で測定した。硝酸溶液を入れる照射セルには、分光光度計用の石英セルを用い、マグネットックスターの組み込んである恒温装置に取り付けた。溶存酸素の脱気には、Heガスを使用した。尚、波長選択には、250nm、及び、400nm以上透過のフィルターを使用した。

また、分析には、照射後の溶液を、赤外分光分析用固定セルに移し、フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、測定した。照射実験装置は図4. 1に示した。

#### 5.2 試験方法

図5. 1に試験フローシートに示す。アルカリ洗浄した30%TBPードデカンをセルに入れ、光の照射を行い、適当な照射時間の後、分液ロートを用い、水酸化ナトリウム溶液を加えて振り混ぜ、水相側にDBPを逆抽出し、四塩化炭素に再抽出後無水流酸ナトリウムを加えて脱水し、赤外分光光度計を用いて赤外線吸収スペクトルを測定する。測定した波数 $1030\text{ cm}^{-1}$ における透過率を使い、あらかじめ作成してある検量線からDBP含有量を求める。

今回行った試験での照射溶液の条件、照射の条件、分析条件を表5. 1に示す。

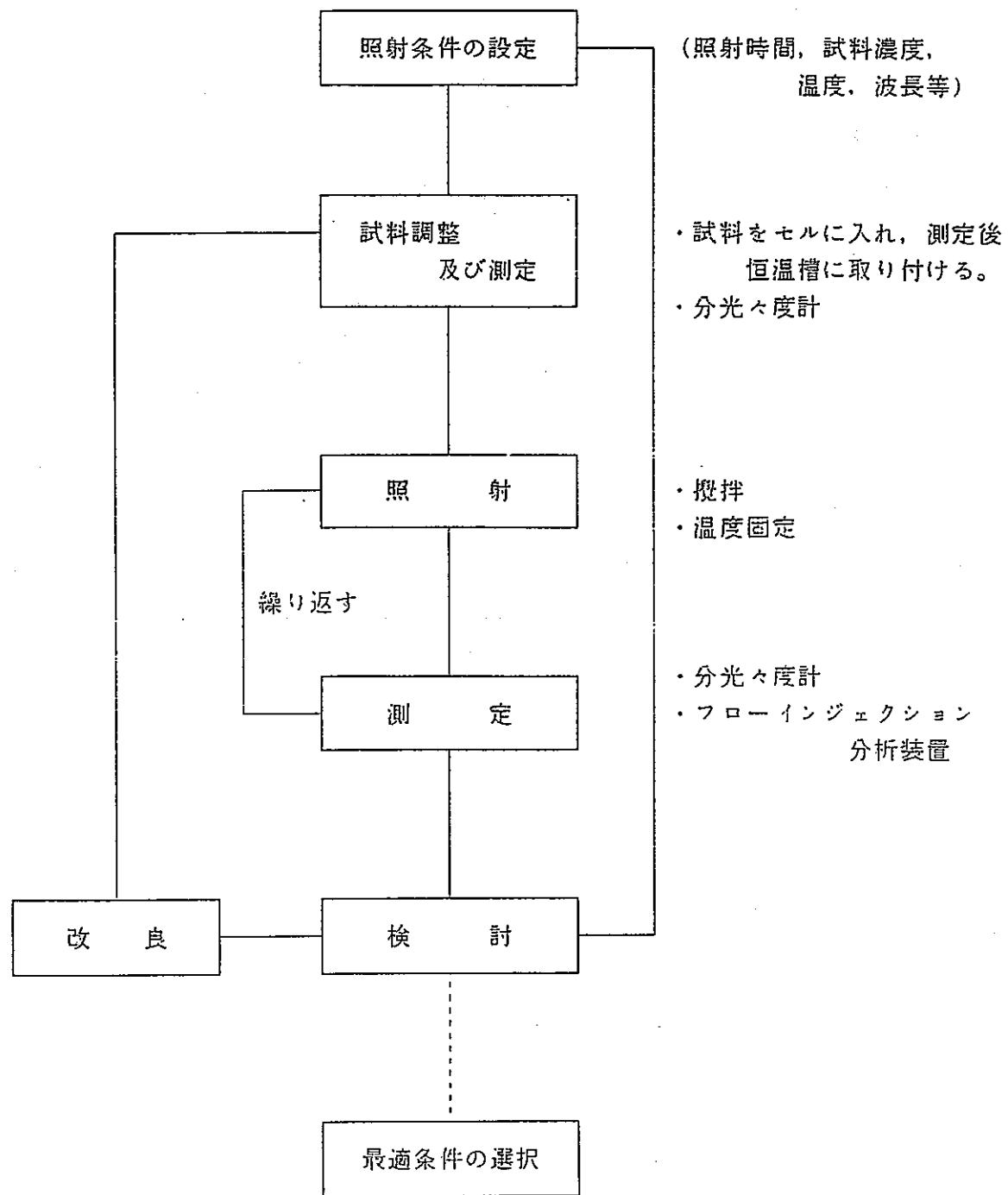


図 5.1: レーザー溶液化学コールド試験フローシート

表 5.1: 試験条件

照 射	照射波長	全波長(フィルター無し)
	スリット	2 cm × 1 cm
	照射熱量	2.8 W
	照射液量	3.5 ml
	照射溶液	30% TBP-n-ドデカン
	照射温度	20°C(±2°C)
	照射セル	分光光度計用石英セル(光路幅1cm)
測 定	測定波数	1030 cm <sup>-1</sup>
	測定セル	KBr(光路幅10mm、20mm)
	対照液	四塩化炭素
	ゲイン	2
測 定	測定方式	シングルビーム法

### 5.3 試験結果と検討

表5. 1に示した照射条件に基づき試験を実施した結果、DBPが発生していることが確認できた。このため、この発生による、種々の影響について、調べる必要がある。一般的な結論を得るために今後より詳細な試験が必要である。

今後の検討項目として、装置等の検討及び改良、最適照射条件の選定、分析法の確立、更には、溶媒、及び、水溶液混合のブランク試料へ光を照射し、亜硝酸、DBP、MBP発生等の基礎データを得、光化学法の適用性などを検討していく必要がある。

### 5.4 結言

今後は亜硝酸同様、これをプロセス条件として制御するための方法を確立するために、必要なデータを系統的に取得する必要がある。

### 5.5 今後の課題

DBP, MBP発生等による抽出や、光化学への影響を把握し、さらに、ホットに向けての、より正確なデータを得られる分析手法を確立することが、今後の課題である。

## 第 6 章

### 硝酸水溶液中のネプツニウムおよびプルトニウムの原子価分析

#### 6.1 試験装置

Applied Science 社製の Gas Chrom Q を TBP を担持する担体として用いた。ネプツニウムの分析用には単体の径が 0.125~0.15mm のものを用いた。このサイズのもので比表面積は  $10^3 \text{m}^2 \text{kg}^{-1}$  程度である。TBP はアセトンで希釈し、ロータリ・エバボレータ中で担体に含浸させた。含浸率は 30% 程度であり、これを内径 6mm、長さ 300mm のステンレス管に封入してクロマト管とした。実際の抽出操作は図 6.1 に示すような装置を用いた。

#### 6.2 試験方法

図 6.1 の装置を用いて分析を行った。流量率は  $0.1\sim10 \text{mlmin}^{-1}$  で可変であるが、標準的には  $1 \text{mlmin}^{-1}$  を採用した。溶離液は硝酸とし、 $0.1\sim3\text{N}$  の硝酸を室温で用いた。溶離を加速し、ピークの広がりを防ぐために、分析の一部には勾配溶出法を採用した。

#### 6.3 試験結果と検討

##### 6.3.1 ネプツニウムの原子価分析

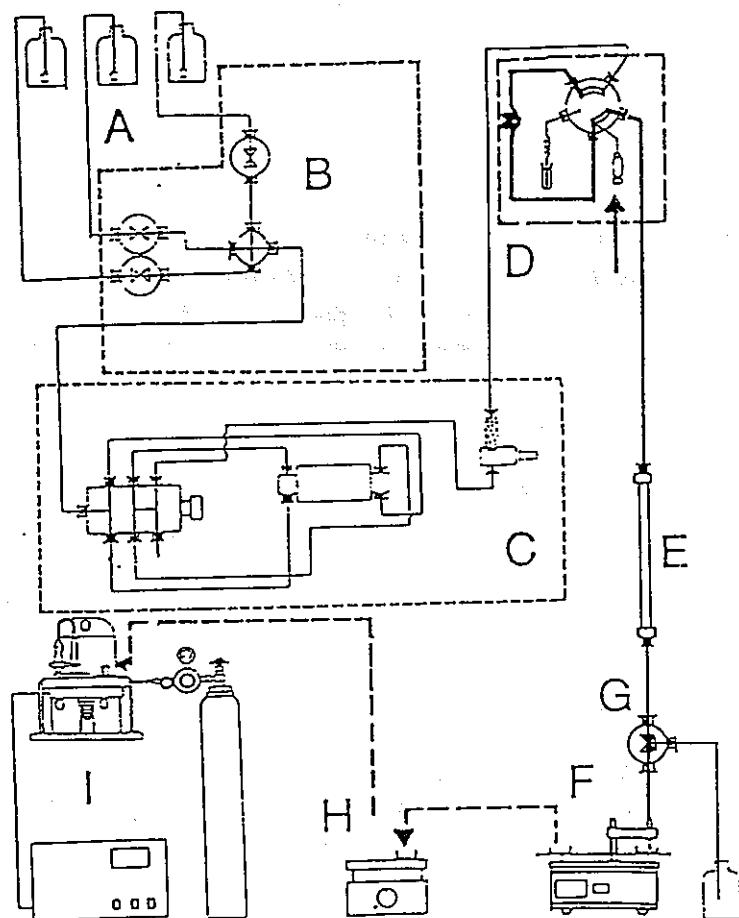
溶出曲線を図 6.2 に示す。上部の 3 図が左から IV 価、V 価、VI 価である。下部の左図は不均化反応を起こさせた溶液を分析したものであり、右図は勾配溶出法を適用した例である。この方法によれば  $10^{-4}\text{M}$  程度の濃度のネプツニウムの水溶液の原子価分析を行うことができる事が判明した。

##### 6.3.2 プルトニウムの原子価分析

#### 6.4 結言

抽出クロマトグラフィーにより、 $1\times10^{-4}\text{M}$  以下の濃度のネプツニウムおよびプルトニウムを分析できることが判明した。また、勾配溶出法を利用することにより、分配比の大きな成分もピークの形を崩すこと無く分析可能であることが判明した。

