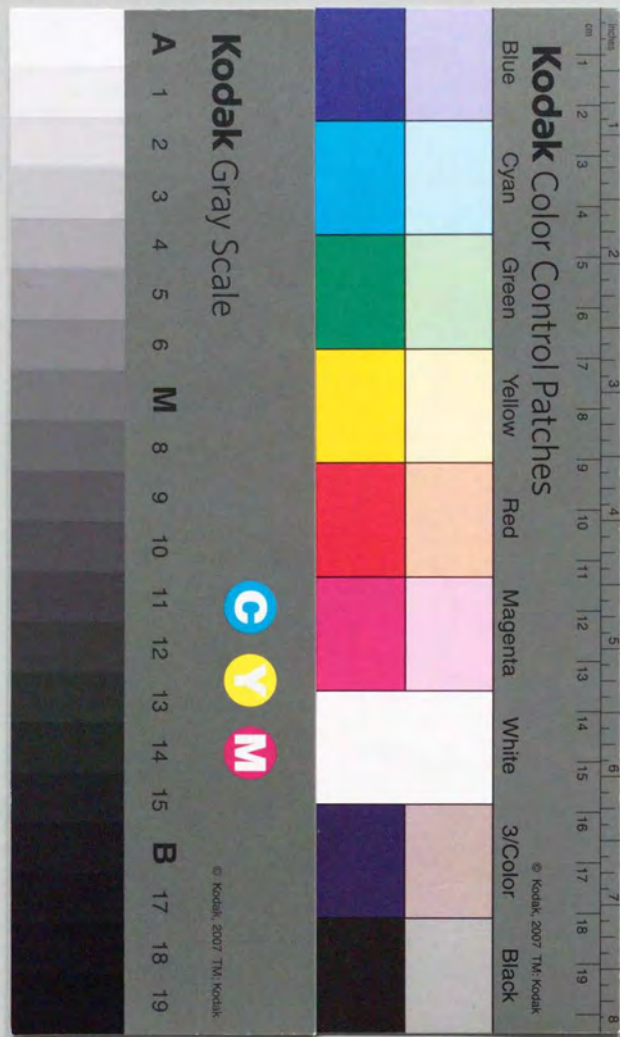


再処理プロセスの
廃棄物低減化に関する研究

小 沢 正 基



再処理プロセスの
廃棄物低減化に関する研究

平成5年4月

小 沢 正 基

目 次

概 要	1
第1章 序 論 現行再処理プロセスの課題と改良の方策	8
1-1 PUREX プロセス（従来法）の方法、課題	9
1-2 本研究の目的及び範囲	11
第2章 技術的背景	18
2-1 PUREX プロセスへの電気化学法の適用	18
1. in situ 電気化学プロセスの展開	18
2. メディエータによる間接電解法	19
2-2 溶媒抽出法による核種分離の方法	21
1. 核種分離のための溶媒抽出法の要件	21
2. TRU 分離抽出剤及び高レベル廃液	22
第3章 PUREXプロセスの改良研究	28
3-1 ウラン、プルトニウム分配プロセスのソルト・フリー化	29
1. 還元分配プロセスにおける諸反応	29
2. HAN による還元分配フローシート	34
(1) HAN/ヒドラジンによる還元分配フローシート	34
(2) HAN による還元分配フローシート	36
3. 非還元分配フローシート	40
(1) パラメータ最適化による酸分配フローシートの改良	40
(2) 還元剤の併用による酸分配フローシートの改良	48
4. まとめ	50
3-2 プルトニウム再酸化プロセスのソルト・フリー化	54
1. 再酸化プロセスにおける諸反応	54
2. 還元分配生成液の電気化学的再酸化	58
(1) 硝酸中の金属イオン/HAN/ ヒドラジンの分極挙動	58
(2) 硝酸中の金属イオン/HAN/ ヒドラジンの定電流電解酸化挙動	60
3. in situ 電解槽の工学的検討	73
(1) in situ 電解槽の構造	74
(2) 実規模電解槽によるフィールド電解試験	74
(3) ヒドラジン電解反応における物質収支	76

(4) ヒドラジン電解反応におけるエネルギー収支	81
(5) 電極材料の耐食性	86
4. まとめ	91
3-3 溶媒再生プロセスのソルト・フリー化	96
1. ヒドラジン系試薬による劣化溶媒の洗浄特性	97
(1) 溶媒洗浄試験	98
(2) 模擬劣化溶媒中の不純物の洗浄挙動	99
(3) γ 線照射済溶媒中の不純物の洗浄挙動	103
(4) 高レベル廃液接触溶媒中の不純物の洗浄挙動	105
(5) 実高レベル劣化溶媒中の不純物の洗浄挙動	106
2. 洗浄機構	108
(1) HDBPの洗浄機構	108
(2) ジルコニウム及びジルコニウムの洗浄機構	112
(3) 界面クラッドの生成挙動	114
3. ソルト・フリー溶媒洗浄フローシート試験	119
4. 廃ソルト・フリー溶媒洗浄試薬の電気化学的分解	121
5. まとめ	126
第4章 核種分離による高レベル廃液中の長寿命核種の除去	130
4-1 TRU 核種の PUREXプロセス内挙動	130
1. PUREX プロセスにおける TRU核種の分配	130
(1) 実規模再処理抽出フローシートにおけるTRU 核種の挙動	131
(2) 実再処理施設の抽出プロセスにおけるネプツニウムの挙動例	136
2. TRU 核種の抽出挙動に関するシミュレーション研究	139
(1) ネプツニウムの抽出特性	139
(2) 検証計算	142
3. 抽出フローシートにおけるネプツニウムの挙動の評価	146
4. まとめ	151
4-2 溶媒抽出法によるTRU 核種の分配	155
1. 二座配位型抽出剤(CMPO)によるTRU 核種の分配	155
(1) CMPOの化学的特徴とTRUEX 溶媒抽出法のプロセス要件	155
(2) CMPOのTRU 抽出特性	158
(3) 溶媒劣化及び洗浄	163

2. TRUEX核種分離プロセスのフローシート研究	165
(1) フローシートの選定	166
(2) 抽出及び洗浄部における各核種の抽出挙動	168
(3) 逆抽出部における各核種の逆抽出挙動	171
(4) TRUEX プロセスにおける核種分離機能の改良研究	173
3. まとめ	178
第5章 新しい再処理システムの提案	184
第6章 結 論	189
謝 辞	197
発表論文目録	198
特許出願目録	200

概 要

本論文は使用済核燃料再処理プロセスから発生する放射性廃棄物の低減化を目的とした、PUREXプロセス並びにTRUEXプロセスの研究から構成される。

PUREXプロセスはTBP抽出剤を用いた使用済燃料中のウラン及びプルトニウムの分離法で、その優れた抽出能及び選択性と、湿式法に特有のスケールアップの容易さから工業規模への展開にも成功してきた。しかしながら、従来法の PUREXプロセスでは使用済燃料中に含まれる長寿命 TRU核種の一部が回収されない。また PUREXプロセスの各工程ではあまねく反応試薬としてナトリウムの塩類が用いられ（“Salt”法；以後ソルト法）、その結果、抽出操作の過程で種々の放射能レベルの含塩廃液が生じ、後続した廃棄物処理工程の廃液濃縮減容化の過程での濃縮操作を複雑化させている。結局 PUREXプロセスからの放射性含塩廃液の問題は、高レベル廃液の処理・処分及び管理の問題へと帰着する。PUREXプロセスについてのこれらの課題は、核分裂生成物及びプルトニウムの含有量の多い高燃焼度使用済燃料、或いは高速炉使用済燃料を扱う次世代再処理施設にとって、最初に解決すべき課題であろう。

本研究の目的はナトリウムの塩類を用いる現反応操作体系から、(i) 後処理の容易な試薬を利用する、(ii) 電気化学法をin situ に適用する、或いは両者の組み合わせによりPUREXプロセスから発生する放射性の含塩廃液の徹底的な低減化を図る、つまり無塩化(“Salt-Free”；以後ソルト・フリー)PUREX体系への移行であり、また、(iii) 高レベル廃液系にTRU核種抽出分離プロセスを設けて、高レベル廃液の非 α 化(“TRU-Free”)を図る、即ち(i)、(ii)、(iii)による再処理システムの高度化である。なお本論文の扱うプロセス研究と並行して、遠心抽出器、in-line フォトメータ等の次世代型プロセス・計装機器が開発されつつある。従って本法の研究成果はこれらの先進機器を使用する抽出サイクルに適合させることを前提としている。

本文は6章より構成されている。

第1章では現行の PUREXプロセスを廃棄物の視点から整理し、電気化学反応系を適用することによる改良の方策を述べる。また高レベル廃液からの TRU核種分離研究の方針を整理し、本研究の目的及び範囲を明確化する。

第2章では本 PUREXプロセスの改良研究の基盤技術である電解酸化還元法の PUREXプロセスへの適用研究の経緯と、還元分配生成液の酸化法として用いる間接電解法(Mediation;以後メディエーション)を概説すると共に、各種溶媒抽出法による高レベル廃液中の核種の分離法について概観する。

第3章は PUREXプロセスの各工程のソルト・フリー化に関する研究の本論である。

3-1節ではプルトリウムを還元状態で分離する還元分配法（従来法）と非還元のまま分離する非還元分配法の両法について検討した。還元分配法では、実高速炉使用済燃料を用いたフローシート試験において、主に還元剤条件に着目しその最適化を研究した。ここでは、[HAN(Hydroxylamine nitrate)]/[Pu(IV)] 反応に関する化学量論比の最適化と、HANの安定剤としてのヒドラジンの効果を検討し、HAN 単独による分配フローシートの検証を行った。還元剤の量は基本的には還元対象の使用済燃料中のプルトリウム量に依存するが、実フィールドではプルトリウム量以外に、操作条件、装置条件がプロセス条件に複雑に影響し、還元剤の反応量を理論値とはかけ離れたものになっている。本研究では平均燃焼度(13800~94800MWD/t)の高速炉燃料を用いた向流多段抽出試験において、所定の分配目標値を満足させるための還元剤条件を実験的に特定する。その結果、ウラン負荷溶媒へのプルトリウム流出量の制御に関し、HAN還元剤量は $2.5 \leq \text{HAN}/\text{Pu} \leq 4$ の最適域が得られることを示す。次に同法によるヒドラジンの添加を廃した HAN還元分配フローシート試験から、HAN 還元剤量の最適域は変わらず、予想された亜硝酸の妨害は実フィールドの分配操作系では無視しうる程度であることを明らかにする。以上の研究から、適正量の HANを添加する限りにおいてヒドラジンは必要とせず、HAN 単独還元分配フローシートが成立することを示す。また亜硝酸による Pu(III)の自触媒酸化反応を抑制するための、やや低温（例えば15℃）での還元分配操作法を提案する。

非還元分配法の一つであるAcid-split法（酸分配法）は、(i) 化学試薬の供給が不要である、(ii) 分配に伴う廃棄物が生じない、(iii) 分配液の再酸化が不要である、(iv) 故にプロセス設備が簡素化される等の特長を備える方法である。しかしながら、既往の方法は低温（5℃）、低 TBP濃度（10%）を基本とした、極めて操作性の限られたフローシートに留まっている。そこで実際の高速炉燃料再処理の分配工程で成立しうる酸分配フローシートの構築を目的として、通常 TBP濃度（30%）及び分配温度5℃の条件において、既往抽出計算コードを用いて各操作因子の分配特性に及ぼす影響解析を実施し、それによる酸分配フローシートの最適化を検討する。この検討で、調整酸供給段の位置が重要な因子であり、それを考慮に入れた30% TBP酸分配フローシートが従来の還元分配法とほぼ同等の分配性能を与えることを明らかにする。次に酸分配法の成立領域の拡大と更なる分配性能の向上を目的として、還元剤を併用する酸分配フローシートの改良を検討する。その結果、5℃の酸分配フローシートに少量のHANを併用することによりウラン装荷溶媒中へのプルトリウムの流出量が指数関数的に減少することを示す。これによりプルトリウムに対し5% HANを併用する15℃の、TBP30%酸分配フローシートを提示する。本研究では還元及び非還元分配の両法に共通して、従来推奨されてきた昇温（例えば45℃）による分配法とは逆の、むしろやや低温化による分配性能の向上とそれによる還元剤の大幅な削減の可能性を提案する。

3-2節では、分配工程で生成した還元分配生成液中の余剰還元剤及び Pu(III)の再酸化に関するin situ 電解酸化法を論じた。従来のソルト法、即ち亜硝酸ソーダ或いは NOxガスによる方法では、再酸化の結果として α -放射性含塩廃液及び α -エアロゾルが発生した。また、所定の酸化分解効率を得るには、昇温化と所定の反応時間が必要で、そのために複数の反応塔槽類を複雑に組み合わせる必要があった。これに対し in situ電解酸化法が成立すれば、(i) 試薬添加の必要がない、(ii) 放射性含塩廃液が発生しない、(iii) 酸化後の亜硝酸濃度は極めて微量と推定されるので亜硝酸除去を必要としない、従って(iv) 試薬供給工程を含めたプロセス設備の簡略化が図れる、等の点で有利と考えた。本研究は還元分配生成液の電気化学挙動を、模擬還元分配液及びPu(III)/HAN/ヒドラジン硝酸溶液を用いた分極挙動及び定電流電解試験から明らかにし、電解酸化成立条件の抽出を行った。Pu(III)/ヒドラジン硝酸溶液の電解酸化挙動に比べ、HANに関する電気化学的特性は従来殆ど検討されていない。アノード分極挙動及び定電流電解法による予備検討では、HAN は硝酸溶液中で電気化学的に極めて安定であり、通常の電極反応による分解は現実的でない。しかしながら、無隔膜電解下で、カソード反応で生ずる亜硝酸、またFe(II)、Ce(III) 及びPu(III) の様な金属イオンが共存した電解システムにおいて、HANの電解酸化速度は著しく促進される。即ち、HAN酸化の電極反応系においては、これら金属イオンが触媒、メディエータとして作用する間接電解機構が成立し、この系ではHAN/メディエータ間の化学反応が律速段階であることを実験的に明らかにする。系統的な定電流電解実験を通じ、間接電解反応の成立にはメディエータの消費を抑制するカソード条件の選定が重要であることを示し、最適化した定電流電解条件ではHAN/Pu(III)/ヒドラジンが定量的に酸化され、in situ 電解酸化法がPUREXプロセスにおいて成立することを実証する。次に、PUREXプロセスに適合する in situ電解槽を設計する為にはプロセス化学的な検討の他、電解槽工学的な研究が必要である。このためにKfK(カールスルーエ原子核センター)の実規模電解槽を用いて、ヒドラジン/U(IV)を定電流電解酸化し、電解槽に固有の物質及びエネルギー収支を検討した。反応生成物収量と電極反応式から、各電極反応が分担する電流値が得られ、その収支より不安定な中間反応生成物の生成量が推定できる。また電極反応にまつわる熱収支の実測値と過電圧からの計算値が定量的に一致したことから、ヒドラジン電解反応を構成する反応構成とその成立条件を検証できた。in situ電解槽はPu(III/IV)/HAN溶液或いはシュウ酸のような有機酸を通電状態で扱わねばならない。従って電解槽の構成材料には従来の PUREX装置材料に要求された以上の高耐蝕性が求められる。そこで先ず PUREXプロセスの溶液、殊に沸騰下の高濃度のプルトリウム溶液及び使用済燃料溶解液に関する腐食性を、実液を用いた浸漬試験或いはフィールド腐食試験により明らかにする。ついで分極条件下における腐食試験から白金被覆チタン材が両電極材料としてふさわしいことを明らかにする。

3-3節は溶媒再生プロセスのソルト・フリー化に関する研究である。模擬劣化溶媒、 γ 線照射劣化溶媒及び劣化溶媒中の溶媒劣化物及び不純物に対して、シュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジンなどのソルト・フリー試薬の洗浄特性を検討した。回分試験で得た溶媒中の各不純物に対する洗浄効率を洗浄後の液のpH値で整理し、その結果を基に洗浄機構を議論した。溶媒中のHDBP及びルテニウムの洗浄効率は洗浄剤中のカチオンの種類に無関係に洗浄液のpH値で整理できる。これから水酸イオン等アニオンによるDBPへの解離が物質移動を促進する仮説を提示できる。ルテニウムの洗浄効率は、HDBPに比べより明確にpH依存性を示した。ルテニウムに対しては強塩基性の試薬が高洗浄効率を与えた。シュウ酸系洗浄剤は低pH領域においてもジルコニウムに対する高洗浄性を維持する。水酸イオンの効果に加え、シュウ酸イオンの錯化作用がZr-DBP錯体の解離を誘起し、低pH条件においてもジルコニウムの物質移動を促進したと解釈される。 γ 線照射量の増加は劣化溶媒中のDBPに対して特異的に洗浄効率の低下を引き起こす。またシュウ酸ヒドラジンではルテニウムの洗浄効率の低下が顕著になる。劣化溶媒中の不純物に対する洗浄効率は、模擬溶媒及び γ 試験での値からさらに低下する。しかしながら、高pH条件における定量的洗浄効果が ^{90}Zr 及び ^{106}Ru で確認された。また ^{106}Ru 洗浄に対し、ヒドラジン系洗浄剤の効率は炭酸ソーダとほぼ同様であり、またプルトニウムに対するシュウ酸ヒドラジン洗浄の有効性が認められた。界面クラッドの生成は、炭酸ヒドラジンの場合洗浄液のpH値が中性領域で生成量が極大となる。高pH溶液による界面クラッドの解消効果は、実再処理施設の ^{106}Ru を主成分とした界面クラッドについて実証された。一方シュウ酸ヒドラジンでは界面クラッドの生成は少なく、この特性は洗浄システム構築の上で考慮すべき要件となる。以上の系統的洗浄試験の結果から、シュウ酸ヒドラジンを前段に、炭酸ヒドラジンを後段に配する二重ソルト・フリー洗浄システムが案出された。洗浄後の炭酸ヒドラジン、シュウ酸ヒドラジン廃液は定電流電解法により定量的に分解し炭酸ガス、窒素ガス等へ転換する。廃洗浄剤分解の電極反応は非可逆であり、従ってカソード条件は比較的任意に設定できる。アンモニア生成等の副反応はカソード電流密度を緩和することで抑制できた。以上の研究からシュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン及び硝酸洗浄から構成される二重ソルト・フリー溶媒洗浄法及び廃洗浄試薬の電気化学的分解プロセスによる新しい溶媒再生システムを提示した。

第4章では高レベル廃液中の長半減期TRU核種を低減化するための、PUREXにおけるTRU核種挙動の解析及び制御の検討、またTRUEX法による高レベル廃液からのTRU核種分離に関する研究を論ずる。

4-1節ではTRU核種のPUREX内挙動を実規模再処理抽出フローシートにおける実測値及び計算コードによるシミュレーションで検証し、ネプツニウムをPUREX内に留めるための要件を検討した。後期分配方式(第2サイクル分配)を採用する実規模再処理抽出フローシートにおけるTRU核種の挙動の概要は次のようであった。TRU(III)のアメリカニウム及びキュリウムは、共除染サイクルではほぼ全量が抽出廃液に移行するが、ネプツニウムについてその移行経路が多岐にわたる。共除染サイクルでは最大約10%が抽出廃液へ移行する。分配サイクルでは、抽出工程入量の約60%が抽出廃液へ移行し、ウラン系およびプルトニウム系への移行率はそれぞれ約1.5~6%、および約30~40%である。プルトニウム精製サイクルでは、抽出廃液への移行は見られず、プルトニウム製品へは抽出工程入量の約15~40%が移行する。但し、このうち分配サイクルへのリサイクル溶媒への移行もある。また、ウラン精製サイクルについては、抽出廃液への移行が見られ、ウラン製品への移行率は抽出工程入量の約1%である。このような挙動傾向は、後期分配方式を採用している他再処理施設の抽出プロセスでの挙動と類似している。

次に既往抽出計算コードにより、Np(IV)の抽出挙動特性を定量的に検証し、その計算結果から各工程内の主要ポイントにおけるネプツニウムの原子価状態を評価した。その結果、共除染サイクルで抽出廃液へ移行するネプツニウムはNp(V)であり、Np(VI)はウラン、プルトニウムと挙動を共にする。分配サイクルの供給液中にはNp(V)が存在し、抽出時に抽出廃液へ移行する。このNp(V)は共除染サイクルの逆抽出部から酸調整の間に生成したものと考えざるを得ない。分配サイクルの分配部ではネプツニウムはNp(VI)からすべてNp(IV)に還元されると仮定すると、フローシートでの挙動と計算が良く一致する。プルトニウム精製サイクルでは、酸化工程で分配サイクルからのNp(IV)の大部分がNp(V+VI)に酸化されるが、割合としては、Np(VI)が多い。ウラン精製サイクルでは供給液中のネプツニウムはNp(IV)と考えられる。ウラン製品側への移行率はかなりの幅がある。計算による評価では溶媒中へのNp(IV)の移行率はO/A比の増加および抽出時の酸度の増加と共に増加するので、挙動実績における移行率の幅もこれらパラメータ変化の影響によるものである。以上の後期分配方法をモデルとした検討から、ネプツニウムのプルトニウム製品中への定量回収を目的とするPUREXフローシート構築の要件を抽出した。PUREXプロセスのモデルを早期分配方式(第1サイクル分配)とした場合、ネプツニウムの抽出は燃料溶解液中の各原子価の存在割合と抽出洗浄部で亜硝酸によるNp(V)のNp(VI)への酸化反応の成立に依存し、この機構では抽出器内でのネプツニウムの滞留時間が重要な因子となる。遠心抽出器のような短時間抽出操作系で定量抽出を達成するには、水相中におけるNp(V)のNp(VI)への酸化の促進が必要となる。また後期分配方式を採用するフローシートでは、共除染サイクルの共通抽出部でのNp(V)の生成は不可避のように考えられる。恐らく後期分配方式は、ネプツニウムの定量抽出を指向したフローシートでは好ましくない。分配部ではネプ

ツニウムはPu(IV)の還元剤の種類で挙動が異なる。むしろ酸分配フローシートにおけるNp(VI)の抽出挙動を今後検討する必要がある、ネプツニウム制御性で HAN還元分配法又は改良酸分配法かの選択がなされる可能性もある。プルトニウム精製サイクルではPu(III)/HAN/ヒドラジンの電解酸化時におけるNp(V)の酸化還元挙動が重要である。Np(V)はPu(III)により還元されてNp(IV)が生成するので、in-Situ電解槽ではNp(IV, V)の電解酸化条件を検討すべきである。

4-2節では TRUEX法による高レベル廃液中の TRU核種分離の成立性と改良研究を論ずる。TRUEX法は種々の液性の溶液からTRU核種を選択的に回収することを目的に開発された方法であるが、PUREXプロセスから生ずる高レベル廃液中の TRU除去に関する検討は殆どなされていない。そこで本研究では分離研究の対象液を高速炉燃料再処理試験で生じた高レベル抽出廃液とし、0.2MOφD[IB] CMPO-1.0~1.4MTBP-n・dodecane(TRUEX溶媒)を用いた回分式及び小型ミキサセトラによる向流多段抽出試験を実施し、その適用性、課題の抽出を図ることとした。これらの基礎試験結果を基に、更なる抽出分離性の向上或いはソルト・フリー化を指向した TRUEXフローシートの改良研究を実施した。TRUEX法による高レベル廃液中のTRU核種分離プロセスの主な成果は次の様にまとまる。TRUEX 溶媒は、二座配位型抽出剤の特徴である広範な硝酸領域からのTRU(III, IV, VI)及び RE(III)を定量抽出することが可能である。Np(V)は難抽出性であるが、高硝酸酸性下で充分不均化平衡させた場合ネプツニウムの抽出率を向上させることができた。高レベル抽出廃液(以後、HAR)を処理する場合は、TRUEX溶媒のCMPOの添加量は TBP に対し1/5でよい(0.2MCMPO-1.0MTBP-n・dodecane)。しかしながら被抽出種濃度が高い、高レベル濃縮廃液を対象とする場合、第三相生成の回避のため TBPの添加量を増す等の操作が必要となる。第三相の生成は被抽出種の種類、濃度、操作温度、硝酸濃度、希釈剤の性質等種々の要因で生成領域が定まるが、TRUEX溶媒の様な二成分系の溶媒では溶媒組成が重要である。例えば高レベル濃縮廃液を未希釈で処理する場合、TBP濃度 $\geq 1.4\text{M}$ 、操作温度 $\geq 40^\circ\text{C}$ を推奨した。 γ 線で $0\sim 10^4\text{R}$ 照射した TRUEX溶媒中の不純物に対して、シュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン及び炭酸ソーダによる洗浄試験を実施し、ルテニウムの洗浄が高pH条件で可能であることを認めた。ウランについても同様の挙動が得られた。HARの向流多段抽出試験では、供給液の調整は Np(V)を対象とする以外不要である。分配比の硝酸濃度依存性が緩和であるため、抽出操作は安定している。HAR中からのTRU除去に関して、除染係数として $>10^3$ が得られた。HAR中の主要核分裂生成物の内、アンチモン、セシウムはほぼ完全に廃液中に移行した。希土類元素、ジルコニウム、モリブデン及びルテニウムは易抽出性の妨害核種であるが、ジルコニウム及びモリブデンはシュウ酸を0.03M添加することで非抽出性に転換できる。ルテニウムはシュウ酸の効果はないが、HARを高硝酸濃度化することで大部分を非抽出化できる。また、洗浄部でのダ

ブルスクラブ及び高pH下の溶媒洗浄も除去に有効である。また逆抽出挙動に関してルテニウムの他、プルトニウムの TRUEX溶媒への強固な保持が認められた。しかし、逆抽出部での希硝酸、HAN、シュウ酸及び炭酸ソーダでの洗浄により、プルトニウムの80%、ルテニウムの98%以上が水相に回収できた。特に最終段の炭酸ソーダ洗浄が溶媒の両核種の除去に有効である。本法はソルト・フリーではないが廃溶媒の処分時等における非定常的な除染に使用できる見通しを得た。

