

光溶液化学反応過程の基礎研究

(平成 5 年度東工大 - 動燃共同研究報告書)

1995年5月

東京工業大学 原子炉工学研究所
動力炉・核燃料開発事業団

この資料は、動燃事業団の開発業務を進めるため、特に限られた関係者だけに開示するものです。については複製、転載、引用等を行わないよう、また第三者への開示又は内容漏洩がないよう管理して下さい。また今回の開示目的以外のことには使用しないよう特に注意して下さい。

本資料についての問合せは下記に願います。

〒319-11 茨城県那珂郡東海村大字村松 4-33

動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所

技術開発推進部 技術管理室

要 旨

1. 共同研究項目と内容

(1) 硝酸によるU(IV)の光酸化反応……東工大；富安 博、畠山 耕

硝酸溶液中のウランの光励起酸化還元反応をウラン各原子価の挙動および硝酸の光化学の挙動から研究する。

(2) TR U元素の光酸化還元反応……動燃；和田 幸男、森本 恭一

硝酸溶液中のPuとNpの光反応挙動を光照射強度及び硝酸濃度を変化させ調べ、またそのメカニズムを研究する。

2. 共同研究概要

(1) 硝酸によるU(IV)の光酸化反応

硝酸溶液におけるウラン(IV)の酸化反応の速度論が光未照射と光照射(キセノンランプ)の条件下で研究された。反応速度に対する注目すべき光照射効果は420nmより短波長のUV領域の光によって観測された。これは硝酸イオンの励起が光増感効果にとって基本的に重要であることを示している。硝酸イオン大過剰下の擬一次プロットは光未照射、光照射の両方において直線から外れていく。ウラン(IV)は硝酸の還元によって生じた亜硝酸との反応によってさらに加速されたとし説明される。

(2) TR U元素の光酸化還元反応については、PuとNpの混合硝酸溶液中の水銀ランプ照射による各原子価の酸化還元反応挙動を、硝酸濃度および光照射強度を変化させ実験を行った。その結果ヒドロキシルアミン(HAN)とヒドラジン(HDZ)を添加した3N-HNO₃溶液中においてPu(III)→Pu(IV)にまたNp(V)はそのままの状態に維持できることが確認された。

このことはPuとNpの相互分離ができる原子価に調整できたことになる。

目 次

(1) 硝酸によるU(IV)の光酸化反応

(2) TRU元素の光酸化還元反応

－硝酸溶液中のプルトニウムとネプツニウムの光化学的原子価調整に関する基礎研究

(1) 硝酸によるU(IV)の光酸化反応

東京工業大学 原子炉工学研究所

論旨

硝酸溶液におけるウラン(IV)の酸化反応の速度論が光未照射と光照射(キセノンランプ)の条件下で研究された。反応速度に対する注目すべき光照射効果は420nmより短波長のUV領域の光によって観測された。これは硝酸イオンの励起が光増感効果にとって基本的に重要であることを示している。硝酸イオン大過剰下の擬一次プロットは光未照射、光照射の両方において直線から外れていく。ウラン(IV)は硝酸の還元によって生じた亜硝酸との反応によってさらに加速されたとし説明される。

1. 序論

1.1 はじめに

近年の核燃料再処理における最大の関心事はネプツニウムやマイナーアクチノイド元素と呼ばれるアメリシウム、キュリウムを核分裂生成物から分離することである。これらのアクチノイド元素は潜在的に高い毒性をもっている。ピューレックス法は溶解された使用済み燃料からウランとプルトニウムを分離するためには良くデザインされた方法である。しかし、現行のピューレックス法では、ネプツニウムとマイナーアクチノイド元素は高レベル廃液の中に混入していく。ネプツニウムは硝酸溶液中で主に五価の原子価をもち、これに対してマイナーアクチノイド元素は三価の化学種として存在する。このような原子価を持つネプツニウムとマイナーアクチノイド元素はTBPによって抽出されにくい。従って、TBPあるいは他の抽出剤を用いたとしても、硝酸溶液からマイナーアクチノイドの分離に望ましい原子価調整が非常に重要である。

光反応を利用した酸化還元法¹⁾⁻⁶⁾はこれらの目的に対して最も効果的であると考えられる。なぜならば、光励起された種は通常の反応よりも非常に速く、選択的に反応するからである。硝酸の光化学⁷⁾⁻¹³⁾は酸性雨など環境問題とも関連があり、フラッシュホトリシス、パルスラジオリシスなど種々の方法により広く研究されている。しかしながら光照射下の硝酸イオンの挙動は十分理解されていない。過去の研究はpH領域において行われており、現行のピューレックス法で使用される高酸濃度における硝酸の光挙動についての知見は少ない。

本研究はウラン(IV)の硝酸イオンによる光反応の結果を報告する。この中で、励起硝酸イオンの反応を含む反応機構を提案するが、このメカニズムはプルトニウム三、四価およびネプツニウム四価の硝酸による光酸化反応と多くの共通点を有すると思われる。

1.2 光反応について¹⁴⁾

光反応と暗反応は明確に区別されるべきである。すなわち、暗反応では基底状態にある分子が反応するが、光反応では励起状態にある分子が反応種になり、これら反応種は本質的に異なったものとみなせる。

1) 配位子場遷移励起による反応

有機金属錯体中の配位子の多くは強い配位子場を与える。従って多くの錯体が低スピニン状態

をとり、d-d遷移のエネルギーが多くなる。このd-d励起により金属-配位子結合が弱められる。

2) 中心金属から配位子への電荷移動過程による反応

π 受容性の大きな配位子の多くはエネルギーの低い空の電子受容性軌道をもつ。このため中心金属から配位子への電荷移動は比較的簡単に起こる。この電荷移動により、形式的に中心金属は酸化され、配位子は還元される。

3) 配位子から中心金属への電荷移動遷移による反応

中心金属が比較的エネルギーの低い、空あるいは部分的に満たされた軌道を持つときに生じる。この場合は中心金属が還元され、配位子は酸化される。

4) 金属-金属結合電子の励起による反応

金属結合中の σ 、 π 、 δ 結合電子は、光照射によって σ^* 軌道、 π^* 軌道、 δ^* 軌道に遷移する。この結果金属-金属結合が容易に切断したり、多重金属-金属結合の一部が開裂して結合次数が低下する。

5) 配位子内電子遷移による反応

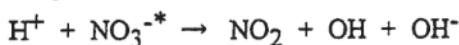
配位子自体が比較的エネルギーの低い励起状態をもち、配位子の電子状態が配位によって大きな影響を受けない場合、光反応は配位子内電子遷移によるものとみなせる。この反応は遊離の配位子自体の光反応と類似していることが多い。

6) 金属から溶媒への電荷移動による反応

酸化しやすい錯体と還元しやすい溶媒との組み合わせでは、光励起によって錯体は溶媒に電子を与えて酸化され、溶媒は還元される。

1.3 硝酸の光化学⁷⁾⁸⁾¹⁰⁾¹²⁾¹⁵⁾

水溶液中の硝酸イオンは紫外領域に2つの吸収帯を持っている。200nmのピークの吸光度は、 $\epsilon = 9900 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ 、300nmのピークの吸光度は $\epsilon = 7.4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ である。これらの吸収は、それぞれ、 $\pi - \pi^*$ 遷移と $n - \pi^*$ 遷移に帰属されている。それぞれの吸収波長における光反応が研究されている。図1.1にこれらの研究によって報告されている反応スキームを示す。200nmの波長で励起された硝酸イオンは pernitrous acid を形成した後、速やかに異性化して硝酸となる。Barat らはこの反応過程で生じる pernitrous acid は生成された NO₂ と OH の再結合と報告している。

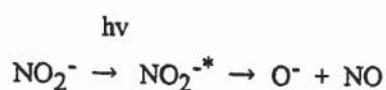


これに対し、300nmの吸収波長で励起された場合は二つの反応経路が示される。



Bayliss, Bucat らは励起波長による亜硝酸生成の量子収率について研究したが、200nmの励起では0.2、300nmの励起では0.02であった。また、亜硝酸生成量はpHの低下とともに減少した。

水溶液中の亜硝酸の光反応に関しては、次のような反応機構が提案されている。



報告されている亜硝酸の光分解反応に関するスキームを図 1.2 に示す。

2. 実験

過塩素酸ウラン(IV)ストック溶液は既報¹⁶⁾に述べた方法によって作成した。使用したすべての試薬は特級であり、そのまま使用した。反応溶液は過塩素酸ウラン(IV)水溶液に過塩素酸水溶液と硝酸ナトリウム水溶液を混合し希望する濃度に調整した。この反応溶液はあらかじめ N₂ ガスにより 20 分間バーリングしたものを使用した。イオン強度は過塩素酸ナトリウムにより 3.5M(M=mol dm⁻³)に調整した。速度測定はウラン(IV)の可視吸収スペクトルの経時変化を追跡することにより行った。ウラン(IV)濃度は報告されている $\epsilon = 49.5 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (648nm)を用いて決定した。ウラン(IV)の可視吸収スペクトルの測定は、島津社製 UV-365、紫外可視分光光度計を使用し測定した。光照射にはキセノンランプ（ウシオ UXL150DS）を使用した。光照射装置の概略を図 2 示す。照射光の波長はフィルター（HOYAL42）によって選択した。

3. 結果及び議論

図 3 は、硝酸イオン大過剰を含む過塩素酸溶液において、ウラン(IV)の吸収スペクトルの経時変化を示す。ウラン(IV)のピークである 648nm の吸収は時間とともに減少し、416nm と 372nm の吸収は増加する。416nm はウラン(VI)の、372nm は亜硝酸の吸収である。速度測定は 648nm における吸収変化を追跡することにより行った。図 4 は暗反応(40 °C)における擬一次プロット、 $\ln(A_t - A_f)$ 対 時間 t、を示す。ここで、A_t は時間 t における、A_f は時間無限大における吸収強度である。図 4 に見られるように、プロットは反応初期段階では直線であるが、反応が進むにつれてわん曲する。これは反応経過に伴って速度が加速される事を示す。この現象は硝酸イオンの還元により生じた亜硝酸がさらにウラン(IV)を酸化する付加的な反応によって説明される。実際に、亜硝酸を反応溶液に事前に加えられると、反応は非常に速くなる。図 5 は亜硝酸によるウラン(IV)の酸化反応の擬一次プロットである。プロットは硝酸イオンによる反応と異なり直線を示す。同様の速度論的実験を光照射下において反応温度 20 °C 以下で行った。この温度領域では、暗反応の効果は無視することができる。図 6 には光照射下における擬一次プロットを示す。暗反応における図 4 と比較すると、図 6 のプロットは直線に極めて近い。

暗反応における擬一次プロットは時間経過に伴う反応の加速によって直線から外れていくが、これは次の二つの反応に関係する。以下に示すウラン(IV)と硝酸イオン間の初期反応と、亜硝酸とウラン(IV)の反応¹⁷⁾である。

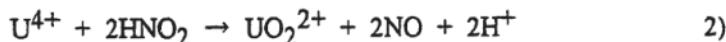
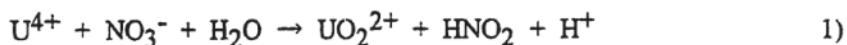
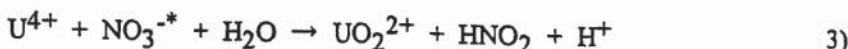
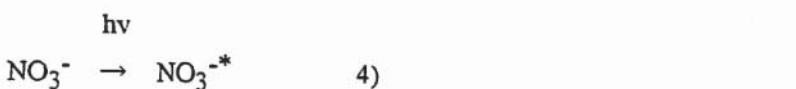


図 5 から、反応 2 のみかけの速度定数は $4.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ であった。この値は反応 1 の速度定数より 1

オーダー大きく、亜硝酸が反応に関与するとウラン(IV)と NO_3^- 間のみかけの反応の速度を増加させる。光反応における擬一次プロットからのずれは、暗反応におけるずれと比較してかなり小さい。これはウラン(IV)と励起硝酸イオンとの反応が反応2よりも非常に速いこと示している。



硝酸イオンとウラン(IV)の反応では、速度定数kは一次プロットの反応初期段階から決定した。表1は暗反応と光照射の条件下で測定されたkの値を示す。表1で、420nmより長波長の光はウラン(IV)の酸化反応速度に影響を与えないことが分かる。このことはウラン(IV)の光励起ではなく、硝酸の励起によって光反応が起こることを示している。硝酸イオンは300nmの光を吸収して、以下のように励起される⁷⁾⁻⁹⁾。励起硝酸の寿命は $1.6 \times 10^{-7} \text{ s}$ ¹⁸⁾ と報告されているが、これは溶液内で化学反応を生じるのに十分小さな値である。



300nmの光励起により、硝酸イオンの分解は観測されなかった。

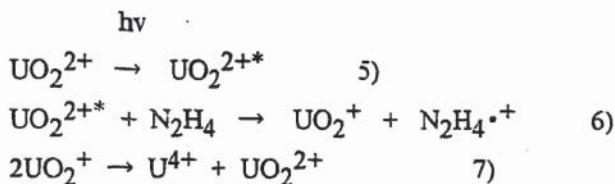
図7は暗反応と光反応におけるkの温度依存性を示す。直線から得られた活性化エンタルピーとエントロピーの値は：暗反応では 68 kJ mol^{-1} と $-117 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ；光反応では 27 kJ mol^{-1} と $-242 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ である。光反応過程における活性化エンタルピー 27 kJ mol^{-1} は暗反応過程の 68 kJ mol^{-1} よりも非常に小さい。光反応における律速段階はウラン(IV)と励起硝酸間の反応3である。活性化エネルギーは主にこのプロセスに依存している。励起硝酸は電子的に高いエネルギーレベルに励起されているため、反応3の活性化エネルギーは必然的に小さいことが予測される。実際のところ 27 kJ mol^{-1} の値は拡散律速反応の活性化エネルギーと同じくらい小さい。

kの硝酸イオンの濃度依存性は水素イオン濃度一定 ($[\text{H}^+] = 3.5 \text{ M}$) の条件で得られた。この結果を図8に示す。硝酸イオン濃度依存性は暗反応と光反応の両方で良く似ている。図8におけるプロットはウラン(IV)硝酸錯体の分布と良く一致する。図9は過塩素酸酸性硝酸溶液中のウラン(IV)硝酸錯体の分布¹⁹⁾を示す。曲線は硝酸錯体の形成、特に $[\text{U}(\text{NO}_3)]^{3+} + [\text{U}(\text{NO}_3)_2]^{2+}$ の分布と良い相互関係にある。これは上述の錯体が硝酸イオンによって選択的に酸化されていることを示しているかもしれない。既報²⁰⁾の論文において、我々はウラン(IV)と NO_2^- の反応の速度論を報告した。¹⁷O-NMRの測定はウラン(IV)に配位した NO_2^- からの酸素原子移動について強い証拠を与えた。これを考慮すると、同様の酸素原子移動は U(IV)に配位した硝酸から U(IV)に可能かもしれない。また光励起された硝酸イオンは NO 結合が弱くなる⁸⁾。これは硝酸からウラン(IV)への直接的な酸素移動を考える上で合理的な知見である。しかし現在のところ、酸素移動メカニズムを支持する直接的な証拠は存在しない。

図10はkの水素イオン濃度依存性を示す。暗反応のkは水素イオン濃度に依存しない。これに対し、光反応のkは低水素イオン濃度領域では水素イオン濃度の増加とともに減少し、水素イオン濃度が増加すると一定となる。暗反応と光反応のkは異なった水素イオン濃度依存性を示す。これは水素イオン濃度に伴う硝酸の吸収スペクトルの変化¹⁸⁾によって合理的に説明され

る。硝酸の吸収は水素イオン濃度の増加とともに低波長側に向かってシフトする。この結果、硝酸は低酸濃度においてより効果的に励起される。

硝酸イオン大過剰の U(IV) 溶液にヒドラジンを添加し、反応を追跡した。ヒドラジンはウラン(IV)濃度に対し 5 倍添加した。暗反応での硝酸によるウラン(IV)の酸化反応は完全に停止した。同様の溶液に光を照射すると、ウラン(VI)の生成が確認できた。過塩素酸酸性溶液中のヒドラジンによるウラン(VI)の光還元反応は Kemp らによって報告されている²¹⁾。光励起されたウラン(VI)はヒドラジンと反応してウラン(IV)を生成する。報告された量子収率は 0.26 程度である。