抽出クロマトグラフィーの欠点は操作が比較的複雑であり、固体廃棄物が発生する点にある。従って、今後は、より簡便な分析方法であるレーザーを用いた高感度分析法を開発していく必要があろう。



A: Eluant bottles, B: Gradient elution system,  
C: High pressure metering pump system, D:  
Syringe injection valve, E: Extraction column,  
F: Fraction collector, G: Drain valve, H: Hot-  
ting plate, I: Gas flow counter and scaler

図 6.1: 抽出クロマトグラフの概要

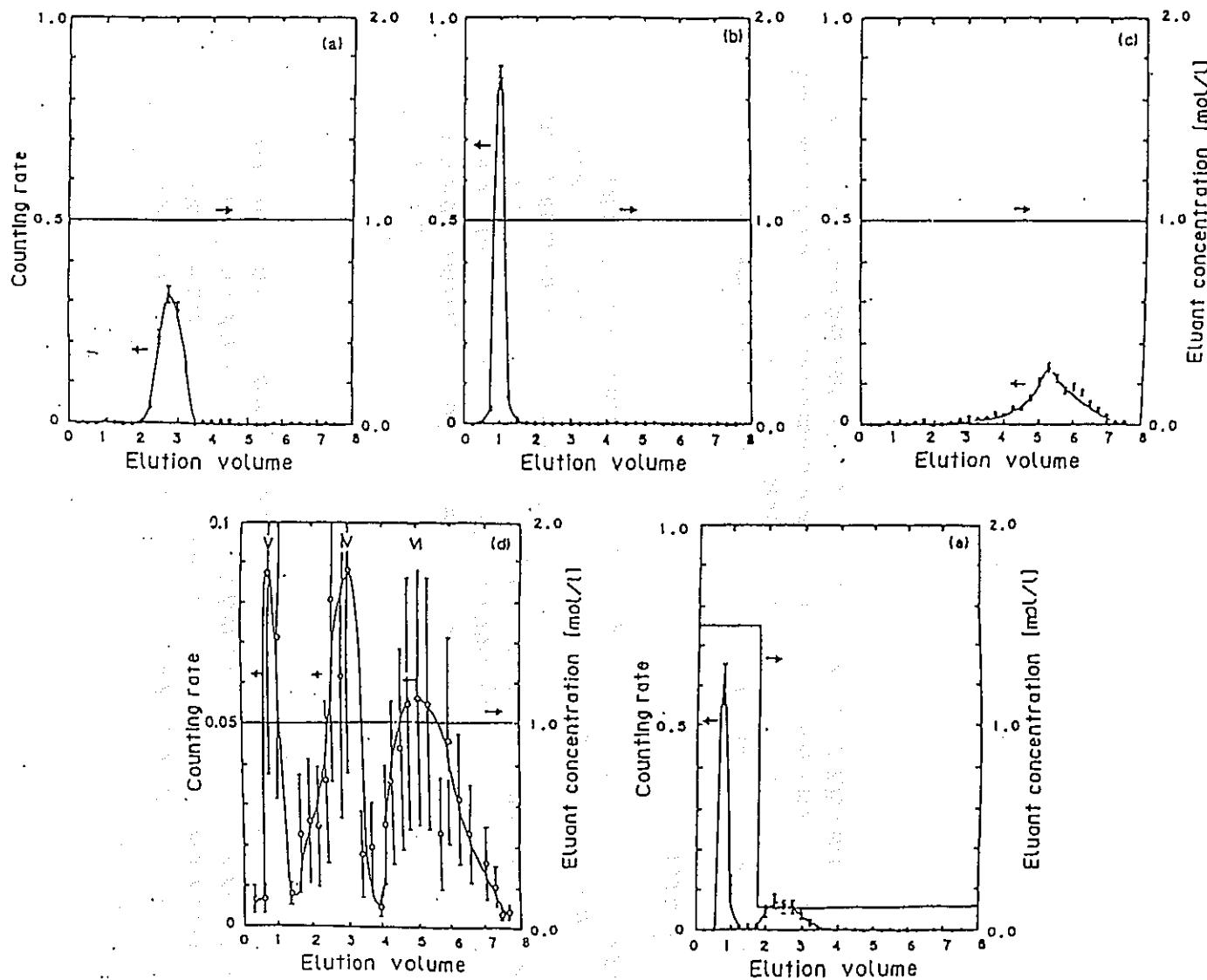


図 6.2: ネプツニウム各原子価の溶出曲線

Sample solutions contained; (a) 0.0001 M Np, 0.001 N  $\text{Fe}(\text{SO}_4\text{NH}_2)_2$ , 1.34 N  $\text{HNO}_3$ ; (b) 0.0001 M Np, 0.001 M  $\text{NaNO}_2$ , 1.34 N  $\text{HNO}_3$ ; (c) 0.0001 M Np, 0.001 N  $\text{KMnO}_4$ , 1.34 N  $\text{HNO}_3$ ; (d) 0.00002 M Np, 8.2 N  $\text{HNO}_3$ ; (e) 0.0001 M Np, 0.001 N  $\text{KMnO}_4$ , 1.34 N  $\text{HNO}_3$ .

Sample (e) was exposed to ultraviolet laser radiation for 1 min. Samples (a) ~ (d) were eluted with nitric acid of constant concentration, whereas the eluant concentration of (e) was changed stepwise from 1.0 to 0.1 N. Volume of every sample was 0.1 ml. Counting rate and elution volume are normalized by total counting rate and column volume, respectively.

## 第 7 章

### 硝酸水溶液中のネプツニウムの光還元

ここでは核燃料再処理において実際に重要であると考えられる  $1 \times 10^{-4} M$  以下の濃度領域でのネプツニウムの光酸化還元についてレーザーを光源とする実験を実施した。さらに、この際の照射開始時溶液を強い酸化還元試薬で調整することにより照射開始時のネプツニウム原子価をその系の酸化還元雰囲気にほぼ平衡であるようにした。また、光源の種類、非照射溶液の温度の影響について実験を実施し検討した。以下で実験結果を説明し検討する。

#### 7.1 光源スペクトルの影響

$1.5N HNO_3$  中の濃度  $1 \times 10^{-4} M$  ネプツニウムを当量の 10 倍の過マンガン酸カリウムで予め完全に VI 価にし、VI 価になっていることを原子価を分析して確認した後、中圧水銀ランプ、KrF エキシマ・レーザーを光源として光還元する実験を実施し結果を比較した。両者のスペクトルを比較したものを図 7.1 に、光還元実験結果を図 7.2 に示す。光源がいずれの場合にも光還元反応が生じている。この結果により、当量過剰な強い酸化剤の共存する系でも光還元が十分生起されることが判明した。また、光源の種類に関してはレーザーを光源とした方が量子收率が高いことが判明した。これは KrF エキシマ・レーザーの方が波長が短く、硝酸の光分解による亜硝酸が効率的に生成するためとして理解される。レーザーを光源として用いた方が到達還元率が低いように見えるが、この程度の差は原子価分析法における誤差と考られる。

#### 7.2 温度の影響

過マンガン酸カリウムは光酸化還元反応に敏感ではないので、亜硝酸による過マンガン酸カリウムの還元は不可逆反応であると考えてよいであろう。図 7.2 に示される結果などを参考すると、この程度の酸化剤濃度では酸化剤はすぐに硝酸の光分解で生成する亜硝酸によって消耗され、その後は、ネプツニウムに光還元だけを考えれば良いようになる。この状況下で平衡還元率や量子收率に影響を与える因子を調査する目的で非照射溶液の温度を変化させて実験を実施した。その結果、図 7.3 に示すように平衡還元率、量子收率共に温度の影響が大きいことが判明した。ここで示す化学条件は表 7.1 に示してある。

#### 7.3 硝酸濃度の影響

ORNL の研究でも硝酸濃度が低いほど、光還元の量子收率が高いことが指摘されているが、本研究の範囲でも同様の結果が得られた。これは、硝酸の酸化力によるためである。結果を平衡時の原子価の比としてまとめたものが図 7.4 に示されている。

#### 7.4 ネプツニウム濃度の影響

表 7.1 および図 7.3 に示されるように、照射開始時のネプツニウム濃度を  $1 \times 10^{-4}$  および  $0.5 \times 10^{-4} M$  の 2 種類にして実験を実施した結果、還元率ベースで考えると濃度の低い方が還元が余り進まないという結果が得られた。出発ネプツニウム濃度が低い方が VI 価で残存するネプツニウムが多いことになり、光照射時になんらかの平衡関係が成立するものとして説明される。

