T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	アルカリ性水溶液を媒体とする核燃料再処理法に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	浅沼徳子
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第4691号, 授与年月日:2001年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:池田 泰久
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第4691号, Conferred date:2001/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

アルカリ性水溶液を媒体とする核燃料再処理法に関する研究

東京工業大学　理工学研究科

原子核工学専攻

浅沼　徳子

《目　次》

第一章　序　論

頁

1.1　本研究の背景 …… 1

1.1.1　原子力の現状と再処理 …… 1

1.1.2　核兵器開発と再処理の歴史 …… 3

1.1.3　有機溶媒に起因する問題点 …… 5

1.1.4　再処理と「安全性」 …… 7

1.2　日本の再処理技術開発の動向 …… 15

1.2.1　先進湿式法 …… 15

1.2.2　乾式再処理法 …… 16

1.2.3　イオン交換法 …… 18

1.2.4　超臨界流体抽出法 …… 20

1.3　マイルドな条件下における新しい再処理システム …… 27

1.3.1　マイルドな条件と新しい再処理の概念 …… 27

1.3.2　システムの概要（メイン・プロセス） …… 29

1.3.3　高レベル廃棄物処理（サブ・プロセス） …… 33

1.4　本研究の目的 …… 40

1.5　本研究の概要 …… 43

参考文献 …… 46

第二章　アルカリ性水溶液中で行う UO_2 の陽極溶解

2.1　緒言 …… 49

2.1.1　UO_2 の溶解機構 …… 49

2.1.2　アルカリ性水溶液中における UO_2 の酸化 …… 51

2.1.3　炭酸ウラニル錯体の形成 …… 52

2.1.4　本研究の目的 …… 54

2.2　実験 …… 57

2.2.1　UO_2 電極の作製 …… 57

2.2.2　実験装置及び測定方法 …… 57

2.2.3　13 元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解実験 …… 57

2.3　結果及び考察 …… 62

2.3.1　Na_2CO_3 または $NaHCO_3$ 水溶液中における UO_2 の溶解特性 …… 62

2.3.2 印加電圧の違いによる溶解速度変化 …… 64
2.3.3 使用済燃料の陽極溶解特性に関する予測 …… 64
2.3.4 反応に関与する電子数の予測 …… 65
2.3.5 再処理への適用性 …… 66
2.4 結論 …… 77
参考文献 …… 78

第三章 陽極溶解工程における核分裂生成物の分離

3.1 緒言 …… 81
3.1.1 分離すべき元素について
～燃料として不都合な元素と廃棄物処分からの要求～ …… 81
3.1.2 アルカリ性水溶液中における金属イオンの挙動 …… 84
3.1.3 Cs の沈殿分離法 …… 85
3.1.4 本研究の目的 …… 86
3.2 実験 …… 94
3.2.1 13 元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解と
模擬核分裂生成物の挙動 …… 94
3.2.2 テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の分離 …… 94
3.2.3 沈殿分離における U の挙動 …… 95
3.3 結果及び考察 …… 100
3.3.1 13 元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解における模擬元素の挙動 …… 100
3.3.2 テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の沈殿分離 …… 101
3.3.3 沈殿分離における U の挙動 …… 102
3.3.4 再処理工程における陽極溶解と FP の沈殿分離の可能性 …… 102
3.4 結論 …… 107
参考文献 …… 109

第四章 アルカリ性水溶液中におけるウランの沈殿回収

4.1 緒言 …… 111
4.2 実験 …… 113
4.2.1 17 成分硝酸水溶液を使用した U の回収 …… 113
4.2.2 U 回収における模擬核分裂生成物の挙動 …… 113
4.3 結果及び考察 …… 116

4.3.1 17成分硝酸水溶液を使用したUの回収 …… 116
4.3.2 U回収における模擬核分裂生成物の挙動 …… 116
4.3.3 再処理法としての適用性 …… 117
4.4 結論 …… 124
参考文献 …… 126

第五章 テクネチウムの沈殿分離

5.1 緒言 …… 127
5.1.1 PUREX法におけるTcの挙動 …… 127
5.1.2 廃棄物処理･処分からみたTc分離の必要性 …… 128
5.1.3 Tcの分離法 …… 129
5.1.4 本再処理法におけるTcの挙動 …… 131
5.1.5 本研究の目的 …… 131
5.2 実験 …… 136
5.2.1 Re分離条件の決定～水溶液の違いによる影響～ …… 136
5.2.2 17成分硝酸水溶液を使用したReの沈殿分離 …… 136
5.3 結果及び考察 …… 138
5.3.1 Re分離条件の決定～水溶液の違いによる影響～ …… 138
5.3.2 17成分硝酸水溶液を使用したReの沈殿分離 …… 138
5.3.3 本再処理法におけるTc分離の可能性 …… 140
5.4 結論 …… 145
参考文献 …… 146

第六章 炭酸水素ナトリウムの晶出によるナトリウムの回収

6.1 緒言 …… 148
6.1.1 放射性廃棄物発生量の低減化に対する取り組み …… 148
6.1.2 炭酸水素ナトリウムの晶出 …… 149
6.1.3 本研究の目的 …… 150
6.2 実験 …… 153
6.3 結果及び考察 …… 156
6.3.1 水溶液の温度が回収率に及ぼす影響 …… 156
6.3.2 二酸化炭素ガス流速が回収率に及ぼす影響 …… 158
6.3.3 本再処理法への適用 …… 159

6.4 結論 …… 164
参考文献 …… 165

第七章　アルカリ性水溶液中におけるプルトニウム(IV)の挙動

7.1 緒言 …… 166
7.2 実験 …… 169
7.2.1 U(IV)硝酸水溶液の調製及び炭酸混合溶液による pH 調整実験 …… 169
7.2.2 アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の挙動 …… 169
7.3 結果及び考察 …… 171
7.3.1 弱アルカリ性水溶液中における U(IV)の挙動 …… 171
7.3.2 アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の挙動 …… 172
7.4 結論 …… 186
参考文献 …… 188

第八章　総括

8. 総括 …… 189

第一章

序論

1.1　本研究の背景

1.1.1　原子力の現状と再処理

核燃料サイクルは、その主眼を放射性廃棄物の処理･処分に置き、再処理そして燃料へと発展させる、いわゆる「ダウンストリーム」からのアプローチにより構築されるべきである。しかし、軽水炉の使用済燃料には、天然ウランと同等（0.72%）もしくはそれ以上の割合で ^{235}U が含まれているため（表 1-1）、この未反応の U や新たに生成した Pu を再処理によって回収し、燃料として再利用することに重点が置かれている。U や Pu を再び燃料として利用することによってできる核燃料の一連の流れを、核燃料サイクルという（図 1-1）。日本が描いた核燃料サイクルの将来像は、軽水炉燃料の再処理によって得た Pu を高速増殖炉で燃焼させながら、燃料となる Pu を増殖によって得ることで、原子力を半永久的なエネルギー源として確立することであった。エネルギー資源に乏しい日本にとって、他国に依存しない安定したエネルギー供給源として核燃料サイクルを完成させることは、極めて重要であると考えられる。

1993 年、青森県六ヶ所村において再処理工場の建設が開始され、翌年（1994 年）4 月には高速増殖炉原型炉「もんじゅ」が初の臨界を達成し、夢のプロジェクトは実現へ向けて一気に邁進するかのように思われた。しかし、1995 年 12 月、「もんじゅ」の二次系ナトリウム漏洩事故により、金属ナトリウムを取り扱うことの危険性等の問題点が明るみに出る中、高速炉開発は「将来のエネルギー源の選択肢の一つ」として継続することとなり、その方向は大きく後方修正された感がある[3]。これにより、再処理によって得られる Pu は、ウラン・プルトニウム混合酸化物燃料（mixed-oxide fuel: MOX 燃料）として、軽水炉で燃焼させるプルサーマル計画を進める以外に当面の方法はなく、余剰となった Pu を保有することに対する日本の姿勢が問われる形となる。従って、使用済燃料を一時貯蔵するためのプールは、再処理工場の建設状況にも左右されるものの、現状のままでは貯蔵容量を超えることが確実視されているため、中性子吸収材などを使用したプールの改造により、貯蔵容量の拡大が試みられている[4]。ま

た、燃焼度のムラを抑えるために原子炉内で燃料の配置を換えたり、高燃焼度燃料を開発するなど、使用済燃料の発生量低減を目的とした試みも為されている[5],[6]。

一方、欧米の動きを見る限り、原子力は明らかに廃退もしくは非積極的な方向にある。電力需要の伸びは低く、以前考えられていたほどエネルギー事情は逼迫しておらず、電力市場自由化の進展による競争の激化や、石油及びガスの需給緩和により、原子力発電の経済性が相対的に低下するため、原子炉の新規設置は見込めない状況にある。事実、フランスでは 1999 年までに 59 基の原子力発電所を設置し、原子力発電による電力供給が 80%近くとなり、供給源として十分であるとの判断から、今後の新規設置は計画されていない。ドイツでは、政府と電力業界との間で原子力発電所の段階的廃止に合意がなされた。アメリカでは、1960 から 70 年代に建設され、ある程度の償却が済んだ原子力発電所については、トラブルによる運転停止さえなければ低コストの発電が可能となるため、その経済性に着目し、運転期間を延長する動きが活発化している。いずれにしても、状況は現状維持であり、使用済燃料の再処理を含め、新たな計画への積極性はうかがえない。

日本では、原子力発電への取り組みを進める方向ではあるものの、相次ぐ事故や不祥事により、原子力に対する国民の不信感は高まる一方である。これに追い打ちをかけるように起きた 1999 年 9 月 30 日の JCO 臨界事故は、あまりにも記憶に新しい。その要因はヒューマンファクターであるにせよ、「原子力は安全である」という大前提は完全に失われることとなった。高速炉開発に制約が課され、原子力開発の絶対条件だった安全神話が崩壊した今、核燃料サイクルの中核とも言える再処理に対しても、今後の姿勢に議論が必要であると考えられる。

一方、再処理を含めた原子力エネルギーの利用を完全に否定できない側面もある。環境問題、特に地球温暖化対策への貢献である。温室効果ガスの対象となっている二酸化炭素の排出量は、他のエネルギー源に比べ原子力は各段と低い。燃料を燃やすことによって排出される二酸化炭素の量はゼロである[7]。気

候変動枠組み条約第三回締約国会議では温室効果ガス排出量削減の数値目標が設定され（京都議定書）、日本は 1990 年を基準年として約 6%の削減を割り当てられた。もちろん、この目標を達成するために原子力エネルギーが注目されたのは言うまでもない。これを受け、2010 年までの原子力発電所新設計画を 20 件とする膨大な数が当初の計画で設定されたほどである。現在では 13 件に縮小されたものの、原子力発電の発電効率の良さと二酸化炭素を排出しないクリーンなイメージは、原子力の常に取り挙げられる特徴となっている。

環境面だけでなく、エネルギー源としても原子力の価値が認められている。日本の発電電力量の 1/3 を占める原子力は、エネルギー源として不可欠なものとして位置づけられている。しかし、エネルギー資源は使い続ければいつかは枯渇する恐れがある。エネルギー資源に乏しい日本は、その消費量の約 80%を輸入で賄っており、なかでもエネルギー消費量の 50%を超える割合を占める石油については 99%以上を輸入に依存している[8]。世界のエネルギー資源の確認可採埋蔵量と可採年数を見たとき、石油だけでなく天然ガス、U についても、100 年以内には枯渇することが確実と見られる[8]。しかし、石炭に次いで長い可採年数となった U については、使用済燃料を再処理することにより、軽水炉でのウラン資源の利用効率は約 2 倍に、高速増殖炉が実現すればさらに約 60 倍に向上することが期待されている[9]。しかし、温室効果ガスを排出しない新エネルギーの開発が注目されるなど、原子力への期待感が薄れつつあることも事実である。このような状況下、核燃料サイクルの確立を目指すうえで、再処理の重要性を再認識するために、再処理に潜む様々な問題点を指摘し、それに対して前向きに取り組み、結果を残すことが必要である。

1.1.2 核兵器開発と再処理の歴史

原子力の地球温暖化への貢献やエネルギー資源としての利用効率の良さといった、positive な特徴だけでは再処理の重要性は認識されにくい。その一因は、現在採用されている再処理法である PUREX 法にある。この最も根本的な部分に潜む問題を解決しない限り、核燃料サイクルの確立に対して不安が残される。

PUREX とは、Plutonium Reduction Extraction の略である。その名のとおり、この方法では Pu を 4 価から 3 価に還元し、溶媒抽出における抽出挙動の違いを利用して、U と Pu それぞれを単独分離する方法である。主要工程を図 1-2 に示す。まず、使用済燃料はせん断され、溶解工程へ送られる。せん断された燃料片は沸騰条件下の高濃度硝酸水溶液中で溶解する。溶解液中の U と Pu の原子価はそれぞれ 6 価と 4 価に、硝酸濃度は抽出に最適な条件（2.5M 程度）に調整された後、共除染工程へ送られる。使用する有機溶媒は、抽出剤のリン酸トリブチル（tributyl phosphate: TBP）とその希釈剤であるドデカンの混合物（TBP 約 30%）である。共除染工程では次式の抽出平衡に従って、分配係数の大きい U(VI)と Pu(IV)が有機相に抽出され、分配係数の小さい核分裂生成物（FP）は硝酸水溶液中に残留する。

$$Pu^{4+}(aq) + 4NO_3^-(aq) + 2TBP(org) \rightleftarrows Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP(org) \quad (1)$$

$$UO_2^{2+}(aq) + 2NO_3^-(aq) + 2TBP(org) \rightleftarrows UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP(org) \quad (2)$$

共除染工程の抽出残液は、FP と超ウラン元素（transuranics: TRU）である Am や Cm が含まれ、これらは高レベル廃液（HLW）として処理される。一方、U(VI)と Pu(IV)を抽出した有機相は、混在する少量の FP を洗浄により除去した後、ウラン-プルトニウム分配工程へ送られる。分配工程では、3 価の Pu の分配係数が小さいことを利用して、U と Pu を分離する。硝酸水溶液中で安定な Pu(IV)を、U(IV)を還元剤に用いて 3 価に還元し、生成した Pu(III)を硝酸水溶液中に逆抽出する。有機相の U と水相の Pu はそれぞれ精製工程及び脱硝工程を経て製品となる。両核物質の回収率は一般的に 99.5%以上、FP の除染係数（decontamination factor: DF）は 10^7～10^8 とされている。

PUREX 法は、安定性，安全性及び経済性に優れていると評価され、発電用燃料（民生用）の再処理法として唯一、商業規模で実用化されたものである。この優れているという評価は、抽出剤である TBP の耐放射線性（安定性）、使用溶媒の揮発性が低いこと（安全性）及び経済性について、核開発の経緯で研

究された他の方法と比べた場合の評価である。再処理の歴史上重要と思われる主な再処理法を、その特徴と共に表 1-2 に示した。現在議論している再処理とは本来、発電用燃料から U と Pu を再利用するという平和目的から生じたのではなく、原子爆弾の製造を目的とした軍事用 Pu の回収法が、単に技術として民生用に応用できるという観点からアプローチしたものである。その証拠に、PUREX 法では U と Pu がそれぞれ単独で回収されるうえ、製品としての純度は極めて高い。しかし、再処理によって得た U と Pu を MOX 燃料として再利用する場合、Pu の富化度を調整する必要はあるものの、それぞれを単独分離する必要はなく、まして高速炉で利用する場合にはそれ程高い純度は要求されない。ここで言う純度とは、Pu の元素そのものの純粋さを指すが、軍事用の Pu としては、核分裂性の核種である ^{239}Pu の純度が意味を為す。しかし、実際には Pu について民生用と軍事用の区別が付きにくいと言われている[11]。確かに、高純度の ^{239}Pu は原子爆弾を製造するのに最も適していると考えられているが、^{239}Pu の純度が低い Pu についても、原子爆弾の製造が可能であるとされている。また、軍事用原子炉と民生用原子炉では、その技術に基本的な違いはなく、むしろ運転の仕方が問題となる。照射期間の短い燃料、つまり燃焼度の低い燃料は、^{239}Pu 以外の核種の生成が少ないため、民生用原子炉でも核兵器を作ることは一般的に可能となる。事実、フランスとイギリスで、軍事用のガス炉で Pu を生産しながら発電を行ったケースもある。従って、使用済燃料の再処理法として PUREX 法を採用する限り、高純度で Pu を回収できることから、核拡散に対する抵抗性は極めて脆弱になる。

1.1.3 有機溶媒に起因する問題点

これまで、再処理が核開発に端を発する技術であることに起因する問題点を指摘した。しかし、再処理法として一般的に広く普及している PUREX 法が溶媒抽出法であるため、その安全性に大きな問題が残されていることも指摘しなければならない。有機溶媒を使用する溶媒抽出法は、火災や爆発の危険を排除することは困難であると考えられる。一般の化学工場においても、火災や爆発

の危険性に対し、安全を確保するための限りない努力が為されているに違いない。これは、再処理工場についても同じである。しかし、再処理で扱う物質は、核燃料物質と放射性物質である。その取扱には、遠隔操作を必要とするうえ、安全性の確保については、遥かに厳重なものとなっている[12]。使用する有機溶媒の揮発性が低いことから安全性について「優れている」と評価されたPUREX法でも、実際には事故例が報告されている。硝酸ウランまたは硝酸プルトニウムがTBPと混じったときにできる「レッド・オイル」と呼ばれる混合物は、150℃まで加熱すると自触媒作用を伴い分解する[10]。1953年1月にSavannah River研究所で起きた溶媒爆発事故は、硝酸ウランと硝酸の溶液を蒸発缶で濃縮している最中に発生した。原因は、蒸発缶に送り込まれていたTBPが急速に加水分解し、その結果生じたブタノールを始めとする引火性の有機ガスが、気相燃焼したことによるとされている[11]。これまで報告されている、核燃料施設での溶媒爆発事故例を表 1-3 に示す。いずれも有機溶媒に関連する燃焼・爆発事故であるが、これには、硝酸または硝酸塩の関与，温度，TBP の加水分解反応，放射線分解反応など、様々な要因が混在している。

先述したように、再処理工場では核燃料物質と放射性物質を取り扱う。その放射能は極めて高く（表 1-4)、再処理工場での爆発事故はこれらの放射能が環境へ放出することに直結する。ロシア共和国西シベリヤ地区 Tomsk-7 の軍事用再処理施設で 1993 年 4 月、ウラン溶液タンクの爆発事故が起きた。タンク中のウラン溶液に硝酸を加えたところ、容器内の有機物と反応して、容器内の温度と圧力が上昇し、爆発に至ったものである。環境への影響として、$10\,\mu R \cdot h^{-1}$（$1R = 2.58 \times 10^{-4}\ C \cdot kg^{-1}$）以上の汚染が生じた地域は、120 km^2と見積もられている[14]。また、1997 年 3 月に起きた、旧動燃再処理工場のアスファルト固化処理施設火災爆発事故では、^{134}Cs, ^{137}Cs や ^{90}Sr, ^{239}Pu, ^{241}Am 等の放射性核種が施設周辺の環境モニタリングで検出されている[15]。再処理工場の安全性確保は極めて重要であり、いかなる場合にも環境へ放射能が漏洩することのないように万全を期することが必要である。しかし、PUREX 法は、有機溶媒を使用した溶媒抽出法であるため、これらの事故発生の引き金となりうる要素を常に持ち合

わせていることになる。

1.1.4 再処理と「安全性」

PUREX 法はこれまでに、様々な問題点を解決したうえに採用された再処理法である。その経験と技術の蓄積が、PUREX 法の再処理法としての確固たる地位を築いている。軍事用 Pu の生産という名目があった時期では、当然、民生用の使用済燃料とは違い、再処理する燃料の量及び燃焼度も各段に低かった。燃焼度の増加に伴い、FP の量も増加し、当然のことながら比放射能も増大した。燃料の溶解工程では、不溶性の FP（白金族元素など）を含む不溶解性残渣が増加し、抽出工程へ送られる前に溶解液の清澄が必要となった。従って、効率的な固液分離器として、パルスフィルターや遠心清澄器の開発が進められた。また、Pu の増加に伴い、溶解工程での臨界防止策が必要になり、中性子吸収材の採用や連続溶解槽が開発された。比放射能が増大することにより引き起こされる溶媒の放射線劣化を防止するため、接触時間の短い抽出器として、パルスカラムや遠心抽出器が開発された。そして、再処理の各工程から出される廃液は、それぞれの方法に従って処理され、FP を含む高レベル廃液についてはガラス固化体として、最終的に地層処分することが検討されている。PUREX 法が商用利用されるに当たり、ヨーロッパを始めとする海外の技術に多くを依存している。現に、２兆円を越える巨額の建設費を投じて青森県六ヶ所村に建設されている再処理工場は、フランスの再処理技術にその大部分を負っている。

今後、燃料の高燃焼度化が進み、使用済燃料中に含まれる Pu の量はさらに増加することが予想される。また、将来的に高速炉燃料の再処理を考慮した場合、プルトニウム富化度の高い燃料の再処理に PUREX 法がうまく適用できるのかどうか疑問視されている。特に、溶媒の放射線劣化を防止する対策が必要と考えられており、この問題点を技術的に克服することが PUREX 法では困難であることも予想される。核開発に始まった再処理法もその経験と技術では克服できない問題点が残されることとなった。

先に述べたように、核拡散抵抗性の低さと火災・爆発に関する危険性は、再

処理法として PUREX 法を採用する限り、常につきまとう解決し難い問題点である。日本が原子力エネルギーを最大限に活用するため、使用済燃料の再処理を行い、高速増殖炉の実現を含めた核燃料サイクルを確立するためには、まず始めにこれらの問題点を克服しなければならない。それには、日本の原子力エネルギー平和利用の展望に適合した日本独自の技術開発に努める必要がある。その中で最優先されるべきことは、「安全性」である。安全性無くして原子力エネルギーの存続はあり得ない。いかなる場合にも安全性が確保できる再処理法の開発こそ、核燃料サイクルの確立に不可欠なものであると考えられる。

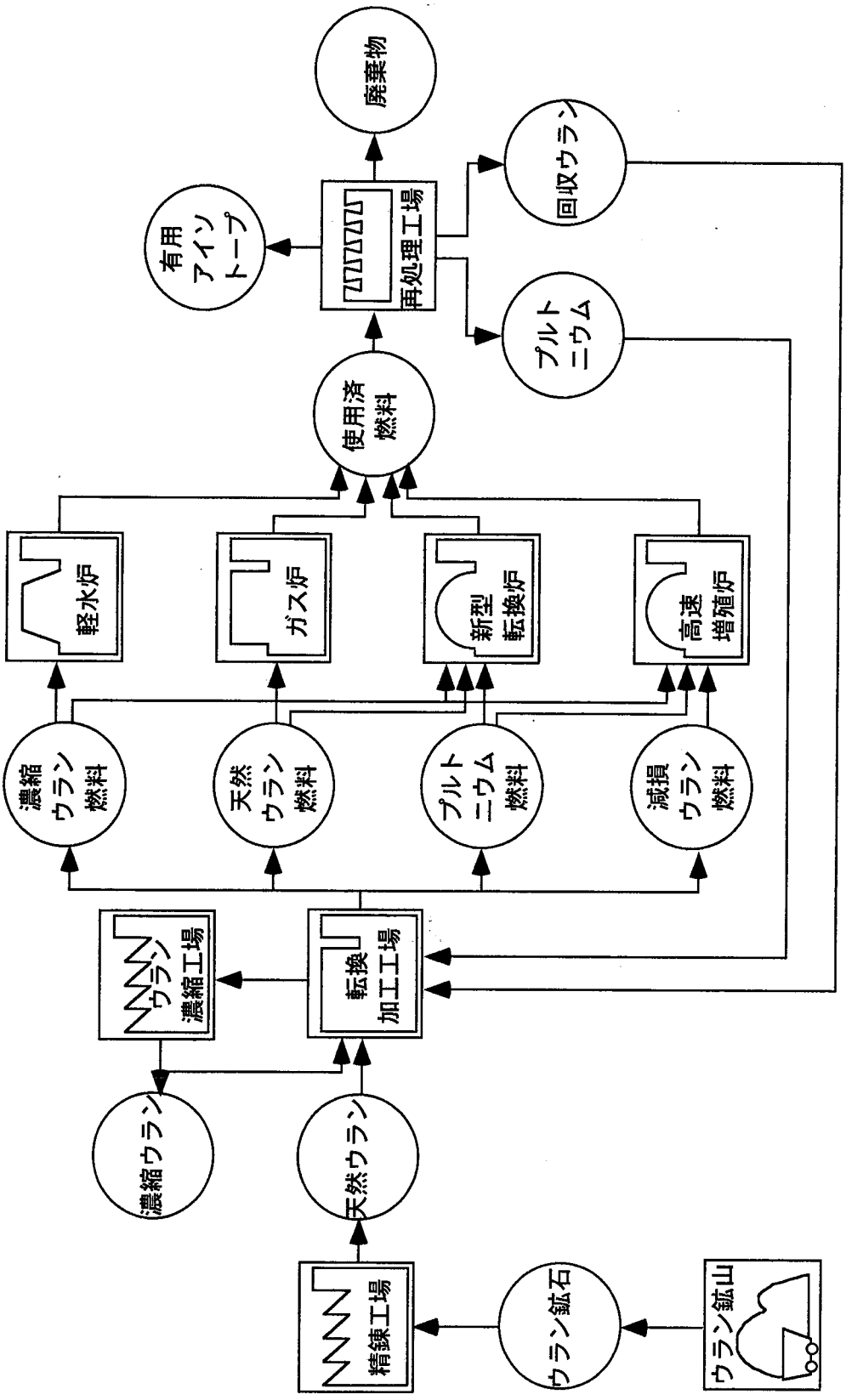

図 1-1　核燃料サイクル(文献(2)より一部修正して掲載)

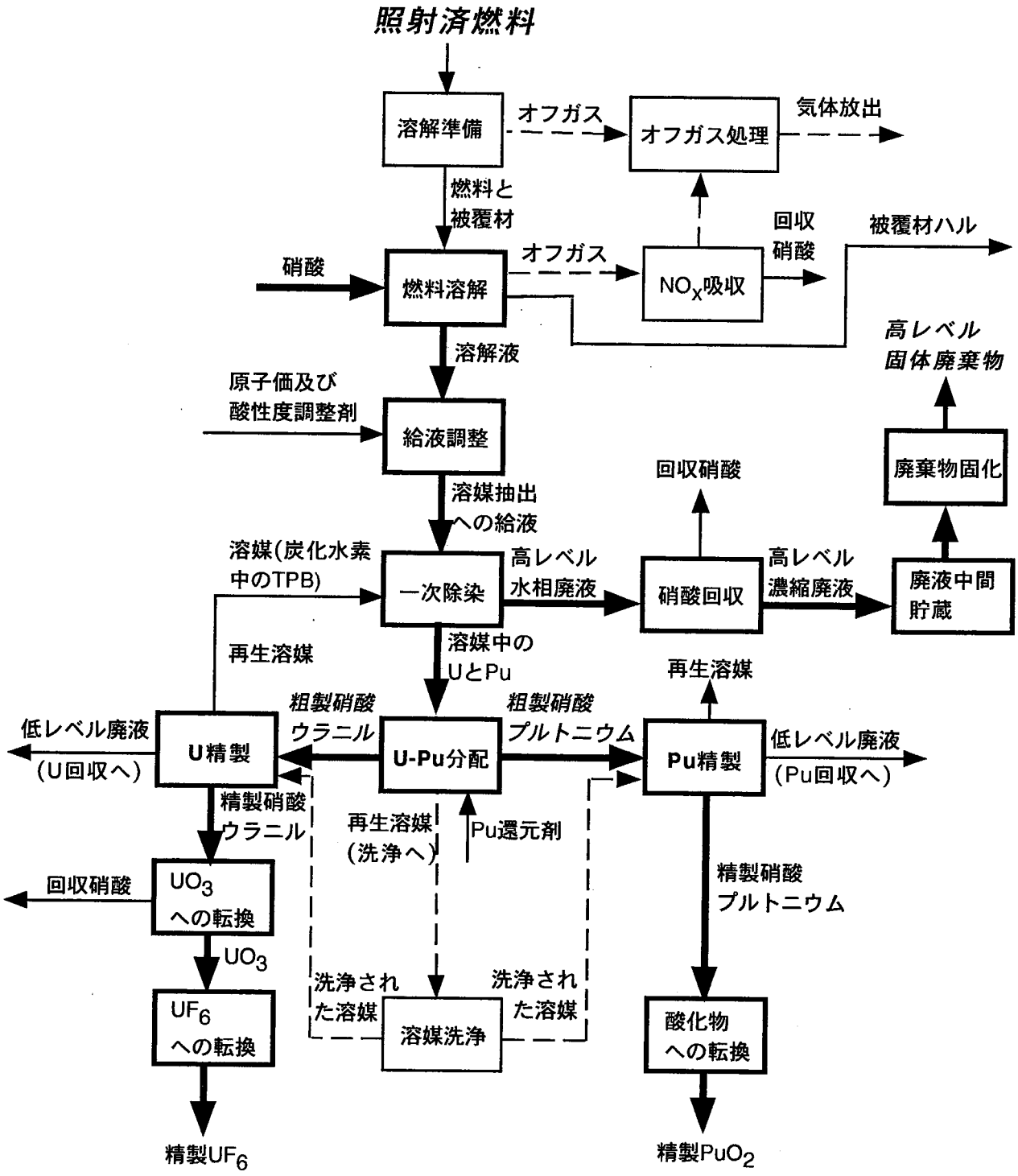

図1-2　ピュレックス法の主要工程[10]

表 1-1　　1,000MW 基準使用済燃料排出量（平衡取出燃料）(1)

		電気出力 (MW)	比出力 (MW/T)	燃焼度 (MWD/T)	排出量 (tHM/年)	最終ウラン濃縮度 (%)	プルトニウム排出量(fissile) (tPu/年)
軽水炉（U 炉心）	沸騰水型炉	1,000	23.2	27,500	26.9	0.71	0.266 (0.149)
	加圧水型炉	1,000	34.4	31,500	23.8	0.92	0.239 (0.160)
重水炉（U+Pu）	新型転換炉	1,000	20.5	28,700	27.4	0.13	0.381 (0.148)
高速増殖炉	炉心	1,000	117.2	94,350	6.3	0.18	1.040 (0.810)
	ブランケット				9.5	0.11	0.360 (0.350)

（新型転換炉評価検討専門部会総括分科会中間報告書(1981)）

備考　INFCE WG4 の報告書(1980)では 1,000 MW 一年の軽水炉(PWR/BWR=1/2)平衡サイクルで燃料装荷 36.8 THM, 使用済燃料 35.7 THM となっている。

表 1-2 過去に開発された代表的な湿式再処理法[10]

方法	主要開発国	概要	利点	欠点
リン酸ビスマス法（沈殿法）	アメリカ	• Pu を回収するための沈殿分離法。 • 硝酸溶液中の Pu(IV)を $Pu_3(PO_4)_4$ として $BiPO_4$ と共沈させる。	○ Pu の回収率 95%、FP の DF は 10^7。	✓ バッチ操作で工程数が多い。 ✓ ウランを回収しない。 ✓ 処理用薬品が多く、廃棄物量も多い。
レドックス法（溶媒抽出法）	アメリカ	溶媒：ヘキソン（メチルイソブチルケトン） 塩析剤：$Al(NO_3)_3$ • 硝酸ウラニルと硝酸プルトニルを選択的に抽出。 • スルファミン酸鉄(II)で Pu(III)に還元し、逆抽出。		✓ ヘキソンの揮発性大、引火性有り。 ✓ 廃液中に不揮発性薬品（$Al(NO_3)_3$）を多量に含む。
トリグリ法（溶媒抽出法）	カナダ	溶媒：二塩化トリグリコール 塩析剤：硝酸、硝酸アンモニウム • Pu(VI)を回収する。 • 精製にはヘキソンを使用。	○ 7 バッチの抽出で Pu: 97%, FP: 0.01% の回収率。	✓ 廃液中に多量の硝酸塩を含む。 ✓ U を回収しない。回収率 5%
ブテックス法（溶媒抽出法）	イギリス	溶媒：ジブチルカルビトール 塩析剤：硝酸	○ 溶媒の硝酸に対する安定性が高く、蒸気圧が低い。 ○ 硝酸は HLW から蒸発回収して再利用できる。	✓ 硝酸と溶媒の反応と思われる事故（イギリス：セラフィールド）で使用中止となる。
ピュレックス法（溶媒抽出法）	アメリカ	フランス、イギリス、旧ソ連、インド、旧西ドイツなどで使用されている一般的再処理法。 溶媒：リン酸トリブチル(TBP)と炭化水素系希釈剤（ケロシン、ドデカン等）、TBP 約 30%。 塩析剤：硝酸 • 硝酸溶液から U(VI)と Pu(IV)を抽出。 • U(IV)等で Pu(III)に還元し、逆抽出。	○ TBP はヘキソンよりも引火性、揮発性が低く、より硝酸に安定。 ○ 運転費が安い。 ○ 塩析剤の硝酸は蒸発除去可能。	

表 1-3　核燃料施設における溶媒爆発事故[13]

施　　設	発生年	事故の概要
Savannah River Laboratory	1953	ウラン蒸発缶過濃縮による溶媒の爆発事故
Hanford	1953	ウラン蒸発缶の過濃縮（カ焼状態）による溶媒の分解反応事故
Oak Ridge National Laboratory	1959	蒸発缶除染作業での爆発事故（有機洗浄剤と硝酸のニトロ化反応）
Savannah River Laboratory	1975	ウラン脱硝器での溶媒の可燃性分解ガスの爆発
Port Hopes (カナダ)	1980	ウラン蒸発缶の爆発事故
Tomsk-7	1993	第一サイクルのウラン貯槽で混入溶媒による爆発

表 1-4　加圧水型軽水炉の使用済ウラン燃料中に含まれる元素[10]

	g/Mg	Ci/Mg	W/Mg
アクチノイド			
ウラン	9.54×10^{5}	4.05	4.18×10^{-2}
ネプツニウム	7.49×10^{2}	1.81×10^{1}	5.20×10^{-2}
プルトニウム	9.03×10^{3}	1.08×10^{5}	1.52×10^{2}
アメリシウム	1.40×10^{2}	1.88×10^{2}	6.11
キュリウム	4.70×10^{1}	1.89×10^{4}	6.90×10^{2}
小計	9.64×10^{5}	1.27×10^{5}	8.48×10^{2}
核分裂生成物			
トリチウム	7.17×10^{-2}	6.90×10^{2}	2.45×10^{-2}
セレン	4.87×10^{1}	3.96×10^{-1}	1.50×10^{-4}
臭素	1.38×10^{1}	0	0
クリプトン	3.60×10^{2}	1.10×10^{4}	6.85×10^{1}
ルビジウム	3.23×10^{2}	1.90×10^{2}	0
ストロンチウム	8.68×10^{2}	1.74×10^{5}	4.50×10^{2}
イットリウム	4.53×10^{2}	2.38×10^{5}	1.05×10^{3}
ジルコニウム	3.42×10^{3}	2.77×10^{5}	1.45×10^{3}
ニオブ	1.16×10^{1}	5.21×10^{5}	2.50×10^{3}
モリブデン	3.09×10^{3}	0	0
テクネチウム	7.52×10^{2}	1.43×10^{1}	9.67×10^{-3}
ルテニウム	1.90×10^{3}	4.99×10^{5}	3.13×10^{2}
ロジウム	3.19×10^{2}	4.99×10^{5}	3.99×10^{3}
パラジウム	8.49×10^{2}	0	0
銀	4.21×10^{1}	2.75×10^{3}	4.16×10^{1}
カドミウム	4.75×10^{1}	5.95×10^{1}	2.13×10^{-1}
インジウム	1.09	3.57×10^{-1}	1.04×10^{-3}
スズ	3.28×10^{1}	3.85×10^{4}	1.56×10^{2}
アンチモン	1.36×10^{1}	7.96×10^{3}	2.74×10^{1}
テルル	4.85×10^{2}	1.34×10^{4}	1.66×10^{1}
ヨウ素	2.12×10^{2}	2.22	8.98×10^{-3}
キセノン	4.87×10^{3}	3.12	3.04×10^{-3}
セシウム	2.40×10^{3}	3.21×10^{5}	2.42×10^{3}
バリウム	1.20×10^{3}	1.00×10^{5}	3.93×10^{2}
ランタン	1.14×10^{3}	4.92×10^{2}	8.16
セリウム	2.47×10^{3}	8.27×10^{5}	7.87×10^{2}
プラセオジム	1.09×10^{3}	7.71×10^{5}	5.73×10^{3}
ネオジム	3.51×10^{3}	9.47×10^{1}	2.65×10^{-1}
プロメチウム	1.10×10^{2}	1.00×10^{5}	9.17×10^{1}
サマリウム	6.96×10^{2}	1.25×10^{3}	2.18
ユーロピウム	1.26×10^{2}	1.35×10^{4}	7.19×10^{1}
ガドリニウム	6.29×10^{1}	2.32×10^{1}	3.34×10^{-2}
テルビウム	1.25	3.02×10^{2}	2.54
ジスプロシウム	6.28×10^{-1}	0	0
小計	3.09×10^{4}	4.18×10^{6}	1.96×10^{4}
合計	9.95×10^{5}	4.31×10^{6}	2.04×10^{4}

1.2　日本の再処理技術開発の動向

日本ではこれまで、PUREX 法が核拡散に対する抵抗性が低く、経済的負担が大きいことから、従来の開発経緯にとらわれない新しい方向の模索が行われてきた。近年、特に、高速増殖炉を含めた燃料サイクルを、将来の主要なエネルギー供給源として確立することを目的として、核燃料サイクル開発機構が電気事業者等と協力し研究体制を組み、高速増殖炉，再処理，燃料製造を整合性の取れたシステムとして構築するための調査研究に取り組んでいる[16],[17]。そこでは、安全性の確保や経済性の向上，環境負荷の低減，核拡散抵抗性の強化等について検討している。現在、研究開発の取り組みがなされている再処理法の主要なものについて概説する。

1.2.1　先進湿式法

従来の PUREX 法を簡素化し経済性を向上させると共に、核拡散に対する抵抗性を持たせるために大幅な合理化を図るものである。プロセスの概念図を図 1-3 に示す。基本的なプロセスは PUREX 法であるが、精製工程を削除し、Pu は U 及び Np と分離せず、低除染のまま共回収される。これにより、工程内に Pu が単体で存在することが無くなるため、核拡散に対する抵抗性が増す。また、Pu を単離しないため、ウラン・プルトニウム分配工程で使用されていた Pu の還元剤の硝酸ヒドロキシルアミンやヒドラジン等の試薬を添加する必要が無い。従って、アジ化水素生成に伴う爆発の危険性を排除することができる。また、U と Pu の溶解度の差を利用して、溶解液中に多量に含まれる U を共除染の前段階で硝酸ウラニルの結晶として析出させる晶析法を導入している[18],[19]。これにより、抽出工程の処理量を削減することが可能となり、廃棄物の発生量を低減できることが期待されている。特に、余剰硝酸が少なくなり、低レベル固体廃棄物の低減化に寄与すると報告されている。晶析法の導入により、抽出工程以降の液量が少なくなるため、抽出器の臨界安全設計等の制約条件が緩和され、プラントの大型化に際し経済効果が大きいと言われている。これらの長所に対

し、晶析装置や固液分離装置の除染性能とその信頼性、粉体ハンドリング装置の詰まりや固着防止等、稼働率を高く保つための機器開発が新たに必要となる。また、晶析の際の要求として、高濃度溶解技術の開発や温度制御性が要求される。さらに、先進湿式法では、高レベル廃液から Am と Cm を回収する、いわゆる高レベル廃液処理工程も含まれる。

1.2.2　乾式再処理法[10]

水溶液を用いない再処理法は、湿式再処理法に対して乾式再処理法と呼ばれ、再処理開発の初期には多くの利点があると考えられていた。水溶液を用いないため、水や溶媒の放射線損傷がなく、使用済燃料を取り出した後直ぐに再処理できることや、水による中性子の減速がないため、臨界量の制限が比較的緩やかにできる等が利点として挙げられる。しかし、FP の DF が小さく、回収された燃料が十分に除染できないことから、燃料を取扱う際の遠隔操作や遮蔽について、さらに厳しい条件が要求される。また、高温で腐食性や反応性の高い条件下で行う方法のため、装置やその材料の保守が困難である等、いくつかの欠点が指摘され、実用化されるまでに至っていない。しかし、軽水炉燃料よりも線量の高い高速炉燃料の取扱や、核拡散抵抗性の面で、これらの欠点が見直されることとなり、これまでに開発された方法に改良が加えられ、今日でも研究開発が続けられている。乾式再処理法は、取り扱う燃料（主に金属燃料と酸化物燃料）によって、システムに違いが見られるが、軽水炉燃料の再処理法としては酸化物燃料の取り扱いが一般的であることから、金属燃料用に開発された乾式再処理法も酸化物燃料へ適用するために改良が施されている。以下に、酸化物燃料を取り扱う乾式再処理法について説明する。

A.　酸化物電解法[16],[17],[20]-[23]

ロシア原子炉科学研究所（RIAR）が開発を手がけた方法であり、これにいくつかの改良が加えられている。改良したプロセスフローシートを、RIAR 法と合わせて図 1-4 に示す。使用済燃料を 600～700℃程度の NaCl-KCl 溶融塩中で塩素ガスの吹き込みにより溶解する塩素化溶解法に対し、NaCl-2CsCl 溶融塩中

で使用済燃料を陽極溶解しながら同時に陰極で電解析出させる同時電解法を採用した。これにより、処理速度が向上し、材料の腐食が問題となる塩素の使用量を低減できる等の利点がある。また、酸化還元電位が酸化ウランと近いことから、DF が低かった貴金属 FP の分離も行われる。さらに、PuO_2 の単独回収工程を MOX 電解共析に変更し、核拡散抵抗性を持たせる等の改良が加えられた。近年では、材料の腐食が問題視されている塩素の使用を避けるため、βアルミナを用いた電解セルによる無塩素溶解法の開発や、乾式法特有の問題である塩廃棄物の処理に、ホウ酸を使って酸化物へ転換した後ガラス固化する方法等が試みられている。

B.　金属電解法[16],[17],[24]-[28]

米国アルゴンヌ研究所（ANL: Argonne National Laboratory）を中心とした IFR（Integral Fast Reactor）計画のもとに開発された、金属燃料サイクルでの乾式再処理法が基本となっている。当時のプロセスフローシートを図 1-5 に示す。高速炉燃料の再処理法であるため、炉心燃料とブランケット燃料についてそれぞれ独立した電解精製工程を設け、その他に Pu 抽出のためのハライドスラッギング工程がある。その後、プロセスの簡素化及び合理化が図られ、操業温度の低温化及び核拡散抵抗性強化のためにプロセスは改良されることとなる。具体的には、電解精製工程で Dual Cathode 方式を採用することにより、ベリリア坩堝を用いて 1250℃の高温操業が必要となるハライドスラッギング工程が削除された。電解精製工程では、剪断された金属燃料が溶融カドミウム中で溶解され、塩化物生成自由エネルギーの大きい U や Pu 及び Zr、マイナーアクチノイド（MA; Np, Am, Cm）等が LiCl-KCl 溶融塩中に移行した後、U が固体陰極上に選択的に回収され、続いて液体カドミウム陰極で残りの U と Pu 及び MA を電析回収する（Dual Cathode 方式）。この金属燃料乾式再処理法を酸化物燃料へ適用するため、金属リチウムを用いてアクチノイド酸化物を金属へ還元する方法が検討された。また、酸化物の塩素化に腐食性の高い塩素ガスではなく、還元剤と塩素化剤の両作用を持つ $MoCl_5$ を用いることで塩素化反応を促進し、反応の低温化が図られた。

C.　フッ化物揮発法[10],[29],[30]

U, Pu及びNpが揮発性の六フッ化物を作る性質を利用した分離法である。1960年代に盛んに研究がなされたが、当時要求されたPuの高純度回収が困難であることから、現在用いられるような一般的方法とはならなかった。しかし、核不拡散の観点から、PUREX法よりも純度の低いPuを回収するこの方法が再度注目され、Hybrid Recycle System（HRS）と題する改良フッ化物揮発法が提案されている。そのプロセスフローシートを図1-6に示す。約500℃の熱分解炉で酸化還元を繰り返し、酸化物燃料をU_3O_8とPuO_2の顆粒状にした後、アルミナ流動層へ供給する。流動層にはF_2やBrF_5のガスが流され、U, Pu, 一部の揮発性FP及びMAがフッ化物として揮発する。一方、不揮発性及び難揮発性FPのフッ化物は、アルミナ流動層内に残留するため、Uや Puと分離される。Uは比較的容易に揮発し、安定なUF_6を形成するが、Npや Puの揮発はそれ程容易ではないため、さらに強力なフッ素化条件が要求される。比較的緩やかな条件で揮発したUF_6は、NaFトラップを介して精製され、濃縮工程へ送られる。この段階でのDFは高く10^5～10^7程度となり、将来的に余剰となる回収ウランの保管管理及び処分にも適する。強力なフッ素化条件で揮発されたUと Puの混合フッ化物は、酸化物転換塔において種粒子共存下で水蒸気還元することにより、酸化物粒子となる。Puの富化度を調整しておくことで、MOX燃料用の燃料粒子が直接得られる他、分級後そのまま振動充填用顆粒燃料として適用することもできる。PuF_6はUF_6よりも不安定で分解しやすく、装置全体に固体状のフッ化物が付着するという報告もある。

1.2.3　イオン交換法[31]-[35]

シリカ担持型高速アニオン交換体及びキレート含浸吸着剤を使用して、硝酸溶液中のU, Pu, MA及びFPを分離する方法である。プロセスは、PUREX法の溶解工程後の分離，分配，精製工程をイオン交換・電解プロセスに置き換えた構成となる。図1-7にプロセスフローシートを示す。主工程ではAR-01交換体を用い、6M（M = mol·dm^{-3}）硝酸により非吸着性FP（Cs, Sr, Mo, 希土類等）

や MA を洗い流した後、U(VI), Np(V,VI)及び吸着性 FP（Zr, Ru 等）を 1M 硝酸で、Pu(IV)を 1M ギ酸で、強吸着性 FP である Pd をチオ尿素でそれぞれ溶離する。交換体の洗浄・再生の際に使用する 6M 硝酸で Tc(VII)も分離される。硝酸で溶離された U, Np は電解還元工程へ送られ、それぞれ 4 価に還元されることで、精製工程での交換体への吸着性を高める。ウラン精製工程では、主工程と同様に AR-01 交換体を使用し、吸着性の弱い FP である Zr や Ru を 3～6M の硝酸溶液で洗い流した後、0.1～0.5M の硝酸で U(IV)を、0.01M の硝酸で Np(IV)を溶離する。一方、主工程で洗い流された非吸着性 FP には MA も同伴する。この溶離液は MA 分離工程に送られ、CMPO 含浸吸着剤により非吸着性の Cs, Sr 等の FP が吸着性の希土類や MA と分離される。続いて、Cyanex-301 含浸吸着剤により希土類と MA の分離が行われる。PUREX 法に比べて機器数が少なく、コンパクトな設備となることが予測される。また、廃液処理系を付随させることで、硝酸やギ酸は回収して再利用することができる。近年、分離性能の向上及び使用する溶離液量の低減化を図るため、イオン交換による分離前に電解還元を行い、U や Pu の原子価調整を行うと共に、Pd, Ru, Tc 等の難分離性 FP を析出除去する方法が検討されている。

高速炉燃料として炉心性能に優れた窒化物燃料の利用も検討されている。そこでは、^{14}N の中性子吸収反応を介して生成される ^{14}C による環境負荷の問題から、窒化物燃料では ^{15}N の濃縮が行われることとなる。従って、天然の存在比の N を大量に含む硝酸を用いる方法は、窒化物燃料の再処理に適さないため塩酸水溶液系でのイオン交換による再処理法も検討された。野上らは、三級ピリジン型陰イオン交換樹脂に、U(VI)及び第二遷移金属元素（軽白金族元素など）を吸着させ、非吸着性 FP（Cs, Sr, Ba 及び希土類元素）と分離した後、0.1M の塩酸水溶液により U(VI)の溶離に成功している[36]。

イオン交換法は、溶媒抽出法に比べてプロセスは比較的簡単であり、イオン交換体と溶離液の適切な組み合わせにより多元素分離に適していると評価される反面、使用済燃料の再処理法としては、処理容量が小さくバッチ操作であるうえ、イオン交換体や樹脂の耐放射線性が問題となる。

1.2.4　超臨界流体抽出法[37)-(40)]

使用済燃料中の U を抽出するための媒体として、超臨界流体を使用した方法である。特に、臨界点が比較的穏やかな条件（温度 40℃、圧力 12MPa）である二酸化炭素が利用されている。超臨界二酸化炭素を媒体とした TBP を含む混合流体を、U(VI)や Pu(IV)を含む硝酸水溶液中に流すことで、U-TBP 及び Pu-TBP 錯体として超臨界流体中に抽出し、大気圧下で捕集する方法が報告されている。この方法は、高レベル廃液から有用金属を回収する方法としても検討されている。また、近年、直接抽出法（Super DIREX 法）として、超臨界二酸化炭素中に TBP 硝酸錯体をエントレーナーとして添加した流体を使用し、使用済燃料から直接 U と Pu を分離回収する方法が提案されている（図 1-8）。そこでは、使用済燃料の脱被覆工程で酸化熱処理を行い、ウランを U_3O_8 として粉体化した後、エントレーナーを添加した超臨界二酸化炭素を供給し、酸化物から直接 U と Pu を超臨界流体側に抽出する方法である。PUREX 法における溶解，清澄，調整，抽出工程が一つの反応器で可能となり、プロセスが簡素化されるという評価がなされている。また、燃料を水溶液中に溶解させる必要が無く、ドデカンなどの有機溶媒を使用しないため、廃棄物発生量が低減できるなどの利点がある。しかし、超臨界流体中では、抽出物の溶解度が常温常圧下で有機溶媒を使用した場合に比べて低くなり、抽出率が低下することが考えられる。また、加圧条件下で行う再処理法として、その安全性についても配慮が必要と考えられる。

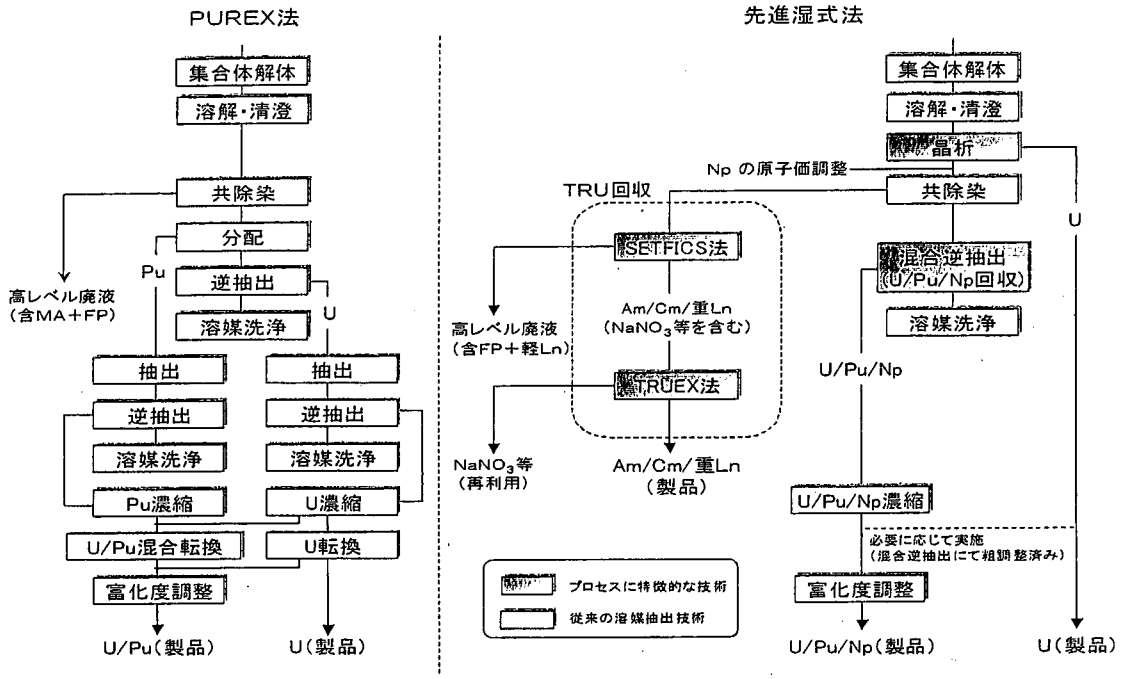

図 1-3　先進湿式法のプロセス概念図[17]