この結果、酸化反応はみかけ上停止しウラン(IV)が生成する。ヒドラジンはウラン(IV)を光照射下の硝酸溶液でも安定に存在させる。

同じ原子価のアクチノイドイオンは性質が良く類似している。従ってこの報告は硝酸溶液中のプルトニウム(III)、プルトニウム(IV)、ネプツニウム(IV)の光酸化反応における同様の速度論的研究に対する有効な知見となる。

4. 参考文献

- 1) T. Gangwer, BNL-50715 (1977)
- 2) M. Goldstein, J. J. Barker, T. Gangwer, Nucle. Engin. Inter., 22, 69 (1977)
- 3) J. T. Bell, L. M. Toth, Radiochim. Acta, 25, 225 (1978)
- 4) G. L. Depoorter, K. Rofer-Depoorter, Actinide Separations, 267 (1980)
- 5) S. Ohno, Y. Kobayashi, T. Kimura, J. Atomic Energy Soc Jpn., 28, 933 (1986)
- 6) Y. Enokida, A. Suzuki, NEVT. Res. Reort, 87 (1987)
- 7) L. Wanger, H. Strehlow, G. Busse, Z. Phys. Chem. Neue Flge, 123, 1 (1980)
- 8) M. Daniels, R. V. Mayers, E. V. Belardo, J. Phys. Chem., 72, 389 (1968)
- 9) P. Warneck, C. Wurzinger, J. Phys. Chem., 92, 6278 (1988)
- 10) H. Strehlow, L. Wanger, G. Busse, Z. Phys. Chem. Neue Flge, 132, 151 (1982)
- 11) V. Shuali, M. Ottolenghi, J. Rahani, Z. Yelin, J. Phys. Chem., 73, 3445 (1969)
- 12) F. Barat, L. Gilles, B. Hickel, L. Sutton, J. Chem. Soc. (A), 1982 (1970)
- 13) Y. Katsumura, P. Y. Jiang, R. Nagaishi, T. Oishi, K. Ishigure, J. Phys. Chem., 95, 4435 (1991)
- 14) 日本化学会編「化学総説「無機光化学」」、学会出版センター
- 15) A. Treinin, E. Hayon, J. Am. Chem. Soc., 92, 5821 (1970)
- 16) Y.-Y. Park, Ph.D. Thesis, Tokyo Inst. Tech., (1991)
- 17) A. L. Slade, U.S. At. Energy. Commun., DP-554, 12 (1961)

- 18)H.Strehlow,L.Wanger,G.Busse,Z.Phys.Chem.Neue Flge,132,55(1982)
- 19)E.Hogfeldt,Stability Constants of Metal-Ion Complexes Part A : Inorganic Ligands,Pergamon Press,New York(1982)
- 20)Y.-Y.Park,Y.Ikeda,M.Harada,H.Tomiyasu,Chem.Lett.,1329(1991)
- 21)K.R.Butter,T.J.Kemp,J.Chem.Soc.Dalton.Trans,923(1984)

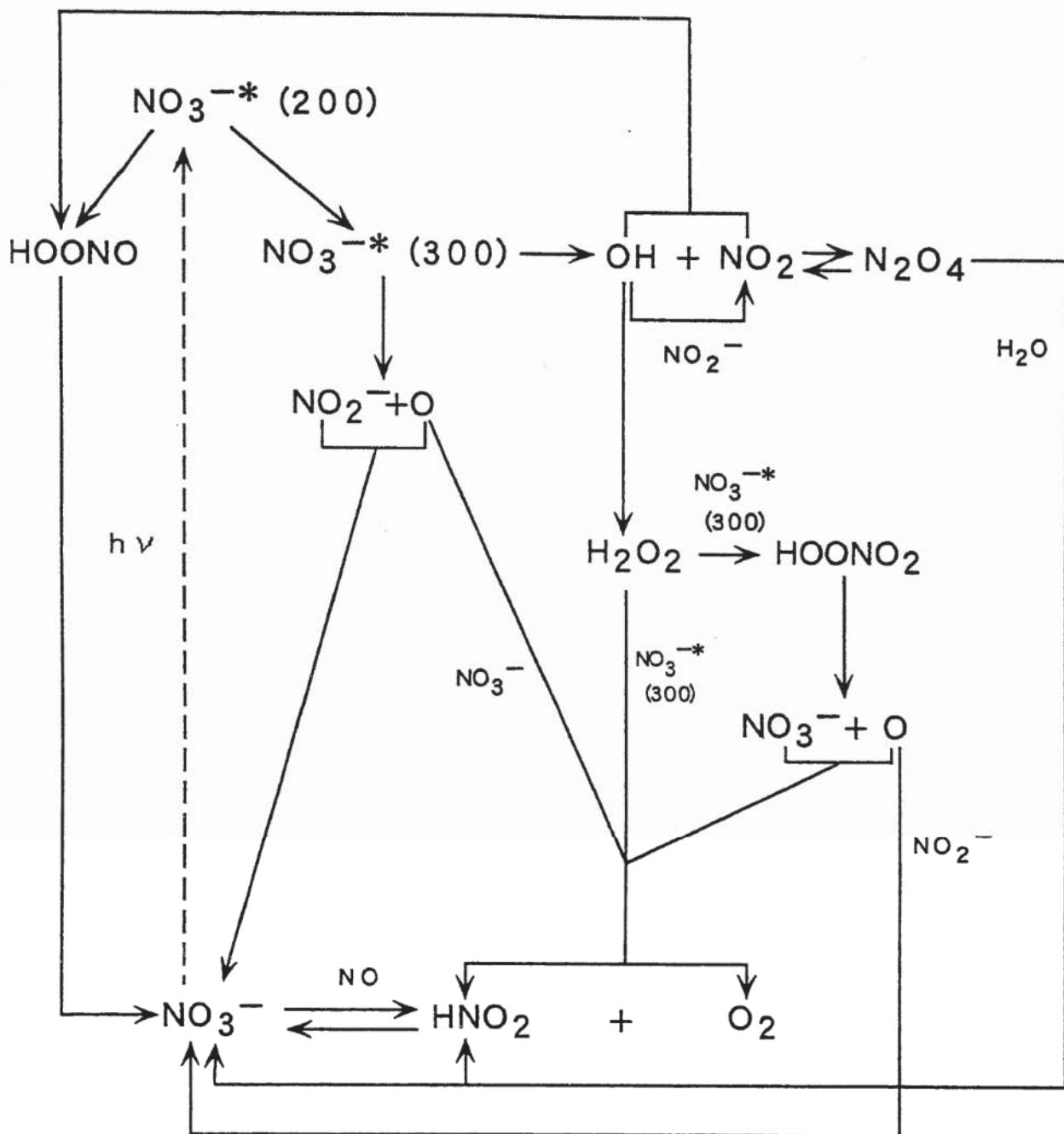
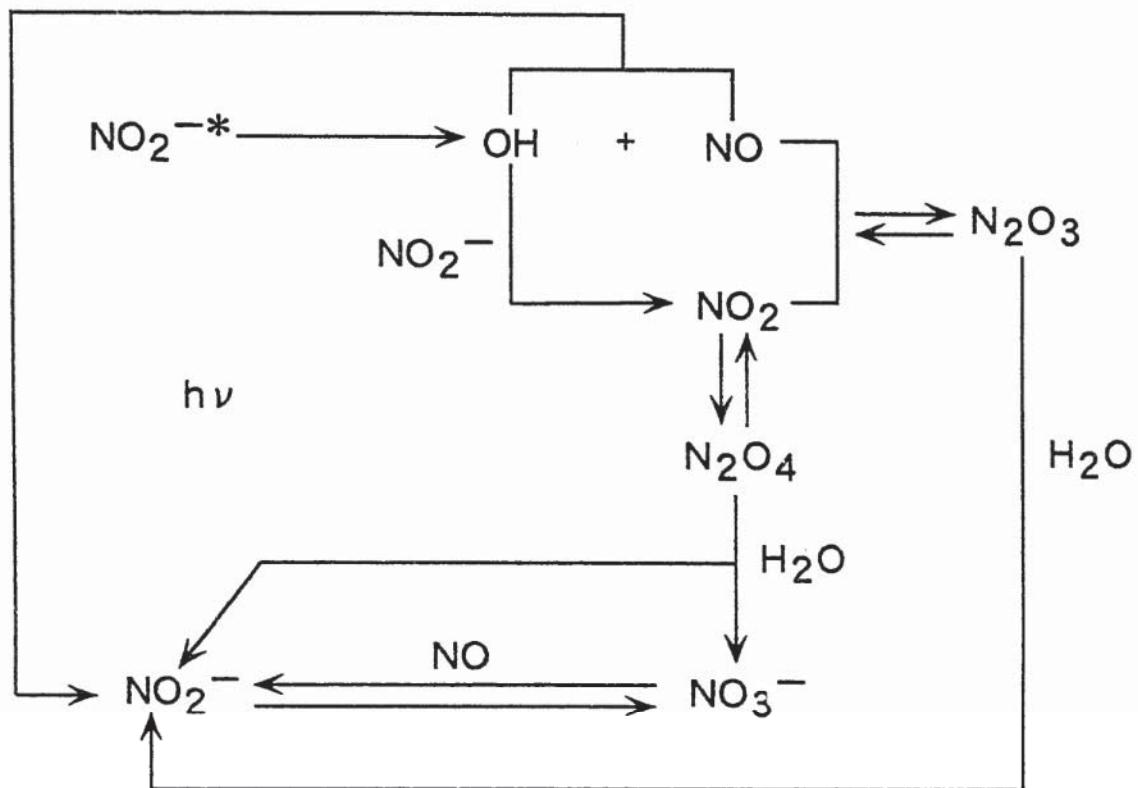


図1.1 硝酸イオンの光反応スキーム⁷⁾

図 1.2 亜硝酸イオンの光反応スキーム¹⁰⁾

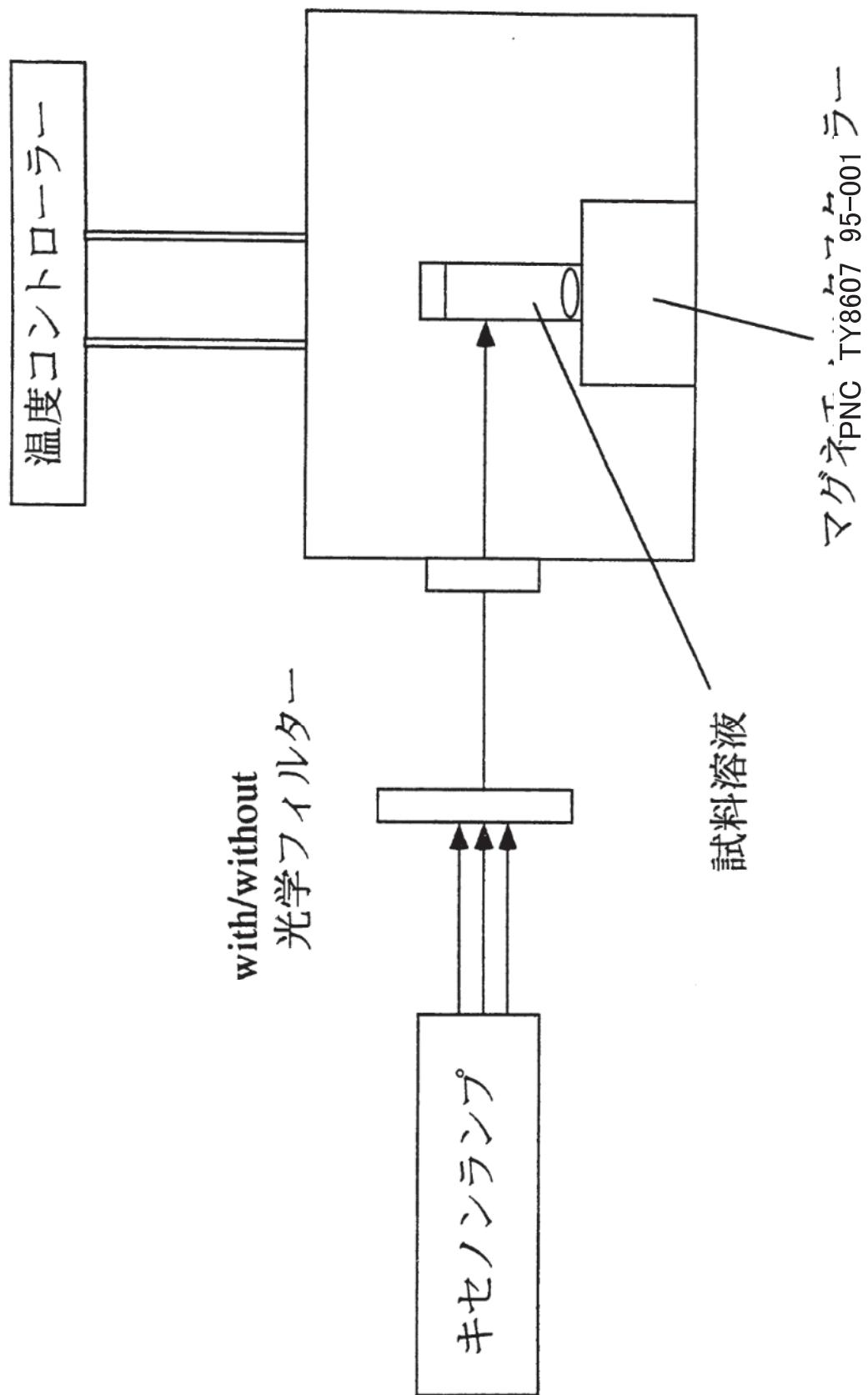


図 2
光照射装置

マグネPNC TY8607 95-001 ブー

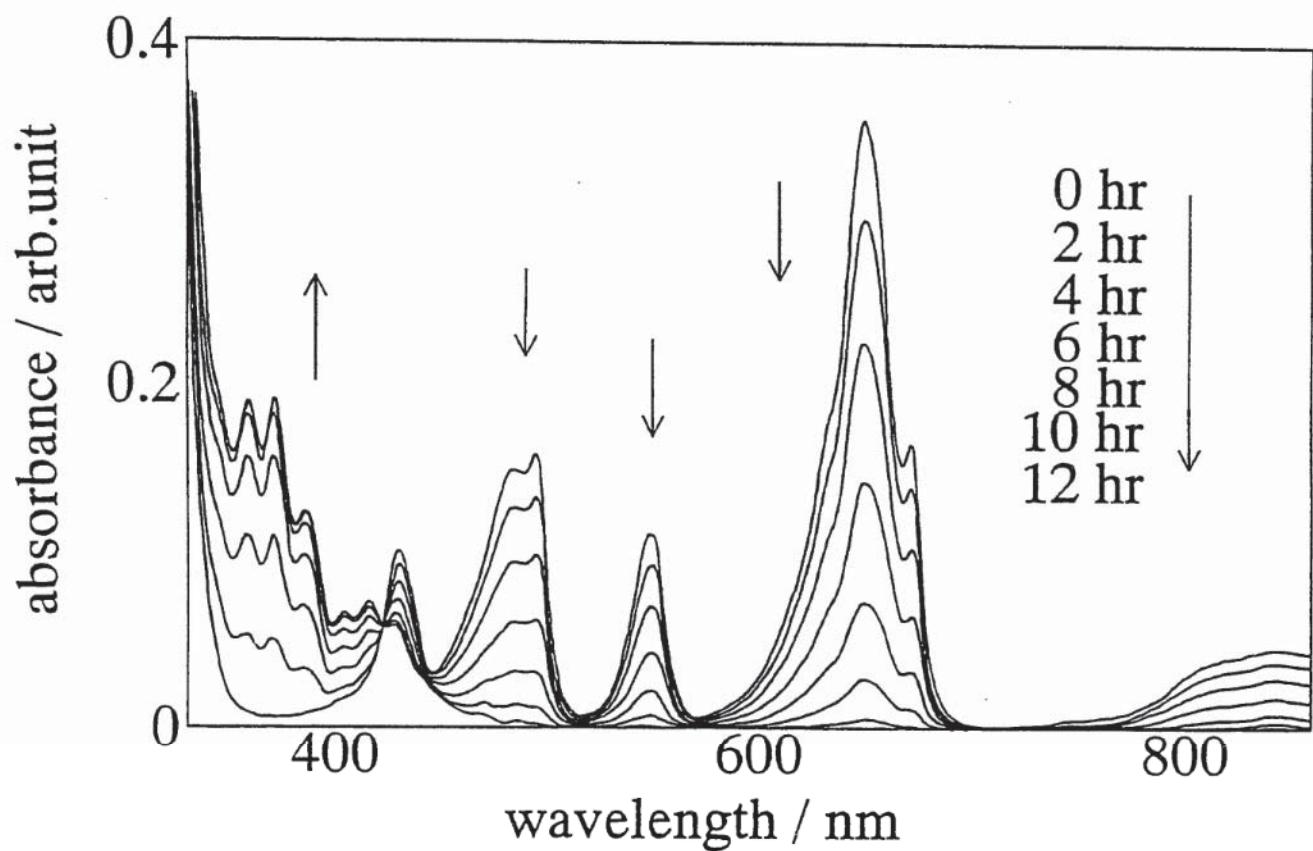


図3 NO_3^- 存在下におけるU(IV)の吸収スペクトルの経時変化。

$[\text{U(IV)}] = 0.009 \text{ M}$, $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$, and $[\text{H}^+] = 0.5 \text{ M}$
イオン強度: 3.5 M, 温度: 40°C.