第5章においては、3章及び4章で明らかにした結果に基づき、ソルト・フリー化したPUREXプロセスと改良したTRUEXプロセスで構成した抽出サイクルからなる、新しい再処理システムの概念を示す。

第6章は、本論文の結論である。

第1章 序論 現行再処理プロセスの課題と改良の方策

硝酸酸性の使用済燃料溶解液と抽出平衡にある抽出剤(TBP; Tri-Butyl Phosphate)に対して、核分裂生成物を始めとする不純物の抽出性はウラン及びプルトニウム、即ち製品に比べて有為に低い。湿式 PUREX法による使用済燃料再処理の方法は、この現象を利用し有機相にウラン、プルトニウムを残し、不純物を高レベル廃液中にそれぞれ分離すること(抽出・洗浄操作)を基本としている。有機相に抽出されたウラン及びプルトニウムに対し、Ⅲ価プルトニウムのTBPに対する分配比がウランに比べ極めて低いことを利用して、低硝酸濃度条件下でプルトニウムの原子価をⅣ価からⅢ価に還元し、プルトニウムを選択的に水相に戻すことで、ウランとの相互分離が達成される(分配操作)。有機相中のウランは希硝酸で再び水相に戻される(逆抽出操作)。PUREX法は、即ちプルトニウムの還元を利用するウランとの分離法である(Plutonium-Uranium-Reduction-Extraction)。抽出/洗浄/分配・逆抽出の各ステップで構成される一連の分離精製操作を「抽出サイクル」と称する。通常抽出サイクルは多重化(複数化)し、抽出操作を繰り返すことによって製品純度の向上が図られる。抽出サイクルの多重化に伴い、サイクル間でプルトニウム原子価の再調整が必要になる。分離操作で劣化したPUREX 溶媒(30%TBP・n-dodecane)は洗浄を施し、不純物を除去した後、リサイクル使用に供される。従来法では、プルトニウム原子価の調整及び溶媒洗浄にはナトリウムの塩類が用いられる。これらの操作は各抽出サイクル毎に必要で、従って必然的に放射性の含塩のプロセス廃液が生ずる(“ソルト”プロセス)。

現行の再処理システムは、高純度のウラン及びプルトニウム製品を、それぞれ別個に高い収率で回収することを目的とした、PUREXプロセスの設計、運用を特徴としている。従って、PUREX法にまつわる従来の技術開発は、経済性の向上を念頭に入れた製品純度、回収率の向上の為のプロセスの改良と、それを可能とするプロセス装置類の改良に向けられてきた。しかしながら高純度の製品を保证するための多重化抽出サイクルからは、放射性の含塩廃液も多量に排出され、後段の廃棄物処理工程の負担となることも事実である。プロセス廃液はまた、使用済燃料の燃焼度及びプルトニウム含有量の増大で、或いはプラント処理量の増大でその量を増加してゆく。

一方、現行の PUREX法では使用済燃料中のアクチニドの内、ウラン、プルトニウム及びネプツニウムの一部が回収されるのみである。白金族元素、テクネチウム等の稀少金属、またアメリカシウム、キュリウム及び一部のネプツニウムは高レベル廃液中に廃棄される。これら TRU核種は長寿命核種であり、高レベルガラス固化体の毒性が長期に渡り減衰しない原因核種である。しかしながら最近の研究で、これら TRU核種の一部は高速炉で消滅が可能であることが明らか

となった。故に、高レベル廃液からの TRU核種の分離は TRUの高速炉へのリサイクルにとって重要な技術となる。

以下、本章では従来の再処理システムを支える PUREX法の課題を整理し、本研究が目指す新しい再処理システムを構築する為の方策を考察する。

1-1 PUREXプロセス(従来法)の方法、課題

Fig. 1-1⁽¹⁾ は既往の大規模再処理工場が採用している PUREXプロセスのモデル(従来法とする)の概念と、PUREX プロセス及び TRU核種分離プロセスからなる、新しい再処理システムの概念を比較して示した。

PUREX プロセスの構成はプルトニウムの分配位置の違いにより、早期(第1サイクル)及び後期(第2サイクル)と分けられるが、採用したモデルは早期分離法とした。

1) マイナー核種の制御

従来法ではマイナー TRU核種(アメリカシウム、キュリウム及びネプツニウム)の挙動制御はなされない。通常の PUREXプロセスでは高レベル廃液に移行する。ネプツニウムの回収は旧ソ連、アメリカ等で実施されているが民生用ではない。ネプツニウムは溶解、調整及び抽出条件で移行挙動が微妙に変化するが、多くはウラン製品

以外、即ちプルトニウム製品或いは高レベル廃液中に分配される。マイナー TRUの PUREXプロセスにおける挙動は4-1節で詳細に議論する。使用済燃料中には単位トン当たり数キログラムの白金族元素及びテクネチウム等の稀少金属が含まれる。これらは、一部硝酸に溶解せず不溶性残渣を構成する他、溶解したニトрат錯体は一部抽出され、抽出器内で

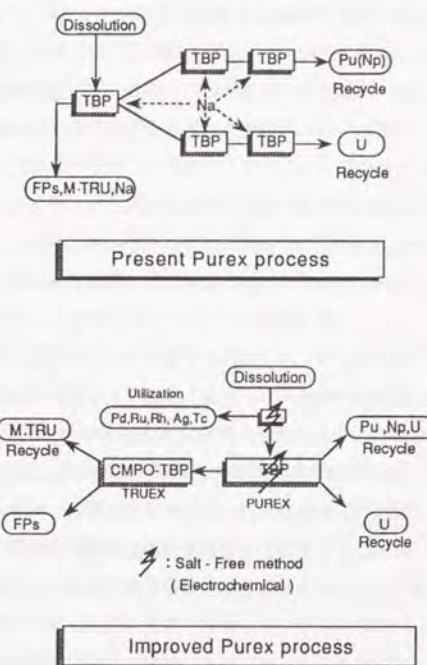


Fig. 1-1 An Advanced Reprocessing System

界面クラッドを生成して抽出操作を妨害したり、製品の汚染を引き起こすことがある。またテクネチウムイオンは分配工程で還元試薬の分解反応に関与して化学的に不安定な物質を生み出す。テクネチウム、ルテニウム及びネプツニウムは高レベル廃液からの TRU核種分離プロセスにおいても挙動制御の困難な核種であることが最近の研究で明らかになりつつある。PUREX溶液からの希少金属類の除去について、本論文では扱わないが研究の前提とする。

2) 分配及び再酸化の方法

ウラン及びプルトニウムの相互分離は還元剤の添加或いは電解還元法による還元分配法が一般的である。還元試薬にはヒドラジンで安定化したウラナス溶液 (U(IV)) 或いは HAN が用いられる。高純度の製品を得るためには抽出サイクルの多重化による除染が必要で、その為にプルトニウムの再酸化と液中の未分解の還元剤及び安定剤の完全な酸化/分解が必要とされる。従来法では酸化試薬として NO_x ガス或いは亜硝酸ソーダ等が一般的である。 NO_x 発生装置を再処理施設内に設ける設計では、 NO_x ガス製造に伴って生ずる硝酸ソーダ廃液が低レベル放射性廃液として排出され、Tail-end の廃棄物処理工程に蓄積する。また、プロセス液に残留した NO_x ガスの追い出しによって、プルトニウムを含む放射性ミストが発生し、プロセス槽内に蓄積することがある。亜硝酸ソーダによる方法ではプルトニウム溶液中に硝酸ソーダが混入し、それが最終的には抽出廃液中に排出される。プロセス装置としては、接触酸化装置 (通常は接触効率を増すため充填塔を用いる)、酸化後の残留 NO_x ガス追い出し装置 (通常は充填塔を用いる)、気液分離装置 (デミスタ) 及び液循環装置など、かなり大掛かりで複雑な装置とそのシステム構築が遮断セル内で必要となる。装置類はプルトニウムを扱う為高い製作精度を要求され、製作費のかさむ原因でもある。

3) プルトニウム溶液濃縮操作におけるヒドラジンの化学的分解の方法

硝酸プルトニウム溶液の濃度を製品仕様まで高めることを目的とした濃縮操作は蒸発缶で行われるが、その濃縮の過程で溶液中の HAN 及びヒドラジンは化学分解される。加温下の濃硝酸によれば定量的な分解は可能であるが、所定の操作条件を逸脱した場合、未反応ヒドラジンの蓄積とその急激な反応開始によるフォームの発生或いは突沸現象が引き起こされる。これを防止する為には、溶液濃縮の前段階で、蒸発缶に硝酸を添加し缶内の酸化雰囲気を増すことで分解反応速度を加速することが有効であるが、この方法では硝酸濃度が高まり蒸発缶材料に対して著しく腐食性を増すこととなる。従来法においても蒸発濃縮操作の以前で HAN、ヒドラジンを分解する方法が考えられている。

4) 溶媒再生の方法

抽出操作で使用した溶媒中には溶媒劣化物 (HDBP: ジブチル燐酸、等) 及びルテニウム、ジルコニウム等の核分裂生成物が蓄積する。溶媒中よりこれら不純物を可能な限り洗浄して、溶媒を繰り返し使用することが廃棄物低減化の観点から必要である。従来法による洗浄では、炭酸ソーダ或いは苛性ソーダなどのナトリウムの塩類を用いており、使用後は硝酸ソーダ溶液として、中レベル及び一部は高レベル廃液中へ排出される。プルトニウム再酸化工程及び溶媒再生工程で必要とする“塩”は、典型的軽水炉使用済燃料再処理施設の場合で、通常使用済燃料単位トン処理当たり 100 ~ 150 kg に達し、これらが全て二次放射性硝酸ソーダ廃液となる。廃液濃縮減容工程では、硝酸ソーダの溶解度が濃縮比を制限し、それにより望ましい濃縮比 (廃液の減容比) が取れないことがある。

以上は PUREX 法を利用する再処理システムであれば、軽水炉燃料、高速炉燃料を問わず共通した課題である。しかしながら、プルトニウム並びに核分裂生成物の含有量の多い高燃焼度使用済燃料或いは高速炉燃料再処理システムに於いては、より考慮すべき課題となる。

1-2 本研究の目的及び範囲

本論文は核燃料再処理の PUREX プロセスから発生する廃液の無塩化/非 α 化を達成することを目的とした、PUREX プロセスの改良とシステムの簡素化の研究、並びに高レベル廃液中の TRU 核種分離プロセス構築に向けた基礎的研究で構成される。本研究は主に 1-1 節で述べた課題がより顕在化する、高速炉使用済燃料再処理のための PUREX 法を対象とする。また本研究は、将来の高レベル廃液の処理、処分の方法に新しい選択肢を与えるとともに、TRU 核種も製品対象に含めるので、核拡散抵抗性の高い核燃料サイクル構築の計画に対し、基礎的知見を提供する。

本研究での PUREX 改良の基本方針は下記の通りとした。

- 1) PUREX 法の対象工程を化学反応を扱う工程、即ち分配工程、再酸化工程及び溶媒再生工程とする。
- 2) 化学試薬の代替として電気化学エネルギーを用い、プロセスに組み込む (“in situ”)。
- 3) 化学試薬を用いる場合は、原則として分解後ガス化しうる試薬 (“ソルト・フリー” 試薬) を導入することとし、使用量の低減を図る。

* 本研究では、HAN: $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3$, Hydrazine nitrate; $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$, Hydrazine Oxalate: $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$, Hydrazine carbonate; $(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$ をソルト・フリー試薬として一貫して用いる

- 4) 廃化学試薬の分解は、熱エネルギーの代わりに電気化学エネルギーにより行う。
- 5) PUREXプロセスで制御可能なTRU(ネプツニウム)はPUREXプロセス内で回収するための制御法を研究する。
- 6) 1)～5)のプロセス(“ソルト・フリー”プロセス)は、先進的抽出装置である、遠心抽出器を用いた抽出サイクルに整合させる。

PUREXプロセスに包括的にソルト・フリープロセスを組み込むことによって、二次的に生成する放射性含塩廃液の低減化を図る。また電解装置の組み込みにより、工程機器類の簡素化、自動化(省力化)、安全性の向上を図る。

PUREXプロセスのソルト・フリー化達成の基盤技術としての電気化学反応は一般的に以下のような特長を持つ。

- 1) 比較的反応速度が緩和である
- 2) 廃液発生の原因とはならない
- 3) 常圧或いは減圧下で操作できる
- 4) 電位或いは電流密度を変えることで、反応の種類や速度を速やかに、かつ遠隔で自動制御できる
- 5) 電子の供給を停止することで化学反応を瞬時に停止しうる、従って高い安全性が期待できる

現行のPUREXプロセスがかかえる廃棄物の低減化の課題に対し、新たな添加物を工程に持ち込まないという点に於いて、電気化学反応の導入は極めて有効であると判断される。PUREXプロセスへの電気化学の適用の試みは、主に電解還元法を利用する方向で1970年代から研究が進められた。米国、旧西ドイツ及び動力炉・核燃料開発事業団(以下動燃)においては、主として電解還元パルスカラムの開発に研究が傾けられた。KfKの核化学研究所(Institut für Heisse Chemie: 以後IHChと略す)のプロセス研究グループにおいては基礎的な電気化学研究に加え、応用研究が精力的に進められその成果として、実規模電解還元パルスカラム、電解還元ミキサセトラ及び電解還元で生じたPu(III)及び残留ヒドラジン酸化・分解の為の電解再酸化槽が開発された⁽²⁾。IHChにおける研究開発は分配、プルトニウム再酸化について工学的レベルにまで展開され、電解還元ミキサセトラ及び電解再酸化槽は実再処理工場(カールスルーエ再処理工場:WAK)でフィールド試験に供された。しかしながら1980年代の後半、むしろ溶媒抽出法に代替するプロセス⁽³⁾を探索しそれを付加することでPUREXプロセスの簡素化、廃液低減化を図る研究方針に転換したため、本分野における研究にはそれ以上の進展はない。

本研究における電気化学法のPUREXプロセスへの適用に関する研究では、還元法としてで

はなく、むしろ廃棄物分解の手法としての酸化法への適用を方針とする。本法をPUREXプロセス内で成立させるには電気化学プロセス固有の課題の他、PUREX法特有の課題を克服する必要がある。具体的課題として以下が挙げられる。

- 1) HAN還元逆抽出液の電解酸化: 分解の可能性・成立性、及び分解機構の解明
- 2) 適正電解条件の把握: 特に副反応の制御のための電解条件の選定
- 3) 電解槽材料の選定: 高耐食性材料の選定、腐食を制御するための電解条件の選定
- 4) 電解槽工学上の課題: 電解槽構造、電極面積、配置、液厚の臨界条件による制限、遠隔交換性等

次に、高レベル廃液中のTRU核種を対象とした湿式核種分離研究における研究方針は下記のように定めた。

- 1) 対象液はPUREXプロセスの共除染工程で生ずる高レベルラフィネート(HAR)或いはHARを主体とする高レベル濃縮廃液(HLLW)とする。
- 2) 高レベル廃液中のTRU及び核分裂生成物に対する分配特性を実液を用いて明らかにする。
- 3) 高レベル廃液中のTRU及び核分裂生成物に対する抽出係数、除染係数、分離係数を実液を用いた向流多段抽出試験で明らかにする。
- 4) 高レベル廃液中のTRUを選択的に分離回収するためのフローシートを確立する。
- 5) PUREXプロセスと同様にソルト・フリーを原則とする。
- 6) プロセスの連続化と、PUREXと両立させる為の工学的な成立性を明らかにする。

高レベル廃液中からの長寿命TRUの分離には、高レベル廃液の潜在的毒性持続期間の短縮化と、それによる貯蔵管理期間の短縮化の意義が与えられる。回収されたTRUは高速炉などでの燃焼・消滅が可能であり、新たな燃料資源となる。

Fig. 1-2⁽¹⁾に新しい再処理システムの構築に向けて実施中の、プロセス化学上のR&D項目を示した。破線内が本論文が対象とする研究項目である。PUREXプロセスの高除染化を目的として、溶解液或いは高レベル廃液から電解析出法によって白金族元素、銀等稀少金属類を除去・回収する研究⁽⁴⁾を並行して実施している。これと、ダブルスクラブ法等を加えた“高除染フローシート”の研究は、本論文が扱うPUREXプロセスのソルト・フリー化に関する研究及び高レベル廃液中のTRU核種分離プロセスに関する研究の前提と位置づける。ネプツニウム及び白金族元素(特にルテニウム)の抽出挙動制御は、PUREX及び湿式核種分離の両プロセスに共通する課題として取り組む必要がある。

ところで、フランス原子力庁(CEA)においても将来のバックエンド戦略として、既往の再処理プロセスの改良及び高レベル廃液中の長寿命期核種の分離消滅除去に関するプログラム(SPIN計画)が1991年に策定された。SPIN計画(SP:Separation, IN:Incineration)では、長

寿命の TRU核種及び核分裂生成物を除去することにより、高レベル廃棄物量及び放射能レベルの低減を図り、回収した TRUは高速炉で消滅させる。その為に PUREX技術の改良と湿式核種分離回収技術の研究を総合的に遂行する計画である⁽⁵⁾。SPIN計画の分離研究の部分は更に“PURETEX”と“ACTINEX”に分かれる。“PURETEX”では現状の PUREX技術の改良を目指し、PUREXプロセスでのネプツニウム回収率の向上、銀触媒(メディエータ)利用による廃棄物からのプルトニウム回収率の向上が主な研究テーマである。“ACTINEX”では新しいアミド系の抽出剤による、高レベル廃液中からのアクチニド及び長寿命核分裂生成物の除去が研究テーマである。

なお、本論文が扱う PUREXプロセスのソルト・フリー化に関する技術は、工学規模の遠心抽出器並びにin situ 電解酸化槽を用いる実液試験に移行し、工学レベルでの成立性が確認される予定にある^(6,7)。また高レベル廃液中の TRU核種分離研究は別途進めつつある TRUリサイクル研究の要素技術と位置づけられている。

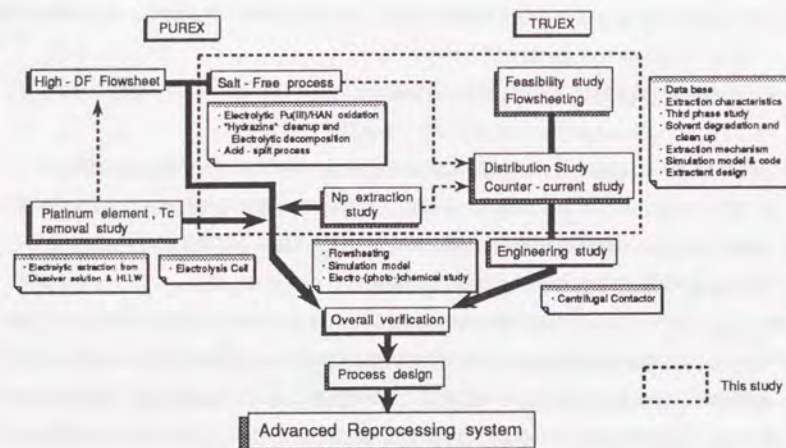


Fig. 1-2 R&Ds for Advanced Reprocessing System

本論文の構成は以下の通りである。

第1章(序論)では現行再処理プロセスの課題と改良の方策を述べる。

第2章では PUREXプロセスへの電気化学法の適用及び溶媒抽出法による核種分離プロセスを概括する。

第3章では PUREXプロセスの改良研究を論ずる：

3-1節ではウラン、プルトニウムの分配プロセスのソルト・フリー化研究を述べる。

1. HAN/ヒドラジン或いはHANのソルト・フリー還元試薬による還元分配フローシートを実使用済高速炉燃料を用いた向流抽出試験で検証し、その成立性を論ずる。
2. 高速炉使用済燃料再処理の分配工程をモデルに、酸分配フローシートのパラメータの最適化を行い、30%TBP系での低温酸分配フローシートの成立性を論ずる。
3. 少量の還元剤を併用することによる低温酸分配フローシートの合理化(分配温度の常温化)をシミュレーション研究により検討する。

3-2節ではプルトニウム再酸化プロセスのソルト・フリー化を論ずる。

1. 還元分配生成物の電解酸化特性を模擬液試験及びプルトニウム溶液を用いた試験で明らかにし、HANの電解酸化をプルトニウムイオンによる間接電解機構で説明する。
2. ヒドラジン電解酸化反応を通して、実規模電解槽の工学的検討の例を述べる。

3-3節では溶媒再生プロセスのソルト・フリー化を論ずる。

1. ヒドラジン系試薬の溶媒洗浄特性を模擬劣化溶媒、 γ 線照射劣化溶媒及び実劣化溶媒を用いた試験で明らかにし、最適溶媒洗浄フローシートを提示する。ソルト・フリー試薬によるHDBP等の洗浄機構を検討し、洗浄試薬の分子中のカチオンは洗浄機構に直接関与せず、水酸イオン及びシュウ酸イオン等アニオンが先導する洗浄機構が成立することを示す。
2. 電解酸化法による廃洗浄試薬の分解特性を明らかにし、ソルト・フリー溶媒洗浄法がシステムとして完成することを示す。

第4章では高レベル廃液中の TRU核種分離プロセスを論ずる。

4-1節では TRU核種の PUREXプロセス内挙動を、実規模再処理フローシート試験によって明らかにし、計算コードによってその挙動を検証する。またネプツニウム挙動制御の為の要因を明らかにする。

4-2節では TRUEX法による TRU核種分離プロセスを論ずる。

1. 二座配位型抽出剤(CMPD)による TRU核種、主要核分裂生成物の分配特性を主に実高レベル廃液を用いた試験の結果から明らかにする。

2. TRUEX 法による TRU核種分離フローシートの成立性を実高レベル廃液を用いた向流抽出試験の結果から論じ、研究課題を明らかにした後、TRUEX 法の改良研究を述べる。第5章では本研究が目指す新しい再処理システムの概念を示す。第6章では本研究をまとめる。

〔引用文献〕

- (1) 小沢正基、抽出技術の高度化とアクチノイドの分離、日本原子力学会誌 Vol.34, No.7 p624-629 (1992)
- (2) F.Baumgartner and H.Schmieder, Use of Electrochemical Processes in Aqueous Reprocessing of Nuclear Fuels, Radiochimica Acta 25, 191-210 (1978)
- (3) E.Henrich, H.Schmieder and K.Ebert, Proc. Extraction '87 (1987)
- (4) M.Ozawa, S.Nemoto, T.Kawata and S.Hayashi, Salt-Free PUREX Process Development, RECOD '91, Proc. Vol.II p729-734 (1991)
- (5) C.Musikas and J.Bourges, Recent Progress in the Chemical Separations for the "ACTINEX PROJECT", OECD/NEA Work shop for Partitioning (1991)
- (6) T.Kawata, H.Takeda, et al., Development of FBR Fuel Reprocessing Technology in PNC, RECOD '91, Proc. Vol.I 177 (1991)
- (7) 林 正太郎、使用済燃料の再処理－高速炉燃料の再処理、エネルギー・資源 13 No.1 (1992)

第2章 技術的背景

本章では PUREXプロセスのソルト・フリー化の基盤技術である電気化学プロセスの PUREX法への適用と電解酸化の方法を述べる。また高レベル廃液中のTRU核種分離のための溶媒抽出法の要件並びに高レベル廃液の特徴を概説する。

2-1 PUREXプロセスへの電気化学法の適用

1. in situ電気化学プロセスの展開

使用済燃料からの TRU核種の分離に関し、TRU核種の酸化還元は基本的な手法である。燃料の溶解及び、プルトニウム、ウラン（及びネプツニウム）の分配は酸化還元を利用した操作である。酸化還元の方法としての電気化学プロセスの展開は、先ず1960年代の初期に米国で使用済燃料の電気化学的溶解法として検討され、後に工業規模の電解溶解槽がアイダホ再処理施設(ICPP)に据えつけられ実用に供された⁽¹⁾。

プルトニウム分離の還元剤として、1960年代よりそれまで使用されてきたスルファミン酸鉄(II)の代わりにウラナス(U(IV))が用いられるようになった。スルファミン酸鉄(II)は還元速度が非常に速くPu(IV)を選択的にPu(III)にまで還元できるが、プロセス廃液中に多量の鉄や硫酸塩などの高腐食性のイオンを持ち込む欠点がある。これを解消するために、工程中のウラン製品の一部から電解還元法によりU(IV)を製造し、それをプロセスに添加してPu(IV)の還元を生じせしめる方法が開発された。このU(IV)法は軽水炉使用済燃料再処理のPUREXプロセスにおいては信頼性の高い方法とされ、現在の例えば東海再処理工場、UP-3再処理工場、THORP(Thermal Oxide Reprocessing Plant)などで幅広く採用されている。1960年代後半より、PUREXプロセスのプルトニウム高富化度燃料への対応、また高速炉燃料再処理への展開に伴い、新たな電気化学法の適用検討が米、独両国で始められた。その展開はプロセス機器の中に電極を組み込み、必要な還元操作を電極反応によって達成する仕組み、即ちin situ化である。この成果は1970年代後半において米国Barnwell再処理工場での電解還元パルスカラム⁽²⁾、旧西ドイツWAK(Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe)再処理工場への電解還元ミキサセトラ⁽³⁾の組み込みという成果で結実した。また1980年代後半には電解還元パルスカラムのプルトニウム試験がKfKで実施され、電解還元プロセスを多段の遠心抽出器で構成される抽出工程へ組み込む試みが米国ジョージア工科大⁽⁴⁾及び旧ソ連⁽⁵⁾で開始された。両者は遠心抽出器間の水相流に小型の電解還元槽を組み込みプルトニウム及びウランの還元反応をin situに生じせしめるものである。前者はウランを用いた試験及びシミュレーションからこのシステムが成立す