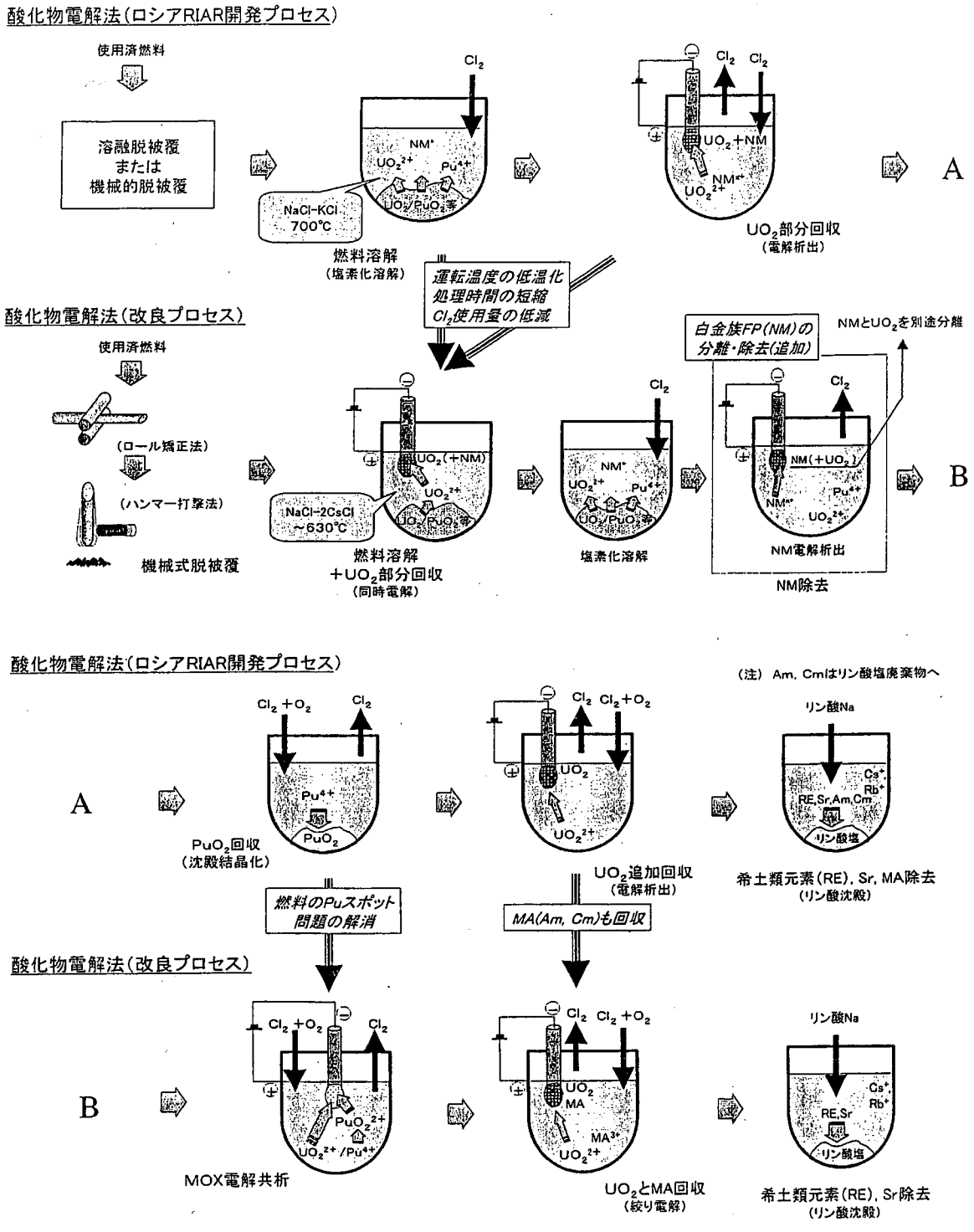

図 1-4　酸化物電解法のプロセスフローシート[17]

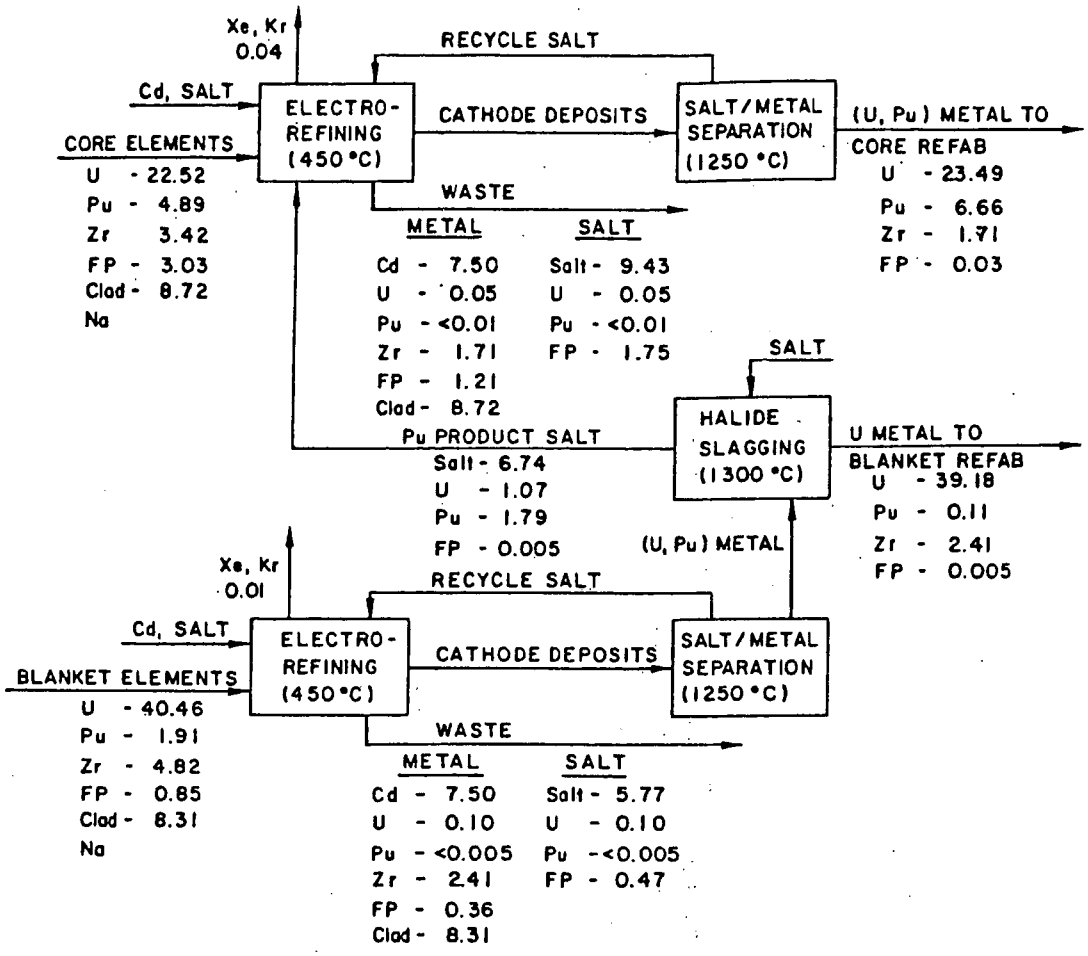

図 1-5　金属電解法のプロセスフローシート
（ANL における金属燃料サイクル）(24)

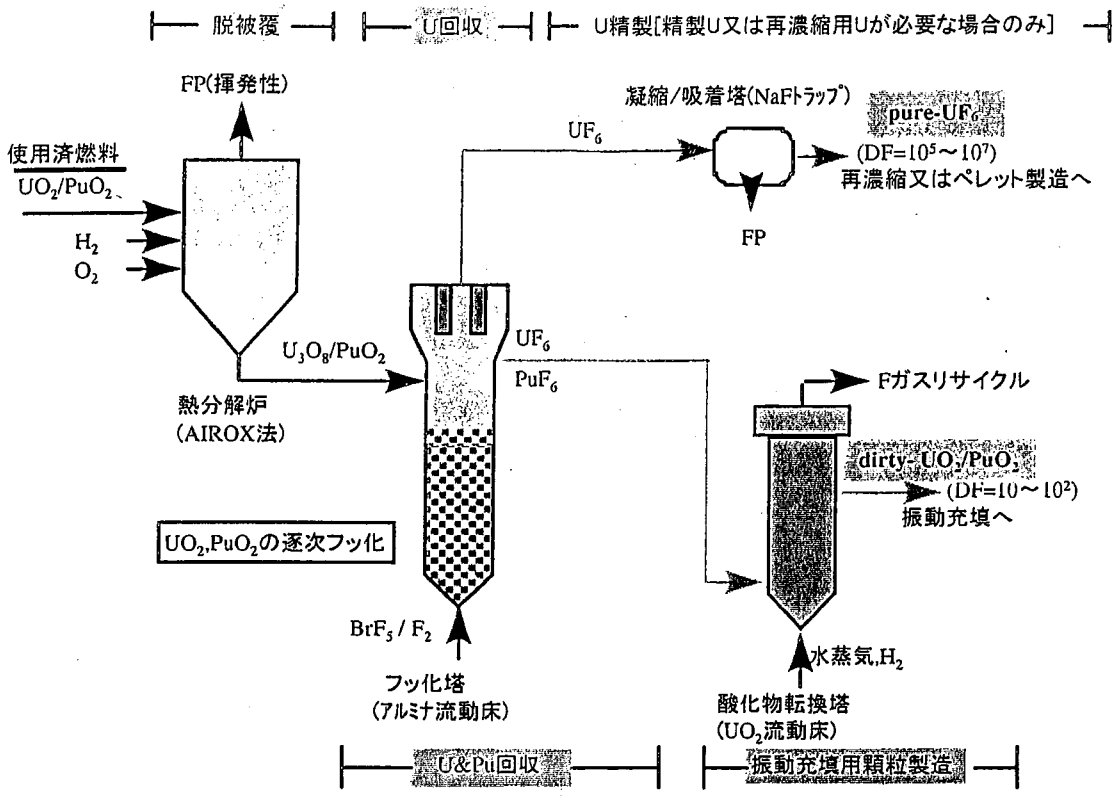

図 1-6　改良フッ化物揮発法（HRS）のプロセスフローシート[29]

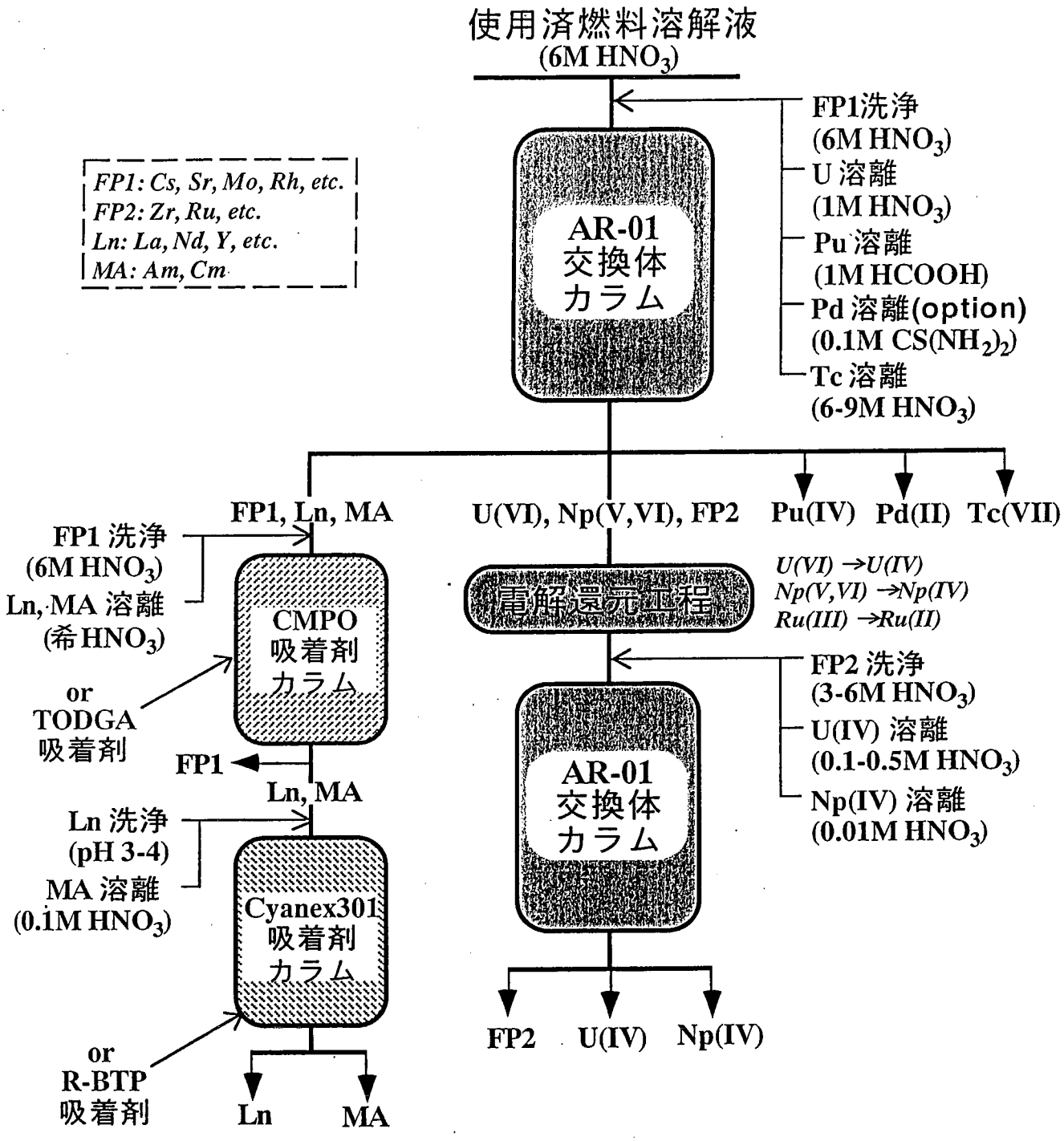

図 1-7　シリカ担持型高速アニオン交換体及びキレート含浸吸着剤
を使用したイオン交換法を中心とする
再処理プロセスのフローシート[31]

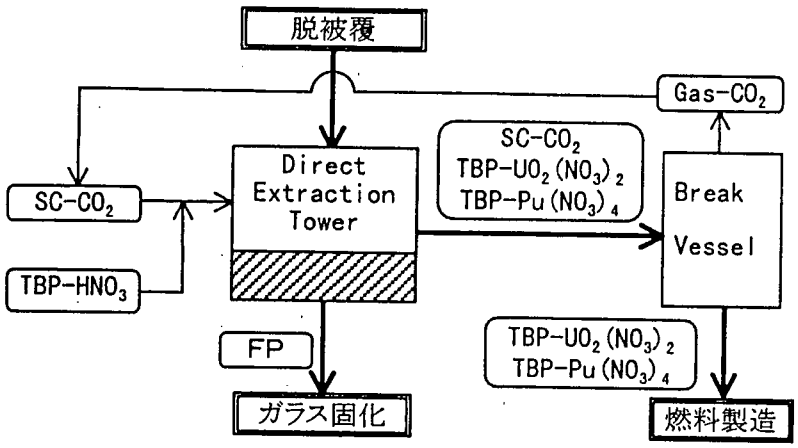

図 1-8　超臨界流体抽出法（Super DIREX 法）による
再処理プロセスフローシート[38]

1.3 マイルドな条件下における新しい再処理システム

前項において、現在取り組みがなされている再処理法について概説した。これらは、高速炉を含めた核燃料サイクルの確立を前提に、PUREX 法に潜む様々な問題点を解決するための新しい方法として、開発に力が注がれているものである。そこでは、PUREX 法の問題点として、核拡散に対する抵抗性が低いことや、発熱性核種つまり短半減期核種と TRU 等の長半減期核種が混在する廃棄物の発生により環境負荷が大きくなること、経済的負担が大きいことなどが指摘されている。従って、いずれの方法もプロセスを簡素化し、廃棄物発生量の削減に努め、回収する U と Pu の低除染化を試みている。さらに、MA の回収について検討することで、環境負荷の低減について取り組む姿勢もうかがえる。しかし、原子力エネルギーを利用するにあたり、最優先されるべきことは「安全性」であり、現行の PUREX 法が火災や爆発に関する問題点を持ち合わせていることは先述したとおりである。ここでは、本研究の前身である、安全性を第一に考慮した「マイルドな条件下における新しい再処理システム」について述べる。

1.3.1 マイルドな条件と新しい再処理の概念[41)-44)]

理想的な再処理法を確立するにはいくつかの条件がある。一つは、発生する廃棄物が良質でなければならない。つまり、TRU の回収率が高く、長半減期核種や発熱性核種（短半減期核種）を持つ FP を廃棄物に混在させないことが要求される。PUREX 法では、U と Pu を回収することは可能であるが、MA である Np, Am, Cm については FP と共に高レベル廃液に含まれ、ガラス固化される。しかも、溶媒抽出法は平衡反応に依存するため、高レベル廃液中には抽出しきれない U と Pu が必ず残っている。毒性が強く長半減期核種を持つこれらを廃棄物としないためにも、TRU は全て回収し、燃料として再利用するかもしくは核変換技術により安定化する必要がある。また、発熱性核種と長半減期核種が混在すると、廃棄物を最終的に地層処分するうえで、除熱対策や長期にわたる

安全性確保のための対策が必要となり、結果として環境への負荷が大きくなってしまう。たとえ U と Pu の回収法として優れていても、発生する廃棄物の質によっては、それが負の遺産となり、理想的な再処理法として認められないものとなる。

理想的な再処理法の条件として廃棄物の質もさることながら、最も重要視されなければならないことは、その安全性である。再処理工場の安全性を確保するためには、再処理法そのものに潜む問題点を排除しなければならない。その問題点とは、再処理を行う際、電気系統の異常や容器の破損、地震による建屋の崩壊等の事故に遭遇した場合に、危険を伴う事象が発生する原因となるものである。従って、再処理の手段に、燃焼や爆発の可能性を有するものを使用すべきではない。先述したように、PUREX 法は、溶媒抽出法であるため有機溶媒を使用する。再処理に溶媒抽出法を用いる限り、火災や爆発の問題を回避することは難しい。また、近年特に注目されている乾式再処理法について、500℃を超える高温での操作も問題点として指摘し得るものである。

この研究は、これらの問題点を排除し、廃棄物の処理処分にも着目した新しい再処理法を開発することを目的としている。まず、火災や爆発の問題を回避するために、マイルドな条件が選ばれた。マイルドな条件とは、常温で中性付近の水溶液系を意味する。また、マイルドな条件でも可燃性物質や高濃度の酸を使用することはない。高濃度の酸は、それ自身危険物質であるうえ、可燃性の気体を発生する可能性がある。事実、過去に報告されている再処理施設の火災爆発事故は、硝酸と有機物の反応で生成した可燃性気体やその反応生成物等の発火が原因となっている[11],[13]。また、酸性の水溶液は材料の腐食を招くことがあり、その腐食生成物や腐食による機器の破損が事故の引き金になることも考えられる。そして、反応を確実に制御するためには常温であることが望ましい。マイルドな条件ならば、万一生じた不慮の事故でも、燃焼や爆発を伴う過激な反応は極めて起こりにくい。

マイルドな条件で再処理を行うために、ここでは新しい再処理の概念を導入している。概念図を図 1-9 に示す。既存の再処理法では、使用済燃料から U と

Pu を分離回収する方法が採られてきた。U と Pu を燃料として再利用することを重視したため、これは当然の概念ともいえる。この発想は再処理が軍事目的として開発された当初と変わらず、純粋な U と Pu を回収するためには適している。しかし、高い DF で U と Pu を回収するためには、必然的に U と Pu の回収率を低くせざるを得ない。従って、PUREX 法のように、DF は 10^7 を達成するものの、U の回収率は 99.5%程度であり、高レベル廃液には MA の他、U や Pu までもが混入することとなる。ここでは従来の発想を覆し、「使用済燃料から燃料として不都合な元素だけを分離する」という新しい再処理の概念を導入した。使用済燃料に占める FP の割合は僅か数%である（図 1-10）[45]。すなわち、新しい再処理の概念では、使用済燃料の大部分を占める U や Pu はそのまま保持し、燃料として不都合な元素である僅かな FP だけを分離する。従って、原理的に U を 100%回収することも可能であり、U と Pu を単独分離することもないため、核拡散に対する抵抗性も必然的に生じることとなる。

1.3.2 システムの概要（メイン・プロセス）[41],[42],[44],[46]

マイルドな再処理システムを開発するにあたり、U のある特徴的な化学的性質に着目した。それは U が、地上で確認されている可採量（約 200 万トン）に比べ、海水中に遥かに大量に存在することである（42 億トン）[8],[10],[47]。水溶液中の U は、4 価もしくは 6 価として存在する。しかし、U(IV)は容易に酸化され U(VI)となるため、一般的に水溶液中では 6 価のウラニルイオン（UO_2^{2+}）が最も安定である。このウラニルイオンは炭酸イオンと安定な炭酸ウラニル錯体を形成する。大気中の二酸化炭素は、海水中で炭酸イオンと平衡になっており、海水中の U(VI)はこの炭酸イオンと安定な炭酸錯体を形成する。この特徴は、6 価のアクチノイドイオンに共通と考えられる。マイルドな条件で再処理を行う際、この特徴を利用し、U や Pu を水溶液中に溶存させたまま、燃料として不都合な FP だけを分離する。このことは、この再処理法の最大の特徴とも言える。マイルドな条件、すなわち常温で低酸濃度の水溶液系で、有機溶媒を使用しないこの再処理法は、沈殿分離法によって構成される。再処理システムの流

れを図 1-11 に示し、各工程について簡単に説明する。

燃料溶解液の前処理

マイルドな再処理システムは使用済燃料の溶解液から開始する。溶解液中の Zr はジルコニルイオン（ZrO^{2+}）として存在すると考えられ、ウラニルイオンと化学的性質が類似することから、システム内では、その一部が U(VI)と挙動を共にする。溶解液にマンデル酸を添加すると、Zr をマンデル酸塩の沈殿として除去することができる[48]。これにより、溶解液中の Zr 濃度は $mg \cdot dm^{-3}$ オーダーとなる。燃料溶解液から Zr をあらかじめ分離することで、後に回収する U に Zr が混入するのを防ぐことができる。

Zr 分離後の溶解液に晶析法を適用し、U の一部をあらかじめ回収する。晶析法とは、第 1.2.1 項の先進湿式法で述べたように、U と Pu の溶解度の差を利用して、溶解液中に多量に含まれる U を硝酸ウラニルの結晶として析出させる方法である。溶解液の液温を 15℃程度とすることにより、およそ 60%の U が $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ の結晶として析出する[49]。溶解液中の Pu や Np が 6 価のプルトニルイオン（PuO_2^{2+}）やネプツニルイオン（NpO_2^{2+}）として存在すると、析出した U の結晶に混入する恐れがあるため、晶析の前に還元剤として亜硝酸を添加し、それぞれ Pu(IV)と Np(V)とする。晶析法により U の一部を除去することにより、溶解液中の U 濃度は約 0.5M 程度に減少すると見積もられている。

晶析後の溶解液から Ru の蒸発処理を行う。白金族元素である Ru は、その挙動が複雑で、各工程を経ることにより沈殿や溶液に分散し易い。しかも、半減期が 1 年程度になる核種があり（^{106}Ru, 半減期 $T_{1/2}$=373.59 d [50]）、これが廃棄物の質を低下させるため、前もって分離しておく必要がある。蒸発処理では、溶解液中の Ru を RuO_4 に酸化して行う。酸化剤には Ce(IV)を使用し、キャリアーガスとしてオゾンを使用する。蒸発処理を経ることで、Ru の 80%以上を除去することが可能である。また、回収率は硝酸イオン濃度に依存し、硝酸イオン濃度が低いほど回収率は高く、最大 96%の回収率を得ている。

以上から、マイルドな再処理法では、前処理としてマンデル酸による Zr の

除去、晶析法による U の一部回収及び Ru の蒸発処理を経た後の溶解液から始められる。

工程１． アクチノイド(VI)イオンの炭酸錯体形成及び FP の分離工程

前処理を行った後の溶解液に NaOH 及び 0.5M Na_2CO_3-$NaHCO_3$ 混合溶液（以後、炭酸混合溶液）を添加する。NaOH を添加し、溶解液の酸濃度が 1M 程度になるまで中和する。続いて、炭酸混合溶液を添加することにより、溶解液の pH は 9 付近となる。ここで、溶液中の U(VI)は炭酸イオンと錯形成し、炭酸ウラニル錯体として安定に溶存する。一方、溶液は弱アルカリ性であるため、FP の大部分を占める重金属元素は加水分解により沈殿する。また、加水分解しにくいアルカリ土類金属についても、難溶解性の炭酸塩として沈殿する。Cs をはじめとするアルカリ金属を除き、発熱性元素として問題となる Sr や中性子吸収断面積の大きい希土類元素など、大部分の FP はここで沈殿分離される。この工程を経ることにより、アクチノイド(VI)イオンは硝酸錯体から炭酸錯体へと変化し、溶液中に存在するのに対し、「燃料として不都合な元素」である FP の大部分は沈殿として除去される。

溶解液の前処理において、Ru の蒸発処理の際、強力な酸化剤を使用するため、Pu と Np は溶液中で 6 価のアクチニルイオンとして存在すると予測される。従って、Pu(VI)及び Np(VI)も U(VI)と同様に炭酸錯体を形成して溶存すると考えられる。一方、MA の Am と Cm は、6 価への酸化が極めて困難であることから、溶解液中では 3 価として存在すると考えられる。Am(III)と Cm(III)は 3 価の希土類元素と化学的挙動が類似することから、この工程では加水分解種として大部分の FP と共に沈殿すると考えられる。

工程２． Cs の分離工程

工程 1 を経た後の溶液には、炭酸錯体を形成しているアクチノイド(VI)イオンの他、アルカリ金属の Cs が含まれる。Cs には強γ線源である ^{137}Cs ($T_{1/2}$=30.07 y, 娘 ^{137m}Ba γ=661.660 keV [50]) や長半減期核種の ^{135}Cs ($T_{1/2}=2.3\times10^6$ y [50]) があ

り、最も分離除去すべき元素の一つとして挙げられる。Cs の分離には、分析試薬としても知られる、沈殿剤のテトラフェニルホウ酸ナトリウム（$Na(C_6H_5)_4B$）を使用する。テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加により、溶液中の Cs 濃度は 1 $mg \cdot dm^{-3}$ 以下となり、Cs をほぼ 100%沈殿分離することができる。この沈殿には、同じアルカリ金属の Rb と、工程 1 でその一部が溶液中に残存していた白金族元素の Pd も同伴する。

工程 3．**U, Pu 及び Np の回収**

これまでの工程において、「燃料として不都合な元素」である FP の大部分について分離除去することができた。従って、溶液中に炭酸錯体として溶けているアクチノイド元素を燃料として再利用するためには、最終的にこれらを回収しなければならない。ここでは、Cs 分離後の溶液に NaOH を添加して溶液を強アルカリ性にすることで、アクチノイド(VI)イオンを加水分解により沈殿として回収する。U を使用した実験では、NaOH の添加により、溶液中の U 濃度は 4 $mg \cdot dm^{-3}$ となり、沈殿率にして 99.95%を達成した。Pu と Np についても U と同様の結果が期待できる。マイルドな再処理法では、Pu を単独で回収することはなく、U や Np と共に燃料系へ戻すことができるため、核拡散に対する抵抗性は極めて高い。

一方、使用済核燃料模擬溶解液を使用した実験から、Cs 分離工程を経た後の溶液に残る模擬 FP は、Mo と Re であることが分かっている。ここでは、Re を Tc の模擬元素として使用している。また、U の回収に際し、Mo と Tc（Re）は沈殿に混入しない。特に、長半減期核種（^{99}Tc, $T_{1/2}=2.111 \times 10^5$ y [50]）である Tc については上記の全工程にわたり、その全量が溶液中に残存することが予想される。各工程の実験結果より概算した、回収 U 1 g あたりに含まれる模擬 FP の重量を表 1-5 に示す。Mo を除き、各元素について 10^{-5} g オーダーとなった。

上記の一連の工程により、マイルドな再処理システムのメイン・プロセスが構成される。工程 3 の U 回収後の溶液には、依然として U が 4 $mg \cdot dm^{-3}$ 程度含

まれている。マイルドな再処理システムでは、TRU を廃棄物とせずに全て回収することを理想としている。そこで、海水中の U を回収するために開発されたアミドキシム樹脂[47]を使用し、U 回収後の溶液に残存する 4 $mg \cdot dm^{-3}$ の U を回収する。これにより、廃棄物となる溶液中に含まれる U は、原理的に海水中の U 濃度レベル（約 3 $\mu g \cdot dm^{-3}$ [10],[47]）まで低減することが可能となる。

1.3.3 高レベル廃棄物処理（サブ・プロセス）[42],[44],[51]-[53]

メイン・プロセスの工程 1 において分離除去される沈殿は、PUREX 法でいう高レベル廃液とほぼ同等の組成となる。この沈殿には、発熱性核種である ^{90}Sr をはじめ、有用金属として注目される白金族元素や MA の Am 及び Cm が含まれている。マイルドな再処理システムでは、廃棄物に発熱性元素や長半減期核種などを混在させたままにせず、目的に応じて適宜分離し、最終的な廃棄物の処分に伴う環境負荷を低減することを理想としている。これまでに検討した各分離の経緯について、サブ・プロセスとしてまとめたものを図 1-12 に示す。

メイン・プロセスの工程 1 から排出された沈殿物には、炭酸塩として沈殿したアルカリ土類金属が含まれる。なかでも、^{90}Sr は半減期が 28.78 年の β 崩壊核であり、娘核種 ^{90}Y から放出される β 線はエネルギーが高く（E_{max}=2.282 MeV[50]）、廃棄物の発熱が問題となっている。廃棄物から Sr を除去することで、最終処分場でのガラス固化体の発熱に関する考慮を軽減することができるため、結果的に環境への負荷低減に繋がる。従って、マイルドな再処理システムでは、サブ・プロセスとして始めに Sr の分離を行う。アルカリ土類金属の Sr や Ba はクラウンエーテル（特に 18-crown-6: 18C6）と安定な錯体を形成することが知られている[54],[55]。この錯体は酸溶液中で、巨大分子の陰イオンを持つヘテロポリ酸のケイタングステン酸（$H_4(SiW_{12}O_{40})$）により、$(Sr18C6)_2SiW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ の組成を持つ難溶性の沈殿を形成する[56]-[58]。この特徴を利用し、メイン・プロセスからの沈殿を塩酸に溶解した後、18C6 とケイタングステン酸により Sr 及び Ba を沈殿分離する。使用済燃料の組成を模擬した 3M 塩酸水溶液中における実験の結果、沈殿分離後の溶液中に含まれる Sr 及び Ba の濃度は 0.1 $mg \cdot dm^{-3}$ 以

下となり、ほぼ100%分離できることが分かった。この方法により、選択的にSrを分離することが可能となる。

メイン・プロセスの工程1で除去される沈殿には、有用金属として注目される白金族元素が含まれる。中でも、^{107}Pdは長半減期核種（$T_{1/2}=6.5x10^6$ y [50]）であり、廃棄物中に他の元素と混在させておくべきではない。従って、Sr分離後の溶液から白金族元素の分離を行う。白金族元素は塩化スズ(II)酸と錯体を形成する。これらの錯体は、Csイオンや第4アンモニウムイオン等と不溶性の化合物を生成することが知られている。事実、RhとPdの塩化スズ(II)酸錯体は、沈殿剤に$(CH_3)_4N^+$を使用することで、高収率で沈殿した。これらをふまえ、Sr分離後の溶液から、塩化スズ(II)酸と$(CH_3)_4NCl$を使用して、RhとPdを沈殿分離する。

マイルドな再処理システムでは、TRUを他の元素と共に廃棄物に混在させず、全て回収することを目標としている。メイン・プロセスの工程1から出される沈殿にはMAであるAmとCmが含まれる。これらを回収する方法として、大環状配位子と光化学反応を利用することを検討した。希土類元素を模擬元素とした実験によると、Cmの選択的分離に対し、大環状配位子のクリプタンド221と光化学反応を使用した方法にその有用性を見出すことができた。

本研究の前身であるマイルドな条件下における新しい再処理システムは、既存の再処理法に潜む問題点を排除し、「使用済燃料から燃料として不都合な元素だけを分離する」という新しい再処理の概念を導入することで、沈殿法による一連の分離回収を行う。また、廃棄物の処理処分にも着目することで、既存の再処理法にとらわれない独自の概念で各種の分離を行っている。

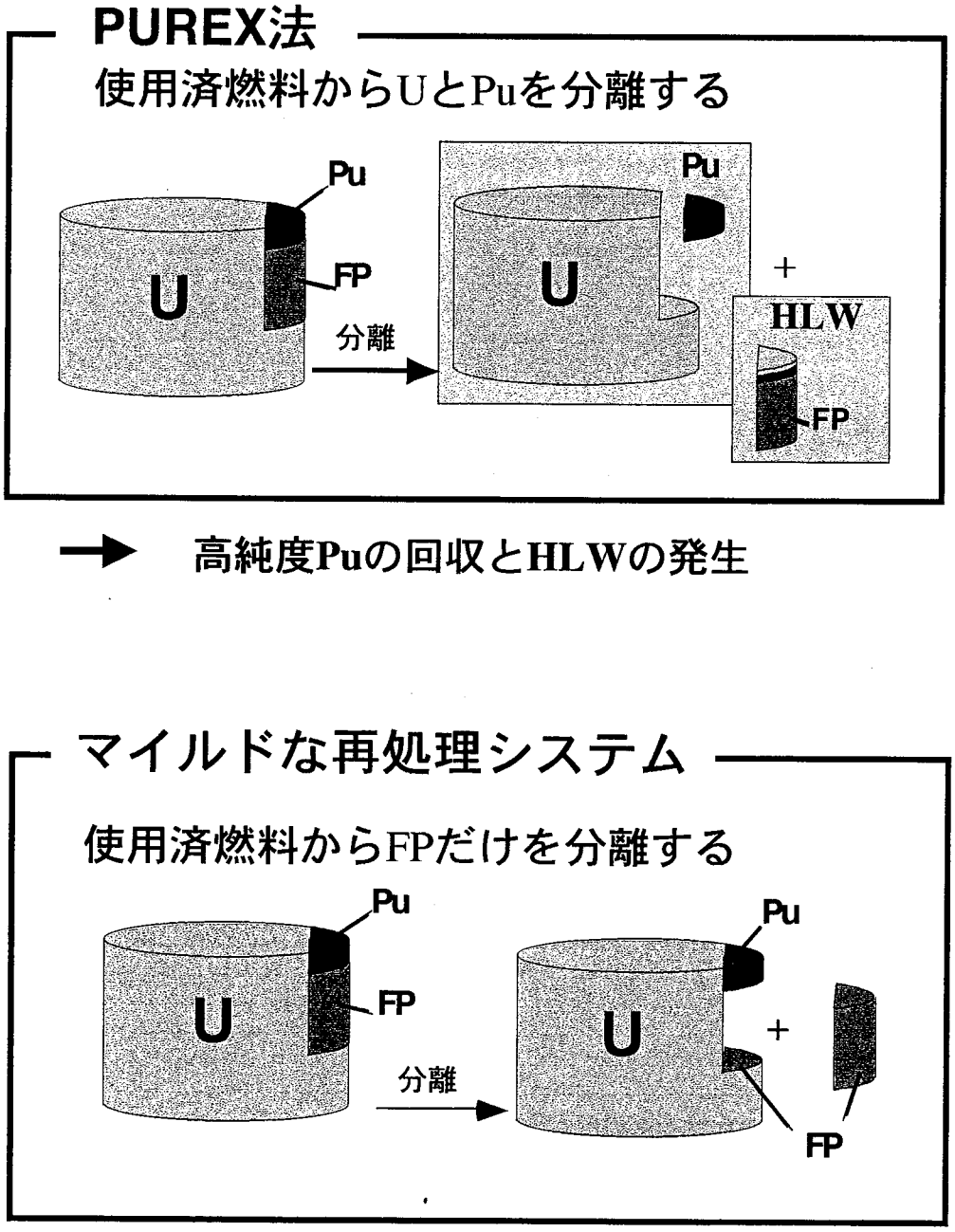

図1-9　新しい再処理の概念の模式図

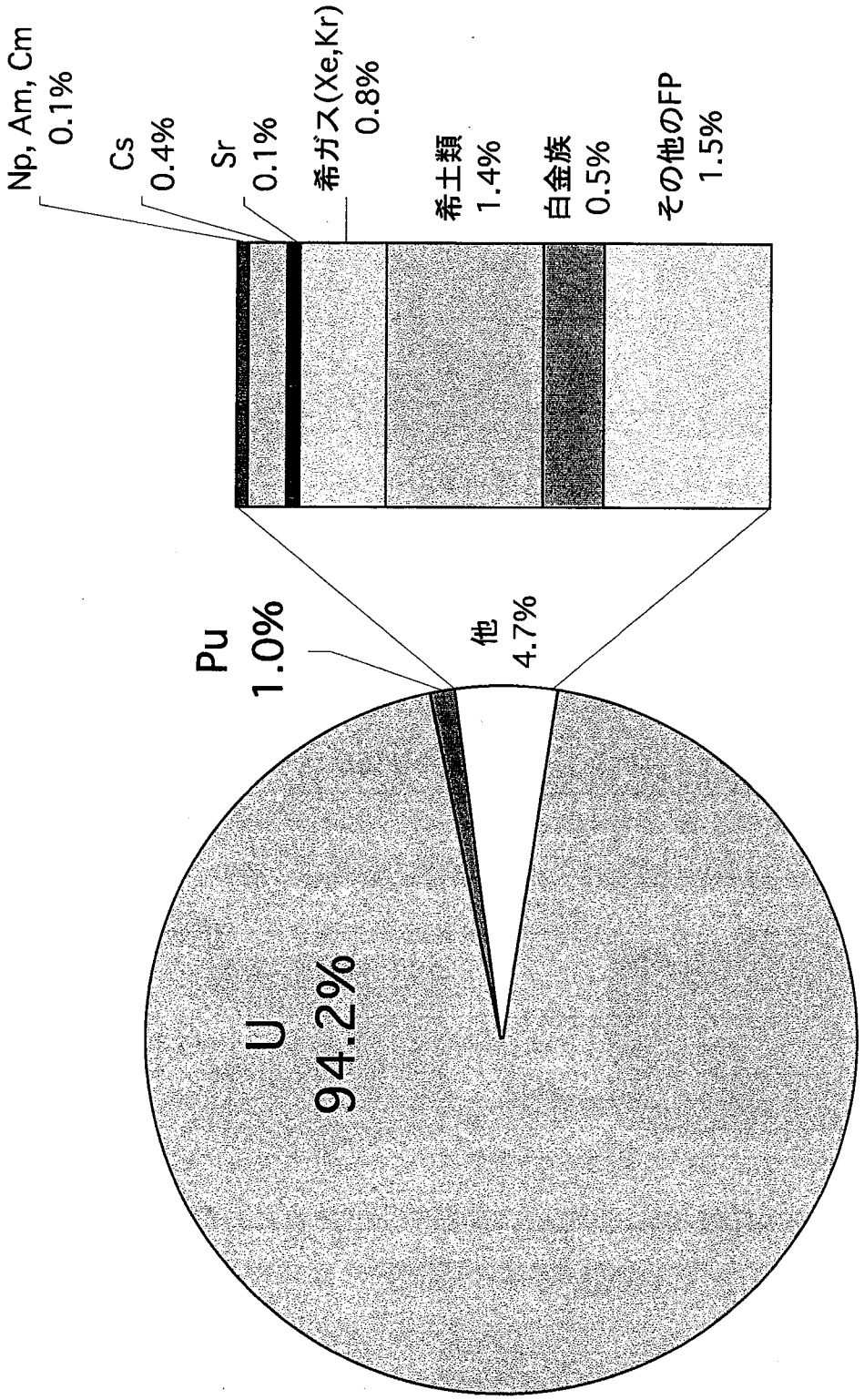

図1-10 使用済燃料組成 ORIGENcode(PWR燃料，4.5%濃縮，燃焼度45,000MWd/t，4年冷却)

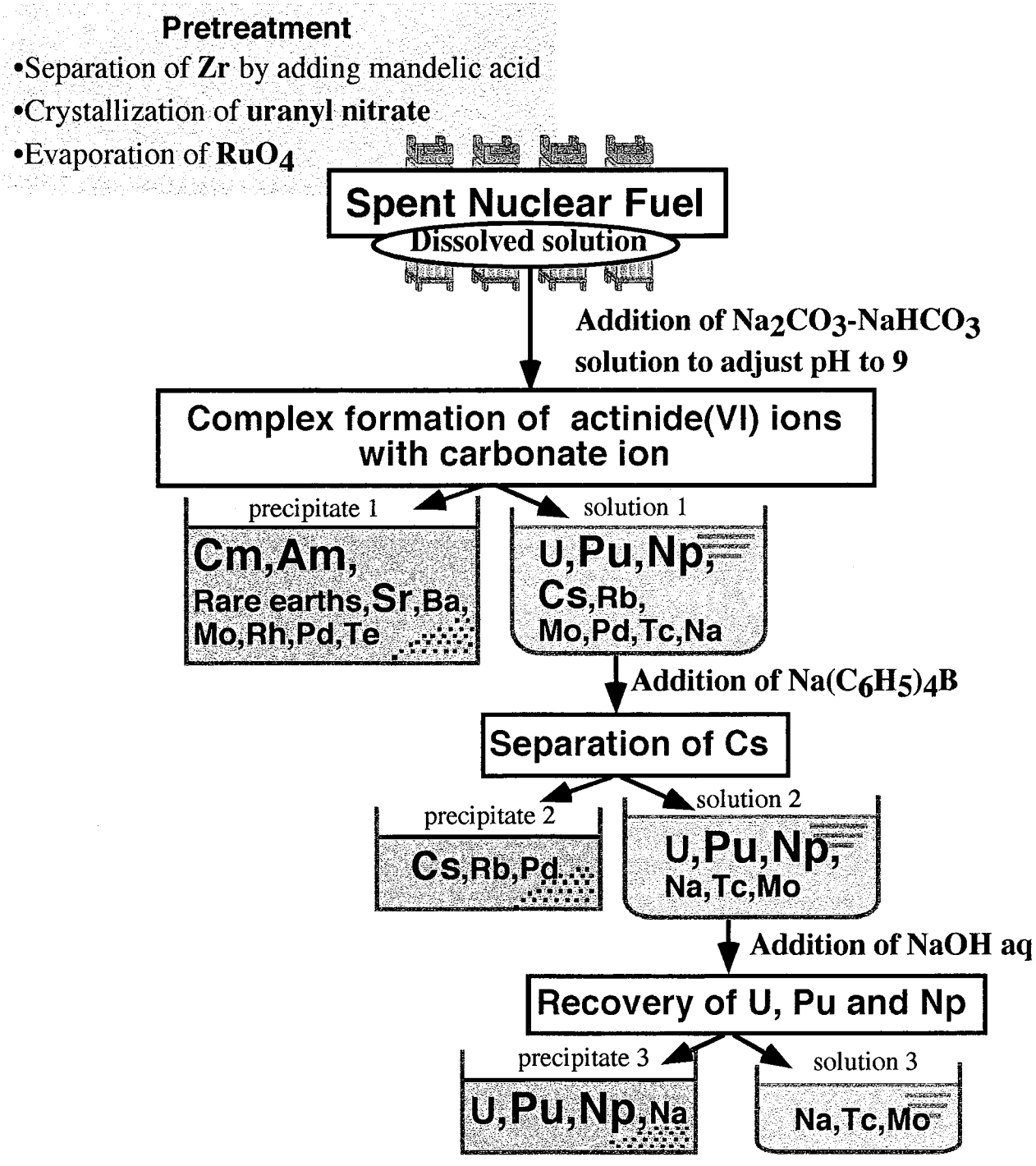

図1-11　マイルドな条件下における新しい再処理システム
～メイン・プロセス～

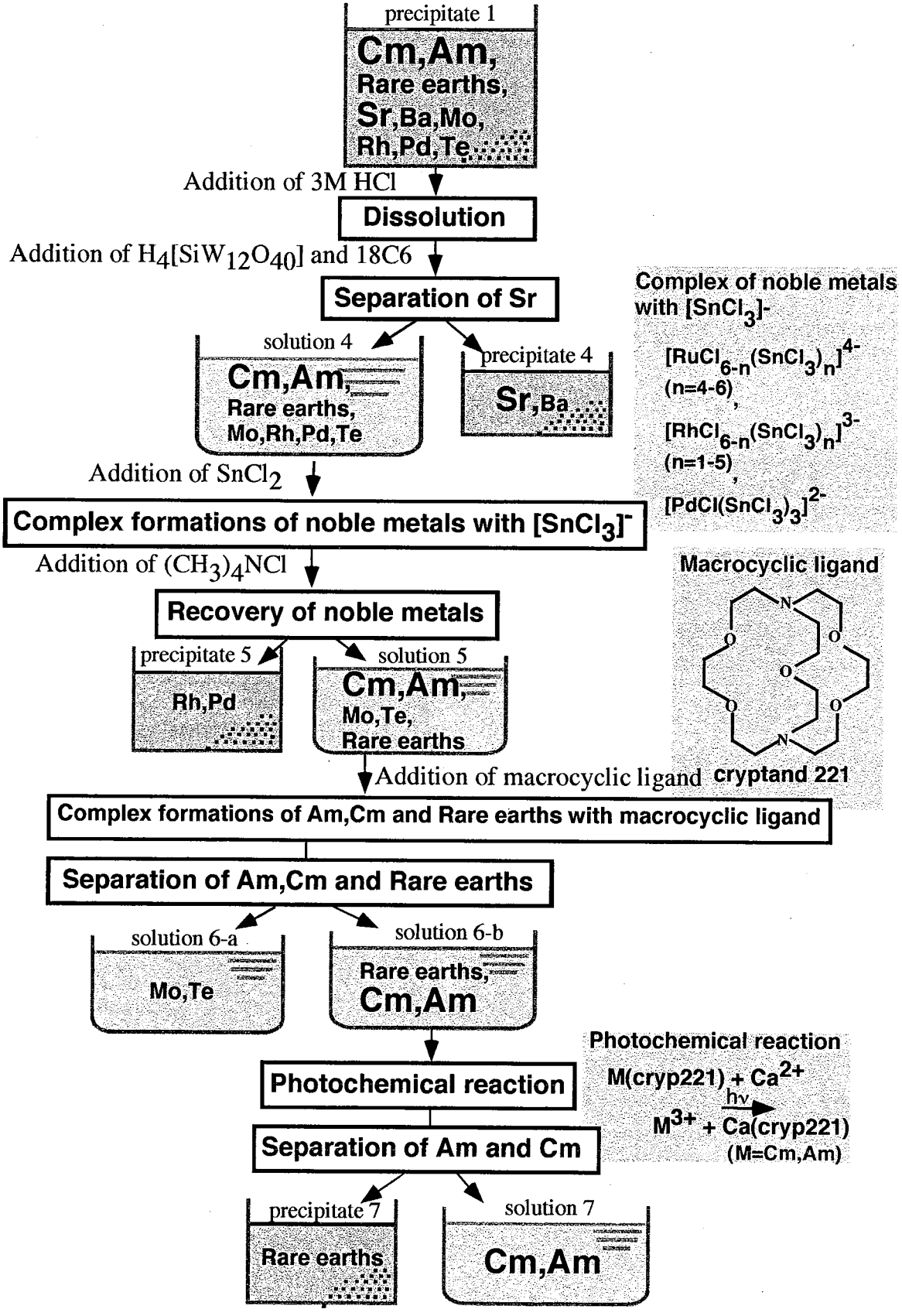

図1-12　マイルドな条件下における新しい再処理システム
～サブ・プロセス～

表1-5 回収ウラン１ｇあたりに含まれる模擬核分裂生成物の重量

	元素	使用済燃料中のウラン1ｇ当たりに含まれるFP重量[a] [g]	回収ウラン１ｇあたりに含まれる模擬FP重量 [g]
アクチノイド	**U(VI)**	**1**	**1**
アルカリ金属	Cs	3.7×10^{-3}	**$<5.7 \times 10^{-5}$**
	Rb	5.1×10^{-4}	**$<5.7 \times 10^{-5}$**
アルカリ土類金属	Sr	1.2×10^{-3}	**7.5×10^{-5}**
	Ba	2.3×10^{-3}	**5.8×10^{-5}**
希土類	Y	6.8×10^{-4}	**2.8×10^{-5}**
	La	1.8×10^{-3}	**$<2.8 \times 10^{-5}$**
	Ce(IV)	3.4×10^{-3}	**2.8×10^{-5}**
	Pr	1.6×10^{-3}	**$<2.8 \times 10^{-5}$**
	Nd	5.9×10^{-3}	**2.8×10^{-5}**
	Sm	1.1×10^{-3}	**2.8×10^{-5}**
白金族	Ru(III)	3.2×10^{-3}	**5.7×10^{-5}**
	Rh(III)	6.0×10^{-4}	**$<2.8 \times 10^{-5}$**
	Pd(II)	1.9×10^{-3}	**$<5.7 \times 10^{-5}$**
その他	Zr(IV)	5.2×10^{-3}	**5.7×10^{-5}**
	Mo(VI)	4.8×10^{-3}	**2.3×10^{-4}**
	Re(VII)[b]	1.1×10^{-3}	—
	Te(VI)	6.8×10^{-4}	**2.8×10^{-5}**

a 初期濃縮度4.5%、燃焼度45,000MWD、比出力38MW/d、4年冷却のPWR燃料に関するORIGENコード計算による。

b ReはTcの模擬元素として使用した。

1.4　本研究の目的

核燃料サイクルを確立するために、再処理に要求されることは、なぜ再処理を行うのかという目的が明確であることと、その目的に応じた手法や技術が確立されていることである。本章の冒頭で述べたように、再処理開発の歴史は軍事用 Pu の生産から始められた。従って、回収するべきものは高純度の Pu や U であり、再処理に伴い発生する廃棄物を如何に処理･処分するかは再処理の領分ではなかった。その経緯に沿って生まれ、実現した再処理法が PUREX 法であり、この方法の指摘すべき問題点については、既に述べたとおりである。日本には、原子力エネルギーを最大限に活用し、将来的なエネルギー資源を確保するため、高速増殖炉を含めた核燃料サイクルを確立するという明確な目的がある。これを達成するためには、核開発に始められた既存の再処理法に依存しない、日本独自の技術開発に努め、その結果を残すことが必要である。その中で、最も重要視されなければならないことは、再処理法の「安全性」である。PUREX 法のように、危険を招きかねない問題点を有する方法では、原子力平和利用の目的に応じた再処理法として確立することは困難であると考える。

前項において、本研究の前身となる「マイルドな条件下における新しい再処理システム」について述べた。これは、PUREX 法で指摘すべき問題点を見直し、マイルドな条件すなわち有機溶媒を使用せず、常温かつ、低酸濃度の水溶液系で行う沈殿法による再処理法である。そこでは、マイルドな条件で再処理を行うために、「使用済燃料から燃料として不都合な元素だけを分離する」という新しい概念を導入し、再処理だけでなく廃棄物処理も念頭に置いたシステム構築を行っている。結果として、アクチノイド元素の高回収率を達成し、Pu を単独分離しないことから、核拡散抵抗性のあるシステムであると言える。しかし、マイルドな再処理システムにも、依然として解決すべき問題点は残されている。それは、使用済燃料の溶解法である。PUREX 法では、高濃度の硝酸水溶液を沸騰条件まで熱して使用済燃料を溶解している。これは、安全性を確保するうえで、極めて望ましくない条件である。しかし、先述したように、マ

イルドな再処理システムは、この溶解液から始められる。マイルドな条件で使用済燃料を溶解する方法を見出さなければ、安全を最優先すべき再処理法として完成させるのは困難となる。

PUREX 法による再処理を行うと、様々な種類の廃棄物が発生する。なかでも、共除染工程から排出される高レベル廃液には、不揮発性 FP の 99.9%以上と MA である Np や Am, Cm、そして抽出しきれなかった U と Pu までもが混在する。高レベル廃液は蒸発濃縮され、最終的にはホウケイ酸ガラスを使用したガラス固化体として地層処分されることとなる。しかし、高レベル廃液を構成する放射性物質には、処分の観点から短半減期とみなされ、発熱源として問題視される ^{90}Sr や ^{137}Cs、また長半減期核種をもつ TRU や ^{99}Tc, ^{135}Cs 等があり、ガラス固化体にはこれらと安定核種を含む元素群とが混在したまま処分されることとなる。その際、発熱が無視できないレベルであれば、その半減期のオーダーで冷却が必要となるうえ、固化体の設置についても発熱に耐えうる十分な間隔をおくことが要求される。また、長半減期核種が混在すれば、漏洩の危惧から固化体そのものの安定性にも不安が残されることは必至である。指摘したこれらの問題は、全て環境への負荷として現れることを認識しなければならない。そして、何よりも廃棄物の発生を極力控えることが肝要である。PUREX 法によって明らかとなったこれらの問題点は、再処理と廃棄物の処理･処分が個別に研究開発を進めてはならないことを意味している。むしろ、廃棄物の処理･処分を考慮することから再処理法の開発を始めるべきである。そしてさらに、再処理を考慮した燃料を開発し、原子炉で燃焼させるようなシステムが構築できれば、核燃料サイクルの確立は実現に向けて大きく前進すると考えられる。

本研究では、既存の再処理法にとらわれない独自の方法により、安全性を最重要視した新しい再処理法を開発することを目的としている。その一端として、マイルドな再処理システムで残された課題であるマイルドな条件下での使用済燃料の溶解法について検討し、その新しい可能性について模索した。また、再処理の各工程において分離する元素群について、廃棄物の処理･処分の見地からのアプローチを試みた。本研究は、将来の日本のエネルギー事情にとって原

子力エネルギーの利用が有効であることを鑑み、再処理が必要であるとの認識から、限りない安全性を追求した再処理法と、廃棄物の処理･処分を考慮した核種（元素）分離が一体化した新しい再処理法の構築を目指す。