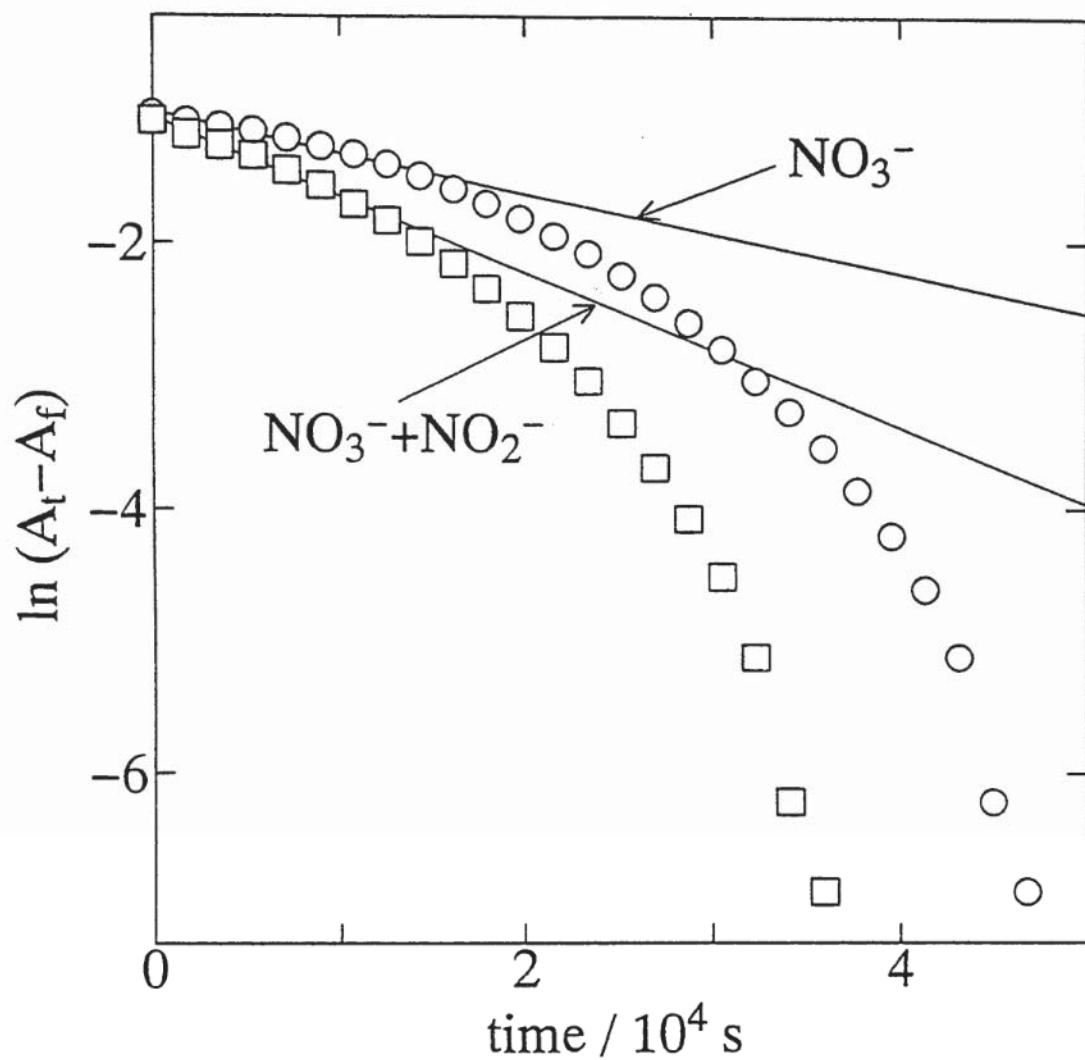


図4 NO₃⁻によるU(IV)の酸化反応における擬一次プロット. ○:NO₃⁻のみ, □:亜硝酸を事前に共存させた場合.

[U(IV)] = 0.009 M, [NaNO₃] = 0.3 M, [H⁺] = 0.5 M
イオン強度 = 3.5 M, 温度 = 40 °C.

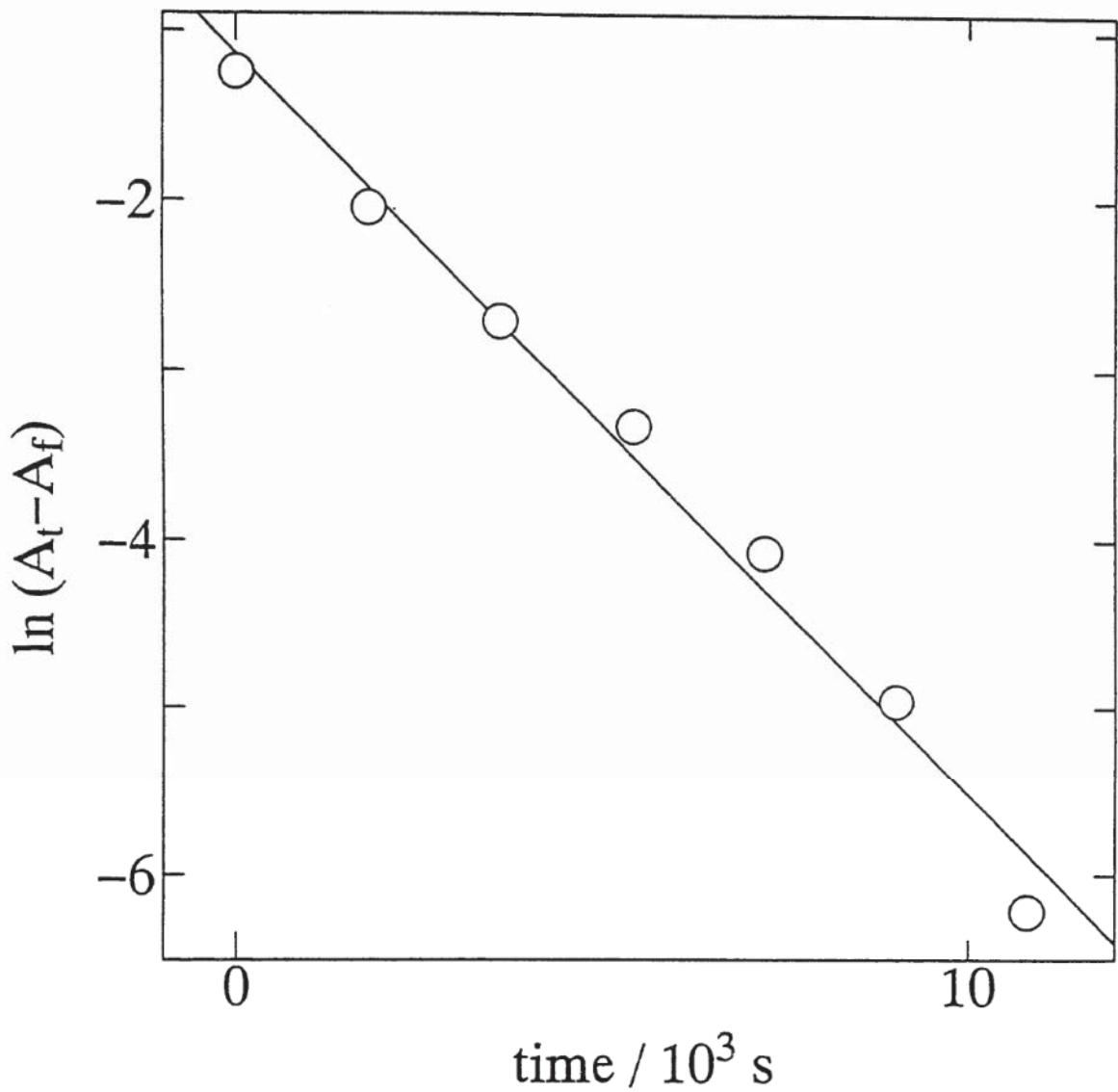


図5 HNO₂によるU(IV)の酸化反応における擬一次プロット。

[U(IV)] = 0.009 M, [NaNO₂] = 0.3 M, [H⁺] = 0.5 M
イオン強度 = 3.5 M, 40°C.

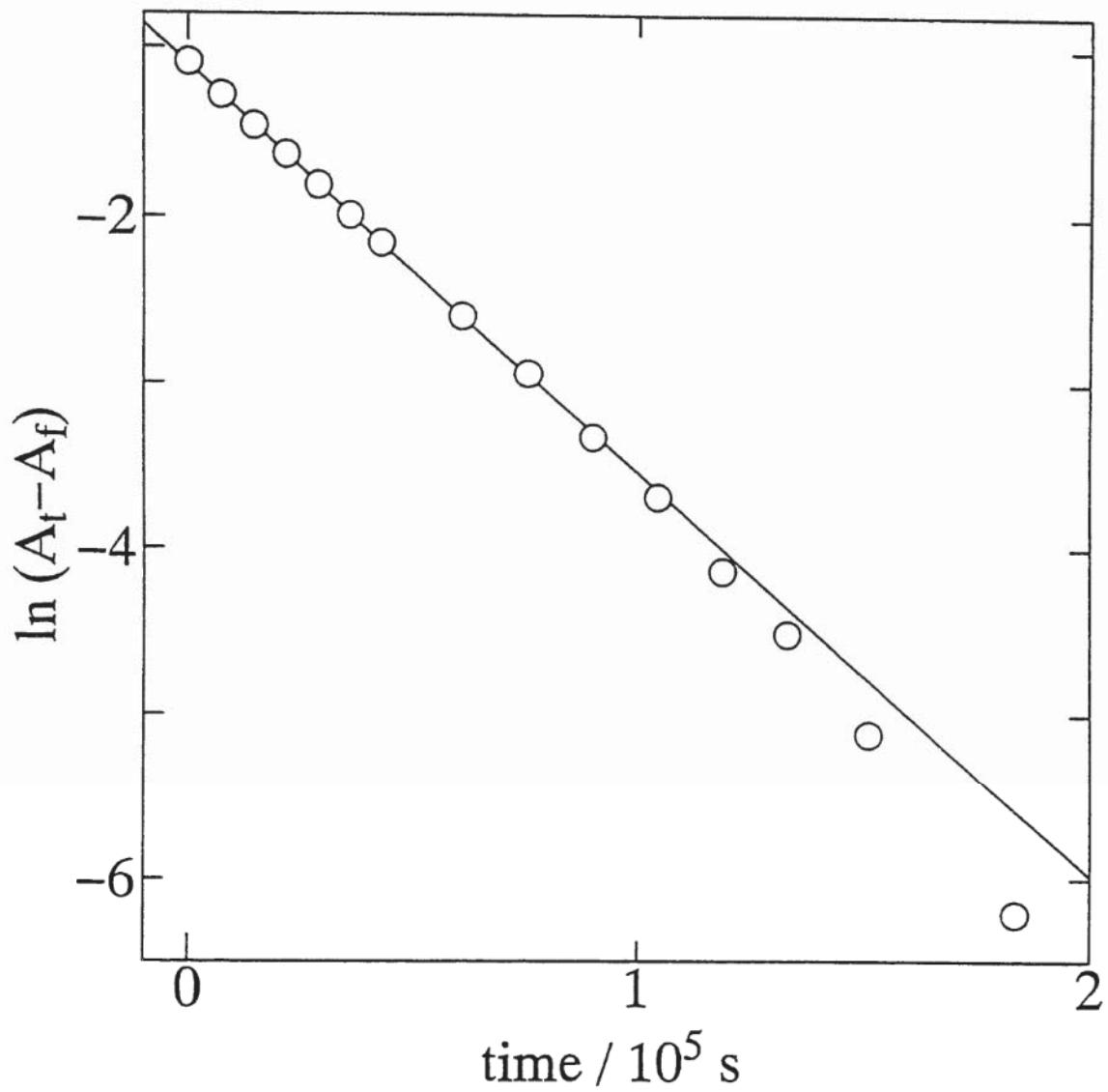


図6 キセノン光照射下の NO_3^- によるU(IV)の酸化反応における擬一次プロット
 $[\text{U(IV)}] = 0.009\text{M}$, $[\text{NaNO}_3] = 0.3\text{ M}$, $[\text{H}^+] = 3.5\text{ M}$
イオン強度 = 3.5 M, 20°C.

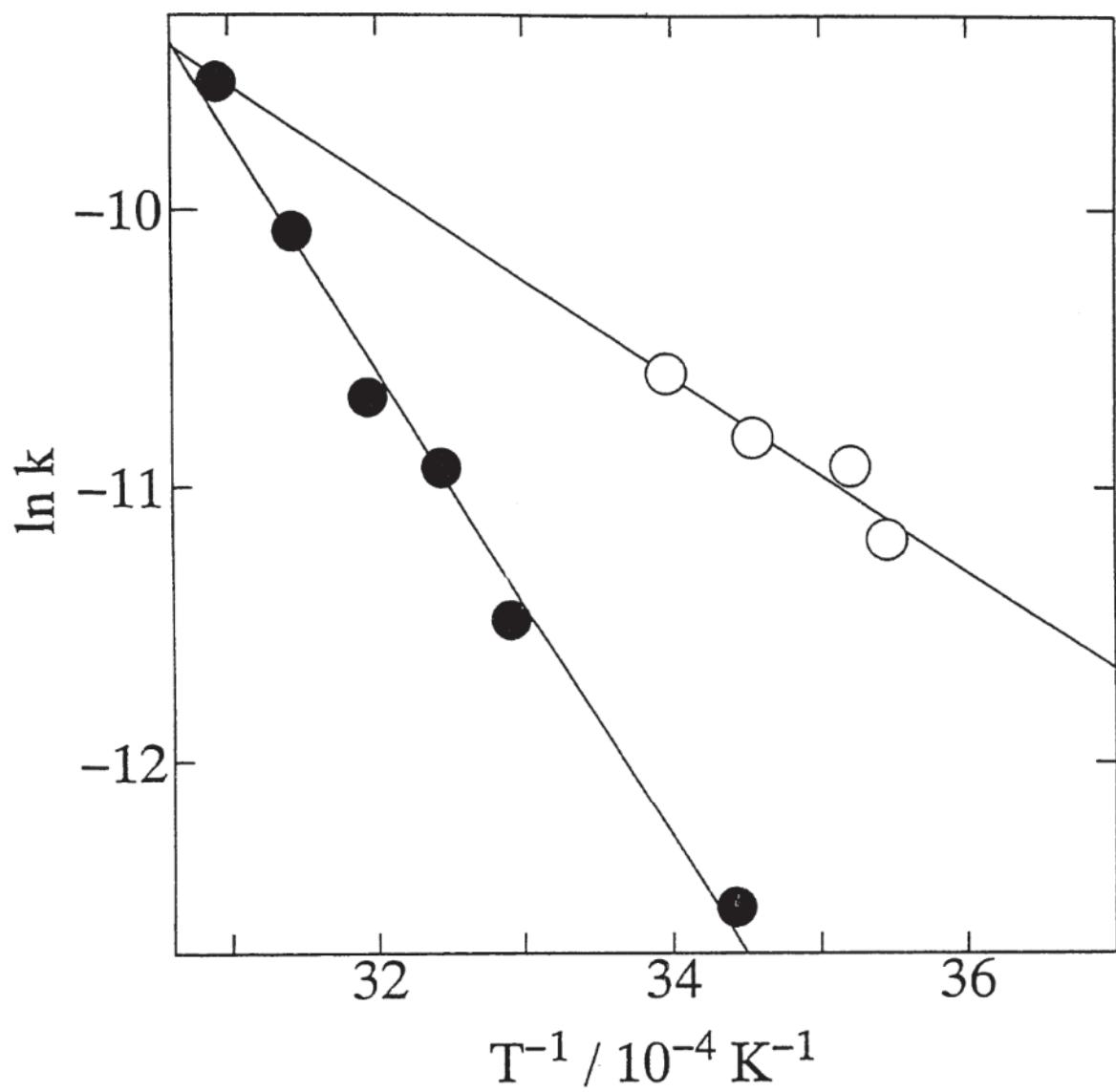


図7 反応速度定数kの温度依存性

[U(IV)] = 0.009 M, [NaNO₃] = 0.3 M, [H⁺] = 3.5 M
イオン強度=3.5M. ●: 暗反応(40°C), ○: 光反応(16°C).