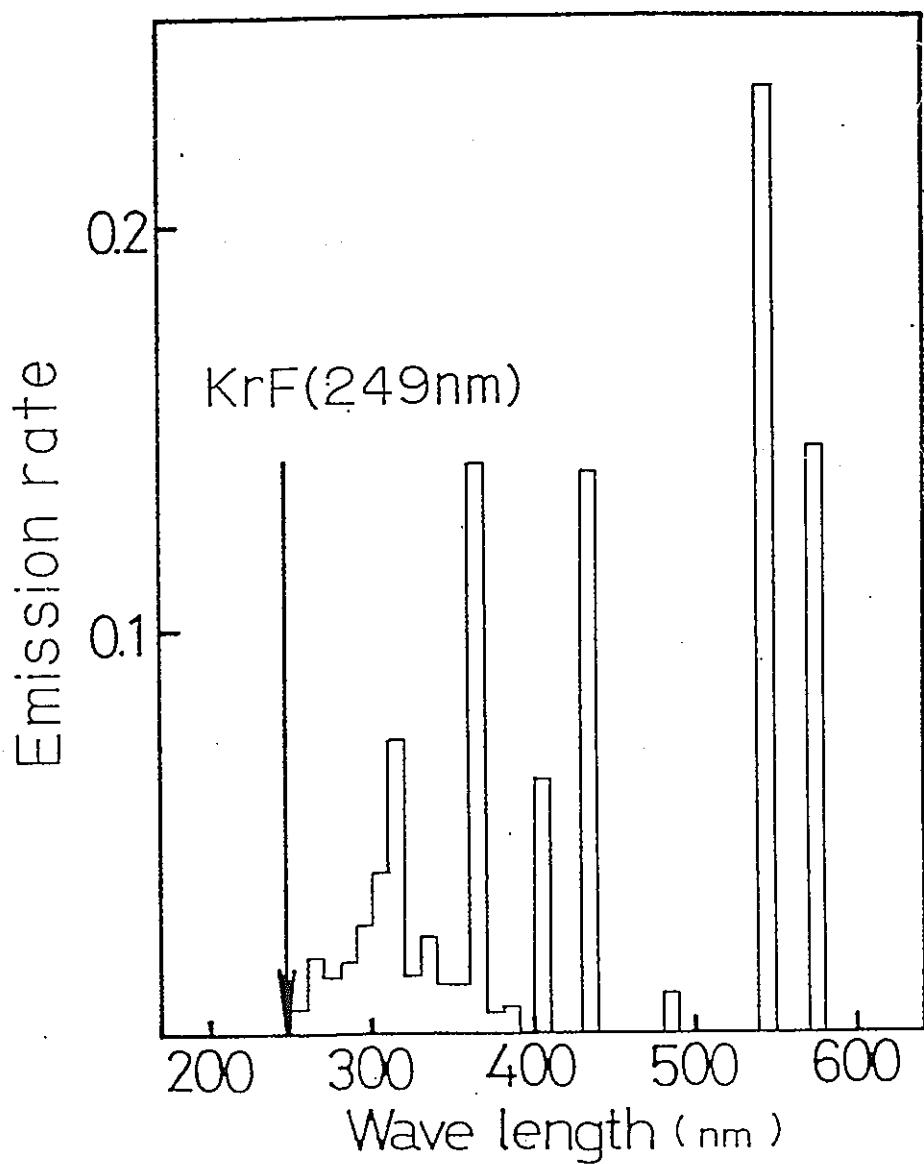


図 7.1: 水銀ランプおよび KrF エキシマ・レーザーのスペクトル

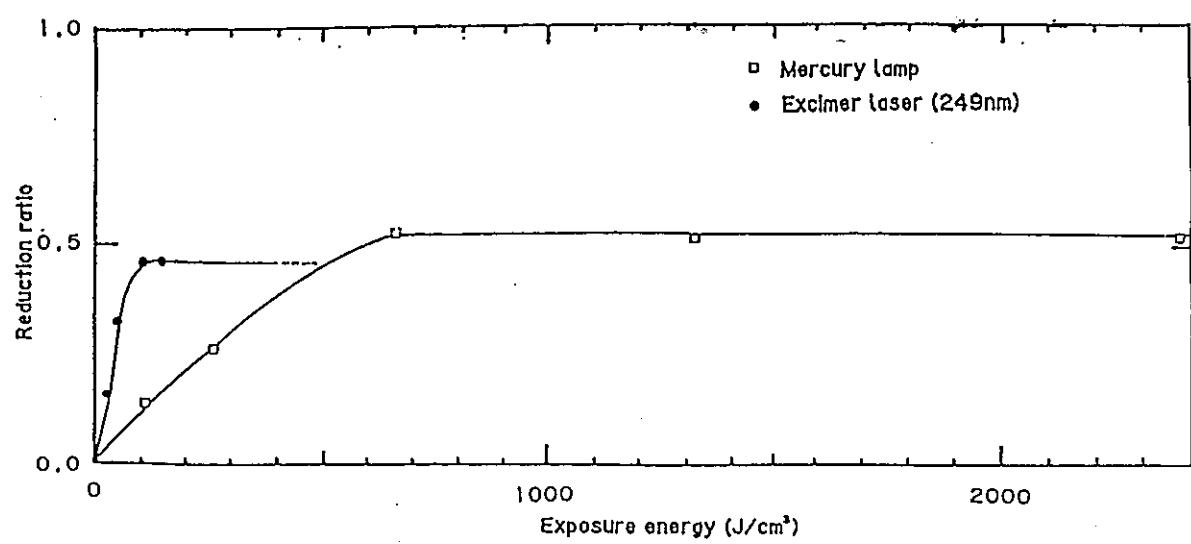


図 7.2: ネプツニウムの光退元に対する光源の影響

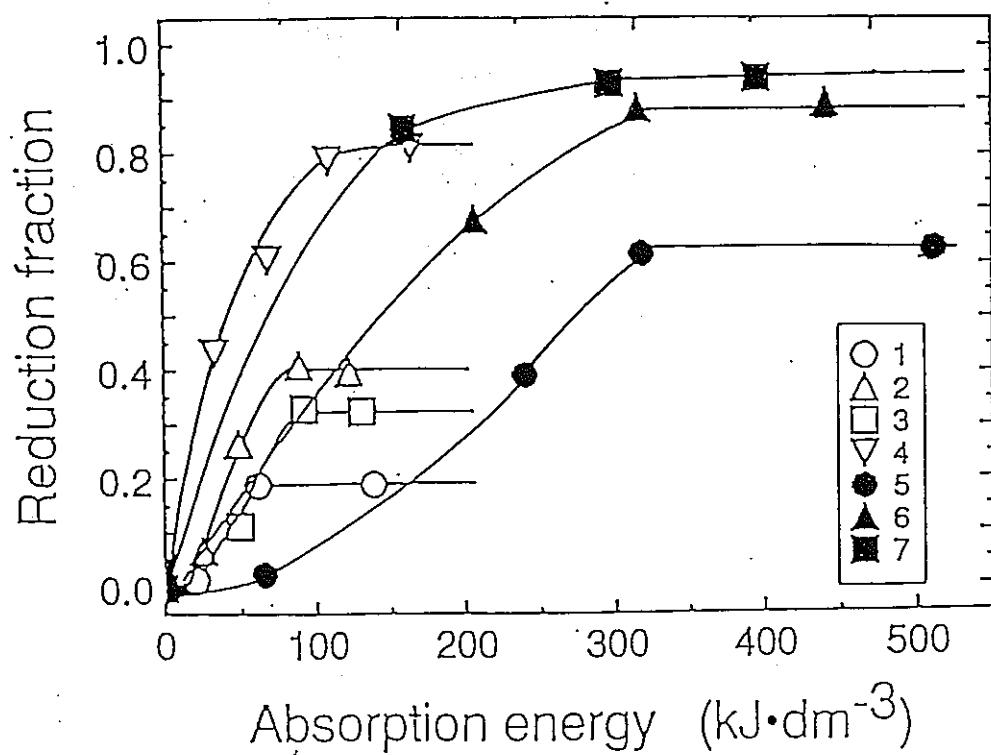


図 7.3: 各々の条件下でのネプツニウムの光還元の様子

表 7.1: ネプツニウム光還元実験の条件と結果

Run No.	Temperature (K)	Initial Concentration			Reduction ratio	
		Np ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	HNO <sub>3</sub> ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	KMnO <sub>4</sub> ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	at photochemically steady state ( $R_p^{\infty}$ ) (-)	after dark reaction ( $R_i^{\infty}$ ) (-)
1	236	1.0	3.0	0.0002	0.19	1.2
2	236	1.0	1.3	0.0002	0.40	1.2
3	236	0.5	1.3	0.0002	0.33	1.2
4	236	0.5	0.75	0.0002	0.86	1.2
5	236	1.0	1.3	0.001	0.63	0.96
6	293	1.0	1.3	0.001	0.90	0.97
7	313	1.0	1.3	0.001	0.94	0.97

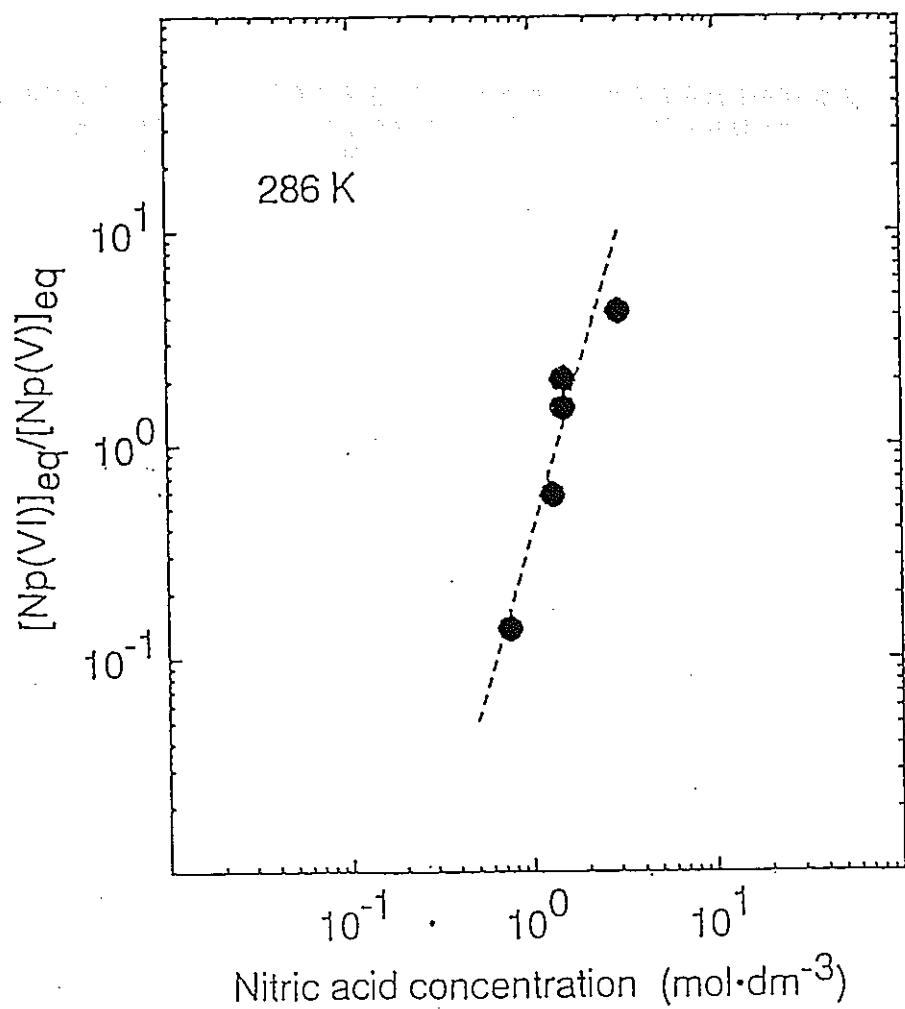


図 7.4: 光還元に与える硝酸濃度の影響

## 7.5 照射停止後の暗反応

レーザー照射により平衡還元率に達した試料をレーザー照射停止後30分後に再び原子価分析したところ、還元率の向上が観測された。

## 7.6 結言

試験結果から要するに、実際の核燃料再処理プロセスで重要な低濃度ネプツニウムにおいて、当量以上に過剰な酸化剤の共存下であっても光還元反応が有効に生起できることが判明した。このため、実際のピュレックス・プロセスにおいて、ネプツニウムのVI価/V価の割合をレーザーにより一定に保つことができると思われる。