ることを示唆し、後者は小型遠心抽出器による実使用済燃料を用いた試験で成立性を検証した。電解還元と並行して、電解還元パルスカラムで生成したPu(III)、U(IV)及び未反応の残留ヒドラジンの酸化分解のための電解酸化槽の研究がKfKで進められた⁽⁶⁾。電解酸化法はさらに溶媒洗浄試薬である炭酸ヒドラジンの分解⁽⁷⁾、高レベル廃液の電解脱硝⁽⁸⁾、シュウ酸プルトニウム母液中のシュウ酸の電解分解⁽⁹⁾へと研究範囲が広がったが、これらはいずれも実験室規模の検討に留まり、工学的な検証には至らずに終わった。

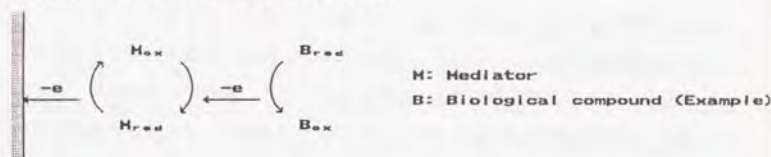
本研究で検討を進める改良PUREXプロセスでは、分配工程からはPu(III)/HAN/ヒドラジンの硝酸溶液が還元分配生成液として生じ、また溶媒再生工程からは廃シュウ酸ヒドラジン、硝酸ヒドラジン（炭酸ヒドラジンの転換で生ずる）が生ずる。これらは、亜硝酸ガス或いは沸騰濃硝酸による方法でも分解されるが、反応の過程で放射性含塩廃液、ミストが発生し、また反応装置の複雑さ、蒸発缶材料の腐食、分解時の発泡現象、突沸の可能性、等多数の問題が想起される。特にプルトニウムの含有量の増す高速炉使用済燃料再処理プロセスにおいては改良すべき課題と認識された。そこで、化学法に替わる方法として、電気化学法による分解の可能性の検討を進めることとした。公開された研究例では、硝酸ヒドラジンの電解酸化についての検討はなされているが、シュウ酸及びシュウ酸ヒドラジンの検討は浅く、工学規模電解酸化槽の設計に資するまでのデータの提示はない。さらにHANの電解挙動については、実際に殆ど研究がなされていない。

2. メディエータによる間接電解法

電気化学プロセスの特長として、プロセスの制御が容易、遠隔操作が可能、しかも含塩廃液発生の原因とはならない等を述べた。しかしながら、電極反応は電極・電解質界面での不均一反応が関与している為、電極表面に形成される電気二重層や電極表面への反応物質、反応中間物質、生成物質、溶媒、添加物質の吸着によって大きい影響を受け、また有機物を扱う電解プロセスでは、その電荷移動反応が複雑で、副反応も起こし易い。特に電極上での直接電子移動が困難な場合においては反応を電極反応により扱うのは得策でない。そこでこれらの問題を回避するために、電極での電荷移動を簡単な酸化還元系に置き換え、これから生成した酸化または還元状態の活性種と対象物の反応によって目的の反応を得る、即ち、間接電解法⁽¹⁰⁾が考えられている。間接電解の方法として、相当量の反応活性種を別個に電解槽で電気化学的につくりこれを反応槽に移して必要な反応を得てその後分離して電解槽に戻す方法、或いは別の方法として少量の電極反応活性物質（メディエータ）を電解系に加える方法がある。Fig. 2-1(a)に示すように、酸化反応を望むなら、電極で酸化種をつくり、これにより溶液バルク中で相手を酸化する、メディエータ自身はこの反応によって還元されるが電極で再び酸化される、即ち、活性物質を触媒的に用いる方法である。

また、それ自身の反応は生じないが電極上に吸着されることによって電子移動を促進する働きをする物質がありこの場合、メディエーションとは別のメカニズムで電子移動が起こるのでプロモータと称されている (Fig. 2-1(b))。プロモータは一種の修飾電極であり、触媒の消費量としての節約や電解後の分離も容易な点で効率のよい電解法と言える。間接電解法はメディエータやプロモータの種類を変えることで反応選択性を高めうる電解法として魅力のある方法の一つである。

(a) Mediation: Indirect electron-transfer



(b) Non-mediation (at a suitable surface): Direct electron-transfer

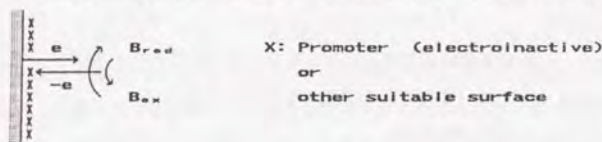


Fig. 2-1 Mediator and promoter in the electrode reaction system

本研究で分解を目的とする還元分配生成液は、HAN、Pu(III)及びヒドラジンの混合した硝酸溶液である。硝酸溶液中ではPu(III)はヒドラジンの分解後、容易にPu(IV)に酸化される。従ってHANが直接電極反応で酸化されにくい場合、電解酸化で生ずるPu(IV)が共存するHANを酸化し、アノードで再酸化される、つまりメディエータとして振る舞う機構の可能性とその成立条件を明らかにする必要がある。第3章では数種の金属イオンを共存させたHAN/ヒドラジンの硝酸溶液中での定電流電解酸化試験を通して、Pu(III)/Pu(IV)系のメディエーションによるHANの電解酸化機構を実験的に検証し、in situ電解酸化槽の設計にデータを提供することを目的とした。

尚、最近の電気化学法のPUREXプロセスへの適用として、電解還元法よりむしろ、メディエータを用いた電解酸化法を活用する方向に研究が展開しつつある。例えば、銀イオン(Ag(I))をメディエータとした使用済燃料中のPuO₂溶解促進の研究⁽¹¹⁾、不溶解残渣の

溶解法の研究がある⁽¹²⁾。また同法による廃TBP⁽¹³⁾の分解、さらにCMPO及び廃n-dodecaneの分解の可能性もある。強酸化性の銀イオンを用いた間接電解の方法は、原子力産業界以外でも、一般有毒有機産業廃棄物の処理⁽¹⁴⁾ (例えばベンゼンなどの物質も低温度で安全に分解可能とされている)などに拡張されつつある。

本研究ではメディエーションを利用する、in situ電解酸化法をPUREXプロセスのソルト・フリー化の有効な手段として捉え、実高速炉使用済燃料再処理プロセスへの適用を目的とした基礎研究とプロセス設計のための系統的研究を実施した。

2-2 溶媒抽出法による核種分離の方法

1. 核種分離のための溶媒抽出法の要件

TRU核種分離を可能とする湿式プロセスとして、溶媒抽出法、イオン交換法及び沈殿法が挙げられる。溶媒抽出法はこれらの化学分離法のなかで、プロセスとしての融通性が高く、連続及び遠隔操作が比較的容易であり、従って工業レベルでの展開に相応しい分離法であると考えられる。例えばミキサセトラ抽出器のスケールアップ性に関しては、PUREXプロセスの経験から、10³~10⁴程度のScale-up Factorが実証されている。溶媒抽出法では、抽出反応速度が速い為に通常、常温下で操作が可能である。従って、反応装置は小型化が可能で、しかも装置材料は比較的安価なもので済むという特長がある。しかしながら、最近ではプロセスから生ずる廃溶媒等の二次的廃棄物が問題視されることがある。廃溶媒の発生を抑制する為には劣化溶媒を繰り返し洗浄することが必要であるが、最終的な溶媒廃棄物の発生は免れない。

TRU核種分離プロセスを高度化再処理システムの要素技術として成立させる為には、PUREXプロセスとの両立性が重要で、そのための要件としては硝酸環境下でのTRU核種分離の能力に加え、プロセスの工学規模への展開能力にある。TRU核種分離の対象液である高レベル廃液は、PUREXプロセスが分離の対象としている使用済燃料溶解液と、高放射性の硝酸溶液であることで共通している。従って溶媒抽出法によるTRU核種分離操作に対しては、PUREXプロセスの研究で培った多くの技術を適用できる点で他法に比べ優れる。TRU核種の分離法として抽出剤及び抽出フローシートが満たすべき要件はPUREXプロセスの研究の経験から容易に挙げられるが、それらの全てを満足する方法は見出されていない。しかしながら抽出フローシートの設計を簡素にするためには、TRUの原子価及び硝酸濃度の調整、塩析剤の添加等の操作を必要最小限に留められる、即ち妥当な選択抽出能を備えた抽出剤の選定或いは開発が重要である。また抽出剤は極めて強い放射能を扱うため耐放射線性が優れていなければならないが、溶媒再生が必要な場合、PUREXプロセスと同様ソ

ルト・フリー化の試みが求められる。

2. TRU分離抽出剤及び高レベル廃液

(TRU分離抽出剤)

TRU核種分離用の抽出剤として報告されている抽出剤は、大略リン系と非リン系に分けることができる。リン系は酸性及び中性の、配位座数が単座及び二座のキレート剤が中心となっており、非リン系はアミン、アミド系が主である。Table 2-1に G. Grossi ら⁽¹⁵⁾の報告をもとにしてまとめた研究開発途上の主な選択的分離抽出剤及び研究機関のリストを示す。TRU回収操作においては、従来からTBPを始めとして、HDEHP (di(2-ethylhexyl)-phosphoric acid) 及び第三級アミンなどの抽出剤が有望とされている。多くの抽出剤は3価TRU、アメリカシウム、セリウムに対し、90から99%の定量抽出を可能としているが、単座配位型抽出剤の短所として、低硝酸濃度下の抽出であること、塩析剤、錯化剤の添加を必要とする等の条件が求められ、プロセス設計が複雑なものとなる。

これに対して二座配位型の有機リン酸系抽出剤では、高硝酸酸性の高レベル廃液中より三価以上のTRUの定量抽出が可能である。DBDECMP(dibutyl-N,N diethyl carbamyl methylene phosphonate), DHDECMP(diethyl-N,N diethylcarbamylmethylene-phosphonate) による試験では高レベル廃液からプルトニウムが99%以上、アメリカシウムが90~95%以上の除去率で分離されている⁽¹⁵⁾。しかしながら、工場規模の連続操作を想定した場合の問題点として、抽出剤の精製法、水相への比較的大きな溶解度、放射線損傷によるプルトニウム及びアメリカシウムの溶媒中へのリテンション等の課題が挙げられている。

本研究で扱う OφD[IB]CMPO (octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide)⁽¹⁶⁾は、原子力施設からの廃液中のα核種の回収を目的に、上述のDHDECMPが改良されたもので、硝酸酸性溶液中のTRU核種についての抽出特性に関し広範囲な研究が為されている。しかしながらPUREXプロセスの高レベル廃液中のTRU及び核分裂生成物核種に関する研究の報告例は極めて少ない。よって本研究では高レベル廃液を構成する主要核種の分配特性を、実液を用いた回分式測定で明らかにし、ついで実高レベルラフィネートによる向流多段抽出試験によりTRU抽出分離挙動を明らかにする。そして、よりTRU核種選択性に優れた高レベル廃液からのTRU核種分離フローシートを提示する。

Table 2-1⁽¹⁵⁾ Selective Separation Processes Under Study

Selective Separation of TRU Actinides

1. CMPO and homologues (ANL/USA, ENEA/Italy, Bhabha/India, PNC/JPN)
2. DIDPA (JAERI/JPN)
3. DHDECMP (LANL/USA)
4. tetra arylmethylene di phosphine oxide (All Union, Inst. In. Mat./URSS)
5. bis m-(diaryl phosphinyl methyl) benzene (Vernadski Inst./URSS)
6. carbamoyl bidentate organophosphorous extractants(idem)
7. poly(diphenylphosphinylmethyl)arenes (Vernadski Inst./URSS)
8. primary amines + heteropolyanions (Vernadski Inst./URSS)
9. D2EHPA + PODTPA or DODA (Kurchatov Inst. + All Union Inst./URSS)
10. DIOMP (Inst. Phys. Chem. Acad. Sci./URSS)
11. subst. pyrocatechols (Vernadski Inst./URSS)
12. TRPO and similar (China)
13. amides, diamides (CEA/France, ENEA/Italy, China)
14. phosphoramides (Inst. Chem. Technol./URSS, CEA/France, ENEA/Italy)
15. Reillex HPQ (LANL/USA)
16. Phosphinic resins (Univ. Tennessee/USA)
17. covalently immobilized organophosphor. ligands (Univ. New Mexico/USA)
18. inorganic and complex forming absorbers (many)
19. oxalates(OXAL process) (JRC)

Selective Separation of Trivalent TRU Elements

from Trivalent RE Fission Products

1. phosphino-pyridine N,P dioxides (Univ. New Mexico-LANL/USA)
2. mixture of pyrazolthiones (or pyrazolones) and organophosphorous (or substituted phenantrolines) (LANL/USA)
3. mixtures of dithiophosphoric acids and tributylphosphate (CEA/France)
4. mixtures of organophilic acid and pyridiltriazines (CEA/France)
5. polydentate, alkyl substituted Schiff bases (CNR Padova/Italy)
6. azamacrocyclic compounds with additional S donor groups (Vernadski Inst./URSS)
7. carboranes (URSS, Czechoslovakia)

Selective Separation of Fission Products

1. long chain chetones (Tc-99) (Rockwell Hanford/USA)
2. quaternary ammonium compounds (Tc-99) (many)
3. cobalt dicarbolyde (Cs, Sr) (Khlopin Inst./URSS)
4. crown ethers (Sr, Cs) (many)
5. polyaza crown, cyclams (Sr) (Brigham Univ./USA)
6. calixarenes (Sr, Cs, Ln) (Univ. Parma, Belfast, Mainz, Barcelona)
7. metal hexacyano ferroates(Cs)(Univ. Loughborough, UK)
8. inorganic absorbers (Tc, Sr, Cs) (many)

〔高レベル廃液〕

TRU核種分離プロセスが対象とする高レベル廃液は、PUREXプロセスの第一サイクルから発生する高レベルラフィネート（以後HAR）或いは高レベル濃縮廃液（以後HLLW）である。Table 2-2 に典型的なHLLW⁽¹⁷⁾及び HARの組成を示す。HAR 発生量は処理する使用済燃料やフローシートの相違で若干異なるが、通常使用済燃料中の単位ウラン換算で約5～7 m³/t である。HARの組成は約3Mの硝酸溶液中に使用済燃料中の不揮発性核分裂生成物の99.9%を含む他、アメリシウム、キュリウム等マイナー TRUをほぼ100%を含む。また未抽出のウラン及びプルトニウムを微量含む。HARを主体とする高レベルの水相廃液は蒸発缶で減圧下或いは還元剤を添加しつつ脱硝し濃縮され、最終的に硝酸濃度が約2MのHLLWに調整され、貯蔵される。蒸発濃縮時の濃縮率は、基本的には濃縮液中の核分裂生成物からの発熱量に対する、貯槽の冷却能力から設定される。しかしながら、濃縮の過程で蒸発缶の腐食抑制の必要上鉄イオン濃度を制限する必要がある（Table 2-2 では約9gFe/l）、それにより濃縮率が所定の値に達しないことがある。また第一サイクルの溶媒洗浄工程の洗浄廃液は高レベル廃液として処理される設計が一般的で（Table 2-2では約15g/lのNaを含む）、この場合には、洗浄廃液中の硝酸ソーダの濃縮時に於ける溶解度も濃縮終点の決定に際し考慮しなければならない。これらの要因を考慮した濃縮率は、多くの場合約10以下であり、HLLW量としては0.5～1 m³/t となる。

以上の様な操作に拠って、HLLW中には核分裂生成物のほか、溶媒洗浄廃液中のHDBPなどの溶媒劣化生成物、蒸発缶の腐食に拠る鉄、クロム等の腐食生成物が含まれる。ウラン及びプルトニウムは全抽出工程からの合計で、使用済燃料中のそれぞれ0.1～0.5%がHLLW中に蓄積する。使用済燃料中のマイナー TRU核種の内、アメリシウム、キュリウムはそれぞれ100%がHLLWに蓄積するが、ネプツニウムの含有量に関しては、抽出操作条件、或いは選定した抽出機器のタイプの違い等の因子がPUREXプロセス内の各抽出工程の分配挙動に大きく影響を与える。従って再処理施設毎にその流入量は相違してくる（PUREXプロセスにおけるネプツニウムの挙動は第4章で議論する）。HARとHLLWの組成で最も異なる点は固体粒子の存在の有無である。HLLW中にはプロセス液から除外された不溶解性残渣が再度戻される設計の施設が多い。不溶解残渣はモリブデン、テクネチウムの希少金属やルテニウム、パラジウム等白金族元素を主体とする微粒子である。また、HLLWの物性は安定したものでなく、濃縮及び貯蔵時において、二次的な沈殿が生ずる。二次沈殿物の組成に関しては情報は限られているが、ジルコニウム及び鉄のリン酸塩、リン酸モリブデン及びモリブデン酸ジルコニウム⁽¹⁸⁾などが報告されており、溶液中のプルトニウムイオンの一部がこれらの沈殿物に吸着すること、或いは共沈することが知

られている。HLLW中では非抽出性のコロイド状プルトニウムの存在の可能性が指摘されている。HLLW中のTRU核種を対象とする分離プロセスを構築する場合には、HARに比べ遙に複雑な核種組成及びその濃度、化学形態を考慮すると共に、抽出操作上固体粒子の除去が必要となる。

Table 2-2 Typical Composition of a HLLW⁽¹⁾ and a HAR⁽²⁾

Fission Products	Se	Rb	Sr	Y	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
HLLW(g/l)	0.08	0.53	1.26	0.70	6.95	5.04	0.85	1.58	0.44	1.29	0.12	0.12
HAR (g/l)	-	-	.046	.035	.003	0.12	.021	0.31	.026	.002	-	-

Table 2-2 (Cont'd)

F.P.	Sn	Sb	Te	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
HLLW(g/l)	0.06	0.01	0.71	5.43	2.42	1.82	3.56	1.68	6.07	0.10	1.21	0.20	0.12
HAR (g/l)	-	-	-	0.32	-	.085	0.14	.043	0.25	-	.067	.009	-

Table 2-2 (Cont'd)

Actinides	U	Np	Pu	Am	Cm	Non F.P.	Na	Fe	Ni	Cr	P (Al)	
HLLW(g/l)	2.06	0.66	0.05	0.56	0.04	HLLW(g/l)	14.71	9.08	1.45	1.54	0.55	3.78
HAR (g/l)	0.17	0.01	.016	0.12	.0003	HAR (g/l)	-	-	-	-	-	-

1) Obtained from LWR Fuel irradiated to 33000MWd/t

F.P.:42.35g/l, Actinides:3.37g/l, Non F.P. (except for Al):27.33g/l

2) Obtained from FBR Fuel irradiated to ca.54000MWd/t

F.P. (RE):0.59g/l, Actinides(Pu was artificially added):0.32g/l

〔引用文献〕

- (1) V.P.Caracciolo and A.A.Kishbaugh, Electrolytic Dissolver for Power Fuels, DP-896 (1964).
- (2) A.F.Cermak and R.G.Spaunburgh, Development of the Electropulse Column for Uranium-Plutonium Partition in the AGNS Reprocessing Plant, American Chemical Society, p291-301 (1980).
- (3) H.Schmieder and H.Goldacker, Newly developed electrochemical processes for aqueous reprocessing of power reactor fuel, Atomkernenergie/Kerntechnik Bd.33 P255-259 (1979)
- (4) Alfred Schneider and David M.Pschire, Electrochemical Uranium Valence Control in Centrifugal Solvent Extraction Contactors.
- (5) E.V.Renard and V.B.Pavlovich, Electrochemical Operations in Extractive Separation of Uranium and Plutonium in Centrifugal Contactors, Solvent Extraction 1990, Process Metallurgy 7A, P573-578 (1990).
- (6) F.Baumgartner, H.Goldacker and H.Schmieder, Electroredox Procedures for Plutonium in Power Reactor Fuel Reprocessing, American Chemical Society, p303-316 (1980).
- (7) W.Weishaupt und H.Schmieder, Entwicklung und Potential der Losungsmittle-wasche mit N_2H_4OH/CO_2 Nukleare Entsorgung Band 1 p133-144 (1981)
- (8) D.T.Hobbs and M.A.Edra, Electrochemical Processing of Low-Level Waste Solutions, DP-MS-86-148, Waste Management '87 (1987)
- (9) H.Schmieder, K.L.Huppert und H.Goldacker, Betriebserfahrungen und neue Techniken zur Abfallminimierung, Chemie der Nuklearen Entsorgung Teil II (1978)
- (10) 谷口 功、電子伝達蛋白質の電極反応、電気化学、56、No.3, p158-162 (1988)
- (11) L.A.Bray, J.L.Ryan and E.J.Wheelwright, Electrochemical Process for Dissolving Plutonium and Leaching Plutonium from Scrap or Waste, PNL-SA-13738(1986)
- (12) H.Geckeis, W.Neumann and W.Muller, Dissolution of Platinum Alloys Contained in the Feed Clarification Sludge, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles, Vol.152, No.1 p199-206 (1991)
- (13) Amy C.Almon and Bruce R.Buchanan, Electrolytic Destruction of Spent Tributyl-phosphate Extractant using Silver Catalyzed Electrochemical Oxidation, p0998A US DOE Rep WSRC-MS-90-123 (1990)
- (14) Joseph C.Farmer, Electrochemical Treatment of Mixed and Hazardous Waste, J.Electrochem.Soc.,Vol.139, No.3 (1992)
- (15) G.Grossi and A.Marrocchelli, ENEA R & D Programme on Enhanced Separation of Long Lived Radionuclides from HLW in view of their Specific Management, OECD/NEA(1991)
- (16) George F.Vandegrift and E.Philip Horwitz, Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solutions by the TRUEX Solvent Extraction Process-Preliminary Development Studies, ANL-84-45 (1984)
- (17) A.Jouan, C.Ladirat and J.P.Moncouyoux, Present Status of the French Continuous Fission Product Vitrification Process, Advances in Ceramics, Vol.20: Nuclear Waste Management II, The American Ceramic Society (1986)
- (18) M.H.Lloyd, Chemical Behavior of Plutonium in LWR Fuel Reprocessing Solutions, Trans. Am. Nucl. Soc. 24 (1976).