1.5 本研究の概要

再処理法にとって、最も重要視しなければならないことはその安全性であることを述べた。既存の再処理法で広く使用されている硝酸は、非常に反応性の高い溶媒であり、材料の腐食を招く。また、腐食生成物や硝酸自身の分解により、可燃性気体の発生を伴うような新たな反応を引き起こすこともある。酸の使用は、その扱いと置かれる環境により、それ自身が危険を招く引き金ともなり得る。これに対し、弱アルカリ性からアルカリ性領域にかけての水溶液は、これらの危惧についてより安全でマイルドな溶媒であると考える。本研究では酸を使わずに、燃料の溶解から FP の分離、アクチノイド元素の回収まで、一貫してアルカリ性水溶液中で行う再処理法を提案する。マイルドな再処理システムでは、安全性を確保するために「マイルドな条件」の下で、ウラニルイオンが炭酸イオンを含む弱アルカリ性水溶液中で、安定な炭酸ウラニル錯体を形成するという特徴的な化学的性質に着目した。本研究も同様に、U(VI)が弱アルカリ性水溶液中で炭酸ウラニル錯体を形成することを利用して、使用済燃料を溶解する。酸溶液中における溶解法と異なり、アルカリ性水溶液中で FP の多くは沈殿する。従って、本研究で提案する再処理法では、燃料の溶解と同時に FP の分離を行う。また、各種元素の分離について、廃棄物の処理·処分を考慮し、発熱性元素や長半減期核種を有する元素の分離を行う。Sr 及び Cs だけでなく、再処理工程で陰イオン性の化学形態を採り、長半減期核種でもあることから、地層における核種移行の観点により分離回収すべき元素として挙げられる Tc も分離する。また、廃棄物発生量を削減するため、本再処理法において使用する大量の Na 塩を、炭酸水素ナトリウムとして回収する。

上記再処理法の提案に際し、燃料の溶解と各種元素分離に関する基礎データを収得した。以下に、本論文の概要を記載すると共に本再処理法のフローシートを図 1-13 に示す。

第一章では、本研究の背景と目的を述べ、序論とした。

第二章では、アルカリ性水溶液として、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム水溶液を電解液に用いた、UO_2の陽極溶解について検討した。

第三章では、アルカリ性水溶液中において、核分裂生成物の大部分が沈殿することから、陽極溶解工程における核分裂生成物の沈殿挙動について検討した。また、テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加により Cs の沈殿分離について検討した。

第四章では、アルカリ性水溶液中で行う使用済燃料の陽極溶解工程において、燃料として不都合な元素である核分裂生成物の大部分を沈殿として除去したため、溶液中に溶存する U(VI)を再び燃料系へ戻すために、水酸化ナトリウムを添加し、加水分解種の沈殿として U を回収することを検討した。

第五章では、廃棄物の処理･処分において、地層での核種移行性が高く、長半減期核種である Tc(VII)を、テトラフェニルホスホニウム塩として沈殿分離することを検討した。

第六章では、本再処理法において大量に使用したナトリウム化合物に起因する塩廃棄物の発生量を低減するため、アルカリ性水溶液に二酸化炭素を吹き込むことで炭酸水素ナトリウムを晶出させ、再利用することを検討した。

第七章では、Pu の安定な酸化状態が 4 価であることと、Pu(VI)の自発的還元による Pu(IV)の生成を危惧し、アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の挙動について検討した。

第八章において、本論文を総括した。

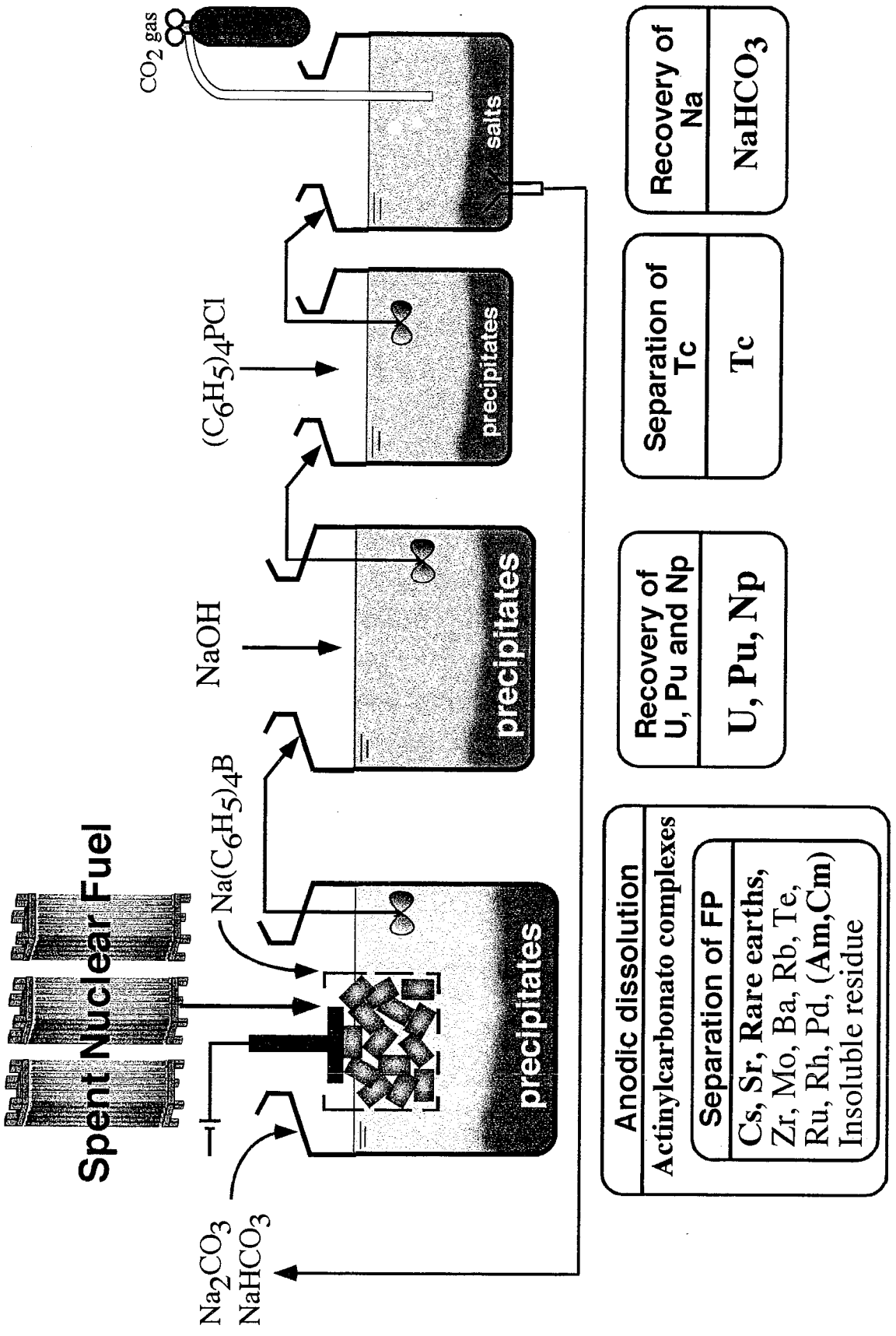

図1-13　アルカリ性水溶液を媒体とする燃料再処理法のフローシート

参考文献

1. 日本原子力文化振興財団, 原子力の基礎講座 5　核燃料と原子炉材料, 1984.
2. 大山彰, 現代 原子力工学（第２版）, オーム社, 1985.
3. 原子力委員会長期計画策定会議第三分科会報告書, 高速増殖炉及び関連する核燃料サイクル技術の研究開発の在り方と将来展望－技術的選択肢の確保を目指して－, 平成 12 年 5 月 31 日, 2000.
4. 日本原子力発電株式会社, パンフレット「使用済燃料のリサイクルを考えて」, 1997.
5. 伊東賢一, 青山肇男, 配川勝正, 久保利雄, 日立評論, **80**(2), 27(1998).
6. 久保田修, 佃由晃, 姉川尚史, 伊東賢一, 小泉成実, 若島喜和, 日本原子力学会「1999 年秋の大会」, I40, 新潟, 1999.
7. 本藤祐樹, 内山洋司, 森泉由恵, 財団法人電力中央研究所研究報告, 平成 12 年 3 月, No.Y99009.
8. 科学技術庁原子力局, 原子力ポケットブック 1994 年版, 日本原子力産業会議, 1994.
9. 日本原燃株式会社 会社案内, 1999.
10. M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, “Nuclear Chemical Engineering”, 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
11. 核戦争防止国際医師会議＋エネルギー・環境研究所, プルトニウム, ダイヤモンド社, 1993.
12. 住谷寛, 竹内仁, 佐々木貞明, 原子力工業, **38**(10), 10(1992).
13. 私信
14. 松岡理, 核燃料サイクル関連核種の安全性評価－比較放射毒性学－, 日刊工業新聞社, 1995.
15. 須藤俊幸, 清水武彦, 動燃技報, 107, 65(1998).
16. 核燃料サイクル開発機構, 原子力ｅｙｅ, **46**(6), 32(2000).
17. 野田宏, 日本原子力学会誌, **42**(7), 589(2000).
18. 柴田淳広, 駒義和, 小山智造, 船坂英之, 矢野肇, 日本原子力学会「1999 年秋の大会」, 新潟工科大学, K49, 1999.
19. 柴田ら, 日本原子力学会「2000 年春の年会」, 愛媛大学, J6～J10, 2000.
20. 水口浩司, 博士(工学)学位論文, 東京工業大学, 1999.
21. 水口浩司, 東海林裕一, 小林嗣幸, 日本原子力学会「1999 年春の年会」, 広島大学, L60, 1999.
22. 麻生ら, 日本原子力学会「1999 年秋の大会」, 新潟工科大学, K44～K47, 1999.

23. A. V. Bychkov, S. K. Vavilov, O. V. Skiba, P. T. Porodnov, A. K. Pravdin, G. P. Popkov, K. Suzuki, Y. Shoji, and T. Kobayashi, *Proc. Int. Conf. Future Nuclear Systems-Challenge Towards Second Nuclear Era with Advanced Fuel Cycles (Global '97)*, Yokohama, Japan, Oct.5-10, 1997, Vol.2, 912(1997).
24. W. E. Miller, T. R. Johnosn, and Z. Tomczuk, *Trans. Am. Nulc. Soc.*, **50**, 205(1985).
25. 常盤井守泰, 原子力工業, **34**(12), 46(1988).
26. 常盤井守泰, 小山正史, 綱島幹泰, 黒木敏高, 尾形孝成, 堀江正明, 山本浩太郎, 原子力工業, **35**(9), 43(1989).
27. 油田ら, L57～L58, 土方ら, L59 日本原子力学会「1999年春の年会」, 広島大学, 1999.
28. 魚住ら, I38, 宇佐見ら, I39, 日本原子力学会「2000年秋の大会」, 青森大学, 2000.
29. 深澤哲生, 平成１１年度「アクチニドの化学と工学」専門研究会報告書, 京都大学原子炉実験所, 104(2000).
30. 鴨志田守, 笹平朗, 高橋正典, 深澤哲生, 日本原子力学会「2000 年秋の大会」, 青森大学, I43, 2000.
31. 韋ら, 日本原子力学会「1999年春の年会」, 広島大学, L47～L49, 1999.
32. 新井剛, 韋悦周, 熊谷幹郎, 高島洋一, 河村文雄, 日本原子力学会「1999 年秋の大会」, 新潟工科大学, K50, 1999.
33. 新井ら, 日本原子力学会「2000年秋の大会」, 青森大学, I44～I46, 2000.
34. Y.-Z. Wei, M. Yamaguchi, M. Kumagai, Y. Takashima, and T. Hoshikawa, F. Kawamura, *J. Alloys Comp.*, **271**, 693(1998).
35. Y.-Z. Wei, M. Kumagai, Y. Takashima, M. Asou, T. Namba, K. Suzuki, A. Maekawa, and S. Ohe, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **35**(5), 357(1998).
36. M. Nogami, M. Aida, Y. Fujii, A. Maekawa, S. Ohe, H. Kawai, and M. Yoneda, *Nucl. Technol.*, **115**, 293(1996).
37. O. Tomioka, Y. Enokida, and I. Yamamoto, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **35**(7), 515(1998).
38. 島田ら, 日本原子力学会「2000年春の年会」, 愛媛大学, J14～J16, 2000.
39. 榎田ら, 日本原子力学会「2000年秋の大会」, 青森大学, I50～I53, 2000.
40. 吉田善行, 「超臨界二酸化炭素を媒体とする金属分離法」講演配布資料, 平成 9 年 12 月 11 日.
41. Y. Asano, N. Asanuma, T. Ito, M. Kataoka, S. Fujino, T. Yamamura, W. Sugiyama, H. Tomiyasu, K. Mizumachi, Y. Ikeda, Y. Wada, and M. Asou, *Nucl. Technol.*, **120**, 198(1997).
42. 浅野裕一郎, 博士(工学)学位論文, 東京工業大学, 1996.
43. 浅沼徳子, 冨安博, 浅野裕一郎, 池田泰久, 半沢正利, 原子力ｅｙｅ, **46**(11),

72(2000); 原子力ｅｙｅ, **46**(12),68(2000).

44. 冨安ら, 日本原子力学会「1995 秋の大会」, 原研, J48～J51, 1995; 伊藤ら, 日本原子力学会「1996 春の年会」, 阪大, L27～28, 1996; 藤野ら, 日本原子力学会「1996 秋の大会」, 東北大, K25; 浅沼ら, 日本原子力学会「1997 秋の大会」, 沖縄, K73, 1997.
45. A. G. Groft, "ORIGEN2-A Revised and Update Version of Oak Ridge Isotope and Depletion Code", ORNL-5621, Oak Ridge National Laboratory, 1980.
46. H. Tomiyasu and Y. Asano, *Progress in Nuclear Energy*, **32**(3/4), 421(1998).
47. 江川博明, 原田日路史, 野中敬正, 日本化学会誌, 1980(11), 1767(1980).
48. 藤野眞也, 修士(工学)学位論文, 東京工業大学, 1996.
49. 半沢正利, マイルドな条件による新しい再処理システム検討メモ 平成 11 年 3 月 3 日, 三菱マテリアル株式会社, 1999.
50. R. B. Firestone and V. S. Shiley, "Table of Isotope", 8th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1996.
51. 山村朝雄, 博士(工学)学位論文, 東京工業大学, 1994.
52. 浅沼徳子, 修士(工学)学位論文, 東京工業大学, 1997.
53. 佛坂裕泰, 原田雅幸, 冨安博, 山村朝雄, 和田幸男, 日本原子力学会「1997 秋の大会」, 沖縄, K74, 1997.
54. 近藤康雄, 滝塚貴和, 群分離プロセスの評価研究(1)－群分離技術開発の現状－, JAERI-M 94-067, 1994.
55. E. P. Horwitz, M. L. Dietz, and D. E. Fisher, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **9**, 1(1991).
56. S. A. Kulyukhin, N. B. Mikheev, and I. E. Veleshko, *Radiokhimiya*, **34**, 44(1992).
57. V. Mikulaj and V. Svec, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **183**, 127(1994).
58. V. Svec, V. Mikulaj, and R. Hanzel, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, **208**, 487(1996).

第　二　章

アルカリ性水溶液中で行う UO_2 の陽極溶解

2.1　緒言

PUREX 法では、使用済燃料の溶解を極めて過酷な条件下で行う。そこでは、使用済燃料を機械的に剪断し、高濃度の硝酸水溶液中で沸騰条件に近い温度まで熱して溶解する。この過酷な条件下で、危険を伴う様々な問題が浮上した。UO_2 が溶解する際に NOx が発生するため、このような気体の発生を防ぐために、ヨーロッパの再処理工場では、溶解槽に酸素（空気）を導入し、NO や NO_2 の発生を削減するフュームレス溶解法が採用されている[(1),(2)]。また、沸騰硝酸中に燃料を直接投入すると、激しく発泡するため、バッチ式溶解槽では温度制御に細心の注意が払われる。この溶解法を採用した PUREX 法による再処理では、溶解工程が最も激しい腐食環境の一つとされ、この条件に耐えうる高耐食性材料としてステンレス鋼等の使用が必須となっている。燃料を溶解する際に、酸を使用すれば材料の腐食や溶解に伴い発生する気体の処理が必ず問題となる。そのうえ、高温での反応は大抵において加速されるため、化学反応の確実な制御を保証することは難しい。これらは、PUREX 法の溶解工程に潜む問題点となる。安全性の確保が最も重要となる再処理法において、このような過酷な条件はできる限り避けなければならない。

本研究で提案する再処理法は、酸よりも穏やかな溶媒としてアルカリ性水溶液を使用する。本章では、弱アルカリ性水溶液中において、炭酸イオン共存下での U(VI)の化学的特性を利用し、常温常圧下における UO_2 の溶解法について検討した。

2.1.1　UO_2 の溶解機構

酸性水溶液中で行う UO_2 の溶解について、その反応機構を解明するいくつかの報告がある。Shabbir らは 1960 年代後半に、硝酸水溶液中で次式の反応から UO_2 の溶解が進行すると報告している[(3),(4)]。

$$UO_2 + 4H^+ = U^{4+} + 2H_2O \qquad (2.1)$$

すなわち、UO_2 が溶解する際に一旦、U-O 結合が開裂することで U^{4+} イオンとなり、NO_3^- や HNO_2 による U(V)（UO_2^+）への酸化を介して再び U-O 結合が形成された後、引き続いて U(VI)（UO_2^{2+}）へ酸化されるという反応機構である。しかし、1980 年代に入り、Zimmer らは硝酸水溶液中での UO_2 の溶解が、固相での U(IV)から U(VI)への電子移動による酸化反応を介して進行すると報告している[5]。

硝酸水溶液中での UO_2 の溶解機構を解明するために、Ikeda らは ^{17}O でラベルした $U^{17}O_2$ を使用し、溶解前後の ^{17}O の動きを IR スペクトルと ^{17}O-NMR スペクトルで追跡した[6]。報告によると、$U^{17}O_2$ 中の ^{17}O 原子は溶解後も依然としてウラニルイオン中に存在していることが明らかとなった。従って、U-O 結合の開裂及び再結合は生じていないと考えられ、反応機構は U^{4+} を経由する酸素引き抜き反応ではなく、UO_2 と NO_3^- 間の直接的な 2 電子移動による酸化反応が有力であると結論づけられた。提唱する反応機構を次式に示す。

$$UO_2 + 2NO_3^- + 4H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + 2NO_2(aq) + 2H_2O \quad (2.2)$$

$$2NO_2(aq) + H_2O = HNO_3 + HNO_2 \quad (2.3)$$

$$UO_2 + 2HNO_2 + 2H^+ \rightarrow UO_2^{2+} + 2NO + 2H_2O \quad (2.4)$$

Inoue も UO_2 の溶解反応が電子移動による酸化反応であることを提唱しており[7]、これらは Zimmer らの結果を裏付ける形となった。

UO_2 の溶解反応が直接的な電子移動による酸化反応であるということは、使用済燃料を溶解する場合、酸ではなく酸化剤が重要な役割を果たすことになる。PUREX 法の溶解工程で、高濃度の硝酸を沸騰条件近くまで熱しているのは、硝酸の酸化力に依存しているのであり、この過酷な条件は酸化反応を加速させるためである。事実、酸化剤として Ce(IV)とオゾンの組み合わせを使用した場合、30℃の 3M 硝酸水溶液中で UO_2 を溶解させることができ[8]-[11]、その溶解速度は 80℃の 8M 硝酸水溶液中における場合に匹敵する[12]。また、酸化剤に ClO_2 を使用すれば、20℃の 3M 塩酸水溶液中でも UO_2 を溶解させることができる[8]-[11]。

これらの結果は、適切な酸化剤を使用すれば、本研究で用いるアルカリ性水溶液中においても UO_2 の溶解が可能であることを示唆するものである。

2.1.2 アルカリ性水溶液中における UO_2 の酸化

UO_2 の溶解に関する酸化還元反応は、次式によって表される[13]。

$$UO_2^{2+} + 2e = UO_2(s) \qquad (E^0 = 0.447\ V\ vs.\ NHE) \qquad (2.5)$$

標準電極電位は 0.447 V であり、この電位以上の標準電極電位を有する物質を選べば、理論的に UO_2 の酸化反応は進むことになる。代表的な酸化剤を表 2-1 に示す。3M 硝酸水溶液中で効果的な酸化力を示した Ce(IV)は、アルカリ性水溶液中で加水分解により沈殿することから、酸化剤として本研究で使用することは難しい。また Ce(IV)だけでなく、他の酸化剤についてもアルカリ性水溶液中で使用することが困難なものが多い。使用が可能なものについても、使用済燃料の 90%以上を占める U を溶かすために添加しなければならない酸化剤の量は膨大になることが予想され、新たな廃棄物を発生する要因となる。また、標準電極電位は、周囲の環境、すなわち溶液の種類や濃度[15]、pH や沈殿生成、錯形成反応等[16]により影響を受けるため、標準電極電位から予測される酸化還元反応が、特に、アルカリ性水溶液中で起こりにくいことも考えられる。

UO_2 の溶解反応は、使用済燃料の再処理を目的とした溶解法の研究だけでなく、ウラン鉱石からの U 回収のための研究[17],[18]や使用済燃料の直接地層処分（ワンス・スルー）を考慮した地下水への U の浸出を評価するための研究[19]-[21]についてもなされている。UO_2 の溶解が酸化によって生じることは前述したとおりである。地層処分に係る環境では、容器の腐食により溶存酸素が消費されるため、還元性雰囲気になることが一般的であるが、地下水の流動や高放射線場でのラジオリシスにより、酸化性雰囲気になることも十分に考えられる。原子炉で照射された UO_2 は、蛍石型結晶構造の置換や欠損場に不純物（FP）の偏在が生じ、微細な部分で構造に変化を来している。また、核反応やα粒子の反跳に

より原子欠損が生じたり、揮発性 FP ガスの放出などによる孔の生成が密度の変化を招く。照射に伴い結晶粒界の成長が顕著となり、炉内での熱応力により燃料にクラックが生じていることもある。これらは全て、UO_2の腐食すなわち酸化と溶存酸素の還元にとって反応活性な場となり、腐食が進行して U が溶解し、環境中に放出されることとなる。ここで注目すべきことは、UO_2の結晶構造に関する特徴である。不純物を含まないUO_2であっても、その組成は僅かながら非化学量論的（UO_{2+x}）である。化学量論比から超過した酸素原子は、UO_2の蛍石型構造に格子間原子 O^{2-}として存在すると考えられる。これにより、全体のチャージバランスを保つため、ある部分では U(IV)が U(V)や U(VI)にイオン化される。これらは正孔とみなされ、ポーラロン・ホッピング機構[22]による移動が可能となることから、p 型の半導体的性質を示すと言われている。そのうえ、核分裂反応に伴い発生する FP はその原子価が 4 よりも小さいものが多く、それらが U 原子との置換や格子間原子となることによって、正孔の更なる発生を引き起こすことから、半導体的性質がより顕著になることが考えられる。事実、燃料の可燃性毒（burnable poison）として、酸化ガドリニウム（Gd_2O_3）等の希土類元素や酸化チタン（TiO_2）を UO_2に混ぜて焼結した酸化物燃料の電気伝導度は、不純物を含まないUO_2のものよりも高い[23]-[26]。

酸化物は本来絶縁性とされているが、UO_2はその僅かな化学量論比のずれにより半導体的な性質を示す。また、使用済燃料のように FP を含む場合、それが不純物となり、電気伝導性の向上が期待できる。これらの特徴は、酸化剤の使用が困難なアルカリ性水溶液中においても、UO_2の電気伝導性を利用して酸化することが可能であることを示唆する。本研究ではこの特徴を利用して、UO_2の陽極酸化による溶解法を検討することとした。

2.1.3　炭酸ウラニル錯体の形成

Shoesmith らは地層処分の見地から、使用済燃料の U 浸出に関する評価のため、UO_2を電極に用いた陽極酸化法により、電気化学的手法でUO_2の溶解（腐食）機構に関する研究を行っている[27]-[31]。腐食反応にとって、結晶粒界のよう

な反応活性な場では、UO_2 の腐食すなわち酸化が生じ、固体表面上で U(VI)（UO_2^{2+}）が吸着した状態の表面酸化膜ができる。酸化がさらに進行して U(VI)種の生成が局所的に過飽和状態となると、第２の表面酸化膜として $UO_3 \cdot 2H_2O$ の層を形成し始める。第２層の形成は UO_2 固体が接する溶液の pH に依存し、pH5.5 以下ではこの酸化皮膜が溶解するため、ウラニルイオンの加水分解種として溶液中に放出される。

再処理において、アルカリ性水溶液中で使用済燃料の陽極溶解を行う場合、酸化皮膜の形成により酸化反応の進行が抑制されたり、生成した U(VI)が加水分解により沈殿することが考えられる。まず、この問題を解決する必要がある。

アクチノイドイオンは硬い酸であるから、CO_3^{2-}や OH^-のような硬い配位子と強く錯形成する[16]。その傾向は一般的に、

$$An(IV) > An(III) \approx AnO_2^{2+} > AnO_2^{+}$$

の順に従うとされている。ここで、An はアクチノイド元素を表す。水溶液中における錯形成では、加水分解による影響が重要となる。加水分解は OH^-を配位子とするため、溶液の酸性度に依存する。U(VI)の加水分解は $UO_2(OH)^+$に始まり、pH の上昇と共に配位する OH^-の数が増加し、高 pH 領域では加水分解がさらに進行して沈殿する。U 濃度が高い溶液では多核錯体の形成も確認されている。アルカリ性水溶液中では、この加水分解反応を無視することはできないが、溶液中に炭酸イオンが存在する場合、炭酸錯体を形成することで加水分解による沈殿生成を抑制することができる。炭酸錯体の形成は、自然環境中のアクチノイドイオンの挙動を把握する上で重要視され、これまで U だけでなく Pu, Np, Am 等についても、各酸化状態における錯形成について、その溶解度や安定度定数、構造解析等さまざまな研究がなされてきた[32]-[34]。炭酸ウラニル錯体は大変安定な錯体であり、海水中に含まれる U もこの炭酸錯体を形成している[1]。水溶液中での主要な化学種は、$UO_2(CO_3)$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$の単核錯体とされているが、多核錯体及び OH^-や HCO_3^-を含んだ錯体の形成についても報告

されている[32),(35)]。アクチノイド(VI)イオンの各種炭酸錯体の安定度定数を表 2-2 に示す。弱アルカリ性水溶液中での主要な化学種は $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ とされており、その安定度定数 logK は 20 を超え、極めて安定な錯体であることが分かる。

本研究で UO_2 の陽極溶解を行う際、アルカリ性水溶液として炭酸イオンを含む溶液を使用することにより、生成したウラニルイオンは加水分解することなく安定な炭酸ウラニル錯体を形成して溶解することが期待できる。これは、UO_2 の表面上に $UO_3 \cdot 2H_2O$ の酸化皮膜が形成されるのを抑制するうえ、水溶液中で加水分解による沈殿生成を防ぐこととなる。

2.1.4　本研究の目的

腐食性が高く、可燃性気体を発生する可能性を有する酸を使用しない使用済燃料の溶解法として、アルカリ性水溶液中で行う UO_2 の陽極酸化による溶解法を検討した。生成した U(VI)が加水分解により沈殿することを防ぐため、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウム水溶液を使用して、U(VI)を炭酸ウラニル錯体として溶解させる。本章では、上記アルカリ性水溶液中における UO_2 の溶解特性を評価するための基礎データを取得し、再処理法として陽極溶解法の適用性について検討することを目的とする。

表 2-1 主要な酸化剤の標準電極電位[14]

電池反応	E^0 (25℃) / V
$Ag^{2+} + e = Ag^{+}$	1.980
$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	1.71
$ClO_3^- + 3H_2O + 6e = Cl^- + 6OH^-$	0.662
$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	0.681
$ClO^- + 3H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	0.890
$ClO_2(g) + e = ClO_2^-$	1.071
$ClO_3^- + 2H^+ + e = ClO_2(g) + H_2O$	1.175
$ClO_3^- + 3H^+ + 2e = HClO_2(aq) + H_2O$	1.181
$ClO_2(g) + H^+ + e = HClO_2(aq)$	1.188
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e = ClO_3^- + H_2O$	1.201
$Cl_2(g) + 2e = 2Cl^-$	1.358
$Cl_2(aq) + 2e = 2Cl^-$	1.396
$Cl_3^-(aq) + 2e = 3Cl^-$	1.415
$2HClO(aq) + 2H^+ + 2e = Cl_2(g) + 2H_2O$	1.630
$HClO_2(aq) + 2H^+ + 2e = HClO(aq) + H_2O$	1.674
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	0.771
$2NO_3^- + 4H^+ + 2e = N_2O_4(g) + 2H_2O$	0.803
$NO_3^- + 2H^+ + 2e = NO_2^- + H_2O$	0.835
$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2(aq) + H_2O$	0.94
$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO(g) + 2H_2O$	0.957
$N_2O_4(g) + 4H^+ + 4e = 2NO(g) + 2H_2O$	1.039
$N_2O_4(g) + 2H^+ + 2e = 2HNO_2(aq)$	1.07
$HNO_2(aq) + H^+ + e = NO(g) + H_2O$	0.996
$N_2O_4(g) + 8H^+ + 8e = N_2(g) + 4H_2O$	1.357
$2NO_2(g) + 8H^+ + 8e = N_2(g) + 4H_2O$	1.363
$2NO(g) + 4H^+ + 4e = N_2(g) + 2H_2O$	1.678
$N_2O(g) + 2H^+ + 2e = N_2(g) + H_2O$	1.77
$O_3 + H_2O + 2e = O_2 + 2OH^-$	1.246
$O_3 + 2H^+ + 2e = O_2 + H_2O$	2.075
$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	1.96

表 2-2　炭酸アクチニル錯体の安定度定数[32]

Reaction	I	log K
Uranyl		
$UO_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows UO_2(CO_3)$	0	9.68 (±0.04)
	0.5	8.54 (±0.05)
	3.0	8.89 (±0.01)
$UO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightleftarrows UO_2(CO_3)_2^{2-}$	0	16.94 (±0.12)
	0.1	16.15 (±0.29)
	0.5	14.93 (±0.30)
	3.0	16.20 (±0.15)
$UO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightleftarrows UO_2(CO_3)_3^{4-}$	0	21.60 (±0.05)
	0.1	21.80 (±0.10)
	0.5	22.30 (±0.11)
	3.0	22.61 (±0.15)
$3UO_2(CO_3)_3^{4-} \rightleftarrows (UO_2)_3(CO_3)_6^{6-} + 3CO_3^{2-}$	3.0	-11.3 (±0.1)
$3UO_2^{2+} + 6CO_3^{2-} \rightleftarrows (UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$	0	54.00 (±1.0)
	0.5	53.82 (±0.17)
	3.0	56.23 (±0.3)
$UO_2(CO_3)_2^{2-} + CO_3^{2-} \rightleftarrows UO_2(CO_3)_3^{4-}$	0.5	6.35 (±0.05)
$2UO_2^{2+} + CO_2(g) + 4H_2O(l) \rightleftarrows (UO_2)_2CO_3(OH)_3^- + 5H^+$	0	-19.01 (±0.50)
	0.1	-18.63 (±0.08)
	0.5	-19.40 (±0.11)
$11UO_2^{2+} + 6CO_2(g) + 18H_2O(l) \rightleftarrows (UO_2)_{11}(CO_3)_6(OH)_{12}^{2-} + 24H^+$	0	-72.5 (±2.0)
	0.5	-72.48 (±0.3)
$3UO_2^{2+} + CO_2(g) + 4H_2O(l) \rightleftarrows (UO_2)_3O_3(OH)_2(HCO_3)^+ + 5H^+$	0	-17.5 (±0.5)
	3.0	-16.6 (±0.2)
Neptunyl		
$NpO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightleftarrows NpO_2(CO_3)_2^{2-}$	1.0	16.51
	3.0	17.9
$NpO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightleftarrows NpO_2(CO_3)_3^{4-}$	1.0	21.15
	3.0	22.1
$3NpO_2^{2+} + 6CO_3^{2-} \rightleftarrows (NpO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$	3.0	56.2
$3NpO_2(CO_3)_3^{4-} \rightleftarrows (NpO_2)_3(CO_3)_6^{6-} + 3CO_3^{2-}$	3.0	-10.0 (±0.1)
Plutonyl		
$PuO_2^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows PuO_2(CO_3)$	3.5	8.6 (±0.3)
$PuO_2(OH)_2 + 2HCO_3^- \rightleftarrows PuO_2(CO_3)_2^{2-} + 2H_2O$	0.1	4.4
$PuO_2^{2+} + 2CO_3^{2-} \rightleftarrows PuO_2(CO_3)_2^{2-}$	0[a]	15.1
	0.1	13.1 (±0.1)
	3.5	13.6 (±0.7)
$PuO_2^{2+} + 3CO_3^{2-} \rightleftarrows PuO_2(CO_3)_3^{4-}$	0	18.5
	3.5	18.2 (±0.4)
$3PuO_2(CO_3)_3^{4-} \rightleftarrows (PuO_2)_3(CO_3)_6^{6-} + 3CO_3^{2-}$	3.0	-7.4 (±0.2)

a　$NaClO_4/Na_2SO_4$ electrolyte, I=0 data calculated; $NaClO_4$ was used to adjust the ionic strength in all other studies.

2.2 実験

2.2.1 UO_2電極の作製

UO_2の陽極酸化による溶解傾向を見るために、UO_2ペレット砕片（Mitsubishi Materials）を使用して電極を作製した。UO_2ペレット砕片は重量にして3 g程度のものを使用した。UO_2電極の模式図を図2-1に示す。長さ10 cmの炭素棒の先端に、UO_2ペレット砕片を熱収縮チューブ（コルベックス FEP, F1.3xFR7/16）で固定するかまたは導電性ペースト（DOTITE D-500, Fujikura Kasei）を使用して接着した。また、炭素棒への防水を目的として、炭素棒とUO_2ペレット砕片の接続部周辺にシリコン系接着剤を塗布した。

2.2.2 実験装置及び測定方法

実験装置の模式図を図2-2に示す。電解セルは両極が陽イオン交換膜（CMV, Asahi Glass）により仕切られ、その容積は共に50 mℓ（mℓ = cm^3）である。陽極には上記のUO_2電極を、陰極には白金線を使用した。電解セルを直流電源（PA3631, Yokogawa）に接続し、陽極溶解により消費した電気量はクーロンメータ（HF-201, Hokuto Denko）を使用して測定した。電解液には1M（M = mol·dm^{-3}）炭酸ナトリウム（Na_2CO_3, Kanto）水溶液または1M炭酸水素ナトリウム（$NaHCO_3$, Kanto）水溶液を使用し、電解中は陽極液をマグネチックスターラーで常時撹拌した。陽極液を適当な時間間隔でサンプリングし、紫外可視分光分析（UV-2400PC, Shimadzu）を行った。得られた吸収スペクトルから陽極液中に含まれるU(VI)濃度を評価した（最大吸収波長; λ_{max} = 447.5 nm, モル吸光係数; ε = 25.8 $M^{-1}\cdot cm^{-1}$）。

実験に使用した試薬は全て特級試薬であり、精製などの操作をせずそのまま用いた。また、調製には蒸留したイオン交換水を使用した。

2.2.3 13元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解実験

使用済燃料の溶解特性を評価するために、13元素入り模擬使用済燃料ペレッ

ト（Mitsubishi Materials）を用いて実験を行った。模擬使用済燃料の組成は、PWR（加圧水型軽水炉, Pressurized Water Reactor）の使用済燃料（燃焼度 45,000 MWd/tU, 4 年冷却）に関する ORIGEN コード計算に基づいている。組成を、ペレット調製に用いた化合物及びその重量と共に表 2-3 に示す。模擬使用済燃料ペレットは、表 2-3 に示した各種酸化物を UO_2 粉末と混合し、加圧ペレット化した後、H_2 ガス雰囲気において 1,700 度で 4 時間焼結することにより作製された。模擬使用済燃料ペレットを使用した電極も、UO_2 電極と同様の方法で作製し、陽極溶解実験を行った。

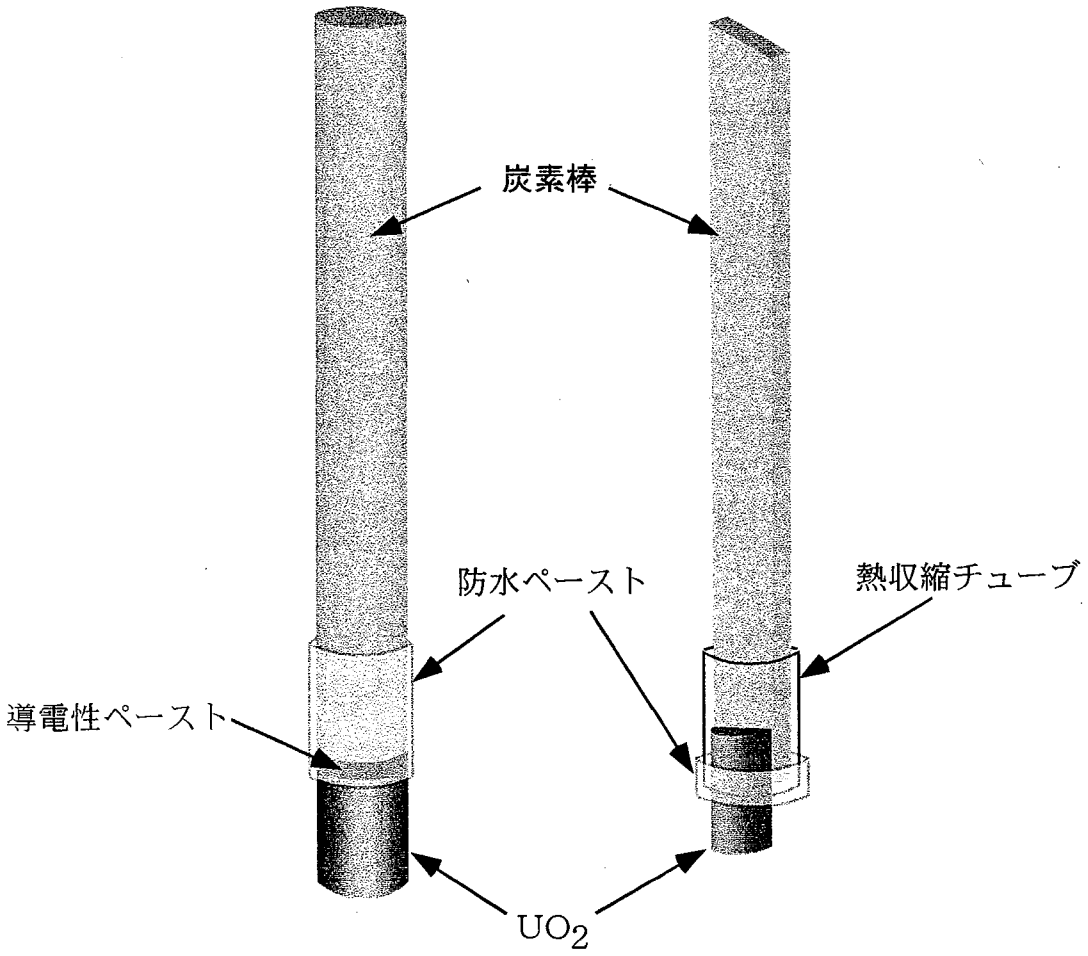

図2-1 UO_2電極模式図

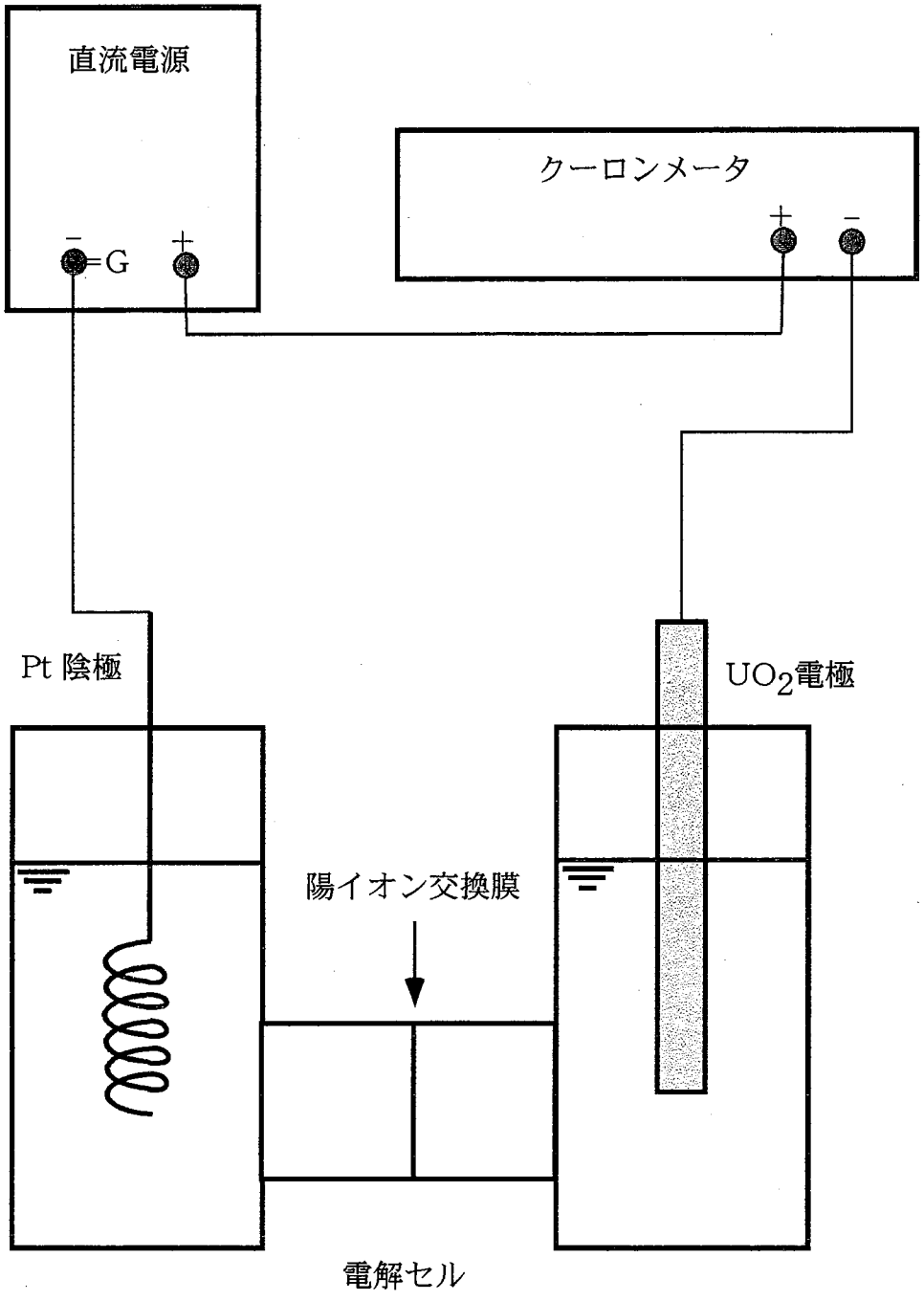

図2-2　実験装置模式図

表 2-3　13 元素入り模擬使用済燃料組成

元素	化合物	化合物重量 [g]
U	UO_2	6.2729
Sr	SrO	0.0082
Zr	ZrO_2	0.0396
Mo	MoO_2	0.0356
Ru	RuO_2	0.0225
Rh	Rh_2O_3	0.0040
Pd	PdO	0.0117
Ag	Ag_2O	0.0006
Ba	BaO	0.0145
La	La_2O_3	0.0115
Ce	CeO_2	0.0234
Pr	Pr_6O_{11}	0.0108
Nd	Nd_2O_3	0.0380
Sm	Sm_2O_3	0.0068
Total	-	6.5000

2.3　結果及び考察

2.3.1　Na_2CO_3 または $NaHCO_3$ 水溶液中における UO_2 の溶解特性

酸化物燃料の陽極酸化による溶解特性を評価するため、UO_2 を電極に用いて、炭酸ナトリウム（1M Na_2CO_3）または炭酸水素ナトリウム（1M $NaHCO_3$）水溶液中で U(VI)への酸化を試みた。絶縁性とされる酸化物の UO_2 が、その半導体的性質により電気的に U(VI)へ酸化される場合、炭酸イオンを含む水溶液中に炭酸ウラニル錯体を形成して溶解すると考えられる。炭酸水素ナトリウム水溶液を使用して印加電圧 30 V で溶解実験を行った。実験により得られた陽極液について、吸収スペクトルの経時変化を図 2-3 に示す。また、炭酸ウラニル錯体の吸収スペクトルを図 2-4 に示す。スペクトルの形状から、明らかに炭酸ウラニル錯体が形成されていることが分かる。また、電解時間と共に吸光度が増加していることから、陽極酸化による UO_2 の溶解が徐々に進行していることが分かる。同様のスペクトル変化が炭酸ナトリウム水溶液中においても観察された。各溶液についての溶解特性を評価するため、電解液中における U(VI)濃度の電解時間に対する変化を、印加電圧 30 V 及び 15 V の場合について、それぞれ図 2-5 及び図 2-6 に示す。いずれも、本実験で行った電解時間の範囲において、各溶液共に電解時間に比例して吸光度は増加した。また、UO_2 の溶解速度は炭酸ナトリウム水溶液中よりも、炭酸水素ナトリウム水溶液中における場合の方が速かった。

炭酸（H_2CO_3）は 2 解離酸で、溶液中では酸解離定数（pK_{a1} = 6.35, pK_{a2} = 10.33[14]）に従い、H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}, H^+ の化学種がそれぞれ平衡状態にある。これらの平衡は、溶液の pH に依存する。炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウムを水溶液に溶かした場合、酸解離反応の平衡により緩衝作用を示すうえ、それぞれの溶液の pH は異なる。本実験で用いた 1M 炭酸ナトリウムと 1M 炭酸水素ナトリウムの pH はそれぞれ、11.5 と 8.2 であった。この pH の違いが溶解速度に影響を与えていることが考えられる。Nicol と Needes は、ウラン鉱石から U を回収するための方法として陽極酸化による UO_2 の溶解に関する研究を行

っている[17],[18]。そこでは、UO_2 の溶解速度が陽極溶解の電流密度や炭酸イオン濃度及び pH によって影響を受け、反応機構における律速過程の違いについて考察している。pH のより低い水溶液として、過塩素酸・過塩素酸ナトリウム水溶液を使用した系では、UO_2 の陽極溶解に関する反応機構を次のように説明している。まず、UO_2 の 1 電子移動反応が連続して起こり U(VI)まで酸化され、電極表面上に UO_3 の酸化膜が形成される。これが H^+を介して溶液中にウラニルイオンとして放出されて溶解するという機構である。これに対し、より高い pH を示す炭酸ナトリウム水溶液中では以下の反応機構を提唱している。

$$UO_2 + CO_3^{2-} \rightleftarrows UO_2CO_3 + 2e \quad (2.6)$$

$$UO_2CO_3 + 2CO_3^{2-} \rightarrow UO_2(CO_3)_3^{4-} \quad (2.7)$$

2 電子移動反応により生成した U(VI)は電極表面上で UO_2CO_3 または UO_3 の酸化膜を形成し、これが溶液中の炭酸イオンと錯体を形成することで、可溶性の炭酸ウラニル錯体として放出されるというものである。この反応機構は、電流密度や炭酸イオン濃度により律速段階が異なり、低電流密度では表面の酸化皮膜の影響は小さく、反応の律速段階は(2.6)式による。しかし、炭酸イオン濃度が高く、陽極電位が大きい場合、反応速度は(2.7)式に依存するようになる。本実験条件は、炭酸イオン濃度が十分に高いため（全炭酸イオン濃度 = 1M)、律速過程は(2.7)式によるところが大きいと考えられる。従って、UO_2 表面に形成される酸化皮膜が、ウラニルイオンないし炭酸ウラニル錯体として放出される過程が、溶解速度に影響することから、pH のより低い炭酸水素ナトリウム中の方が、酸化皮膜となった U(VI)を溶出し易く、溶解速度の増加を招くと考えられる。同様に、Shoesmith らも UO_2CO_3 による表面酸化膜形成の後、炭酸ウラニル錯体として溶解する反応機構を提唱している[37]。また de Pablo らは炭酸水素イオン（HCO_3^-）濃度が高くなるに従い、UO_2 溶解速度が上昇すると報告しており、これは本研究と同様の結果となっている[38]。

以上から、陽極酸化により UO_2 が U(VI)に酸化され、炭酸イオンを含むアル

カリ性水溶液中で、炭酸ウラニル錯体として溶解することを確認した。また、炭酸ナトリウム水溶液中よりも炭酸水素ナトリウム水溶液中の方が、UO_2 の溶解速度が速かった。その一因として、溶液の pH が溶解速度に影響を及ぼしていることが考えられる。

2.3.2　印加電圧の違いによる溶解速度変化

印加電圧を変化させた場合の UO_2 の溶解特性を調べた。印加電圧が 15V 及び 30V における場合について、炭酸水素ナトリウム及び炭酸ナトリウムの各水溶液中で溶解実験を行った。各印加電圧における陽極液中の U(VI)濃度と電解時間の関係を、炭酸水素ナトリウム水溶液について図 2-7、炭酸ナトリウム水溶液について図 2-8 に示す。本実験で検討した印加電圧及び電解時間の範囲において、電解時間と U(VI)濃度の関係に直線性が見られた。また、印加電圧が 15V の時より 30V における場合の方が溶解速度は速く、原点を通る 1 次直線で分析した結果、印加電圧を倍増すると、溶解速度もほぼ 2 倍になることが分かった。

2.3.3　使用済燃料の陽極溶解特性に関する予測

前項までに、UO_2 の陽極溶解には、炭酸ナトリウムよりも炭酸水素ナトリウム水溶液を使用した方が溶解速度は速く、高い電圧を印加することでより効率的に溶解できることを確認した。使用済燃料の陽極酸化による溶解特性を評価するために、13 元素入り模擬使用済燃料を使用し、炭酸水素ナトリウム水溶液中で溶解実験を行った。電解時間と陽極液中の U(VI)濃度の関係を、前項までに得た UO_2 の実験データと共に図 2-9 に示す。模擬使用済燃料は、僅か 2V の印加電圧で、UO_2 について 30V の電圧を印加した場合よりも速く溶解させることができた。UO_2 について、模擬使用済燃料と同じ 2V の印加電圧で行った実験データも図中に示した。UO_2 については印加電圧の増加と共に溶解速度も上昇することが分かるが、模擬使用済燃料は UO_2 に比べ非常に電流が流れ易くなっており、2V 以上の電圧を印加すると、模擬使用済燃料表面から激しく発泡し、水の電気分解反応が同時に発生することから、模擬使用済燃料について溶

解速度の電圧依存性を評価することが困難であった。

本研究で使用した模擬使用済燃料のように、UO_2 の他に不純物を含んだ燃料は、純粋な UO_2 のものより電気伝導性に優れていることが知られている[23),(26]。UO_2 が示す半導体的性質は、僅かに超過した化学量論比のため蛍石型結晶構造に O^{2-}が格子間原子として存在し、チャージバランスを維持するために生じた U(V)や U(VI)イオンが正孔として振る舞うことに起因するとされている。しかし、如何に半導体的性質を持つ UO_2 であっても、本来は絶縁性とされる酸化物であり、その電気抵抗は非常に大きく、流れる電流は微量である。酸化物燃料に、3 価の希土類元素等の低原子価陽イオンの不純物が含まれることで、それ自身がホールドナーとして振る舞うことが予想され、電気伝導度の増加現象は十分に考えられることである。一方、U の他に白金族元素の Rh, Pd, Ru を含む酸化物燃料が、硝酸水溶液中で純粋な UO_2 よりも速く溶解することが知られており、そこでは白金族元素による触媒作用の可能性を示唆している[39]。アルカリ性水溶液中で行う陽極溶解法においても、白金族元素が触媒作用を示すかどうかは不明であるが、本研究で用いた模擬使用済燃料は、不純物を含有するため電気伝導性により優れている可能性があり、触媒作用が期待されている白金族元素を含有するなど、これらは実験で得られた溶解速度の向上に対し、何らかの要因となっていることが考えられる。

使用済燃料には、不純物として多種類の FP が含まれるほか、中性子照射による格子欠陥や放射線損傷、熱応力によるクラックの発生等の複雑な要素が存在するが、これらは電気伝導度の向上に繋がるうえ、腐食溶解反応にとって活性な場と成り得ることが予想される。従って、実際の使用済燃料を陽極溶解する場合、溶解特性はさらに向上することが期待できる。

2.3.4 反応に関与する電子数の予測

UO_2 及び模擬使用済燃料の陽極溶解実験中に消費した電気量を、クーロンメータを用いて測定した。消費電気量と陽極液中の U(VI)濃度の関係を、炭酸水素ナトリウム水溶液について図 2-10 に、炭酸ナトリウム水溶液について図 2-11

にそれぞれ示す。両結果共に消費電気量と U(VI)濃度の関係に直線性が見られた。消費電気量と U(VI)濃度には次の関係が成り立つ。

$$[U(VI)] = Q \cdot (F\,n\,V)^{-1} \qquad (2.8)$$

ここで、[U(VI)]は U(VI)濃度[M]、Q は消費電気量[coulomb, C]、F は Faraday 定数（9.6485×10^4 [C·mol^{-1}] [14]）、n は反応に関与した電子数、V は電解セルの陽極体積[dm^3]である。