## 7.7 今後の課題

還元速度や平衡還元率の励起用光源波長依存性や照射エネルギー密度依存性などが未だ不明である。また、試験データも限られており、一般的な結論を導くには更に詳細な検討が必要である。化学的メカニズムの解明にも今後の研究が必要である。従って、今後は波長可変レーザーを用いた関係パラメータに関する系統的な研究が必要であろう。

## 第 8 章

### 硝酸水溶液中のプルトニウムの光酸化

#### 8.1 試験装置

照射実験装置は、コールド試験で使用した装置を、グローブボックス内へ搬入して使用した。分析は、抽出クロマト装置により、プルトニウム、ネプツニウムの原子価ごとの分離を行い、 $\alpha$ 計測装置により定量した。また、必要に応じて $\alpha$ 波高分析を行ない、プルトニウムとネプツニウムの分離を確認した。照射実験装置は図4. 1に示した。

下記に、ホット試験でグローブボックス内へ搬入した装置を示す。

- ・ 照射装置（水銀ランプ）
- ・ 照射セル恒温装置
- ・ 抽出クロマト分離装置
- ・ 温度計
- ・ ジュールメータ
- ・ ホットプレート

照射装置の出力調整やジュールメータの表示は、外部から行えるようにした。

## 8.2 試験方法

### 8.2.1 原子価調整法

プルトニウムの原子価は、原子価調整用試薬 HAN (硝酸ヒドロキシルアミン)、亜硝酸ナトリウム、過マンガニ酸カリウムを使い、それぞれ Pu (III)、Pu (IV)、Pu (VI) に調整した。各原子価に調整した試料を、抽出クロマト装置により分離、 $\alpha$ 計測装置により測定し各原子価に調整されていることを確認した。

今回の光照射試験で使用したプルトニウム溶液は、ネプツニウムとの共存系で使用し、濃度はプルトニウムが約  $1 \times 10^{-4}$  mol、ネプツニウムが約  $1 \times 10^{-3}$  mol に調整した。光照射のための原子価調整は、プルトニウム、ネプツニウム混合溶液で、酸濃度を 0.2 M 以下に調整し、HAN と原子価を安定させておくためのヒドラジンをプルトニウム量の 10 倍量を添加、3 時間放置した。その後、照射試験のための酸濃度に調整し光照射を実施した。

## 8.2.2 照射方法

ランプハウスの光は、鏡とレンズを使い平行ビームとして、照射セルに照射した。照射セルには、1 cm角のスリットを付け、光照射面積は1 cm<sup>2</sup>とし、溶液量は初期量を2 mlとした。光照射強度は、0.015~0.5 Wに調整でき、ジュールメータにより試料照射前後に、照射強度を確認した。光照射による原子価変化を調べるために、照射後すぐ分析する必要があるため、分析も同時に実行した。しかし、分析時間が約30分ほどかかるため、光照射はできるだけ弱い光強度で実施した。照射するセルは、恒温装置に固定し温度および照射が均一になるようスタートで攪拌した。今回の照射試験はすべて20°Cで実施した。

表 8.1: プルトニウム標準試料の放射能データ

ampoule no	mg pu/g sol $\pm 2\sigma$	mg pu/ml sol $\pm 2\sigma$	volume
1	4.340 $\pm 0.004$	5.315 $\pm 0.005$	~16 ml
2	1.764 $\pm 0.002$	2.152 $\pm 0.002$	~22 ml
3	mg pu/g sol $\pm 2\sigma$	pu-239 atoms/g sol $\pm 2\sigma$	
	0.6484 $\pm 0.0006$	(1.591 $\pm 0.0016$ )E18	~3 ml

\* (1+1)HNO<sub>3</sub> sol

date of enclosing ampoule : 77.6.27

## 2 NBS-949c Isotopic Content

	Atom % $\pm 2\sigma$	Weight % $\pm 2\sigma$
pu-238	0.00345 $\pm 0.00005$	0.00344 $\pm 0.00005$
pu-239	97.373 $\pm 0.004$	97.362 $\pm 0.004$
pu-240	2.564 $\pm 0.007$	2.574 $\pm 0.007$
pu-241	0.0573 $\pm 0.0005$	0.0578 $\pm 0.0005$
pu-242	0.00286 $\pm 0.00004$	0.00290 $\pm 0.00004$

\* average of 2 filaments

removal of americium : 77.7.24

## 8.2.3 分析方法

プルトニウムの原子価の分析方法は第6章で検討した抽出クロマトグラフィーで実施した。本試験ではプルトニウムとネプツニウムの混合物を試料として用いるため、ネプツニウムがV価から変化していないことを確認するため照射後の試料について溶媒抽出試験を実施した。

尚、抽出クロマトグラフィーにおいてNp-237およびAm-241の放射能の影響はIII価のプルトニウムと同位置にピークが現れるものとして、表8.1および8.2のデータを用いて補正した。

## 8.3 結果と検討

今まで得られた結果は極めて限られたものとなっている。まず、ヒドライジンで安定化させたHANを用いて予めIII価に調整したプルトニウム硝酸水溶液に水銀ランプの光を照射し、III,IV,VIの原子価を定量した結果の一例を図8.1,8.2に示す。これらの結果から、III価のプルトニウムは速やかに酸化されて、IV価になると、硝酸濃度が0.5Nではほぼ100%IV価への調整が可能であること、更に光を照射することによりIV価からVI価への酸化が進み、この酸化反応は硝酸濃度が高い方が反応速度が大きいことが指摘できる。図ref8.3,8.4は積極的にNO<sub>x</sub>を試料系外に追い出した場合の効果を示しているが亜硝酸の挙動とともに異なる基礎研究が必要と思われる。

また、この際のネプツニウムの挙動については $\alpha$ 波高分析の結果にばらつきが大きく結論を下せない状況である。しかし、一部、V価からVI価への酸化が進んでいる可能性もあり、今後は最適条件の検索を含め、より精密な試験が必要であろう。

表 8.2: ブルトニウム同位体の半減期

同位体	質量数	半減期(年)
$^{238}\text{Pu}$	238. 0495	$8.771300 \times 10^1$
$^{239}\text{Pu}$	239. 0521	$2.413116 \times 10^4$
$^{240}\text{Pu}$	240. 0539	$6.570600 \times 10^3$
$^{241}\text{Pu}$	241. 0567	$1.435570 \times 10^1$
$^{242}\text{Pu}$	242. 0587	$3.763900 \times 10^5$
$^{244}\text{Pu}$	244. 0642	$8.051000 \times 10^7$

※ 参照 : Table of Isotopes (7 th)