第3章 PUREXプロセスの改良研究

本章では、PUREX法のウラン、プルトニウムの分配、プルトニウム再酸化及び濃縮、溶媒再生各プロセスのそれぞれのソルト・フリー化について、模擬液及び実液を用いた基礎試験の結果を基に論ずる。

各基礎試験はいずれも高速炉使用済燃料再処理用の PUREXフローシートへの反映を念頭においた条件で実施した。分配フローシート、溶媒洗浄法は基礎的な評価の後、CPF (Chemical Processing Facility) の遮蔽セル内にて実溶液或いは実劣化溶媒を用いた試験により検証した。また還元分配生成液の電解酸化挙動はプルトニウム模擬金属を用いた試験の後、OTL (Operation Testing Laboratory) において、Pu(III)/HAN/ヒドラジンの硝酸溶液を用いて検討した。in situ 電解酸化プロセスを PUREXプロセス内で工学レベルで成立させるには、電解槽工学的な視点からの検討が必要と考え、旧西ドイツ/KfKのPUTE (Plutoniumtest anlage) 施設に据え付けられた工学規模電解酸化槽によるU(IV)/ヒドラジンの電解酸化試験を実施した。

3-1節では、HANを用いる還元分配法について、実使用済燃料を用いた分配フローシート試験での検証結果から、HANの安定化剤としてのヒドラジンの併用は必要ではなく、分配要件を見直しフローシート条件を改良することにより、HAN単独による簡略化された還元分配フローシートが成立することを明らかにする。プルトニウムの還元を伴わない非還元分配法のうち、ある特定の TBP濃度、温度条件下において U(VI)及びPu(IV)の分配比の比、即ち分離係数が有為に増加する特性を利用した、“Acid-Split”(以後、酸分配と称す) フローシートが提示されている。本研究では、30%TBPを使用する分配法において酸分配フローシート成立の可能性を既往の計算コードによるパラメータの要因解析の結果から明らかにする。さらに、微量の還元剤が極めて有効にプルトニウムの逆抽出性を改善し、酸分配フローシートにおいて所謂“ α -バリア”として機能する結果を示す。その結果、還元剤の併用は分配温度を著しく緩和し、30%TBPの酸分配フローシートが常温に近い低温で成立する可能性を提示する。

3-2節では、プルトニウム模擬金属イオン及び高濃度プルトニウムイオンのそれぞれの共存系におけるHAN/ヒドラジン硝酸溶液の電解酸化挙動を述べる。プルトニウム等の金属イオンが共存すると、HANの電解酸化速度が著しく加速され、その酸化速度は金属イオンの酸化性に依存することを明らかにする。これらは、プルトニウム等の金属イオンが HANの電極酸化反応の過程で、触媒的に関与するとして反応機構(メディエーション)を支持する。電解プロセスを実験室規模から工学規模へ展開するには、プロセス化学的な検討の他電解槽の工学的な視点からの検討が必要である。ここでは工学規模の電解槽における、U(IV)/ヒドラジン溶液の定電流電解酸化反応にまつわるエネルギー収支、物質収支を検討し、電解槽設計及び反応機構を評

価する。以上から定電流電解酸化法により HAN還元分配生成液の再酸化、分解が可能であり、in situ電解酸化法が PUREXプロセスの再酸化工程で成立することを示す。

3-3節では、模擬劣化溶媒を用い、各種ソルト・フリー溶媒洗浄試薬による洗浄特性を、従来法である炭酸ソーダと同一試験条件の基に比較し、洗浄液のpH値で整理する。ソルト・フリー洗浄剤の洗浄能力を γ 線照射溶媒、更に実劣化溶媒中の不純物に対する洗浄試験により確認する。洗浄挙動データを整理し、洗浄剤分子中のカチオンはHDBPの洗浄反応に直接関与せず、洗浄液中の水酸イオン、シュウ酸、炭酸イオン等のアニオンがHDBP及び不純物の洗浄を先導する洗浄機構を提示する。また炭酸ヒドラジン、シュウ酸ヒドラジンのガス化が電解酸化によって可能であることを小型電解槽を用いた試験において示す。以上から、シュウ酸ヒドラジン及び炭酸ヒドラジンを組み合わせたソルト・フリー溶媒洗浄法とその廃液電解システムを提示する。

3-1 ウラン、プルトニウム分配プロセスのソルト・フリー化

本節では、ウラン、プルトニウム分配法のソルト・フリー化研究として、HANを用いる還元分配法の改良、及び低温、低 TBP濃度の条件において成立するとされた酸分配法の改良研究を述べる。

1項ではウラン、プルトニウム還元分配法にまつわる化学及び電気化学反応を整理する。

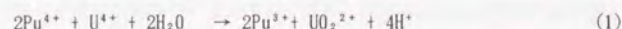
2項ではCPF (Chemical Processing Facility) における高速炉使用済燃料を用いた分配フローシート試験において、ウラン装荷溶媒中へのプルトニウム流出量に対する HAN還元剤添加量の関係を求める。またヒドラジンの併用を廃したHANによるフローシート試験結果を比較することにより HAN還元分配フローシートにおけるヒドラジン添加の必要性を論ずる。分配要件を見直しフローシート条件を改良することにより、HAN単独による簡略化された還元分配フローシートが成立することを明らかにする。

3項ではプルトニウムの還元を伴わない非還元分配法のうち、30%TBP系の酸分配フローシートの成立性を、既往の計算コードを用いて検討する。さらに、同酸分配フローシートに微量の還元剤を併用するときの分配性能に及ぼす効果を検討する。また還元剤併用の酸分配フローシートにおいて分配性能に及ぼす操作温度の効果を検討し、還元剤の併用により30%TBPの酸分配フローシートが常温に近い低温で成立することを明らかにする。

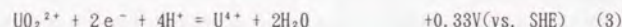
1. 還元分配プロセスにおける諸反応

硝酸ウラナス($U(NO_3)_4$; 以下 U(IV)で表す) によるPu(IV)の還元を利用する分配は現在最も一般的に工業規模の再処理施設で採用されている方法である。抽出器内では次式のプルトニウム還元反応が生ずる。U(IV)の安定剤として用いるヒドラジンによってもPu(IV)

の還元が生ずるがその還元速度は U(IV)に比べ、極めて遅い。



U(IV) は通常ウラン製品の一部を工程内で還流し電解還元(3)、その他の方法で製造される。



U(IV) による分配フローシートの特長は、溶媒側への微量のプルトニウムの流出を阻止できることにある。プルトニウムはプロセス中の溶媒劣化物、HDBP(dibutylphosphoric acid) と安定な錯体を形成する。C. Musikasらはこの錯体を、 $\text{Pu}(\text{DBP})_2(\text{NO}_3)_2\text{TBP}_x$ 、と報告している。U(IV)はこのPu-DBP錯体中のPu(IV)を速やかに還元し、しかもU(IV)はPu(IV)に置き代わる。即ち、U(IV)は還元効果と置換効果によって有効な“ α -バリヤ”として機能する。しかし、U(IV)法の短所としては、以下の指摘がある。

1) 抽出器内で局所的に U(IV)及びヒドラジンの酸化が生ずるため、Pu(III)の再酸化反応が起こる。Pu(III)の再酸化を防ぎ、完全な分配を達成する為にはPu(IV)に対し(1)式で示される化学量論数の6から10倍の U(IV)の添加が必要とされる。しかも通常、添加位置を分配段の二箇所以上に分散させなければならない。

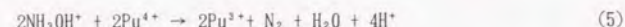
2) 高速炉使用済燃料の再処理の場合、プルトニウム富化度の増加につれ、U(IV)の添加量も増す。

3) U(IV) はウラン製品の一部を還流して製造されるため、最終ウラン製品中のウランの同位体比の混合が生ずる。

4) U(IV) 法では、プルトニウム生成液へのU(IV) の混入が生じ易い。プルトニウム製品のウラン含有率を低く保つにはU(IV) をプルトニウムから分離するサイクルの付加(精製サイクル)が必要となる。またウラン装荷溶媒中へも U(IV)の一部が同伴し、次工程(ウラン精製サイクル)の抽出廃液に流出する恐れがある。

U(IV)法の代替法として、in situ電解還元法及び HANの二法がある。電解還元法はミキサセトラ、パルスカラム等プロセス機器内に組み込まれた電極のカソード反応によりPu(IV)を直接還元する方法で、共存する U(VI)も電解還元される。その結果生ずる U(IV)もまたPu(IV)を化学的に還元するので総括還元効率は極めて高い。従って U(IV)法で指摘された上記の欠点は概ね克服される。しかし、遠心抽出器の場合、構造上必要とする電極

面積の確保が困難で、in situ的な電解還元法の適用には成功していない。しかしながら、抽出器間の適切な複数の箇所(水相流)に小型電解槽を組み入れる方向での研究が開始されている⁽²⁾⁽³⁾。HANは金属塩を含まず分解してガス生成物に転換する点で、ソルト・フリーのプルトニウム還元剤である。低酸濃度下(1M HNO_3)においては(4)、(5)の両反応が生ずるが、HANが過剰な条件では(5)式が支配的であると言われている。

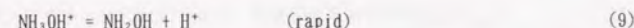
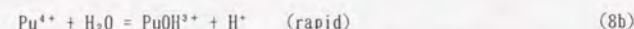
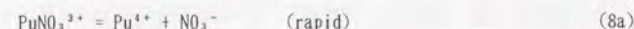


Barney⁽⁴⁾ は HANが過剰の場合、硝酸溶液中において以下の速度式を提示している。

$$\frac{-d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = \frac{k[\text{Pu(IV)}]^2}{[\text{Pu(III)}]^2} \quad (6)$$

$$k = \frac{k'[\text{NH}_3\text{OH}^+]^2}{[\text{H}^+]^4 (1 + \beta_1[\text{NO}_3^-])^2} \quad (7)$$

ここで、 β_1 は PuNO_3^{3+} 錯体の安定度定数である。 PuNO_3^{3+} についてBarneyはさらに下記の反応機構を提示している。

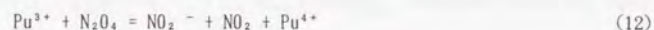


(6), (7)式より、

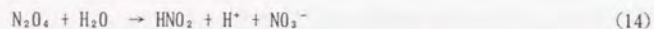
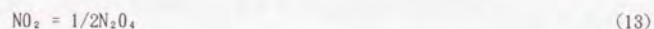
$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = \frac{k'[\text{Pu(IV)}]^2[\text{NH}_3\text{OH}^+]^2}{[\text{Pu(III)}]^2[\text{H}^+]^4 (1 + \beta_1[\text{NO}_3^-])^2} \quad (10)$$

00式から、充分なPu(IV)の還元速度は HAN濃度を増し、硝酸濃度を低下させることで得られることが解される。但し、硝酸濃度を極端に低下させると U(VI)の分配比が低下し、プルトニウム生成側へのU(VI)の流出量が増す。逆に酸濃度を増すとPu(IV)の再抽出が起きる。よって通常、低硝酸濃度下にて HANを供給し、HANに含まれる nitrateの塩析効果で U(VI)の再抽出を促進させる考えのフローシートが一般的である。

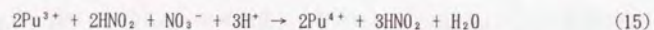
一方、Pu(III)は有機相中で亜硝酸により酸化され、その結果生ずる亜硝酸は自触媒的にPu(III)を再酸化する((11~15)式)⁽⁶⁾。



生成した N_2O_4 は以下のように反応する。



01)~04式の反応は下記の全反応式にまとめられる。



05式から明らかなように、有機相中での Pu(III)の再酸化プロセスでは HNO_2 は消費される以上の量が生成する。

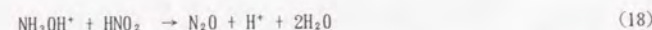
ヒドラジンは水相中で亜硝酸と速やかに反応し、亜硝酸のPu(III)やHAN(或いはU(IV))との反応を防止するが、有機相中では起こらない。但し、この反応によって工程操作に対し好ましからざる副生成物であるアジ化水素を生成する。



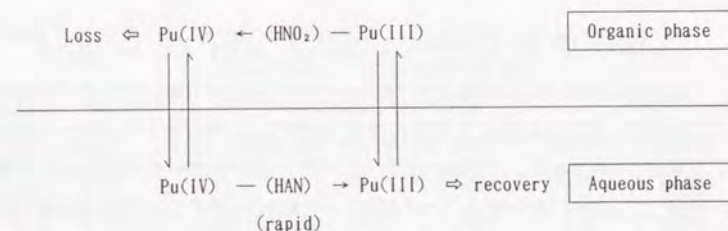
アジ化水素は TBPに易抽出性である為、さらに有機相中で亜硝酸と反応する。



この反応は遅い故に、アジ化水素は溶媒再生工程にまで拡散する恐れがある。亜硝酸はまた HANと反応するが、ヒドラジンと比べるとその反応速度はかなり遅い。



以上より、HAN還元による二相間のプルトニウム逆抽出サイクルは以下のように図示できる。



因みにバルスカラムの代表的抽出条件での検証ではPu(IV)の HANによる還元反応速度は物質移動速度よりも約 600倍⁽⁶⁾ 早く、全ての反応の場で物質移動速度が律速になると考えられている。従って HAN還元法では、プルトニウム物質移動速度への還元反応速度の及ぼす影響は考慮する必要がないという重要な仮定が得られる。

本研究は、最終的には PUREXプロセスにおいてヒドラジンを排したHANによる還元分配フローシートの確立を目的とする。しかしながら、ヒドラジンを排することによって、有機相中での亜硝酸による Pu(III)の自触媒酸化反応がPu(IV)の生成を促進することが予測される。そのときのプルトニウムの流出量の程度及び HAN消費量の増加量がフローシート成立性の主な要因となる。本研究では、これらの要因を実高速炉使用済燃料を用いた向流多段抽出試験において評価する。

2. HANによる還元分配フローシート

ウラン、プルトニウム分配工程で設定されるウラン及びプルトニウムの相互の分離度、即ち分配度は、分配工程に後続する抽出サイクルの数にもよるが、基本的には最終製品の純度で支配される。商用の軽水炉使用済燃料再処理の例では、最終ウラン製品中のプルトニウム含有率の制限値として10ppb(10^{-8} gPu/gU)以下、またプルトニウム製品中の全金属不純物として5000ppm(5×10^{-3} g全金属(Uを含む)/gPu)以下、がそれぞれ定められている。再処理工程は通常複数の抽出サイクルで構成され、この場合各抽出サイクルでの分配度の相乗値が総括分離係数を与える。D. O. Campbellら⁽⁷⁾は10~20段の抽出段数で構成される、単一抽出サイクルで達成すべき分配度として、 $\text{Pu}/\text{U} \leq 10\text{ppm}$ (10^{-8} gPu/gU)、及び $\text{U}/\text{Pu} \leq 1\%$ (10^{-2} gU/gPu)を合理的な分配目標としている。しかし、ウラン及びプルトニウム製品の処理法を再考すると、ウラン製品中へのプルトニウムの流出量は現状通り或いはやや厳しく、逆にプルトニウム製品中へのウランの流出量はその許容量を緩和することが合理的と判断されるので、以下のように分配度の目標値を設定した。

$$\text{Pu}/\text{U} \leq 1\text{ppm}(10^{-8}\text{gPu/gU}), \text{ and } \text{U}/\text{Pu} \leq 20\%(0.2\text{gU/gPu}) \quad (19)$$

実溶液液を用いた分配試験には、遮蔽セル内に設置した小型ミキサセトラ(Sonal社製、Cyrano型; ミキサ部6ml、セトラ部17ml)を使用した。Fig. 3-1-1にフローシートを示す。分配部は19段で構成し、HANは分配段の最終段である19段目のみに添加した。5段目に調整酸(7~8M)を供給し、1~5段にウラン洗浄部を設けた。ウラン洗浄部では水相中の硝酸濃度を1.0~1.5Mに増大させ、水相中のU(VI)の再抽出を計った。TBP30%*n*-dodecane 70%に調整したPUREX溶媒は、予め5% Na_2CO_3 及び3M硝酸による前洗浄を施した。分配試験は室温で実施し、溶媒は単流操作とした。

(1) HAN/ヒドラジンによる還元分配フローシート

分配性能に与える因子として、還元剤条件(HAN/Pu(IV)モル比、ヒドラジン安定剤の有無)、逆抽出液条件(酸濃度、O/A比、温度)、ウラン洗浄条件(O/A比、調整酸濃度、流量、供給位置)及び装荷溶媒供給位置等を考慮すべきであるが、本試験では、燃料条件及び還元剤条件以外のパラメータは固定した。Table 3-1-1(a), (b)⁽⁸⁾に、HAN/ヒドラジン、HAN単独による分配試験の条件(a)、結果(b)の例をまとめた。燃焼度及びプルトニウム富化度の異なる使用済燃料を用いたので、共除染部から分配部に流入する装荷溶媒中のPu(IV)濃度は約6倍程度異なった。ラン-aからラン-dまではヒドラジンで安定化したHANを、ラン-e, f, gではHANを用いた。HAN/Pu比は、反応式(5)の化学量論比を基準に、約1~5の範囲で検討した。

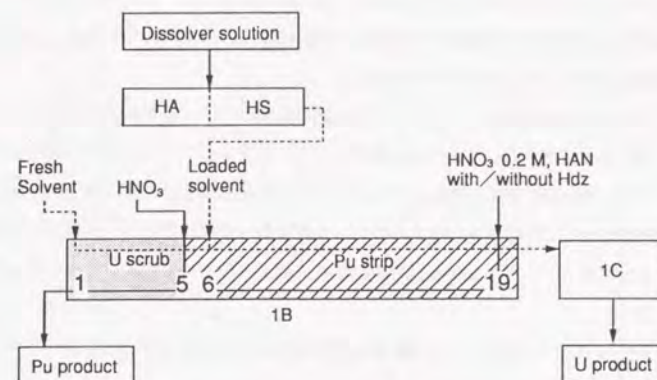


Fig. 3-1-1 Schematic Flowdiagram of Partitioning part in CPF

Table 3-1-1(a) Typical Experimental Conditions for Partitioning of Real Spent Fuel with HAN/Hydrazine

Run	Loaded solvent ⁽¹⁾		Partitioning conditions				Spent Fuel Burn-up
	Pu	U(g/l)	O/A in U-scrub	O/A in Pu-strip	HAN/Pu(IV)	Hdz(M)	
a	12.4	61.7	0.27	1.1	3.3	0.2	40100
b	21.2	69.9	0.36	1.2	3.6	0.2	13800
c	6.69	80.7	0.77	2.9	4.0	0.2	40100
d	9.25	103.0	0.56	1.9	4.6	0.2	31700
e	14.4	36.0	0.50	2.7	0.8	0	54100
f	13.8	57.5	0.91	3.0	2.2	0	94000
g	21.0	54.6	0.37	0.9	3.2	0	54100

1) Estimated value

Table 3-1-1(b) Typical Experimental Results for Partitioning using Real Spent Fuel with HAN/Hydrazine

Run	U-Product		Spent solvent		Pu-Product			U loss(%)		Pu loss(%)
	Pu	U	Pu	U	Pu	U	H ⁺ (M)	to Pu	to U	
a	1×10^{-4}	29.4	$< 5 \times 10^{-5}$	< 0.03	11.2	0.07	1.53	0.1		$< 2 \times 10^{-3}$
b	$< 5 \times 10^{-5}$	37.2	$< 5 \times 10^{-5}$	0.11	17.0	1.43	1.13	3.1		$< 2 \times 10^{-3}$
c	$< 5 \times 10^{-5}$	58.3	$< 5 \times 10^{-5}$	< 0.03	12.4	< 0.03	1.15	< 0.02		$< 7 \times 10^{-4}$
d	$< 5 \times 10^{-5}$	26.6	4×10^{-4}	< 0.03	7.2	9.27	1.40	6.8		6.9×10^{-3}
e	2×10^{-4}	28.4	2×10^{-4}	< 0.03	16.6	1.23	1.35	1.8		7.2
f	$< 5 \times 10^{-5}$	38.9	$< 5 \times 10^{-5}$	< 0.03	23.0	12.3	1.24	15.6		$< 1 \times 10^{-3}$
g	6×10^{-5}	25.6	9×10^{-5}	< 0.03	18.3	6.49	1.06	13.5		1.1×10^{-3}

U, Pu concentration: g/l

多くのランでHAN/Pu(IV)比を概ね3~4に集中させた為、HAN/Pu(IV)比とウラン装荷溶媒へのプルトニウム流出量との間に、明瞭な相関性は得られていない。しかしながら、分配の結果は以下の様にまとめられる。

- 1) ウラン装荷溶媒中へのプルトニウム流出濃度はウランに対し1 ppm 以下、プルトニウム生成液中へのウランの流出濃度はプルトニウムに対し10%以下に保持できる。
- 2) HAN添加量を増すに連れ、プルトニウム流出量は改善される。HAN/Puモル比を3に設定することでプルトニウムのウラン装荷溶媒への流出率が 10^{-3} %程度に抑制することができる。しかしながら、HAN/Pu比を4以上に増しても流出量はそれ以上改善されない。
- 3) プルトニウムのウラン装荷溶媒への流出量は、分離係数値としては $10^4 \sim 10^5$ に相当する。

以上の結果は、当初設定した分配度の目標値を満足することを示している。

また19段で構成されるミキサセトラ抽出器に限定して、Pu(IV)の還元反応を定量的に進め、Pu(IV)のリークを最小量に留めるHAN/Pu(IV)比として、実験的に以下の還元剤条件が得られる。

$$2.5 \leq \text{HAN/Pu(IV)} \leq 4$$

(20)

ヒドラジン共存下における HANの反応消費量は化学当量の約3倍で済むことから、U(IV)の場合の6~10倍に比べ、極めて効率の良い還元剤であるといえる。またプルトニウム生成液中へのウランの流出についても U(IV)法に比べ著しく少ない。また還元剤供給箇所一箇所で良いことからフローシート及び装置設計上も容易である。以上より、HAN/ヒドラジンは高速炉使用済燃料再処理の分配フローシートの構築において、極めて有望な還元剤であると認められた。

(2) HANによる還元分配フローシート

Table 3-1-1 にはヒドラジンを排したHAN による分配の結果が示されている (ラン-e, f, g)。HAN 単独においても、HAN/Pu比を2.5 以上にとることでプルトニウムのウラン装荷溶媒への流出率が 10^{-3} %程度に留めることが可能である。プルトニウム生成液中へのウランの流出量の増加について、ウラン洗浄部での O/A比、水相中の硝酸濃度が影響すると思われるが、本試験ではウラン洗浄に関して系統的なパラメータ検討が充分でないため定量的な評価はできない。HAN(HAN/Pu=2.2)による分配プロファイルFig. 3-1-2⁽⁸⁾に示した。

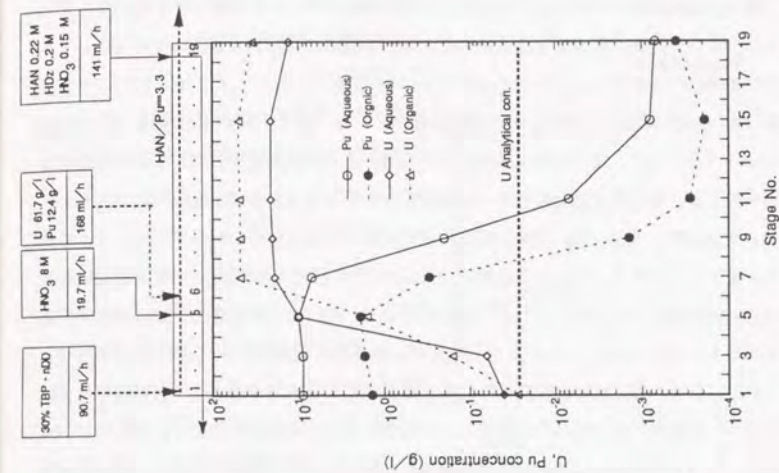


Fig. 3-1-3 Partitioning Profile of U and Pu in partition bank with hydrazine (After 34 h from start up)

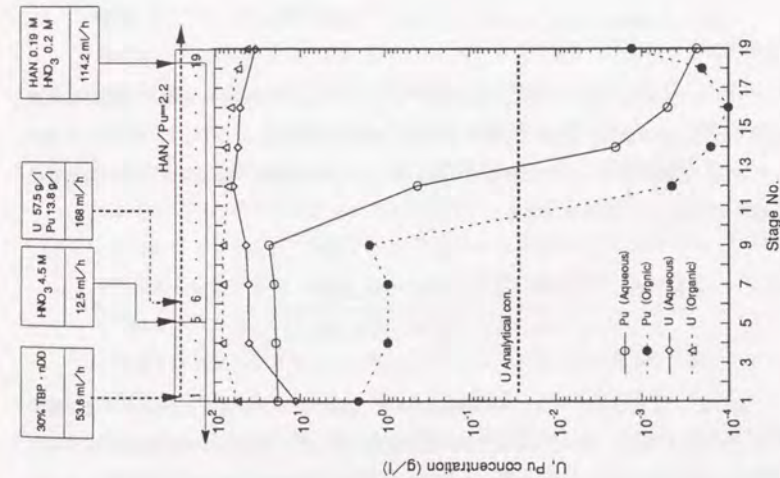
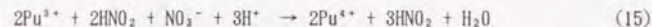


Fig. 3-1-2 Partitioning Profile of U and Pu in partition bank without hydrazine (After 12 h from start up)

図中、16段以降のプルトニウム逆抽出部の有機相プルトニウムプロファイルで、プルトニウムの分配比の増大を伴う、最大約1 mg/l程度の Tailingが認められる。ヒドラジンを併用したフローシートでのプロファイル (Fig. 3-1-3⁽¹⁸⁾) に示す) においても同様の Tailingが認められるが、その程度は僅かである。但し、HANの添加量を例えばHAN/Pu=0.8 (ラン-e) と極めて低下させた条件では、ウラン洗浄部ではプルトニウムの再抽出が起こり、装荷溶媒供給段を中心に顕著なプルトニウムの蓄積現象が現れ、プルトニウム逆抽出部では Tailing 現象ではなく還元不足によると考えられるプルトニウムの流出が生ずる。プルトニウム逆抽出部での TailingはPu(IV)-DBP錯体の生成か、或いはPu(III) 再酸化によると考えられる。しかしながら、Pu(IV)-DBP錯体の生成は主に共除染部で生じ、従ってHAN、ヒドラジンの存在に無関係に同程度とすると、Fig. 3-1-2、3-1-3に見られる Tailingの差はPu(IV)-DBP錯体によるものではなく、有機相中の Pu(III) の再酸化によるPu(IV)の生成による現象と考えるのが妥当である。ここで、05式から、Pu(III) の再酸化反応速度は有機相中の硝酸、亜硝酸濃度に比例し、反応自体はHANの存在下でも生ずる。ヒドラジンは水相中の亜硝酸を速やかに捕獲することができるが、有機相中では反応しないため、この自触媒反応を完全に制止することはできない。



ヒドラジンを排したHANによる分配フローシートでは、有機相中の硝酸及び亜硝酸濃度がPu(III)の再酸化に敏感に反映するため、調整酸供給等によってもたらされる水相中の硝酸、亜硝酸濃度の管理が重要となる。00式から硝酸濃度の還元反応速度への影響は極めて大きいことが理解できる。

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = \frac{k' [\text{Pu(IV)}]^2 [\text{NH}_2\text{OH}^+]}{[\text{Pu(III)}]^2 [\text{H}^+]^4 (1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-])^2} \quad (10)$$

例えば J.H.Miles⁽¹⁹⁾ は、水相酸濃度を0.75Mにまで下げるにより、操作温度15.8℃においても、充分速いPu(IV)の還元速度が得られ、それによる良好な分配が得られることを示唆している。Richardsonらは、水相中の酸濃度を僅か0.04M減少させることによってプルトニウム流出量が1/10に減少することを実験的に示している⁽¹⁰⁾。ところで、有機相中の亜硝酸によるPu(III)の自触媒酸化反応には有為な誘導期があることが知られている。Fig. 3-1-2.3で認められたプルトニウム逆抽出部後段での Tailing は

この誘導期を過ぎた為の酸化の結果と仮定すると、HAN 単独還元分配フローシートではプルトニウム逆抽出部の段数、即ち滞留時間の最適化と自触媒酸化反応抑制の為の操作温度の低温化の処置が有効と考えられる。Table 3-1-1を整理し、還元剤条件とプルトニウム流出量との関係をFig. 3-1-4に示す。図中、実線で示されたデータ⁽¹⁰⁾は12段の分配段、45℃の条件下で求められたもので0.7 ≤ HAN/Pu ≤ 1.6の範囲で成立する。分配フローシート条件は異なるが、CPFの結果は概ねその関係の外挿線上にある。この図はプルトニウム流出量がHAN/Pu比が約3までの増加では抑制されるが、HAN/Pu > 4では増加に転ずることを示唆する。これは

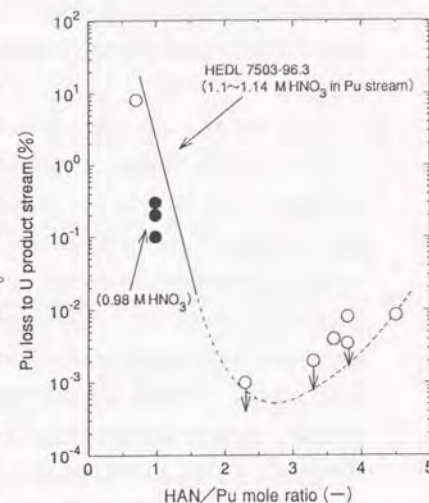


Fig. 3-1-4 Effect of HAN/Pu Mole ratio on Pu losses to U product stream in 19 stage.