陽極溶解による UO_2 の酸化反応が 2 電子移動反応である場合、(2.8)式中の n は 2 となる。図 2-10 及び図 2-11 中に、(2.8)式において n=2 とした場合の関係を示した。炭酸水素ナトリウム及び炭酸ナトリウム水溶液における各データは、n=2 の関係式と非常に良く一致した。従って、陽極酸化による UO_2 の溶解は、消費電気量に対して定量的に進行し、反応には 2 電子が関与していることが示唆される。この結果は、Ikeda らの提唱する反応機構[6]と一致し、また、(2.6)及び(2.7)式で表された、Nicol と Needes が提唱する反応機構[18]とも一致する。

2.3.5　再処理への適用性

模擬使用済燃料を使用した実験結果を考慮すると、実際の使用済燃料はさらに溶解特性に優れていることが期待できる。さらに効率的に溶解させるには、あらかじめ燃料に伝導性物質を混ぜるなどの工夫が必要であると考えられる。また、陽極溶解法では、消費電気量に対し定量的に燃料を溶解できることから、溶解量の調整が可能となる。陽極溶解法を再処理に適用する場合、アルカリ性水溶液中での溶存種である、炭酸ウラニル錯体の溶解度により制限されると考えられる。0.5M 炭酸ナトリウム・炭酸水素ナトリウム混合水溶液中（pH～9）における、U(VI)の溶解量は 0.2M 程度とされている[9]。また、U(VI)の弱アルカリ性水溶液中における溶存種は、$UO_2(CO_3)_3^{4-}$であると考えられている[32),(35]。組成から判断して、U(VI)に対し 3 倍等量の炭酸イオンを費やすことになる。従って、陽極溶解法を再処理に適用する場合、炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリ

ウムの溶解度及び炭酸ウラニル錯体の溶解度に準じた処理量を採る必要がある。

TRU の酸化物について、その溶解機構が UO_2 と同様に直接的な電子移動による酸化反応であるならば、使用済燃料中に含まれる TRU の溶解挙動は、その標準電極電位から予測することができる。Pu 及び Np について以下の電位が報告されている。

$$PuO_2^{2+} + 2e = PuO_2(s) \qquad E^0 = 1.22 \pm 0.06\ V\ vs.\ NHE\ ^{(40)} \qquad (2.9)$$

$$NpO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = Np^{4+} + H_2O \qquad E^0 = 0.918\ V\ ^{(13)} \qquad (2.10)$$

NpO_2 / NpO_2^{2+}系に関する標準電極電位は報告されておらず、Np^{4+} / NpO_2^{2+}系の標準電極電位と大きな差異がないものと判断して考察すると、Pu 及び Np に関し、UO_2 / UO_2^{2+}の標準電極電位よりも若干高い数値であるが、本研究で取り扱った実験条件下で十分に酸化できる可能性がある。また、PuO_2^{2+}または NpO_2^{2+}の炭酸錯体に関する安定度定数（表 2-2）を考慮すると、炭酸ウラニル錯体と同様に水溶液中で極めて安定であることが予測される。従って、使用済燃料中の Pu 及び Np は U と同様に、陽極酸化により炭酸アクチニル錯体として溶解できると考えられる。一方、Am は炭酸塩水溶液中でオゾンにより 5 価及び 6 価まで酸化することができる[41]。また、酸化還元反応は次式となり、

$$AmO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = Am^{4+} + H_2O \qquad E^0 = 1.36\ V\ ^{(13)} \qquad (2.13)$$

標準電極電位は 1.36V である。Np における場合と同様、AmO_2 / AmO_2^{2+}系の標準電極電位と大きな差異がないものと仮定すると、Am(VI)への酸化は不可能ではないと考えられる。もし、Am(VI)へ酸化することができれば、U と同様に陽極酸化により溶解することが考えられる。しかし、一般的に Am の 6 価への酸化は非常に難しいとされており、陽極酸化による溶解も困難であることが予想される。また、Cm は 6 価の酸化状態を採り得ないことから、陽極酸化では溶解しないと考えられる。

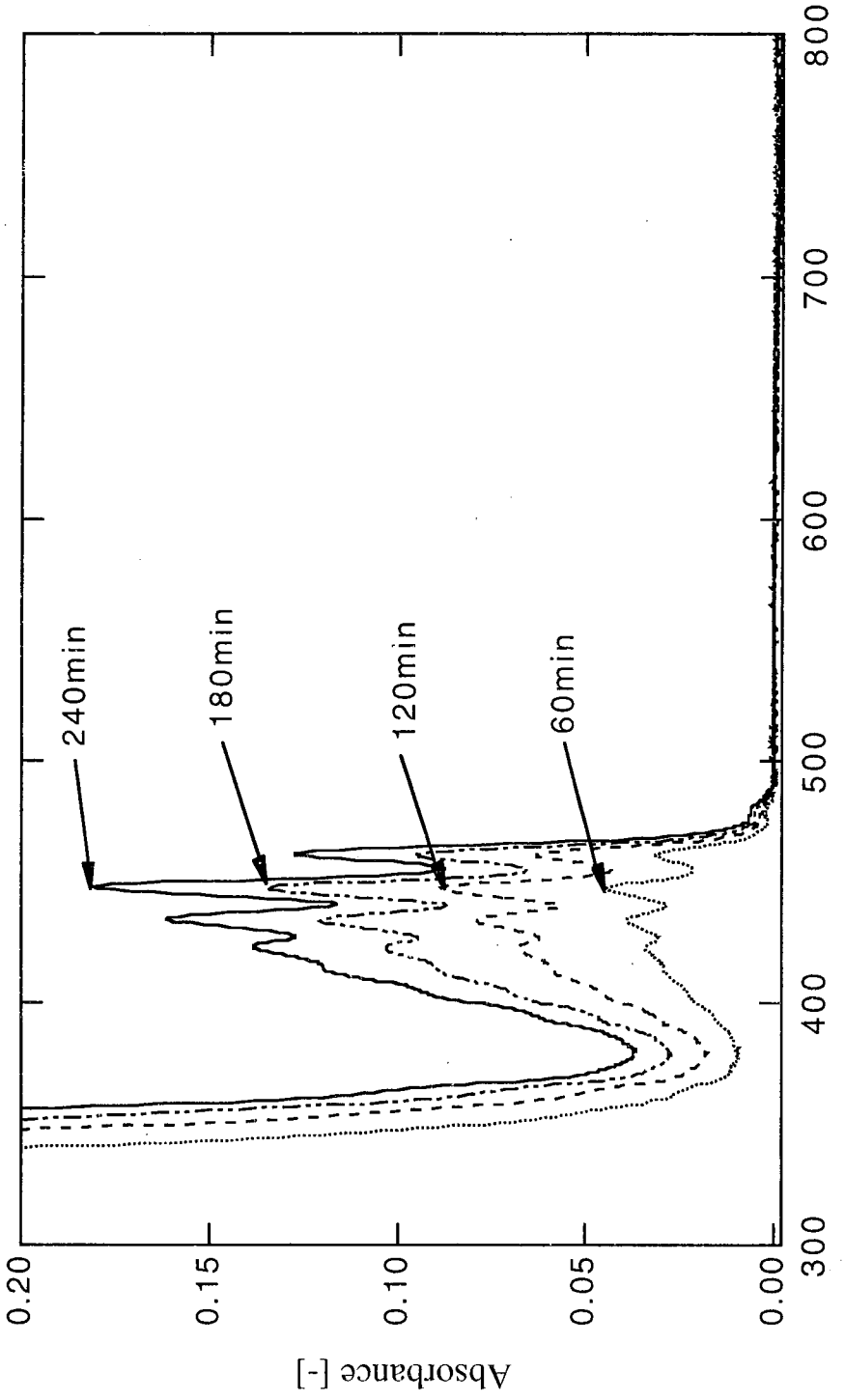

図2-3　炭酸水素ナトリウム水溶液中における陽極溶解実験
吸収スペクトル経時変化（印加電圧 30V）

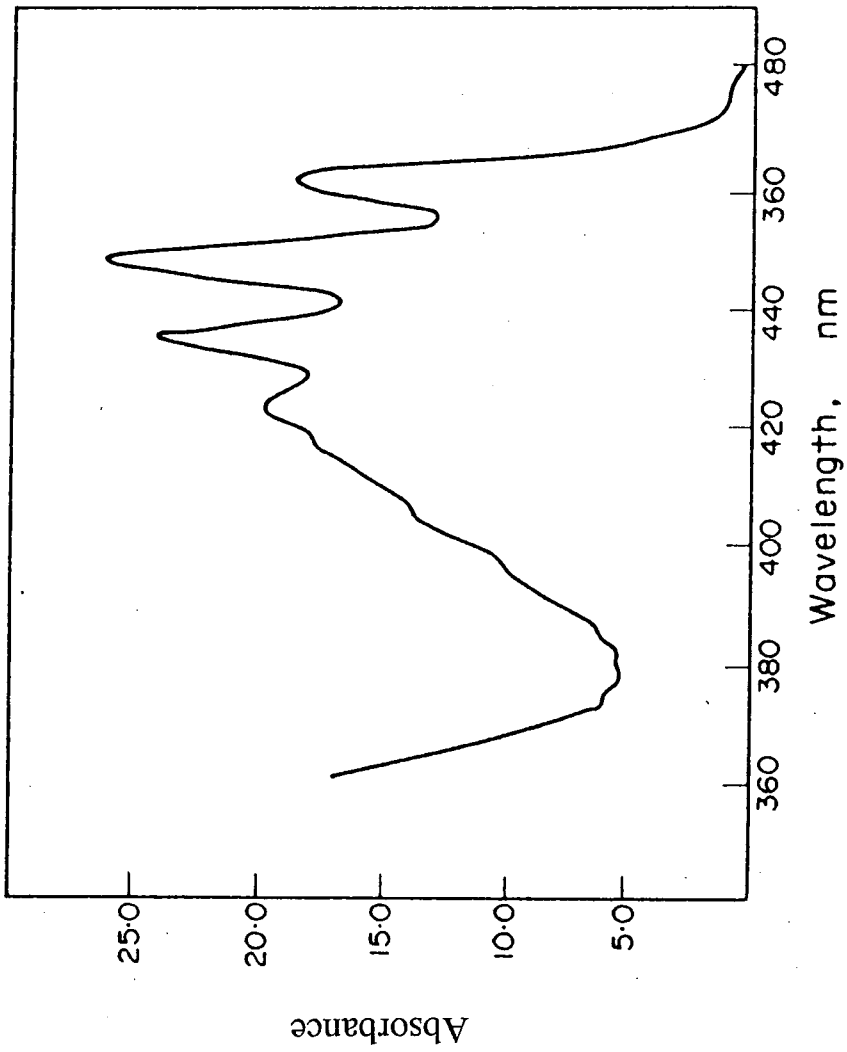

図 2-4 炭酸ウラニル錯体 ($UO_2(CO_3)_3^{4-}$) の吸収スペクトル[36]
$[UO_2^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ M, $[Na_2CO_3] = 0.1$ M

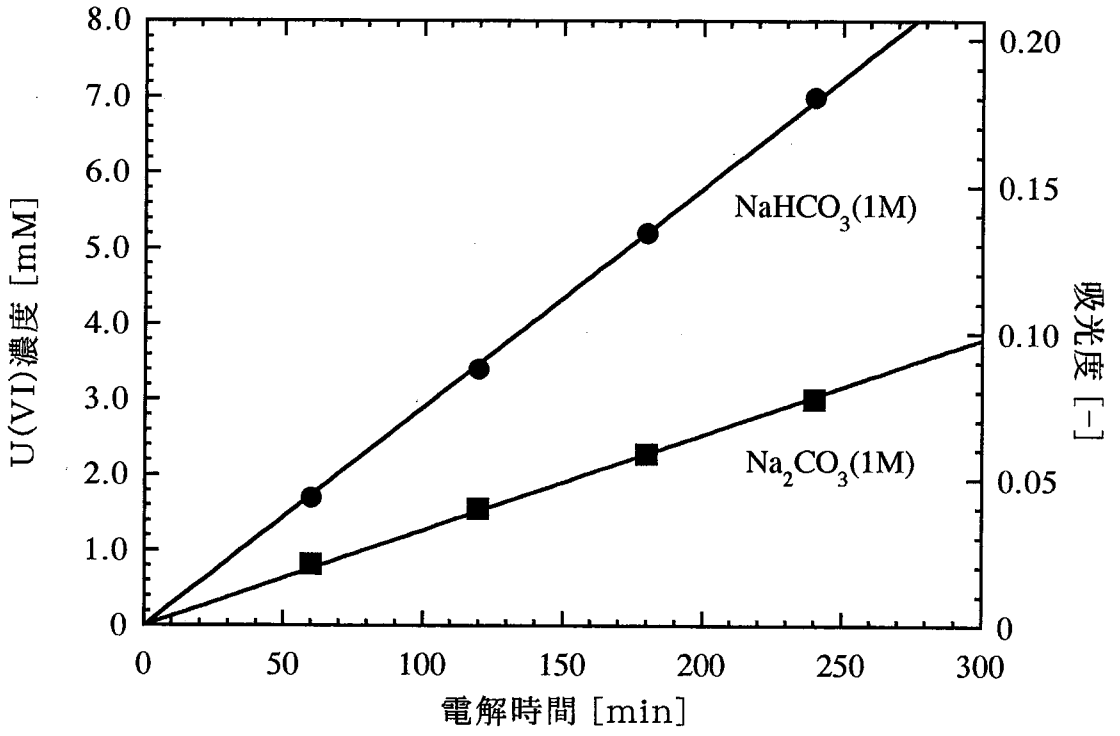

図2-5　電解時間による陽極液中U(VI)濃度変化（印加電圧30V）

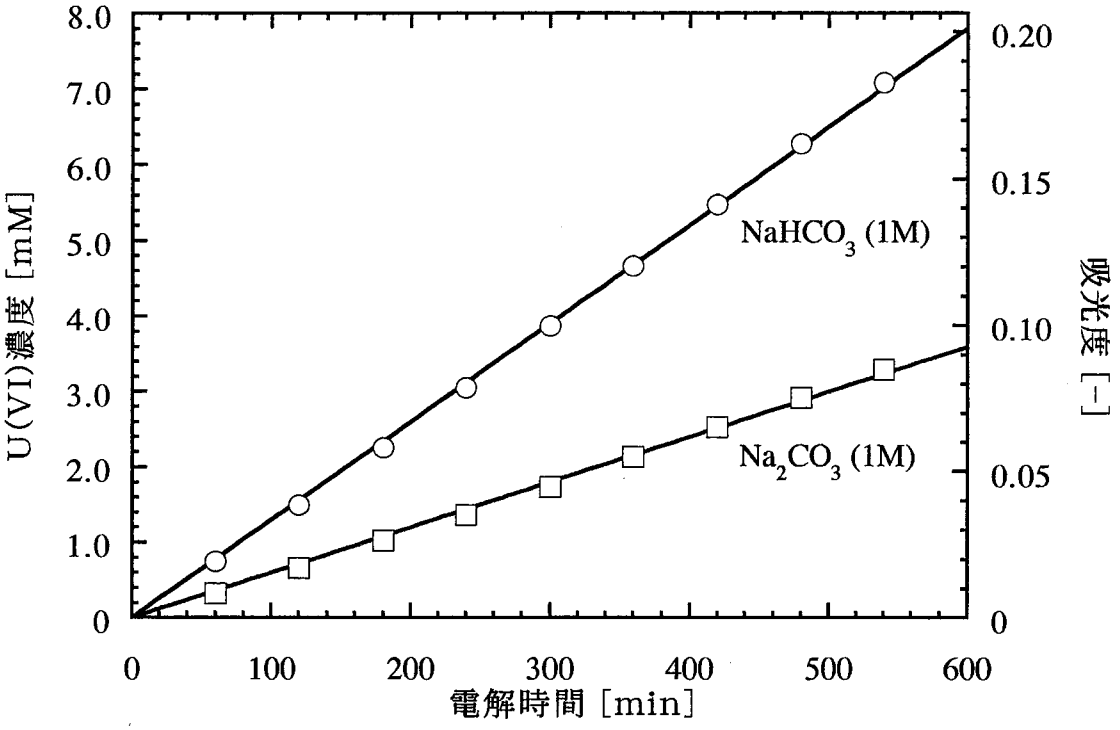

図2-6　電解時間による陽極液中U(VI)濃度変化（印加電圧15V）

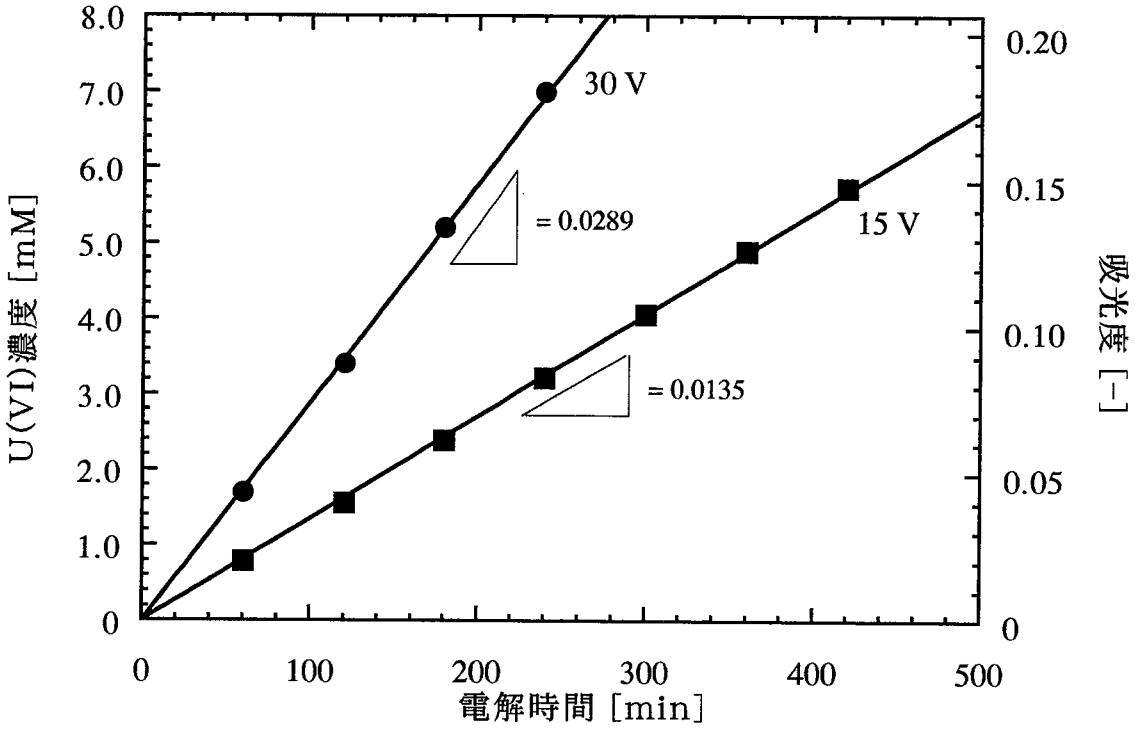

図2−7 炭酸水素ナトリウム水溶液中における陽極溶解実験
印加電圧の違いによる溶解速度変化

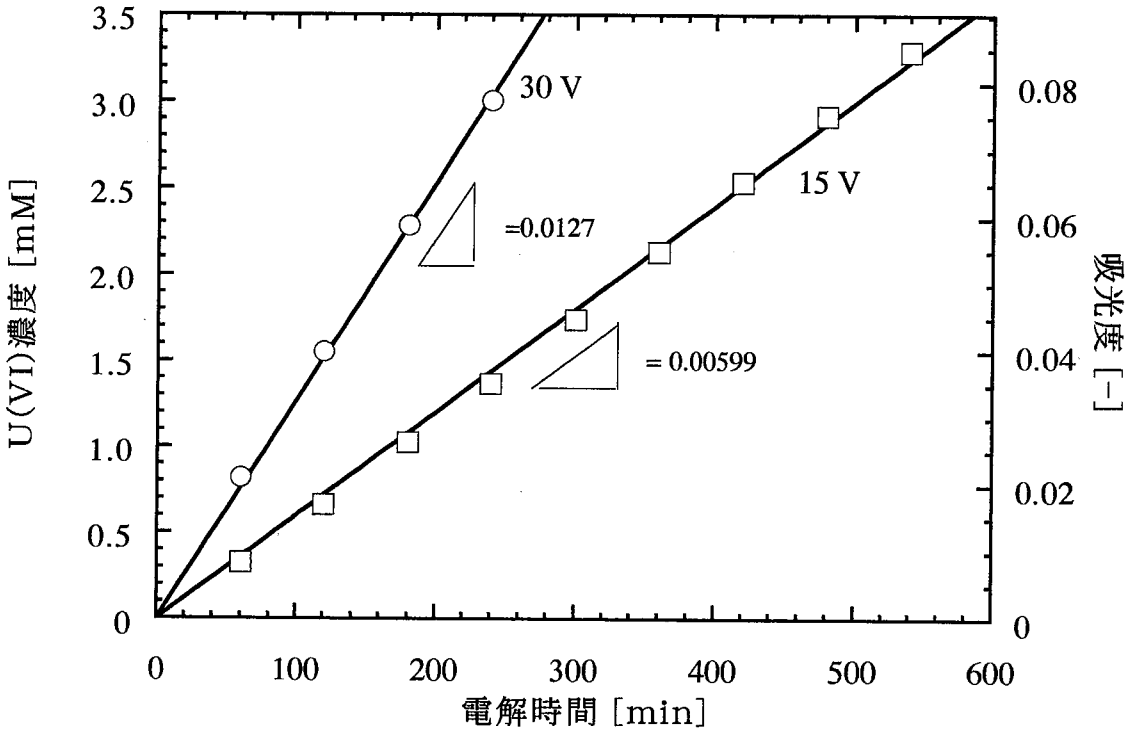

図2-8 炭酸ナトリウム水溶液中における陽極溶解実験
印加電圧の違いによる溶解速度変化

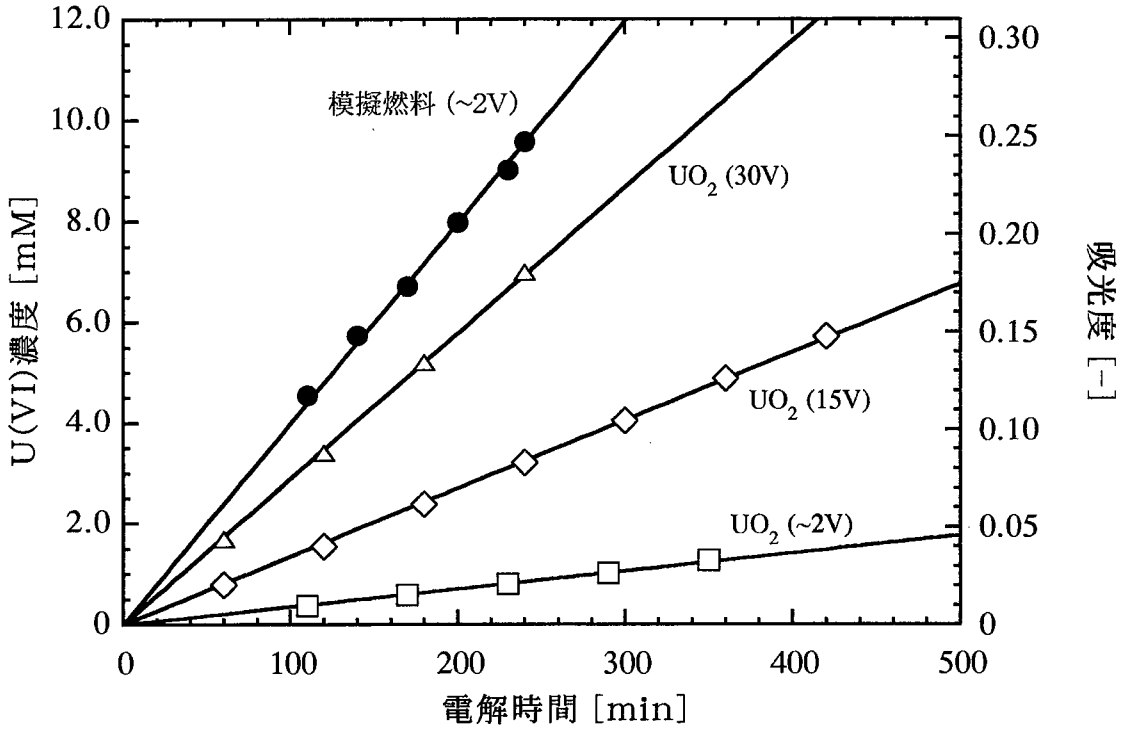

図2−9　模擬使用済燃料とUO_2の溶解速度の印加電圧特性

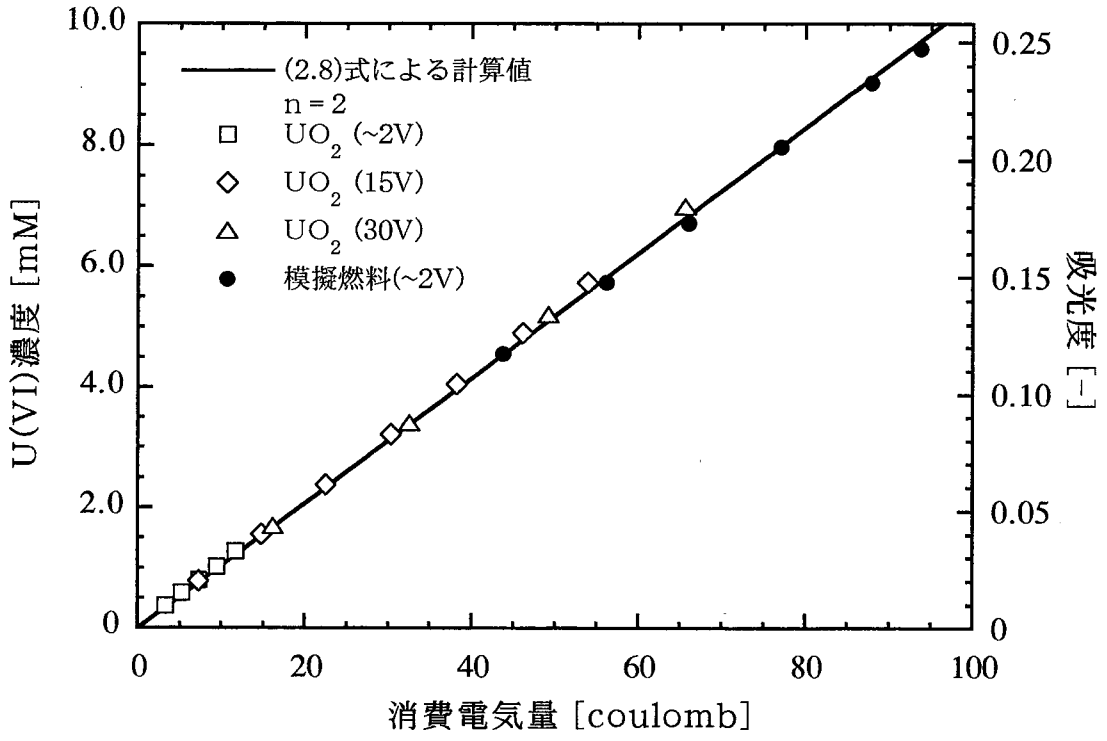

図2-10 炭酸水素ナトリウム水溶液中における陽極溶解実験
消費電気量とU(VI)濃度の関係

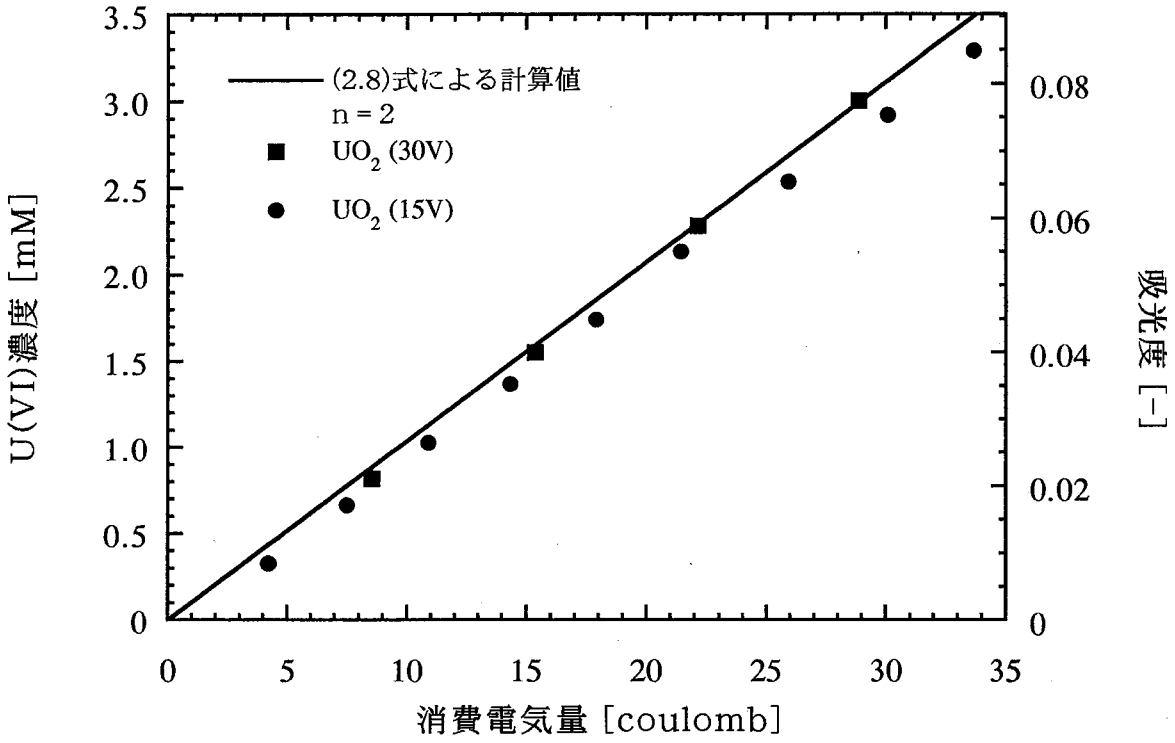

図2-11　炭酸ナトリウム水溶液中における陽極溶解実験
消費電気量とU(VI)濃度の関係

2.4 結論

再処理における安全性の確保を考慮し、腐食性の高い酸を使用しない再処理法として、アルカリ性水溶液中にける UO_2 の陽極溶解について検討した。本研究で以下の知見が得られた。

1. 炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウム水溶液中において、UO_2 は陽極酸化法により炭酸ウラニル錯体として溶解した。UO_2 の溶解量は電解時間に比例し、その溶解速度は炭酸水素ナトリウム水溶液中における場合の方が速かった。

2. 印加電圧により UO_2 の溶解速度は変化し、2 倍の印加電圧をかけることにより溶解速度も約 2 倍に上昇した。

3. 使用済燃料の溶解特性を評価するために、13 元素入り模擬使用済燃料を陽極酸化法により溶解した。溶解速度は 2V の印加電圧で UO_2 の 30V の印加電圧における場合よりも速く溶解した。これにより、使用済燃料の陽極溶解はより効率的に進行することが期待できる。

4. 陽極溶解により消費した電気量と UO_2 溶解量の関係に直線性が見られ、2 電子移動反応から予測される関係とほぼ一致した。

以上から、酸を使用しない溶解法として陽極溶解法を用い、常温のアルカリ性水溶液中で UO_2 を溶解させることに成功した。これにより、再処理の溶解法として陽極溶解法を適用できる可能性を見出すことができた。

参考文献

1. M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
2. D. D. Sood and S. K. Patil, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles,* **203**(2), 547(1996).
3. M. Shabbir and R. G. Robins, *J. appl. Chem.*, **18**, 129(1968).
4. M. Shabbir and R. G. Robins, *J. appl. Chem.*, **19**, 52(1969).
5. E. Zimmer and E. Merz, *J. Nucl. Mater.*, **124**, 64(1984).
6. Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, Y. Y. Park, Y. Asano, and H. Tomiyasu, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**(9), 962(1993).
7. A. Inoue, *J. Nucl. Mater.*, **138**, 152(1986).
8. Y. Asano, N. Asanuma, T. Ito, M. Kataoka, S. Fujino, T. Yamamura, W. Sugiyama, H. Tomiyasu, K. Mizumachi, Y. Ikeda, Y. Wada, and M. Asou, *Nucl. Technol.*, **120**, 198(1997).
9. 浅野裕一郎, 博士(工学)学位論文, 東京工業大学, 1996.
10. 片岡誠, 修士(工学)学位論文, 東京工業大学, 1994.
11. Y. Asano, M. Kataoka, Y. Ikeda, S. Hasegawa, Y. Takashima, and H. Tomiyasu, *Prog. Nucl. Energy*, **29**(Suppl.), 243(1995).
12. Y. Ikeda, Y. Yasuike, K. Nishimura, S. Hasegawa, and Y. Takashima, *J. Nucl. Mater.*, **224**, 266(1995).
13. S. Ahrland, K. Bagnall, D. Brown, R. M. Dell, S. H. Eberle, C. Keller, J. A. Lee, J. O. Liljenzin, P. G. Mardon, J. A. C. Marples, G. W. C. Milner, G. Phillips, P. E. Potter, and J. Rydberg, Chapter 45 of Comprehensive Inorganic Chemistry " The Chemistry of the Actinides", Pergamon Press, Oxford, 1975.
14. 社団法人日本化学会, "化学便覧 基礎編", 改訂４版, 丸善, 1993.
15. 渡辺正, 中林誠一郎, 日本化学会編 化学者のための基礎講座 11 電子移動の化学－電気化学入門, 朝倉書店, 1996.
16. 大橋弘三郎, 小熊幸一, 鎌田薩男, 木原壮林, 分析化学－溶液反応を基礎とする－, 三共出版, 1992.
17. M. J. Nicol and C. R. S. Needes, *Electrochimica Acta*, **20**, 585(1975).
18. M. J. Nicol and C. R. S. Needes, *Electrochimica Acta*, **22**, 1381(1977).
19. L. H. Johnson, D. W. Shoesmith, G. E. Lunansky, M. G. Bailey, and P. R. Tremaine, *Nucl. Technol.*, **56**, 238(1982).
20. R. Wang and Y. B. Katayama, *Nucl. Chem. Waste Manag.*, **3**, 83(1982).

21. S. N. Nguyen, H. C. Weed, H. R. Leider, and R. B. Stout, *Materials Research Society Symposium Proceedings, "15th International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management"*, Strasbourg, France, Nov. 4-7, 1991, p339 (1992).
22. G. J. Hyland and J. Ralph, *High Temp. High Pressures*, **15**, 179(1983).
23. T. Matsui and K. Naito, *J. Nucl. Mater.*, **151**, 86(1987).
24. T. Tsuji, T. Matsui, M. Abe, and K. Naito, J. Nucl. Mater., **168**, 151(1989).
25. T. Matsui, Y. Arita, and K. Naito, *Solid State Ionics*, **49**, 195(1991).
26. T. Matsui, Y. Arita, and K. Naito, *J. Nucl. Mater.*, **188**, 205(1992).
27. D. W. Shoesmith and S. Sunder, *J. Nucl. Mater.*, **190**, 20(1992).
28. W. H. Hocking, D. W. Shoesmith, and J. S. Betteridge, *J. Nucl. Mater.*, **190**, 36(1992).
29. D. W. Shoesmith, S. Sunder, M. G. Bailey, and N. H. Miller, *J. Nucl. Mater.*, **227**, 287(1996).
30. D. W. Shoesmith, W. H. Hocking, B. M. Ikeda, F. King, J. J. Noël, and S. Sunder, *Can. J. Chem.*, **75**, 1566(1997).
31. S. Sunder, L. K. Strandlund, and D. W. Shoesmith, *Electrochimica Acta*, **43**(16-17), 2359(1998).
32. D. L. Clark, D. E. Hobart, and M. P. Neu, *Chem. Rev.*, **95**(1), 25(1995).
33. K. Mizuguchi, Y. Y. Park, H. Tomiyasu, and Y. Ikeda, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**(6), 542(1993).
34. T. I. Docrat, J. F. W. Mosselmans, J. M. Charnock, M. W. Whiteley, D. Collison, F. R. Livens, C. Jones, and M. J. Edmiston, *Inorg. Chem.*, **38**(8), 1879(1999).
35. G. Meinrath and T. Kimura, *J. Alloys Comp.*, **202**, 89(1993).
36. S. Ó Cinnéide, J. P. Scanlan, and M. J. Hynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1013(1975).
37. D. W. Shoesmith, S. Sunder, M. G. Bailey, and G. J. Wallace, *Corrosion Science*, **29**(9), 1115(1989).
38. J. de Pablo, I. Casas, J. Gimenez, M. Molera, and M. E. Torrero, *Materials Research Society Symposium Proceedings, "20th International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management"*, Boston, Massachusetts, U.S.A., Dec. 2-6, 1996, p535(1997).
39. Y. Ikeda, Y. Yasuike, Y. Takashima, K. Nishimura, and S. Hasegawa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **30**(5), 485(1993).
40. C. Madic, M. Lecomte, J. Bourges, G. Koehly, and J. P. Moulin, *Proc. 3rd Int. Nucl. Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal, RECOD '91*, vol. 2, 715(1991).
41. 駒ら，日本原子力学会「1996 秋の大会」，東北大，L38, 1996; 鴨志田ら，日本原子

力学会「1997 秋の大会」, 沖縄, J28, 1997; 鴨志田ら, 日本原子力学会「1998 年秋の大会」, 福井工業大学, J57, 1998.

第　三　章

陽極溶解工程における核分裂生成物の分離

3.1　緒言

再処理にとって安全性の確保は最も重要なことである。なかでも、再処理法が核拡散抵抗性に富んでいることも重要な「安全性」である。本研究では、燃料として再利用すべき U と Pu をそれぞれ分離回収するのではなく、燃料として不都合な FP を除去する方法を採用する。これにより純粋な Pu を取り扱うことはない。PUREX 法では、燃料溶解液から U と Pu を分離するため、抽出残液には、大部分の FP と平衡反応により決められる若干量の U 及び Pu が含まれる。元来、廃棄物の処理·処分について十分に考慮した再処理法ではないため、発生する高レベル廃液には、短半減期で発熱が問題となる核種や長半減期核種、そして U と Pu までもが混在している。これらをガラス固化体として一括処分することのリスクを認識した現在では、放射性廃液から TRU を選択的に分離する方法や、元素の有用性に着目したしかるべき元素群に分離する方法等が検討されている。しかし、これらの処理に伴い、再び廃棄物が発生することを考えると、必ずしも合理的な方法とは言い難い。本研究では、これらの問題点を回避するため、再処理を行う際の各元素分離について、廃棄物の処理·処分からの要求を取り入れる。そして、核拡散に対する抵抗性を確保するために、陽極溶解によって得られた燃料溶解液から、U や Pu を分離するのではなく、燃料として不都合な FP だけを分離する。本章では、廃棄物の処理·処分を考慮し、アルカリ性水溶液中における各元素の化学的特性を生かした方法による FP の分離について検討する。

3.1.1　分離すべき元素について

～燃料として不都合な元素と廃棄物処分からの要求[(1)]～

燃料が原子炉内で照射されると、核分裂性物質は徐々に消費され、その産物として FP が発生する。また、中性子吸収反応などの核反応を経て U や Pu の同位体をはじめとする TRU も生成する。原子炉での燃焼に伴う燃料の核種濃度変化を図 3-1 に示す。燃焼度に伴って燃料組成は変化し、反応度の低下を招く

だけでなく、原子炉の臨界性の維持に影響を及ぼすようになる。なかでも、中性子の吸収が顕著な核種は、再処理において燃料として不都合な元素として確実に除去する必要がある。FP の化学的組成を、原子番号に対する FP 一対当たりの原子個数として図 3-2 に示す。高原子番号で核分裂収率の高い元素のうち、希土類元素である Nd, Pm, Eu, Gd には、熱中性子吸収断面積が 1000 b（$b = 10^{-24}$ cm^2）を超える核種があり、これらが中性子毒物となることから、再処理において燃料への混入を極力避けなければならない。

一方、廃棄物を処分する際に問題となるのは、長期管理に対する廃棄物の安定性と、放射性物質が環境へ放出された場合の人体への影響である。FP を構成する元素は図 3-2 からも分かるように 30 種類を超え、固体や気体などの性状，半減期などの物理的性質，原子価や溶解度等の化学的性質，生物学的半減期や組織親和性等の生物学的性質等、元素の種類や核種により様々である。比較評価法の一つとして放射性核種の毒性が指標として使われることがある。すなわち、生物学的な有害度を考慮し、国際放射線防護委員会（ICRP）が定めた最大許容水中濃度（MPC）及び年経口摂取限度（ALI）を基準として、高レベル廃棄物に含まれる核種の潜在的毒性指数による評価法である。各基準による潜在的毒性指数は次式によって定義される[3]。

$$\text{MPC 基準の潜在的毒性指数} = \frac{\text{核種 i の放射能 (Bq)}}{\text{核種 i の水中最大許容濃度 (Bq/m}^3\text{)}} \qquad (3.1)$$

$$\text{ALI 基準の潜在的毒性指数} = \frac{\text{核種 i の放射能 (Bq)}}{\text{核種 i の吸入による年摂取限度 (Bq)}} \qquad (3.2)$$

MPC 基準の毒性指数は、使用済燃料 1 トン当たりに発生する放射性核種の放射能を最大許容限度まで希釈するために必要となる水の量を表している。また、ALI 基準の毒性指数は、燃料 1 トン当たりの放射能生成量による線量当量に比例するものと考えられる。使用済燃料（PWR 燃料，3.3%濃縮ウラン，熱出力

30MW/Mt, 燃焼度 33,000MWd/t) 1 トン当たりの高レベル廃棄物について求めた各基準による毒性指数の経年変化を、図 3-3 及び図 3-4 に示す。数百年間は Sr と Cs の毒性が大部分を占めていることが分かる。^{90}Sr の半減期は、28.78 年[4]であり、地層処分の観点からは短半減期核種とみなされ、放射能が強いことから、減衰による発熱が問題となる。発熱性核種は半減期が短いため、安定核種への減衰を適切な除熱の下で管理することで、この問題を回避することができる。むしろ、長半減期核種と共に深地層処分することは、発熱を考慮したスペースの確保や減衰後の無害性から有効な手段とは言えない。また、生物学的な影響として、水溶性や脂溶性のものは消化管から吸収され易いことから、Sr は消化管から体内に取り込まれると考えられている[5]。Sr は体内で硬組織に選択的に集まる性質があり、骨親和性核種「bone seeker」と呼ばれ、特に骨に沈着し易い。骨に沈着した Sr は排泄されにくく、必然的に生物学的半減期も長くなり、骨腫瘍や白血病の発生に影響を及ぼすと指摘されている。使用済燃料から Sr を分離し、適切な管理下におくことは、環境や人体への影響、廃棄物処分の観点からも非常に重要と考えられる。

Cs は希土類元素と同様に核分裂収率が高く、中性子吸収断面積が無視できない程度の核種もある。なかでも、^{137}Cs は半減期 30.07 年の β 崩壊核であり、娘核種の ^{137m}Ba から放出される γ 線のエネルギーが 661.66 keV と非常に大きいことから[4]、使用済燃料の放射能レベルを高める要素となり、再処理において特に分離が要求される元素である。廃棄物処分の観点からも、^{137}Cs は発熱源であることから、Sr と同様に長半減期核種等から分離し、管理する必要がある。しかし、処分の際に問題となるのは ^{137}Cs だけではなく、半減期が 2.3×10^{6} 年[4]にもなる長半減期核種 ^{135}Cs の存在も無視できず、深地層処分が要求される元素の一つとされている。アルカリ金属は一般に高い水溶性を示すことから、Cs が環境中へ放出された場合、生物学的には、食物連鎖を介して人体に入り込み易い。体内では K と代謝形態が類似しており、全身に分布するが、特に筋肉へ蓄積することが知られている[6]。発熱性元素でありしかも長半減期核種を持つ Cs は、廃棄物処分の観点からも、再処理において他の廃棄物と混在させずに分離除去

する必要がある。

3.1.2　アルカリ性水溶液中における金属イオンの挙動[7],[8]

前項において、分離すべき元素として希土類元素，Sr, Cs について取り挙げた。本項では、各元素のアルカリ性水溶液中における挙動について述べる。

中性子吸収断面積の大きい核種を持つことから、再処理において分離すべき元素として注目される希土類元素は、3 価の酸化状態が一般に安定であるが、Ce(IV)や Sm(II), Eu(II)として存在する場合もある。しかし、2 価イオンは水中で速やかに酸化されるため、大抵において 3 価の状態である。3 価の希土類元素は、pH5 以上の水溶液中で容易に加水分解され、ランタニド収縮によるイオン半径の減少に従い、加水分解の傾向は増大する。加水分解により生成したヒドロキソ錯体は、二量化を経て多核化し、沈降するようになる。特に、加水分解による沈殿生成はアルカリ性水溶液中で顕著である。加水分解種の溶解度積 K_{sp} は 10^{-20}～10^{-23} オーダー[9]である。また、希土類元素の炭酸塩は不溶性であることも知られており、その溶解度積 K_{sp} は 10^{-31}～10^{-33} オーダー[9]と極めて低い。

アルカリ土類金属の Sr は、水溶液中で安定な 2 価の陽イオンとして存在する。アルカリ土類金属の塩化物，臭化物，ヨウ化物，硝酸塩，過塩素酸塩は、可溶性であるが、フッ化物，炭酸塩，硫酸塩，リン酸塩は、難溶または不溶性である。水酸化物は可溶性であり、その溶解度は原子番号の増加に従って上昇する。逆に、炭酸塩及び硫酸塩はアルカリ土類金属のイオン半径が増加するにつれて溶解度は減少する。核分裂収率の比較的大きい Sr や Ba は、炭酸イオンを含むアルカリ性水溶液中で難溶性の炭酸塩を生成して沈殿し、その溶解度積は 10^{-9} オーダー[9]である。

アルカリ金属は水溶液中で安定な 1 価の陽イオンとして存在する。最外殻の s 電子 1 個が容易に取り除かれるので、イオン化ポテンシャル，電子親和力，電気陰性度ともに低い。アルカリ金属塩は通常、イオン性結晶であり水に易溶である。従って、固有の沈殿剤が共存しない限り、アルカリ金属のイオンが水溶液中で沈殿することは希である。強力なγ線源であり発熱が問題となる核種

や長半減期核種を持つ Cs は、FP の中で最も除去すべき元素の一つとして挙げられているが、アルカリ性水溶液中においても沈殿することなく安定な Cs^+として溶存していると考えられる。

3.1.3 Cs の沈殿分離法

先述したように、Cs は強力なγ線源であり、人体へ及ぼす影響も大きいことから、PUREX 法における高レベル廃液中の Cs を分離する技術開発も多様になされてきた。例えば、ポリスチレン・ジビニルベンゼンのキレート樹脂[10]や、ゼオライト，チタン酸，モリブドリン酸アンモニウム等の無機イオン交換体[10],[11],[12]を使用したイオン交換法、クラウンエーテルを使用した溶媒抽出法[13]等がある。近年では、クラウンエーテルを使用して超臨界二酸化炭素により Cs^+を抽出する試みもなされている[14]。しかし、いずれの方法も、樹脂や溶媒の放射線劣化、使用済交換体や廃溶媒等の廃棄物発生が問題となる。

一方、不溶性塩を形成する見込みが極めて低い Cs^+であるが、硝酸ビスマスとヨウ化カリウムの水溶液を混合して得られるヨウ化ビスマスカリウムと不溶性の化合物（$Cs_3Bi_2I_9$）を生成することが知られている[15]。この方法は Cs^+の定性分析法として知られているが、Cs^+濃度が稀薄な溶液では沈殿しにくいことが分かっている。また、アルカリ金属でも重元素の K^+, Rb^+, Cs^+は、ClO_4^-や $PtCl_6^{2-}$, $Co(NO_2)_6^{3-}$, $B(C_6H_5)_4^-$等の大きな陰イオンと比較的不溶性の塩を形成する[7]。なかでも、テトラフェニルホウ酸イオン（$B(C_6H_5)_4^-$）は Cs^+の分析化学的な沈殿試薬として知られている。分光光度法により測定されたテトラフェニルホウ酸塩の溶解度データを表 3-1 に示す。Fanning はテトラフェニルホウ酸イオンによる Cs^+の沈殿生成が良好であることから、Cs^+を沈殿させるための陰イオンの特徴として、-1 価の陰イオンで疎水基を持ち、対称性が高く、イオン体積が約 300Å^3（Å = 10^{-10} m）程度、弱塩基性塩であることを挙げている[17]。テトラフェニルホウ酸塩の中でもナトリウム塩は溶解度が高く（約 0.88 M, M = mol·dm^{-3}）、アルカリ性水溶液中では比較的安定である[18]。テトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液の温度及び pH による分解率を図 3-5 に示す。また、テトラフェニルホウ酸ナ

トリウムは400℃まで安定であり、揮発性はない[8]。表3-2に示されるように、テトラフェニルホウ酸金属塩も熱に対して比較的安定であることが分かる。

3.1.4　本研究の目的

前章において、アルカリ性水溶液中におけるUO_2の陽極溶解法を検討し、使用済燃料に対する陽極溶解法の有用性を見出した。陽極溶解では炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム水溶液を使用して、UO_2を炭酸ウラニル錯体として溶解する。一方、使用済燃料中のFPは、Uの溶解と共にアルカリ性水溶液中に放出されると考えられ、希土類元素やアルカリ土類金属のSrは、それぞれ加水分解種や炭酸塩を形成して沈殿することが予想される。また、アルカリ金属のCsは陽極溶解においてもUと同様に水溶液中にイオンとして存在すると考えられる。本章では、陽極溶解による燃料溶解工程でのFPの沈殿挙動を分析すると共に、Cs^+のテトラフェニルホウ酸ナトリウムによる沈殿分離法について検討する。

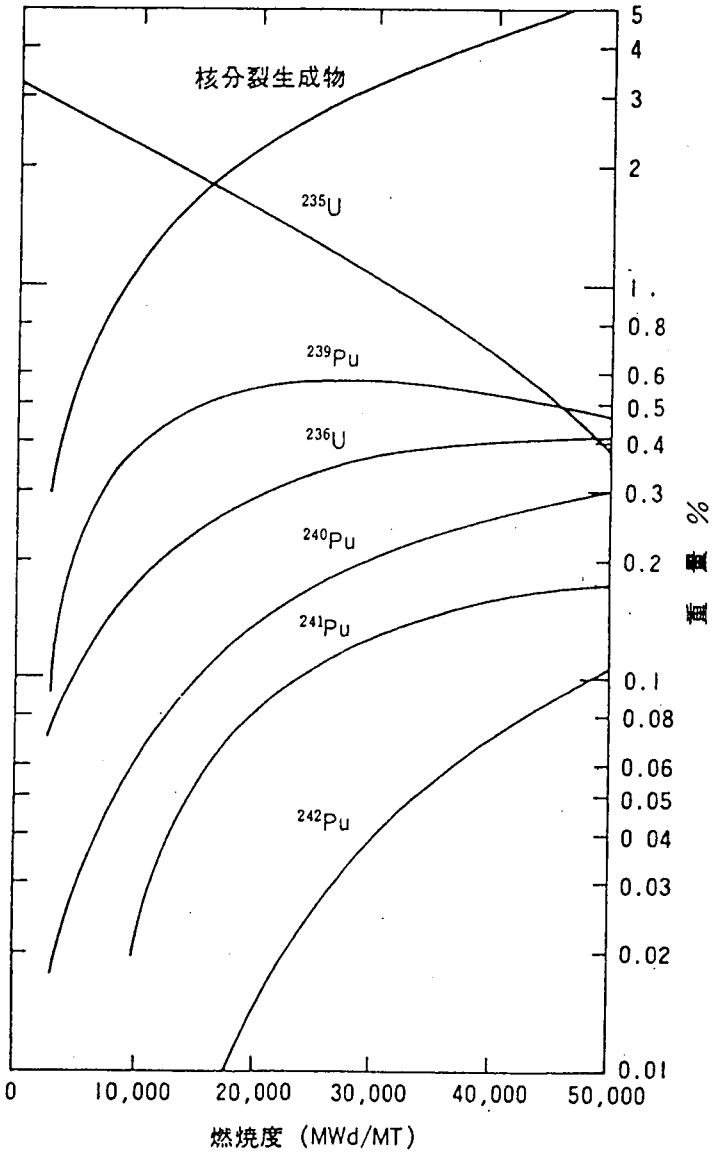

図 3-1　1,060MWe PWR における燃焼に伴う核種濃度の変化

^{235}U 濃縮度 3.2w%に関する CELL コード計算による[2]