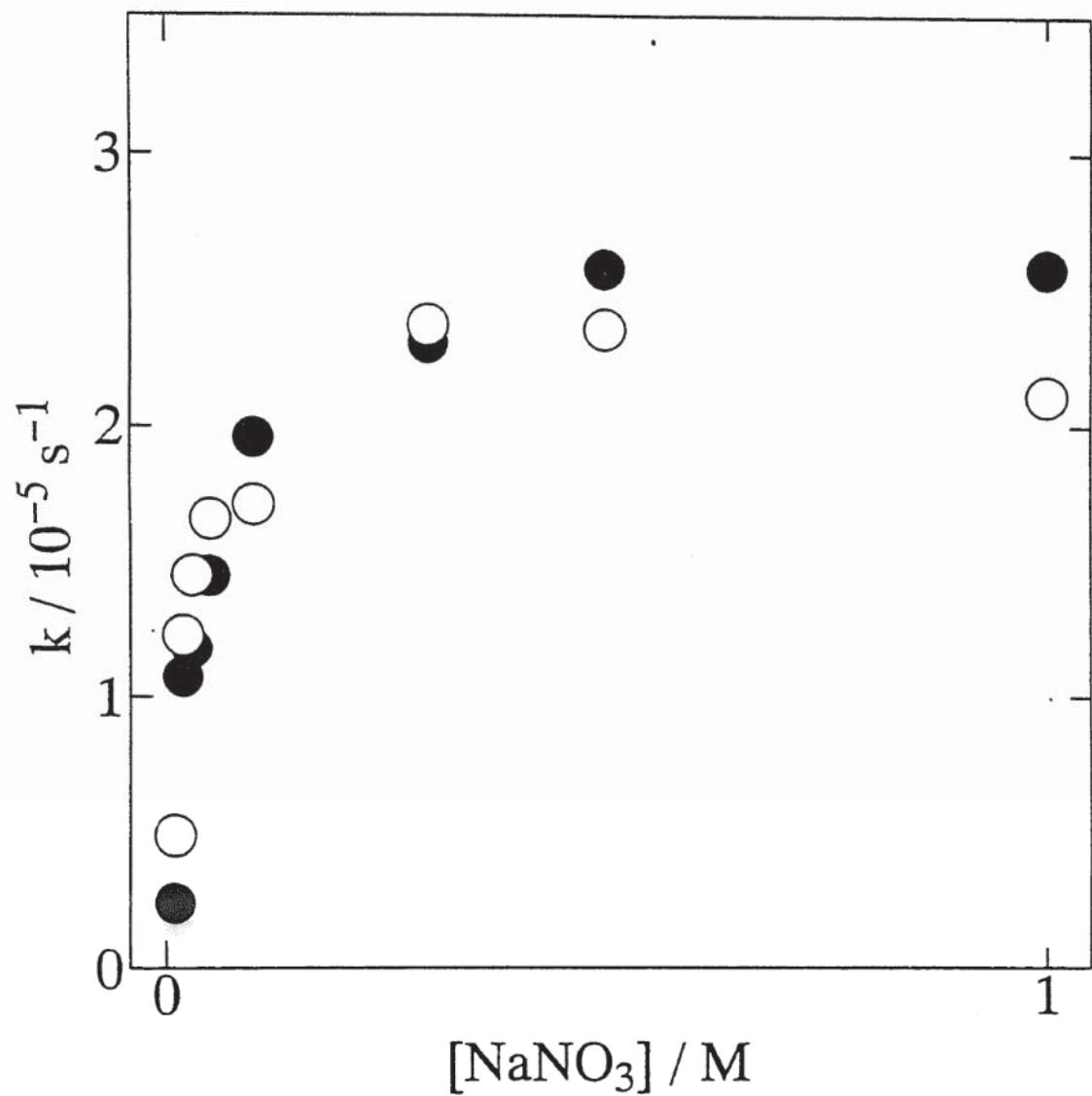


図8 反応速度定数kの硝酸イオン濃度依存性
 $[U(IV)] = 0.009 \text{ M}$, $[H^+] = 3.5 \text{ M}$, イオン強度=3.5 M
●:暗反応(40°C), ○:光反応(16°C)

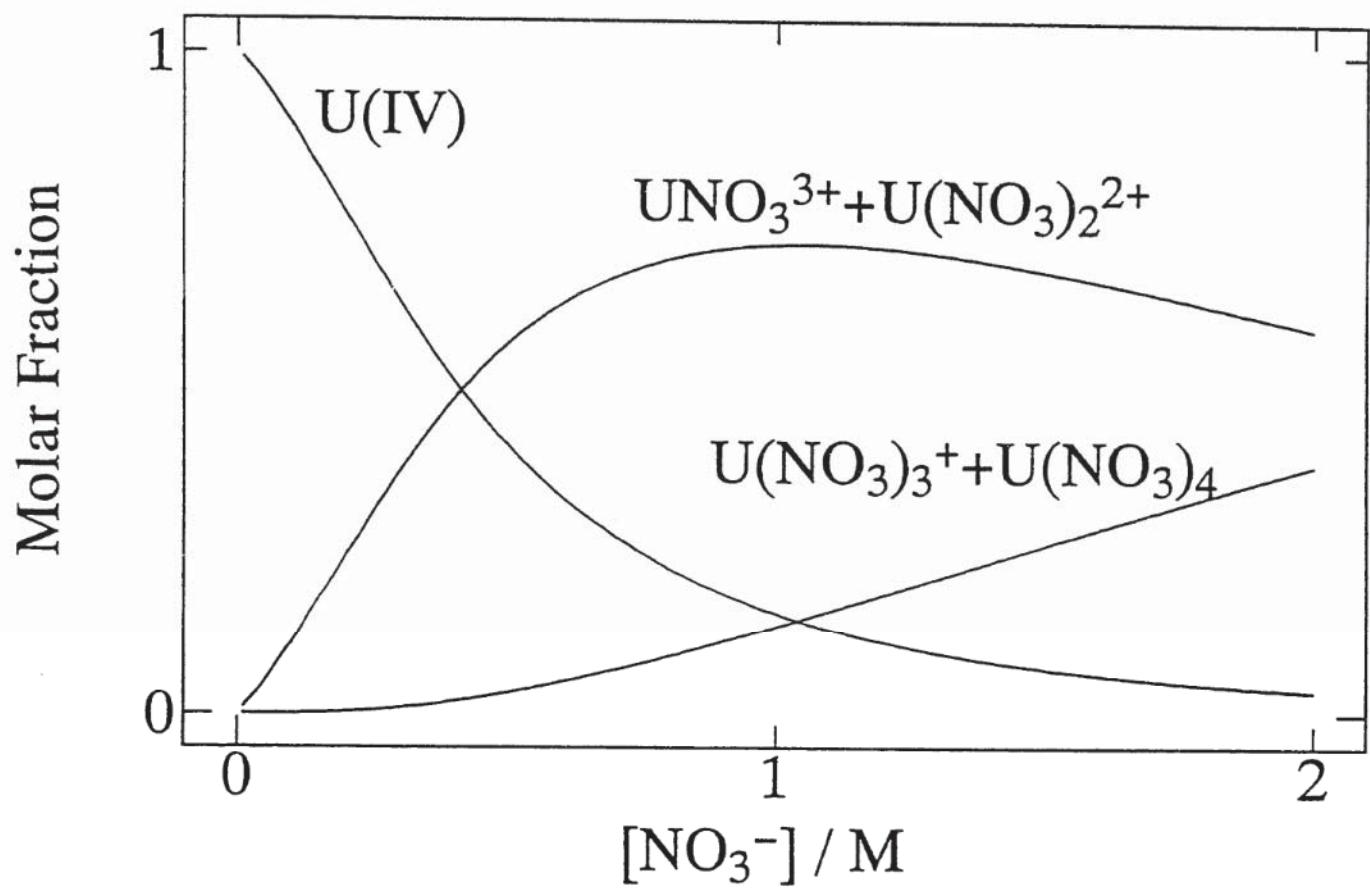


図9 U(IV)硝酸錯体の存在分布

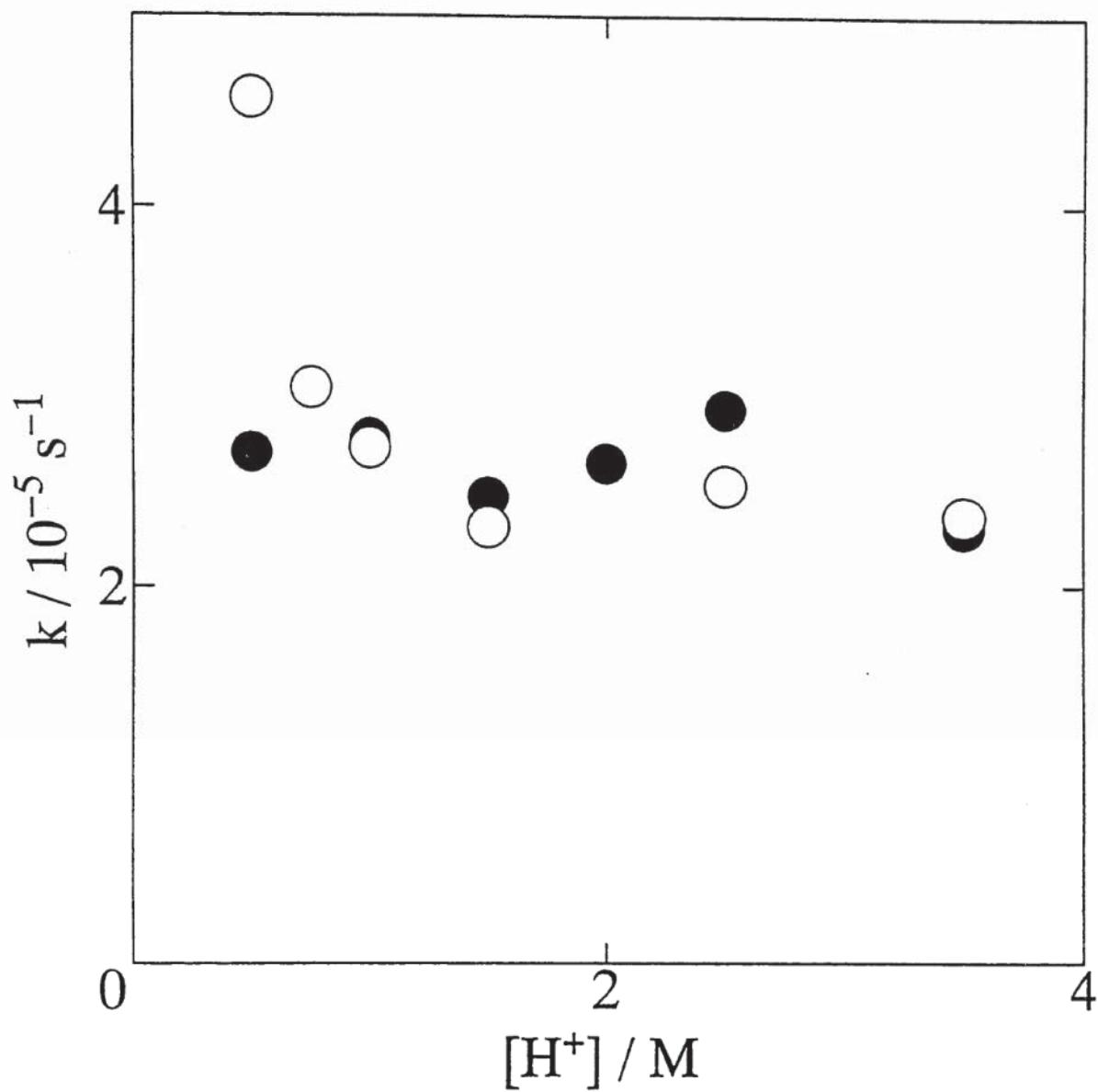


図10 反応速度定数kの水素イオン濃度依存性
 ●: 暗反応(40°C), ○: 光反応(16°C), $[\text{U(IV)}] = 0.009 \text{ M}$
 $[\text{NaNO}_3] = 0.3 \text{ M}$, イオン強度 = 3.5 M.

表1 キセノン光照射下及び未照射下で測定された
反応速度定数k

照射波長 nm	k s ⁻¹	温度 °C
全領域	2.4×10^{-5}	16.0
420nm以下未照射	3.5×10^{-6}	16.0
未照射	3.6×10^{-6}	17.3

(2) TRU元素の光酸化還元反応
(硝酸溶液中のプルトニウムとネプツニウムの
光化学的原子価調整に関する基礎研究)

動燃事業団 先端技術開発室

(2) TRU元素の光酸化還元反応

－硝酸溶液中のプルトニウムとネプツニウムの光化学的原子価調整に関する基礎研究

動燃事業団 先端技術開発室

Pu, Np混合硝酸溶液からNpを分離するための光化学分離技術が、ビューレックス再処理技術に関連して検討された。試験試料中のそれらの原子価は、Pu(III)とNp(V)に調整され、これはビューレックス再処理の分配工程における、Pu製品流の原子価状態に模擬された。そしてPuとNpの濃度は、それぞれ $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ であった。実験は、硝酸濃度と光照射強度を変化させた条件下で実施され、Puイオンの酸化還元反応速度は、酸濃度と同様に光照射強度にも強く影響されることがわかった。

これらの実験から、10倍当量のHAN、ヒドラジンを含む3N HNO₃溶液において水銀ランプ光、0.015Wの照射率、10分以内の照射で、95%以上のPu(III)がPu(IV)に酸化され、さらに継続する照射においても原子価は変化しないことが確認された。

一方、Np(V)は光照射の間、酸化も還元もされなかった。これらの原子価状態、Pu(IV)とNp(V)は、TBP-n-ドデカン/HNO₃溶媒抽出による分離に最適であることから、水銀ランプを用いた光化学分離が技術的可能性を有していると結論された。

1. はじめに

現在使用済燃料再処理工場では、湿式のビューレックス法が採用されている。この方法は、使用済燃料を硝酸で溶解し、TBP（トリブチルフロスフェイト）-n-ドデカンを用いた溶媒抽出により、回収目的元素のウラン(U)とプルトニウム(Pu)を、核分裂生成物(FP)、その他の元素から分離するものである。

この工程技術では通常、抽出および逆抽出工程の前の調整工程において、図1¹⁾に示されるような元素の分配係数に応じてこれらの元素は溶媒側に抽出されやすい、あるいは抽出されにくい原子価に、酸化還元試薬や硝酸濃度調整を用いて、調整されている。

このような原子価調整と抽出、洗浄、逆抽出等の操作を順次行うことにより、U, Puの製品側とその

他の元素 (FPおよびTRU元素) との高い分離係数が確保されている。

しかし、アクチノイド系列元素は、その化学的性質が類似しており、表1²⁾に示すように、工程条件の変動に伴って、多くの原子価状態をとり得るためU, Puとネプツニウム(Np)の分離は、多くの場合難かしい課題である。そのため通常の再処理工程では、多くのNpがPuの製品側に混存しているとの報告が多い。表2³⁾に、種々の再処理関連施設での各工程におけるNpの原子価および分配挙動が、数多くの文献から調査され、まとめられている。ここに示されるように、各施設間の工程条件の差により、また同一工程内にあっても、その分配挙動は大きな変動があることがわかる。