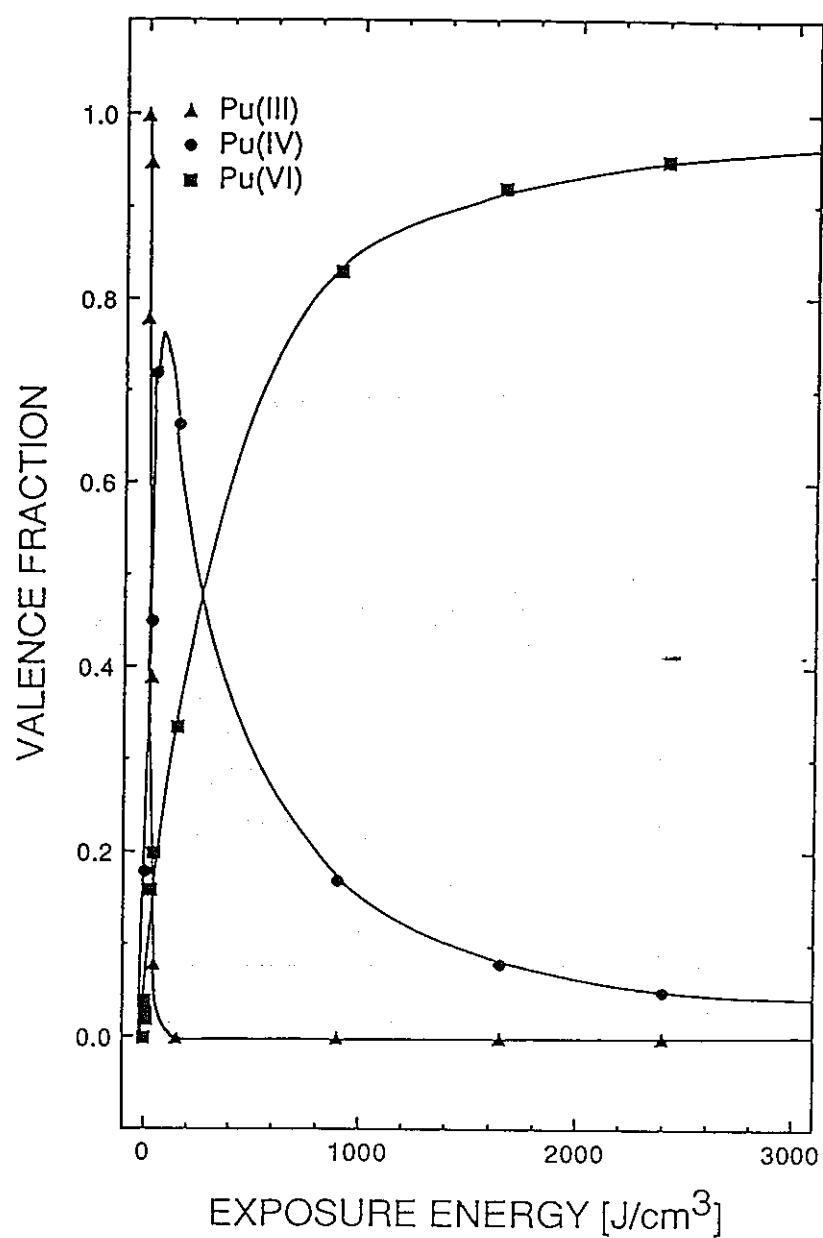


図 8.1: 3N 硝酸水溶液中での Pu の光酸化

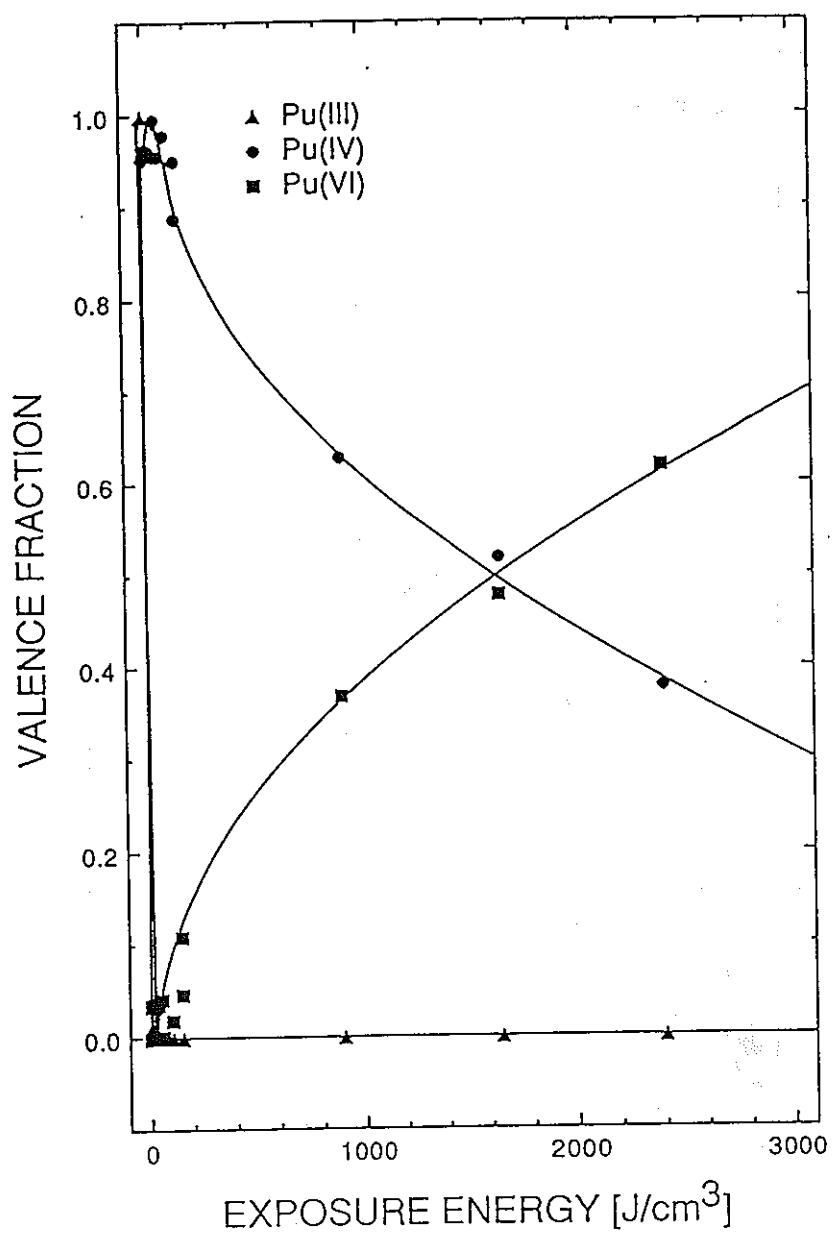


図 8.2: 0.5N 硝酸水溶液中での Pu の光酸化

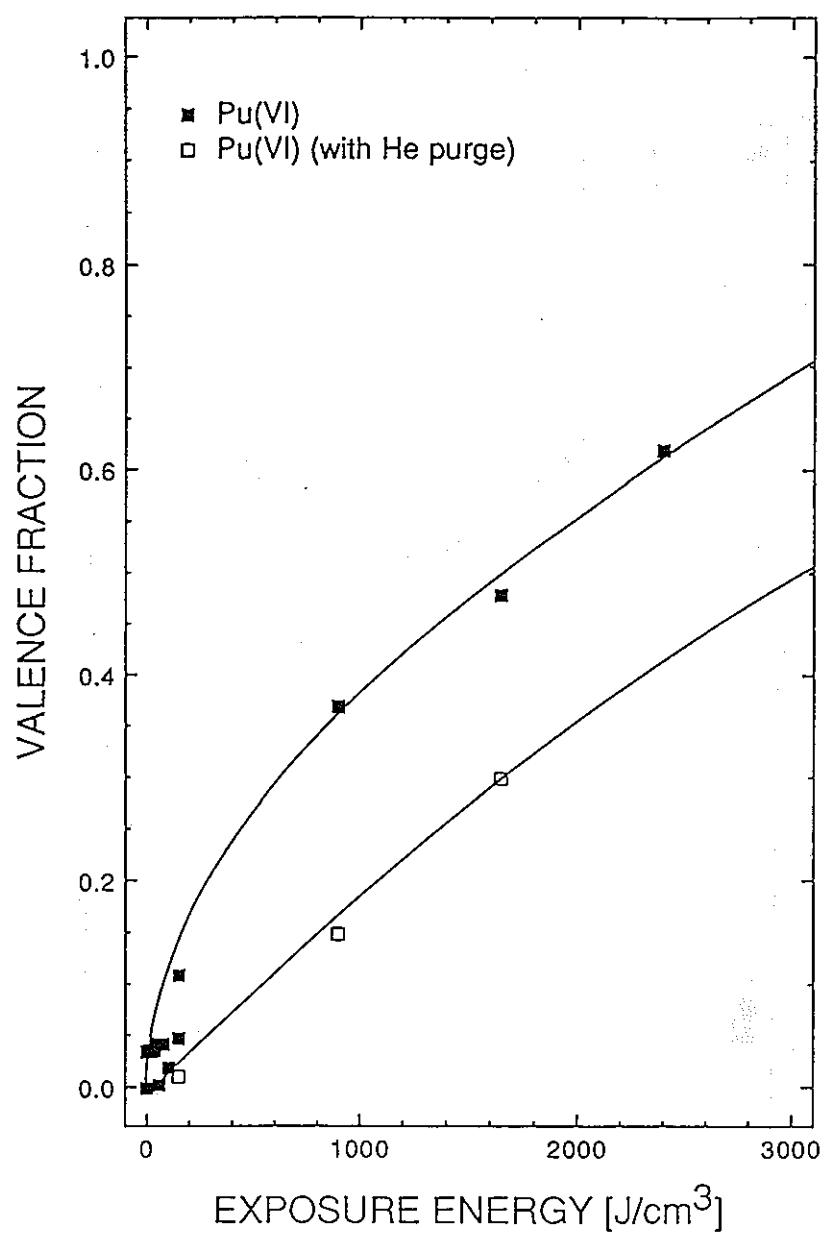


図 8.3: He吹き込みの効果

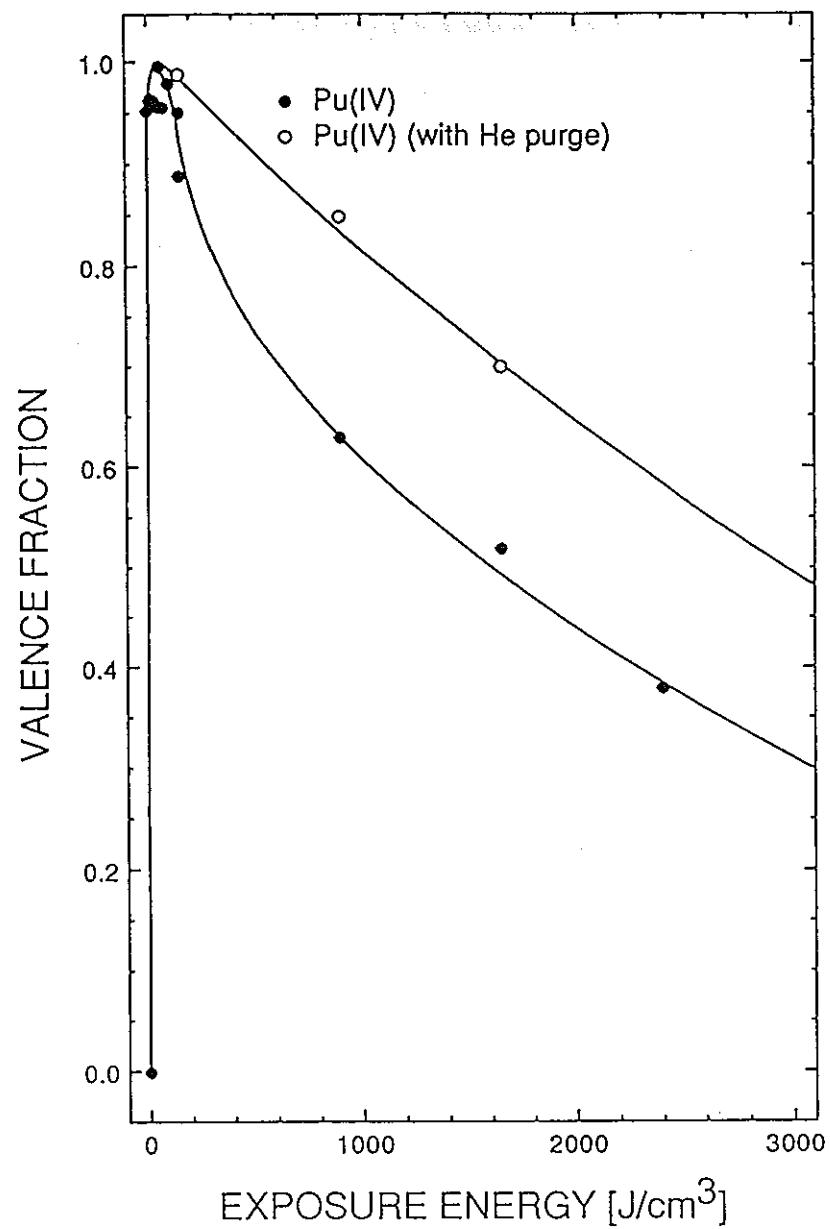


図 8.4: He吹き込みの効果

#### 8.4 結言

III価の状態で存在する硝酸水溶液中のプルトニウムを水銀ランプの照射によりIV価、引き続きVI価に原子価調整することに成功した。TBPに対する分配性の大きなIV価に調整するためには0.5N程度の硝酸濃度での照射を実施すればよく、今後の試験の継続による検討は必要であるが、光酸化によりプルトニウムとネプツニウムを分離できる可能性を示せた。

今後は分析法の高度化を図った上で、より系統的な試験を実施する必要がある。

## 第 9 章

### 結言

核燃料サイクルには、再処理が不可欠である[1]。現在の再処理は湿式のピュレックス法と呼ばれる溶媒抽出を主工程とするものであるため、多くの液相プロセスがそこにみられる[2][3][4]。更に、再処理で発生する放射性廃棄物も初期の形態としては溶液状態で発生するものが多くなる。これらの主プロセスや放射性廃液の処理に関する技術は既に確立されたものとなっているが、高放射性物質を扱うという特色を考慮すれば、現在以上に環境影響、信頼性、安全性に考慮しつつ同時に経済性の向上を図る新技術の導入を考えることは有意義である。ここに放射性溶液の処理に対してレーザー化学利用が期待される背景がある。