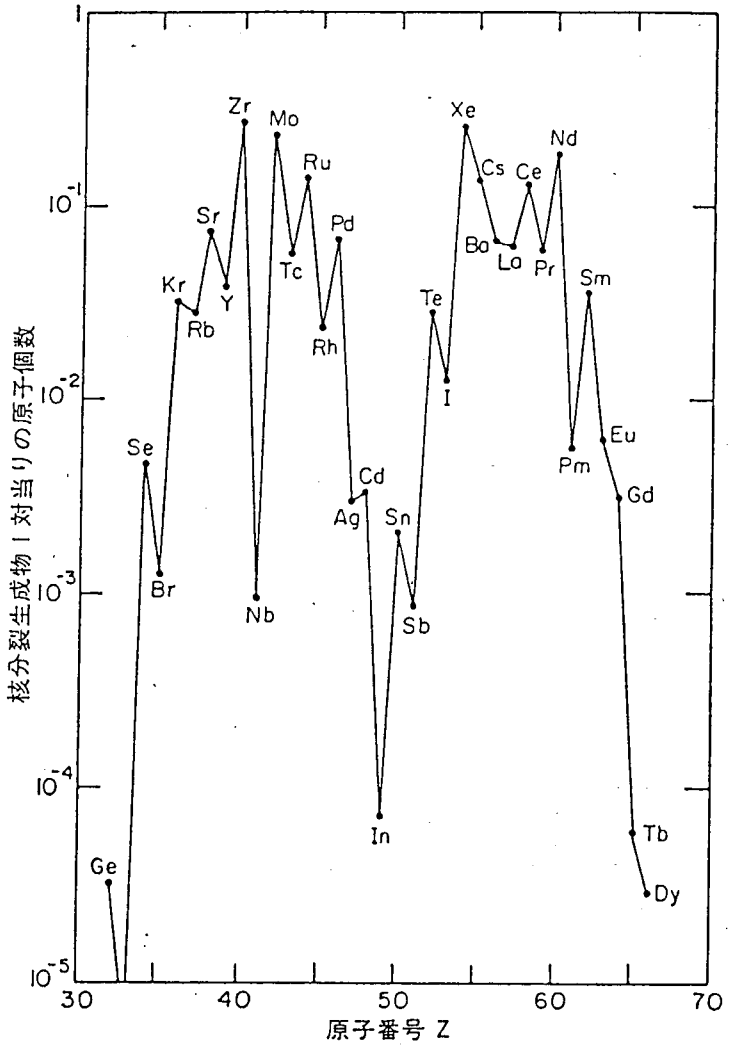

図 3-2　核分裂生成物の元素組成（実効核分裂収率）

1,000MWe PWR, ^{235}U 濃縮度 3.3w%, 燃焼度 33,000MWd/Mt, 150 日冷却[2]

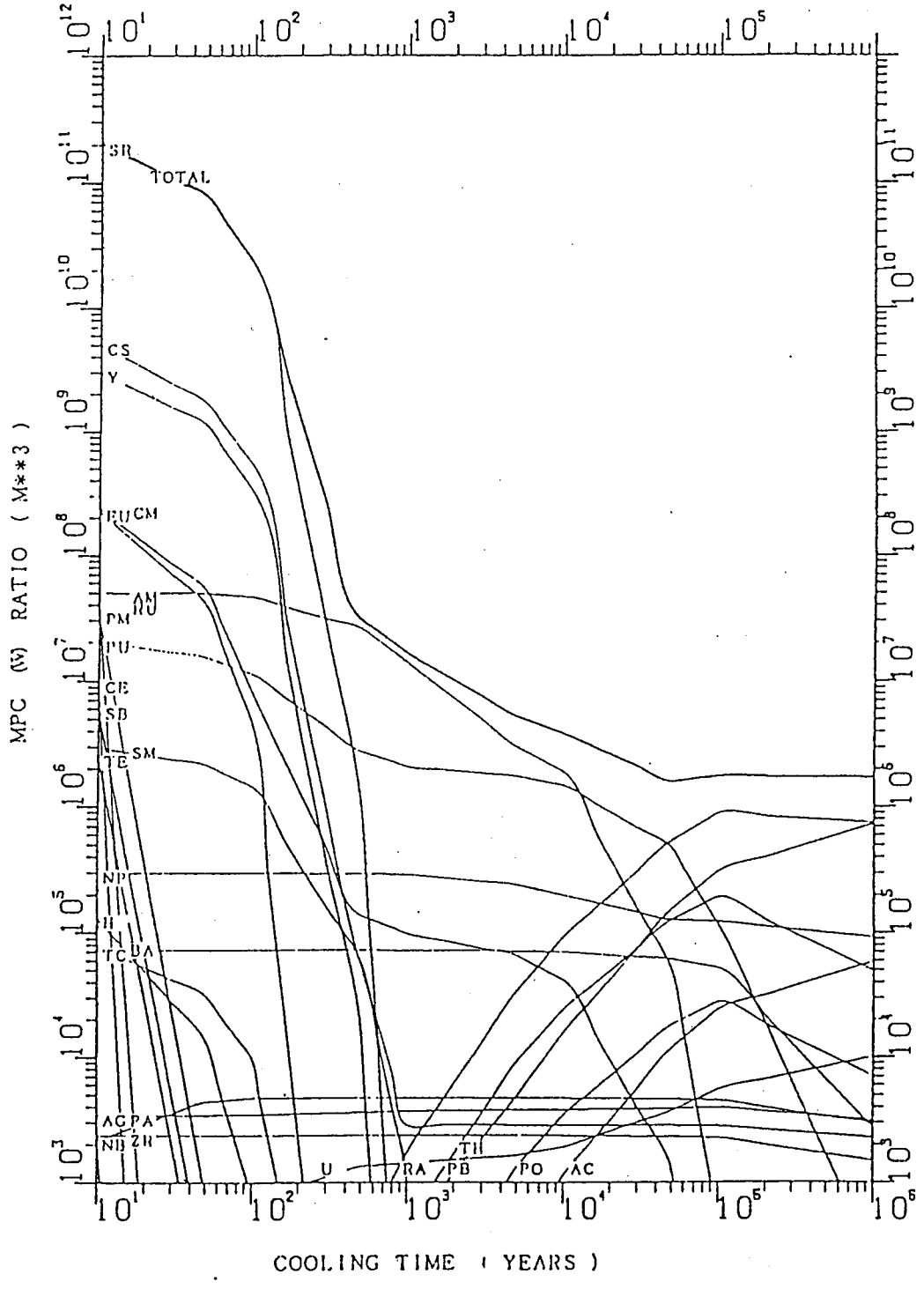

図 3-3 MPC を基準とした高レベル廃液の潜在的毒性指数の経年変化[3]

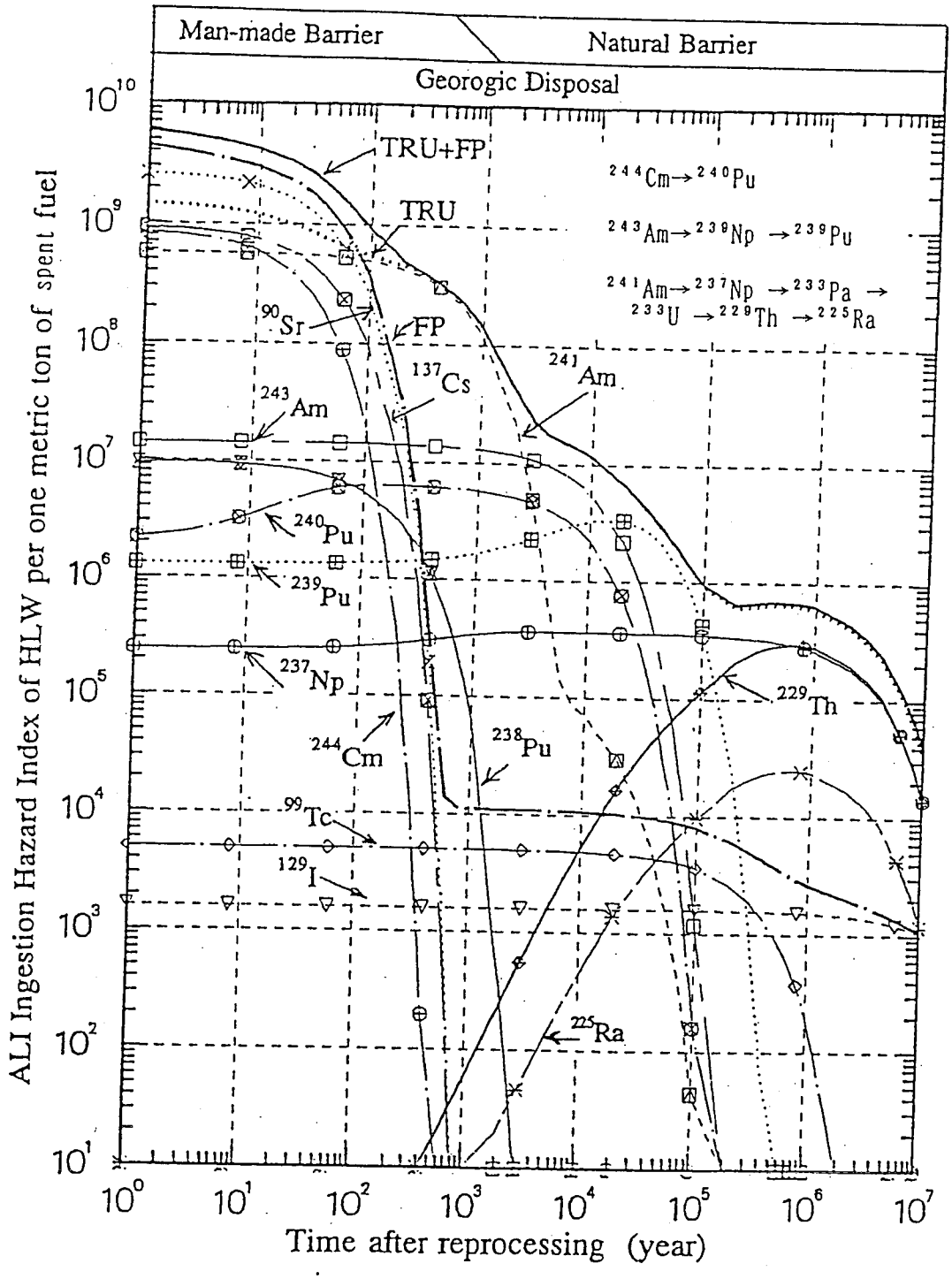

図 3-4　ALI を基準とした高レベル廃液の潜在的毒性指数の経年変化[3]

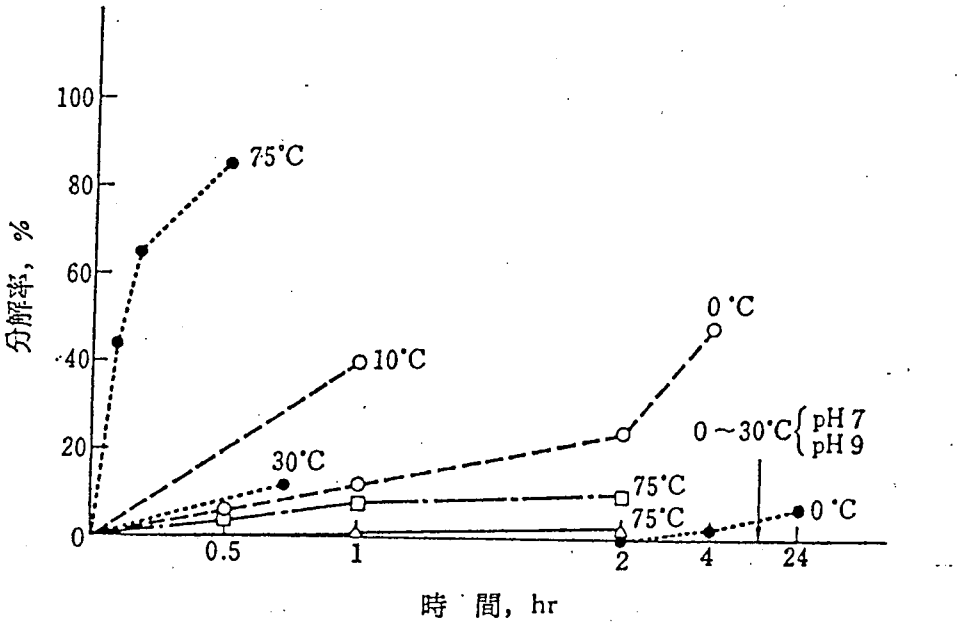

図 3-5 各種温度及び pH におけるテトラフェニルホウ酸ナトリウム溶液の分解率[18]

----○---- 0.5*N* HCl； ····· ●····· pH 2；
——□—— pH 7； ——△—— pH 9

表 3-1　テトラフェニルホウ酸塩（$M(C_6H_5)_4B$）の水に対する溶解度（25℃）[16]

M	溶解度 $[10^{-5}\ mol \cdot dm^{-3}]$
NH_4	10.7
Cs	**2.79**
K	17.8
Rb	2.33
Tl	5.29

表 3-2 テトラフェニルホウ酸金属塩の熱安定性[18]

テトラフェニルホウ酸塩	最低分解温度（℃）[a]
Li	140
Na	200
K	265
Rb	240
Cs	**210**
Tl(I)	180
Ag(I)	65
Hg(I)	95
Hg(II)	200
NH_4	130[b]

a 加熱温度 4.5℃/min

b 昇華温度

3.2　実験

3.2.1　13 元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解と模擬核分裂生成物の挙動

使用済燃料の陽極溶解における FP の挙動を予測するため、13 元素入り模擬使用済燃料ペレット（Mitsubishi Materials）を使用して溶解実験を行った。13 元素入り模擬使用済燃料の組成は、表 2-3（第二章）に示したとおりである。陽極溶解実験は第二章と同様の方法で行い、印加電圧 2.0 V、消費電気量 3000 coulomb とした。また、Asano らの報告によると、炭酸イオンを含む水溶液中における U(VI)の溶解量は、pH7～9 付近で最大の 0.2M となり、そこでは 1M 炭酸ナトリウム水溶液と 1M 炭酸水素ナトリウム水溶液を等量混合した 0.5M 炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム混合水溶液（以後、炭酸混合溶液）を使用している[19]。本実験においても、上記の炭酸混合溶液を電解液に使用した。電解液中の U(VI)濃度は、紫外可視分光分析（UV-2400PC, Shimadzu）による吸収スペクトルから求めた（最大吸収波長 $\lambda_{max} = 447.5$ nm, モル吸光係数 $\varepsilon = 25.8\ M^{-1} \cdot cm^{-1}$）。

13 元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解における模擬核分裂生成物の挙動を評価するため、電解液に含まれる模擬核分裂生成物の重量を分析した。電解液中に沈殿の生成が認められたため、メンブレンフィルター（pore size 0.2 μm, Millipore）を使用して、吸引ろ過により沈殿を分離した。沈殿除去後の電解液に硝酸を添加して酸性にした後、ヘキサン（*n*-hexane, Wako）を希釈剤に用いた 30v%の TBP（tri-*n*-butyl phosphate, Wako）により U(VI)を溶媒抽出した。電解液及び沈殿溶解液の抽出残液中に含まれる模擬核分裂生成物について、ICP 発光分光分析（Optima3000, Perkin Elmer）による濃度測定を行った。検出下限を 1ppm（= 1 $mg \cdot dm^{-3}$）とした。

3.2.2　テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の分離

放射性同位体（^{137}Cs）をトレーサーに使用した放射線測定による、Cs の沈殿分離実験を行った。原子炉照射した ThO_2 を酸に溶解し、生成した ^{137}Cs を一連

の抽出・イオン交換操作により精製した後、蒸発減容してストック溶液とした。使用済燃料の陽極溶解液を模擬するため、17 成分硝酸水溶液を使用し、炭酸混合溶液による pH 調整を行った。17 成分硝酸水溶液は、ORIGEN PWR1 データ[20]（初期濃縮度 4.5%, 燃焼度 45,000MWd, 比出力 38MW/d, 4 年冷却）に基づき、気体状の元素を除く主要な 17 元素を選出し、U 濃度が 1M となるように 1M 硝酸水溶液を使用して調製した。ORIGEN PWR1 データに基づく使用済燃料組成と 17 成分硝酸水溶液の調製に使用した試薬を表 3-3 に示す。Cs 分離実験のフローシートを図 3-6 に示す。17 成分硝酸水溶液に硝酸ウラニル水溶液と ^{137}Cs ストック溶液を添加し、U 濃度が 1M となるように調製した。これに、炭酸混合溶液を添加し、溶液の pH を 9 付近に調整した。この pH 調整後の溶液は、使用済燃料の陽極溶解による電解液とほぼ同じ条件であると仮定した。pH 調整により生成した沈殿を吸引ろ過し、フィルター（37mm Monitor disposable sampling unit 0.45 μ WG, Advantec）上の沈殿を炭酸混合溶液で洗浄した。濾液と沈殿に含まれる ^{137}Cs の放射能を Ge 半導体検出器（IGC15 NPR, Princeton Gamma-Tech または CNVDS30-175175, Oxford）による γ 線スペクトル測定により評価した。また、pH 調整後の濾液を一部分取し、0.1M テトラフェニルホウ酸ナトリウム（$Na(C_6H_5)_4B$, Aldrich）水溶液と等容量混合した。生成した沈殿を上記と同様の方法でろ過し、フィルター上の沈殿をテトラフェニルホウ酸ナトリウム水溶液で洗浄した後、濾液と沈殿に含まれる ^{137}Cs の放射能を同様の方法で評価した。測定に使用した ^{137}Cs の半減期及び γ 線エネルギーと放出率を表 3-4 に示す。

3.2.3 沈殿分離における U の挙動

使用済燃料の陽極溶解に際し、FP は沈殿として除去される。沈殿分離における U の挙動を、放射性同位体（^{237}U）をトレーサーとして放射線測定により追跡した。天然ウラン組成の UO_2 を封入したアルミニウム密封ターゲットを作製し、東北大学原子核理学研究施設の電子ライナックによる制動放射照射により ^{237}U を作成した。照射後のアルミニウム密封ターゲットを NaOH 水溶液に溶解

し、UO_2を取り出した。UO_2は硝酸で溶解し、蒸発乾固した後、3N の塩酸で再溶解した。陰イオン交換樹脂（ムロマック Cl form 100～200 mesh, MSA-1）に溶解液を流し、U を吸着させ、樹脂を 3N 塩酸で洗浄した後、イオン交換水で溶離した。溶離液に硝酸を加え、蒸発減容を繰り返し、最終的にイオン交換水を使用してストック溶液を調製した。使用済燃料の陽極溶解液を模擬するために、17 成分硝酸水溶液を使用して、Cs 分離実験と同様に、一連の実験操作を行った。pH 調整及び Cs 分離操作により得られた沈殿及び濾液に含まれる ^{237}U の放射能もまた、Cs 分離実験と同様に、Ge 半導体検出器によるγ線スペクトル測定により評価した。実験に使用した ^{237}U の半減期及びγ線エネルギーと放出率を表 3-4 に示す。

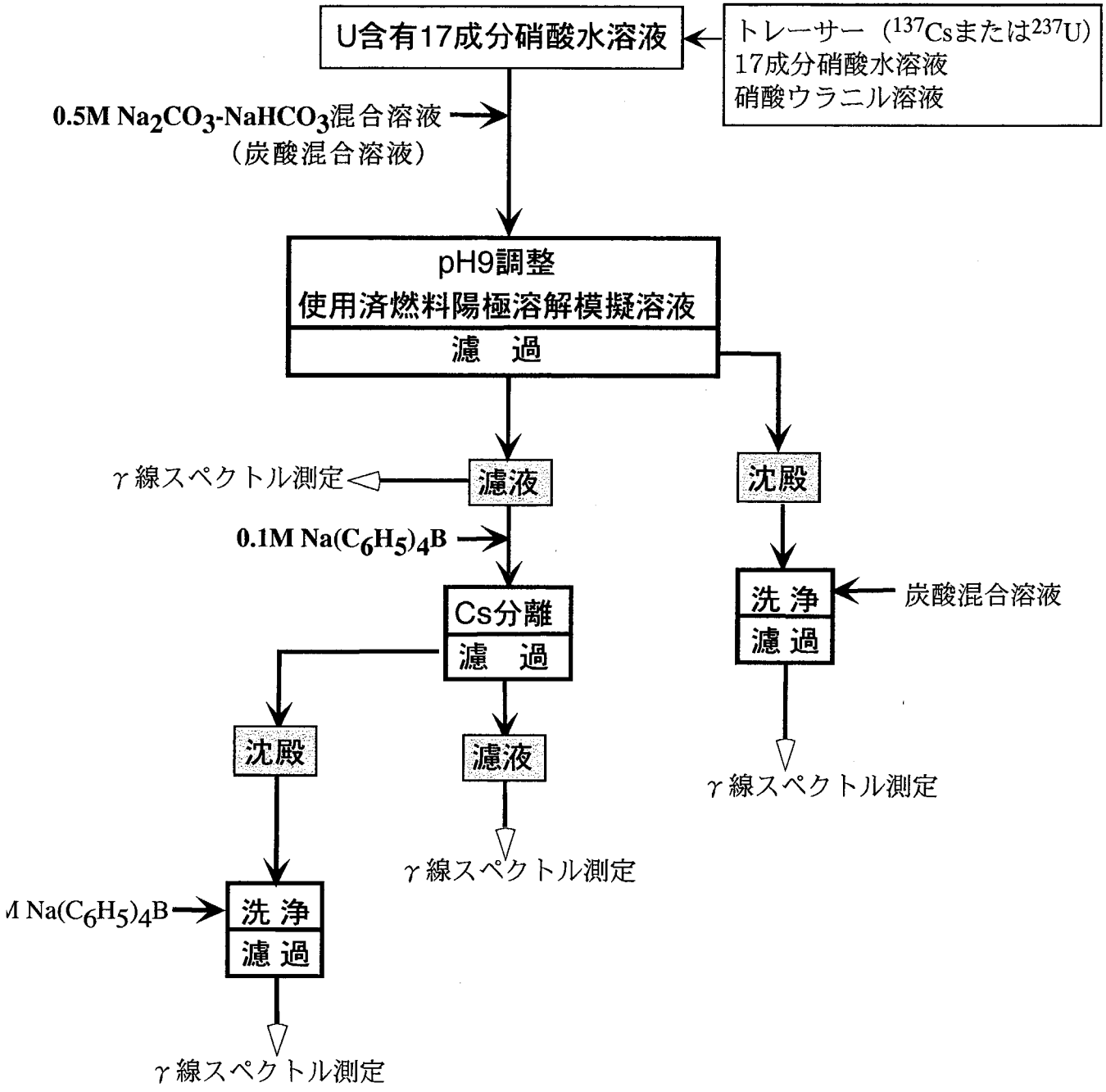

図3-6　放射性トレーサーを使用した17成分硝酸水溶液による実験操作フローシート

表 3-3　PWR 使用済燃料 1 トンあたりに含まれる主要な核分裂生成物及び 17 成分硝酸水溶液の調製に使用した試薬

	元素	重量 [a] [g]	試薬	備考	
アクチノイド元素	U	9.420×10^5	U_3O_8		
アルカリ金属	Rb	4.838×10^2	$RbNO_3$	関東化学	特級
	Cs	3.501×10^3	$CsNO_3$	関東化学	特級
アルカリ土類金属	Sr	1.163×10^3	$Sr(NO_3)_2$	関東化学	特級
	Ba	2.193×10^3	$Ba(NO_3)_2$	関東化学	特級
希土類元素	Y	6.380×10^2	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	関東化学	高純度
	La	1.663×10^3	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	和光化学	特級
	Ce	3.244×10^3	$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$	関東化学	特級
	Pr	1.523×10^3	$Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	関東化学	高純度
	Nd	5.514×10^3	$Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	関東化学	高純度
	Sm	9.983×10^2	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	関東化学	高純度
白金族元素	Ru	2.975×10^3	$RuNO(NO_3)_3$	Aldrich	
	Rh	5.673×10^2	$Rh(NO_3)_3$	関東化学	特級
	Pd	1.821×10^3	$Pd(NO_3)_2$	関東化学	特級
その他	Zr	4.920×10^3	$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	関東化学	特級
	Mo	4.577×10^3	$Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$	関東化学	特級
	Tc	1.015×10^3	Re_2O_7 [b]	関東化学	特級
	Te	6.404×10^2	H_6TeO_6	関東化学	鹿特級

a)　ORIGEN PWR1 データ（初期濃縮度 4.5%, 燃焼度 45,000MWd, 比出力 38MW/d, 4 年冷却）に基づく。

b)　Tc の模擬元素として Re を使用した。

表 **3-4** 実験に使用した放射性トレーサーに関するデータ

	^{137}Cs	^{237}U	
半減期	30.0 年	6.75 日	
崩壊形式	β 崩壊	β 崩壊	
γ線エネルギー [keV] (放出率 [%])	661.66 (90)	59.54 (37.4)	208.01 (20.2)
備考	娘 ^{137m}Ba $T_{1/2}$ = 2.551 分		沈殿率評価に使用

3.3　結果及び考察

3.3.1　13 元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解における模擬元素の挙動

13 元素入り模擬使用済燃料を、印加電圧 2.0 V、消費電気量 3,000 coulomb として炭酸混合溶液中で陽極溶解実験を行った。陽極液中の U(VI)濃度を吸収スペクトルから評価したところ約 0.28M となり、Asano らの報告[19]による U(VI)の溶解量 0.2M を超えていることから、本実験条件における U 溶解量は、U(VI)の溶解度にほぼ到達していることが予想される。陽極液と陰極液との間に濃度勾配があるため、陽極液中に溶存する U(VI)の一部は、溶解実験中に陰極液へ移行した。従って、陰極液中の U(VI)濃度についても同様に吸収スペクトルから評価を行い、両電解液の U(VI)濃度の総和から、本実験における UO_2 の溶解量を求めた。これにより、13 元素入り模擬使用済燃料ペレット（6.5g）に含まれる UO_2 の約 64%が本実験により溶解したと概算される。

陽極液及び陰極液中に溶存する、Ag を除く各 FP の模擬元素について ICP 発光分光分析を行った。陽極液と陰極液の各測定値の和を電解液中の元素濃度とした。また、UO_2 の溶解率 64%より計算される各元素の溶解量と、電解液中の元素濃度から沈殿率を評価した。結果を表 3-5 に示す。アルカリ土類金属の Sr と Ba の沈殿率はそれぞれ 97%と 99%であり、溶液中の濃度は数 ppm となった。アルカリ土類金属の炭酸塩は難溶性であることから、本実験において、アルカリ土類金属は炭酸塩として沈殿していると考えられる。従って、短半減期核種の減衰に伴う発熱が問題となることから分離が要求されている Sr は、アルカリ性水溶液中で使用済燃料を陽極溶解することにより、大部分を沈殿として分離することができる。Ce を除く希土類元素について、電解液中の濃度は検出下限以下となる元素が多く、ほぼ 100%沈殿していることが分かる。希土類元素は加水分解種として沈殿すると考えられるが、炭酸塩が難溶性であることから、沈殿には炭酸塩が含まれている可能性もある。従って、中性子吸収断面積の比較的大きい核種を持つことから、燃料として不都合な元素である希土類元素は、アルカリ性水溶液中で行う陽極溶解により、ほぼ 100%沈殿分離することがで

きる。また、白金族元素や Mo についても高い沈殿率が得られた。一方、Zr の沈殿率は 20%程度となり、大部分が電解液中に溶存していることが分かる。水溶液中で Zr(IV)はジルコニルイオン（ZrO^{2+}）として存在すると考えられ、これはウラニルイオン（UO_2^{2+}）と化学的挙動が類似することから、アルカリ性水溶液中においても沈殿せずに一部は、U と挙動を共にしていると考えられる。同様に、Ce(IV)も Zr(IV)と化学的挙動が類似するとされており[7]、希土類元素の中でも比較的沈殿率が低く、10ppm 程度溶液中に残存した理由として、これらの元素に共通の要因が存在すると考えられる。

3.3.2 テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の沈殿分離

アルカリ金属である Cs の陽極溶解における挙動を模擬し、沈殿法による分離率を評価するため、17 成分硝酸水溶液を使用して実験を行った。炭酸混合溶液を添加して溶液の pH を 9 付近に調整することにより生成した沈殿及び濾液に含まれる ^{137}Cs の放射能から、Cs の沈殿率を算出した。また、pH 調整により生成した沈殿を分離した後の濾液に、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを添加し、生成した沈殿及び濾液に含まれる ^{137}Cs の放射能から、同様に Cs の沈殿率を算出した。結果を表 3-6 に示す。pH 調整により生成する沈殿に、Cs はほとんど含まれないことが分かる。従って、陽極溶解の際に多くの FP が加水分解種や炭酸塩として沈殿するのに対し、Cs はほぼ全量が溶液中に溶存すると考えられる。また、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを沈殿剤として使用することにより、ほぼ 100%の Cs を沈殿として分離することができる。Cs は短半減期核種の ^{137}Cs や長半減期核種の ^{135}Cs を含むため、再処理工程で確実に分離回収することが必要とされている。使用済燃料をアルカリ性水溶液中で陽極溶解する場合、溶解液中に Cs の沈殿剤であるテトラフェニルホウ酸ナトリウムを添加することにより、加水分解種や炭酸塩として沈殿する多くの FP と共に Cs を沈殿分離することができる。しかし、長半減期核種を持つ Cs が発熱性元素の Sr と共に回収されるのを回避する必要がある場合、陽極溶解後の溶解液から FP の沈殿を除去した後にテトラフェニルホウ酸ナトリウムを添加することで、こ

れらの FP を含む沈殿と Cs の沈殿を別々に回収することが可能となる。

3.3.3　沈殿分離における U の挙動

U は電解液中で炭酸ウラニル錯体として溶解している。加水分解種や炭酸塩として沈殿する多くの FP や、テトラフェニルホウ酸塩として沈殿する Cs に、アクチノイド元素の U が混入すると、U と同様に炭酸錯体として溶解すると考えられる Pu(VI)や Np(VI)が混入する恐れがあるため、沈殿分離における U の挙動を追跡することは極めて重要である。ここでは、^{237}U をトレーサーに使用して、17 成分硝酸水溶液による沈殿分離実験を行った。17 成分硝酸水溶液に炭酸混合溶液を添加して pH を 9 付近に調整し、生成した沈殿と溶液中に含まれる ^{237}U の放射能から U の沈殿率を評価した。また、pH 調整により生成した沈殿を分離した後の濾液に、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを添加し、生成した沈殿と溶液中に含まれる放射能から同様に U の沈殿率を評価した。結果を表 3-7 に示す。pH 調整により生成した沈殿への U の混入は認められなかった。従って、燃料の陽極溶解工程における U の挙動もこれに類似すると仮定すると、加水分解種や炭酸塩として沈殿分離される多くの FP に、U は混入しないと考えられる。また、テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加により生成した沈殿に含まれる U は 1%未満であり、Cs の分離においても U は沈殿に混入せず、電解液中に炭酸ウラニル錯体として溶存すると考えられる。

3.3.4　再処理工程における陽極溶解と FP の沈殿分離の可能性

13 元素入り模擬使用済燃料ペレットを使用した陽極溶解実験の結果から、アルカリ土類金属，希土類元素，白金族元素の大部分が沈殿として分離できることが明らかとなった。アルカリ土類金属には、処分の際に発熱が問題となる Sr が含まれる。また、希土類元素は核分裂収率が高いうえに、中性子吸収断面積の大きい核種が存在し、再処理の際に分離除去すべき元素群の一つとされている。これらは全て燃料として不都合な元素とみなされ、本研究では燃料溶解液から沈殿として除去されることとなる。従って、アルカリ性水溶液中で燃料を

陽極溶解することで、燃料の溶解と FP の分離が同時に遂行できる可能性があり、再処理法として極めて簡素なシステムを構築することができる。また、強γ線源であることから発熱が問題となり、さらに長半減期核種も存在することから、分離除去することが要求される Cs については、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを沈殿剤として使用することにより、ほぼ完全に分離することができる。従って、Cs を選択的に分離できるだけでなく、再処理法としてシステムを簡素化するために他の FP と共に沈殿分離することも可能である。しかし、沈殿剤として使用するテトラフェニルホウ酸ナトリウムは、アルカリ性水溶液中で比較的安定とされているものの、高放射線場においては分解反応が引き起こされ、有害なベンゼンを生成することも知られている[17]。安全性が最も重要となる再処理法としては、有機物を使用した分離法について改善すべき点が残される。しかし、非常に強いγ線源である Cs を、再処理の初期段階で分離し、より安全な形で管理することの利点を考慮すれば、定量的な沈殿剤としてテトラフェニルホウ酸ナトリウムを使用する方法は有用であると考えられる。

前章において、TRU の陽極溶解における挙動について、PuO_2 と NpO_2 の溶解機構が UO_2 のものと同様である場合、6 価への酸化が可能であれば Pu(VI)や Np(VI)も炭酸錯体として溶解すると結論づけた。一方、Am や Cm は 6 価への酸化が困難であると考えられることから、本実験の条件下では、陽極酸化による溶解は困難であると考察した。従って、アルカリ性水溶液中で使用済燃料を陽極溶解する場合、Am と Cm は多くの FP と共に沈殿することが予想される。Cs を単独回収せずに他の FP と同時に沈殿させる場合、陽極溶解工程において分離除去される沈殿には、ほとんどの FP と Am 及び Cm が含まれることになり、これは PUREX 法における高レベル廃液と同等の組成になる。しかし、本研究では燃料のわずか数%である FP を沈殿として除去するため、その体積は PUREX 法の高レベル廃液の約 1/100 であると評価している[21]。本再処理法は、溶解と FP の分離を同時に行うことができ、発生する高レベル廃棄物の体積は極めて少ないため、非常に簡素なシステムを構築できる可能性がある。

表 3-5　13 元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解における模擬核分裂生成物の溶液中濃度及び沈殿率

		電解液中濃度 [mg·dm^{-3}]		沈殿率
	元素	予測値 [a]	測定値	[%]
アルカリ土類金属	Sr	88	3	97
	Ba	166	2	99
希土類元素	La	124	<1	100
	Ce	243	11	96
	Pr	115	<1	100
	Nd	415	2	100
	Sm	75	<1	100
白金族元素	Ru	218	2	99
	Rh	41	<1	100
	Pd	130	8	94
その他	Zr	374	306	18
	Mo	340	130	62

a) 実験による UO_2 の溶解量 64%として 13 元素入り模擬使用済燃料の各元素組成より計算した。

表 3-6 17 成分硝酸水溶液の pH 調整及び STPB[a] の添加による沈殿及び溶液中の ^{137}Cs 放射能と沈殿率

	測定放射能 [Bq]		沈殿率 [%]
	沈殿	溶液	
17 成分硝酸水溶液の pH 調整	23.8±0.9	(1.66±0.02) x10^4	0.14
STPB の添加	(7.40±0.05) x10^3	—[b]	100

a) テトラフェニルホウ酸ナトリウム（sodium tetraphenylborate）。

b) 長時間測定によるスペクトルにピークが観測されなかった。

表 3-7　17 成分硝酸水溶液の pH 調整及び STPB[a] の添加による沈殿及び溶液中の ^{237}U 放射能と沈殿率

	測定放射能 [Bq]		沈殿率
	沈殿	溶液	[%]
17 成分硝酸水溶液の pH 調整	—[b]	$(1.78\pm0.00)\times10^{4}$	0
STPB の添加	58.0 ± 0.4	$(9.92\pm0.02)\times10^{3}$	0.58

a) テトラフェニルホウ酸ナトリウム（sodium tetraphenylborate）。

b) 長時間測定によるスペクトルにピークが観測されなかった。

3.4 結論

アルカリ性水溶液中で行う使用済燃料の陽極溶解における FP の沈殿挙動及びテトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の沈殿分離法について検討し、以下の知見が得られた。

1. 13 元素入り模擬使用済燃料ペレットを使用した陽極溶解実験により、電解液中に沈殿の生成が認められた。電解液中に含まれる FP の模擬元素量を分析した結果、発熱源として問題となることから分離が要求される Sr の沈殿率は 97%であり、中性子毒物となる核種が多い希土類元素はほぼ 100%沈殿し、白金族元素もほぼ完全に沈殿することが分かった。従って、使用済燃料の陽極溶解工程では、アルカリ土類金属、希土類元素及び白金族元素の大部分が沈殿として除去される。

2. ^{137}Cs をトレーサーに使用した 17 成分硝酸水溶液による実験から、0.5M 炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム混合水溶液（炭酸混合溶液）を添加して pH9 付近となった溶解液中において、Cs は沈殿することなくほぼ完全に溶解していることが分かった。また、テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加により、Cs を 100%沈殿として分離することができた。

3. ^{237}U をトレーサーに使用した 17 成分硝酸水溶液による実験から、炭酸混合溶液の添加により pH9 付近となった溶解液中に生成する模擬 FP の沈殿に、U は含まれないことが分かった。また、テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加により生成した沈殿にも U は混入しないことが分かった。

以上から、使用済燃料をアルカリ性水溶液中で陽極溶解すると同時に、燃料として不都合な元素である FP の大部分を沈殿として除去することが可能となり、再処理工程を簡素化することができる。また、分離される沈殿に U は混入

せず、炭酸ウラニル錯体として溶液中に溶存させたまま FP だけを沈殿分離できる見通しを得た。再処理において分離すべき元素について廃棄物処理･処分の見地を考慮し、使用済燃料から U や Pu を回収するのではなく、分離すべき FP だけを除去することにより、核拡散に対する安全性を確保できる再処理法となる。

参考文献

1. T. Ohe, *Abstract of International Seminar on Advanced Nuclear Energy Systems Toward Zero Release of Radioactive Wastes*, 42(2000).
2. M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
3. 近藤康雄, 滝塚貴和, 群分離プロセスの評価研究(1)－群分離技術開発の現状－, JAERI-M 94-067, 1994.
4. R. B. Firestone and V. S. Shiley, "Table of Isotope", 8th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1996.
5. 日本アイソトープ協会, ラジオアイソトープ 基礎から取扱まで, 改訂二版, 丸善, 1990.
6. 松岡理, 核燃料サイクル関連核種の安全性評価－比較放射毒性学－, 日刊工業新聞社, 1995.
7. F. A. Cotton, G. Wilkinson, and P. L. Gauss, "Basic Inorganic Chemistry", 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1991.
8. 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋, 岩波 理化学辞典, 第4版, 岩波書店, 1987.
9. 社団法人日本化学会, "化学便覧 基礎編", 改訂4版, 丸善, 1993.
10. D. C. Grant, "Cesium and Strontium Separation from High Level Radioactive Liquid Waste", Westinghouse R&D, 1988.
11. 山口五十夫, 久保田益充, 岡田賢造, 森田泰治, 中村治人, 群分離の開発：動燃再処理廃液による群分離試験－その2, JAERI-M 84-070, 1984.
12. M. Süss and G. Pfrepper, *Radiochim. Acta*, **29**, 33(1981).
13. E. P. Horwitz, M. L. Dietz, and D. E. Fisher, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **9**, 1(1991).
14. C. M. Wai, Y. M. Kulyako, and B. F. Myasoedov, *Mendeleev Commun.*, 180(1999).
15. 化学大辞典編集委員会, 化学大辞典, 共立出版, 1963.
16. R. T. Pflaum and L. C. Howick, *Anal. Chem.*, **28**(10), 1542(1956).
17. J. C. Fanning, *Coord. Chem. Rev.*, **140**, 27(1995).

18. 上野景平, 斎藤幹彦, 玉奥克己, 分析化学, **17**, 1548(1968).

19. Y. Asano, N. Asanuma, T. Ito, M. Kataoka, S. Fujino, T. Yamamura, W. Sugiyama, H. Tomiyasu, K. Mizumachi, Y. Ikeda, Y. Wada, and M. Asou, *Nucl. Technol.*, **120**, 198(1997).

20. A. G. Groft, "ORIGEN2－A Revised and Update Version of Oak Ridge Isotope and Depletion Code", ORNL-5621, Oak Ridge National Laboratory, 1980.

21. 半沢正利, マイルドな条件による新しい再処理システム検討メモ 平成 11 年 3 月 3 日, 三菱マテリアル株式会社, 1999.

第　四　章

アルカリ性水溶液中における
ウランの沈殿回収

4.1　緒言

使用済燃料を再処理するにあたり、安全性の確保が最も重要であるとの観点から、使用済燃料の溶解を腐食性の高い酸ではなく、アルカリ性水溶液を使用し、常温環境下で行う陽極溶解法を採用した。炭酸イオンを含むアルカリ性水溶液中で溶解したU(VI)は、炭酸ウラニル錯体として安定に溶存するのに対し、希土類元素やアルカリ土類金属は加水分解種や炭酸塩として沈殿することから、燃料として不都合な元素である多くの FP を陽極溶解工程において沈殿分離することができる。また、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを沈殿剤として使用することで、強γ線源で長半減期核種を持つ Cs を燃料溶解液から沈殿として分離した。従って、燃料溶解液から燃料として不都合な元素のほとんどを、これまでの工程を経ることにより分離除去したことになる。

一方、pH9 付近の弱アルカリ性水溶液中で、炭酸錯体を形成して溶液中に存在するU(VI)は、溶液の pH によって加水分解の傾向が強くなり、弱酸性もしくは強アルカリ性水溶液中では沈殿する。U(VI)の加水分解の傾向は U(IV)に次いで強く、溶媒の種類やイオン強度、また温度や U 濃度等によって影響を受ける。一般に、pH が 2.5 を超えると加水分解が始まり、pH の上昇と共に多核化し、水酸化物の沈殿に至るまで様々な溶液種を形成する[1),(2)]。弱酸性水溶液中における主要な加水分解種は次式に従い、

$$mUO_2^{2+} + nH_2O \rightleftarrows (UO_2)_m(OH)_n^{(2m-n)+} + nH^+ \qquad (4.1)$$

(m,n) = (2,2)または(3,5)となる二量体または三量体とされている[1),(3)]。これらを含む加水分解種は、U 濃度が希薄な場合を除き、重合が進んで沈殿するようになる。事実、Asano らの報告では、pH4～5 程度の水溶液中で加水分解と思われる沈殿により、溶液中 U 濃度が減少するとしている[4)]。また、強アルカリ性水溶液中において、(4.2)式で示される平衡の自由エネルギー変化は、非常に大きな負の値であり、U(VI)の加水分解は容易に進行する[1)]。

$$mUO_2^{2+} + nOH^- \rightleftarrows (UO_2)_m(OH)_n^{(2m-n)+} \quad (4.2)$$

U(VI)の水酸化物 $UO_2(OH)_2$ の溶解度積 K_{sp} は 10^{-22} オーダー[5]であり、その溶解度はきわめて低い。実際に、ウラン鉱石からの U の製錬や燃料製造において、U を含む溶液にアンモニア水や水酸化ナトリウムを添加し、溶液を強アルカリ性にすることにより、U を加水分解の沈殿として回収する方法が採られている[6]。

本研究では、使用済燃料の陽極溶解工程において、燃料として不都合な元素である FP の大部分を除去したため、再処理法として、燃料である U を再利用するために、溶解液から U を回収することが必要である。本章では、陽極溶解法による燃料溶解液に、水酸化ナトリウムを添加することで溶液の pH を強アルカリ性とし、炭酸錯体として溶解している U(VI)を加水分解種として沈殿回収する方法を検討する。

4.2 実験

4.2.1 17 成分硝酸水溶液を使用した U の回収

弱アルカリ性水溶液中で炭酸錯体として溶解している U(VI)を、水酸化ナトリウムの添加により加水分解種の沈殿として回収するため、17 成分硝酸水溶液を使用して実験を行った。放射性同位元素の ^{237}U をトレーサーに使用して、放射線測定により U(VI)の挙動を追跡した。実験は第三章（3.2.2 及び 3.2.3 参照）に引き続き行った。実験操作のフローシートを図 4-1 に示す。17 成分硝酸水溶液に 0.5M（M = mol·dm^{-3}）Na_2CO_3-$NaHCO_3$ 混合溶液（以後、炭酸混合溶液）を添加し、pH を 9 付近に調整する。pH 調整後の溶液は、使用済燃料の陽極溶解における電解液を模擬するものとする。また、テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の分離を経た後の濾液に、1M 水酸化ナトリウム水溶液（NaOH, Wako）を等容量添加し、生成した沈殿を吸引濾過により分離した。フィルター（37mm Monitor disposable sampling unit 0.45 μ WG, Advantec）上の沈殿を 1M 水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。沈殿及び濾液に含まれる ^{237}U の放射能を Ge 半導体検出器（CNVDS30-175175, Oxford）による γ 線スペクトル測定により評価した。

4.2.2 U 回収における模擬核分裂生成物の挙動

13 元素入り模擬使用済燃料ペレットを使用した陽極溶解実験によると、Zr と Mo の相当量及び Ce と Pd の一部が溶液中に残存した（第三章, 表 3-5 参照）。U の沈殿回収におけるこれらの元素挙動を追跡するため、第三章において、13 元素入り模擬使用済燃料ペレットを印加電圧 2.0 V、消費電気量 3,000 coulomb で陽極溶解した電解液を使用し、実験を行った。電解液に 0.1M テトラフェニルホウ酸ナトリウムを等容量添加し、生成した沈殿をメンブレンフィルター（pore size 0.2 μm, Millipore）を使用して吸引濾過により分離した。濾液に 1M 水酸化ナトリウム水溶液を等容量添加した後、遠心分離（KS-4000, Kubota）を行い、上澄み溶液に含まれる FP の模擬元素について、ICP 発光分光分析（Optima

3000, Perkin Elemer）による濃度測定を行った。また、電解液中の上記元素濃度を評価するため、電解液に硝酸を加えて酸性にした後、ヘキサン（*n*-hexane, Wako）を希釈剤に用いた 30v%の TBP（tri-*n*-butyl phosphate, Wako）により U(VI)を溶媒抽出し、抽出残液について ICP 発光分光分析による濃度測定を行った。検出下限を 1ppm（ppm = $mg \cdot dm^{-3}$）とした。

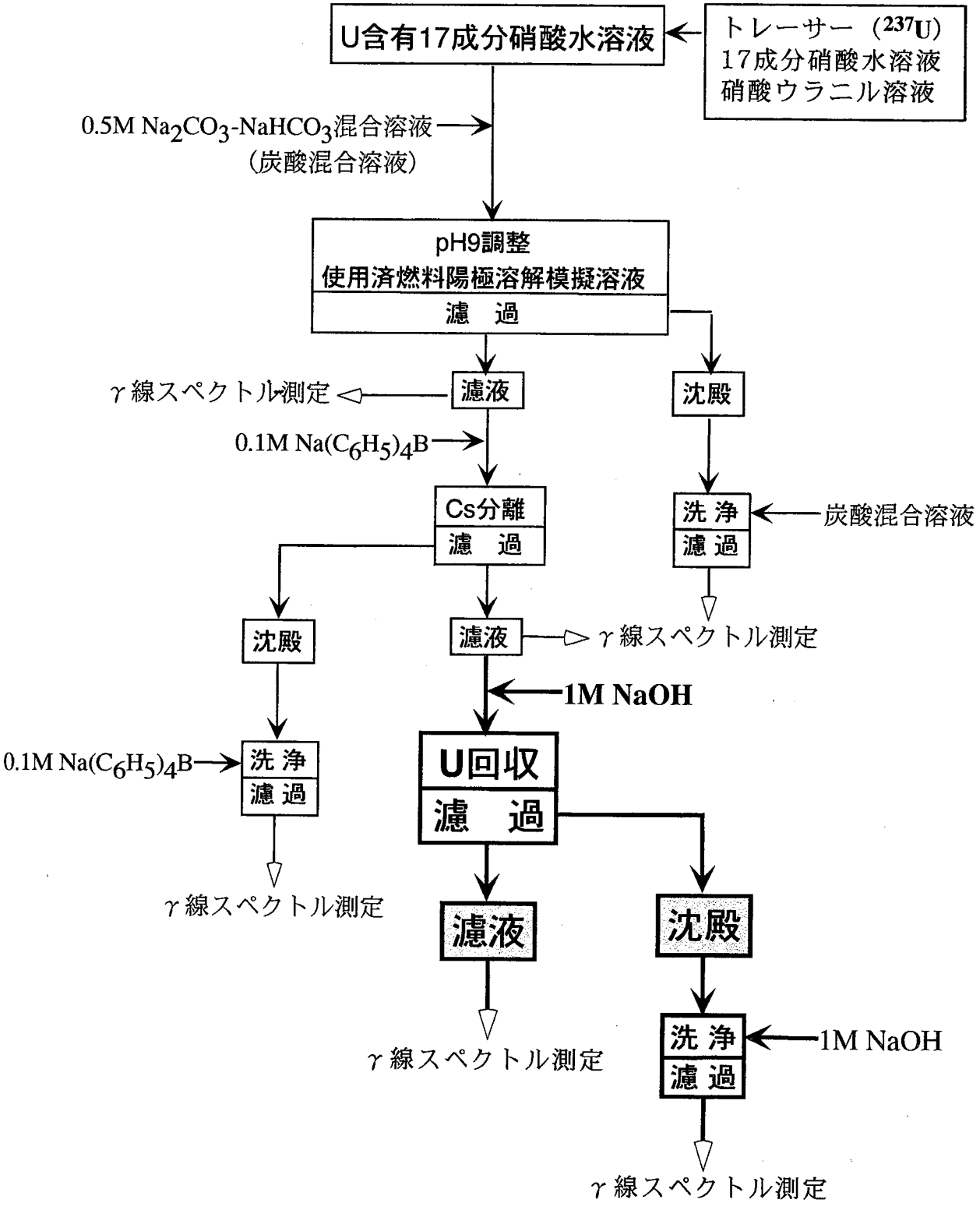

図4-1　放射性トレーサーを使用した17成分硝酸水溶液による実験操作フローシート

4.3　結果及び考察

4.3.1　17 成分硝酸水溶液を使用した U の回収

陽極溶解による使用済燃料の溶解液から FP の沈殿を除去した後の溶液を模擬するため、17 成分硝酸水溶液を使用して、炭酸混合溶液による pH 調整及びテトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の分離を行った。Cs 分離後の溶液に、1M 水酸化ナトリウム水溶液を添加して U の沈殿回収を試みた。ここでは、^{237}U をトレーサーとして使用することにより、沈殿及び濾液中に含まれる放射能から沈殿率を評価した。第三章において、^{237}U をトレーサーに使用した同様の実験から、17 成分硝酸水溶液の pH 調整及び Cs の分離において生成する各沈殿には、^{237}U が混入しないことを確認した。結果を合わせて表 4-1 に示す。水酸化ナトリウムの添加により、99.8%の U が沈殿として回収された。従って、炭酸イオンを含むアルカリ性水溶液中で使用済燃料を陽極溶解することにより、U(VI)は炭酸ウラニル錯体として溶存し、燃料の溶解と同時に沈殿として分離される FP には混在せず、つづく水酸化ナトリウムの添加により、99.5%以上の U が加水分解種の沈殿として回収できることになる。

4.3.2　U 回収における模擬核分裂生成物の挙動

13 元素入り模擬使用済燃料ペレットを陽極溶解した場合、沈殿せずに電解液中に残存した模擬元素は、Zr, Mo, Ce, Pd であった。水酸化ナトリウムの添加によるこれらの模擬元素の挙動を確認するため、13 元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解による電解液を使用して、テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加後、U の沈殿回収を試みた。ICP 発光分光分析による上記元素の電解液中の濃度と水酸化ナトリウム添加後の溶液中の濃度から沈殿率を求めた。結果を表 4-2 に示す。電解液中に相当量溶解していた Zr について、水酸化ナトリウム添加後の溶液中濃度が 1ppm 以下となり、ほぼ全量が U と共に沈殿回収されることが分かった。Mo は電解液中の溶解量に対する沈殿率が 9%程度となり、U の回収にはほとんど寄与しないことが分かった。一方、電解液中に僅かながら残存し

た Ce と Pd は、水酸化ナトリウム添加後の溶液中濃度がいずれも 1ppm 以下となった。しかし、Asano らの報告では、テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加による Cs の沈殿に Pd が同伴するとしている[4),(7)]。そこでは、Pd(II)のみを含む水溶液にテトラフェニルホウ酸ナトリウムを加えて沈殿生成を確認している。また、Ag(I)はテトラフェニルホウ酸塩を形成することが知られている[8)]。13 元素入り模擬使用済燃料ペレットには Cs が含まれていないものの Ag が含まれており、電解液にテトラフェニルホウ酸ナトリウムを添加すると、沈殿生成が認められたことから、Pd は U の沈殿に同伴したのではなく、テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加により Ag と共に沈殿したものと思われる。また、Ce(IV)は Zr(IV)と化学的挙動が類似するうえ、加水分解することから、電解液中の Ce は、水酸化ナトリウムの添加による pH の上昇で、Zr や U と共に加水分解により沈殿したものと考えられる。

4.3.3 再処理法としての適用性

アルカリ性水溶液中で行う使用済燃料の陽極溶解において、U(VI)は炭酸ウラニル錯体として溶解するのに対し、希土類元素やアルカリ土類金属及び白金族元素の大部分は、加水分解種や炭酸塩等による不溶性の塩として沈殿分離される。また、溶解工程では可溶性と思われる Cs は、テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加により、ほぼ 100%沈殿分離することができる。また、溶液中の U(VI)は、分離除去される沈殿には混入せず、ほぼ全量が安定な炭酸錯体として溶解している。これにより、アルカリ性水溶液中で使用済燃料を陽極溶解することにより、燃料として不都合な元素である FP の大部分を溶液中の U(VI)から沈殿分離したことになる。従って、再処理法として再び U(VI)を燃料系へ戻すために、炭酸錯体として溶解している U(VI)を回収しなければならない。本章で検討した、水酸化ナトリウムの添加による加水分解種としての沈殿法は、99.5%以上の U を回収することが可能であり、加水分解種特有のコロイド状の沈殿とは異なり、遠心分離による固液分離が極めて良好であった。13 元素入り模擬使用済燃料ペレットに含まれる FP の模擬元素の挙動から、回収した U 1g