過剰な HANの添加により、プルトニウムに対する還元効果よりむしろ、塩析効果⁽¹¹⁾が分配比に強く影響を及ぼしたものと考えられる。HANはU(IV)と比較した場合、還元効率が良く、またU(IV)と異なりその添加量には最適量が存在することが示された。現実のフローシート操作では、ヒドラジンの有無よりむしろ HAN添加量が重要であり、プルトニウムの流出及びプロファイル上の蓄積は、ヒドラジンを排した場合でも、HAN/Pu(IV) ≥ 2.5 とすることで回避できる。このような分配度からの要因の他、アジ化水素の発生原因を除去できる、プルトニウム再酸化工程の酸化能力が削減できる、など合理化が図れることから、ヒドラジン添加の必要性は薄れる。

本研究の結果はヒドラジンを排したHANによる還元分配が現実の分配フローシートに適用可能であることを示した。HANはその添加量において最適値域があること、また室温での多段向流試験において定量的な還元分配が成立することから、還元反応速度及び二相間のプルトニウムの物質移動は充分速く、従来用いられてきた加温の必要性もないと判断できる。HAN還元法はU(IV)法及びin situ電解法に比べ、必要試薬量が少なくで済む、特殊な電解装置が不必要等の点でプロセス上及び経済上も優れていると結論できる。但し、フローシート上は10⁻³%程度の微量のプルトニウムのリテンションを許容

しうるか否かの判断と、Pu(III)再酸化反応を抑制するための操作温度の低温化並びに水相中の硝酸及び亜硝酸濃度の厳密な管理が成立の要因となる。

3. 非還元分配フローシート

(1) パラメータ最適化による酸分配フローシートの改良

プルトニウムの還元を利用しない非還元分配法の一つの方法として、低温、低硝酸、低TBP濃度条件下で、U(VI)/Pu(IV)の分離係数の拡大を利用する酸分配法がD. O. Campbell及びA. L. Millsらによって提案されている⁽¹²⁾。一般に分配性能はウラン、プルトニウムの分配係数の比で表される分離係数($\beta = K_d / K_{d0}$)で表される。限られた抽出段数で所定の分配性能を得るには、 β を可能な限り大きくする条件を選ぶことが重要であり、通常還元法では ≥ 100 が得られるが、 $\beta = 10$ 程度で現実的な分配フローシートが構築できる。 β は温度、TBP濃度、硝酸濃度、溶媒装荷度、希釈剤の関数である。彼らはその内、温度、TBP濃度、硝酸濃度及び装荷度を系統的に変化させた試験を行い、 β を効果的に増加せしめる条件として、TBP濃度：10%、分配操作温度：5℃及び水相の硝酸濃度域：0.1~0.5Mを見いだしている。しかしながら、TBP濃度を10%に低下させた場合、処理量はTBP30%濃度のときの1/3に低下する。これに対処するには基本的に流量を3倍に増加させること、それに伴う機器類のスケールアップが必要となる。また5℃のような低温を全ての分配段で維持する為には抽出器、配管類、供給試薬等の個別冷却を含めた遮蔽セル全体の冷却が必要となる。PUREX溶媒ではPu(IV)-TBP錯体の溶解度に従って錯体が“第三相”として相分することがある。Pu(IV)第三相の生成はPu(IV)濃度、硝酸濃度、温度、共存イオン濃度等の複雑な関数であるが、温度の低下は相分を促進する。酸分配法はPu(IV)を非還元のまま、低温下で扱う方法であるので、第三相は還元法に比べより容易に生成する。またPUREXプロセスでの第三相にはプルトニウムが濃縮し、しかも局在化することになるので、その生成は抽出操作に重大な障害を与える。第三相の生成を防止するためには厳密な温度管理とPu(IV)濃度管理が必要となる。以上の理由で、実際の工学的規模の抽出操作系において、TBP10%、5℃の様な極端なフローシート条件で、安定した分配操作を得ることは極めて難しいと判断せざるを得ない。

本研究は、高速炉使用済燃料再処理のために現実的な酸分配フローシートを提示することを目的として、既往のRevised MIXSET⁽¹³⁾コードを用い、TBP濃度30%の基本的PUREXフローシート条件において、パラメータの最適化による酸分配法の成立性の検討を行う。ついで、分配度を維持しながら、微量の還元剤を併用することで分配温度の昇温化が可能か否かの検討を行う。

尚、MIXSETで扱われている分配データはSEPHIS⁽¹⁴⁾コードをベースとしている。

SEPHISでは、扱われる各被抽出成分のうち、U(VI)、Pu(IV)及びH⁺の分配係数の温度補正を可能としている。分配係数Dは下式で表される。

$$D_U = K_U [TBP]^2 \quad (21)$$

$$D_{Pu} = K_{Pu} [TBP]^2 \quad (22)$$

$$D_{H^+} = K_{H^+} [TBP] \quad (23)$$

$$(K_{H^+} \text{ for } HNO_3 \cdot TBP, K_{H^+} \text{ for } HNO_3 \cdot 2TBP)$$

ここで、平衡定数kは、TBP100%、25℃のときの値から求められた見掛けの平衡定数値k*を補正して表される。即ち、

$$K_U = K_U^* (4F^{-0.17} - 3)e^{2500/J} \quad (24)$$

$$K_{Pu} = K_{Pu}^* (4F^{-0.17} - 3)e^{-200/J} \quad (25)$$

$$K_{H^+} = K_{H^+}^* (1.0 - 0.54e^{-157/J})e^{246/J} \quad (26)$$

$$\text{ここで、} J = [1/(t + 273.16)] - [1/298.16] \quad (t = \text{temp. in } ^\circ\text{C}) \quad (27)$$

$$F = TBP_{\text{conc.}} \quad (\text{as Volume fraction})$$

またSEPHIS MOD4(Version2.11)で使用されている分配係数の数式モデルは以下の実験条件で得た分配データから導出されたもので、従ってSEPHISによる計算はこの範囲で成立する。

$$0 \sim 5M HNO_3, \quad 0 \sim 200g/l \text{ for U, } 0 \sim 100g/l \text{ for Pu, } 10 \sim 30\% TBP \text{ and } 10 \sim 40^\circ\text{C}$$

MIXSETの成立性の範囲は明らかではないが、基本的にはSEPHISと同様の数学モデルを採用していることから、成立の範囲もSEPHISと同様と考えられる。5℃でのシミュレーションは上記成立条件の範囲外ではあるが、逸脱の程度が小さいため実質的な評価の妨げにはならないと判断した。

本シミュレーションにおける分配目標値は99式で定めた値、

$$Pu/U \leq 1ppm(10^{-6}gPu/gU), \text{ and } U/Pu \leq 20\%(0.2gU/gPu) \quad (19)$$

から、ウラン装荷溶媒へのプルトニウムの流出量をより厳しく、またプルトニウム生成液へのウランの流出量は緩和する方針で再設定した。フローシートの処理能力を高速炉

使用済燃料10kg/hr 相当とし、分配段数を18段とした。また各パラメータには、プルトニウム生成液中のプルトニウム濃度が供給装荷溶媒中のプルトニウム濃度を下回らないこと（即ち、濃縮率 >1 ）、また第三相生成条件による溶媒中の最大Pu(IV)濃度の制限値を設けた。シミュレーション研究の為の前提条件をTable 3-1-2 にまとめて示した。

Table 3-1-2 Typical calculation conditions to simulate Acid-split flowsheet for TBP30% system

Modeled Spent Fuel	Monju/Outer Core; Burn-up: 85,000 MWd/t. Cooling: 425d
Through put	10 kgHM/hr
Solvent	30% TBP/70% n-dodecane
Contactor, Vol. Stage No.	Single-stage type centrifugal contactor, 0.15 l / stage 18 stages for partitioning
Partitioning temp.	5°C
Partitioning target	Pu in U-product: <0.5 ppm, U in Pu-product: $<50\%$, Pu concentration factor: Pu Conc. in Product / Pu Conc. in Feed Solvent >1
Calculation code	Revised Mixset ⁽¹³⁾

本検討では各パラメータの内、装荷溶媒の組成及び流量、ウラン洗浄用溶媒の流量及び調整酸の濃度、プルトニウム逆抽出液中の硝酸濃度を固定し、装荷溶媒の供給位置、調整酸の流量及び供給位置、プルトニウム逆抽出液の流量をそれぞれ変動させ、その分配特性に及ぼす影響を検討した。Fig. 3-1-5⁽¹⁵⁾ に分配工程のモデル図を示す。

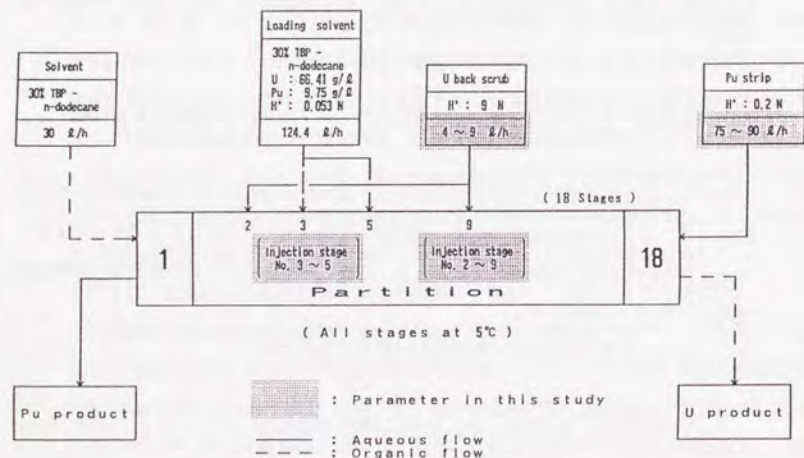


Fig. 3-1-5 Schematic Flowdiagram for Acid-split flowsheet study

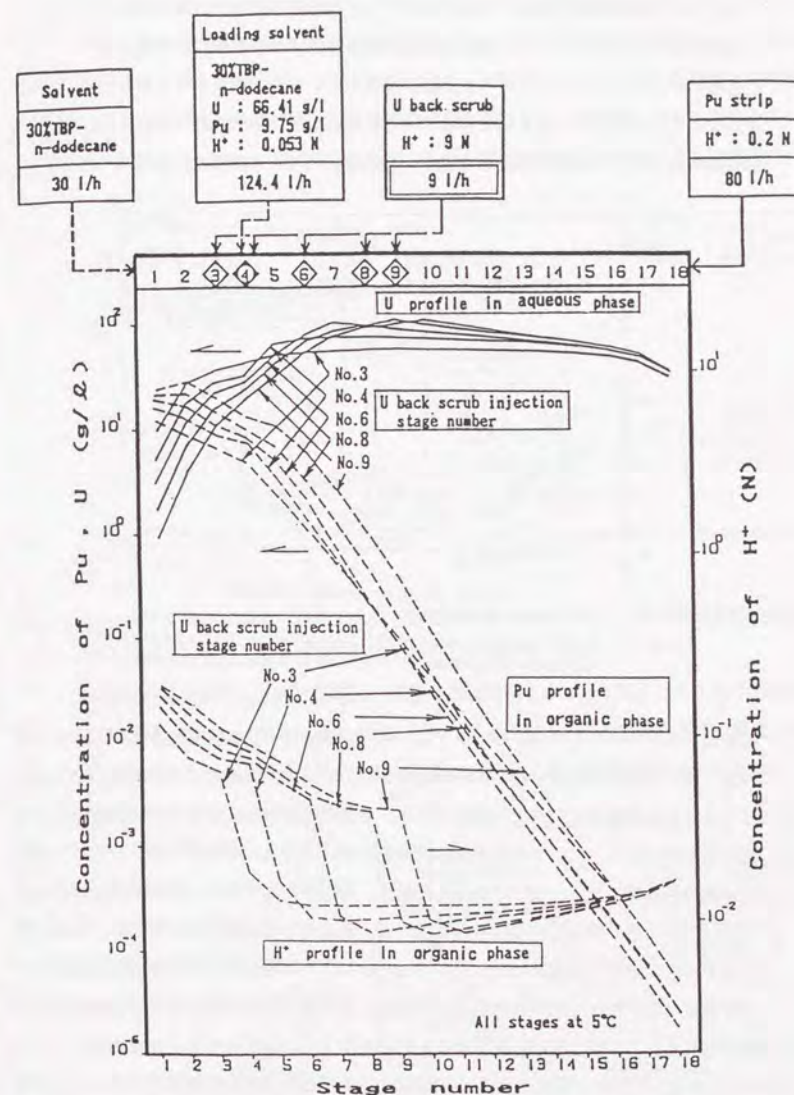


Fig. 3-1-6 Effect of injection point of U back scrub on concentration profile.
U back scrub : 9 l/h

Fig. 3-1-6に装荷溶媒供給段を4段に固定し、調整酸供給段の位置の移動がプロファイルに与える効果の例を示す。調整酸供給位置の移動が有機相中の酸濃度プロファイルに著しい変化を与え、それがウラン及びプルトニウムの分配度に反映する。各パラメータの変化とU/Pu比、Pu/U比の関係を整理する。装荷溶媒供給段を3、4、5段に固定し、調整酸供給段を2～9段に移動した場合の分配特性に与える効果をFig. 3-1-7に示す。

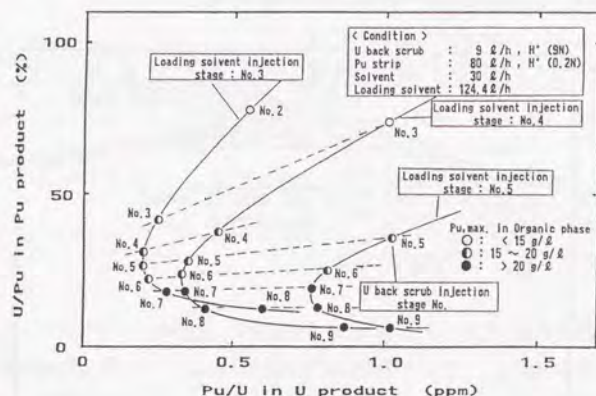


Fig. 3-1-7 Effect of injection point of U back scrub and loading solvent on product purities.

縦軸はプルトニウム生成液中のウラン量(%)、横軸はウラン装荷溶媒中のプルトニウム量(%)である。装荷溶媒の供給位置をプルトニウム生成液出口側に移動させることでウラン装荷溶媒中のPu/U比が改善される。また調整酸の供給段をウラン装荷溶媒出口側に移動させることによってプルトニウム生成液のU/Pu比が改善される。ただし、調整酸供給段を極端にウラン側に移動させた場合、溶媒中に高プルトニウム濃度領域が生じ、Pu(IV)による第三相の生成濃度限界に近づく。低温度下でのPu(IV)-第三相の生成に関するデータは必ずしも豊富ではない。Fig. 3-1-8⁽¹⁸⁾に示すデータからは、温度及びTBP濃度が低い程Pu(IV)の装荷度は減少する、即ち第三相の分相が生じ易くなる傾向が認められる。ここで、Pu(IV)第三相の生成条件はU(VI)が共存するとき緩和されるが、Fig. 3-1-8より30% TBP系、5℃、1 M HNO₃における第三相生成限界プルトニウム濃度を暫定的に約20g/lとした場合、Fig. 3-1-7から、装荷溶媒供給段よりウラン側1～2段が最適の調整酸供給位置として特定できる。次に、装荷溶媒供給段を4段に固定し、調整酸の供給位置を3～9段に、流量を4～9 l/hrに変化させたときの効果をFig. 3-1

-9⁽¹⁷⁾に示す。調整酸供給位置をウラン装荷溶媒出口側に移動させるにつれプルトニウム生成液中のU/Pu比及びウラン装荷溶媒中のPu/U比の双方が改善される。しかしながら、5或いは6段を境にPu/U比は再び増加に転じ、有機相中のプルトニウム濃度が増加する。つまり調整酸供給位置に関しては最適供給段が存在する。調整酸の流量を増すとウラン装荷溶媒中のPu/U比が効果的に改善されるが、供給流量が6 l/hを越えると有機相中のプ

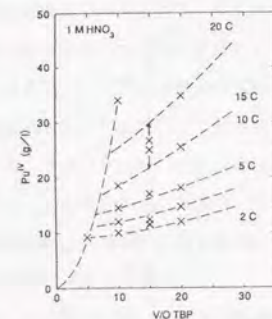


Fig. 3-1-8⁽¹⁸⁾ Phase boundary of Pu(IV) vs. V/O TBP

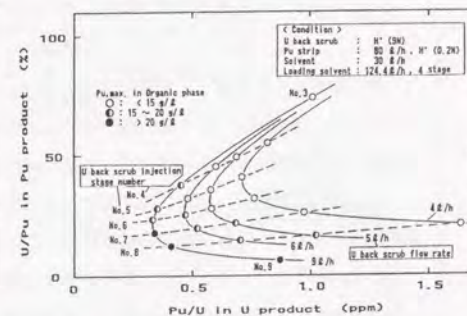


Fig. 3-1-9 Effect of U back scrub flow rate and injection point on product purities.

ルトニウム濃度が高まる。以上より、調整酸の最適供給位置としては装荷溶媒供給段のウラン側1～2段、供給流量は6 l/hが最適な分配特性を与える。

装荷溶媒供給段を4段に固定し、調整酸供給段を4、6、9段、プルトニウム逆抽出流量を75～90 l/hrに変えた場合をFig. 3-1-10にまとめた。逆抽出流量が低い場合、有機相中のプルトニウム濃度が高まるが、流量を増すとウラン装荷溶媒中のPu/U比は著しく改善される。しかし80 l/hを越すとその効果は鈍り、プルトニウム生成液へのウランの流出量が急激に増加を始める。従って逆抽出液流量にも最適値があり、80 l/hが妥当であると判断される。

各パラメータの分配特性への効果は以下にまとめられる。

1) 酸分法では、還元分配法に比べ各パラメータの変動が

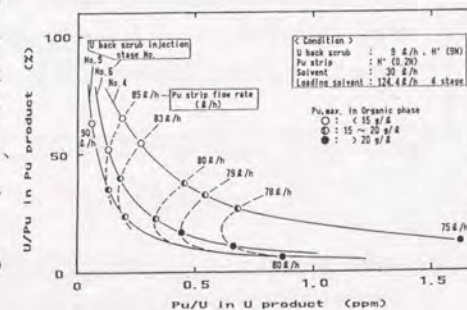


Fig. 3-1-10 Effect of Pu strip flow rate and U back scrub injection point on product purities.

より敏感に分配性能に反映する。

2) 装荷溶媒供給段と調整酸の供給位置関係及び調整酸供給量は分配性能に大きく影響を及ぼす。調整酸の最適位置は装荷溶媒供給段よりウラン装荷溶媒出口側1～2段である。供給量の増加はウラン装荷溶媒中へのプルトニウム流出量の改善に効果的であるが、最適流量はプルトニウム第三相の生成限界濃度に支配される。

3) プルトニウム逆抽出量の増加はウラン装荷溶媒中へのプルトニウム流出量を改善する。しかしながらプルトニウム生成液中のウラン濃度の増加とプルトニウム濃度の低下をもたらす。従って流量はプルトニウム生成液の仕様(濃度)に支配される。

ここで、Fig. 3-1-11 に酸分配フローシートの実験値⁽⁷⁾とMIXSETによる計算値の比較を示す。実験はORNLのSETF(Solvent Extraction Test Facility)で行われ、フローシート条件は TBP濃度: 10%、操作温度: 13～18℃で、分配段はミキサ部30ml、セトラ部50mlのミキサセトラ、16段で構成されている。5.1Mの調整酸は12段目に、装荷溶媒は11段目に供給されている。ウラン装荷溶媒は1段から、プルトニウム生成液は16段から取り出される。MIXSETでのシミュレーション計算は同条件のもと、13℃で行った。図には水相中のウラン及び有機相中のプルトニウムのプロファイルを示す。実験値は太線で表した。酸分配フローシートによるプロファイルは両相の酸濃度変化に敏感である。SETFの実験条件には装荷溶媒中の酸濃度が記載されていないため、計算では0.05Mから0.5Mまで逐次変化させている。マクロな成分がより高いフィッティング精度を与えると仮定すると、水相出口でのウラン濃度が良く一致するプロファイルは装荷溶媒中の酸濃度が0.15Mのときである。またこの条件のとき、マクロな濃度領域での溶媒中の最大プルトニウム濃度は、実験値約6g/lに対し計算値約4g/lとはほぼ一致している。よって、この条件でのウラン装荷溶媒出口での値が実際のプルトニウム濃度を示すと考え、その値と実験値との差がプルトニウムの Tailing等による濃度上昇と見なせる。これを“Tailing Factor (ρ_T)”とすると、次の値が得られる。

$$\rho_T = \text{Pu}^{\text{ORG}}_{\text{EXP}} / \text{Pu}^{\text{ORG}}_{\text{CAL}} = \text{ca. } 30 \quad (28)$$

即ち、酸分配フローシート計算による分配度(Pu/U)の値を実際のフローシートで評価するとき、約30倍程度の裕度を見込む必要がある。

本研究では、MIXSETによるシミュレーション計算により酸分配フローシートにおける各パラメータの分配性能に与える影響を明らかにし、フローシート構築上の支配因子を

見いだした。それにより高速炉使用済燃料を対象とした分配工程において TBP30%PUREX 溶媒による酸分配フローシート成立の見通しを得た。しかしながら、本検討の条件(5℃)がMIXSETの適用範囲の外にあること、低温下でのPu(IV)第三相生成濃度限界が明確でないことからやや定性的な結論に留まった。今後定量性を増すためには低温下でのPu(IV)/U(VI)分配比測定試験と多段向流抽出試験による分離係数の把握が必要である。

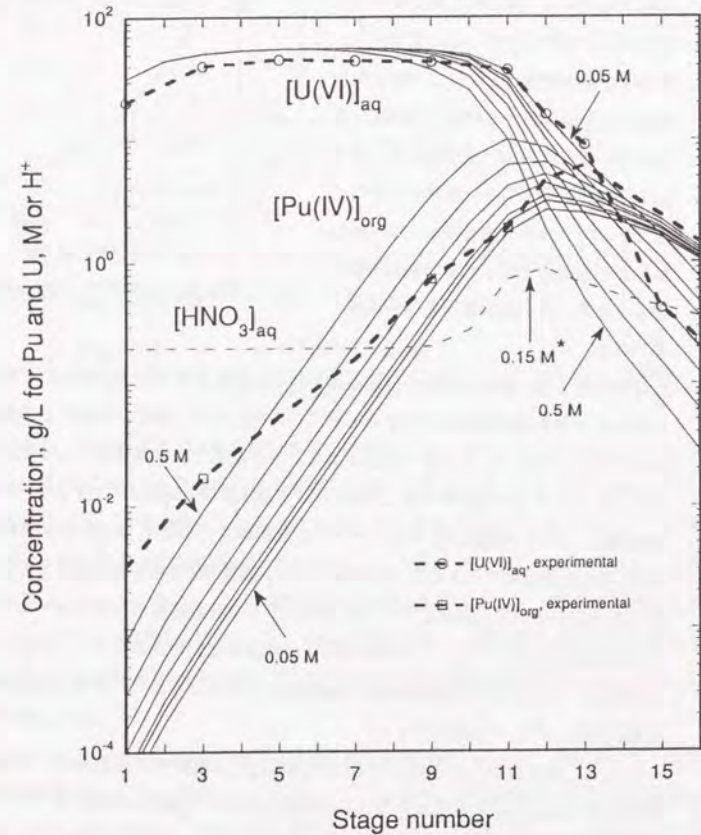


Fig. 3-1-11 Comparison of experimental acid-split profile and calculated profile with MIXSET.
* Concentration indicated in the profile corresponds to acidity in the loaded solvent.

(2) 還元剤の併用による酸分配フローシートの改良

前述の低温(5℃)条件の酸分配法では、定量分配の成立する条件がかなり狭い範囲に限られ、各操作条件の変動が分配性能に及ぼす影響が極めて大きい。また低温度下でのPu(IV)第三相生成に関する知見の不足も操作条件をさらに限定する。実規模の抽出設備においてこの酸分配フローシートを実行する場合、冷却系を備えた遠心抽出器あるいは抽出器間に冷却機の設置が必要となる。熱収支計算によれば5℃のプロセス液を得るには全遠心抽出器の容量を上回る容量の熱交換機が必要となり、遠心抽出器採用の合理性が失われる。

分配性能を更に向上させつつ分配温度を緩和し分配段数の削減を図ることを目的に、少量の還元剤を酸分配法に併用する方法⁽¹⁸⁾を検討した。検討には前述と同様にMIXSETを使用した。シミュレーション条件として、分配温度の検討範囲を5~15℃、還元剤としてソルト・フリー性を保つ為にHANを用いる他は前述と同様とした。Fig. 3-1-12⁽¹⁷⁾は温度5℃のTBP30%酸分配フローシートの分配特性に与えるHANの添加効果である。HANには安定剤としてヒドラジンを共存させた。少量のHANを添加することで、プルトニウム生成液へのウラン流出量は一定のまま、ウラン装荷溶媒中へのプルトニウム流出量は指数関数的に減少する。これは酸分配の温度効果で大部分のプルトニウムが水相に除かれた後、ウラン装荷溶媒側に漏れる極微量のプルトニウムに、計算上大過剰のHANが有効に作用したものと解釈できる。

ここで、低温度(5℃)下におけるPu/HAN還元反応速度が問題となる。HANによるPu(IV)還元反応速度の温度依存性はRichardsonらにより検討されている⁽¹⁹⁾。

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = \frac{k' [\text{Pu(IV)}]^2 [\text{NH}_2\text{OH}^+]^2}{[\text{Pu(III)}]^2 [\text{H}^+]^4 (1 + \beta_1 [\text{NO}_3^-])^2} \quad (10)$$

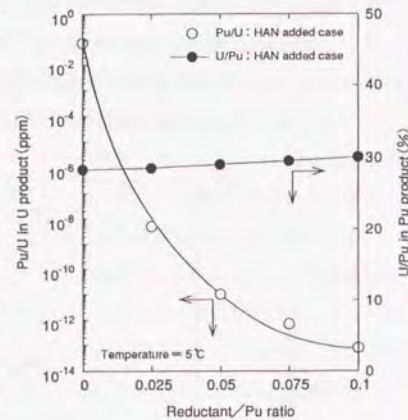


Fig. 3-1-12 Effect of addition of reductant on the product quality in an acid-split process.