放射性物質を扱う化学プロセスの第一の特色はある化学反応のために添加した試薬が最終的には放射能に汚染されて、二次放射性廃棄物になってしまうことがある。従って、廃棄物処理のために添加した試薬によって、逆に廃棄物量が増大してしまうという本末転倒の事態も起とり得るわけである。ここに、レーザー化学を利用する最大の意義があろう。すなわち、光量子を化学試薬の代替として利用することにより、廃棄物量を増大すること無く目的の反応を生起することができる。補助的に化学試薬が必要な場合であっても、光を利用しない場合に比較して後の処理に対する影響の少ない試薬を選択できることになる。次に、従来光源ではなくレーザーを利用することの意義であるが、その直進性と単色性が放射性溶液の処理プロセスに好都合だからである。仮に従来光源を利用した光化学反応によって反応を誘起する装置の設計を考えれば、ランプの冷却管、波長選択用フィルタを備えた複雑な構造が必要となろう[14]。放射線による直接の装置の劣化、溶液の放射線化学反応による装置の腐食等を考慮すると、新たな耐放射線機器が必要であり、また、光源等の保守も容易ではないことが予想される。レーザーを用いれば、この種の問題点が解決される可能性があることになる。

再処理プロセスで注目すべき元素の第一はウラン、ネプツニウム、ブルトニウム等のアクチニドである。ラントニドとともにこれらの化学的性質は相互に類似しており、化学的相互分離が比較的難しい。現在のピュレックス法では、他の核分裂生成物(FP)も含めた混合硝酸溶液からウランとブルトニウムをほぼ完全に選択的に回収することに成功しているが、ネプツニウムなど一部の元素からの分離は必ずしも十分ではない。

以下では本研究の結果をふまえて、通常のピュレックス法の工程に従い、レーザー化学処理の可能性について述べる。

#### 9.1 ブルトニウムの原子価調整

ピュレックス法では原子炉から取り出した燃料を硝酸に溶解し、トリプチルリン酸(実際には直鎖のドテカンで30%に希釈した溶媒)を用いてウランとブルトニウムを回収することを目的としている。硝酸溶液中ではウランは溶媒に抽出されるVI価で通常存在するが、ブルトニウムは抽出され易いIV価のほかにIII価やVI価にもなり得るので、通常は、 $\text{NO}_2$ を吹き込むことによってIV価への原子価の調整を行っている。この代替法として、硝酸溶液に350nm以下波長の紫外レーザーを照射することにより硝酸の光分解によって亜硝酸を発生し、これによりブルトニウムの原子価調整を行うことが考えられる。但し、実際の工程では $\text{NO}_2$ の吹き込みがブルトニウムの原子価調整だけでなくヨウ素の溶浴系からの除去にも有効であることも考慮する必要がある。

#### 9.2 ウランの抽出促進

$\text{CO}_2$ レーザーを用いてウランのトリプチルリン酸に対する抽出性を向上させる試みが行われている。これはウランリルイオンの振動スペクトルに合わせて、 $944\text{ cm}^{-1}$ で照射を行うもので、照射により分配比(水相中のウラン濃度に対する有機相中のウラン濃度の比)の上昇が観測されている。ウランのトリプチルリン酸による抽出反応は $\Delta H=1.0$

$\times 10^5$  kJ/mol 程度の発熱反応であり、照射した赤外光の熱緩和は分配比の低下を招くはずであるので単純な熱的効果ではない。また、ウラニルイオンの振動スペクトルをはずして照射すると分配比の上昇は観測されないとされている。同様の照射を可視・紫外域のウラニルイオンの吸収スペクトルに対して行った結果では、このような分配比の上昇は観測されておらず、反応機構の解明を含めた今後の研究の進展が望まれる。

### 9.3 ウランの還元とプルトニウムの分配

ウランの VI 価のイオン（ウラニル・イオン）は硝酸水溶液中で安定であるが、エタノールのような還元剤の共存の下で 400-600nm の波長の光を照射することにより、IV 価のウラン（ウラナス・イオン）への光還元反応が生起する。この量子収率は硝酸中でも溶存酸素を追い出し、硝酸濃度や添加するエタノール濃度を適当にすることにより量子収率 0.6 以上が可能であり [23]、硝酸系以外では古くから多くの研究者によって研究が行われている [21]。例えば、マンハッタン計画でも検討が加えられている。その後、レーザーの発明や実験手法の高度化により研究が進展し、1974 年には ESR を用いた研究によりエタノールの存在下でウラニル・イオンに光を照射することによって、エタノールからラジカルが生成し、エタノールがウラニル・イオンに対し還元剤として作用することが報告されている [22]。その後、再処理への適用の研究が主として米国を中心として行われ、日本や中国でも研究が実施されてきた。

ピュレックス法ではプルトニウムの還元剤として、最終的に回収したウラニル・イオンを工程外で電気分解または化学試薬により還元して製造した硝酸ウラナスを用いている。この工程外の製造プロセスをレーザー化学処理によって代替することが考えられる他、工程外プロセスではウランのリサイクル量が増大して現実的でないプルトニウム含有量の多い燃料（例えば高速増殖炉燃料）の再処理に対処するため、in-situ でのウランの光還元によるプルトニウムの還元を行うことが提案されている。このプロセスではレーザー化学処理によりウランを外部から添加することなく、プルトニウムを IV 価から III 価に還元でき、溶媒に対する分配比の低下から、水相にプルトニウムが分配される。

最近では硝酸濃度と温度の制御により還元剤を用いずにウランとプルトニウムを分配する方法も研究されており [24], [25]、将来の再処理ではプルトニウムを還元する必要がなくなる可能性もある。

### 9.4 ネプツニウムの分離

核燃料再処理におけるネプツニウムの濃度はウランやプルトニウムに比較すれば低いものの、ネプツニウムの特異性 ( $\text{Np-237}$  は半減期が 214 万年と長い  $\alpha$  放射体) を考慮すれば、その管理は重要である。再処理工場でのネプツニウムの管理上の問題は現状では、一元的な濃度の制御が困難な点にある。この主たる理由は、ネプツニウムの原子価によってトリプチルリン酸への抽出性が異なることによる。そこで、ネプツニウムの原子価を制御することによりネプツニウムを管理することが考えられる。光化学を用いたネプツニウムの原子価調整の提案が米国で実施され [26]-[29]、例えば、表 9.1 [19]

に示されたような結果が得られている。筆者らは、実際に重要と考えられる  $1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  以下の濃度域でのネプツニウム硝酸水溶液にエキシマ・レーザー (249 nm) を照射してネプツニウム原子価調整の可能性を調べるとともに、このようなレーザー誘起反応の溶媒抽出工程への適応性についても検討した [30]-[32]。例えば、試料を過剰量の過マンガン酸カリウムにより VI 価に原子価調整した後、石英のキュベットに封入し、水冷ジャケットにより恒温に保ちつつ、249 nm のレーザーを 100pps でパルス照射した。この結果、VI 価から V 価への還元がレーザー照射により誘起できることが判明した。また、その程度は溶液の化学条件に依存し、レーザー照射量に対して還元率は飽和性を示すようである。この飽和還元率は、硝酸濃度が低く、ネプツニウム濃度が高く、温度が高いほど高くなっている。これらの実験結果は限られたものではあるが、実際にネプツニウムの原子価調整を光によって行える可能性と好ましい化学条件に対する示唆を与えていている。関係する各化学種の吸光度から考えて、レーザーによる直接の、または、硝酸の光分解によって生成する亜硝酸による過マンガン酸カリウムの分解がまず進行し、これに引き続き、ネプツニウムの還元が主として亜硝酸による反応により生じることが考えられる。更に、飽和状態について原子価の比を検討することにより、原子価調整性の硝酸濃度依存性が大きいことが示された。

ピュレックス法でのネプツニウムの分離では、トリプチルリン酸による抽出工程との整合性が最も重要である。予め過マンガン酸カリウムで調整した  $\text{Np(VI)}$  の光還元逆抽出を化学工学的観点より試験を実施した結果、分配係数の低下がみられる。硝酸依存性を検討してみると、低濃度側程還元率が大きく、硝酸濃度の自乗に反比例している。但し、反応メカニズムやウラン、プルトニウムの影響、光照射による分解副生成物の影響など残された研究課題も多く [36]-[40]、更に今後の基礎研究が必要である。ネプツニウムの光酸化還元反応については、水の光分解で用いられている光触媒を使用する提案も行われている。

表 9.1: ネプツニウムの光化学と溶媒抽出試験

		Dark sample		Light sample
1	Separation of Np from Np-U mixture			
	Aqueous layer	Np 14% U 12.4%		Np 93.8% U 12.3%
	Organic layer	Np 86% U 87.6%		Np 6.2% U 87.7%
2	Separation of Np from Np-U-Pu mixture			
	Aqueous layer	Np 22% U 18.1% Pu 16%		Np 82.3% U 13% Pu 20%
	Organic layer	Np 78% U 81.4% Pu 84%		Np 17.7% U 86% Pu 80%

Solutions (approximately 10 ml) typically contained about 0.005 M of each actinide in question. Wavelength, exposure time, absorbed intensity, starting acidity, and final adjusted acidity were as follows:

1, 254 nm, 20 min, 1W, 0.5 N, 2.0 N;

2, 254 nm, 10 min, 1W, 0.5 N, 2.0 N.

Acidification was followed by extraction into an equivalent volume of 30 % TBP in dodecane.