一方最近、使用済燃料中のTRU元素を積極的に回収し、U, Puとともに燃焼させようとする研究が

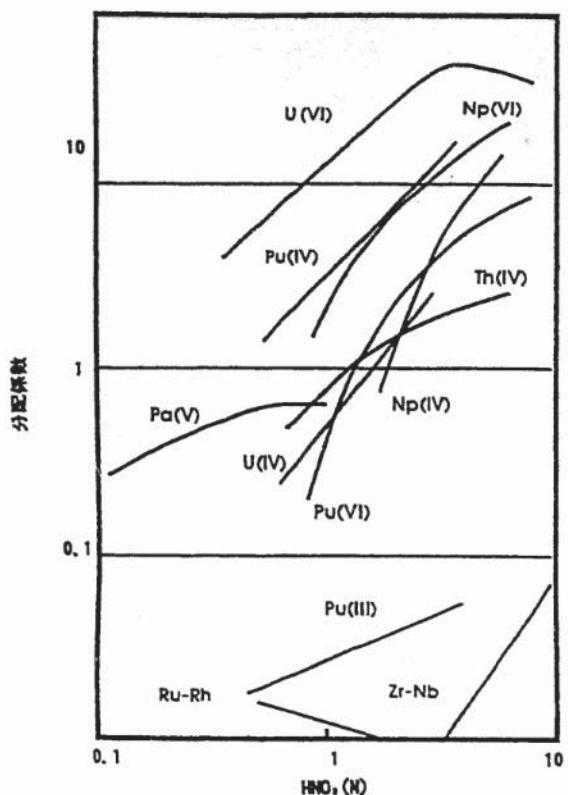


図1 30% TBP/nドテカンと硝酸間のプルトニウムとネプツニウムの分配比数¹¹⁾

検討されはじめた。この研究を推進してゆくためには、その前提としてTRU元素の分離技術が必要であり、効率的な分離、精製回収方法の確立が求められる事になる。

一つの可能性ある方法として1970年代ごろから光溶液化学の知識を再処理工学技術へ応用する研究が数多く実施され、その適用方法がしだいに確認されてきている^{4,5,6,7)}。そこで本報は、光エネルギーの照射により、目的元素を溶媒抽出分離に適した原子価状態にする、光酸化還元によるPu,Npの原子価制御の適用性について検討した。

その結果として、相互分離に必要な原子価制御が可能であるとの、基礎的な成果を得たので報告する。

表1 アクチニド6元素²のとりうる酸化状態²⁾

Th	Pa	U	Np	Pu	Am
4	3 (?)	3	3	3	2†
	4	4	4	4	4
	5	5	5	5	5

*水溶液中の通常の酸化数をイタリック体で示す。

↑ CaF_3 中に遊離されているか、ジヨウ素化物として

表2 さまざまなピューレックスプロセスにおけるネプツニウムの挙動¹¹⁾

Plant	Np valence after dissolution	Extraction of Np at co-extraction stage	Np distribution at U-Pu separation stage			Np in raffinate at U purification stage
			reducent	U fraction	Pu fraction	
Trombay in India	(V) mainly, (IV) (30–35%) at higher acidity	80–90%	Fe (II)	~60%	~40%	~10%
MILLI in Germany	(V) oxidized to (VI) with prolonged boiling	~90%	U (IV)	50–85%	50–15%	99–99.5% (dilute flowsheet)
WAK in Germany	//	~50%	U (IV)	30–93%	70–7%	–
ORNL in USA	IV : V : VI ≈ 10:80:10	~80%	Fe (II)	~0%	~100%	–
Windscale in UK	(V)	~70%	Fe (II)	~85%	~15%	~100%

2. PuおよびNpの光化学挙動原理

PuおよびNpの混合硝酸溶液系では、光照射により、Pu, Npおよび硝酸による光吸收が生じる。

Pu, Npの各原子価状態別および硝酸溶液の光波長吸収特性が、各々図2、3⁸⁾および図4に示される。

これらの図に示されるように、Pu, Npの各原子価状態に応じて、紫外域から赤外域での吸収波長特性はかなり異なる。

一般的に、光を吸収した分子種は励起された後、次の3つの過程のいずれかを経て、基底状態に戻ると考えることができる。

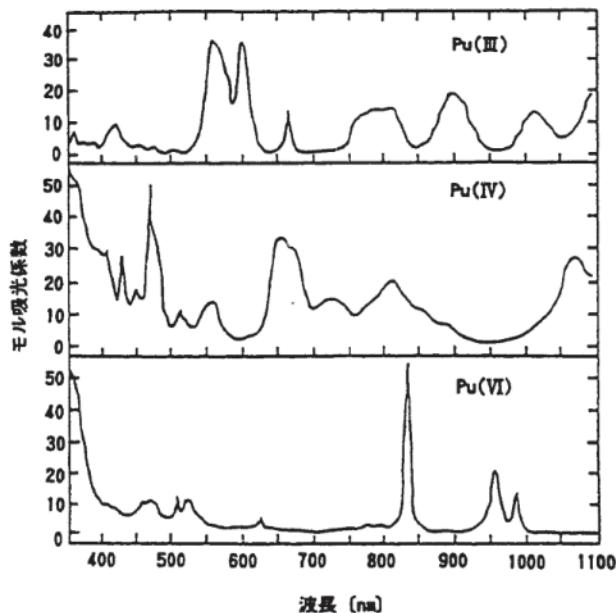
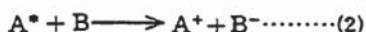
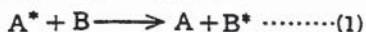


図2 P_t の光吸収スペクトル⁵⁾

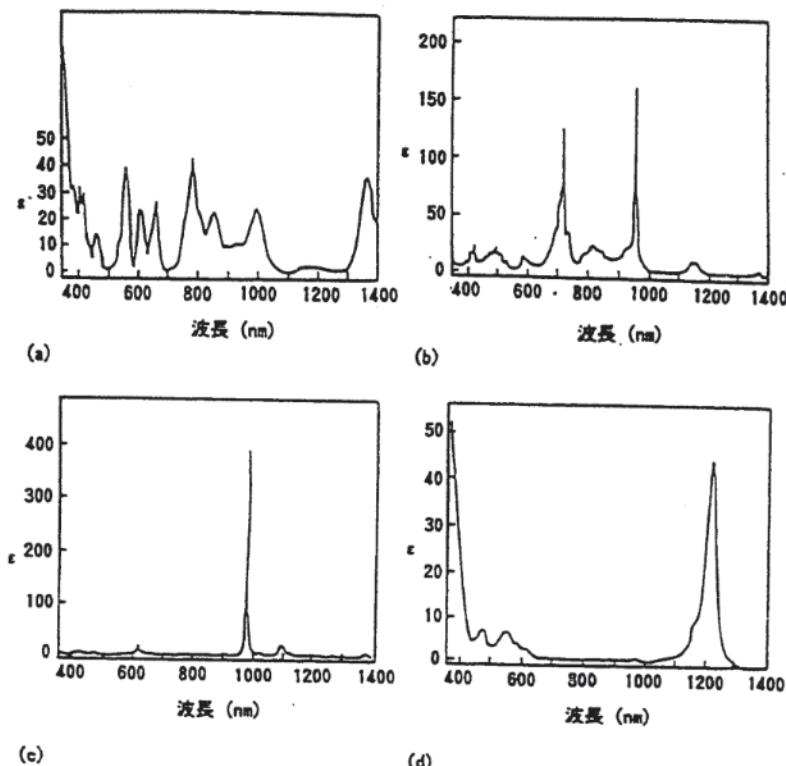


図3 2M過塩素酸溶液中のネプツニウムイオンの光吸収スペクトル⁸⁾
:(a)Np(III) : (b)Np(IV) : (c)Np(V) : (d)Np(VI)

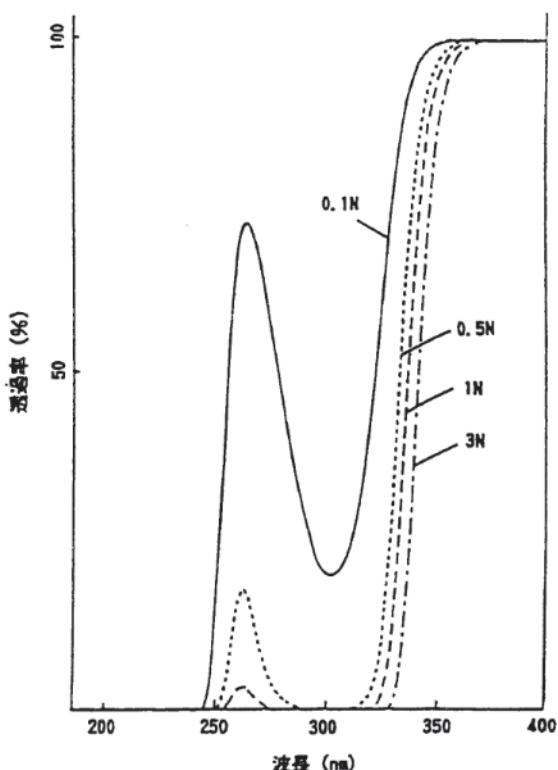


図4 硝酸の吸収スペクトル
(HNO_3) = 0.1N, 0.5N, 1N, 3N

(1)は、光吸収して励起状態にあるA*が他の分子種Bにエネルギーを与え、基底状態へ戻る過程、(2)は、A*が電子をBに与え、AはA+に酸化される。酸化的電子移動過程、(3)は、A*がBから電子を受け、AがA-に還元される、還元的電子移動過程である。

光吸収励起した分子種が、上記3つの反応の内どの過程をとるかは、それぞれがもつ酸化還元電位の相対的な差およびその度合に依存する。

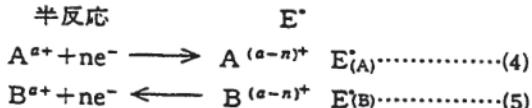
Pu, Npの硝酸溶液中における光化学的挙動を考える場合、(2)および(3)の酸化還元過程が重要となる。この他に、硝酸溶液の場合、光を吸収し別の分子に分解し、その分解生成物が、共存する分子に対して、酸化還元反応を起こさせる過程も重要となる。一例として、硝酸の光分解は次のように表わされる。



これらの様々な分子種が混存し、どの反応が優先的に起るかは、各々の酸化還元電位（標準電極電位、 E° ）の相対差により判断される。特に光を吸収し、励起された分子種に対する標準電極電位は、吸収した光のエネルギーに相当する電位だけ、酸化力が増加したり、還元力が増すと考えられる。そのため、光化学反応による原子価制御技術を考える場

合、特にこれらの、標準電極電位(E°)に係わる熱力学的考察が重要となる。

通常、酸化還元反応は、下記に示すように2つの半反応の標準電極電位 $E^{\circ}_{(A)}$ と $E^{\circ}_{(B)}$ を持った組み合わせにより起こると見なすことができる。



この2式が相反する矢印の方向に進行し、酸化還元反応が起こる場合、(4)式のA^{a+}は電子受容体（酸化剤）となり、(5)式のB^{(a-n)+}が電子供与体（還元剤）となって、酸化還元反応が成立していることになる。

いろいろな分子種が共存している場合、どの半反応とどの半反応が酸化還元反応を起こすかは、それぞれがもつ標準電極電位の差の大きさにより決まる。それは次の標準状態におけるギアスの自由エネルギーの差 (ΔG°) と標準電極電位の差 (ΔE°) の関係式からも判断される。

$$\Delta G^\circ = -nF\Delta E^\circ \dots\dots\dots(6)$$

ここで ΔE° :二つの半反応の電位差($E^\circ_{(A)} - E^\circ_{(B)}$)

F : ファラディー一定数

このギブスの自由エネルギーの変化 ΔG° が負の場合には、変化過程は矢印の方向に自発的に起こり、 ΔG° が正の場合には、逆の方向に自発的に変化が起こる。平衡状態は ΔG° がゼロである。

また ΔG° は、次のように、反応の平衡定数との関係がある。

R：气体定数，K：平衡定数

すなわち、 ΔG° が負で大きければ、平衡定数は大きくなり、反応の自発的進行方向、程度についての情報を与える（しかし反応速度はわからない）。

以上のことから、いろいろな分子種が共存している場合、いつ、どの酸化還元反応の組合せが起るかは、各半反応の標準電極電位の差の大きさの違いから主に判断される。

そこで、Pu, Npの混合硝酸溶液中における様々な分子種、および硝酸の光分解生成物の分子種の標準電極電位⁹⁾を整理し、図5に示した。

光吸収した後の励起された分子種の酸化還元電位は、同じ分子種であっても、図5に示される電位とは異なってくる。

すなわち、各半反応の左辺の分子種（電子受容体）が光励起されると、そのエネルギーだけ酸化力が増加し、右辺の分子種（電子供与体）が光励起されると、そのエネルギーだけ還元力が増加する。

その勵起されたエネルギーは吸収した光の波長に

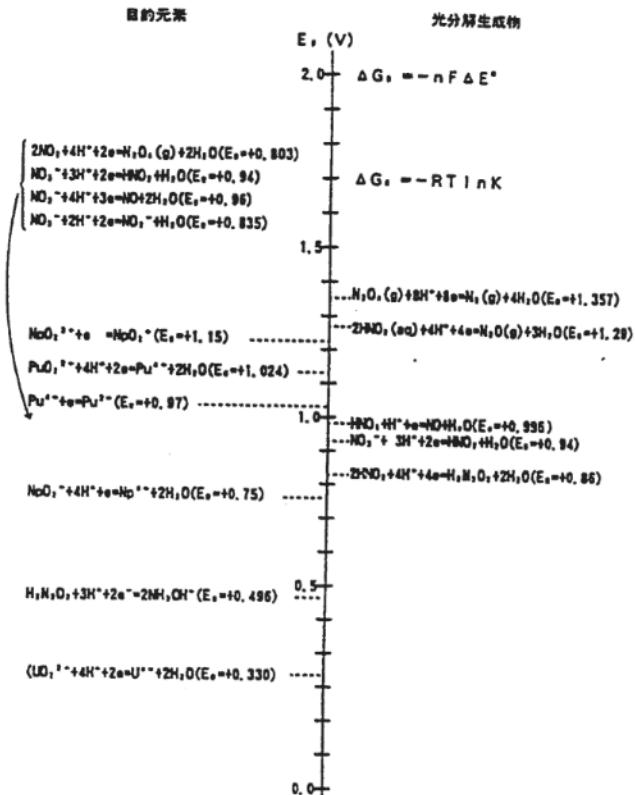


図5 硝酸溶液中のU, Pu, Npの標準電極電位

より、

$E=h\nu$ で表わされる。

ここで h : プランク定数

ν : 振動数

E：光のエネルギー

そのエネルギーは波長が400nmで3.10eVとなり、800nmでは1.55eVとなる。

このエネルギーの大きさと、図5の電極電位の大きさから判断すると、水銀ランプのような波長約300nmから600nmの範囲の光を液中の分子種が吸収すると、その光励起された分子種は、共存する他のどの基底状態にある分子種よりもはるかに酸化力が強くなったり、還元力が強くなったりすると考えられる。

3. 光照射実験

Pu, Np混合硝酸溶液からPu, Npを光化学的に分離するための基礎試験を行うに当たり、ピューレックス再処理工程の各工程におけるU, PuおよびNpの原子価状態を、図5の標準電極電位と工程条件から解析した。

その検討結果を図 6 に示す。

まず溶解工程の約100°Cに加熱された硝酸溶解液中では硝酸、亜硝酸および亜硝酸ガスの発生により

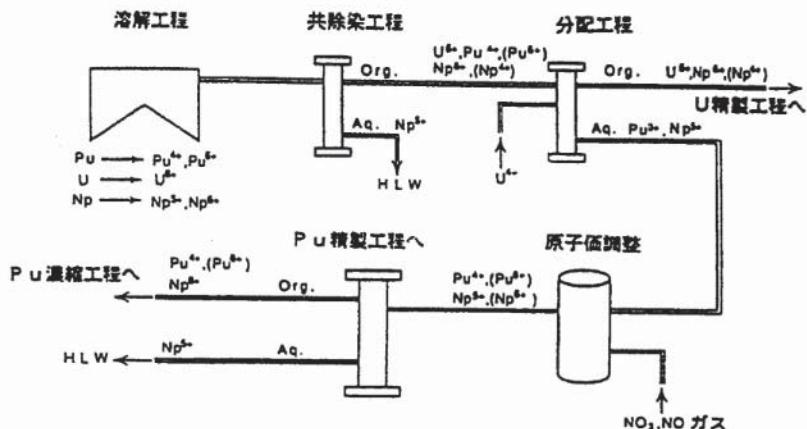


図 6 再処理工場の工程におけるU, PuとNpの原子価状態

酸化状態が強く、U, PuおよびNpの原子価は各々、Pu(IV)、Pu(VI)、U(VI)およびNp(V)、Np(VI)になっている。溶解後この溶解液は、3N硝酸溶液に調整され、共除染工程に送られる。