に含まれる各元素の重量を概算した。結果を表 4-3 に示す。実験結果から、明らかに回収 U に含まれないことが予想される元素については記入しなかった。陽極溶解工程で加水分解種や炭酸塩等の不溶性塩として沈殿した元素については、10^{-5} g オーダーとなった。また、陽極溶解工程で沈殿せず、溶液中に残存した元素で U(VI)と挙動が類似するため、回収された沈殿に混入した元素である Zr, Mo, Ce について、その値は 10^{-4}～10^{-3} g となった。

Zr(IV)は水溶液中でジルコニルイオン（ZrO^{2+}）として存在し、ウラニルイオン（UO_2^{2+}）と化学的性質が類似することから、U に同伴して沈殿したものと思われる。Zr による回収 U の汚染が深刻な問題となる場合には、U 回収前に Zr を除去する必要がある。アルカリ性水溶液中における Zr の分離はあまり一般的ではないが、イオン浮選による分離法が報告されている。そこでは、炭酸ナトリウム浸出法によりウラン鉱石から U を回収するため、不純物となる Zr の分離法として、凝集剤にオクチルヒドロキサム酸（$C_8H_{17}CONHOH$）を使用したイオン浮選による分離法を提案している[9]。報告によると、Zr の分離率は 99%以上かつ U の損失は 0.5%程度であり、pH6.7 から 9.8 の範囲で温度 60℃まで分離効果に影響はないとしている。この方法が、本研究で提案する再処理法の条件に適応できるかどうか不明であるが、弱アルカリ性水溶液中で行う Zr の分離法として、有力な方法の一つと考えられる。

Zr だけでなく、溶解液に若干量残存した Ce も回収 U に混入している。中性子毒物となる核種を多数含む希土類元素のなかでも、Ce は中性子吸収断面積の比較的低い元素である。その上、原子炉の反応度補償や中性子束分布の補正を目的に可燃性毒物として Gd や Sm を敢えて燃料に添加することもある。従って、回収 U を燃料として再利用する場合、Ce の混入は大きく影響しないと判断する。

水酸化ナトリウムの添加による U の沈殿法では、回収率が 99.8%となったが、残る 0.2%の U は依然として溶液中に残存している。これを廃棄物として環境へ放出することは、避けなければならない。本研究では、海水と同程度の濃度（ppb オーダー, ppb = 10^{-9} = $\mu g \cdot dm^{-3}$）まで U を回収することを目標としてい

る。炭酸ウラニル錯体として海水中に溶解しているUを回収するために開発された、アミドキシム樹脂を使用すれば、原理的にU濃度を海水レベルまで下げることが可能である[10),(11)]。一方、使用済燃料に含まれるTRUのうちPuとNpについては、UO_2と同様の溶解機構を想定した場合に6価まで酸化され、U(VI)と共に炭酸錯体を形成して溶解すると予想した。また、加水分解の傾向はイオン半径が小さいほど大きいとされており、表4-4に示されるように、Pu(VI)やNp(VI)のイオン半径はU(VI)よりも小さく、極めて加水分解し易いことが予想される。事実、Pu(VI)の水酸化物（$PuO_2(OH)_2$）の溶解度積は10^{-23}オーダーであり非常に小さい[5)]。従って、陽極溶解による燃料溶解液に水酸化ナトリウムを添加することにより、Pu及びNpも加水分解種として沈殿し、Uと共に回収されると考えられる。従って、水酸化ナトリウムの添加により回収されたU及びPu, Npは、その組成から、高速増殖炉のブランケット燃料などへの再利用が期待できる。

表 4-1　17 成分硝酸水溶液の pH 調整と STPB[a] 及び NaOH の添加による沈殿及び溶液中の ^{237}U 放射能と沈殿率

	測定放射能 [Bq]		沈殿率 [%]
	沈殿	溶液	
17 成分硝酸水溶液の pH 調整	—[b]	$(1.78\pm0.00)\times10^{4}$	0
STPB の添加	58.0 ± 0.4	$(9.92\pm0.02)\times10^{3}$	0.6
NaOH の添加	$\mathbf{(4.39\pm0.00)\times10^{3}}$	$\mathbf{9.11\pm0.30}$	**99.8**

a) テトラフェニルホウ酸ナトリウム（sodium tetraphenylborate）。

b) 長時間測定によるスペクトルにピークが観測されなかった。

表 4-2　13 元素入り模擬使用済燃料の陽極溶解液を使用した U 回収実験における模擬核分裂生成物の溶液中濃度及び沈殿率

	元素	電解液中濃度 [ppm[a]]	NaOH 添加後 溶液中濃度[b] [ppm]	沈殿率 [%]
希土類元素	Ce	10	<1	100
白金族元素	Pd	7	<1	75
その他	Zr	292	<1	100
	Mo	112	26	9

a) ppm = $mg \cdot dm^{-3}$

b) 電解液とテトラフェニルホウ酸ナトリウムを 1:1 で混合した後の濾液に NaOH を 1:1 で添加した。

表 4-3　回収ウラン 1g あたりに含まれる模擬核分裂生成物の重量

	元素	装稼燃料 1ton あたりの重量 [g][a]	回収 U1g あたりの重量 [g]
アクチノイド元素	U	9.42×10^{5}	1
アルカリ金属	Cs	3.50×10^{3}	-
アルカリ土類金属	Sr	1.16×10^{3}	5.43×10^{-5}
	Ba	2.19×10^{3}	4.75×10^{-5}
希土類元素	La	1.66×10^{3}	1.42×10^{-5}
	Ce	3.24×10^{3}	1.67×10^{-4}
	Pr	1.52×10^{3}	-
	Nd	5.51×10^{3}	4.19×10^{-5}
	Sm	9.98×10^{2}	-
白金族元素	Ru	2.98×10^{3}	3.13×10^{-5}
	Rh	5.67×10^{2}	-
	Pd	1.82×10^{3}	-
その他	Zr	4.92×10^{3}	4.33×10^{-3}
	Mo	4.56×10^{3}	1.63×10^{-4}

a) ORIGEN PWR1 データ（初期濃縮度 4.5%, 燃焼度 45,000MWd, 比出力 38MW/d, 4 年冷却）に基づく。

表 4-4 アクチノイド元素の金属原子半径とイオン半径[6]

元素	M^0	M(III)	M(IV)	M(V)	M(VI)
Ac	1.88	1.076			
Th	1.80		0.984		
Pa	1.63		0.944	0.90	
U	1.56	1.005	0.929	0.88	**0.83**
Np	1.55	0.986	0.913	0.87	**0.82**
Pu	1.60	0.974	0.896	0.87	**0.81**
Am	1.74	0.962	0.888	0.86	0.80
Cm	1.75	0.946	0.886		
Bk		0.935	0.870		

※単位はÅ $= 10^{-10}$ m

4.4　結論

アルカリ性水溶液中で行う使用済燃料の陽極溶解において、FP の大部分が加水分解種や炭酸塩の沈殿として分離され、テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の分離を経ることにより、使用済燃料から燃料として不都合な元素が分離された。本章では、溶解液中に炭酸錯体として溶存している U(VI)を燃料として再利用するため、水酸化ナトリウムの添加により加水分解種の沈殿として回収することを検討し、以下の知見が得られた。

1. 17 成分硝酸水溶液で ^{237}U をトレーサーに使用した実験から、pH を 9 付近に調整し、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを添加した後、水酸化ナトリウムを添加することにより、炭酸錯体として溶解していた U(VI)の 99.8%を加水分解種として沈殿回収できることが分かった。また、沈殿の性状は極めて良好であり、遠心分離により容易に固液分離することが可能であった。

2. 13 元素入り模擬使用済燃料ペレットの陽極溶解による燃料溶解液を使用した実験により、溶解液中に残存した FP の模擬元素のうち、Zr 及び Ce は U(VI)と共に水酸化ナトリウムの添加により沈殿することが分かった。また、溶解液中に相当量溶存していた Mo の沈殿率は 9%程度であった。

3. 回収 U 1g 中に含まれる FP の模擬元素の重量は、ほとんどの元素について 10^{-5} g オーダーもしくはそれ以下を達成した。また、Zr は 10^{-3} g オーダー、Ce 及び Mo について 10^{-4} g オーダーであった。

アルカリ性水溶液中で行う使用済燃料の陽極溶解により、燃料の溶解と同時に多くの FP が沈殿分離され、テトラフェニルホウ酸ナトリウムの添加により Cs が除去されることで、燃料として不都合な元素である FP のほとんどが分離除去される。従って、U を燃料として再利用するために、水酸化ナトリウムを

添加することで、炭酸錯体として溶存していた U(VI)は加水分解により速やかに沈殿として回収される。これにより、本研究で提案するアルカリ性水溶液中で行う再処理法は、使用済燃料の陽極溶解と U の沈殿回収のわずか二つの工程で再処理を行うことが可能となる。

参考文献

1. S. Ahrland, K. Bagnall, D. Brown, R. M. Dell, S. H. Eberle, C. Keller, J. A. Lee, J. O. Liljenzin, P. G. Mardon, J. A. C. Marples, G. W. C. Milner, G. Phillips, P. E. Potter, and J. Rydberg, Chapter 45 of Comprehensive Inorganic Chemistry "The Chemistry of the Actinides", Pergamon Press, Oxford, 1975.
2. P. Lubal and J. Havel, *Chem. Papers*, **51**(4), 213(1997).
3. G. Meinrath, Y. Kato, and Z. Yoshida, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **174**(2), 299(1993).
4. Y. Asano, N. Asanuma, T. Ito, M. Kataoka, S. Fujino, T. Yamamura, W. Sugiyama, H. Tomiyasu, K. Mizumachi, Y. Ikeda, Y. Wada, and M. Asou, *Nucl. Technol.*, **120**, 198(1997).
5. 社団法人日本化学会, "化学便覧 基礎編", 改訂 4 版, 丸善, 1993.
6. M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
7. 浅野裕一郎, 博士(工学)学位論文, 東京工業大学, 1996.
8. 上野景平, 斎藤幹彦, 玉奥克己, 分析化学, **17**, 1548(1968).
9. E. A. Jdid, P. Blazy, A. Mahamadou, and R. Durand, *Separa. Sci. Technol.*, **25**(6), 701(1990).
10. 江川博明, 原田日路史, 野中敬正, 日本化学会誌, (11), 1767(1980).
11. 江川博明, 原田日路史, 首藤健富, 日本化学会誌, (11), 1773(1980).

第　五　章

テクネチウムの沈殿分離

5.1　緒言

アルカリ性水溶液中における使用済燃料の陽極溶解と FP の沈殿分離及び U の沈殿回収の２つの工程を経ることで、使用済燃料の再処理法として、主要な工程を終えた。本章では、廃棄物の処理･処分の見地から、分離回収すべき元素として注目している Tc の分離法について検討する。

5.1.1　PUREX 法における Tc の挙動[1]

Tc の化合物は、酸化数が+2 から+7 の 6 種の状態が知られている。再処理で一般的に用いられている硝酸のように、酸化力のある水溶液中では、Tc(VII)の TcO_4^-として存在すると言われている。TcO_4^-は次式に従い TBP 等の有機溶媒に抽出される。

$$H^+ + TcO_4^- + 3TBP \rightleftarrows HTcO_4 \cdot 3TBP \qquad (5.1)$$

また、Zr(IV), Pu(IV), U(VI)が関与する共抽出により、Tc(VII)の分配比は増加する傾向が見られる。Zr 濃度に対する Tc の分配比を図 5-1 に示す。共抽出についての関係は次式となる[1]。

$$[UO_2(NO_3)_2 \cdot 2TBP]_{org} + TcO_4^-{}_{aq} \rightleftarrows [UO_2(NO_3)(TcO_4) \cdot 2TBP]_{org} + NO_3^- \qquad (5.2)$$

$$[Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP]_{org} + TcO_4^-{}_{aq} \rightleftarrows [Pu(NO_3)(TcO_4) \cdot 2TBP]_{org} + NO_3^- \qquad (5.3)$$

$$[Zr(NO_3)_4 \cdot 2TBP]_{org} + TcO_4^-{}_{aq} \rightleftarrows [Zr(NO_3)(TcO_4) \cdot 2TBP]_{org} + NO_3^- \qquad (5.4)$$

共抽出の影響により、PUREX 法による再処理工程では、Tc(VII)の 99%が U(VI)や Pu(IV)と共に有機相へ抽出される。

PUREX 法による再処理では、ウラン-プルトニウム分配工程において、Pu(IV)の還元剤に U(IV)を使用することがある。その際、亜硝酸による Pu(III)の酸化反応を抑えるため、亜硝酸の捕捉剤としてヒドラジンを用いる。しかし、Tc は

ヒドラジンの硝酸による分解反応に対して触媒として働くため、ヒドラジンを消費すると考えられている。これを回避するために、高濃度の硝酸水溶液中でTc の分配比が低下する（図 5-2）ことを利用し、共除染工程からウラン-プルトニウム分配工程へ送られる前に洗浄工程が設けられ、Tc は高濃度の硝酸により洗浄除去される。この洗浄廃液は、抽出廃液と共に高レベル廃液としてガラス固化されることになる。

5.1.2　廃棄物処理･処分からみた Tc 分離の必要性

PUREX 法は、廃棄物に関する配慮よりも、U や Pu を回収することが優先されており、排出される高レベル廃棄物には短半減期核種や長半減期核種が混在している。これをガラス固化体として地層処分する場合、^{137}Cs や ^{90}Sr のような短半減期核種による発熱のため、固化体そのものの熱的安定性や、除熱のための設置スペースの確保等、特別な配慮が必要となる。また、アルカリ金属のように地下水等に対し可溶性の元素は、地層での核種移行性が高く、環境中へ放出され易い。その上、長半減期核種が存在する場合には、固化体や処分場そのものの長期にわたる信頼性が要求される。Ohe は、高レベル廃棄物に含まれる核種について、熱的影響力と地層での核種移行に関する影響力を考慮することで、独自の手法により地層処分におけるインパクト･ファクターを評価している[(2)]。そこでは、発熱性核種（短半減期核種）や長半減期核種について、そのインパクト･ファクターに基づく適切な群分けを行うことにより、高レベル廃棄物をガラス固化体として一括処分するよりも、環境への負荷を軽減することができると報告している。中でも、注目すべき点は、Tc の地層における核種移行性からくる影響力の強さである。

放射性核種の地層における移行を考える場合、その核種（元素）の化学種と周囲の環境から決められる地下水への溶解度や土壌による吸着能等が影響を及ぼす[(3)]。再処理工程における Tc の化学種は、前述のとおり TcO_4^- の陰イオンとして存在する。しかし、廃棄物として地層処分する場合、処分場の環境は大抵において還元性雰囲気であり、Tc(VII)は容易に Tc(IV)へ還元され、TcO_2 の相を

形成することから、地層における移行性は低いとみなされている[4]。しかし、地表近くで溶存酸素の高い条件下では、Tc(VII)として存在しうることも指摘されている。すなわち、地下水脈の変動等により、処分場の環境が酸化性雰囲気に変化し、陰イオン性の Tc(VII)となることも十分に考えられる。陰イオンは土壌による吸着能が低いことから、酸化性雰囲気で TcO_4^-が生成されれば、その浸出は促進されると考えられている。また、Tc には安定核種が存在しない。崩壊図表を図 5-3 に示す。FP として生成した ^{99}Mo の娘核種である ^{99m}Tc は、6.01 時間の半減期で ^{99}Tc となる。さらに、^{99}Tc はβ崩壊により安定核種の ^{99}Ru となるが、この半減期が $2.111x10^5$年もあり、再処理及び廃棄物処理･処分において、Tc は長半減期核種の分類となる。従って、陰イオン性化学種を形成する元素であり長半減期核種の Tc は、地層での核種移行の観点から分離除去すべき元素とみなされ、Ohe の評価法によるインパクト･ファクターも Tc について高い数値を示している（図 5-4)。

5.1.3 Tc の分離法

Tc は放射性核種であるが、耐食性鋼材, 触媒, 超伝導素材等への利用価値が認められている。特に、原子炉照射により生成した ^{99}Mo の娘核種である ^{99m}Tc は、半減期が短く、核異性体転移によって放出されるγ線のエネルギーは 0.14 MeV で、体外からの測定に適していることから、医療診断に用いられている（図 5-3)。医療分野では、^{99m}Tc ジェネレータとして、$^{99m}TcO_4^-$の分離器具が市販されている。その仕組みは、$^{99}MoO_4^{2-}$の形でアルミナカラムに吸着させ、1 日ほど放置することにより娘核種の ^{99m}Tc と過渡平衡に達するため、生理食塩水で $^{99m}TcO_4^-$を溶出させるものである[6]。

長半減期核種の核変換処理による短半減期核種への変換や有用金属の回収を目的に、PUREX 法による高レベル廃液を対象として開発された 4 群分離法では、Tc の分離についても検討している[7]。そこでは、活性炭を使用し TcO_4^-を吸着させて分離する。活性炭は、廃棄物処分場において使用される物質であり、液相中に存在する化学種の濃度に対する固相に吸着している濃度の比で表され

る分配比の値は、TcO_4^-について280から390と予想されている[4]。またTcO_4^-は、陰イオン交換樹脂に容易かつ強力に吸着し、過塩素酸[8]や高濃度の硝酸[9]によって溶離される。しかし、陰イオン交換樹脂による方法は、難分離性であるとの報告もある。

Tcは安定核種が存在しないことから、試験研究には化学的性質が類似する同じ7A族のRe化合物を用いることが多い。TcO_4^-やReO_4^-は、アルカリ性水溶液中においても極めて安定であり、環式アミン類によりアルカリ性水溶液中から抽出される[8]。しかし、溶媒抽出による精製法は、有機物によるTc(VII)やRe(VII)の還元が生じるため、有効な分離精製法とは言えない。

一方、TcO_4^-やReO_4^-の分析化学的な分離手法として、沈殿法が知られている[10]。TcO_4^-は、Ag^+, Tl^+, Cs^+等の大きな陽イオンと難溶性の塩を作り、過塩素酸塩に共沈する。また、ReO_4^-を担体としてテトラフェニルアルソニウム塩（$(C_6H_5)_4AsReO_4$）に共沈することも知られている。テトラフェニルアルソニウム塩は、Reの重量分析法として用いられている方法である。実際に、過塩素酸水溶液中において、テトラフェニルアルソニウム塩としてTcO_4^-を沈殿させる試みもなされている[11],[12]。しかし、ヒ素化合物は猛毒に類する。Asの化学的性質はPに類似しており、TcO_4^-のテトラフェニルホスホニウム塩（$(C_6H_5)_4PTcO_4$）もまた難溶性の化合物である。ヒ素化合物よりも安価で、発癌性の疑いが無いことから、実際にSavannah Riverの核施設から排出された廃液について、テトラフェニルホスホニウム塩としてTcの回収を行い、90%の回収率を得ている[13]。また、輝水鉛鉱（molybdenite, MoS_2）中に僅かに含まれるReが、工業的に利用価値が高いことから、モリブデン製錬の際に副産物として生成するReO_4^-を回収する方法として沈殿法が検討された[14]。そこでは、炭化水素鎖を持つリン化合物がReO_4^-の選択的な沈殿剤であり、中でもテトラフェニルホスホニウム塩の生成速度が速く、選択的であるとしている。TcとReの化学的挙動における類似性を鑑みても、テトラフェニルホスホニウムイオンによるTcO_4^-の沈殿分離法は有用であることが示唆される。

5.1.4 本再処理法における Tc の挙動

本再処理法において、Tc は水溶液中に TcO_4^- として存在すると仮定する。Asano らの報告によると、Tc(VII)の模擬元素として Re(VII)を使用した実験では、炭酸イオンを含む pH9 付近の水溶液中において、Re の大部分が溶存しており、これにテトラフェニルホウ酸ナトリウム及び水酸化ナトリウムを添加しても Re の沈殿生成は認められていない[15]。また TcO_4^- は、酸性及びアルカリ性水溶液中において安定とされていることから、本再処理法において、Tc(VII)は一連の分離工程を経ても沈殿することなく溶液中に溶存していると考えられる。

5.1.5 本研究の目的

長半減期核種であり、陰イオンとして存在する可能性を有する Tc は、廃棄物の処理·処分の際の地層における核種移行の観点により、再処理工程で出される廃棄物から分離除去することが要求されている。また、本再処理法において、Tc は 7 価の TcO_4^- として存在し、一連の分離工程においても沈殿することなく、溶存していることが予想される。また、Tc(VII)の分離法として、テトラフェニルホスホニウム塩による沈殿法が効果的であるとの見地から、本章では、Tc の模擬元素として Re 化合物を使用し、テトラフェニルホスホニウム塩による Re の沈殿分離について基礎データを集積する。これにより、沈殿分離における Tc の挙動を類推し、本再処理法における Tc 分離の可能性について検討する。

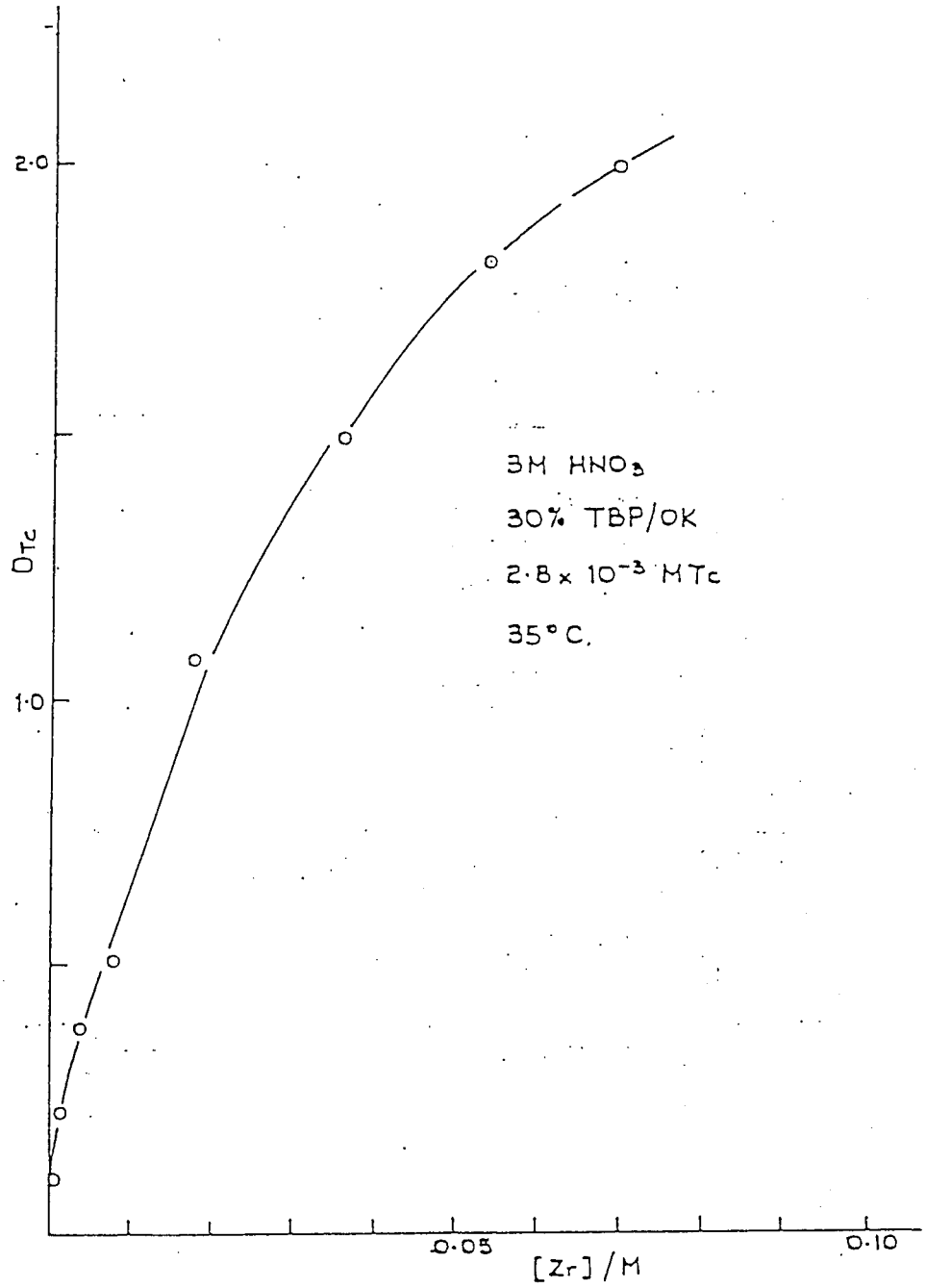

図 5-1　TBP による Tc 溶媒抽出に関する分配比の Zr 濃度依存性[10]

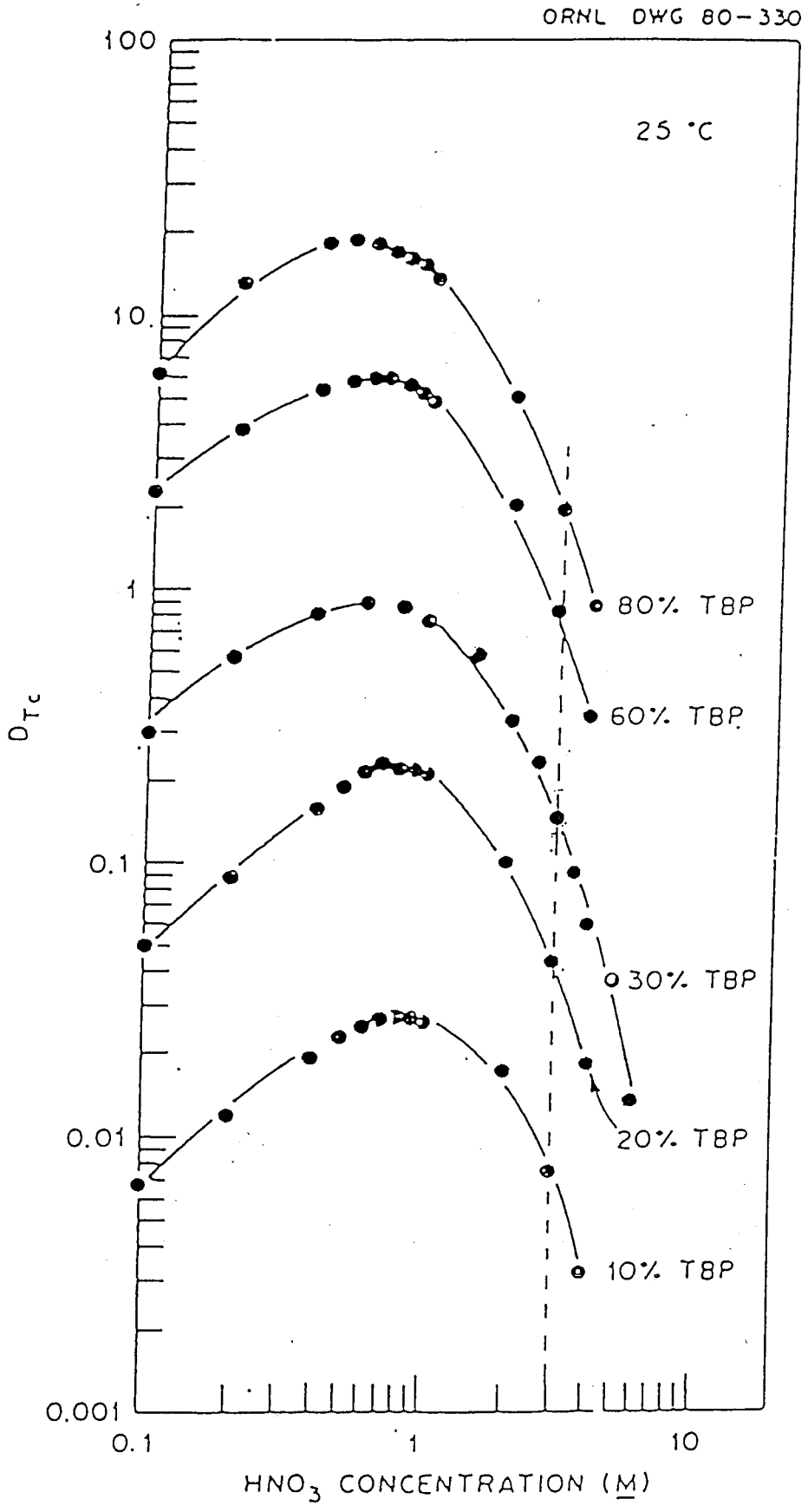

図 5-2　TBP による Tc 溶媒抽出に関する分配比の硝酸濃度依存性[10]

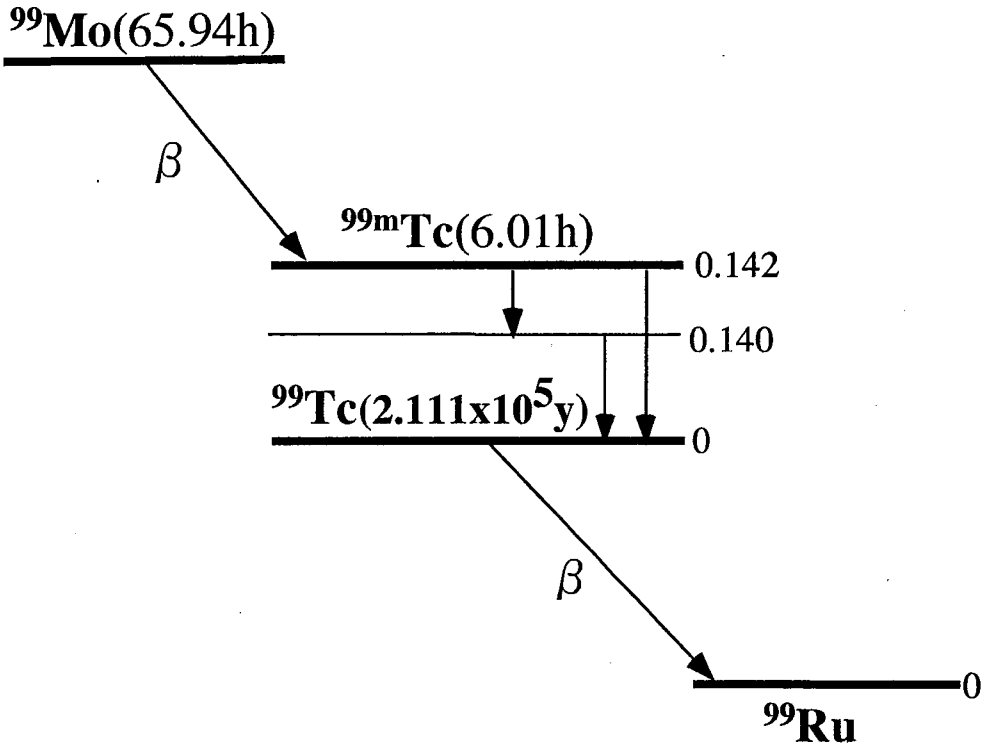

図5-3　Tcの崩壊図表(5)

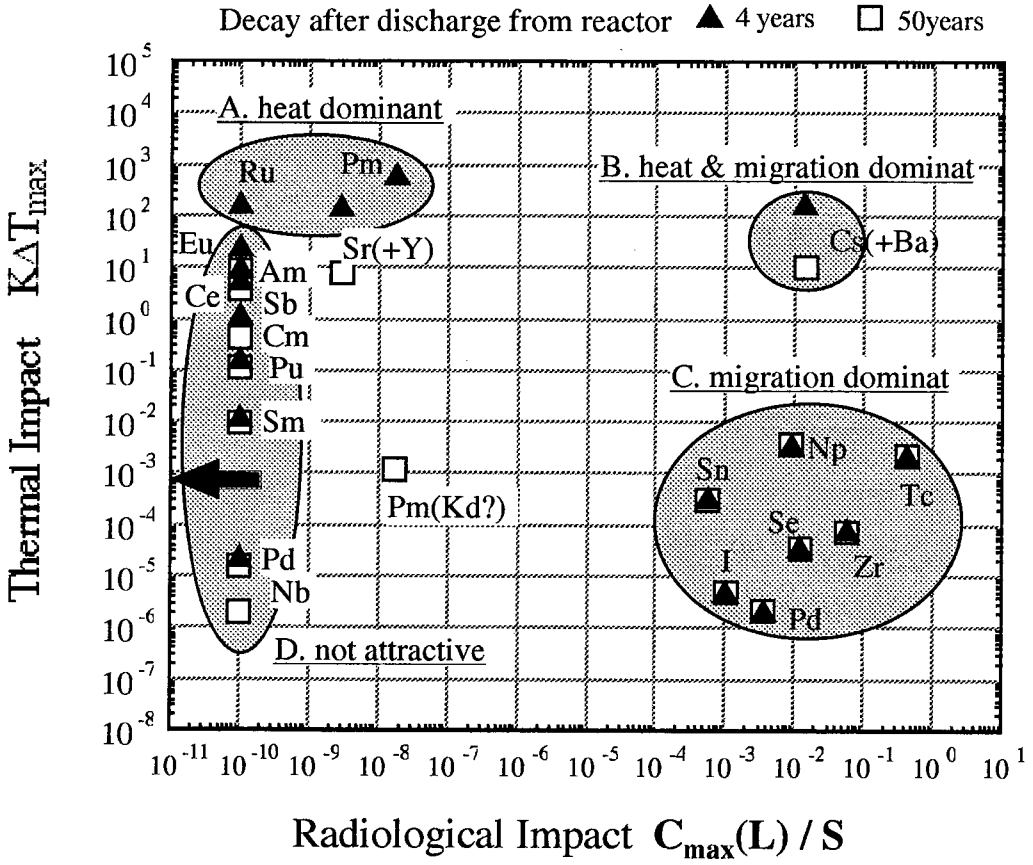

図 5-4 発熱及び核種移行を考慮した元素のインパクト・ファクター[2]

5.2　実験

5.2.1　Re 分離条件の決定～水溶液の違いによる影響～

酸化レニウム（Re_2O_7, Kanto）を 1M（M = mol·dm^{-3}）硝酸水溶液に溶解し、ストック溶液とした。1M 硝酸水溶液, 0.5M 炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム混合水溶液（以後、炭酸混合溶液）, 1M 水酸化ナトリウム水溶液を使用して、ストック溶液をそれぞれ 10 倍に希釈し、初期溶液として沈殿分離実験に使用した。各種初期溶液を 10mM 塩化テトラフェニルホスホニウム（$[(C_6H_5)_4P]Cl$, Kanto）水溶液と等容量混合し、生成した沈殿を濾別した。各種初期溶液及び濾液中に含まれる Re 濃度を ICP 発光分光分析（Optima 3000, Perkin Elmer）により測定し、沈殿率を求めた。検出下限を 1 ppm（ppm = mg·dm^{-3}）とした。

5.2.2　17 成分硝酸水溶液を使用した Re の沈殿分離

本再処理法における Re の沈殿分離を検討するため、17 成分硝酸水溶液を使用して実験を行った。17 成分硝酸水溶液は、前章までに使用したものと同様であり、本実験では硝酸ウラニル水溶液を混合せずに使用した。実験操作のフローシートを図 5-5 に示す。17 成分硝酸水溶液に炭酸混合溶液を添加し、pH を 9 付近に調整する。pH 調整後の溶液は、使用済燃料の陽極溶解における電解液を模擬するものとする。テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の沈殿分離を経た後の溶液に、1M 水酸化ナトリウム水溶液を等容量添加し、生成した沈殿を分離することにより、U 回収工程を経た後の溶液とした。この溶液と塩化テトラフェニルホスホニウム水溶液を等容量混合し、生成した沈殿をメンブレンフィルター（pore size 0.2μm, Millipore）を使用して吸引濾過により分離した。17 成分硝酸水溶液, pH 調整後の溶液, 塩化テトラフェニルホスホニウム添加前後の水溶液中に含まれる元素濃度を ICP 発光分光分析により測定し、沈殿率を求めた。

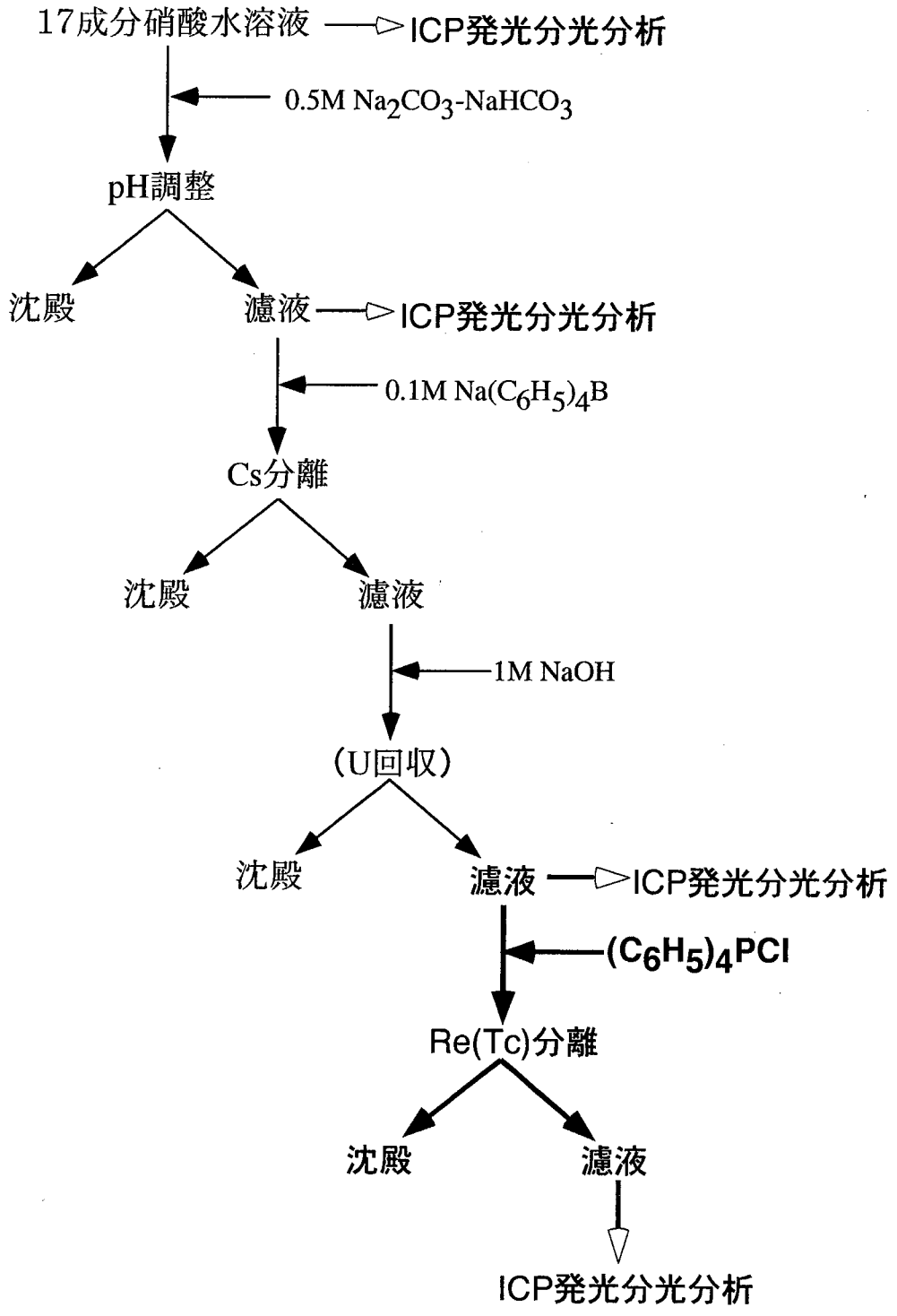

図5-5　17成分硝酸水溶液を使用したReの沈殿分離実験フローシート

5.3　結果及び考察

5.3.1　Re 分離条件の決定～水溶液の違いによる影響～

本研究で検討した陽極溶解工程の条件下において、Tc は TcO_4^-として水溶液中に存在すると仮定した。さらに、TcO_4^-や ReO_4^-は、酸性及びアルカリ性水溶液中において安定であり、本再処理法の一連の分離工程においても沈殿することなく、水溶液中に溶存すると推測される。従って、本再処理法における Tc の分離条件を決定するため、Re を模擬元素に使用し、硝酸水溶液，炭酸混合溶液，水酸化ナトリウム水溶液中において、塩化テトラフェニルホスホニウムによる Re の沈殿分離実験を行った。各種水溶液中における Re の沈殿分離に関する実験結果を表 5-1 に示す。初期溶液中の Re 濃度は各種水溶液について 600 ppm 程度であり、塩化テトラフェニルホスホニウムの添加により、溶液中の Re 濃度は検出下限の 1 ppm 以下となった。従って、Re の沈殿率は、ほぼ 100%となった。炭酸混合溶液は、本再処理法における陽極溶解液の条件であり、また、水酸化ナトリウム水溶液は、U 回収工程の条件である。いずれの条件においても、塩化テトラフェニルホスホニウムによる Re の沈殿率は高く、Tc においても同様に、高沈殿率を達成できることが予想される。しかし、回収する Tc の沈殿に、強γ線源の Cs，発熱源となる Sr，核燃料となる U 等が混入する可能性を極力避ける必要がある。また、沈殿剤として使用する塩化テトラフェニルホスホニウムは P を含むため、リン化合物が各工程を経ることで分散し、新たな廃棄物を発生する可能性がある。これらの危惧を回避するため、使用済燃料の再処理法として大部分の工程を済ませた、U 回収後の溶液から Tc を分離することが最も適した条件であると考えられる。

5.3.2　17 成分硝酸水溶液を使用した Re の沈殿分離

前項において、塩化テトラフェニルホスホニウムによる Re の沈殿分離は、水溶液の種類に依存せず、本再処理法における条件下で高沈殿率を達成した。また、回収した沈殿の他元素による汚染や、新たな廃棄物の発生を回避するた

め、U 回収後に Tc の分離を行うことが最も適した条件であると判断した。従って、Re の沈殿分離実験に先立ち、Tc の模擬元素として Re を使用する 17 成分硝酸水溶液により、本再処理法に準ずる一連の沈殿分離実験を行った。pH 調整後及び水酸化ナトリウム水溶液添加後の溶液中元素濃度及び沈殿率を表 5-2 に示す。結果は、水酸化ナトリウム水溶液添加後の溶液に残存する元素について記載した。pH 調整に伴う Re の沈殿率が 1%未満であることから、アルカリ性水溶液中で行う陽極溶解において、Tc が TcO_4^-として存在する場合、沈殿せずに溶液中に残存すると考えられる。また、テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs 分離工程及び水酸化ナトリウムによる U 回収工程を経ても、Re の沈殿率は 1%未満であることから、使用済燃料中に含まれる Tc について、そのほぼ全量が U 回収工程を経た後の溶液に残存することが予想される。従って、U 回収後の溶液から、塩化テトラフェニルホスホニウムを使用して Tc を沈殿分離することが可能となる。

一方、テトラフェニルホスホニウムイオン（$(C_6H_5)_4P^+$）はテトラフェニルホウ酸イオン（$(C_6H_5)_4B^-$）と難溶性の化合物を生成することが知られている[16]。テトラフェニルホウ酸イオンによって沈殿する有機化合物について表 5-3 に示す。事実、TcO_4^-の沈殿分離に際し、テトラフェニルホウ酸イオンが、沈殿剤であるテトラフェニルホスホニウムイオンを消費すると報告されている[13]。本再処理法において、Cs 分離のためにテトラフェニルホウ酸ナトリウムを過剰に加えた場合、U 回収後の溶液にテトラフェニルホウ酸イオンが残存し、Re(Tc)の沈殿生成を妨害することが考えられる。これを考慮し、17 成分硝酸水溶液を使用して一連の沈殿分離操作を経た上記の溶液に、各種濃度の塩化テトラフェニルホスホニウム水溶液を添加し、Re の沈殿分離実験を行った。添加した塩化テトラフェニルホスホニウム水溶液の濃度に対する各元素の沈殿率を図 5-6 に示す。Cs 分離のために添加したテトラフェニルホウ酸ナトリウムの量と一連の実験操作から、U 回収後の溶液中に含まれるテトラフェニルホウ酸イオン濃度を見積もると、およそ 25mM となる。図 5-6 から、溶液中のテトラフェニルホウ酸イオンがテトラフェニルホスホニウムイオンにより消費されると共に、Re の

沈殿率が上昇することが分かる。本実験において、30mM の塩化テトラフェニルホスホニウム水溶液を添加した場合、溶液中の Re 濃度は、検出下限の 1ppm 以下となった。従って、Re の沈殿生成は、テトラフェニルホウ酸イオンによって妨害されるものの、十分量の沈殿剤を添加することにより、Re をほぼ 100% 沈殿分離することができる。

5.3.3　本再処理法における Tc 分離の可能性

Tc の模擬元素として Re を含む 17 成分硝酸水溶液を使用した実験から、U 回収後の溶液に、Tc のほぼ全量が溶存すると考えられる。また、先に添加したテトラフェニルホウ酸ナトリウムにより、Re の沈殿生成が妨害されるものの、十分量の塩化テトラフェニルホスホニウムを添加することにより、沈殿として Re を分離回収することができた。Tc の分離に際しても同様の結果が期待できる。また、沈殿の生成は速やかで、自然沈降することから、遠心分離器による沈殿除去も可能であると考えられる。実際の再処理工程においては、あらかじめ Tc を沈殿分離することを考慮し、Cs の沈殿分離において添加するテトラフェニルホウ酸ナトリウムの量は、過剰量ではなく必要量に留めることが重要である。テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の沈殿生成は、極めて定量的であることから、Cs 及び Tc の沈殿分離に際して必要となる沈殿剤の量は、それぞれ必要最小量にすることが可能であると考えられる。

図 5-6 において、U 回収後の溶液から Re を沈殿分離する場合、溶液中に共存する Mo と Ru も一部沈殿することが分かった。しかし、13 元素入り模擬使用済燃料ペレットを使用した陽極溶解実験（第三章）により、Ru の電解液中濃度は極めて低く、溶解工程において模擬使用済燃料に含まれる Ru の 99%が分離除去されることが分かっている。従って、本再処理法において Tc 分離工程に移行する Ru 量は極めて少なく、回収する Tc の沈殿への混入は大きく影響しないと判断する。また、Mo については、溶解工程で既に 60%以上が沈殿除去されているうえ、Re 分離に伴う沈殿率も低く、廃棄物の処理･処分において問題となる核種を含まないことから、沈殿への混入は大きな問題とはならない。

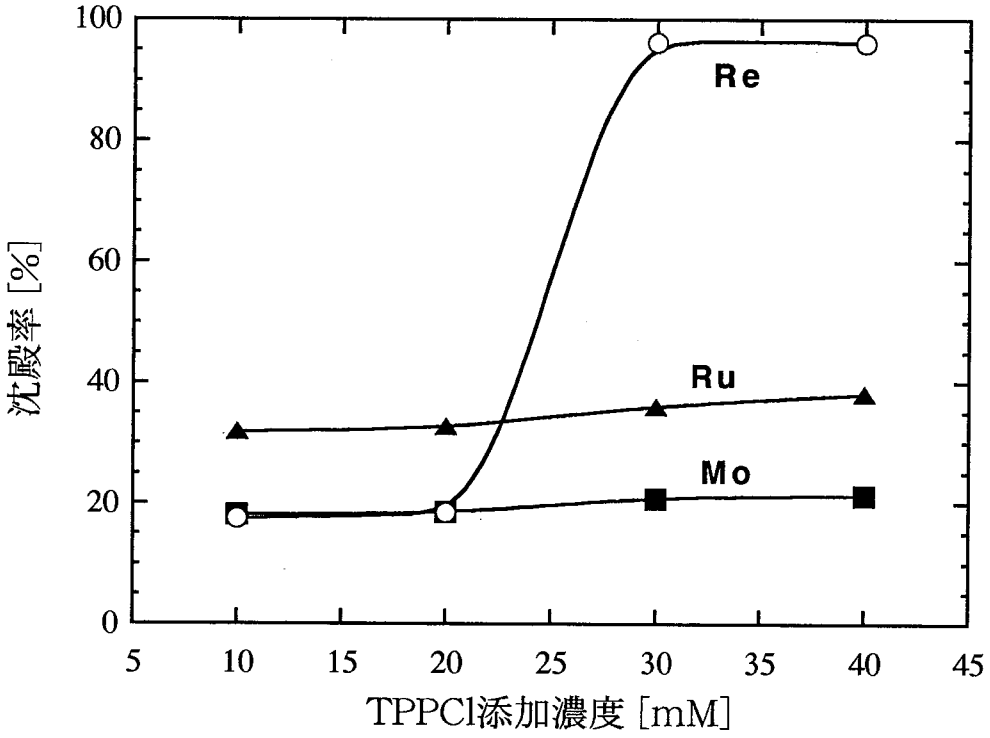

図5-6　17成分硝酸水溶液を使用したRe沈殿分離実験
～TPPCl（塩化テトラフェニルホスホニウム）添加濃度に対する沈殿率～

表 **5-1**　硝酸水溶液，炭酸混合溶液，水酸化ナトリウム水溶液中における **Re** の沈殿分離実験結果

水溶液（濃度）	Re 濃度			沈殿率
	初期溶液		TPPCl 添加後 [b]	
	[10^2 ppm[a]]	[mM]	[ppm]	[%]
HNO_3 (1M)	6.3	3.4	<1	100
Na_2CO_3-$NaHCO_3$ (各 0.5M)	6.0	3.2	<1	100
NaOH (1M)	6.2	3.3	<1	100

a)　ppm = $mg \cdot dm^{-3}$

b)　TPPCl; tetraphenylphosphonium chloride, $[(C_6H_5)_4PCl]$ = 0.01M を各初期溶液と 1:1 で混合した。

表 **5-2**　**17** 成分硝酸水溶液の炭酸混合溶液による **pH** 調整後及び水酸化ナトリウム水溶液添加後の溶液中元素濃度及び沈殿率

元素	17 成分硝酸水溶液 [ppm[a]]	pH 調整後[b] [ppm]	17 成分硝酸水溶液に対する pH 調整工程の沈殿率 [%]	NaOH 添加後[c] [ppm]	pH 調整後の溶液に対する U 回収工程の沈殿率 [%]
Re	478	231	<1	57	<1
Mo	676	171	48	42	<1
Ru	589	55	81	13	<1

a)　ppm = $mg \cdot dm^{-3}$

b)　17 成分硝酸水溶液と炭酸混合溶液を 1:1.05 で混合した。

c)　pH 調整後の濾液とテトラフェニルホウ酸ナトリウム水溶液を 1:1 で混合後、更に水酸化ナトリウム水溶液と 1:1 で混合した。

表 5-3　テトラフェニルホウ酸イオンによって沈殿する有機化合物[17]

有機化合物	代表例	備考
アミン類	塩基性の強いもの、親水性基の少ない、分子量の大きいもの。	
第四級アンモニウム塩	ほとんど全ての化合物	
アミノ酸	*p*-アミノ安息香酸，プロリン，ゼリン，チロシン，アスパラギン酸，システイン	加熱
アミド類	ジメチルアセトアミド，ホルムアミド，ジメチルホルムアミド	沈殿生成が遅く、長時間加熱を要する。
環状アミド類	*N*-メチルピロリドン-2，ポリビニルピロリドン	5-メチルピロリドン-2、*N*-ビニルピロリドン-2 は沈殿しない。
ホスホニウム塩	**$(C_6H_5)_4P^+$**	**ただちに沈殿**
アルソニウム塩	$(C_6H_5)_4As^+$	
スチボニウム塩	$(C_6H_5)_4Sb^+$	
ビスムトニウム塩	$(C_6H_5)_4Bi^+$	
スルホニウム塩	R_3S^+	
テルロニウム塩	R_3Te^+	
オキソニウム塩	R_3O^+	
ハロゲノニウム塩	$(C_6H_5)_2Cl^+$，$(C_6H_5)_2Br^+$，$(C_6H_5)_2I^+$，$(C_6H_5)_2F^+$	
ジアゾニウム塩	$C_6H_5N_2^+$	

5.4 結論

使用済燃料中の Tc は長半減期核種（^{99}Tc）であるうえ、再処理工程において Tc(VII)の陰イオン（TcO_4^-）として存在し、酸化性雰囲気では廃棄物の処分場においても Tc(VII)となり得ることから、地層での核種移行の観点により分離除去する必要がある。本章では、Tc の模擬元素として Re を使用し、塩化テトラフェニルホスホニウムによる Re の沈殿分離を試み、以下の知見を得た。

1. 1M 硝酸水溶液, 0.5M 炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム混合水溶液, 1M 水酸化ナトリウム水溶液中において、塩化テトラフェニルホスホニウムにより Re(VII)をほぼ 100%沈殿分離することができた。

2. 17 成分硝酸水溶液を使用した実験により、Re は U 回収後の溶液中にほぼ全量が溶存していることが分かった。また、Cs 分離のために添加したテトラフェニルホウ酸イオンによるテトラフェニルホスホニウムイオンの消費を考慮し、沈殿生成に十分な量の沈殿剤を添加することにより、Re を検出下限の 1ppm 以下まで沈殿回収することができた。

以上から、Re(VII)と Tc(VII)の化学的性質が類似することを考慮すると、アルカリ性水溶液中における陽極溶解において、使用済燃料中の Tc が TcO_4^-として溶解した場合、一連の沈殿分離工程において Tc は沈殿せず、U 回収後の溶液にほぼ全量が溶存すると考えられる。また、沈殿剤として塩化テトラフェニルホスホニウムを使用することにより、Tc の沈殿分離に関し、その有用性を見出すことができた。

参考文献

1. 「PUREX システムにおけるルテニウム及びテクネチウムの化学」研究専門委員会配布資料, 平成 11 年 10 月 15 日.
2. T. Ohe, *Abstract of International Seminar on Advanced Nuclear Energy Systems Toward Zero Release of Radioactive Wastes*, 42(2000).
3. M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
4. D. G. Brookins, "Geochemical Aspects of Radioactive Waste Disposal", Springer-Verlag, New York, 1984.;「放射性廃棄物処分の基礎<地球化学的アプローチ>」, 訳）石原健彦, 大橋弘士, 現代工学社, 1987.
5. R. B. Firestone and V. S. Shiley, "Table of Isotope", 8th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1996.
6. 石川友清,「放射線概論－第 1 種放射線試験受験用テキスト－」, 通商産業研究社, 1994.
7. 近藤康雄, 滝塚貴和, 群分離プロセスの評価研究(1)－群分離技術開発の現状－, JAERI-M 94-067, 1994.
8. F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5th Ed., John Wiley and Sons, New York, 1988.
9. 韋ら, 日本原子力学会「1999 年春の年会」, 広島大学, L47～L49, 1999.
10. 日本分析化学会, "分析化学便覧", 改訂三版, 丸善, 1981.
11. F. Refosco, P. Cavoli-Belluco, A. Pasquetto, E. Roncari, and U. Mazzi, *Inorg. Chim. Acta*, **64**, L205 (1982).
12. T. Omori, H. Takahashi, K. Yoshihara, and M. Yagi, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **82**(1), 71(1984).
13. D. D. Walker, J. P. Bibler, R. M. Wallace, M. A. Ebra, and J. P. Ryan, Jr., *Materials Research Society Symposium Proceedings, "8th International Symposium on the Scientific Basis for Nuclear Waste Management"*, Nov. 26-29, 1984, Boston, Massachusetts, U. S. A.,

801(1985).