## 9.5 ウランの精製

ウランの光化学を利用した沈殿分離法の研究例が知られている [18], [41]-[43]。これは硝酸ウラニルの水溶液に  $\text{NH}_4\text{F}$ ・HF およびアルコールを加えて光を照射するものであり、Al, Ce, La, Fe, V, Be, Zr 等 FP としてよくみられる元素からの分離が可能であるとされている。

一方、ピュレックス法を更に改良しようとする最近の試みの中には、晶析現象を利用しようとするものがある [25]。そこで、これらを組み合わせることにより、FP の除染性に優れかつ経済的なウラン精製工程が開発できる可能性がある。また、低濃度硝酸 (0.01M 程度) での光照射により  $\text{UO}_2$  粉末が直接生成されるとの報告もある。

## 9.6 放射性廃液からの元素の回収

高レベル放射性廃液からレーザーを用いて有用元素または逆に潜在的危険性の大きな元素を選択的に回収しようとする提案は多くのもの、未だ実際に有効な方法は知られていない。この理由は、ウラン、プルトニウム、ネプツニウム等は比較的容易にレーザー誘起光化学反応で原子価調整ができるのに対し、これ以外の元素の原子価調整が難しいことによる。このため、まず基礎データの充実を図ることが重要であるとされ、可視・紫外の短パルス (ns~ps) レーザーによる励起状態の寿命および他の溶質との酸化還元反応の速度定数を高時間分解能で測定することが提案されている [9], [13]。また、廃液に多く含まれ、有用性または、潜在的危険性の観点から重要なラントニドおよびアメリシウム以上の重いアクチニドの多くは液相にしては周波数幅の狭く元素に固有な吸収スペクトルを可視部にもっている。これは、ラントニドでは 4f 電子、アクチニドでは 5f 電子の f-f 遷移にともなうものである。これらの f-f 遷移は通常禁制されているが、外側が他の電子ラントニドでは 6s または 5d6s、アクチニドでは 7s または 6d7s で遮蔽されているため比較的周波数幅の狭いスペクトルが観測される。可視域での波長可変レーザーを用いてこの f-f 遷移による励起は容易に行えるものの、外殻電子により遮蔽されているために化学反応に結びつきにくい。逆に、アクチニドのうちプルトニウム以下の軽い元素では、5f 電子の空間的広がりが大きく、外側に滲み出しているので、通常の遷移金属と同様、容易に IV 価以上の原子価をとり、比較的簡単に酸化還元反応を誘起できるのである。従って、f-f 励起に引き続く反応を生起するためには原子法レーザー同位体分離で行われているような可視光による多段階励起スキームを用いるのが有効であると考えられる。液相における 4f または 5f 電子のレーザー化学は研究例が少なく [45]、今後の精力的な基礎研究が最も待される分野であり、特に 5f 電子のレーザー化学について早急な研究の進展を期待したい。

## 9.7 レーザー化学処理を利用する再処理のフロー・シート

光化学反応を用いてピュレックス法を構成する提案としては図 9.1 に示した T.Gangwer によるものが 1977 年に示されている。また、現在のピュレックス法の良さを取り入れると図 9.2 の様なプロセスも考えられる。

後者のプロセスでは、まず、溶解液調整工程で 350nm 以下の波長をもつ紫外レーザーの照射により硝酸の光分解を生起し、発生した亜硝酸でプルトニウムの原子価を IV 価に調整する。この際、ネプツニウムの原子価は亜硝酸の作用により V 価と VI 価が混合した状態になると考えられる。

共除染工程ではウランとプルトニウムは容易に 100% 抽出される。ネプツニウムについては VI 価は容易に抽出され、V 価が水相に残るようと思われる。しかし、多段抽出であることから、VI 価が有機相に抽出された後の水相中で放射線分解 (水相にはほとんどすべての FP が残存し、放射線レベルが極めて高い) により発生する亜硝酸の作用で V 価から VI 価への原子価調整が進み、結果として、溶解液調整時点での原子価から予想される以上に有機相に抽出されることが考えられ、実際に再処理プラントでの抽出割合は 50-90% になることがわかっている。抽出されたウラン (VI 価)、プルトニウム (V 価)、ネプツニウム (VI 価) は希硝酸で逆抽出される。

ウラン/プルトニウム分配工程は、エタノールおよびヒドラジンを添加して 400-500nm 程度の可視レーザーを照射することによるウランの VI 価から IV 価への光還元を利用して間接的にプルトニウムを IV 価から III 価に調整してプルトニウムを水相に還元逆抽出する。このとき、ネプツニウムは、VI 価から V 価または IV 価まで還元されると考えられるが、最近のプラント設計ではプルトニウムの還元逆抽出には接触時間の短い抽出装置 (バルスカラムや遠心抽出器) を用いることからほとんどが V 価までの還元で留まり、プルトニウムに同伴すると考えられる。

有機相に留まったウランは希硝酸で逆抽出された後、 $\text{NH}_4\text{F}$ ・HF およびエタノールを添加して 400-500nm 程度の可視レーザーを照射してウランを更に精製し沈殿として回収する。

水相に逆抽出された III 価のプルトニウムおよび V 価のネプツニウムは 350nm 以下の波長をもつ紫外レーザーの照射により、硝酸の分解によって発生する亜硝酸の作用を利用してプルトニウムの原子価だけを IV 価に調整した後、硝酸濃度を高めて溶媒抽出によりプルトニウムを有機相に抽出して、ネプツニウムからの分離を行う。硝酸の分