共除染工程では、ほとんどのU, Puは溶媒側に抽出され、Npは図1から判断されるように、Np(VI)が溶媒側に、またNp(V)の3N硝酸での分配係数が約0.1である³⁾ことからNp(V)が水溶液側に分配される。

共除染された溶媒中のU, Puは、分配工程でウラナス(U⁴⁺)が添加され、Pu(IV)だったPuの原子価がPu(III)に還元される。このときNp(VI)もNp(V)さらに一部はNp(IV)にまで還元される。

これにより、Pu(III)は溶媒から水溶液中に逆抽出され、Np(V)も水溶液中に同伴する。Uは溶媒中に残り、Np(IV)も溶媒中に同伴する。

以後、UはU精製工程へ、Puは亜硝酸ガスで再びPu(IV)に酸化され、Pu精製工程で精製される。この亜硝酸ガスでの再酸化工程では、亜硝酸水溶液における酸化還元電位(HNO₂ + H⁺ + e = NO + H₂O E° = 0.996)よりも、亜硝酸ガス発生工程からのガス(NO₂, NO)による酸化還元電位がかなり高いことから(2NO₂(g) + 8H⁺ + 8e = N₂(g) + 4H₂O E° = 1.363, 2NO(g) + 4H⁺ + 4e = N₂(g) + 2H₂O E° = 1.678)⁹⁾ NpはNp(VI)まで一部は酸化されていると考えられる。そのためそのNp(VI)は、Pu製品側に再び同伴してしまうものと思われる。

このような考察から、本研究では、光化学的手法の実験室規模の研究条件として、再処理工場において最も適用の可能性がある工程条件の中から、単純な系を選び、分配工程後のPuの再酸化(Pu(III) → Pu(IV))工程条件を取り上げることとした。

すなわち、Pu(III)とNp(V)の混合硝酸溶液を、

この光照射実験の初期溶液とし、光照射により100%のPu(III)がPu(IV)に酸化されるのか、さらにPu, Npの相互分離に必要な原子価条件に制御できるのか、実験的に確かめることとした。

3.1 原子価濃度分析

光照射実験で使用した溶液の液量は約2mℓの少量であることから、一定時間照射した後の分析のための1回ごとの試料採取量は、10~20μℓ程度でなければならない。またPu, Npの溶液濃度は各々1×10⁻⁴mol·dm⁻³および1×10⁻³mol·dm⁻³であり、その濃度は混合溶液中の従来法の吸光光度分析法では検出限界濃度で、しかも各原子価による相互の吸光スペクトルの影響があり、精度良い定量が困難であると判断した。

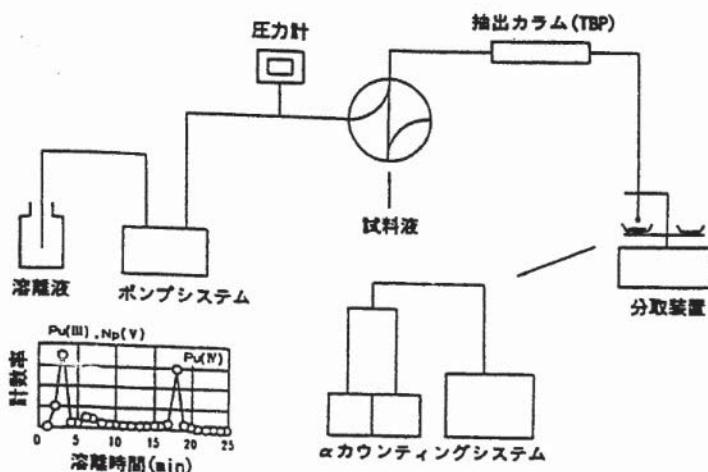
そこで本研究では、液体抽出クロマトグラフィーとα-放射能分析法を採用することとした。この方法の概略図を図7に示す。

まず試料溶液の20μℓが、珪藻土系の担体にTBPが保持され、充てんされている液体クロマトカラム、(100~200メッシュ)中に通される。各原子価のPu, Npは、各々固有の時間カラムに保持された後、分別されてカラムから流出してくる。流出液の一定液量(約1mℓ)ずつフラクションコレクターで、α-放射能分析用試料皿中に採取される。

各試料皿は蒸発乾固された後、α-放射能分析装置にかけられる。

抽出クロマトグラフ分析結果の一例を図8に示す。この試料溶液中には、Pu(III)、Pu(IV)、Pu(VI)およびNp(V)が混在し、各々の持つ固有の保持時間に従い、抽出分離されていることがわかる。

この結果では、Pu(III)とNp(V)はカラムでほとんど保持されないため、同時に流出してくる。その

図7 抽出クロマトグラフ- α カウンティング分析法の系統図

ため、これらを分別するため、このフラクション溶液は α -波高分析により、PuとNpを分別定量した。 α -波高分析結果の一例を図9に示す。この図に示されるように、 α -波高分析により、Np-237からの α -放射線とPu-239、240および238からの α -放射線にエネルギー分別ができる、各々の比放射能と α -放射能計数率から、Pu(III)およびNp(V)の濃度が計算される。

3.2 光照射実験装置

本研究で用いられた光照射の実験装置を図10に示す。光源は水銀ランプ(200W)を用いた。この水銀ランプ光の波長特性を図11に示す。この光はフィルターで波長選択されることなく、コリメータで約1cm ϕ の平行ビームに絞られ、試料溶液に照射された。試料溶液の2mL入った照射セル部は、図に示されるように、セル下部にはスターulaが備えられ、光照射中常に溶液が均一になるようにされた。またセ

ルの両端には半導体型の恒温板が備えられ、セル内溶液温度が一定に保たれた。試料セルは10mm×10mm×30mmの石英型分光分析用セルを用いた。

3.3 光照射実験

光照射実験の手順を図12に示す。まずPu, Np混合溶液は原子価をPu(III)およびNp(V)に、HAN(硝酸ヒドロキミルアミン)とヒドラジン(N_2H_4)を用いて調整された。この一部を採取し、硝酸濃度を0.17N、1Nおよび3Nに調整した。水銀ランプの光照射強度は0.5Wと0.015Wの2水準を用い、一連の照射実験を行った。照射一定時間ごとに、20 μ Lの照射試料溶液を採取し、抽出クロマトラカムに通し、各々の原子価濃度分析を実施した。

抽出クロマトラカムからの流出液は、保持時間が1分間にごとに、フラクションコレクターにより、 α -放射能分析用の試料皿に1mLずつ採取された。

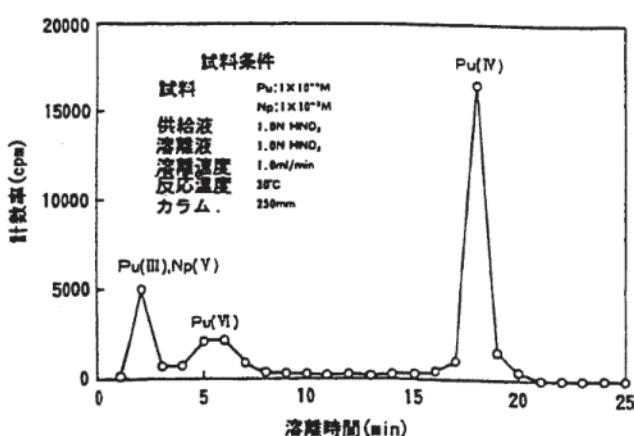
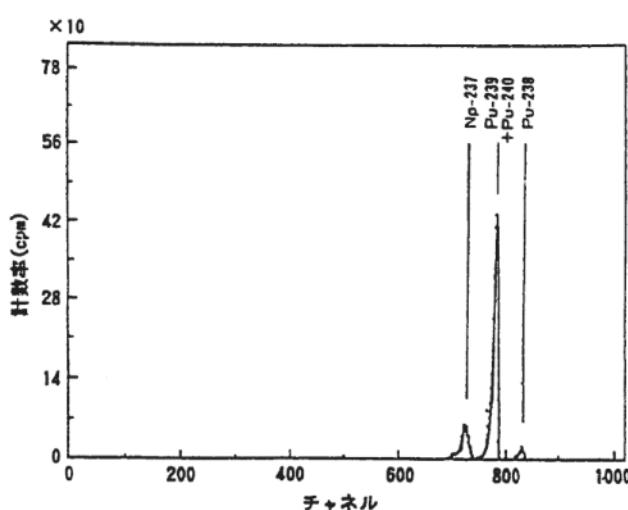


図8 抽出クロマトグラフによるPu, Np混合溶液の原子価分析

図9 PuとNpからの α -放射線の波高分析

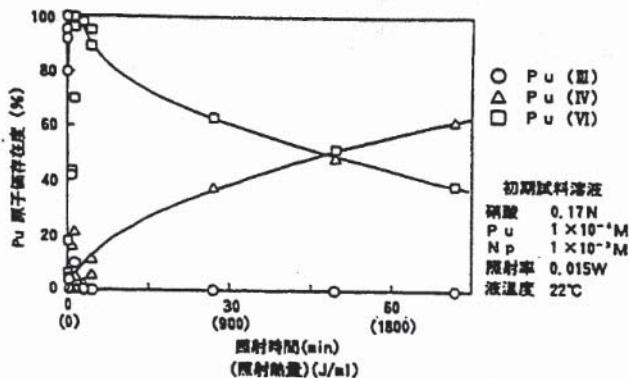
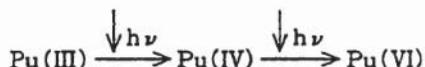


図14 光照射によるPuの酸化還元反応

り、光照射挙動を調べた。図15は、硝酸濃度が0.17NのときのPuの光照射挙動である。光照射開始から徐々にPu(III)は酸化され、約90分後に約20%まで減少し、平衡に達した。同様にPu(IV)は光照射後90分で、その存在比が約60%に増加し、ほぼ平衡に達した。さらにPu(VI)も光照射直後から徐々に増加し、同じ時間の後、約20%になり、ほぼ平衡に達している。

この結果は、



の光照射による酸化が進んでいることを示している。

さらに、Pu(III)が約90分後に約20%の存在量で平衡状態にあることは、Pu(III)→Pu(IV)の酸化反応とPu(IV)→Pu(III)の還元反応が平衡に達していることを示している。

図16は、同じ照射強度で、硝酸濃度が1Nのときの結果である。この場合、0.17Nのときの結果と比較すると、Pu(III)はさらに速く酸化され、その存在比は減少して、前述の結果と同様、約20%で平衡に達している。その平衡までの時間は、0.17Nの場

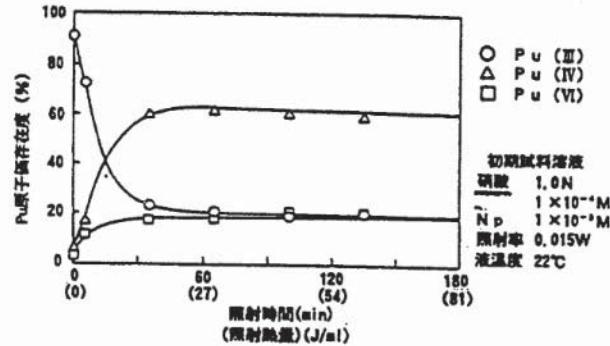


図16 光照射によるPuの酸化還元反応

合の結果の約1/3で、約30~40分であった。言い換えると、平衡に達するまでの時間は、硝酸濃度が0.17Nから1Nと増加したことにより、約1/3に短縮されたことを示している。しかし平衡に達する各原子価の濃度は同じであった。

図17は、3N硝酸の場合の結果である。この結果では、前述した結果の傾向がさらに顕著であり、Pu(III)の酸化は光照射後急激に起こり、約5分後には、ほぼゼロにまで減少している。一方Pu(IV)は、その反対に急激に増加し、約5分後には95%近くに達している。

さらに特徴的なことは、3Nの場合Pu(VI)が前述した二つの結果とは異なり、生成せず、ほぼゼロにあることである。

また、光照射の効果を確認するため、3N硝酸溶液の条件で、光照射しなかった場合（暗反応）のPuの挙動も調べた。

その結果は、図17中の点線で示されている。この図で示されるように、Pu(III)は、暗反応でも徐々に酸化され、5~6%の存在度まで減少するが、その平衡までの時間は、約120分以上と長い。

これらの結果の比較は、非常に興味ある。前述の

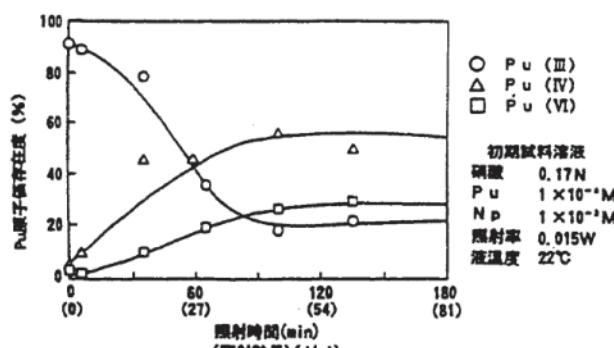


図15 光照射によるPuの酸化還元反応

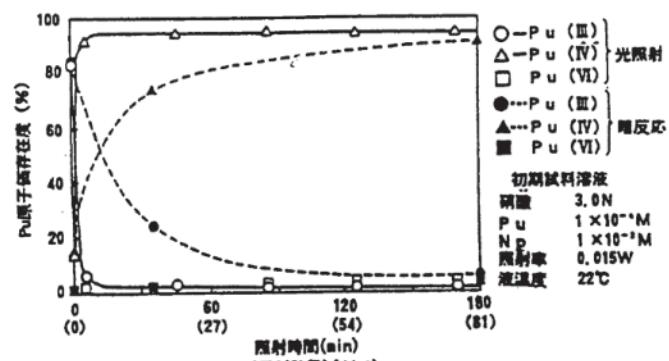
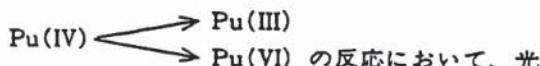


図17 光照射によるPuの酸化還元反応

0.17N および 1N 硝酸の場合には、Pu(III) および Pu(VI) の存在量が約 20% ではほぼ平衡に達していたのが、3N 硝酸溶液の暗反応の場合は、Pu(III) が約 5% で平衡にあり、Pu(IV) は数% 以下で、Pu(III) と Pu(VI) との平衡時の存在量は等しくない。

この結果の考察として一つ考えられることは、Pu(IV) の不均化反応、すなわち、



吸收励起状態での不均化反応における各々の原子価の割合は、光励起状態でない場合のそれとでは異なるのではないかと考えられることである。

この考え方方に立てば、光吸収し、励起状態からの Pu(IV) の不均化反応は、基底状態からの不均化反応に比べ、はるかに多いことになる。また、光照射がない場合には、Pu(IV) の不均化反応は、数% 以下にすぎないことを示している。

それでは、3N 硝酸溶液の条件下での光照射のとき、なぜ Pu(III) および Pu(IV) がほぼゼロであったのか。その一つの答えとしては、3N 硝酸溶液の場合でも、光吸収励起した Pu(IV) は、0.17N および 1N の場合と同程度の不均化反応をしていると仮定することである。しかし、3N 硝酸の条件下では、光吸収した NO_3^- 励起イオンが、0.17N および 1N の場合よりも多く、Pu(III) は、その強い酸化力により、直ちに Pu(IV) に戻される反応が、より多いと考えられる。

一方この光照射下での、初期に原子価調整された Np(V) の光照射挙動結果は、図18に示される。この結果は、3N 硝酸溶液で光照射量が 56 ジュール（光照射時間が約 2 時間）のときの Pu, Np 混合試料液の抽出クロマト分析結果を示している。この結果は、Pu は Pu(IV) 以外存在せず、Np は Np(V) のままで他の原子価が存在していないことを示してい