14. P. Blazy, E. A. Jdid, A. Floreancig, and B. Mottet, *Sep. Sci. Technol.*, **28**(11/12), 2073(1993).
15. Y. Asano, N. Asanuma, T. Ito, M. Kataoka, S. Fujino, T. Yamamura, W. Sugiyama, H. Tomiyasu, K. Mizumachi, Y. Ikeda, Y. Wada, M. Asou, *Nucl. Technol.*, **120**, 198(1997).
16. 上野景平, 斎藤幹彦, 玉奥克己, 分析化学, **17**, 1548(1968).

第　六　章

炭酸水素ナトリウムの晶出によるナトリウムの回収

6.1　緒言

酸を使用することによる、材料の腐食や可燃性気体が発生する可能性を有する等の問題を回避するために、本再処理法では、使用済燃料の溶解からUの回収に至る全工程をアルカリ性水溶液中で行う。使用する主な水溶液は、炭酸ナトリウム，炭酸水素ナトリウム，水酸化ナトリウムである。これらは、全てNaを含む塩であり、最終的には放射性の塩廃棄物となることが予想される。廃棄物発生量の低減は、環境への負荷を低減することに他ならない。本章では、使用したNaを安定な炭酸塩として回収することを検討する。

6.1.1　放射性廃棄物発生量の低減化に対する取り組み

PUREX 法による使用済燃料の再処理を行うに当たり、放射性廃棄物の発生量を低減するために、様々な試みがなされている。例えば、再処理工程内で回収される硝酸は、最終的に中和処理され、硝酸ナトリウムを主成分とする低レベル放射性廃液となるため、低レベル廃液発生量の低減を目的として、回収された硝酸を電解還元することにより NOx を製造し、オフガス系におけるヨウ素追い出しや Pu 精製系で使用される酸化剤として再利用するものである[1]。この他にも、PUREX 法特有の塩廃棄物について、発生量の低減が試みられている。PUREX 法では、U(VI)や Pu(IV)を抽出するために、リン酸トリブチル（TBP, $[C_4H_9O]_3PO$）を使用する。TBP は、硝酸による加水分解や放射線分解反応により劣化する。この分解反応は段階的に生じ、リン酸ジブチル（DBP, $[C_4H_9O]_2PO_2H$）及びリン酸モノブチル（$C_4H_9OPO_3H_2$）を経て、最終的にはリン酸（H_3PO_4）となる。これらのうち、主要な分解生成物である DBP は、U(VI), Pu(IV), Zr(IV)等の金属イオンと強く錯形成する。これにより、逆抽出の際にこれらの錯体は有機相中に残存し、回収率に影響を及ぼすだけでなく、除染係数の低下を招く[2]。従って、使用した溶媒を再利用するために、これらの分解生成物を除去する必要が生じた。TBP の分解生成物は酸であるため、原理的にアルカリ洗浄で除去することができる。アルカリ洗浄による溶媒再生において、炭酸ナ

トリウム水溶液が使用された。この溶媒の洗浄で発生する廃液は、安定な塩廃棄物であり、低レベル放射性廃液の分類となる。従って、廃棄物発生の低減を目的として、「ソルト･フリー洗浄剤」[3]の使用が検討された。例えば、炭酸ヒドラジニウム[4]，ヒドロキシルアミン，ブチルアミン[5]，水酸化テトラメチルアンモニウム[6]等である。しかし、ヒドラジンやヒドロキシルアミン等の化合物は、非常に不安定であり、製造や保存が難しいとされている。また、硝酸や亜硝酸との反応により、爆発の危険性をもつアジ化物の生成が危惧される。しかし、これらのソルト･フリー洗浄剤は、使用後に分解処理を行うことで減容できることから、技術開発の検討がなされている。

6.1.2　炭酸水素ナトリウムの晶出[7],[8]

化学工業の技術史上において最も重要な化合物とも言える炭酸ナトリウムについて、その工業的製法の一つにアンモニアソーダ法が知られている。この方法は、食塩と石灰石を原料とし、中間にアンモニアを介して炭酸ナトリウムを得るものである。原理は、炭酸水素ナトリウムが塩化ナトリウムよりも冷水に溶けにくいことを利用している。石灰石を加熱することで得られる二酸化炭素を、アンモニアを吸収させた食塩水に通じると、二酸化炭素の溶解によって生成する炭酸（H_2CO_3）の一部がアンモニアによって中和され、炭酸水素イオン（HCO_3^-）が生成する。炭酸水素イオン濃度が上昇すると、溶解度の低い炭酸水素ナトリウムが沈殿し始める。このようにして得られた炭酸水素ナトリウムを焼くことによって、炭酸ナトリウムが得られる。

$$2NaHCO_3(s) \rightleftarrows Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g) \qquad (6.1)$$

(6.1)式に示される反応は可逆であり、低温では左辺へ、高温では右辺へ進む。この反応は、炭酸ナトリウムの製法としてだけでなく、これに関与する化合物についても種々に利用されている。右方向の反応は、炭酸ナトリウム及び二酸化炭素の精製法として、左方向の反応は、炭酸水素ナトリウムの製法として実

際に用いられている。また、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムは、水溶液中で加水分解して水酸化ナトリウム（NaOH）を生じ、それぞれ、強アルカリ性及び弱アルカリ性を示す。これらの化学種は、ある条件下で、気相，液相，固相が互いに平衡状態にある。

一方、気体の溶解度は、温度や圧力に依存する。一般に、液体は温度が低いほど多量のガスを吸収する。二酸化炭素及びアンモニアの水に対する溶解度を表 6-1 に示す。これによると、アンモニアソーダ法においても、原理的には工程温度が低ければアンモニアや二酸化炭素の溶解度を高く保つことができる。しかし、この方法の主要な過程となる炭酸化において、各成分の固相と液相間の平衡から、工程温度が高いほど Na 利用率も高いことが分かっている。従って、実際の工程は 30℃前後で行われている[10),(11)]。

6.1.3 本研究の目的

本再処理法は、使用済燃料の陽極溶解と FP の分離，U の沈殿回収，Tc の沈殿分離に渡る全工程をアルカリ性水溶液中で行う。使用済燃料の陽極溶解では、1M（M = mol·dm^{-3}）炭酸ナトリウムと 1M 炭酸水素ナトリウムを等容量で混合した炭酸混合溶液を使用し、U の沈殿回収において、1M の水酸化ナトリウム水溶液を添加する。また、Cs の分離には、テトラフェニルホウ酸ナトリウムを使用する。これらは全て Na を含む化合物であり、各工程において分離される沈殿へ Na が取り込まれている場合を除き、システムから Na が排出されることはない。従って、添加量に相当する Na がシステム内に蓄積することになる。本再処理法で、各分離工程を経た後のアルカリ性水溶液は、大量の Na^+を含む放射性廃液となり、結果的に塩廃棄物として処理·処分されることになる。使用済燃料を再処理する度に発生する塩廃棄物は、相当量になることが考えられ、放射性廃棄物の処分に伴う環境への負荷を配慮し、廃棄物発生量の低減化について検討する必要がある。

一方、本再処理法の各工程を経た後の水溶液は、U 回収工程において水酸化ナトリウム水溶液を添加したことにより、強アルカリ性となる。工業化学を代

表するアンモニアソーダ法の原理から、本再処理法で排出される強アルカリ性の水溶液に二酸化炭素を通じることにより、炭酸水素ナトリウムが晶出すると考えられる。この炭酸水素ナトリウムは、本再処理法の使用済燃料の陽極溶解において、電解液となる炭酸混合溶液へ再利用することが可能である。これにより、放射性の塩廃棄物発生量を低減することができると考えられる。

本章では、各工程で使用したナトリウム塩に起因する塩廃棄物の発生量低減を目的として、二酸化炭素をアルカリ性水溶液に吹き込むことによる炭酸水素ナトリウムの晶出について検討する。

表 **6-1** 気体の水に対する溶解度[9]

気体 / 温度[℃]	CO_2 α [a]	NH_3 (p = 760 mmHg) [mℓ][b]
0	**1.713**	1299
10	**1.194**	910
15	**1.019**	802
20	**0.878**	710
25	**0.759**	635
30	**0.665**	
40	**0.530**	
50	**0.436**	
60	**0.365**	
70	**0.319**	

a) Bunsen の吸収係数（気体の分圧が 760 mmHg（101,325 Pa）である時、温度 t [℃]の溶媒 1 mℓに溶解する気体の体積[mℓ]を、0℃, 760 mmHg に換算した値）。mℓ = cm^3

b) 1 g の H_2O に対する溶解度。

6.2　実験

本再処理法の各工程を経た後の溶液は、U 回収工程において添加した水酸化ナトリウム水溶液により、強アルカリ性となっている。従って、本再処理法における放射性廃液を模擬するために、水酸化ナトリウム（NaOH, Kanto）水溶液を使用し、炭酸水素ナトリウムの晶出実験を行った。実験装置図及び実験操作フローシートをそれぞれ図 6-1 及び図 6-2 に示す。3M 水酸化ナトリウム水溶液 200 mℓ（mℓ = cm^3）をセパラブルフラスコに入れ、二酸化炭素を通気した。二酸化炭素の流量は、流量計（RK-1450, KOFLOC）を使用して調節した。水酸化ナトリウム水溶液の温度は、常温（～30℃）または氷冷により～5℃とした。晶出した結晶は、吸引濾過により溶液と分離し、蒸留したイオン交換水を加えて加熱溶解した。実験に使用した 3M 水酸化ナトリウム水溶液と生成した結晶の溶解液を、0.1 M 塩酸標準溶液（Kanto）を用いて滴定した。溶液の pH は、pH メータ（HM-60S, TOA）を用いて測定した。溶液中の Na^+濃度は、滴定曲線及び酸塩基指示薬（methyl orange, Kanto 及び phenolphthalein, Kanto）により決定した当量点から、計算した。

実験に使用した試薬は、生成などの操作をせずそのまま用いた。また、試料の調製には蒸留したイオン交換水を使用した。

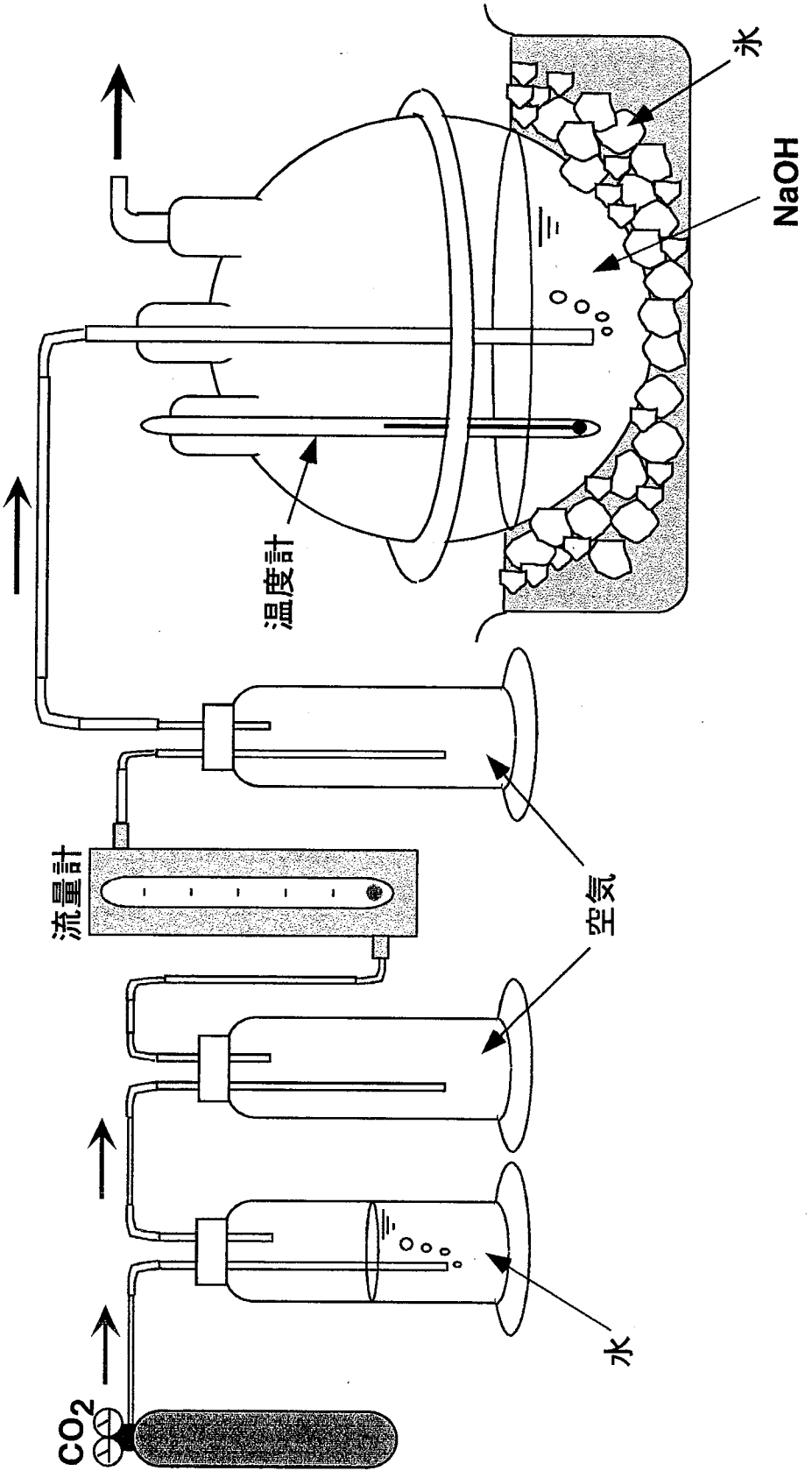

図6-1 実験装置図

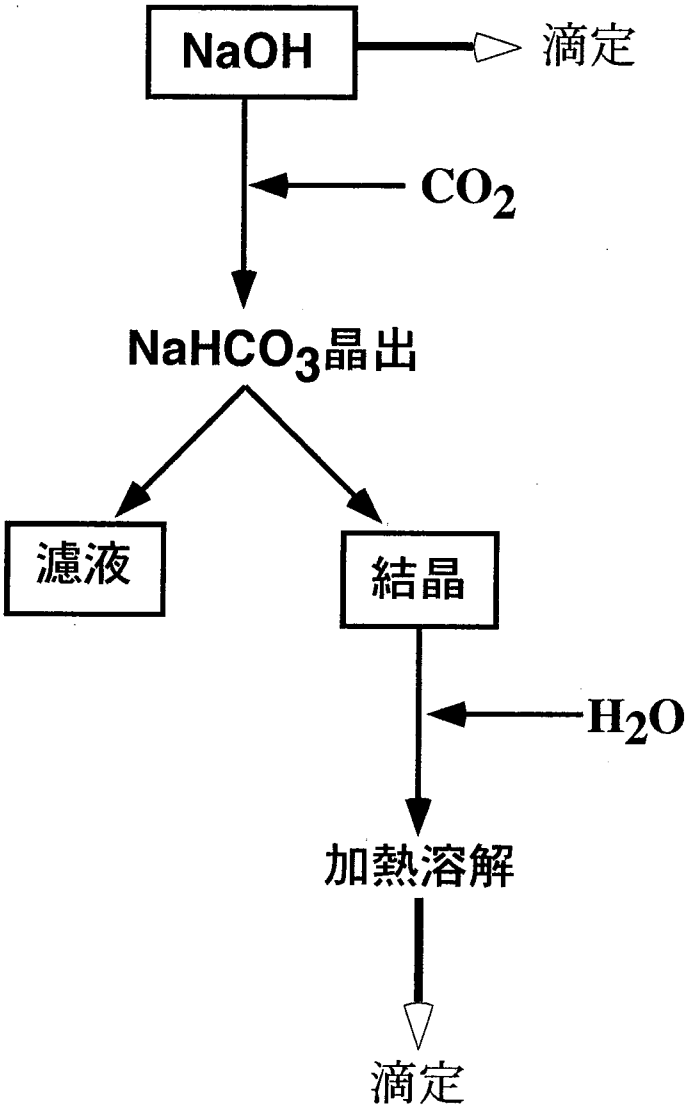

図6-2　実験操作フローシート

6.3 結果及び考察

6.3.1 水溶液の温度が回収率に及ぼす影響

炭酸水素ナトリウムの晶出に対する水溶液温度の影響を調べるため、3M 水酸化ナトリウム水溶液を常温（～30℃）または氷冷（～5℃）し、炭酸水素ナトリウムの回収実験を行った。水溶液が二酸化炭素を吸収することで生成する炭酸の中和反応により、液温が一時上昇するため、常温における実験では液温が約 30℃となった。各液温におけるガス通気時間に対する Na^+回収率を図 6-3 に示す。水溶液を冷却した場合に比べ、常温ではより速く結晶が晶出し始めた。

結晶の晶出速度の温度依存性は、アルカリ性水溶液による二酸化炭素の吸収反応により考察される。反応は以下により進行する。

$$CO_2\,(g) \rightleftarrows CO_2\,(l) \tag{6.2}$$

$$CO_2\,(l) + OH^- \rightleftarrows HCO_3^- \tag{6.3}$$

$$HCO_3^- + OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_2O \tag{6.4}$$

(6.2)式は、気相から液相への物理吸収による物質移動であり、化学反応を伴う物質移動（反応吸収）である(6.3)式や(6.4)式に比べ、その速度は速いとされている[12]。また、(6.4)式の反応は(6.3)式よりも速いことから、二酸化炭素の吸収反応に関する律速段階は(6.3)式と考えられ、二次の反応速度定数（k, (6.5)式）について研究がなされている。

$$\text{Rate} = k\,[OH^-]\,[CO_2] \tag{6.5}$$

この反応速度定数のアレニウスプロットから、1N NaOH 水溶液中における活性化エネルギーは 45.64 $kJ \cdot mol^{-1}$ であると報告されている[12]。また、溶液温度の上昇により吸収反応の速度定数が増加するため、総括物質移動係数が大きくなることから、溶液温度の増加は、吸収反応に関する物質移動性能を向上させる[13],[14]。

一方、液相から結晶を晶出させる場合、溶質が結晶化するために過飽和状態の生成が必須となる。一般に、冷却や蒸発等により溶液を過飽和状態とするが、本実験条件では、二酸化炭素の溶液吸収反応を利用した、溶液組成の変化により過飽和状態を生成することとなる。結晶を含まない溶液からの核発生（一次核発生）は、溶液中に混入した異物あるいは容器壁などに誘発されて生じる不均質核発生と、それとは関係なく溶液中で起こる均質核発生の二つの機構に分類される[15]。本実験では、使用する溶液について、異物（夾雑物，塵埃等）除去のための特別な措置を取っていないため、溶液中の異物や器壁との接触による刺激などに誘発されて結晶核が生じる不均質核発生が主要であると考えられる。また、均質核発生の寄与も皆無ではなく、その発生速度はアレニウス型の温度依存性を示すうえ過飽和度（濃度／飽和濃度）にも依存し、過飽和度が高ければ核発生速度も増加する[16]。結晶が一旦晶出すると以後の核発生は著しく起こり易くなり、その機構は、結晶同士の衝突や結晶と器壁の衝突等により結晶表面から微結晶が剥離し、新たな核発生（二次核発生）を引き起こすものである。

本実験の目視による観察により、結晶の晶出し始める時間は、溶液温度 30℃における場合の方が 5℃の場合よりも速かった。二酸化炭素の水に対する溶解度（表 6-1）は、低温の方が高いうえ、炭酸水素ナトリウムの溶解度は温度の降下と共に低下する。従って、5℃の溶液中の方が過飽和度は高いことが予想され、核発生速度も速いと考えられる。しかし、二酸化炭素の水溶液への吸収反応を考慮すると、より高い温度の水溶液では吸収反応の速度定数も大きく、物質移動の観点からも好条件となる。従って、30℃の水溶液の方が二酸化炭素の吸収速度が速いため、本実験条件下では 5℃の場合よりも速く過飽和状態に達し、結晶がより速く晶出したものと考えられる。

一方、結晶の成長を考えたとき、その速度は溶液の過飽和度と温度に依存する。すなわち、結晶の成長速度を支配する因子は、液境膜の物質移動（拡散過程）と表面反応（結晶格子点に配列する過程）と考えられている[16]。物質移動が支配因子となる場合、晶析温度の依存性はあまり見られない反面、表面反応

支配の場合にはアレニウス型の温度依存性を示す。一般に、晶析温度が低い場合には表面反応支配となり、高い場合には物質移動支配となる[16]。晶析温度が低く過飽和度が高い場合、発生核数が多いため凝集し易く、凝集物が相互に合体して母液を空隙に取り込んだ球状の集合晶を形成し易くなる。本実験で、5℃に冷却した水溶液から得られた沈殿は、微細な粉体状であったのに対し、30℃における場合では比較的粗く、より結晶成長の進行したものと見られる沈殿であった。これは、結晶成長の速度を支配する因子が、晶析温度により異なることに起因するものと考えられる。

炭酸ナトリウムの溶解度から予測される、本実験での Na^+回収率を図 6-3 中に示した。低温の水 100 g に対する溶解度は、6.48 g（0℃）から 7.52 g（10℃）であり[9]、予測される 3M 水酸化ナトリウム水溶液からの Na^+回収率は 70～75%程度となる。一方、30℃の水 100 g に対する炭酸水素ナトリウムの溶解度は 9.96 g[9]であり、3M 水酸化ナトリウム水溶液から約 60%の Na^+を回収できることになる。しかし、実験では予測値に到達していない。溶質の結晶化には、溶液が過飽和状態でなければならないが、十分な結晶の熟成により、やがて溶液は平衡溶解度に到達する。しかし、本実験における場合のように、ある条件の下で結晶を晶出させた後、ただちに溶液との分離を行う場合、溶液中の溶質濃度はその溶解度よりも高くなっていることが考えられる。従って、原理的に本実験による Na^+回収率は、その溶解度から予測される回収率に到達しないことが予想され、本実験の 30℃における場合の結果と一致する。一方、低温での晶出は、母液を空隙に取り込んだ低品位の結晶となることから、Na^+の回収率は、見かけ上高くなることが考えられる。従って、溶液温度が約 5℃の実験では、溶解度付近まで Na^+を回収できる反面、30℃の水溶液では、回収率が溶質の溶解度から予測される値に到達しない理由も、結晶成長の速度支配因子が晶析温度により異なることによるものと考えられる。

6.3.2 二酸化炭素ガス流速が回収率に及ぼす影響

炭酸水素ナトリウムの晶出に対する二酸化炭素ガス流速の影響を調べるため、

3M 水酸化ナトリウム水溶液に、ガス流速 1.5 $dm^3 \cdot min^{-1}$ 及び 3.0 $dm^3 \cdot min^{-1}$ で二酸化炭素を通気し、炭酸水素ナトリウムの回収実験を行った。通気中、水溶液を氷冷し、液温を～5℃とした。ガス通気時間に対し、晶出した炭酸水素ナトリウム量から計算した、Na^+の回収率を図 6-4 に示す。二酸化炭素ガスの流速を倍増すると、通気し始めてから水溶液中に結晶が晶出し始めるまでに要する時間は、ほぼ 1 / 2 となった。同データを、ガス供給量に対してプロットしたものを図 6-5 に示す。ガス供給量は、ガス流速と通気時間の積により求めた。ガス流速の違いに依存せず、ガス供給量と共に Na^+の回収率は増加した。物質移動による反応吸収速度は気液接触面積に依存する[15]。本実験は、定温での実験であるため、吸収反応の速度定数は一定であるが、流速の増加により気液接触面積が増加すると考えると、ガス流速の大きい方がより速く過飽和状態となることが予想される。従って、結晶の晶出し始める時間に違いが現れたものと考えられる。

以上から、本実験条件下において、使用したガス流速の範囲では、二酸化炭素ガスは水溶液に効率的に吸収され、ガス流速が大きいほど、速やかに結晶が晶出することが分かる。

6.3.3　本再処理法への適用

アルカリ性水溶液中で行う本再処理法は、大量のナトリウム塩を使用するため、U 回収後に Tc を分離した後の溶液には、大量の Na^+が含まれると考えられる。従って、各工程を経た後の溶液は、最終的に大量の Na^+を含む塩廃棄物になることが予想される。一方、U 回収のために添加した水酸化ナトリウム水溶液により、各工程を経た後の溶液は強アルカリ性であり、これに二酸化炭素を通気することで、炭酸水素ナトリウムが晶出する。これにより、炭酸水素ナトリウムの溶解度付近、すなわち 1M（25℃）程度まで、Na^+を回収することができる。炭酸水素ナトリウムは、加熱分解することで二酸化炭素を放出し、炭酸ナトリウムとなる（(6.1)式）。回収した炭酸水素ナトリウムや加熱分解により得られる炭酸ナトリウムは共に、本再処理法における使用済燃料の陽極溶解にお

いて使用する、炭酸混合水溶液に再利用することが可能である。従って、各工程でナトリウム化合物として使用した大量の Na は、その一部をシステム内で循環させることができるため、塩廃棄物の発生量を低減することが可能となる。また、Na^+の回収を目的として、廃棄物を新たに発生することはなく、化学的に安定で毒性の低い二酸化炭素を通気するという単純な操作で遂行できるうえ、化学工業において完成された技術を応用できることから、炭酸水素ナトリウムの晶出は、廃棄物処理として極めて安全かつ合理的であると考えられる。

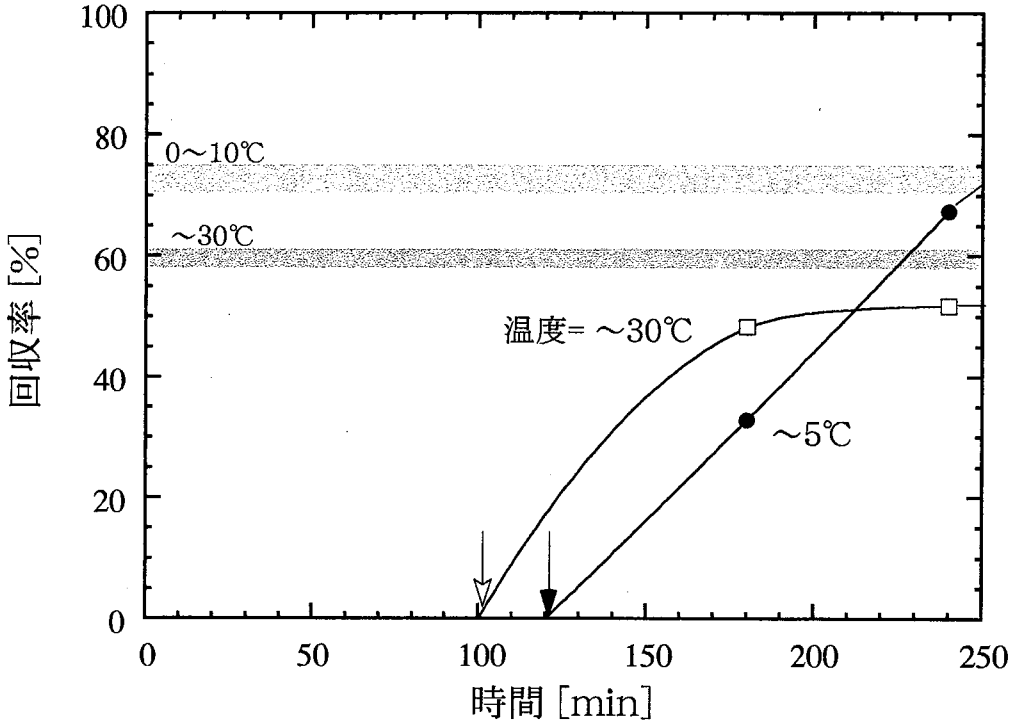

図6-3　溶液温度がNa^+回収率に及ぼす影響

[NaOH] = 3M, ガス流速 = 1.5 $dm^3 \cdot min^{-1}$

▨ または ▨

── $NaHCO_3$溶解度より計算したNa^+回収率

※図中の矢印は結晶が晶出し始めた時間を示す。

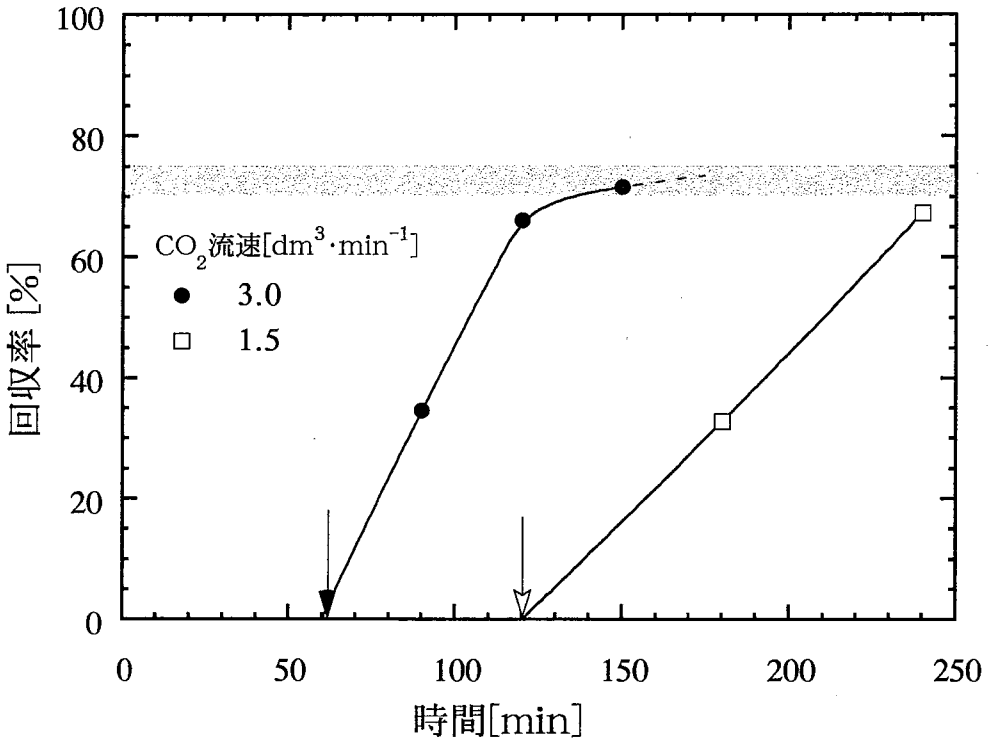

図6-4 CO_2流速がNa^+回収率に及ぼす影響

[NaOH] = 3M, 温度 = ～5℃

―― $NaHCO_3$溶解度より計算したNa^+回収率

※図中の矢印は結晶が晶出し始めた時間を示す。

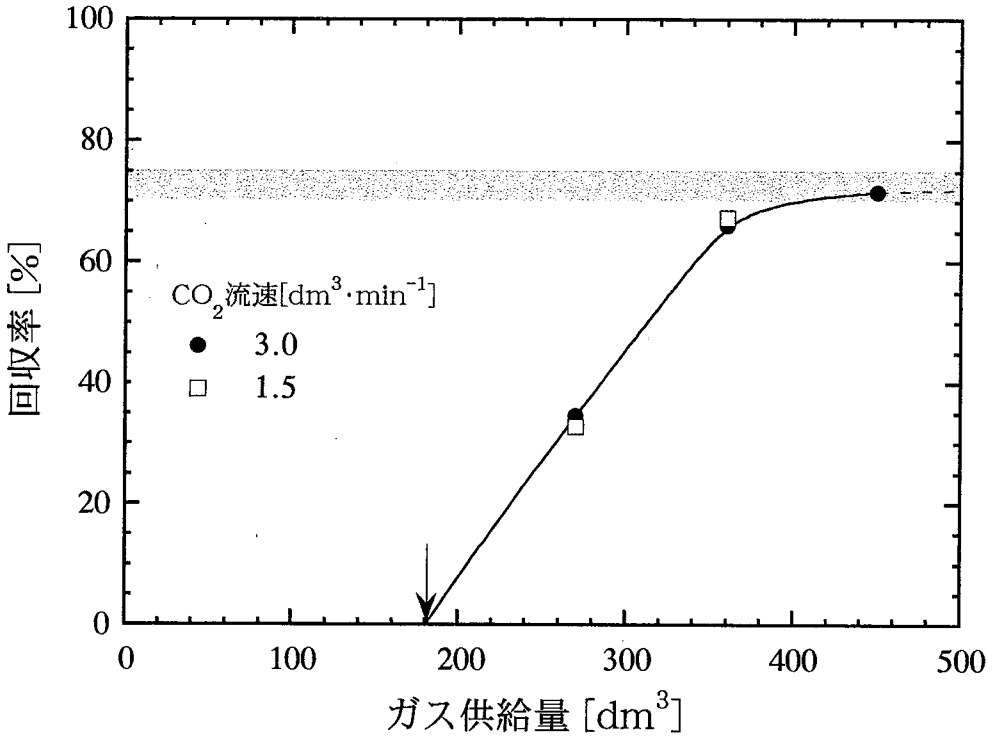

図6-5　CO_2供給量に対するNa^+回収率の変化

―― $NaHCO_3$溶解度より計算したNa^+回収率

※図中の矢印は結晶が晶出し始めたガス供給量を示す。

6.4 結論

アルカリ性水溶液中で行う本再処理法は、ナトリウム化合物を使用する。従って、各工程を経た後の溶液には大量の Na^+が含まれ、最終的に塩廃棄物として処理·処分されることとなる。塩廃棄物発生量の低減を目的として、各工程を経た後の溶液におけるNa^+の回収法について検討し、以下の知見を得た。

1. 本再処理法における各工程を経た後の溶液を模擬するため、3M 水酸化ナトリウム水溶液を使用し、二酸化炭素を通気して炭酸水素ナトリウムを晶出させることに成功した。

2. 二酸化炭素のガス流速を増加させると、より早い時間で結晶が晶出し始めた。また、ガス流速と通気時間の積により求めた二酸化炭素供給量に対する Na^+回収率の関係は、ガス流速の違いに依存せず、本実験で使用したガス流速の範囲において、二酸化炭素は水溶液に効率的に吸収されることが分かった。

3. Na^+の回収率は、水溶液の液温に依存し、約 5℃に冷却した 3M 水酸化ナトリウム水溶液から、約 70%の Na^+を回収することができた。また、溶液中に残存するNa^+の量は、炭酸水素ナトリウムの溶解度程度となる。

以上から、本再処理法においてナトリウム化合物として添加した大量の Na を、各工程を経た後の溶液に二酸化炭素を通気することで、炭酸水素ナトリウムとして回収できる可能性を見出した。また、回収した炭酸水素ナトリウムは、本再処理法の使用済燃料の陽極溶解で使用する炭酸混合溶液に、再利用することが可能であり、塩廃棄物発生量を低減できると考えられる。

参考文献

1. 大塔ら，日本原子力学会「1993 秋の大会」，神船大，M44, 1993; 青柳ら，日本原子力学会「2000 年秋の大会」，青森大学, I54, 2000.
2. M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, "Nuclear Chemical Engineering", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
3. 植竹直人，山本博孝，堤潔，近藤賀計，田村伸彦，小沢正基，岸本洋一郎，日本原子力学会誌, **33**(1), 96(1991).
4. 鶴田保博，九石正美，池田泰久，高島洋一，木村務，平野真孝，烏谷部圭治，日本原子力学会「1997 秋の大会」，沖縄, K71, 1997; 日本原子力学会「1998 年秋の大会」，福井工業大学, K9, 1998.
5. 亀井一成，宝徳忍，渡邊眞樹男，内山軍蔵，藤根幸雄，日本原子力学会「1999 年秋の大会」，新潟工科大学, K57, 1999.
6. N. Uetake, F. Kawamura, and H. Yusa, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **26**(2), 270(1989).
7. J. E. Brady and G. E. Humiston, "General Chemistry Principles and Structure", 4th Ed. SI Version, John Wiley and Sons, 1982; 訳）若山信行，一国雅巳，大島泰郎，「ブラディー 一般化学」，東京化学同人, 1992.
8. 化学大辞典編集委員会，化学大辞典，共立出版, 1963.
9. 社団法人,"化学便覧 基礎編", 改訂 4 版，丸善, 1993.
10. 塩川二朗,"無機工業化学", 増補版，化学同人, 1986.
11. 久保輝一郎,"無機工業化学", 改訂新版，朝倉書店, 1962.
12. R. Pohorecki and W. Moniuk, *Chem. Eng. Sci.*, **43**(7), 1677(1988).
13. A. Aroonwilas, A. Veawab, and P. Tontiwachwuthikul, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**(5), 2044(1999).
14. A. Aroonwilas and P. Tontiwachwuthikul, *Chem. Eng. Sci.*, **55**(18), 3651(2000).
15. 社団法人 化学工学協会,"化学工学便覧", 改訂五版，丸善, 1988.
16. 中井資,"ケミカルエンジニアリング・シリーズ 9 晶析工学", 培風館, 1986.

第　七　章

アルカリ性水溶液中における プルトニウム(IV)の挙動

7.1　緒言[1)-3)]

Puは、水溶液中で+3から+7の5種の酸化状態を取り、それぞれPu^{3+}, Pu^{4+}, PuO_2^+, PuO_2^{2+}, PuO_2^{3+}として存在する。しかし、Pu(VII)は極めて強い酸化剤であり、酸性水溶液中では直ちに Pu(VI)となる。Pu(V)は、U(V)と同様に不均化する傾向が見られるため、Pu(V)だけを Pu(VI)や Pu(IV)と分離することは困難である。また、Pu(IV)についても、Pu(IV)を安定化させる化学種が存在しなければ、α線によって生成する分解生成物を介して引き起こされる還元が寄与するものと見られる不均化反応を示す。Pu(IV)の不均化反応は次式によって進行する。

$$2Pu^{4+} + 2H_2O \rightarrow PuO_2^+ + Pu^{3+} + 4H^+ \quad (7.1)$$

$$PuO_2^+ + Pu^{4+} \rightleftarrows PuO_2^{2+} + Pu^{3+} \quad (7.2)$$

(7.1)式の反応は比較的緩やかであり、(7.2)式の平衡は速やかである。Pu(III)は、空気によって容易に酸化され、Pu(IV)となる。水溶液中で最も安定な酸化状態は、Pu(IV)と考えられているが、Pu(III)から Pu(VI)までの標準電極電位は互いに近接しているため、Pu(III)から Pu(VI)までの 4 種の酸化状態が同時に存在し得る。Pu の標準電極電位及び形式電位を表 7-1 に示す。

水溶液中における Pu の挙動を追跡するとき、加水分解による影響は極めて重要となる。加水分解反応は、イオン半径やイオン電荷に依存し、実験的に以下の傾向を示すとされている。

$$Pu^{4+} > PuO_2^{2+} > Pu^{3+} > PuO_2^+$$

Pu は、U や Np よりもイオン半径が小さいため（表 4-4, 第四章）、より加水分解に対する傾向は強い。Pu(IV)は、上記の傾向にも見られるように、極めて加水分解し易く、酸性度の低い水溶液中では、溶解度の極めて低い水酸化物が沈殿する。非晶質状態の $Pu(OH)_4$ に関する溶解度積は 10^{-57} オーダーである[4)]。ま

た、加水分解に続いて、水溶液の酸性度や Pu(IV)濃度, 共存イオン, 温度により、分子量の大きいコロイド状の重合体が形成されるようになる。酸濃度が低い水溶液中や、Pu(IV)濃度の高いときに重合し易い。また、Fイオンを除く共存イオンによる錯形成によって、重合化は抑制されるが、pH の高い水溶液中では容易に重合化する。温度による影響も見られ、高温では重合体の生成が加速される。また、一度生成された重合体は酸によっても分解しにくく、熟成するとその傾向は更に強まる。Pu の重合体は、ガラスやスチールの壁面に吸着し易く、配管の目詰まりを起こす等の問題があるうえ、局所的に蓄積した場合の臨界問題も懸念される。

本研究では、使用済燃料の陽極溶解工程における Pu の挙動について、UO_2 と同様の溶解機構であることを仮定し、標準電極電位から本実験条件下において Pu(VI)へ酸化されるとの予測から、炭酸錯体を形成して溶解すると判断した。しかし、一般的に水溶液中では Pu(IV)が安定とされているうえ、Pu の α 崩壊に起因する分解生成物を介し、Pu(VI)から Pu(IV)への自発的な還元作用が知られている。アルカリ性水溶液中で行う本再処理法において、Pu(IV)が生成された場合、加水分解及び重合化により、予期せぬ沈殿反応を引き起こすことも考えられる。従って、本再処理法における条件として、アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の挙動を予測することは極めて重要である。本章では、U(IV)を Pu(IV)の模擬元素として使用し、炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム水溶液中における U(IV)の挙動を追跡すると共に、炭酸イオン共存下における弱酸性（pH～6）から強アルカリ性に至る水溶液中で、Pu(IV)の挙動を追跡する。

表 7-1 Pu に関する形式電位及び標準電極電位[2]

酸化数	反応式	形式電位 E (V)[a]	標準電極電位 E^0 (V) (I=0)
VII-VI	$PuO_5^{3-} + H_2O + e = PuO_4^{2-} + 2OH^-$	0.847	0.857
VI-V	$PuO_2^{2+} + e = PuO_2^+$	0.9164	0.933
	$PuO_2(OH)_3^- + e = PuO_2(OH) + 2OH^-$	0.27	0.26
VI-IV	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 2e = Pu^{4+} + 2H_2O$	1.0433	1.024
	$PuO_2(OH)_3^- + 2H_2O + 2e = Pu(OH)_4 + 3OH^-$	0.52	0.51
VI-III	$PuO_2^{2+} + 4H^+ + 3e = Pu^{3+} + 2H_2O$	1.0228	1.022
	$PuO_2(OH)_3^- + 2H_2O + 3e = Pu(OH)_3 + 4OH^-$	0.03	0.02
V-VI	$PuO_2^+ + 4H^+ + e = Pu^{4+} + 2H_2O$	1.1702	1.115
	$PuO_2(OH) + 2H_2O + e = Pu(OH)_4 + OH^-$	0.77	0.76
V-III	$PuO_2^+ + 4H^+ + 2e = Pu^{3+} + 2H_2O$	1.0761	1.066
	$PuO_2(OH) + 2H_2O + 2e = Pu(OH)_3 + 2OH^-$	-0.09	-0.10
IV-III	$Pu^{4+} + e = Pu^{3+}$	0.9819	1.017
	$Pu(OH)_4 + e = Pu(OH)_3 + OH^-$	-0.94	-0.95
III-0	$Pu^{3+} + 3e = Pu(s)$	-2.08	-2.03
	$Pu(OH)_3 + 3e = Pu(s) + 3OH^-$	-2.39	-2.42

a) 1M $HClO_4$ または 1M NaOH における値

7.2　実験

7.2.1　U(IV)硝酸水溶液の調製及び炭酸混合溶液による pH 調整実験

硝酸ウラニル（$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$）を 1M（M = mol·dm^{-3}）硝酸水溶液に溶解し、U 濃度が 0.1M となるように調製した。第二章で使用したものと同型で、陰イオン交換膜（AMV, Asahi Glass）を取り付けた電解セルを用いて、硝酸ウラニル水溶液を印加電圧～2.3 V で電解還元した。陰極及び陽極には白金線を使用した。電解還元により調製した U(IV)硝酸水溶液について、紫外可視分光分析（UV-2400PC, Shimadzu）による吸収スペクトル測定を行った。

U(IV)硝酸水溶液を遠沈管に 2 mℓ（mℓ = cm^3）分取し、Ar ガスを約 2 時間通気した後、0.5 M 炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム混合水溶液（以後、炭酸混合溶液）を添加し、pH を 9 付近に調整した。pH 調整後の溶液を遠心分離（KS-4000, Kubota）し、上澄み溶液について紫外可視分光分析による吸収スペクトル測定を行った。

7.2.2　アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の挙動

pH6 付近の弱酸性水溶液から pH9 付近の弱アルカリ性及び強アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の挙動を追跡するため、以下の実験を行った。

Pu 濃度 0.01M（2.39 g·dm^{-3}）の Pu(IV)硝酸水溶液（硝酸濃度 1M）を調製し、実験の初期溶液とした。初期溶液について、紫外可視分光分析による吸収スペクトル測定を行い、Pu の酸化状態を確認した。また、γ線スペクトル測定を行い、溶液中の Pu 量を求めた。

初期溶液 5 mℓに炭酸混合溶液を添加し、pH を 6 付近に調整した。pH 調整後の溶液を濾過（filter pore size: 2μm）し、濾液について紫外可視分光分析による吸収スペクトル測定を行い、溶存する Pu の酸化状態を確認した。また、γ線スペクトル測定により、溶存する Pu 量を求めた。

初期溶液 4 mℓに炭酸混合溶液を添加し、pH を 9 付近に調整した。pH 調整後の溶液について、上記と同様の操作を行い、紫外可視分光分析による吸収スペ

クトル測定から溶存する Pu の酸化状態を、また、γ線スペクトル測定から溶存する Pu 量を求めた。また、pH9 に調整した後の溶液（濾液）に 1M 水酸化ナトリウム水溶液を等容量添加し、生成した沈殿を濾別した。濾液について上記と同様に、紫外可視分光分析による吸収スペクトル測定及びγ線スペクトル測定を行った。

紫外可視分光分析による吸収スペクトル測定における、検出下限は Pu(IV)濃度にして 0.05 $g \cdot dm^{-3}$ とした。また、γ線スペクトル測定に関する検出下限は、Pu 量にして 0.5 $mg \cdot dm^{-3}$ とした。

本実験は、(財)産業創造研究所及び英国 AEA Technology 社の協力により、AEA Technology Nuclear Science Harwell 研究所において行われたものである。

7.3　結果及び考察

7.3.1　弱アルカリ性水溶液中における U(IV)の挙動

Pu(IV)の化学的挙動を模擬するために、U(IV)硝酸水溶液を使用して実験を行った。電解還元により調製した U(IV)硝酸水溶液は、深緑色を呈した。吸収スペクトルを図 7-1 に示す。また、硝酸水溶液中における U(IV)及び U(VI)の吸収スペクトルを図 7-2 に示す。本実験で使用した水溶液の吸収スペクトルに、U(IV)と見られる吸収帯が確認できる。U(IV)は、空気中の酸素により次第に U(VI)へ酸化されるため、図 7-1 には、硝酸ウラニルと思われる吸収スペクトルが現れており、本実験で使用した U(IV)硝酸水溶液は、U(IV)の一部が U(VI)へ酸化されていることが分かる。硝酸ウラニルの吸収（最大吸収波長 λ_{max} = 415 nm, モル吸光係数 $\varepsilon = 8\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$ [6]）から、本実験で使用した U(IV)硝酸水溶液中の U(VI)濃度はおよそ 0.06 M と見積もられた。また、溶液中の U 濃度を 0.1 M となるように調製したことから、U(IV)濃度はおよそ 0.04 M であると考えられる。

U(IV)硝酸水溶液に炭酸混合溶液を添加し、pH を 9 付近に調整した。この溶液は、本再処理法の陽極溶解工程における電解液を模擬するものとする。U(IV)硝酸水溶液の pH 調整により、深緑色の沈殿が生成した。遠心分離により、沈殿は速やかに沈降し、上澄み溶液は薄黄色を呈した。吸収スペクトルを図 7-3 に示す。また、炭酸水素ナトリウム水溶液中において、U(IV)が空気酸化により U(VI)となる過程を表す吸収スペクトルを図 7-4 に示す。U(IV)の炭酸錯体と思われる吸収が、600～700 nm 付近に現れると共に、U(IV)硝酸水溶液中に存在する U(VI)の吸収が確認された。U(IV)の炭酸錯体に関する吸収（最大吸収波長 λ_{max} = 660 nm, モル吸光係数 $\varepsilon = 19.1\ M^{-1}\cdot cm^{-1}$ [7]）から、U(IV)濃度は 7.5mM と見積もられた。実験に使用した U(IV)硝酸水溶液中の U(IV)濃度から、pH 調整による U(IV)の沈殿率は、約 30%と概算された。

U(IV)炭酸錯体に関する定量的な考察がなされているのは、$U(CO_3)_5^{6-}$ と $U(CO_3)_4^{4-}$ だけであり、廃棄物の地層処分に関連した系におけるデータが主要である[8],[9]。4 価のアクチノイドイオンの炭酸錯体に関する安定度定数を表 7-2 に

示す。$U(CO_3)_5^{6-}$の安定度定数は10^{34}（イオン強度 I = 0）であり、極めて安定であることが分かる。これにより、Pu(IV)についても炭酸錯体は極めて安定であることが予想される。本再処理法の陽極溶解において、電解液中の U 濃度は炭酸ウラニル錯体の溶解度である 0.2 M とし[10]、軽水炉の使用済燃料中の Pu 量が、U のおよそ 1/100 であることを想定すると（図 1-10, 第一章）、電解液中の Pu 濃度は mM オーダーとなる。本実験において、U(IV)と思われる沈殿生成が認められたが、溶液中の U(IV)濃度は mM オーダーであり、Pu(IV)の化学的挙動が U(IV)に類似し、溶解度も同程度であると仮定すると、本再処理法の電解液中において、炭酸プルトニル錯体として溶解している Pu の一部が、Pu(IV)へ還元されても、加水分解せずに炭酸錯体が形成されれば、安定に溶存すると予想される。

7.3.2 アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の挙動

炭酸イオン共存下における Pu(IV)の挙動を追跡するため、Pu(IV)硝酸水溶液（初期溶液）を炭酸混合溶液により pH 調整し、弱酸性水溶液から強アルカリ性水溶液に至る環境下において吸収スペクトル測定及びγ線スペクトル測定を行った。

Pu(IV)濃度 0.01M の初期溶液 5 mℓに、炭酸混合溶液を 4.65 mℓ添加することにより、溶液の pH は 6.0 となった。また、溶液中に沈殿の生成が認められ、反応容器内に沈降した。初期溶液及び pH6 調整後の濾液の吸収スペクトルを図 7-5 に示す。また、過塩素酸水溶液中における Pu(IV)の吸収スペクトルを、Pu(IV)重合体の濾別前後について図 7-6 に示す。初期溶液の吸収スペクトル（図 7-5）から、初期溶液中の Pu は全て Pu(IV)であることが確認された。また、pH6 に調整した溶液の吸収スペクトル測定（図 7-5）及びγ線スペクトル測定のいずれにおいても、検出下限以下となり、Pu の存在は観測されなかった。pH6 付近では、CO_3^{2-}濃度も低く、加水分解による沈殿生成が支配的であることが予想される。Eiswirth らは、炭酸イオンを含む水溶液中で、pH8.8 以下では Pu(IV)の溶解性は低くなり、pH6.5～7 において、$Pu(OH)_2CO_3$や$Pu(OH)_4$のような難溶性の

化学種が沈殿すると報告している[11]。また、Pu(IV)の溶存性加水分解種も、pH4～7 の領域において、溶解量は極小値を取る[12]。また、先述したように加水分解種の溶解度積は極めて低い。従って、本実験における pH6 付近の水溶液中で、Pu(IV)は加水分解種等の難溶性化学種として沈殿したものと考えられる。