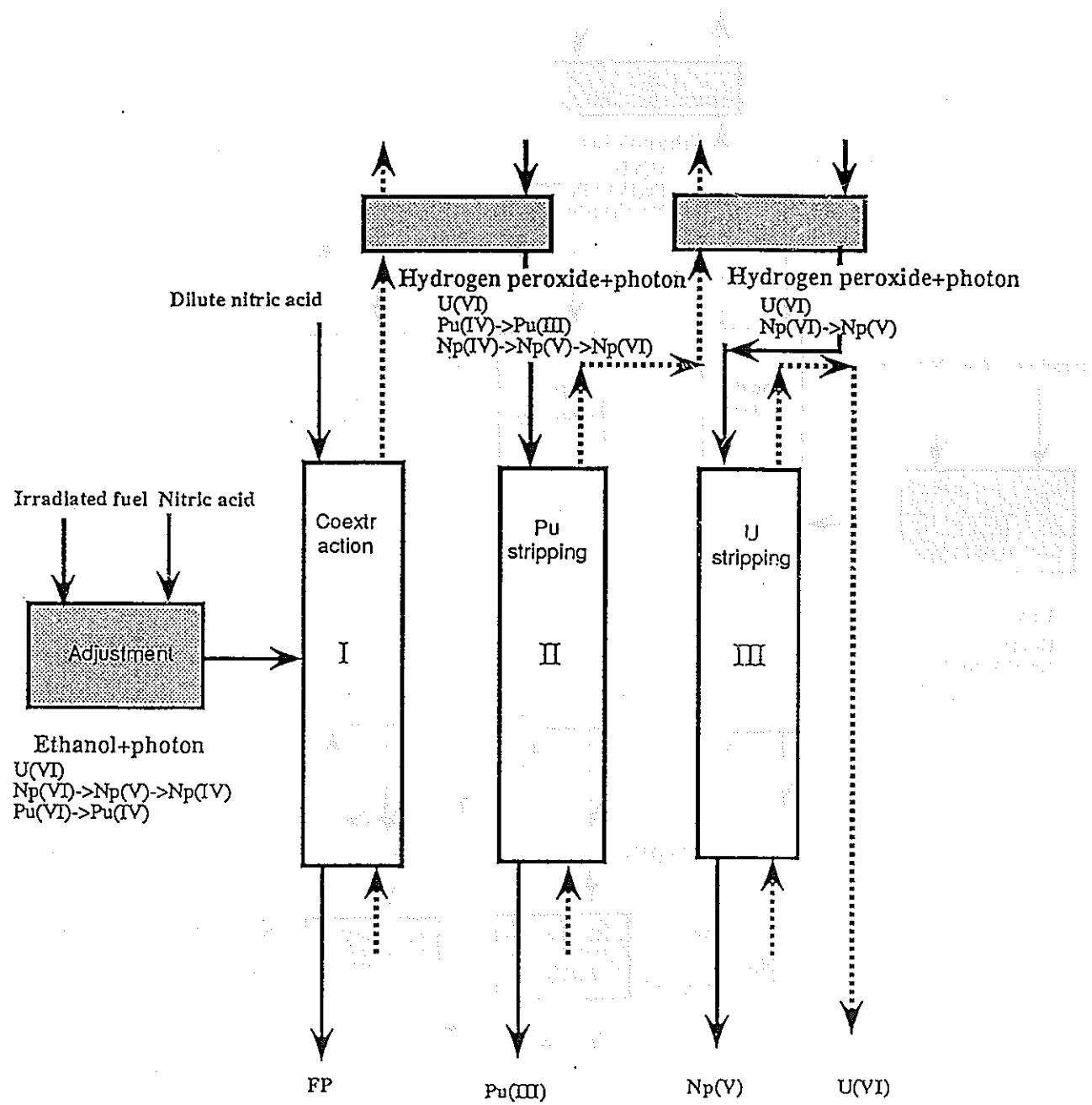


図 9.1: T. Gangwer による光化学を利用した改良ビュレックス法の提案

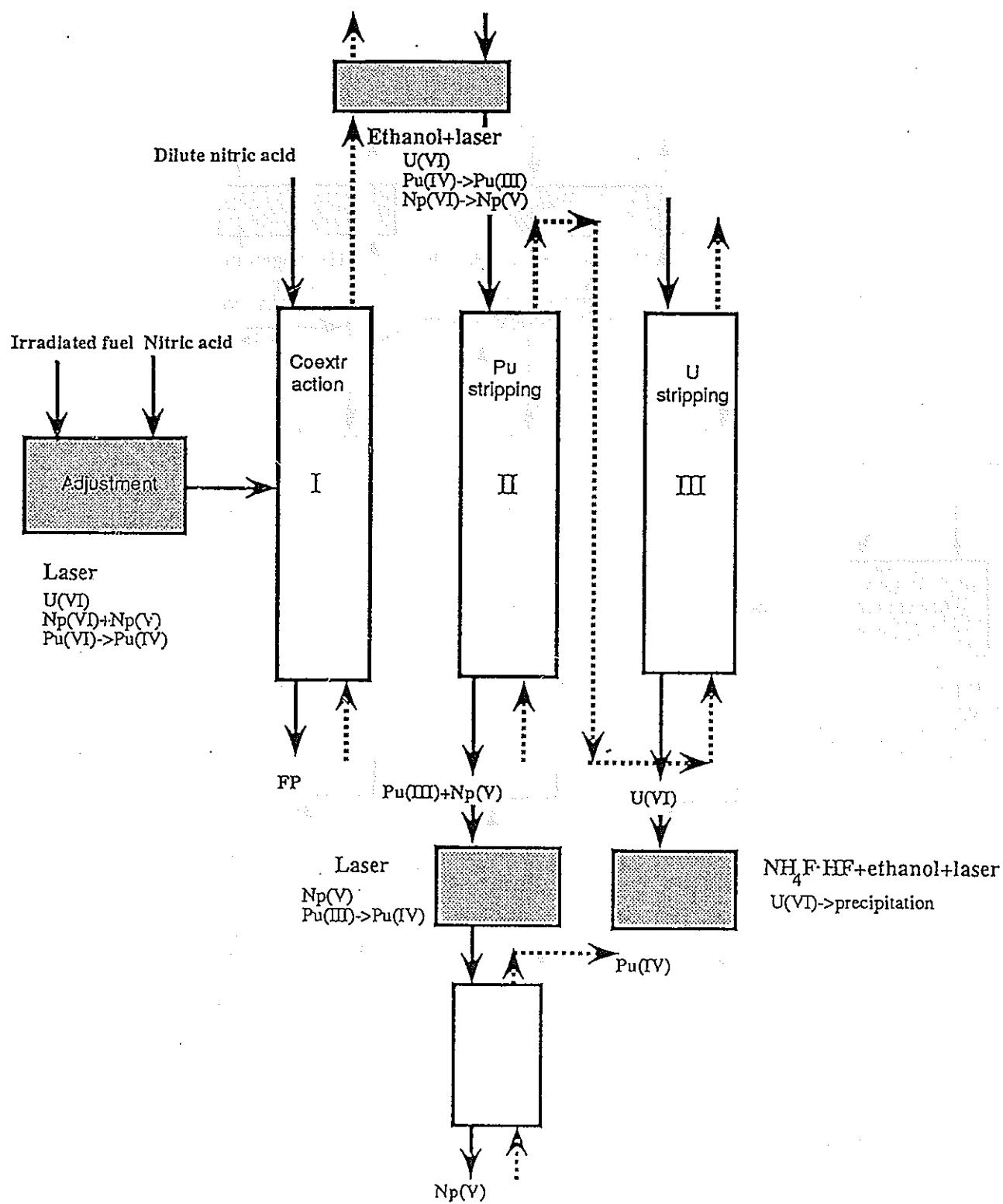


図 9.2: 光化学を利用するビュレックス法のフローシート

表 9.2: ピュレックス法で必要とされるレーザーの仕様とコスト

Reaction	Daily throughput *	Required photon quantity	Required power	Operating cost ***
	(mol/day)	(mol/day)	(kW)	(yen/day)
U(VI)->U(IV)	330	550**	1.7	830,000
Pu(IV)->Pu(III)	83	2800	1.5	4,100,000
Np(VI)->Np(V)	0.204	5.1	0.028	7700

\* Daily throughput is calculated with the aqueous feed rate of 852 l/day.

\*\* Required quantity of uranus ion is assumed four times of that of purutonium(VI).

\*\*\* Operating cost is equivalent to the typical KrF excimer laser (1,500 yen/mol photon)

### Quantum efficiencies for the redox reactions of actinides

Reaction	Wavelength(nm)	Redox agent	Media	Quantum efficiency
U(VI) U(IV)	448	Ethanol	Nitric acid	0.6
Pu(IV) Pu(III)	248	Ethanol, Hydrazine	Nitric acid	0.03
Np(VI) Np(V)	248	No addition	Nitric acid	0.04

解によって発生した亜硝酸はブルトニウムとともに抽出され、水相中の新たな亜硝酸の発生もないと考えられるので、接触時間の速い抽出器を用いることによりネプツニウムの大部分はV価のまま水相に留まるものと期待される。

## 9.8 必要とされるレーザーの仕様とコスト

前項で説明したプロセスに対応するためには例えは紫外レーザーとしてエキシマ・レーザーを、可視レーザーとしてアルゴン・イオン・レーザーまたはエキシマ・レーザー励起色素レーザーを用いることが考えられる。

米国で提案されている高速炉(電気出力 1300MW)に併設するタイプの再処理プラント(併設の原子炉の燃料をすべて再処理する)の年間処理量は燃料 20t 程度であり、年間 100 日程しか稼働しないと仮定しても 1 日あたりの処理量は燃料 190kg でよいことになる。高速炉の再処理条件ではブルトニウムの濃度はウランの 1 ネプツニウム濃度は 0.03 文献で報告されている量子収率を用いて、単純に計算すると必要なレーザー出力の目安は表 9.2 に示すようになる。エキシマ・レーザーのコストは運転コストに比較して初期コストは無視でき [55]、運転コストは光量子 1molあたり 1500 円程度 [56] と考えることができるので、最終的な運転コストの目安は表に示したようになる。

## 9.9 おわりに

放射性であるなしに拘らず、溶液に対するレーザー化学利用で問題となるのは溶媒分子による極めて速い緩和( $\sim 10^{-13}s$ )である。しかし、対象とする反応によってはこのような緩和に拘らず目的とする反応を起こすことも可能であり、既に有用な反応として放射性溶液の処理に利用されようとしているものもある。また、「電子の光化学の様に今後の研究の進展が期待されるものもある。

レーザーを用いた分離プロセスとしては、ウラン濃縮がガス拡散法、ガス遠心法に比較して経済的に有利であるとの可能性が示されて以来、精力的な基礎研究を経て、数年以内にプラント規模での実証が行われようとしている。再処理でのレーザー利用は原理的に魅力的な側面を有する一方で、必要なレーザーの仕様や経済性については検討が行われたことがほとんど無かった。しかし、本研究で考えたように原子炉併設型プラント規模で考える限り、必要とされるレーザーおよびその運転コストは既に実現不可能なものではなく、今後は実用化のための精力的な基礎研究が求められているのではないであろうか。

## 参考文献

- [1] 鈴木篤之: 原子力の燃料サイクル (電力新報社, 1985).
- [2] M.Benedict, T.Pigford, H.Levi: Nuclear Chemical Engineering (MacGraw Hill, 1981).
- [3] 鈴木篤之・清瀬量平: 核燃料サイクル工学 (日刊工業新聞社, 1981).
- [4] J.T.Long: Engineering for Nuclear Fuel Reprocessing (Gorden and Breach Science Publishers, 1967).
- [5] M.Goldstein, J.J.Baker et al.: Nuclear Engineering International, 22 (1977) 69.
- [6] J.T.Bell and L.M.Toth: Radiochimica Acta, 25 (1978) 225.
- [7] 鈴木篤之・榎田洋一: Radioisotopes, 33 (1984) 94.
- [8] 榎田洋一・森田泰治・鈴木篤之・清瀬量平: NEUT Research Report 84-01 (1985).
- [9] 大野新一・小林義威・木村貴海, 日本原子力学会誌, 28 (1986) 933.
- [10] 鈴木篤之・榎田洋一・加藤和之: 原子力工業, 33(1) (1987) 27.
- [11] 榎田洋一・鈴木篤之: NEUT Research Report 87-04 (1987).
- [12] 鈴木篤之: 化学工学, 51 (1987) 892.
- [13] 大野新一・山田康洋: 原子力工業, 34(7) (1988) 43.
- [14] 鈴木克彦: 化学工学, 53 (1989) 806.
- [15] E.K.Karlova, N.K.Karlov et al.: Pis'ma V Zhurnal Eksperimental'noi Iteoreticheskoi Fiziki, 22 (1975) 459.
- [16] V.M.Vdovenko, D.N.Suglobov and V.A.Krasil'nikov, Radiokhimiya, 5 (1963) 311.
- [17] G.L.DePoorter and C.K.Rofer-DePoorter: Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 19 (1977) 2061.
- [18] G.L.DePoorter and C.K.Rofer-DePoorter: in Actinide Separations, ACS Symposium Series 117 (1980) 267.
- [19] L.M.Toth, J.T.Bell and H.A.Friedman: in Actinide Separations, ACS Symposium Series 117) (1980) 253.
- [20] 勝村庸介: 化学研究費補助金研究成果報告書, No.62580174 (1989).
- [21] E.Rabinowitch and R.L.Belford: Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds (Pergamon Press, Oxford, 1964) p.370.
- [22] D.Greatorex, R.J.Hill et al.: Journal of Chemical Society, Faraday Transactions 1, 70 (1974) 216.
- [23] H.Jingxin, Z.Xianye, et al.: Journal of Rare-Common Metals, 122 (1986) 287.
- [24] D.O.Campbell and A.E.Mills: Transactions of American Nuclear Society, 55 (1987) 163.
- [25] H.Schmieder and G.Petrich: Radiochimica Acta, 48 (1989) 181.
- [26] H.A.Friedman, L.T.Toth and M.M.Oborne: Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 41 (1979) 1339.

- [27] H.A.Friedman and L.M.Toth: Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 42 (1980) 1347.
- [28] L.M.Toth and H.A.Friedman: Radio- chimica Acta, 27 (1980) 173.
- [29] H.A.Friedman and L.M.Toth: Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 43 (1981) 1611.
- [30] Y.Enokida and A.Suzuki: Proceedings of World Congress III of Chemical Engineering, I, (1986) 700.
- [31] Y.Enokida and A.Suzuki: Journal of Nuclear Science and Technology, 26 (1989) 770.
- [32] Y.Enokida and A.Suzuki: Nuclear Technology, 88 (1989) 47.
- [33] J.P.Charvillat, J.J.Fabre, M.L.Bouhellec and M.Henry: Proceedings of Extraction'84, Daunreay, 1984 (Pergamon Press, 1984) p.1.
- [34] 森田泰治・久保田益充: JAERI-M 84-043 (1984) p.8.
- [35] W.Bahr: KFK-797 (1968).
- [36] T.H.Siddall III, E.K.Dukes: Journal of American Chemical Society, 81 (1959) 790.
- [37] D.Gourisse: CEA-R-4097 (1970).
- [38] J.L.Swanson: BNWL-1017 (1969).
- [39] B.Guillaume, F.Weihrey, R.Ayache: Proceedings of RECOD 87, I (1987) 459.
- [40] J.P.Mouline: CEA-R-4665 (1975).
- [41] B.Sahoo and D.Patnaik: Journal of Indian Chemical Society, 36 (1959) 7.
- [42] D.D.Pant and D.P.Khandelwal: Current Science, 27 (1958) 242.
- [43] T.R.Bhat and B.S.Mathur: Indian Journal of Technology, 1 (1963) 14.
- [44] J.J.Katz, C.T.Seaborg and L.R.Morss: Actinide Elements (Chapman and Hall, 1986)
- [45] 草場光博・中島信昭他: 日本原子力学会 1990 年年会予稿集, 東京 (1990 年 4 月) L23.
- [46] C.K.Rofer-Depooter and G.L.Depooter: LA-5630-MS (1974).
- [47] G.L.Depooter and C.K.Rofer-DePoorter: LA-5630-MS, II (1976).
- [48] T.Gangwer: BNL-50715 (1977).
- [49] T.Donohue: Chemical Physics Letters, 61 (1979) 601.
- [50] Edelstein (Editor): Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy, ACS symposium Series 131 (1980) 360.
- [51] V.S.Letokhov, Physics Today, 32 (1980) 34.
- [52] H.A.Friedman: ORNL/TM-7539 (1980).
- [53] V.S.Letokhov: Nonlinear Laser Chemistry. Multiple-Photon Excitation (Springer- Verlag, 1983) p.350.
- [54] D.C.Stewart and D.Kata: Analytical Chemistry, 30 (1958) 158.
- [55] F.P.Schafer: Applied Physics, B46 (1988) 199.
- [56] 幸田清一郎: 化学工学, 54 (1990) 104.