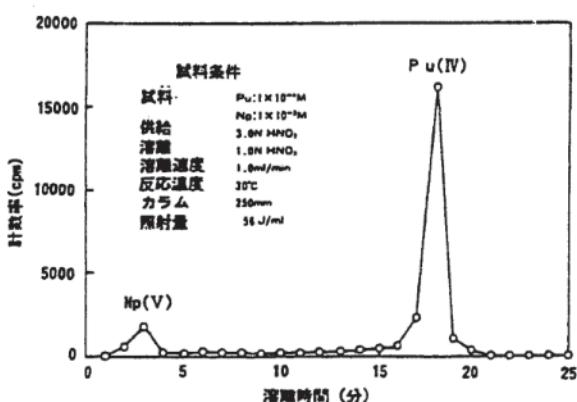


図18 抽出クロマトグラフによるPu, Np混合溶液の原子価分析

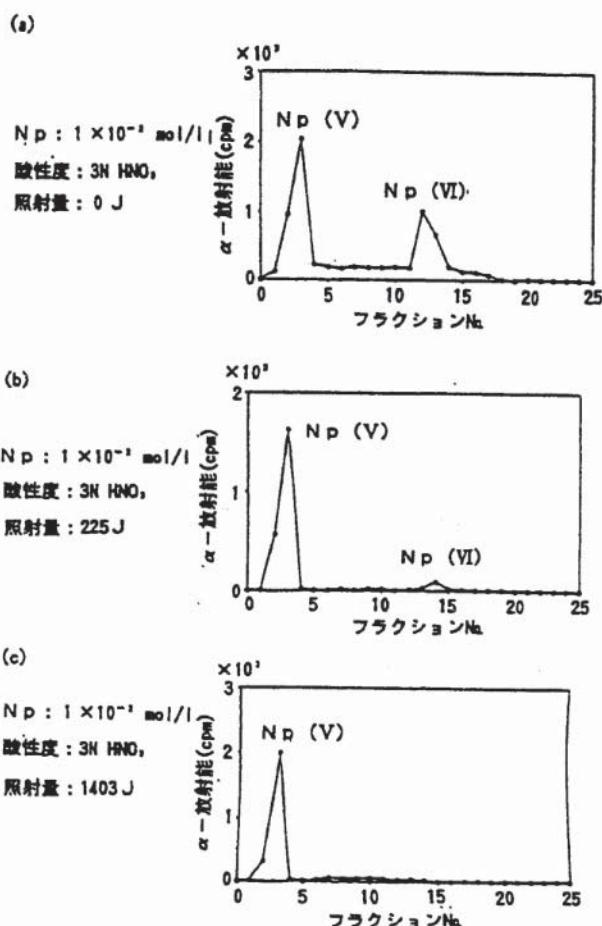


図19 水銀ランプ照射によるNp硝酸溶液の酸化還元反応

る。さらに詳細な Np の原子価の光照射挙動を調べるために、初期に Np(V) と Np(VI) が存在する状態での酸化還元挙動を調べた。その結果を図19に示す。試料溶液は Np の濃度が $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ で、硝酸溶液濃度は 3N である。図の(a)に示すように、初期には Np(V) と Np(VI) の存在比が約 2:1 であったものが、光照射量が 225 ジュールでは、その比が約 20:1 となり、1403 ジュールでは、Np(VI) はほとんど存在せず測定誤差程度となつた。これは Np(VI) の光吸収励起により、電子親和力が増し Np(V) に還元されたことを示す。Np(V) は図 3 で示されるように、波長が 250~600 nm 付近の水銀ランプ光をほとんど吸収せず、光励起されないため、原子価の変動はないことを実証している。Np(IV) は、もし存在すれば水銀ランプ光で光励起され、Np(V) に酸化される。結局、Np の原子価の水銀ランプ光での光照射挙動は、Np(V) に最終的に調整されることが示された。

以上の結果から、3N 硝酸溶液で初期に Pu(III) および Np(V) に調整された Pu, Np の混合溶液は水銀ランプ光照射ではほぼ 100% Pu(IV) および Np(V)

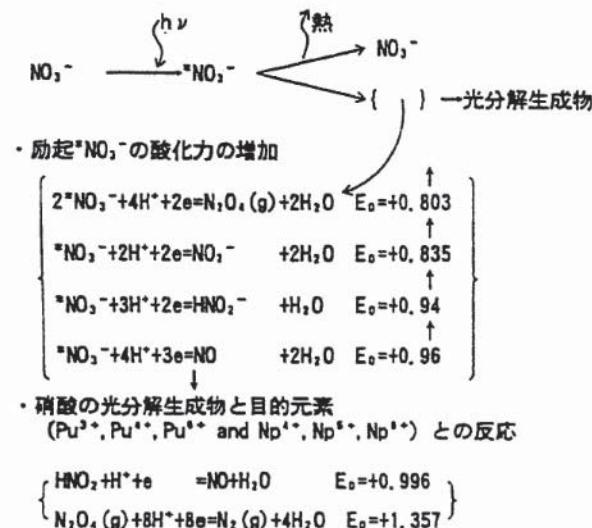
1) 硝酸、 NO_3^- 

図20 硝酸溶液の想定される光化学反応

に調整できることが確認された。

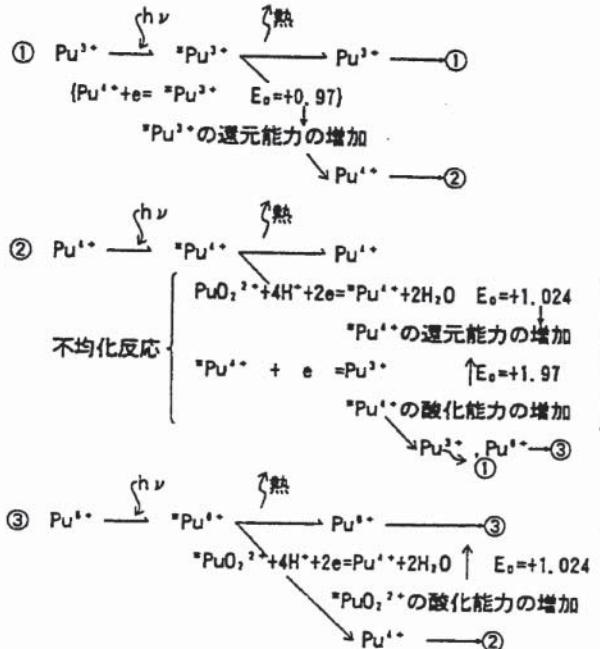
4.2 光励起種の酸化還元挙動

以上のような Pu , Np の光照射挙動実験結果の考察として、硝酸溶液中での Pu , Np の光励起および酸化還元反応挙動原理を検討した。その結果を図20, 21および22に示す。これらの図に示されるように、硝酸は光吸収励起し、熱を放出して基底状態に戻るか、または $*\text{NO}_3^-$ （光励起硝酸イオン）が様々な共存するイオン種と反応し、それ自身は数種の分解生成物になると考えられる。ここで硝酸分解のこれらの半反応の標準電極電位は、図中に示される電位(E°)に吸収波長のエネルギー($E = h\nu$)を加えた電位になるだろうと仮定した(NO_3^- イオン種は半反応式の中で左辺にあり、電子受容体であるから)。平均吸収波長を300nmとするとそのエネルギーは約4.1eVとなり、励起硝酸イオンの酸化還元ポテンシャルは5eV程度で、非常に強い酸化剤としての作用をもつことになる。このことは、前述した光照射実験の結果で、硝酸イオン濃度が増加するにしたがい、 $\text{Pu}(\text{III})$ は急激に $\text{Pu}(\text{IV})$ へ酸化された一つの理由と解される。硝酸の光分解生成物の亜硝酸も、 Pu , Np のような他の分子種が共存する場合、硝酸濃度が増加するにしたがって増加するものと考えられる。この亜硝酸イオンは、他の分子種を酸化または還元する働きをする。

図21の Pu の光吸収励起反応系統図では、まず $*\text{Pu}^{3+}$ (Pu^{3+} の光励起種) は半反応において右辺にあり、すなわち電子供与体であるため、励起後の電極電位はその吸収光エネルギーを減じた値、標準化極電位 ($E^\circ = +0.97$) $- h\nu$ (2.2eV) $= -1.23\text{eV}$ と

(2) プルトニウム

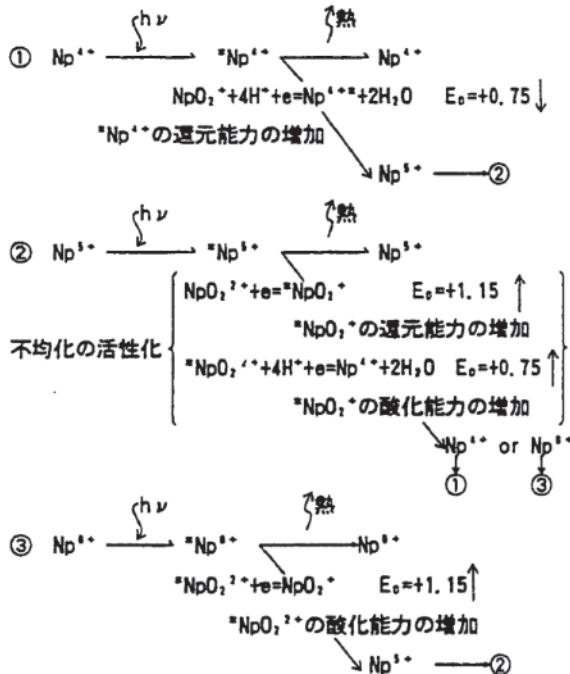
・*励起イオン種の酸化、還元能力の増加

図21 硝酸溶液中の Pu の想定される光化学反応

なり、非常に強い還元剤としての働きを他のイオン種におよぼし、それ自体は、 $\text{Pu}(\text{IV})$ に酸化される。また光励起されない $\text{Pu}(\text{III})$ でも、光励起硝酸

(3) ネプツニウム

・*励起イオン種の酸化、還元能力の増加

図22 硝酸溶液中の Np の想定される光化学反応

イオン $*NO_3^-$ とすばやく反応して、Pu(IV)に酸化される。

Pu(IV)は不均化反応し、Pu(III)またはPu(VI)へ酸化、還元される。光吸収励起した $*Pu(IV)$ は、吸収エネルギーの平均を3.10eV(400nm)とすると、非常に強い酸化剤および還元剤として作用することになり、 $*Pu(IV)$ は不均化反応してPu(III)およびPu(VI)になる。その考察の一例として、図15と図16中のPu(III)とPu(VI)の存在割合が約20%で平衡に達している結果が示される。

Pu(VI)の光励起種 $*Pu(VI)$ は、電子受容体であり、吸収エネルギーの平均を3.54eV(350nm)とすると、非常に強い酸化剤の性質を示し、他を酸化してPu(IV)還元される。

Npの場合は図22に示すように、Np(IV)、Np(VI)の原子価は光吸収励起すると、前述したことと同様に酸化または還元され、Np(V)の場合は光励起種 $*Np(V)$ が不均化反応し、Np(IV)およびNp(VI)になる。しかし本研究では、Np(V)を初期の試料としたため、Np(V)は水銀ランプ光をほとんど吸収励起せず、原子価変動がなかったものと考えられる。また一方でいえることは、かりに光吸収励起しなくとも、他の共存するイオン種が光吸収励起すれば、その非常に強い酸化作用または還元作用により、共存する基底状態のオイン種も酸化還元されなければならない。すなわち基底状態のNp(V)も酸化あるいは還元されて、Np(IV)およびNp(VI)が存在していかなければならないことになる。実験結果ではNp(V)以外のNpの原子価がほとんど存在しなかったが、その理由の一つは、以下のように説明できる。図5に示されるPu、Np混合硝酸溶液中における、共存イオン種の標準酸化還元電位の中で最も高い半反応の電極電位は、



であり、また最も低い電極電位は、

$NpO_2^+ + 4H^+ + e \rightarrow Np^{4+} + 2H_2O \quad E^\circ = +0.75$ である。このことは、光励起された酸化作用の強いイオン種に最も酸化されやすいイオン種は、 Np^{4+} であり、また最も還元されやすいイオン種は NpO_2^{2+} であることになる。すなわち、Np(V)が不均化反応し $Np(IV)$ および $Np(VI)$ が生成しても、共存する光励起イオン種に直ちに酸化、還元され $Np(V)$ に戻る。そのため $Np(V)$ 以外のイオン種がほとんど存在しなかったと説明できる。

Pu、Np混合硝酸溶液中の全イオン種の、光励起による標準電極電位の変化量を表わしたもの図23に示す。この図から判断できることは、基底状態のイオン種と光励起種の電極電位の差 ΔE° は、約1eV

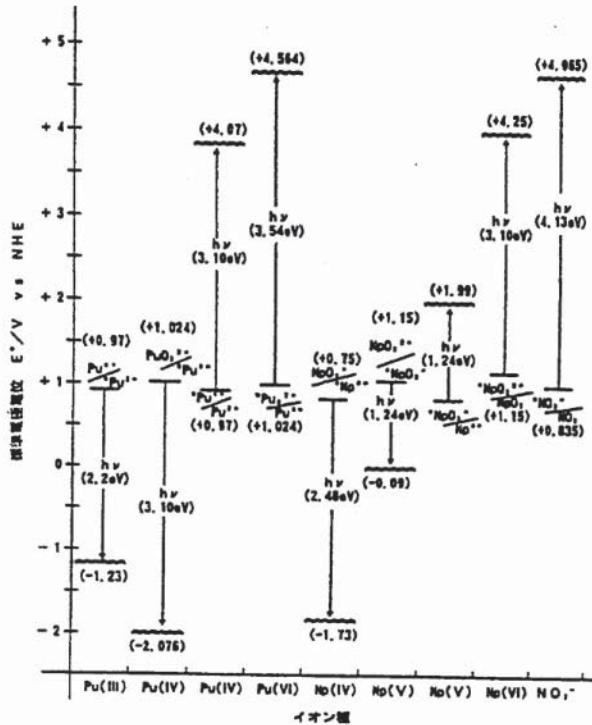
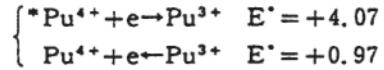


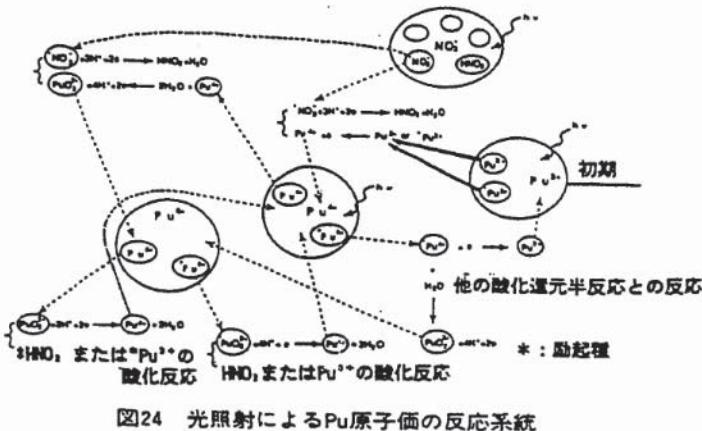
図23 光励起による標準電極電位の変化

~4eVにもなる。ギブスの自由エネルギーと電極電位の差 ΔE° および化学平衡定数Kとの関係から、 $\Delta E^\circ = 1\text{eV}$ で $K = \text{約}10^{17}$ に換算されるため、光励起種との酸化還元反応は完全に進むと考えられる。

また、これらの光励起イオン種は、非常に強い酸化剤または還元剤として作用するため、基底状態の同じイオン種とは全く異なるイオン種のように作用することが考えられる。極端な例を示せば、次のような半反応どうしの酸化還元反応も起こっているものと原理的には考えられる。