弱アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の挙動を追跡するため、初期溶液 4 mℓに炭酸混合溶液を添加し、pH を 9 付近に調整した。pH6 付近では、上記と同様に沈殿生成が認められ、炭酸混合溶液を 4.45 mℓ添加することにより、溶液の pH は 9.0 となった。pH を 9 に調整した後の溶液は、本再処理法の陽極溶解における電解液を模擬するものとする。pH 調整後の溶液を濾過し、濾液について吸収スペクトル測定を行った（図 7-7)。488 nm 付近にピークが確認された。このピークは、酸性水溶液中において、476 nm 付近に現れる Pu(IV)のピークと類似する。ピーク位置のシフトは、溶液の pH がより高いことに起因すると考えられる。また、1M 炭酸水素ナトリウム水溶液中における Pu(IV)の吸収スペクトルを図 7-8 に示す。Eiswirth らは、pH8.2～10.6 の領域における Pu(IV)の主要な炭酸錯体は、$Pu(CO_3)_3^{2-}$, $Pu(CO_3)_4^{4-}$, $Pu(CO_3)_5^{6-}$であると報告している[11]。スペクトルの形状及び pH9 付近における炭酸錯体の存在に関する報告から、本実験条件において観測された吸収スペクトルも、Pu(IV)に関する炭酸錯体によるものと判断する。一方、375～500 nm にかけて吸光度の増加が観測された。これは、図 7-6 において示されているように、Pu(IV)の重合体の存在によるものと考えられる。また、pH 調整後の溶液についてγ線スペクトル測定を行った（図 7-9)。γ線スペクトル測定から、濾液中の Pu 濃度は 0.164 $g \cdot dm^{-3}$であることが分かった。これにより、弱アルカリ性水溶液中（pH～9）の Pu 濃度は、およそ 0.7 mM 程度であることが分かる。pH6 付近の溶液中で、Pu の溶存は確認されなかったことから、pH6 付近で生成された沈殿が、炭酸混合溶液を引き続いて添加することにより、pH9 付近でその一部が炭酸錯体として再溶解したものと思われる。しかし、初期溶液中の Pu(IV)濃度が 0.01 M であることから、pH を 9 付近に調整することにより、Pu の 85%以上が沈殿したことになる。

本実験から、pH9 に調整することにより、一部が沈殿するという結果は、U(IV)

を使用した実験における結果と一致したものの、弱アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の溶解量は極めて低く、mM オーダー以下であることが分かった。しかし、Pu(IV)について加水分解及び重合化が促進すると、酸を用いても分解しにくく、沈殿は極めて再溶解しにくいことが分かっている。本実験のように、酸性溶液中の Pu(IV)を弱アルカリ性条件下にするためには、加水分解の傾向が最も強く見られる中性近辺を経るため、炭酸イオンが存在しても炭酸錯体形成による再溶解が困難であると予想される。

pH9 付近に調整した後の濾液を、1M 水酸化ナトリウム水溶液と等容量で混合した。水酸化ナトリウムの添加により溶液は強アルカリ性となり、この溶液は本再処理法における U 回収工程の条件となる。水酸化ナトリウムの添加により、溶液中に沈殿生成が認められ、沈殿は反応容器中に沈降した。生成した沈殿を濾別した後の濾液について、吸収スペクトル測定及びγ線スペクトル測定を行った。吸収スペクトル（図 7-7）には、Pu の吸収は観測されなかった。一方、γ線スペクトル（図 7-10）には、僅かながら Pu のピークが観測され、解析の結果 Pu 濃度は 6.6×10^{-3} g·dm^{-3} となった。pH9 調整後の溶液中に含まれる Pu 量と比較して、約 8%の Pu が依然として水酸化ナトリウム添加後の溶液に残存していることが分かった。

本再処理法において、使用済燃料の陽極溶解工程は、弱アルカリ性水溶液中で行う。PuO_2 が UO_2 と同様の溶解機構であることを仮定すると、標準電極電位から Pu(VI)に酸化されると予測し、炭酸錯体として溶解すると判断した。しかし、水溶液中における Pu の安定な酸化状態が Pu(IV)であるうえ、α崩壊に伴う自発的な還元反応による Pu(IV)の生成も危惧される。本実験で得られた結果によると、弱アルカリ性水溶液中では、Pu(IV)の溶解量は極めて低いことが分かった。しかし、1M 炭酸ナトリウム水溶液中において、mM オーダーの Pu(IV)に関する吸収スペクトルが報告されており[11]、加水分解し易い中性近辺の pH 領域を経ずに、炭酸イオン共存下の弱アルカリ性水溶液中で Pu(IV)が生成されれば、Pu(IV)の炭酸錯体として mM オーダーの Pu は溶存することも考えられる。また、α崩壊が寄与する自発的な Pu(VI)の還元反応について、その反応速

度は非常に遅く、Pu(VI)から Pu(IV)への半減期が 200 日近いことが報告されている[1]。従って、再処理工程内で Pu(VI)から Pu(IV)へ還元される量は、極めて少ないことが予想される。また、表 7-2 に示される Pu(IV)の炭酸錯体に関する安定度定数は非常に大きく、極めて安定であることが分かる。以上から、Pu(IV)が還元により生成しても、本再処理法における場合のように、Pu(IV)濃度が極めて低い（mM オーダー以下）と考えられる条件下では、炭酸錯体として溶存し得ると判断される。また、実験結果から、水酸化ナトリウムの添加による沈殿生成においても、Pu(IV)が一部溶液中に溶存することが分かった。水酸化ナトリウムの添加による U の沈殿回収を行った Asano らも、溶液中に 4ppm（ppm = $mg \cdot dm^{-3}$）の U が残存すると報告している[10]。また、本研究においても、U 回収工程では、U の 0.2%が溶液中に溶存することが分かっている（第四章）。従って、本再処理法における U 回収後の溶液には、微量ではあるが、U や Pu が残存すると予想される。廃棄物にアクチノイド元素が混入するのを回避するためにも、これらの回収方法について検討すべき余地が残される。

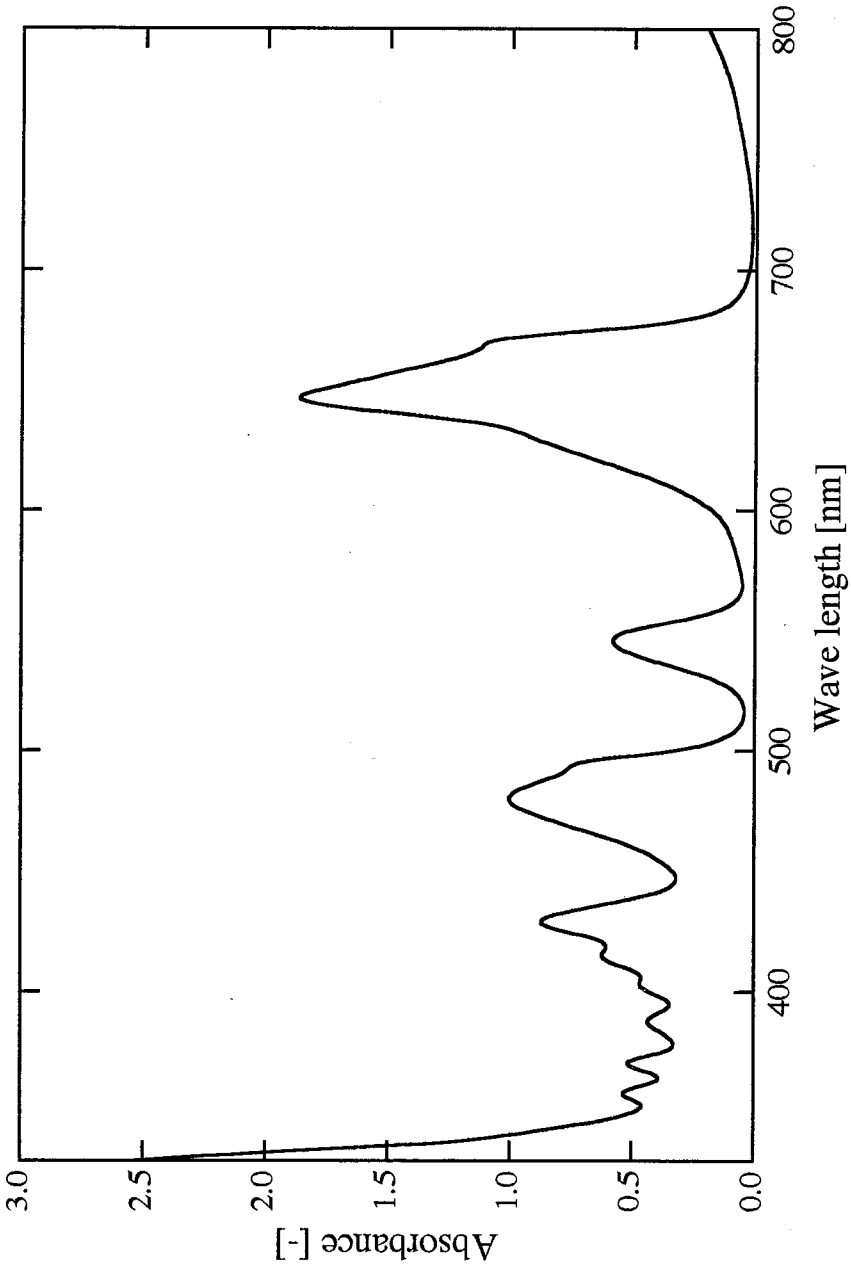

図7-1 U(VI)を少量含むU(IV)硝酸水溶液の吸収スペクトル

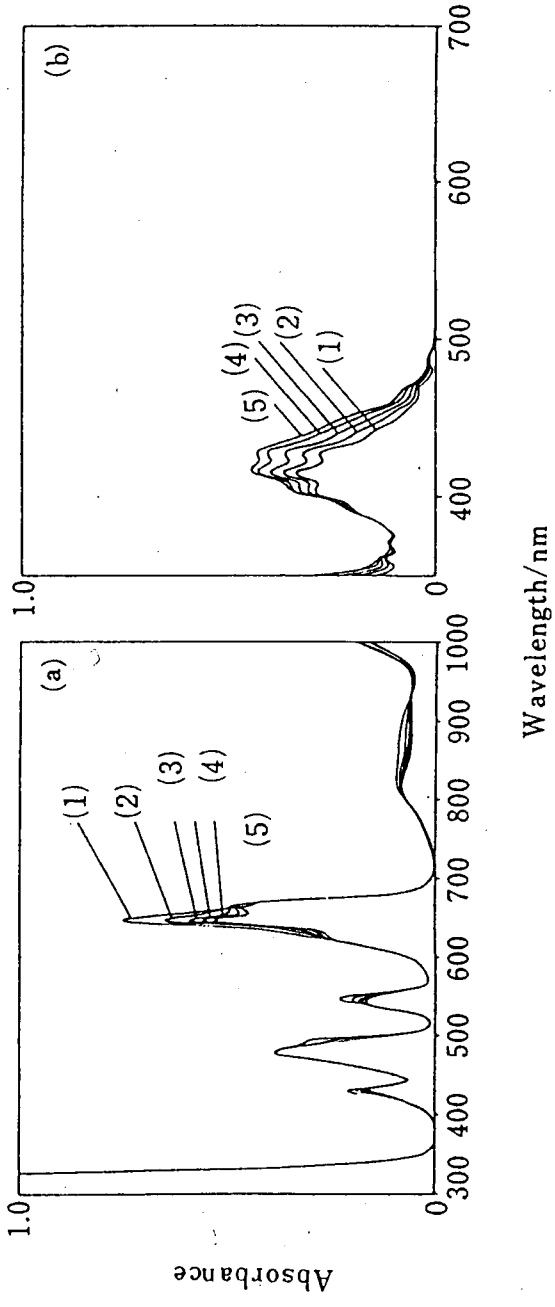

図 7-2　硝酸水溶液中における a) U(IV)及び b) U(VI)の吸収スペクトル[5]
(1) 1M HNO_3, (2) 2M, (3) 3M, (4) 4M, (5) 5M

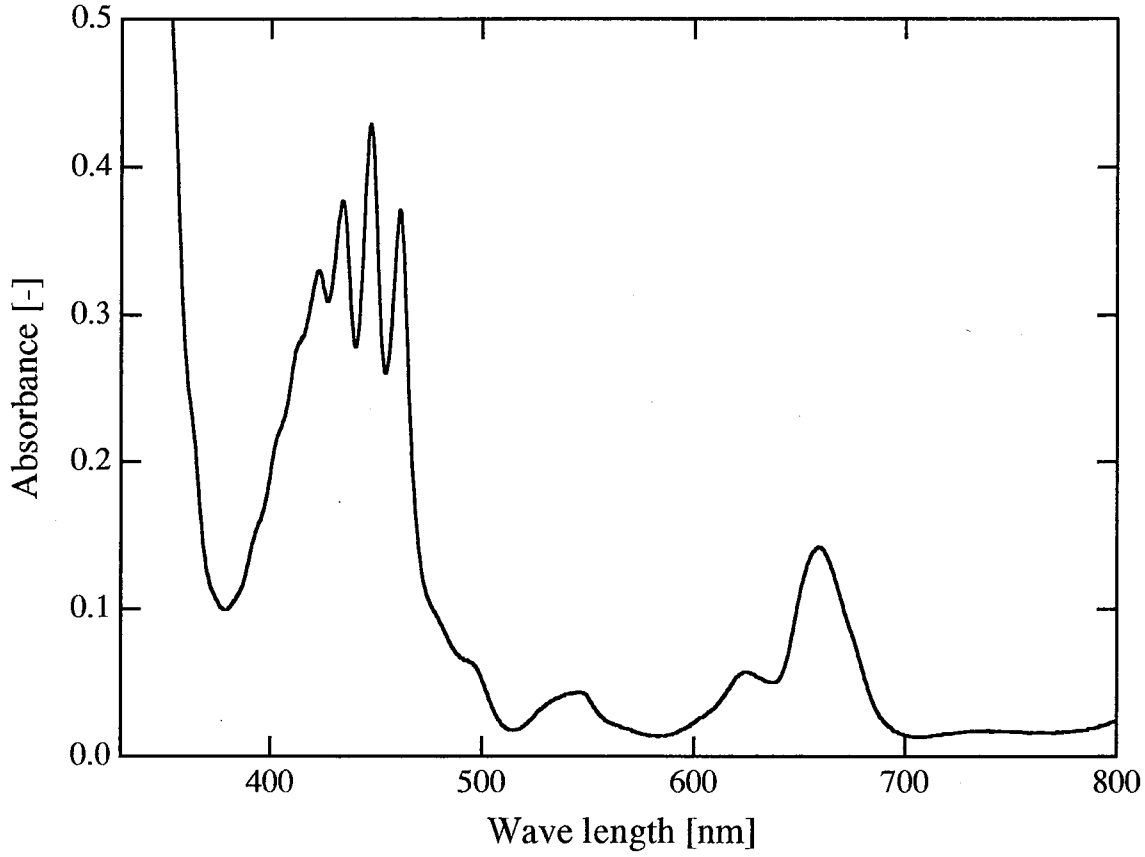

図7-3　U(IV)硝酸水溶液をpH9に調整した後の溶液の吸収スペクトル

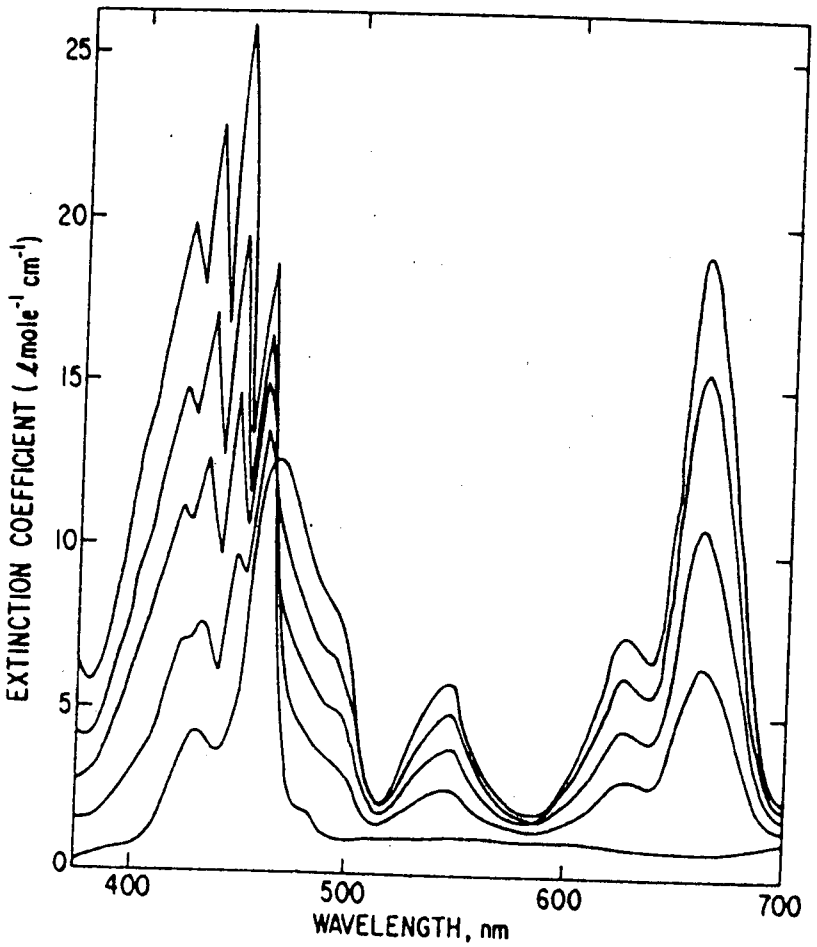

図 7-4　炭酸水素ナトリウム水溶液中における
U(IV)の空気酸化に関する吸収スペクトル変化[7]
[U(VI)] = 0.02 M, [$NaHCO_3$] = 1M

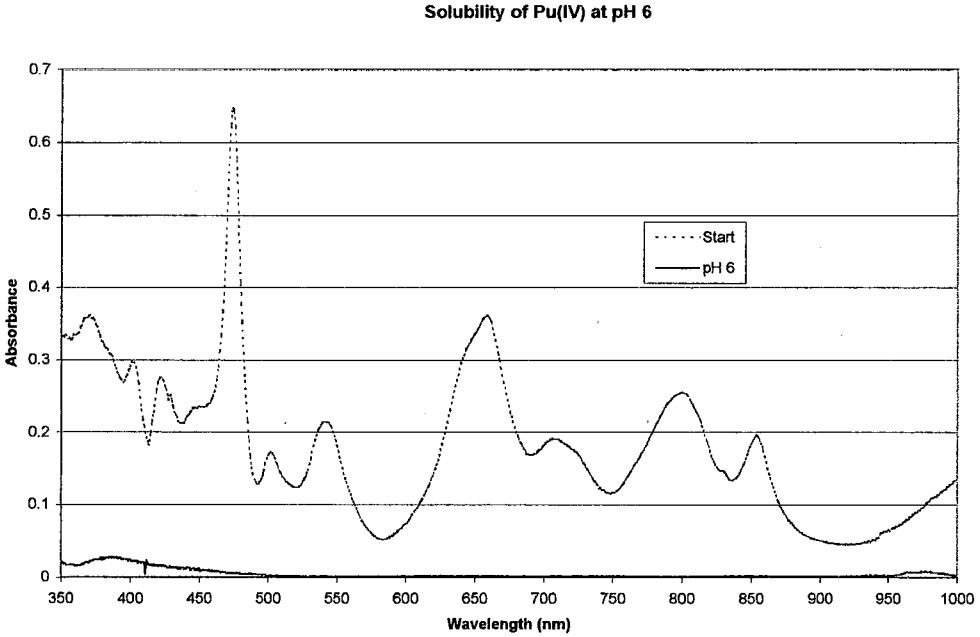

図 7-5 Pu(IV)硝酸水溶液及び pH6 調整後の溶液の吸収スペクトル

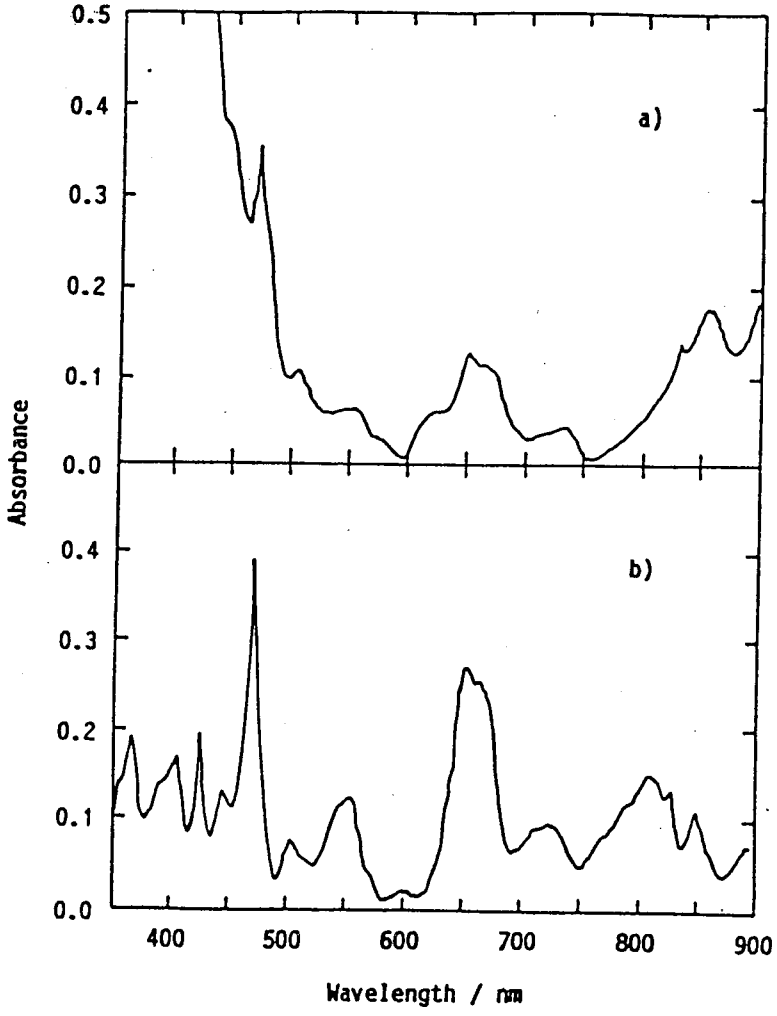

図 7-6　過塩素酸水溶液中における **Pu(IV)**の吸収スペクトル[11]

pore size 0.22 μm フィルターによる a)濾過前, b)濾過後

[Pu(IV)] = 7x10^{-3} M, [$HClO_4$] = 0.5 M

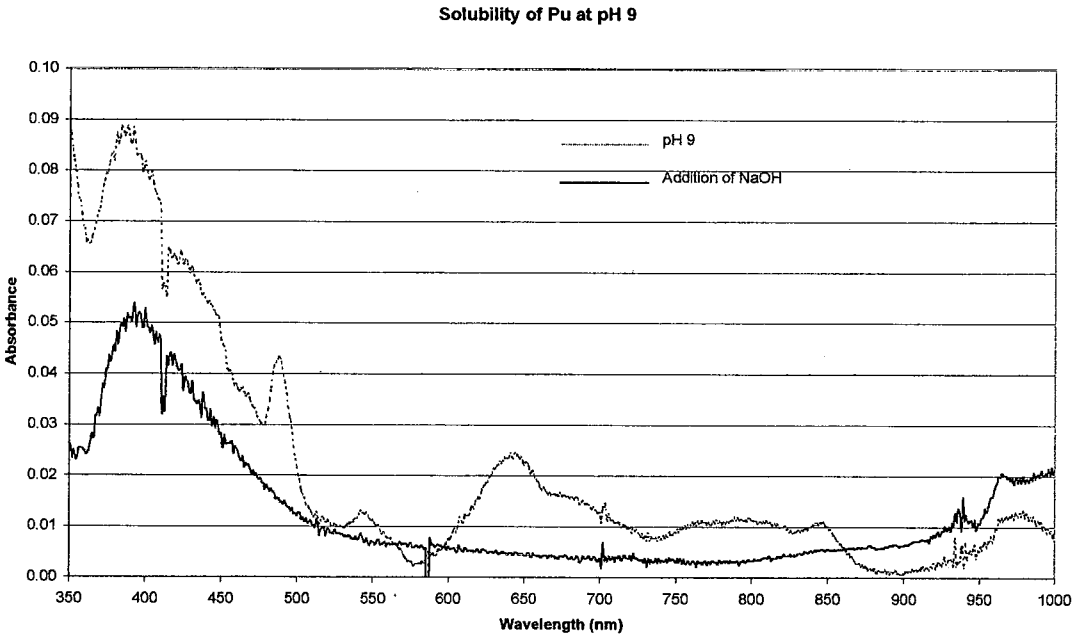

図 7-7 Pu(IV)硝酸水溶液の pH9 調整後の溶液及び NaOH 添加後の溶液に関する吸収スペクトル

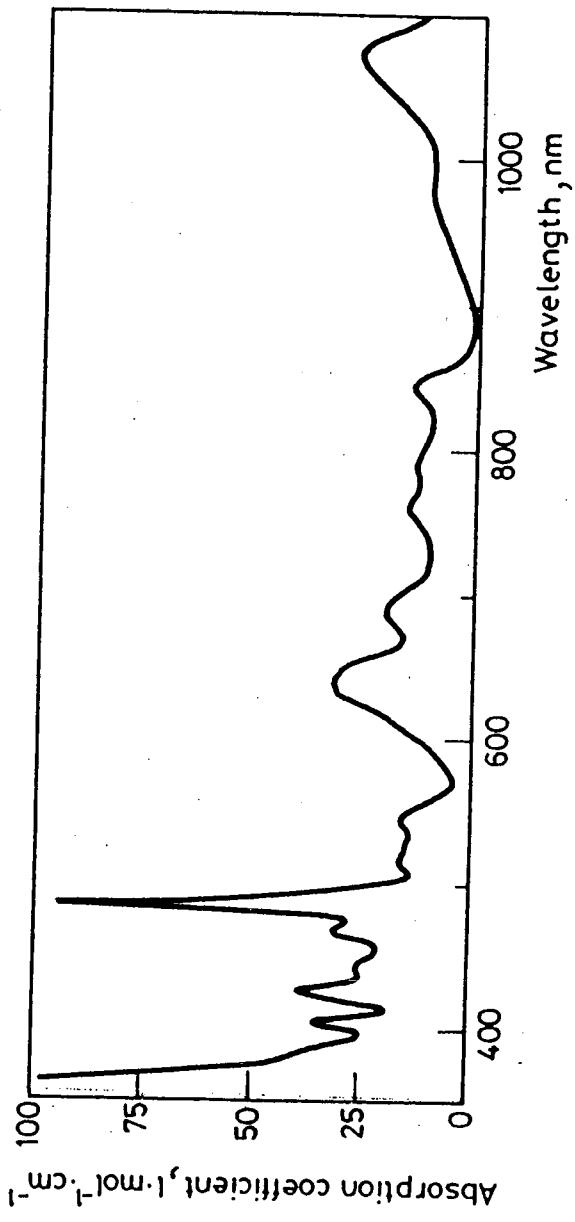

図 7-8　1M 炭酸水素ナトリウム水溶液中における Pu(IV)の吸収スペクトル[13]

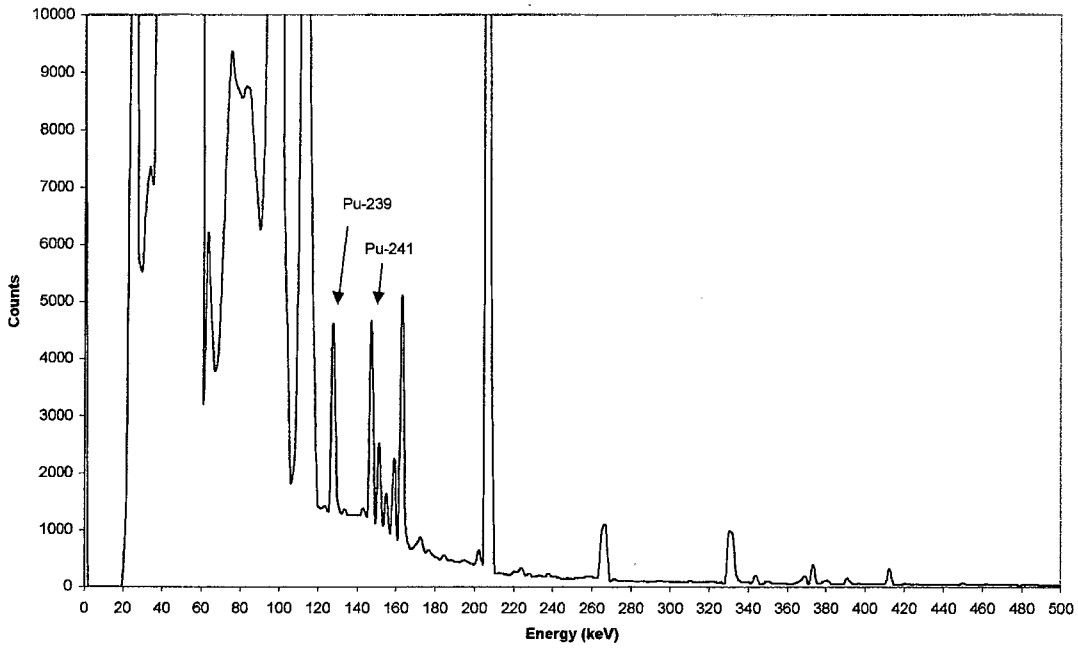

図 7-9　Pu(IV)硝酸水溶液の pH9 調整後の溶液に関するγ線スペクトル

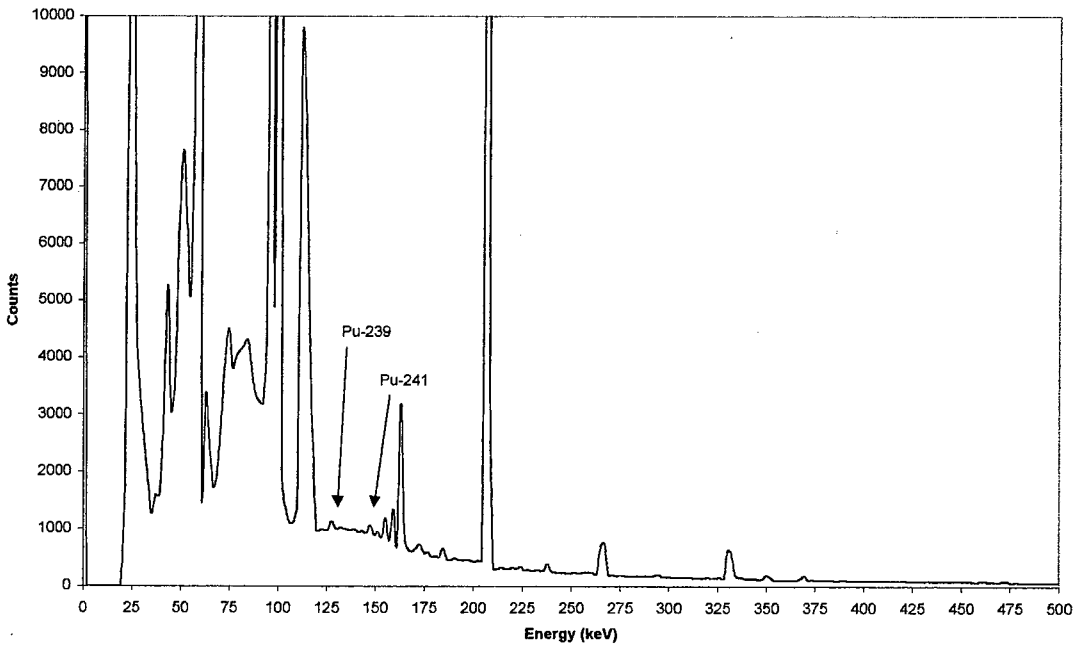

図 7-10　Pu(IV)硝酸水溶液の pH9 調整後に水酸化ナトリウム水溶液を添加した後の溶液に関するγ線スペクトル

表 7-2　4 価アクチノイドイオンの炭酸錯体に関する安定度定数[9]

Reaction	I	log K
Thorium(IV)		
$Th^{4+} + 5CO_3^{2-} \rightleftarrows Th(CO_3)_5^{6-}$	1.0[a]	26.2 (±0.2)
	2.5[b]	26.3 (±0.2)
	3.0	32.3
$ThO_2(s) + 4H^+ + 5CO_3^{2-} \rightleftarrows Th(CO_3)_5^{6-}$	3.0	39.64 (±0.4)
$ThO_2(s) + H^+ + H_2O + CO_3^{2-} \rightleftarrows Th(OH)_3(CO_3)^-$	3.0	6.78 (±0.3)
Uranium(IV)		
$U^{4+} + 5CO_3^{2-} \rightleftarrows U(CO_3)_5^{6-}$	0	34.0 (±0.9)
	3.0	69.86 (±0.55)
$U(CO_3)_4^{4-} + CO_3^{2-} \rightleftarrows UO(CO_3)_5^{6-}$	0	16.94 (±0.12)
Neptunium(IV)		
$Np^{4+} + 3CO_3^{2-} \rightleftarrows Np(CO_3)_3^{2-}$	0.3	37.1 (±1.2)
$Np^{4+} + 4CO_3^{2-} \rightleftarrows Np(CO_3)_4^{4-}$	0.3	41.1 (±1.4)
$Np^{4+} + 4OH^- + 2CO_3^{2-} \rightleftarrows Np(OH)_4(CO_3)_2^{4-}$	0.1	53.07 (±0.44)
Plutonium(IV)		
$Pu^{4+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows Pu(CO_3)^{2+}$	0.3	17.0 (±0.7)
$Pu^{4+} + 2CO_3^{2-} \rightleftarrows Pu(CO_3)_2$	0.3	29.9 (±0.96)
$Pu^{4+} + 3CO_3^{2-} \rightleftarrows Pu(CO_3)_3^{2-}$	0.3	39.1 (±0.82)
$Pu^{4+} + 4CO_3^{2-} \rightleftarrows Pu(CO_3)_4^{4-}$	0.3	42.9 (±0.75)
$Pu^{4+} + 5CO_3^{2-} \rightleftarrows Pu(CO_3)_5^{6-}$	0.3	44.5 (±0.77)
$Pu^{4+} + 2CO_3^{2-} + 4OH^- \rightleftarrows Pu(OH)_4(CO_3)_2^{4-}$	~0.1	46.4 (±0.7)

a) NH_4NO_3 electrolyte. b) K_2CO_3 electrolyte, 20°C; $NaClO_4$ was used to adjust the ionic strength in all other studies.

7.4 結論

水溶液中における Pu(IV)の安定性及びα崩壊が関与する自発的還元による Pu(IV)の生成等の危惧から、本再処理法では 6 価へ酸化され、炭酸錯体として溶解すると判断した Pu に関し、Pu(IV)のアルカリ性水溶液中における挙動について検討した。本章では、U(IV)を Pu(IV)の模擬元素とした実験及び Pu(IV)を用いた実験を行い、以下の知見が得られた。

1. 0.1 M 硝酸ウラニル水溶液の電解還元により、約 40%の還元効率で U(IV)を調製した。炭酸混合溶液を添加し、pH9 付近に調整することにより、深緑色の沈殿が生成し、溶液中 U(IV)濃度は 7.5 mM となった。これによる U(IV)の沈殿率は約 30%であると評価した。

2. Pu(IV)硝酸水溶液に炭酸混合溶液を添加し、pH6 付近に調整することにより、沈殿生成が認められた。また、溶液中の Pu 濃度は、吸収スペクトル及びγ線スペクトルの検出下限以下となり、Pu(IV)は加水分解種等の難溶性化合物として沈殿することが明らかとなった。

3. Pu(IV)硝酸水溶液に炭酸混合溶液を添加し、pH6 付近で沈殿生成を確認後、pH9 付近に調整した。溶液の吸収スペクトルに、Pu(IV)の炭酸錯体と思われるピークが観測された。また、短波長領域において、Pu(IV)の重合体によるものと思われる吸光度の増加が観測された。γ線スペクトル測定により、溶液中の Pu 濃度は 0.164 $g \cdot dm^{-3}$ であることが分かった。これにより、初期溶液を pH9 に調整することにより、全 Pu の約 85%が沈殿したことが分かった。

4. pH9 に調整した後の溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加え、強アルカリ性にしたところ、Pu の大部分が沈殿し、吸収スペクトルは検出下限以下とな

った。γ線スペクトル測定では微量の Pu が観測され、溶液中の Pu 濃度は 6.6 x 10^{-3} g·dm^{-3} となり、pH9 に調整後の溶液中に含まれる Pu 量の約 8%が溶存していることが分かった。

本章において、Pu(IV)のアルカリ性水溶液中における挙動を追跡した結果、U(IV)を使用した実験結果と同様に、pH9 付近の弱アルカリ性水溶液中で、沈殿生成が観測され、Pu(IV)の炭酸錯体としての溶解量は極めて低いことが確認された。本再処理法における陽極溶解工程で、Pu(IV)が生成された場合、Pu(IV)濃度が mM オーダー以下であれば、炭酸錯体として溶存する可能性も示唆される。しかし、本再処理法の条件下では、水溶液中の全 Pu 濃度は mM オーダーであることが予想されるうえ、再処理工程内での自発的還元による Pu(IV)の生成量は、極めて低いと考えられる。従って、本再処理法の陽極溶解工程で Pu(IV)が加水分解等により沈殿する可能性は極めて低く、Pu(IV)の生成が本再処理法の溶解及び沈殿分離に関し大きく影響を及ぼすことはないと判断する。

参考文献

1. M. Benedict, T. H. Pigford, and H. W. Levi, "Nuclear Chemical Engineerign", 2nd Ed., McGraw-Hill, New York, 1981.
2. S. Ahrland, K. Bagnall, D. Brown, R. M. Dell, S. H. Eberle, C. Keller, J. A. Lee, J. O. Liljenzin, P. G. Mardon, J. A. C. Marples, G. W. C. Milner, G. Philliphs, P. E. Potter, and J. Rydberg, Chapter 45 of Comprehensive Inorganic Chemistry "The Chemistry of the Actinides", Pergamon Press, Oxford, 1975.
3. J. M. Cleveland, "The Chemistry of Plutonium", Gordon and Beach, New York, 1970.
4. J. I. Kim and B. Kanellakopulos, *Radiochim. Acta*, **48**, 145(1989).
5. 久野祐輔, 川辺勝也, 秋山孝夫, 分析化学, **40**, T113(1991).
6. E. Rabinowitch and R. L. Belford, "Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1964; 日本原子力研究所, 再処理プロセス解析コード.
7. D. W. Wester and J. C. Sullivan, *Inorg. Chem.*, **19**, 2838(1980).
8. J. Bruno, I. Grenthe, and P. Robouch, *Inorg. Chim. Acta*, **158**, 221(1989).
9. D. L. Clark, D. E. Hobart, and M. P. Neu, *Chem. Rev.*, **95**(1), 25(1995).
10. Y. Asano, N. Asanuma, T. Ito, M. Kataoka, S. Fujino, T. Yamamura, W. Sugiyama, H. Tomiyasu, K. Mizumachi, Y. Ikeda, Y. Wada, M. Asou, *Nucl. Tehcnol.*, **120**, 198(1997).
11. M. Eiswirth, J. I. Kim, and Ch. Lierse, *Radiochim. Acta*, **38**, 197(1985).
12. J. M. Kim, Ch. Lierse, and F. Baumgartner, *Plutonium Chemistry, ACS Symp. Ser.*, **216**, 317(1983).

第八章

総括

8. 総括

エネルギー資源に乏しい日本にとって、平和利用を目的とした原子力エネルギーの利用は、必要不可欠であるとの認識を強めてきた。軽水炉による発電技術がほぼ完成した現在では、高速増殖炉の実現を含めた核燃料サイクルの確立に、今後の展望が託されている。しかし、近年、相次いで生じた事故や不祥事により、「原子力は安全である」という大前提が失われ、核燃料サイクルの中核とも言える再処理においても、安全性に対する取り組みを再確認する必要があると考える。核燃料サイクルの確立において重要な役割を担う再処理にとって、核開発に端を発する既存の再処理法ではなく、安全性を最重要視した日本独自の技術開発を行うことは、原子力エネルギー平和利用への姿勢が広く認識されるために必要であると考える。

本研究では、再処理を行うに当たり、いかなる場合においても安全性が確保されるために、既存の再処理法で指摘される問題点を見直した新しい再処理法の開発を目的としている。従って、可燃性である有機溶媒を使用せず、常温, 常圧の水溶液系で再処理を行う。これにより、再処理を構成する化学反応を確実に制御し、火災や爆発の危険を回避できると考えられる。また、腐食性が高く、それ自身が危険物であるうえ、可燃性気体を発生し得る酸を使用せず、全工程をアルカリ性水溶液系において行う。アルカリ性水溶液中における各元素の化学的特徴を生かし、使用済燃料から燃料として不都合な元素である核分裂生成物を沈殿法によって分離する。これにより、U と Pu をそれぞれ単独分離することはなく、核拡散に対する抵抗性を確保する。また、環境への負荷を軽減するため、分離する各元素について、廃棄物処理·処分における要求を取り入れ、廃棄物発生量の低減化を図る。以下に、本研究で提案する再処理法の概要と本研究において得られた結果を概説する。

第一章では、本研究の背景と目的を明らかにし、本論文の序論とした。

第二章では、アルカリ性水溶液中における使用済燃料の陽極溶解について検討した。UO_2 の溶解機構が、酸化剤との直接的な電子移動による酸化反応であり、酸を必要としないことから、アルカリ性水溶液中で UO_2 を陽極とした電気的な酸化による陽極溶解法を試みた。アルカリ性水溶液の電解液として、炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム水溶液を使用することにより、生成したウラニルイオン（U(VI)）は、安定かつ可溶性の炭酸ウラニル錯体として溶解することを確認した。使用済燃料は、不純物として核分裂生成物を含むうえ、放射線照射による格子欠陥の増加等により、電気伝導性の向上が見込まれることから、13 元素入り模擬使用済燃料ペレットを使用して陽極溶解を試みた。その結果、UO_2 に比べ溶解速度は極めて速く、より低い印加電圧で燃料を溶解させることが可能であった。また、陽極溶解に伴い消費する電気量と UO_2 の溶解量の関係に直線性が見られ、二電子移動反応から予測される関係とほぼ一致した。以上から、酸を使用しない使用済燃料の溶解法として、常温，常圧のアルカリ性水溶液中における陽極溶解法が適用できる可能性を見出すことができた。

第三章では、アルカリ性水溶液中で行う使用済燃料の陽極溶解工程における、核分裂生成物の沈殿挙動とテトラフェニルホウ酸ナトリウムによる Cs の沈殿分離について検討した。本研究では、核拡散抵抗性のある再処理法として、使用済燃料から燃料として不都合な元素だけを分離する。核分裂生成物の中でも希土類元素は、中性子吸収断面積の大きい核種が存在し、燃料への混入を避けなければならない。一方、廃棄物の処理·処分の観点から、短半減期核種であり発熱が問題となる元素の一つに、アルカリ土類金属の Sr が挙げられる。希土類元素やアルカリ土類金属は、炭酸イオンを含むアルカリ性水溶液中では、加水分解種や炭酸塩として沈殿する。事実、13 元素入り模擬使用済燃料ペレットを使用した陽極溶解実験では、電解液中に沈殿生成が認められ、希土類元素，アルカリ土類金属，白金族元素等の模擬核分裂生成物が、高沈殿率で分離されることが明らかとなった。また、短半減期核種で強γ線源であることから発熱源として問題となり、再処理工程においても初期段階における分離が望まれ、さ

らに長半減期核種も存在する Cs は、17 成分硝酸水溶液を使用した実験によると、本研究における陽極溶解工程において、沈殿しないことが明らかとなった。しかし、沈殿剤としてテトラフェニルホウ酸ナトリウムを使用することにより、溶存した Cs のほぼ 100%を沈殿として分離除去することが可能であった。また、加水分解種や炭酸塩として沈殿した模擬核分裂生成物や Cs の沈殿に、U は混入しないことが分かった。以上から、使用済燃料をアルカリ性水溶液中で陽極溶解すると同時に、燃料として不都合な元素である核分裂生成物の大部分を沈殿として除去することが可能であることが分かった。また、分離される沈殿に U が混入することはなく、炭酸ウラニル錯体として溶液中に溶存させたまま核分裂生成物だけを沈殿分離できる見通しを得た。

第四章では、陽極溶解工程において核分裂生成物の大部分を沈殿分離したことにより、燃料として不都合な元素を既に除去したため、溶液中に溶存している核燃料を再び燃料系へ戻すために、U の回収について検討した。U(VI)が強アルカリ性水溶液中において、加水分解により沈殿することを利用し、燃料溶解液へ水酸化ナトリウム水溶液を添加し、加水分解種による沈殿回収を試みた。17 成分硝酸水溶液を使用した実験によると、水酸化ナトリウム水溶液の添加により、U(VI)は加水分解種として沈殿し、その分離回収率は 99.8%を達成した。回収した U(VI)の 1 g 当たりに含まれる模擬核分裂生成物重量を評価した結果、Zr, Mo, Ce を除き、ほとんどの元素について 10^{-5} g オーダーとなった。以上から、本研究で提案するアルカリ性水溶液中で行う再処理法は、使用済燃料の陽極溶解と U の沈殿回収のわずか二つの工程で、再処理としての分離回収操作を構成できることが明らかとなった。

第五章では、長半減期核種であり、陰イオンとして存在する可能性があるため、廃棄物の処理･処分における地層での核種移行の観点から、分離回収すべき元素とみなされている Tc の分離法について検討した。Re を Tc の模擬元素に用いた 17 成分硝酸水溶液による実験から、本再処理法における U 回収後の溶

液に、Re のほぼ全量が溶存することが分かった。また、Re(VII)の沈殿剤として、塩化テトラフェニルホスホニウムを使用することにより、Re(VII)をほぼ100%沈殿分離することが可能であった。従って、Re(VII)と Tc(VII)の化学的性質が類似することを鑑み、アルカリ性水溶液中における陽極溶解工程において、溶解液中に Tc が Tc(VII)として存在する場合、U 回収後の溶液に Tc のほぼ全量が溶存することが示唆された。また、U 回収後の溶液から Tc を沈殿分離する方法として、塩化テトラフェニルホスホニウムの沈殿剤としての有用性を見出すことができた。

第六章では、本再処理法において使用する大量のナトリウム化合物に起因する塩廃棄物の発生量低減を目的として、炭酸水素ナトリウムの晶出による Na^+ の回収について検討した。本再処理法における一連の工程を経た後の溶液には、Na^+が大量に存在し、強アルカリ性の水溶液となっている。これに二酸化炭素を吹き込むことにより、炭酸水素ナトリウムが結晶として晶出する。3M（M = $mol \cdot dm^{-3}$）水酸化ナトリウム水溶液を使用し、二酸化炭素の吹き込みによる炭酸水素ナトリウムの晶出を行った結果、溶液の冷却により、約 70%の Na^+を回収することに成功した。これにより、溶液中に含まれる Na^+を、炭酸水素ナトリウムの溶解度程度まで回収できることが明らかとなった。また、回収した炭酸水素ナトリウムは、加熱分解により炭酸ナトリウムにすることができ、これらのナトリウム化合物は、本再処理法における陽極溶解工程で使用する炭酸ナトリウム-炭酸水素ナトリウム混合溶液に再利用することが可能であることから、塩廃棄物の発生量を低減できる可能性を見出すことができた。

第七章では、アルカリ性水溶液中における Pu(IV)の挙動について検討した。本再処理法における陽極溶解工程において、PuO_2 が UO_2 と同様の溶解機構であることを前提に、標準電極電位から Pu(VI)へ酸化されると予測した。従って、Pu は炭酸プルトニル錯体を形成して溶解すると判断した。しかし、Pu の安定な酸化状態が 4 価であり、α崩壊が関与する自発的な Pu(IV)への還元が生じる

ことから、本再処理法において Pu(IV)が生成する可能性も示唆される。Pu(IV)を使用した実験によると、炭酸イオンを含む pH9 付近の弱アルカリ性水溶液中では、沈殿の生成が観測され、炭酸錯体等の溶存種としての Pu(IV)溶解量は極めて低く、1 mM 以下となった。また、水酸化ナトリウムの添加により強アルカリ性となった水溶液中では、加水分解種と思われる Pu の沈殿が生じ、溶液中 Pu 濃度は 7 ppm（ppm = $mg \cdot dm^{-3}$）程度であった。以上から、本再処理法の陽極溶解工程において、自発的還元等により Pu(IV)が生成された場合、1 mM 以下の希薄な濃度であれば、加水分解や重合等による沈殿生成を回避することができると判断した。

使用済燃料の再処理法の構築は、核燃料サイクルの確立にとって欠くことのできない条件であり、ひいては原子力エネルギーの存続を確固たるものとするための一要因であると考える。そのためには、第一に、再処理における安全性がいかなる場合にも確保されなければならい。そして、再処理を行うことによりもたらされる環境への負荷、すなわち廃棄物の発生が最小限度に抑えられ、廃棄物の処理·処分に係る信頼性が保たれることが重要である。本研究では、これらの要求を満たすべく、アルカリ性水溶液を媒体とし、分離すべき元素について廃棄物処理·処分の見地を取り入れた新しい再処理法を提案した。これに基づく実験室規模での検討により、本再処理法の構築に必要な基礎データを収得し、再処理法としての新たな可能性を見出すことができた。今後、本再処理法が工学的見地においても成立し得るためには、依然として乗り越えなければならない課題が残されている。本再処理法の最重要工程とも言える、アルカリ性水溶液中における使用済燃料の陽極溶解では、如何に効率良く燃料に導電し、酸化反応を促すかが重要となる。この問題を解決するためには、アルカリ性水溶液中における陽極酸化による燃料の溶解について、その反応機構を明らかにし、溶解速度や溶解密度及び燃料の伝導度等の基礎データを更に蓄積する必要がある。また、本研究では、Pu やマイナーアクチニドの Np 及び Am, Cm の挙動については、文献等の知見に負っているところが多い。これらの挙動を

確実に把握するためにも、実燃料を使用したデータを収得する必要がある。さらに、本研究では言及していない使用済燃料中のヨウ素の除去に関し、本再処理法における挙動を追跡し、分離法を検討する必要がある。これらの課題を克服することが、本再処理法の工学的成立に向けてのアプローチであると考える。

原子力エネルギーの平和利用の展望に即した再処理の技術開発に、「安全性」の確保は不可欠なものである。また、放射性廃棄物の処理･処分を鑑み、核燃料サイクルは「ダウンストリーム」からのアプローチにより構築されるべきである。本研究は、上記の観点に基づく、アルカリ性水溶液を媒体とする新しい画期的な再処理法として、核燃料サイクルの確立に貢献できる可能性を有する。

謝辞

本研究を行うにあたり、その機会と多大なるご指導、ご教示を賜りました本学名誉教授の冨安博先生に深く感謝すると共に厚く御礼申し上げます。

本研究全般にわたり多くのご指導、ご援助を頂きました池田泰久助教授に心より感謝いたします。また、原田雅幸助手には、ウランの取り扱いをはじめ、本研究に必要不可欠である実験の遂行に関し、数多くのご指導を頂くと同時に多大なるご尽力を頂きました。深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、麻生雅美氏をはじめとする東京電力株式会社の方々にご支援を賜りました。厚く御礼申し上げます。

ウラン酸化物燃料及び 13 元素入り模擬使用済燃料ペレットの調製並びにシステムの評価検討について、長谷川伸一氏、半沢正利氏をはじめとする三菱マテリアル株式会社の方々にご協力頂きましたことを厚く御礼申し上げます。

本研究における ^{237}U 及び ^{137}Cs によるトレーサー実験は、東北大学金属材料研究所附属材料試験炉利用施設における共同利用研究により行われたものである。実験を遂行するにあたり、塩川佳伸教授、三頭聡明助教授をはじめとする同研究所の方々には、数多くのご指導並びにご尽力を頂きました。また、試料の照射にあたり、東北大学理学部附属原子核理学研究施設の方々にご指導並びにご協力頂きました。心より感謝いたします。

東海大学工学部原子力工学科の大江俊昭助教授には、廃棄物処分に関する大変貴重な情報を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本研究における Pu(IV)の挙動に関する実験を遂行するにあたり、Mr. Robert Williamson、Dr. Richard P. Bush、Mr. Chris Mason をはじめとする AEA Technology の方々並びに野上雅伸氏をはじめとする財団法人産業創造研究所の方々に、ご支援、ご協力を頂きました。また、サミット AEA 株式会社の古沢永子氏並びに英国住友商事の石川丈士氏にご協力を頂き、本研究を成果あるものに推進することが出来ました。深く感謝いたします。

本研究は冨安研究室の諸先輩方のお力添えあってこそ為し得たものであり、殊に、博士課程卒業生である浅野裕一郎氏、修士課程卒業生である藤野真也氏

（現在、株式会社日立製作所勤務）には多大なるご指導、ご助言を頂きましたことを心より感謝いたします。

本研究で燃料の陽極溶解を行うに当たり、社会人博士課程卒業生の水口浩司氏（現在、株式会社東芝勤務）に、電気化学に関する知識をはじめ、実験に関する多くのご助言を頂きました。また、東北大学金属材料研究所における共同利用研究を行うに当たり、博士課程卒業生の山村朝雄氏（現在、東北大学金属材料研究所勤務）に、多大なるご指導及びご尽力を頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

Dr. Zsolt Fazekas 並びに金聖潤氏をはじめとする先輩諸氏並びに冨安研究室及び池田研究室の皆様には、研究のみならず多岐にわたりご協力を頂きました。皆様に厚く御礼申し上げます。

2001 年 3 月

浅沼徳子