00式の還元反応速度式中の、 k' (総括反応速度定数)及び β_1 (PuNO_3^{+3})の安定度定数は30~45℃の範囲で報告されており、反応温度の低下につれ減少する。SEPHISには k' の温度依存性に関する関係式が組み込まれており、30℃のときの速度定数(0.029M²/s)からそれぞれの温度で反応定数が計算される。

$$k' = (0.029)(60)e^{\frac{z}{t}} \quad (29)$$

ここで、

$$z = \frac{31000}{1.987} \left(\frac{1}{303.16} - \frac{1}{273.16 + t} \right) \quad (30)$$

$t = \text{temp } (^{\circ}\text{C})$

一方、MIXSETでは k' 及び β_1 をArrheniusプロットし、その外挿から求めた、20℃における値を固定して計算に供している。即ち、

$$-\frac{d[\text{Pu(IV)}]}{dt} = \frac{6.5 [\text{Pu(IV)}]^2 [\text{NH}_2\text{OH}^+]^2}{[\text{Pu(III)}]^2 [\text{H}^+]^4 (1 + 4.3 [\text{NO}_3^-])^2} \quad (31)$$

つまり、反応速度式の温度変化は考慮されない。よって本シミュレーションでは5℃におけるHANのPu(IV)還元反応速度は20℃の値で評価されていることになる。5℃における k' 及び β_1 の実測値は報告されていないが、同様のArrheniusプロットの外挿が5℃まで成立するとした場合、 k' は約1/30、 β_1 は約1/2にそれぞれ低下することが予測される。しかしながら、HANの還元反応速度は20℃で充分速く、物質移動速度の数百倍であることを既に述べた。従って、Pu(IV)濃度が高く、硝酸濃度が薄い本条件下では、5℃における還元反応速度の低下が分配平衡に与える影響は実質的にほとんどないものと判断される。

次にプルトニウムに対し5%のHANを併用する酸分配フローシートにおいて、操作温度の緩和を検討した。結果をFig. 3-1-13⁽¹⁷⁾に示す。操作温度を5℃から逐次昇温するにつれPu/U比が増し、分配性能は低下する。しかし、HANを併用した操作温度15℃の酸分配の値は、5℃でのHAN無添加の分配性能を約10⁶倍上回る結果を与える。15℃での結果はMIXSETの分配平衡データに関し成立範囲内での結果であり、真値に近い値を与えているものと考えられる。実分配フローシートでの微量のプルトニウムのウラン装荷溶媒側への流出(Tailing)は恐らく、有機相中のPu(III)の再酸化で生ずるPu(IV)に起因

する。前述の検討でプルトニウムのTailing Factorを30と仮定しても、微量のHANの添加効果は5℃の酸分配の結果より優れると判断される。Tailing現象がPu(IV)-DBP錯体に拠るのであれば、“ α -バリア”としての有効性はU(IV)がHANに優ると考えられるが、U(IV)では還元効率が悪く、“ α -バリア”としての添加量も増さざるを得ないと考えられる。

微量の還元剤を酸分配フローシートに組み合わせる方法は、低分配温度でのU(VI)/Pu(IV)分離係数の拡大効果と、流出する微量Pu(IV)に対する大過剰の還元剤の還元効果の、二つの効果が協同した効果が得られる。ミキサセトラ等の完全平衡の抽出系では、分配度は還元反応速度よりむしろ分配平衡データに依存すると考えられるので、通常のHAN還元分配法においても操作温度の低下は有効であると考えられる。

4. まとめ

HANを用いた還元分配フローシートの分配性能を、実高速炉使用済燃料を用いた再処理試験により検証した。基本的な分配フローシートの要件の内、還元剤条件について検討を加えた。ウラン装荷溶媒へのプルトニウムの流出量(Pu/U)の抑制に関して、最適域、 $2.5 \leq \text{HAN} / \text{Pu(IV)} \leq 4$ を見出した。HAN単独による還元分配フローシート試験においてもHANの消費量は増加せず、同条件が成立した。即ち、ヒドラジンを削減してもHANの消費量に変化はなく、適正量のHANの添加が確保されたとき、HANによる簡略化した還元分配フローシート法が室温条件で成立することを実験的に明らかにすることができた。しかしながら、HAN量が適正量に満たないとき亜硝酸の自触媒酸化反応によって考えられるプルトニウムのTailing現象が顕著となる。これを抑制するには逆抽出段数、即ち滞留時間の最適化と操作温度の低温化などの処置が有効と考えられる。プルトニウムの還元を伴わない非還元分配法として、30%TBP濃度PUREX溶媒における酸分配フローシートの成立性を検証し、酸分配フローシートでは各操作条件の僅かな変動が分配性能に大きく影響を及ぼし、その中で調整酸供給位置と装荷溶媒供給位置との相互の関係において最適な条件を見出した。また微量のHANがプルトニウムの逆抽出性を改善し、酸分配フローシートにおいて“ α -

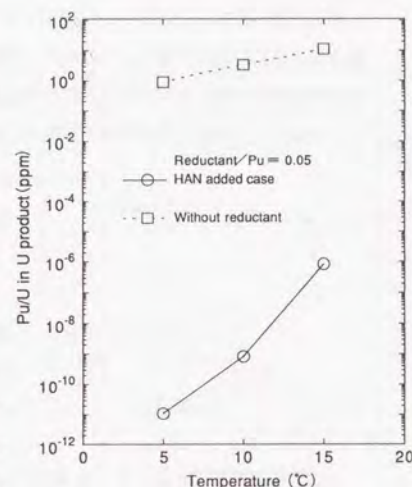


Fig. 3-1-13 Temperature effect on the product quality in an acid-split process with reductant.

バリア”として機能する可能性を認めた。この結果、5%HANの併用による15℃の30%TBP酸分配フローシートを案出できた。非還元分配法を基本とし、少量の還元剤を併用する本方法は、低温下での分離係数拡大の効果と還元効果の複合効果により最も合理的な分配フローシートを与えると考えられる。その効果は、従来法が必要とした多量の還元剤の削減が可能となり、それによって後続の再酸化工程での酸化作業が大幅に軽減化される。

(引用文献)

- (1) U. Galla und H. Schmieder, Bisherige Ergebnisse aus dem Versuchsbetrieb der Plutoniumtestanlage (PUTE), KfK-Nachr. Jahrg. 18 2/86 S. 66-71 (1986)
- (2) Alfred Schneider and David M. Pschirer, Electrochemical Valence Control in Centrifugal Solvent Extraction Contactors.
- (3) E. V. Renard and V. B. Pavlovich, Electrochemical Operations in Extractive Separation of Uranium and Plutonium in Centrifugal Contactors, ISEC '90 (1990)
- (4) G. S. Barney, A Kinetic Study of the Reaction of Plutonium(IV) with Hydroxylamine, US-ERDA Report ARH-SA-207 (1975)
- (5) E. K. Dukes, J. Am. Chem. Soc. 82, 9 (1960)
- (6) 松田照夫、パルスカラムにおけるPurex プロセスの物質移動の速度解析とシミュレーションモデルの開発、京都大学工学部学位請求論文 (1986)
- (7) D. O. Campbell and D. J. Crouse, Acid-Split Flowsheets for Uranium-Plutonium Partitioning without a Reductant, ENC '86 (1986)
- (8) M. Ozawa, N. Tamura, R. Yamamoto, T. Kawata and S. Hayashi, Application of Salt-Free Technology to the PUREX Process for FBR Fuel Reprocessing, Solvent Extraction 1990, Process Metallurgy 7A p603~608 (1990)
- (9) J. H. Miles and T. V. Healy, Studies on the Use of Hydroxylamine in Fast Reactor Fuel Reprocessing, AERER 12655 (1987)
- (10) G. L. Richardson and J. L. Swanson, Plutonium Partitioning in the Purex Process with Hydrazine-stabilized Hydroxylamine Nitrate, HEDL-TME-75 31 (1975)
- (11) P. Patigny and J. Regnier, Utilization of Hydroxylamine Nitrate for the Final Concentration and Purification of Plutonium in the Irradiated Fuel Reprocessing Factory at La Hague
- (12) D. O. Campbell and A. L. Mills, Non Reductive Partitioning of Uranium and Plutonium in the PUREX PROCESS, ISEC '86, 1-301~307
- (13) 権田浩三、岡紘一郎、福田章二、Calculation Code Revised MIXSET for PUREX Process, PNCT 841-79-26 (1979)
- (14) W. S. Groenier, SEPHIS MOD4 (1972)
- (15) 小沢正基、鷲谷忠博、河田東海夫、酸分配(Acid-split)法フローシート研究、日本原子力学会「1989秋の大会」予稿集 H65 (1989)
- (16) R. Thompson, C. Mason and A. C. Tolchard, I. Chem. E. Symposium Series No. 103
- (17) M. Ozawa, S. Nemoto, Y. Ueda, T. Washiya, T. Kawata and S. Hayashi, Salt-Free PUREX Process Development, RECOD '91, Preceedings Vol. 11, pp729 ~734 (1991)

3-2 プルトニウム再酸化プロセスのソルト・フリー化

PUREXプロセスの分配工程ではプルトニウム生成液はPu(III)、未反応のヒドラジン及びHANが混合した希硝酸溶液で得られる。プルトニウム生成液をTBPで再精製する場合、Pu(III)を易抽出性のPu(IV)へ再酸化し、またHAN、ヒドラジンの分解が必要である。現行のPUREXプロセスにおいては、加熱硝酸により、或いはプロセス液に亜硝酸ソーダを添加するがNO_xガスを通気することによって酸化操作がなされ、それに伴い含塩の放射性廃液が排出される。本節ではプルトニウム生成液の電気化学的再酸化挙動を検討し、PUREXプロセスへ適合させるためのin situ電解酸化槽の工学的検討を論ずる。

1項ではプルトニウム生成液の酸化反応にまつわる化学及び電気化学反応を既往文献より整理する。

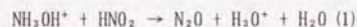
2項では模擬還元分配生成液の基礎的分極挙動を検討した後、小型電解槽による定電流電解試験から電解酸化挙動を明らかにし、HAN/Pu(III)/ヒドラジン系における間接電解酸化機構を提示する。

3項では実規模in situ電解槽を用いて実施したU(IV)/ヒドラジンの定電流電解試験を通じて、ヒドラジンの電解反応機構を検討すると共に電解槽工学上の検証を行う。

4項ではまとめを行いHAN還元分配生成液の電解酸化プロセスがPUREXで成立することを結論する。

1. 再酸化プロセスにおける諸反応

HANは常温の硝酸中ではかなり安定であるが、加熱した硝酸中では亜硝酸により分解反応が開始する⁽¹⁾。



硝酸濃度が高い場合、亜硝酸の生成する反応機構が提示されている。

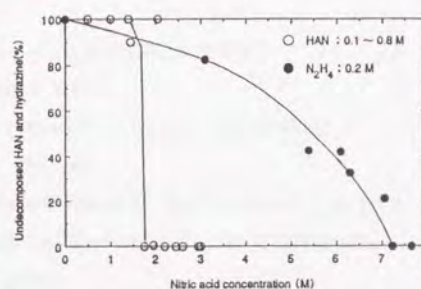
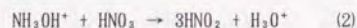


Fig. 3-2-1 (a) Effect of nitric acid concentration on decomposition of HAN and Hydrazine

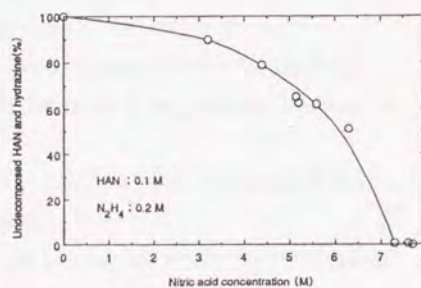
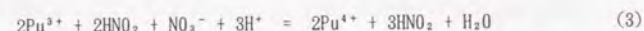


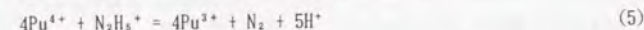
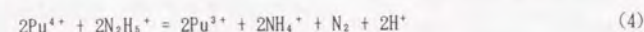
Fig. 3-2-1 (b) Effect of nitric acid concentration on decomposition of hydrazine-stabilized HAN in nitric acid solution.

しかしながら、硝酸濃度、HAN濃度が共に低い場合、例えばHNO₃ < 3M, HAN < 0.01M では、(2)式の反応経路は無視できる。硝酸中におけるHAN、ヒドラジンの熱分解の例をFig. 3-2-1 (a), (b)⁽²⁾に示す。HANは2M以上の沸騰硝酸中で容易に分解されるが、ヒドラジンは広い硝酸濃度域で安定である。ところがヒドラジンが共存することによって、HANの分解速度は著しく減速し、例えば、5Mの沸騰硝酸中では反応開始2時間経過後においてもHAN、ヒドラジンの約60%以上が未分解のままである。これは、HAN/ヒドラジン共存系におけるHANの分解速度が、ヒドラジン単独の分解速度にほぼ等しいことを示し、ヒドラジンのHANに対する安定化剤としての機能が、熱硝酸による分解の過程においても維持されることを示唆している。

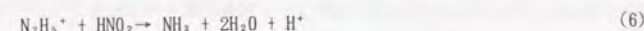
Pu(III)はヒドラジンが存在しない場合、硝酸中において亜硝酸により自触媒的に酸化される。



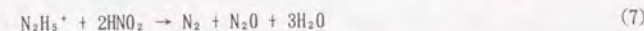
Pu(IV)はヒドラジンによっても非常に緩慢にはあるが還元される。ヒドラジン濃度が高い場合は(4)式で、低い場合は(5)式で反応が進行し、白金電極が触媒となる。



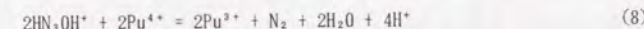
ヒドラジンは亜硝酸との速い反応により分解されアジ化水素が生成する。



または、過剰の亜硝酸の存在下で窒素にまで分解される。



HANの一部はPu(IV)をPu(III)に還元する過程で分解する。

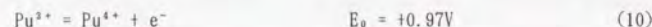


さて、Pu(III)及びヒドラジンの電気化学的酸化については多くの報告があり、以下本酸化過程に関係すると考えられる反応式及び平衡電位(vs. SHE)をまとめる。

アノード条件ではまずヒドラジンの酸化反応が生ずる。



Pu(III)は次式の電極反応により酸化される。反応は可逆的であり、拡散支配である⁽³⁾。しかし、Pu(VI)の生成は高い過電圧を伴うので生じにくく、 $\text{HNO}_3 > 2\text{M}$ の条件では無視できる⁽³⁾。



その他のアノード反応としては、水の分解反応が生ずる。

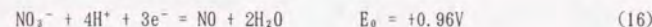


Schmieder⁽⁴⁾は白金電極でのヒドラジンの酸化の過電圧を約 900mVと報告している。従って白金アノードでは、平衡電位データからヒドラジンの酸化が Pu(III)に優先して生じ、Pu(III)の酸化に続いて酸素発生反応が起こる。つまり、ヒドラジンの定量酸化が定常的に進む条件では酸素の発生は抑えられることが予測できる。

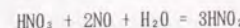
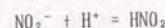
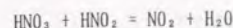
HANに関する電気化学的なデータは極めて乏しく、既知の反応としては以下が報告されているのみである。



カソードでは、アノードで生成したPu(IV)の還元反応⁽⁵⁾の他、硝酸還元反応による亜硝酸の生成反応、水素発生反応、及び高カソード電流密度条件ではヒドラジンの還元によりアンモニアが生成する。



電解槽が無隔膜であれば、05~08式で生ずる過剰の亜硝酸により、ヒドラジンは化学分解される(6)、(7)式)。Baumgartner等⁽⁵⁾は、硝酸の電解還元機構を考察し、下記に示す、硝酸の電解還元で亜硝酸が関与した機構⁽⁶⁾⁽⁷⁾が成立することを前提として、



ヒドラジンが存在する場合、亜硝酸がヒドラジンによって消費され(6)式)、それにより硝酸の電解還元反応が抑制される機構を提示している。

Fig. 3-2-2⁽⁸⁾及びFig. 3-2-3⁽⁹⁾はそれぞれ異なる濃度条件で測定されたヒドラジン、U(IV)、Pu(III)のアノード分極曲線である。

参照電極は両者とも銀-塩化銀電極である。

Fig. 3-2-2では、純粋硝酸溶液中で +1400mV

付近から酸素発生に対応する電流の立ち上がりが見られる。ヒドラジン/硝酸系ではより

卑な電位(200~400mV)から電流の立ち上がりが見られ、+900mV~+1600mVで明確な限界電

流が認められる。一方Fig. 3-2-3においても

約1000mV付近に電流密度のピークが認められ、

その電流密度はヒドラジン濃度に比例してい

る。よってそれらの分極電流のピーク或いは

プラトーはヒドラジンの酸化電流に相当し、

それが酸素発生電流の立ち上がり以前である

ことから、硝酸溶液中ではヒドラジンを容易

に電解酸化しうることが理解できる。Fig.

3-2-4⁽⁸⁾はPu(III, IV), U(IV)の分極特性で

ある。Pu(III)の分極電流は約 700mVで限界

電流に達しており、電解酸化が容易であるこ

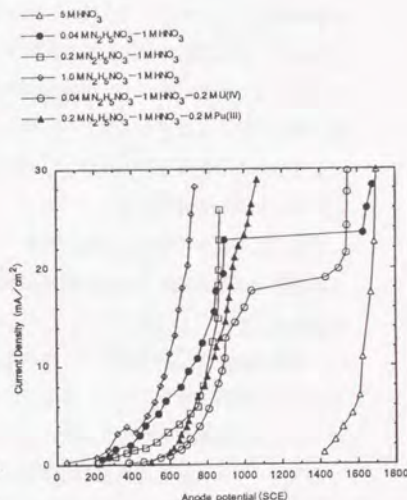


Fig. 3-2-2⁽⁸⁾ Anode Potential - Current Curve with Different Electrolytes (Anode: Pt, 1.6 cm², 25 °C)

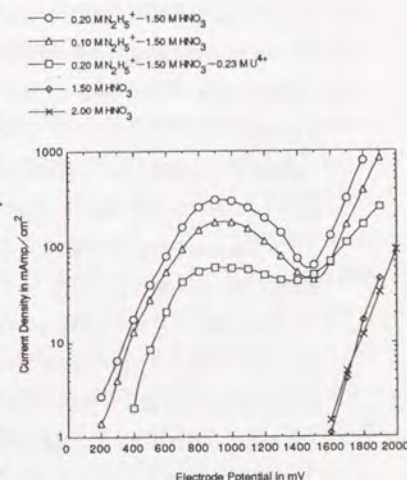


Fig. 3-2-3⁽⁹⁾ Anode polarization curves of hydrazine

とを示す。これに対し、Pu(IV)及び U(IV)の分極電流は立ち上がり、Pu(III)に比べかなり貴側で、酸化反応における過電圧が極めて大きいことを示す。結局Pu(IV)の電解酸化は酸素発生以前には生じないので⁽⁸⁾、Pu(III)/ヒドラジンの電解条件ではPu(IV)が選択的に生成されると予測される。

2. 還元分配生成液の電気化学的再酸化

本研究では還元分配生成液を電気化学的に定量酸化することを目的とする。しかしながら、既往の研究では亜硝酸による酸化法以外はほとんど検討されていない。そこで、本研究ではまず、硝酸溶液中でのHAN、ヒドラジンのアノード分極特性を検討した後HAN、ヒドラジンにプルトニウム模擬金属イオンとしてのCe(III)、Fe(II)を共存させた溶液系での定電流電解試験を行い、電解酸化特性を検討した。その知見を基に、実Pu(III)/HAN/ヒドラジンの定電流電解酸化試験を実施した。

(1) 硝酸中の金属イオン/HAN/ヒドラジンの分極挙動

硝酸溶液を基礎液とした平滑白金電極による、ヒドラジン及び HANの単独系でのアノード分極曲線をFig. 3-2-5(a)に示す。参照電極は銀-塩化銀電極である。ヒドラジンの場合、約0.7V近傍から顕著な酸化電流の立ち上がりが見られ、約1.2Vで最大約200mA/cm²の電流密度に達した後、一旦減衰し1.6V付近から再び増大する。最初の電流値の増大はヒドラジンの酸化電流に相当し、次の増大は酸素発生反応に対応する。この系におけるヒドラジン酸化の過電圧は約

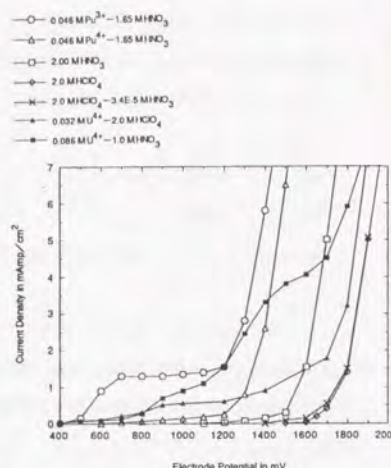


Fig. 3-2-4 (9) Steady state anodic polarization curves of Pu(III), Pu(IV), U(III) and U(IV) in nitric acid

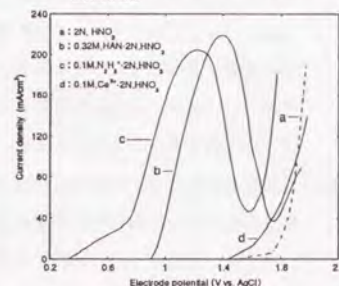


Fig. 3-2-5 (a) Anodic current-potential curves for HAN, H₂O₂, and Ce³⁺ in HNO₃ system

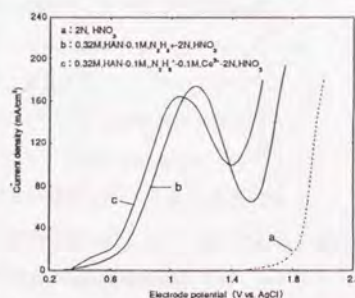


Fig. 3-2-5 (b) Anodic current-potential curves for HAN and H₂O₂, and HAN, H₂O₂ and Ce³⁺ in HNO₃ system

0.8Vと算出される。HANは、酸化に相当する電流が約0.9Vから立ち上がり、約1.4V付近に電流密度のピークが現れる。このピーク電位は酸素発生開始電位とほぼ重なる。HANの電解酸化条件はヒドラジンに比べ酸素発生条件に近い貴側に存在し、このことから通常の電解操作条件では、HANの定量的な酸化は生じにくいことが推察できる。

混合系での分極挙動を(b)に示す。HAN、ヒドラジン混合系では1.1~1.3Vにヒドラジンの電解酸化反応を主体とする限界電流のピークが出現する。これはHAN、ヒドラジン混合系の電極反応系においても、硝酸による化学酸化機構と同様に、ヒドラジン

が優先的に電解酸化され、それによりHANを安定化する機構が成立することを示唆する。Ce(III)イオンを共存させると約1.4VからのCe(III)の酸化に伴う電流の立ち上がり、分極曲線の全体的な卑側への移動が認められ、ピーク電位、約1.1Vで特徴付けられるヒドラジンの分極特性が現れる。恐らくHANはCe(III)の電解酸化で生ずるCe(IV)に優先的に化学酸化され、ヒドラジンのみの分極挙動が出現したものと考えられる。模擬還元分配生成液及び溶媒洗浄廃液の、アノード及びカソード分極曲線をFig. 3-2-6に示す。還元分配生成液のアノード分極は、約1.1Vに約200mA/cm²の限界電流密度のピークを持つ電位域と1.4V以上の電位域が特徴である。前者の電位域ではヒドラジンを主体とする酸化が、後者ではセリウムの酸化及び酸素発生が同時に生ずる。カソード分極における+0.2Vからの立ち上がりは硝酸の還元反応と考えられ、また-0.1Vより卑な電位域での電流は水素発生反応によるものである。Pu(III)を模擬するCe(III)を含む硝酸溶液中の白金電極の自然電位は約0.6Vであった。しかしながらアノード側への一回の分極で自然電位は約1.3Vに移動した。つまり、微量のCe(IV)の存在が自然電位を貴にシフトさせる。1.3Vからのアノード分極はCe(III)の酸化及び酸素発生反応に対応する。-0.1~+1.3Vのプラトーは主にCe(IV)の還元に対応する。これは、Pu⁴⁺ = Pu³⁺ + e⁻ 反応が可逆的⁽³⁾であると同じく、硝酸液中でCe⁴⁺ = Ce³⁺ + e⁻ 反応が可逆的であることを示す。シュウ酸ヒドラジンの、+0.2Vから立ち上がる分極はヒドラジン及びシュウ酸の分解電流に対応し、+0.18~-0.2Vは硝酸還元、<-0.2Vは水素発生反応に対応する。

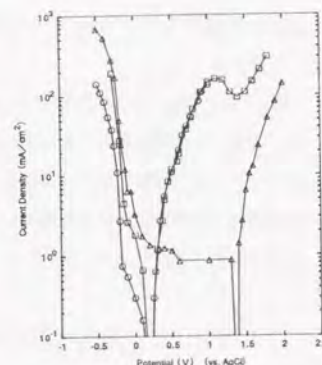


Fig. 3-2-6 Current - Potential curve for Hydrazine Oxalate in nitric acid solution.