次に本研究の硝酸溶液中における、初期原子価がPu(III)に調整された試料溶液中の、可能性のある主要な酸化還元反応の系統図を検討した。その結果を図24および表3に示す。図24は、Pu(III)が水銀ランプ光照射を最初に受け、それ以後どのような主な酸化還元反応経路を経て、各々のPuの原子価が生成、減少しているかを模式的に示している。まず光励起された $*Pu(III)$ および基底状態のPu(III)は、光励起硝酸イオン $*NO_3^-$ と反応して、Pu(IV)に酸化される。生成したPu(IV)の一部は光励起され、他の酸化型および還元型イオン種と不均化反応し、Pu(III)に戻るか、Pu(VI)にさらに酸化される。励起されないPu(IV)は、光励起された $*NO_3^-$ と反応して酸化され、Pu(VI)になる。Pu(VI)の一



部は、光吸収励起して、共存する還元型イオン種と反応してPu(IV)に還元される。光励起されないPu(VI)は、光励起された還元型イオン種（例えば $^* \text{HNO}_2$ あるいは $^* \text{Pu}^{3+}$ ）と反応してPu(IV)に還元される。このようにしてPuの酸化還元反応が進むものと考察される。図24の反応系統から各Puの原子価の増減反応を区別して整理すると、表3に示すような結果が得られる。

これらの反応の個々の反応速度定数が求められると、光照射に伴う各原子価濃度の時間変化がシミュレーションできる。

表3 Pu-Np混合溶液中の想定される光化学反応

	Pu^{3+}	Pu^{4+}	Pu^{5+}
Pu(II)	1 { · $^* \text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$ · 還元剤の酸化反応 ($\text{HNO}_3, \text{Np}^{4+}, \text{HNO}_2$) 2 { · $\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ · $\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$ 3 { · $\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ · $\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$ 4 { · $\text{PuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + e \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ · 還元剤の酸化反応 ($\text{Np}^{4+}, \text{Pu}^{3+}, \text{HNO}_3$) 5 { · $\text{PuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ · 酸化剤の還元反応 ($\text{NO}_2^-, \text{Np}^{4+}, \text{Np}^{5+}, \text{HNO}_3$) 6 { · $\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ · $\text{PuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + e \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 7 { · $\text{PuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ · 還元剤の酸化反応 ($\text{Np}^{4+}, \text{Pu}^{3+}, \text{HNO}_3$)		
減少	2 { · $\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ · $\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$ 3 { · $\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ · $\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$ 4 { · $\text{PuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + e \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ · $\text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$	1 { · $^* \text{Pu}^{4+} + e \rightarrow \text{Pu}^{3+}$ · 還元剤または還元剤との不均化反応 5 { · $\text{PuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 6 { · $\text{NO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ · $\text{PuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + e \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	4 { · 還元剤の酸化反応 ($\text{Np}^{4+}, \text{Pu}^{3+}, \text{HNO}_3$) 7 { · $\text{PuO}_2^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Pu}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$ · 還元剤の酸化反応 ($\text{Np}^{4+}, \text{Pu}^{3+}, \text{HNO}_3$)

*: 動起種

4.3 光酸化還元技術の実用化概念

本研究は、再処理U, Pu分配工程からのPu製品側の工程条件（Pu(III)、Np(V)）を模擬して実験を行った。その結果、水銀ランプの光を用いた光酸化

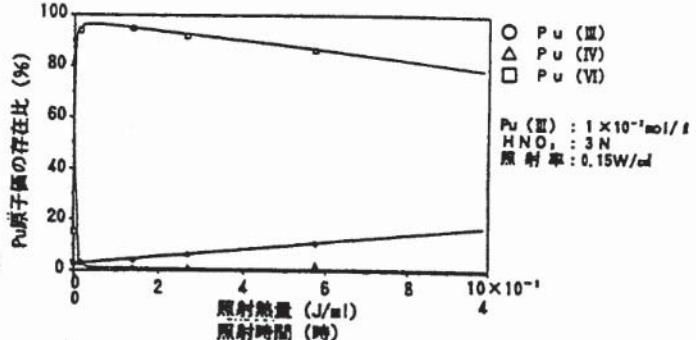


図25 硝酸溶液中のPu(III)の酸化還元反応

還元作用により、ほぼ完全にPu(III)→Pu(IV)の酸化が可能で、しかもNp(V)は変化しないでそのままNp(V)の状態に存在しえることが確認できた。

そこで、実工程へこの光酸化還元技術を工程技術として適応する場合の評価検討を行った。

まず、水銀ランプを用いたこの光酸化還元方法の量子收率が、どの程度であるか検討した。量子收率を計算する基となるデータは、Pu濃度($1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、Pu(III))を用いた実験から得られたものである。その実験結果を図25に示す。図から判断されることは、光照射後急激にPu(III)はPu(IV)に酸化され、約3.5分後にはPu(IV)の存在比率がほぼ95%に達成している。残りの5%は、光照射によるPu(IV)の不均化反応による、Pu(VI)とPu(III)の存在と、測定誤差によるものと考える。

通常実工程では、次の工程のPu精製工程に送液される前に、再酸化された工程液は一時貯留タンクに一定時間滞留する。わずかに存在する可能性のある数%のPu(III)の多くは、その間にPu(IV)に酸化されると考えられることから、工程液はほぼ完全に再酸化されると考えられる。図25の、実験結果では、初期にPu(III)へ100%調整した後にその一部を分取し、それを3N硝酸溶液に酸濃度調整した段階で、Pu(III)は酸化され、Pu(IV)が約15%存在していた。そのため量子收率を計算するPu濃度として、Pu(III)の実質濃度を $1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ の80%とした。Pu(III)→Pu(IV)の酸化還元電位は、0.97eVで、水銀ランプの入射光の平均波長を400nmとする。400nm光子(3.1ev)1個で1反応を起こすのに十分なエネルギーである。3.5分間の光照射エネルギーは、 $E = h\nu = 6.626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 / 400 \times 10^{-9} = 4.97 \times 10^{-19} \text{ ジュール}$ となる。31.5ジュールの光照射量の光子の数は、 $31.5 / 4.97 \times 10^{-19}$

$= 6.34 \times 10^{19}$ 個と換算される。図から、Pu(III)→Pu(IV)の光酸化したPuの原子数は $2 \times 1 \times 10^{-5} \times 0.8 \times 6.02 \times 10^{23} = 9.63 \times 10^{18}$ であり、結局この実験での量子数率は、 $(9.63 \times 10^{18} / 5.43 \times 10^{19}) \times 100 = 17.7\%$ となった。厚み 1 cm の試料溶液セルを透過してくる光は、約 1/10 であったことから最終的な量子収率は、約 20% と評価された。

現在の U, Pu 分配工程後の Pu 製品側の再酸化処理工程に、本研究の光酸化処理技術を代替技術として導入する場合、現状のピューレックス工程の同程度の処理能力が要求される。量子収率を求めた実験では、 $0.8 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ (初期の Pu(IV) 濃度を減じた値) Pu 濃度の 2 mL の全量を Pu(III) から Pu(IV) に酸化するのに、31.5 ジュールの光量を必要とした。よって濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ の 1 mL では、約 19.7 ジュール必要である。次に図 26 に示すような光原子価調整ユニットを考察した。このユニットの構成は試料セル部の厚さが 3 cm、内径 30 cm のドーナツ状の石英製の光照射用セル部 (容量 3.1 L) と 350W の水銀ランプ 5 本からなって、図のように配置されている。このユニットを図 27 に示すように工程内に 12 器組み込む。これを光照射原子価調整器とすると、全体の液容量は 37.2 L となる。1 つのユニットでの光照射発生出力は、 $350 \text{ W} \times 5 = 1750 \text{ W}$ で、液容量が 3.1 L あるから $1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 濃度の Pu(III) を全部 Pu(IV) にするためには、 $19.7 \text{ J/mL} \times 3100 \text{ mL} = 6.11 \times 10^4 \text{ J}$ 必要であるから、光の照射時間

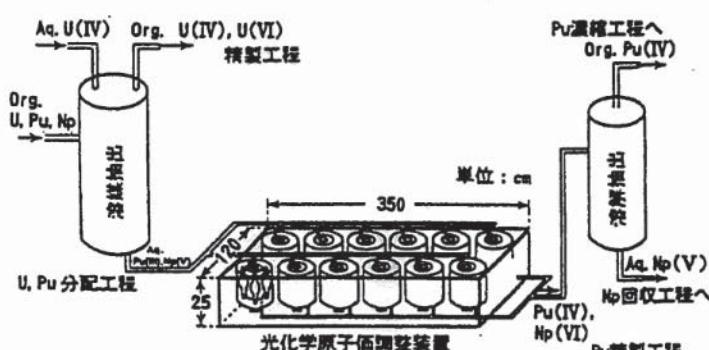


図 27 再処理工程における光化学原子価調整装置の設置概念

は $6.11 \times 10^4 / 1.75 \times 10^3 \text{ J/sec} \approx 35 \text{ sec}$ となる。水銀ランプの光としての出力効率およびこのユニット内の光化学系等を含めた光照射効率を 1/5 程度と推定すると、必要な照射時間は $35 \text{ sec} \times 5 \approx 3 \text{ 分}$ となる。すなわち、照射セル内液交換と 3 分間光照射を 3 回、1 時間以内に繰り返し操作すれば、Pu(III)→Pu(IV) の再酸化工程処理能力が 112 L/hr となる。この再酸化工程液を一時バッファタンクに貯留して、次の工程の Pu 精製工程に送れば良いことになる。次工程の Pu 精製工程では、Pu は溶媒側へ Np は水溶液側に分配され、Np の除去回収も可能となる。水銀ランプ 1 本の値段は約 4 万円でさほど高価なものではなく、その光照射寿命は約 1000 時間である。この水銀ランプでの光原子価調整器は、1 溶解当たりの液容量を 3 mL とすると、250 パッチ分以上の水銀ランプ照射寿命があり、非常に低コストの Pu の再酸化、Np 分離処理のための原子価調整ができることになる。

次に現工程技術との比較検討を行った。現工程技術は、亜硝酸ソーダと硝酸の混合反応による亜硝酸ガス発生槽、Pu 酸化槽および亜硝酸ガス追出し槽から主に構成されている。この現工程との比較した利点は次のように表わされる。

- ① Pu(III)、Np(V) に調整でき、次工程の Pu 精製工程で相互分離、Np の回収が可能となる。
- ② 光照射のみで Pu の再酸化が可能となり、工程が簡素化される。
- ③ 現工程のような亜硝酸ソーダと硝酸による低レベル工程廃液はでない。
- ④ 溶媒劣化の要因の一つであった亜硝酸ガスを使用しないため、溶媒の劣化が減少する。
- ⑤ 工程機器が簡素化された分、セル使用面積が削減できる。

以上のように Pu、Np の水銀ランプを使用した酸化還元の試験結果の成果を基に、現工程へ適用した

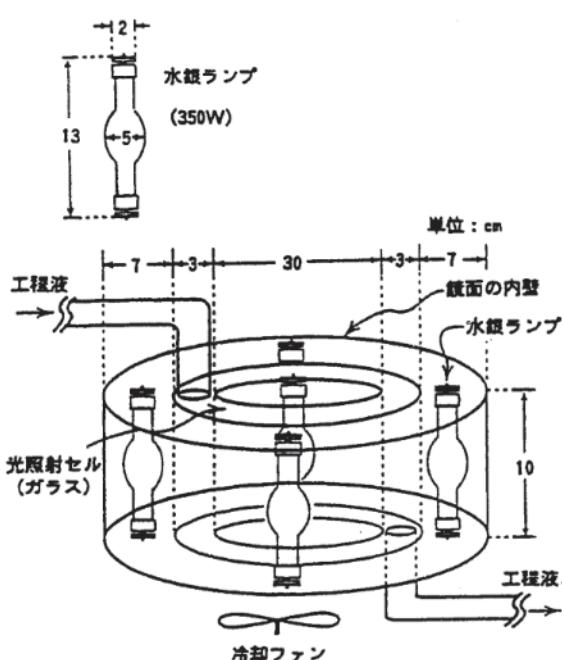


図 26 光化学的原子価調整装置の概念

場合の検討結果を述べた。しかし実用化へは、工学規模でのコールド、ホットの実験等今後さらに多くの実証試験を積み重ねてゆかなければ、成立しないことは当然である。

5. 結論および今後の課題

本研究の結果、その成果は以下のように要約することができる。

① Puについての光化学的挙動は、

- ・水銀ランプ光によりPu(III)はPu(VI)まで酸化されうる。
- ・Pu(III)→Pu(IV)への光酸化反応は、硝酸濃度が高いほど容易に進行する。
- ・Pu(IV)→Pu(VI)への光酸化反応は、硝酸濃度が低いほど進行しやすい。
- ・Pu(III)→Pu(IV)への光酸化の量子収率は約20%であった。

② Npについての光化学的挙動は、

- ・Np(V)は水銀ランプ照射により硝酸溶液中では酸化も、還元もされず、Np(V)のままで安定である。

③ 光溶液化学反応についての原理的な解析結果については、

- ・光溶液化学反応の原理的側面は、電気化学的原理と同様の手法により説明ができることが解った。
- ・すなわち、酸化還元反応式の半反応における標準電極電位、 E° は溶質分子種が光を吸収し励起することにより、大きく変化し、その変動の大きさは、吸収する光のエネルギー一分だけ変化しているだろうとの解釈に基づき説明できた。
- ・これにより、基底状態では反応が進行しないある一対の半反応どうしであっても、一方の酸化型イオン種または還元型イオン種が光吸収励起することにより、電極電位の差、 ΔE° が通常数eV以上になる。
- ・このことにより、熱力学的変量であるギブスの自由エネルギーと化学平衡定数Kの関係から、Kの値にして 10^{20} 以上の値になることになる。いいかえれば、光吸収励起したイオン種を基に、酸化あるいは還元が完全に進行するだろうと考察された。
- ・この考え方によりPu, Np混合硝酸溶液における、各原子価の光吸収波長特性からその平均的な吸収波長を求め、その波長のエネル

ギーに基づき、光吸収励起状態における各光励起イオン種の平均的なポテンシャル電位を明らかにした。

- ・Pu, Np混合硝酸溶液中における光励起種と基底状態の各イオン種による可能性のある酸化還元反応を明確にし、Pu原子価の光照射下での反応挙動系統図を明らかにした。
- ・これを基にPuの各原子価の増加または減少に係わる反応式を明らかにした。

④ Pu, Npの分離については、

- ・水銀ランプ光照射によりPuはほぼ100%Pu(IV)に、NpはNp(V)に原子価調整することが可能と判断され、溶媒抽出により相互分離ができると結論された。

⑤ 光溶液化学技術の実工程への適用性については、

- ・光照射原子価調整器が考案された。
- ・この装置により、再処理のU, Pu分配工程後のPu製品側工程液の再酸化工程技術へ代替技術として採用できる可能性のあることが結論された。
- ・従来できなかったNpの分離、回収が可能となる。

以上の結論のもと、今後の研究課題は、

- ・光原子価調整－溶媒抽出での実証試験
- ・各酸化還元反応の反応速度定数を求める実験
- ・求めた反応速度定数を基に、光照射量と各原子価濃度の関係を示すシミュレーションコードの開発
- ・Pu(IV), Np(V)の光吸収励起不均化反応実験
- ・光原子価調整－溶媒抽出法によるPu, Np分離実証試験

等の基礎実験、解析評価が必要である。

参考文献

- 1) 高島洋一、田宮茂文：「核燃料再処理」アイ・エス・ユー (1977).
- 2) J.C. Bailar, et al., Comprehensive inorganic chemistry, Actinides master index ⑤ (1973).
- 3) 藤田泰治、久保田益光：ネプツニウムの回収－文献調査、JAERI-M-84-043 (1984).
- 4) T.Gangwer, "Photochemistry Relevant to Nuclear Waste Separation: Feasibility Study", BNL-50715 (1977).
- 5) M.Goldstein, J.J.Baker et al., "Photochemistry in Nuclear Fuel Reprocessing", Nuclear Engineering International, 22, 69-73 (1977).
- 6) J.T. Bell and L.M. Toth, "Photo and Radiation Chemistry in Nuclear Fuel Reprocessing", Radiochimica Acta, 25, 225-230 (1978).
- 7) L.Toth and H.Friedman, "The Photo chemistry of Neptunium in Aqueous Nitric Acid Solution", Radiochimica Acta, 27, 173 (1980).
- 8) J.J.Katz, G.T.Seaborg and L.R.Moss; "The Chemistry of the Actinide Elements" Vol. 1
- 9) 化学便覧 基礎編II 日本化学会編