(Sweep rate: 20 mV/min, Temperature: 60°C)

□: 0.1 M C₂O₄H₂ + 0.2 M H₂N₂O₂ + 0.5 M HNO₃
 □: 0.32 M HAN + HNO₃ + 0.1 M H₂N₂O₂ + 0.2 M HNO₃
 △: 0.1 M Ce(NO₃)₃ + 0.2 M HNO₃

(2) 硝酸中の金属イオン/HAN/ヒドラジンの定電流電解酸化挙動

a. 試験方法

Pu(III)、HAN 及びヒドラジンの定電流電解酸化の基礎条件を検討する。電極反応は、電極に接する液相の境界中での物質の移動過程と、電極表面での電子授受過程からなる。一般に無機電解反応では電子授受反応の速度は大きく、境界中の被反応物の拡散過程が電解反応の律速段階といわれている。この時の電解電流、即ち拡散電流は次式で表すことができる。

$$i_D = nFD(Cs - Ce)/\delta \quad (24)$$

ここで、n:イオン価数、F:ファラデー定数、 δ :拡散層の厚み、D:移動係数

Cs:バルク中のイオン濃度、Ce:電極表面のイオン濃度

拡散電流は拡散層の厚みに逆比例し、拡散層の厚みは液の流動状態に依存する。流速が小さければ拡散層は厚くなり、拡散電流(電解電流)は小さくなる。定電流電解反応操作系では、流速が小さいとき、系に加えられている電流の拡散電流以外の分は副反応に消費されるので、目的とする主反応の電流効率は低下することになる。

回分電解試験では、分解率、電流効率に与える流速、液組成、電流密度、温度等の関係を求める。Pu(III)の模擬金属イオンとして、硝酸中での酸化還元が可逆系で平衡電位がPu(III)/(IV)に近い、Ce(III)、Fe(II)を用いた。アノード及びカソードを組み込んだフィルタープレス型の電解槽(無隔膜)に電解液を循環し、通電時の目的物質濃度の経時変化および副生ガスの組成、量を測定した。アノードは白金被覆チタンを、カソードはチタン或いは白金を使用した。アノード、カソードの電極面積比は1を基準に適宜変更した。電極形状は平板、及び攪拌性と電解副生ガスの電極表面からの脱着性が良好であるという理由からStretched meshを試験に供した。回分試験の結果を基に、実電解酸化プロセス設計のための流通試験を実施した。流通試験では試験液を所定流量で電解槽に供給し、実際のin situ電解槽の操作法に則した試験方法を採用した。通電時には電解液の組成、温度及び副生ガス組成、量を経時的に測定した。

b. ヒドラジン、HANの電解酸化挙動

Table 3-2-1 に実験結果を示す。

Table 3-2-1 Typical Oxidation of Hydrazine nitrate by a Galvanostatic Electrolysis¹⁾

	Electrolyte ²⁾		Vol. rate (l)	Feed rate (cm/s)	i _a (mA/cm ²)	i _c (mA/cm ²)	Elect. time (hr)	Electrolyte after Electrolysis					η ³⁾ (%)
	Hdz	HNO ₃						Hdz	HNO ₃	HNO ₂	HN ₃	NH ₄ NO ₂	
a	0.99	1.05	1.5	0.56	100	300	2.1	8.9E-5	1.59	0.002	-	0.38	134
b	0.99	1.02	2	0.56	200	200	3.1	5.6E-5	1.59	0.008	-	0.17	94
c	0.97	1.01	2	4.5	100	100	3.3	1.4E-4	0.97	0.026	3E-2	0.12	158
d	0.94	0.20	2	0.56	100	100	4.1	8.9E-5	0.64	0.014	-	0.15	123
e	0.51	1.02	1.5	0.56	100	25	8.0	2.2E-3	1.15	0.003	2E-4	0.05	102
f	0.45	0.91	1.5	0.56	100	25	8.5	3.8E-3	1.22	0.011	3E-5	0.04	85
g ⁴⁾	.26	0.97	1.5	0.56	25	25	4.0	3.9E-3	1.17	0.008	3E-5	0.04	103
h ⁴⁾	.25	0.92	1.5	0.56	25	25	4.0	3.3E-3	1.09	0.020	6E-4	0.04	99

1) Cathode material: Ti for a, b, c, d and e, Pt for f, g and h

2) Concentration (M/l)

3) η (%): Current Efficiency for Hydrazine destruction

4) g, h: Zr (0.003M) was added and TBP was dissolved to be 0.39g/l.

硝酸溶液中のヒドラジンは定電流電解酸化によって効率良く分解する。電解後のヒドラジン濃度は総じて 10^{-3} モル以下、即ち99%以上の分解が可能であった。多くの電解ランでヒドラジン分解のために必要とした電流量が理論分解電流量(107.2Ah/M: (9)式の4電子移動反応を仮定した場合)を下回った。従って、見掛けの電流効率(η)は100%を越え、最大約160%に達した。Table 3-2-1では、電解液中のヒドラジン濃度が高く、しかも高カソード電流密度での電解条件において電流効率が理論値を越える傾向が認められる。

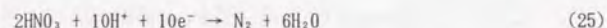
ヒドラジン分解の電流効率については異なる研究者から報告がある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

Schmieder⁽⁸⁾等はヒドラジンの定電流電解時に電流効率が150%に達することを示し、アノード電極反応による分解に加え、カソードにおける硝酸の還元生成物がヒドラジンを化学酸化する仮説を提示している。Zhang⁽⁹⁾等は定電位電解法においてもヒドラジン分解の電流効率は非常に高く、電解電位が卑なほど電流効率は増大したとしている。Jianyu⁽¹⁰⁾等は無隔膜電解では電流効率が理論値を越すのに対し、カソード室とアノード室を分離した電解試験を行い、アノードでの電流効率は電流密度30及び50mA/cm²の条件ではほぼ理論値が得られることを確認した。これらの挙動は、硝酸溶液中のヒドラジンの無隔膜電解においては、アノードでの直接電解酸化((9)式)に加え、カソード反応で生ずる亜硝酸((15)~(18)式)がバルク溶液中でヒドラジンを化学酸化((7)式)する機構の成立を支持する。

Zhang等の定電位電解試験の結果は電解液供給の流速がヒドラジンの電解酸化速度に影響を及ぼすことを示唆した。本試験では電解液の流速を約8倍変えてヒドラジン

酸化の電流効率との関係を検討した。アノードへの流速を下げるとヒドラジンのアノード表面への拡散が遅くなり、ヒドラジンの限界電流を越えた場合は酸素の発生量が増えるはずである。しかしながらガス分析の結果は酸素発生量は線速によっては変わらないことを示した。本試験条件では、流速の低下はアノードでのヒドラジンの酸化には影響せず、電流効率の低下はむしろ、カソードへの硝酸の拡散の遅れが亜硝酸の生成量を減少させ、亜硝酸によるヒドラジンの化学酸化が抑制されたことに起因すると解釈できる。

電解酸化法では電解時の反応副生成物の種類及び生成量が、PUREXでの成立性を左右しかねない。本試験では、電解生成液中のアジ化水素濃度はカソード電流密度の高い条件を除きほぼ一定で、各ラン(e~h)の平均値として約 2×10^{-4} M/l を得た。カソード電流密度の高い条件(ラン-c)では、カソードにおいて亜硝酸の生成量が増し、その亜硝酸によるヒドラジンの化学酸化の結果、(6)式の反応生成物であるアジ化水素生成量が増加したものと考えられる。アンモニアはアジ化水素に比べ生成量が多い。アンモニアは硝酸((19)式)及びヒドラジン((21)式)の両電解還元反応によって生成されるものと考えられる。極端にカソード電流密度の高いラン(a)ではアンモニア生成量が著しく多い。両反応の平衡電位は他の還元反応に比べ卑であるため、カソード電流密度を下げることで生成量の低減化が可能であると予想した。本試験ではカソード電流密度を 25 mA/cm^2 とすることでアンモニア生成量を約 4×10^{-2} M/l に低減化できることを明らかにした。電解副生ガスは窒素、酸素、窒素酸化物(N_2O) および水素で構成された。窒素の発生量は明らかに(9)式による理論発生量を上回ることから、理論量以上の窒素は主に亜硝酸とヒドラジン(7)式の反応でもたらされたと考えるのが妥当である。但し、(7)式以外に硝酸の還元((25)式)、アンモニアと亜硝酸の反応((26)式)及び酸素によるヒドラジンの酸化反応((27)式)の可能性も考えられる。



無隔膜電解槽でのヒドラジンの電解酸化の機構は、電解反応(9)式が不可逆であるので反応生成物がカソードで再還元される恐れはない。ヒドラジンの電解酸化の電流効率は高いので、その向上よりむしろカソード面積を広くとることによってカソード電流密度を低く設定し、それにより亜硝酸及びアンモニア生成等副反応を抑制する

ことを優先すべきと考えられる。また電極材料としては、電解副生ガスが水素を主体(約60%)とすることからアノード、カソードとも白金被覆材がふさわしい。

Table 3-2-2 に HANの電解酸化特性を示す。

Table 3-2-2 Electrolytic Oxidation of HAN

	Electrolyte ¹⁾		Vol. (l)	$i_A = i_c$ (mA/cm ²)	Elect. time (hr)	Electrolyte after Electrolysis					$E^{2)}$ (%)	$\eta^{3)}$ (%)
	HAN	HNO ₃				HAN	HNO ₃	HNO ₂	HN ₃	NH ₄ NO ₃		
a	0.50	1.04	2	100	9	0.21	1.53	0.005	<1E-6	0.05	58	13
b	0.52	1.04	1.5	200	10.5	0.07	1.80	0.013	<1E-6	0.19	87	7
c	0.49	0.10	1.5	200	5	0.03	0.50	0.006	<1E-6	0.22	94	14

1) Concentration; M/l. Feed rate; 0.56cm/s. $S_A/S_C = 1$

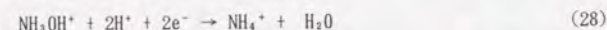
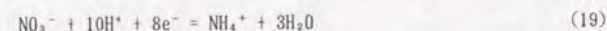
2) E: Destruction rate of HAN

3) η : Current Efficiency for HAN destruction

1M硝酸濃度条件では、アノード電流密度 100 mA/cm^2 のときの分解速度は約 0.03 hr と遅く、電流密度を 200 mA/cm^2 にしても分解速度の増加は鈍い。硝酸溶液中の HANは電極反応に対しては極めて安定である。ところが硝酸濃度を 0.1 M に低下させた条件(ラン-c)では、酸化速度はラン-a, bの約2倍以上に加速された。恐らく HANの分解はアノード電極反応による直接酸化ではなく、むしろカソード反応で生ずる亜硝酸による化学反応ですみ、低硝酸濃度下において HANの解離($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{NO}_3^-$)が進むことによって、(1)式の反応が促進されたものと理解される。



Table 3-2-2 より HAN の電解酸化ではアジ化水素は生成しない。しかしながらアンモニアの生成が多い。これは高電流密度条件での電解によるカソードでの硝酸及びヒドロキシルアミンの還元によるものと考えられる。



以上より、HANの電解促進には硝酸濃度の低下が効果的であることが判明したが、共存のプルトニウムの重合反応を避けるには硝酸濃度の低下は好ましくない。またアンモニアの生成も低く抑える必要がある。このような HANの電解酸化条件の最適化を目指す

的として、電解槽に隔膜を設け、電解時におけるカソード反応の役割を検討した。

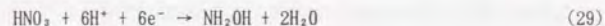
Table 3-2-3 に結果を示す。

Table 3-2-3 Electrolysis of HAN at anode and cathode¹⁾

	Electrolyte		Vol. (l)	i_A (mA/cm ²)	i_C (mA/cm ²)	Elect. time (hr)	Electrolyte after Electrolysis				An- ode	Cath- ode
	HAN	HNO ₃					Anode/HAN	HNO ₃	Cathode/HAN	HNO ₃		
a	0.11	1.95	0.15	100	100	5	0.10	2.05	0.15	1.69	Pt	Pt
b		(idem)				8	0.09	2.03	0.02	1.80	Pt	Ti
c		(idem)				9	0.08	2.02	0.12	1.92	Pt	Pt

1) $S_A/S_C = 1$

硝酸濃度約2Mの電解条件では、白金のアノード及びカソード両極で、HANは殆ど分解されない。むしろチタンカソードにおいて顕著な分解が認められた(ラン-b)。これはチタン電極の水素発生過電圧が白金電極に比べ高い為、亜硝酸がカソードで多く生成され、その亜硝酸によって HANが化学酸化されたものと理解される。白金カソードでは逆に、次式に示す硝酸還元による HANの生成が生ずる。



HAN の電解酸化に関してはカソード反応により生成する亜硝酸が支配的な役割を果たすことから、無隔膜による電解法の採用とカソード材料の選定が重要であると結論できる。

c. 金属イオン/HAN/ヒドラジン共存系での電解酸化挙動

以上の検討から、HANの電極反応過程は単純な拡散律速ではなく、電極反応で酸化反応を扱うのは論理的でないと考えた。そこで、電極での電荷移動を簡単な酸化還元系に置き換え、生成する酸化活性種と対象物の反応によって目的の反応を得る、間接電解法(メディエーション)の適用性を検討することとした。PUREXプロセスの還元分配生成液中にはPu(III)が HAN、ヒドラジンと共存する。Pu(III)/Pu(IV)反応系は可逆的であり、従って無隔膜電解槽で操作するとき、アノードで生ずるPu(IV)が酸化活性種(メディエータ)としてHANを酸化する機構の成立が想定できる。ここでは模擬プルトニウムイオンとしてCe(III) Fe(II)及び Pu(III)がメディエータとして HANの電解酸化に関与する反応機構の検証及び電解条件の最適化に関する検討を行う。

(Fe(II), Ce(III)/HAN/ヒドラジン共存系の電解酸化挙動)

分配工程では、 $2.5 \leq \text{HAN}/\text{Pu(IV)} \leq 4$ の比率で添加したHANがPu(IV)を Pu(III)に還元し、HANは窒素および N₂Oに分解される。分配の結果生じた還元分配生成液中には Pu(III)と反応に与からない HAN及びヒドラジン(添加する場合)が約1M硝酸中に共存する。Pu(III)/Pu(IV)系は電気化学的に可逆であるので、プルトニウムイオンを触媒とする HAN酸化の電極反応サイクルが成立する可能性がある。そこで、まず標準酸化還元電位が Pu(III)に近似した Ce(III)及びFe(II)のメディエータ効果を検討した。



Table 3-2-4 に試験条件及び結果を示した。

Table 3-2-4 Electrolytic Oxidation of HAN/Hydrazine/Metal ²⁺/HNO₃

	Electrolyte ¹⁾			Vol. (l)	Met. ²⁾ (M)	$i_A = i_C$ (mA/cm ²)	Elect. time (hr)	Electrolyte after Electrolysis				$E^{3)}$ (%)	$\eta^{4)}$ (%)
	HAN	Hdz	HNO ₃					HAN	Hdz	HN ₃	NH ₄ NO ₃		
a	0.24	0.08	1.0	2	Ce ³⁺ 0.084	20	6	<4E-5	3E-5	-	0.03	100	35
b	(idem)			2	Fe ²⁺ 0.084	20	5	0.196	8E-3	9E-3	-	18	40

1) Concentration; M/l. Feed rate; 0.56cm/s. $S_A = 400\text{cm}^2$. $S_A/S_C = 1$

2) HAN/Metal ²⁺ = 3

3) E: Destruction rate of HAN

4) η : Current Efficiency for HAN destruction

試験ではHAN/金属イオンモル比を3とした。Ce(III)共存下の HANの分解速度は平均 0.04M/hで、これはアノード電流密度200mA/cm²におけるHANの分解速度に等しい。即ち、Ce(III)イオンは低電流密度条件においても HANの分解を促進し、電解に必要な電気エネルギーを1/10に低減化しうるに等しい効果を示す。HAN分解の促進効果は金属イオンの種類で異なり、Ce(III)イオンはFe(II)イオンに比べ、HANの分解をより促進する。金属イオンを添加することにより電解電流密度を低く設定できるので、アジ化水素及びアンモニアの生成量は極めて少量に抑制される。Fig. 3-2-7 (a)に電解酸化時におけるHAN、ヒドラジンの濃度の経時変化を示す。HANの分解率は共存金属イオンの種類で異なり、電解時間と共に加速される傾向が認められる。これに対しヒドラジンの分解率は金属イオンに無関係である。即ち両者の

電解酸化機構は明らかに異なる。つまり、HANの分解速度の金属イオン依存性及び加速性はメディエーションの機構から理解される挙動である。またヒドラジンの酸化挙動は直接電極反応で進むことで説明できる。Fig. 3-2-7(b)に示す電解時の水素発生量はFe(II)の系がCe(III)の系に比べ少ない。これはカソード電流の内、Fe(III)の還元消費される電流の割合がCe(IV)に比べ多いことを表す。つまり鉄イオンの場合、セリウムイオンに比べHANの酸化に必要な酸化活性種即ちFe(III)量がバルク溶液中に少なく、よってHAN酸化への寄与率が低いと解釈できる。この仮定が正しいとすれば、メディエータイオンによるHAN酸化速度を増すには、メディエータのカソードに於ける電極反応を抑えればよい。この為にカソード面積をアノードの1/19に、即ちカソード電流密度を19倍に増加させ、それによりメディエータの還元限界電流密度をはるかに越すようにし、電流を水素発生反応に可及的に消費させ、メディエータの還元を防ぐ検討を行った。Fig. 3-2-8に結果を示す。HANの酸化速度はSa/Sc=1の場合に比べ、Fe(II)の場合で約8倍に加速された(ここでは示さないが、Ce(III)の場合は約2倍に加速された)。以上より、無隔膜の電解槽でメディエータによるHANの電解酸化を促進するには、カソード面積を減らし、カソード電流密度を限界電流密度以上に増

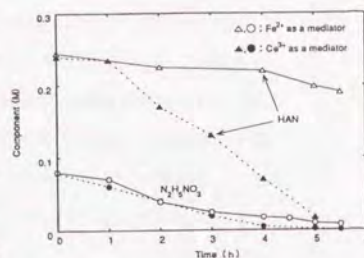


Fig. 3-2-7 (a) Effect of mediators on electrolysis of HAN and Hydrazine

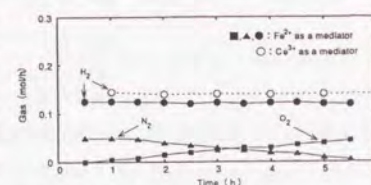


Fig. 3-2-7 (b) Time dependency of electro-off gas during electrolysis of HAN/Hydrazine/Mediator

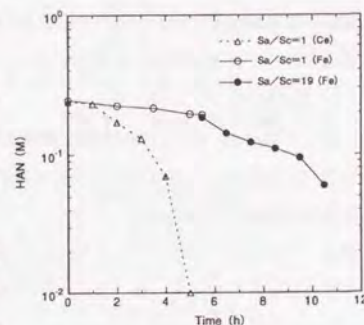


Fig. 3-2-8 Effect of Sa/Sc ratio on electrolysis of HAN
—: Electrode surface area = 24 cm²
---: Electrode surface area = 400 cm²

加させ、それによりメディエータの還元を防ぐ手法が有効であることを確認できた。しかしながら、この場合過剰な水素発生量に対する安全上の対策が必要となる。

流通条件下でのシステム電解試験において、HAN電解に及ぼす各パラメータの影響を検討した。アノードは白金被覆チタン平板、カソードは白金網とした。試験条件はアノード電流密度、20mA/cm²、を固定し、メディエータ効果を増すためにSa/Sc=20で実施した。分解速度に及ぼすメディエータ種の効果をFig. 3-2-9⁽¹⁾⁽²⁾に、アノード電流密度の効果をFig. 3-2-10に、流速(線速度)の効果をFig. 3-2-11⁽¹⁾⁽²⁾に、温度効果をFig. 3-2-12にそれぞれ示す。

以上の試験結果から、HANの定量的な電解酸化は基本的には酸化力の高いメディエータを選定すること、アノード電流密度を増大させること、カソード面積を減ら

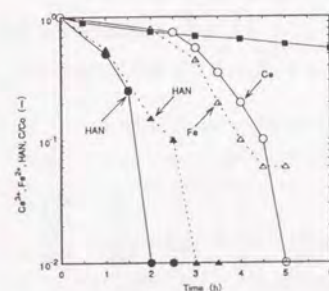


Fig. 3-2-9 The effect of oxidizing power of mediator (Ce³⁺, Fe²⁺) on the electrolysis rate of HAN

HAN/HNO₃ system
■: HAN
○: Ce³⁺
△: Fe²⁺
Ce³⁺/HAN/NH₂NH₂/HNO₃ system
○: Ce³⁺
●: HAN
Fe²⁺/HAN/NH₂NH₂/HNO₃ system
△: Fe²⁺
▲: HAN

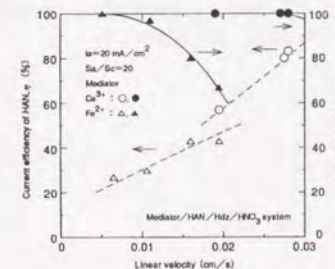


Fig. 3-2-11 The effect of linear velocity on the current efficiency and electrolysis rate of HAN.

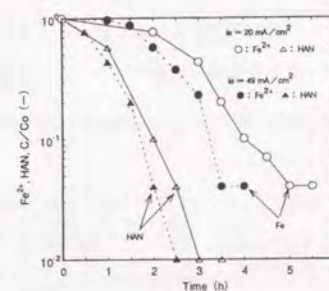


Fig. 3-2-10 The effect of current density on the electrolysis rate of Fe²⁺ and HAN

Fe²⁺/HAN/NH₂NH₂/HNO₃ system
Lv = 0.01 cm/s
Sa/Sc = 20

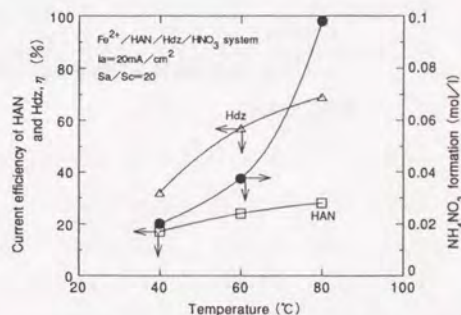
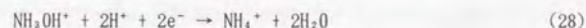
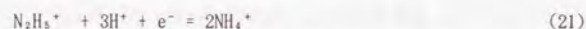


Fig. 3-2-12 Temperature effect on current efficiency of electrolysis of HAN and Hdz, and formation rate of NH₄NO₃.

しメディエータの再還元反応を防止することで達成され、また供給液の流速及び電解温度の上昇によっても電流効率が向上することが確認された。これら流通条件下での結果はいずれも回分式電解試験での結果を裏付けるものである。

アンモニアは NH_4NO_3 濃度の経時変化のデータから、HAN、ヒドラジンの分解時にも検出されるので、硝酸の還元による生成の他に、次式((21)、(28)式)による生成も考えられる。



電解反応生成物の収量から、メディエーションによるHANの電解酸化反応を構成する各反応を定量化することができる。以下に主な反応及び電流収支の例を示す。

		Med. $^{n+}$;	Ce^{3+}	Fe^{2+}
At Anode ;	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$		9%	41%
	$\text{N}_2\text{H}_5^+ \rightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$		36%	13%
	(Chemical) $2\text{Med.}^{4+} + 2\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow 2\text{Med.}^{3+} + \text{N}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$		14%	4%
	(Chemical) $4\text{Med.}^{4+} + 2\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow 4\text{Med.}^{3+} + \text{N}_2\text{O} + 4\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$		33%	18%
	$2\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$			
At Cathode ;	$\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$		Min.	Min.
	$\text{Med.}^{3+} \rightarrow \text{Med.}^{4+} + \text{e}^-$		Min.	2%
	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$		98%	93%
	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$		Min.	Min.

これらの電流収支を基に、硝酸溶液中の金属イオン/HAN/ヒドラジンの電解酸化反応機構をFig. 3-2-13にまとめる。アノードではヒドラジンの酸化反応、メディエータイオンの酸化反応及び酸素発生反応が、カソードでは水素発生反応がそれぞれ主反応である。

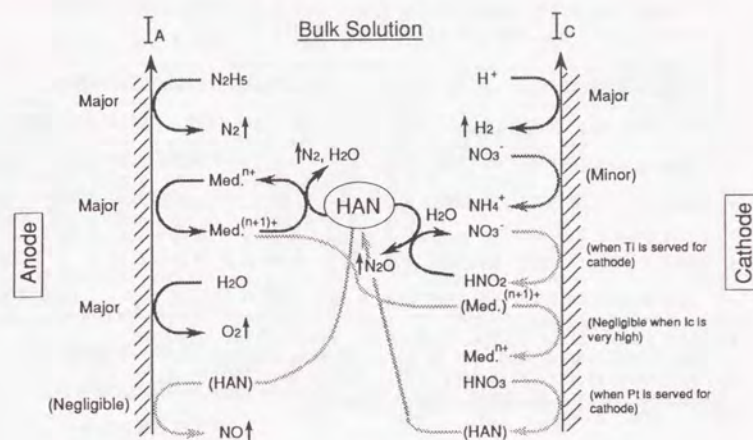


Fig. 3-2-13 Possible reaction mechanism for electrolysis of Mediator / HAN / Hdz / HNO_3 system
Mediator $^{n+}$: Pu^{3+} , Fe^{2+} , Ce^{3+}

(Pu(III)/HAN/ヒドラジン共存系の電解酸化挙動)

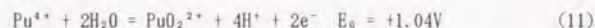
硝酸プルトニウム濃縮溶液を用いて、硝酸溶液中のPu(III)/ヒドラジン及びPu(III)/HAN/ヒドラジンの定電流電解酸化挙動を検討した。試験に供した電解液は、高速炉使用済燃料再処理の還元分配生成液の濃度条件に調整した。プルトニウム溶液中の不純物濃度は、主要 β 核分裂生成物が $\leq 50 \mu\text{Ci/gPu}$ 、全金属不純物が $\leq 5000\text{ppm/gPu}$ である。小型電解槽は、無隔膜とし、回分試験用には攪拌機能を設けたガラス製円筒状セルを、また流通試験用にはアクリル製フィルタプレス型セルを用いた。アノード及びカソードには白金被覆チタンを用いた。Table 3-2-5⁽¹⁴⁾に回分式電解試験の結果の例を示す。

Table 3-2-5^(1,4) Typical Batch Electrolytic Oxidation of Pu(III)/Hdz and Pu(III)/HAN/Hdz in Nitric acid¹⁾

	Electrolyte(M/l)				i _A (mA/cm ²)	i _C (hr)	Elect.		Electrolyte after Electrolysis						
	Pu ³⁺	HAN	Hdz	HNO ₃			time	(hr)	Pu ³⁺	Pu ⁶⁺	HAN	Hdz	NH ₄ ⁺	HN ₃	HNO ₂
a	0.094	-	0.10	1.95	10	500	1.6	N.D	N.D	-	7.6E-3	3.5E-4	N.D	6.8E-5	
							2.0	N.D	5.9E-4	-	N.D	3.9E-4	N.D	-	
b	0.094	-	0.07	1.91	20	1000	1.0	2.9E-4	7.5E-4	-	2.4E-2	5.4E-4	0.01	5.3E-5	
							1.5	N.D	1.5E-3	-	3.1E-2	6.6E-4	N.D	3.8E-5	
c	0.072	0.27	0.17	1.84	10	500	7.5	2.5E-4	N.D	N.D	N.D	-	-	-	
d	0.074	0.29	0.17	1.81	20	1000	4.5	N.D	N.D	N.D	N.D	2.1E-3	-	1.5E-4	
e ²⁾	0.072	0.24	0.09	2.84	50	400	2.0	0.037	N.D	0.23	0.05	-	1E-5	3.8E-4	

- 1) Vol. = 150ml, S_A = 42.7cm², S_A/S_C = 50. Agitate rate = 300rpm
Temp. = 25°C for a, 40°C for b, c, d. Packing density (S_A/V) = 0.28cm⁻¹
2) Continuous electrolysis test; Vol. = 290ml, S_A = 200cm², S_A/S_C = 8
Liner velocity = 0.02cm/s. Temp. = 25°C. Packing density = 0.69cm⁻¹

前項までの検討でメディエータによる間接電解反応系ではカソード条件の選定が重要であることを明らかにした。Pu(III)/HAN 溶液を用いる本回分式電解試験では、S_A/S_C=50とし、カソード電流密度を高く設定することにより、カソードで水素発生反応を可及的に生じせしめ、それによってカソードでのPu(IV)の還元反応を抑制することを目的とした。Table 3-2-5の結果は、Pu(III)/ヒドラジン系の電解酸化は極めて容易であり、アノード電流密度の増大で加速されることを示す。アジ化水素等の副反応生成物量も少量に抑制された。この系でのPu(III)の単位電流量当たりの酸化量は平均して約2.5x10⁻²M/Ahrである。電解の終点近くで微量のPu(VI)が生成するが、それ以前にPu(III)のPu(IV)への酸化((10)式)が終了しており、電解副生ガス中に酸素ガスが認められないことから、Pu(IV)からPu(VI)への電極反応((11)式)が開始されたものと考えられる。

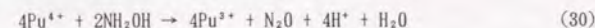


Pu(III)/HAN/ヒドラジン系では、Pu(III)の酸化速度はHANの共存により低下するが、HAN自身の分解速度は著しく促進される。Pu(III)及びHANの酸化速度はアノード電流密度の増加で高めることが可能である。この系でのPu(III)の単位電流量当たりの酸化量は平均して約3.1x10⁻²M/Ahrで、HANの共存しない系での値の約1/8である。本表に示すラン-eはアノード電流密度を2.5~5倍、また充填率

(S_A/V)を約2.5倍高めることにより酸化率の向上を狙いとした。結果は、しかしながら、分解量の値がさらに約5.1x10⁻⁴M/Ahrと低下した。恐らくS_A/S_C比を8とした為にメディエータ、Pu(IV)、の還元反応がカソードで加速された為と考える。本結果は、

間接電解酸化機構の成立に関して、メディエータの還元反応の抑止が支配因子であることを裏付ける。

Fig. 3-2-14^(1,4)にアノード電流密度の効果を示す。アノード電流密度20mA/cm²の場合のHANの平均分解速度は0.09M/hで、10mA/cm²での2倍以上となる。通電開始よりPu(III)及びHANの酸化が同時に開始し、HANの酸化はPu(III)と同時に或いはそれより以前に終了する。HAN分解時のPu(III)の減少は、Pu(IV)によるHANの化学酸化速度がPu(III)のPu(IV)への電極反応速度よりも遅い、即ちこの系での律速段階がHAN/Pu(IV)の化学酸化反応であることを示唆している。



なお電解副生ガス中には窒素及び酸素ガス以外は検出されないことから、式(29)で表される反応が支配的であると考えられる。Fig. 3-2-15にPu(III)酸化に与える電解液の攪拌効果を示す。攪拌により明らかに酸化速度が増大しており、(10)式で表される電極反応が拡散律速⁽³⁾であることを裏付ける。

Fig. 3-2-16に、メディエータイオンの平衡電位で単位電流量当たりのHAN分解量を整理した。電気化学的に貴な平衡電位を持つイオンである程、反応の律速段階

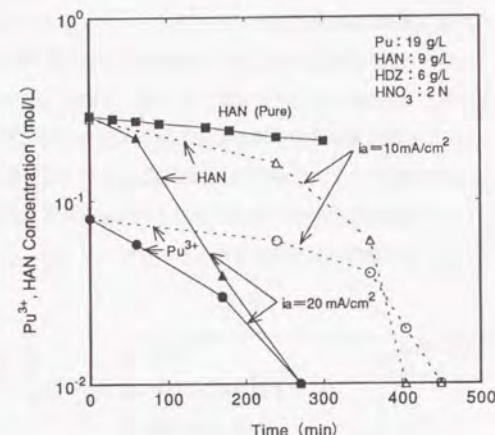


Fig. 3-2-14 Effect of current density on electrolysis of Pu³⁺ and HAN

である HAN との間の化学酸化反応が促進され、見掛けの電解酸化率が増加したものと解釈される。

無隔膜電解法においてメディエータによる電解酸化反応を扱う場合、メディエータ選定要件としては、酸化還元系が可逆的であること、電極反応における酸化過電圧が小さいこと（電解酸化速度が速いこと）、還元過電圧は大であること、被酸化物質に対する化学反応速度が速いことが挙げられる。一方電解槽設計要件としては、 S_A/S_c 比を大としてメディエータの電極解還元反応を抑制することが定量的な酸化率を得るうえで重要である。

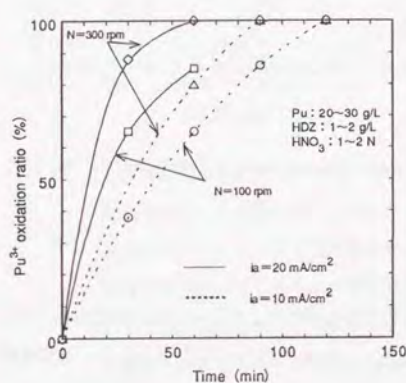


Fig. 3-2-15 Effect of current density and stirring rate on Pu^{3+} electrolysis rate

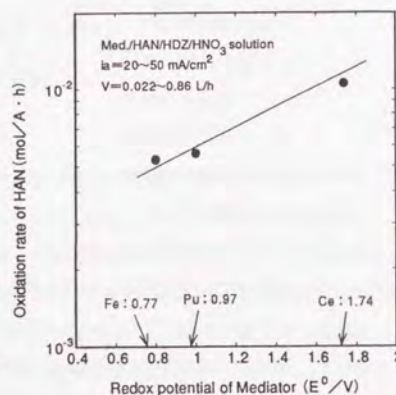


Fig. 3-2-16 The relation between electrolysis rate of HAN and oxidation power of mediator

3. in situ電解槽の工学的検討

電気化学の反応操作は、反応の推進力として比較的低電圧ではあるが大容量の直流電力が必要とされる。従って、総じてエネルギー消費量が大きく、その低減化のための検討が重要課題の一つである。本項では前項までに検討したPUREX プロセスの電気化学反応系を電解槽工学的な視点において検討する。電気化学プロセスが通常の化学工業と異なる点は、電力をエネルギーとしてよりも、むしろ試薬原料として扱うことで、それには電極反応系においての物質移動及び物質収支、熱移動及び熱収支の系統的検討と、電解槽材料及び構造等の工学的検討が必要である。下図⁽¹⁶⁾に電解槽工学と電気化学、電気化学工業の関係を示す。



KfK/IHChのPUTE施設に据えつけられた高速炉使用済燃料再処理施設のための実規模電解酸化槽(ROXI:Reoxidation cell)を用いて、U(IV)/ヒドラジンの定電流電解下での酸化分解挙動を検討し⁽¹⁷⁾、工業規模のPUREX電解槽を設計する上で考慮すべき電解槽工学上の各要件について評価を加えた。

先ず(1)で in situ電解槽の構造、機能を述べ、(2)で電解槽の操作法及びフィールド試験法を記述する。(3)の物質収支の検討では、ヒドラジン酸化にまつわる総合電流効率、及び反応生成物収量と仮定した各電極反応式から求まる電流をIndividual current efficiencyとして算出し、これの収支から未分析あるいは検出不能の反応生成物量の推定を行う。(4)のエネルギー収支の検討では、過電圧から計算される熱発生量と実測値から電解時の熱収支を検討する。またヒドラジン酸化にまつわるエネルギー消費量、Space-time-yield (空時収量)、電圧収支（電気回路）及びエネルギー効率を検討する。物質及びエネルギー

収支の結果からヒドラジン電解酸化の反応機構をまとめる。(5)では別途行った電極材料の耐蝕性にまつわる検討結果を述べる。

(1) in situ電解酸化槽の構造

本研究で扱う電解酸化槽は、電解還元パルスカラム及び HAN還元パルスカラムと結合し、分配試験で得られた還元分配生成液の再酸化試験を目的としている。PUTE施設の処理能力は10kgPu/d(2tLWR/dに相当する)である。溶媒及びプルトニウム溶液は還流使用が可能でそれぞれ再生系及び濃縮系が備えられており、系統的な α 試験を可能としている。電解酸化槽は高速炉燃料再処理施設への適用を目的とした原型で、異なる材料で制作された同形の二基が並列に設置されている。電解酸化槽の概念図をFig. 3-2-17^{(17) (18)}に示す。

電解槽⁽¹⁹⁾は箱型で、その槽壁はそれぞれハフニウム(ROXI-I)或いはチタン(ROXI-II)で製作されており、内壁はカソードとして機能する。槽壁は二重構造で、内壁と外壁の空間に空気を導入して、電解液を冷却する。アノードは、5〜7 μ 厚で白金被覆したタンタル(ROXI-I)及びチタン(ROXI-II)を expanded mesh状に加工して用いている。槽内部は、アノード室、カソード室の区別を設けず無隔膜である。また電解液液浸部には堰を設け電解液の流路を形成するほか、カソードとしても機能する。アノード及びカソードの絶縁はポリエチレンを使用する。アノードの一部は電解液上に露出しており、白金の触媒作用により電解副生ガス中の水素・酸素が爆発的に再結合する可能性がある。従って電解副生ガスの掃気が必要である。KfKの電解槽では、液面上部に充分な空間を設け、熱交換を果たした冷却用空気を放出することで電解副生ガスの希釈及び掃気を行う設計となっている。電解槽の上部蓋は透明なアクリル製で製作されており、電解時の電解液の流動状態が目視できる。Fig. 3-2-18⁽¹⁷⁾にフィールド電解試験の回路図を示す。設計上特異なのはアノードが3部の電極グループで構成されていることである。電解液導入部の近傍の電極(I)は高電流密度に設定しヒドラジンの分解を優先させ、電極(II)、(III)ではヒドラジン分解後の不安定化したPu(III)をやや低電流密度下にて酸化させ、Pu(VI)の生成を防止する設計となっている。

(2) 実規模電解槽によるフィールド電解試験

フィールド電解試験に先立ち、熱収支検討のために、断熱材を電解槽及び周辺の配管に取り付けた。電解槽の掃気用空気の出口には熱交換機を取り付け同伴してくる蒸気を凝集、捕集した。

電解試験は定電流電解法で実施した。アノード電流密度は5或いは10mA/cm²に設定した。通電開始時より30分毎に温度、端子間電圧、電流を記録し、電解液出口部にて溶液

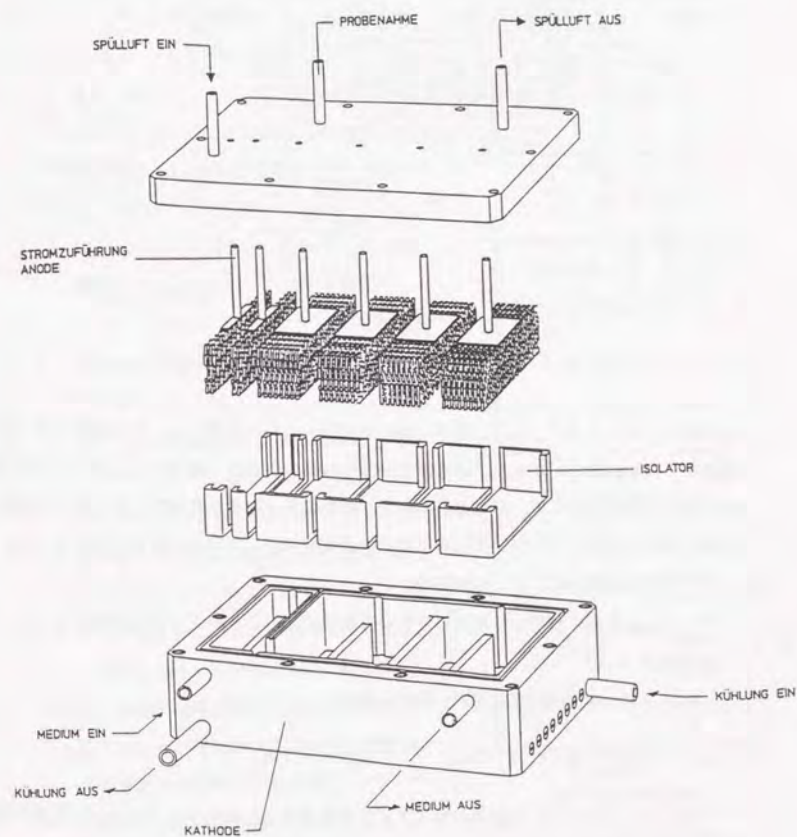


Fig. 3-2-17^{(17) (18)} Conceptual design of Electrooxidation Cell

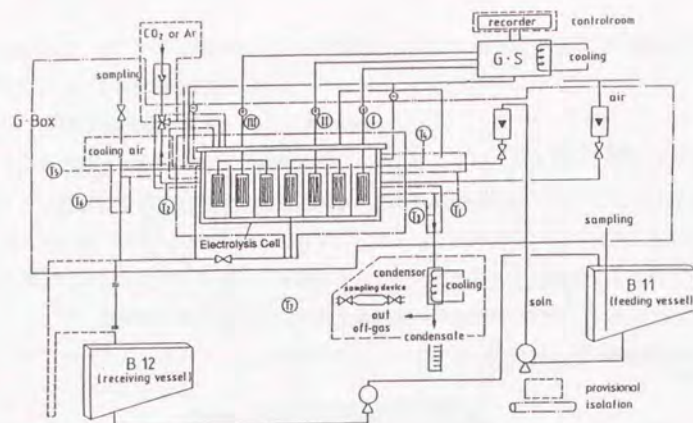


Fig. 3-2-18 Schematic diagram of the experimental apparatus

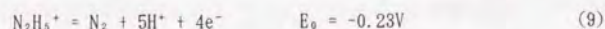
を採取し、 H^+ 、 $N_2H_5^+$ 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、全U、U(IV)、(VI)を分析した。また定常状態（通電開始、約4時間後）達成後、通常分析の他に電極の耐蝕性の調査のためのPt、Ti及びHfの濃度分析を実施した。また電解副生ガスの生成量、組成を把握する為、掃気用空気の供給を一旦止め、アルゴン又は炭酸ガスを担体ガスとして供給し組成分析を行った。

(3) ヒドラジン電解反応における物質収支

ここでは基本的に前項での議論に用いた反応式により、実験データの解析を行う。

〔電流効率： C_E 〕

ヒドラジンの電解酸化反応式、(9)によれば、



ヒドラジンのアノード酸化には4電子の移動を伴う。従ってヒドラジンの理論分解電気量は $107.2Ah/molN_2H_5^+$ となる。従って電流効率、 C_E は次式で求められる。

$$C_E = 107.2 \cdot \Delta(N_2H_5^+) \cdot Q \cdot 1/I_{SUPPLY} \cdot 100 \quad (31)$$

ここで、 C_E = 電流効率 [%]

107.2 = 理論分解電気量 [Ah/mol]

$\Delta(N_2H_5^+)$ = 定常状態におけるヒドラジン分解率 (mol/l)

Q = 電解液供給流量 (l/hr)

各電解ランの条件及び電流効率をまとめ、Table 3-2-6 に示す。ラン-IIIはアノード電流密度を $10mA/cm^2$ とした結果である。またラン-IV、V はハフニウム電解槽、即ちハフニウムカソードにおける結果である。Fig. 3-2-19は Table 3-2-6 中の各ランに対応するヒドラジン及びU(IV) 濃度の経時変化を示したものである。Table 3-2-6より、ヒドラジンの分解電気量 ($Ah/molN_2H_5^+$) は電解液中のヒドラジン濃度及びカソード材により異なる傾向が認められる。供給電気量が $202.5A$ の条件では、チタンカソードでは平均分解電気量は約 $100Ah/molN_2H_5^+$ 以下で、ヒドラジン濃度が増すにつれ低下し最少値、約 $50Ah/molN_2H_5^+$ に達する。この値は約 200%の電流効率に相当する。これに対し、ハフニウム電極では、ヒドラジンの分解に対し、より大きな電気量が必要とされ、電流効率も低い。ヒドラジン分解の電流効率が理論値を上回り、またカソード材で異なる現象は、前節の実験室規模の試験及び他の報告⁽³⁾⁽⁸⁾でも報告されている。Table 3-2-7 にヒドラジン分解に関する電流効率をまとめた。

本試験結果は Schmieder等の報告値と良く一致している。ここで再びヒドラジン酸化機構として、カソード反応で生成する亜硝酸によるヒドラジンの化学酸化 (7式) の寄与を考慮すると、Table 3-2-6 に示される電流効率のヒドラジン濃度依存性が説明できる。



$$-d[HNO_2]/dt = k[HNO_2][N_2H_5^+]^{(20)}$$

$$k = 2.5 \cdot 10^4 M^{-1} min^{-1} \quad (25^\circ C, 2MHNO_2) \quad (32)$$

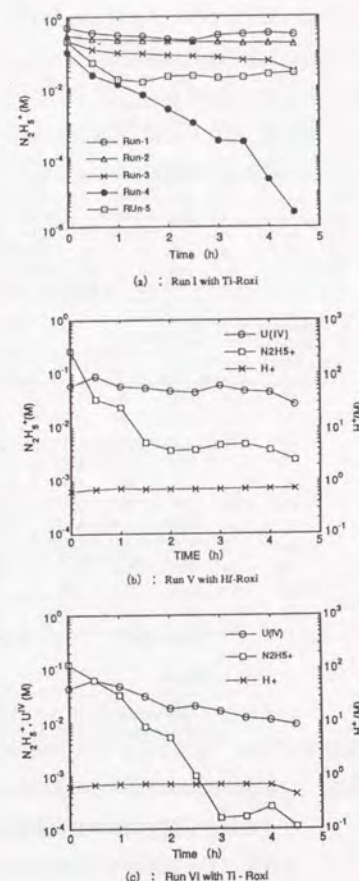


Fig. 3-2-19 Electrolysis of Hydrazine in HNO_3

Table 3-2-6 Current Efficiency

Run	Current [A]	Cell voltage [V]	Flow rate [l/h]	Feed conc. [mol/l]				Product conc. [mol/l]				Decomposition ¹⁾		Current demand ²⁾		Current efficiency [%]		
				N ₂ H ₄ ⁺	IF	NH ₄ ⁺	U ³⁾	NH ₄ ⁺	IF	NH ₄ ⁺	U ³⁾	[°C]	N ₂ H ₄ ⁺	U ³⁾	N ₂ H ₄ ⁺	U ³⁾	N ₂ H ₄ ⁺	U ³⁾
I-1	202.5	1.1~1.6	18.4	0.512	1.31	0.034	—	0.310	1.31	0.093	—	31	3.72	—	54.5	—	197	—
I-2	202.5	1.1~1.6	18.9	0.342	1.39	0.084	—	0.164	1.41	0.0014	—	32	3.36	—	60.2	—	178	—
I-3	202.5	1.1~2.4	18.0	0.238	1.43	0.0013	—	0.054	1.49	0.002	—	36	3.31	—	61.1	—	175	—
I-4	202.5	1.3~2.3	17.6	0.114	1.51	0.0016	—	<1.0E-5	1.57	0.0019	—	35	2.01	—	101	—	106	—
I-5	202.5	1.1~1.6	17.2	0.208	1.93	0.001	—	0.024	1.87	0.34	—	33	3.17	—	63.8	—	168	—
II-1	202.5	1.1~1.7	10.0	0.266	1.56	0.15	—	1.2E-5	1.63	0.20	—	36	2.66	—	76.1	—	141	—
II-2	202.5	1.1~2.2	10.2	0.210	1.87	0.001	—	<1.0E-5	1.77	0.43	—	35	2.14	—	94.5	—	113	—
III	405	1.5~2.4	15.4	0.154	1.97	0.001	—	<1.0E-5	1.87	0.32	—	48	2.37	—	171	—	62.7	—
IV ⁴⁾	202.5	1.6~2.3	10.2	0.103	1.81	—	—	<1.0E-5	1.81	—	—	30	1.05	—	193	—	55.6	—
V ⁴⁾	202.5	1.7~2.7	8.9	0.266	0.61	—	0.0735	0.0025	0.71	—	0.027	23	1.42	0.414	142	489	75.4	11.0
VI	202.5	1.2~2.2	8.3	0.182	0.58	—	0.0429	1.1E-4	—	—	0.0093	34	1.49	0.279	136	726	78.8	7.4

1) Decomposition rate [M/h]

2) Current demand [A · h/M]

3) Run IV and V with ROXI I (III)

The other runs with ROXI II (Ti)

Table 3-2-7 Comparison of Current Efficiencies for Hydrazine oxidation in various experiment¹⁾ -Cathode Effect-

Cathode material	Titanium	Hafnium	Platinum
This experiment	> ca. 110%	ca. 55 ~ 75%	—
Table 3-2-1	max. 160%	—	ca. 90 ~ 100%
Schmieder ⁽³⁾	≥ ca. 107%	ca. 70%, ≤ 60	—
Zhang ^(9,2)	—	—	101, 162, 210

1) Galvanostatic electrolysis

2) Potentiostatic electrolysis

定電流電解条件のカソードでは、水素電極反応の生じにくい、即ち水素過電圧の高い材料ほど、競争反応の硝酸還元反応が進み亜硝酸の生成量が多い。喜多は、水素電極反応の交換電流密度(i_0)は元素の周期律に関係するとし、元素別の i_0 を提示している⁽¹⁶⁾。それによれば酸性溶液中で白金族は元素中最大の i_0 を示し、白金で $\log i_0 > -5A/cm^2$ を、またチタンで $-10A/cm^2 < \log i_0 < -5A/cm^2$ をそれぞれ示している。従って、チタン電極で電流効率が低い理由は、硝酸溶液中で白金に比べ亜硝酸が生成し易く、(32)式によってヒドラジン分解反応が進み、電流効率の増大をもたらしたものと解される。ハフニウム電極については i_0 のデータが明らかではないが、ヒドラジン酸化の電流効率がチタン電極に比べ相対的に低いことはカソード反応からの亜硝酸の寄与が少ないことを暗示する。一方、Fig. 3-2-19に示す U(IV)の電解酸化速度はヒドラジンに比べ極めて遅く、電気化学的に安定であることが明らかである。この結果はFig. 3-2-2及び 3-2-4に示された U(IV)のアノード分極挙動からの予想と一致した。

電解副生ガス中の各成分の組成と、担体ガスの供給速度及びそのガス中の含有率から各成分の生成速度が得られる。Table 3-2-8 に各成分の生成量を示す。ヒドラジン及び U(IV)の電極への供給が豊富な条件のランでは、O₂, N₂O の生成は抑えられ、明らかに目的とするヒドラジンの酸化反応が主反応である。またラン-V, VIより、カソード材の差異(チタン、ハフニウム)は、電解副生ガスの組成に対し影響しないと認められる。

Table 3-2-8 Electro-off gas composition and generation rate

Run No.	Composition [%]					Generation rate [l/h]				
	H ₂	N ₂	N ₂ O	O ₂	CO ₂ /Ar	H ₂	N ₂	N ₂ O	O ₂	Σ
I-1	5.05	8.34	0	0	86.9	62	103	0	0	165
I-2	3.3	6.87	0	0	89.8	41	85	0	0	126
I-3	1.5	4.39	0.09	0	91.12	17	51	1	0	69
I-4	3.74	5.81	0.04	0	84.25	46	71	0.5	0	118
I-5	1.37	5.03	0.08	0.12	93.40	18	66	1.2	1.4	86.6
II-1	1.06	16.9	0.34	3.97	76.0	14.5	232	4.7	54.3	305
II-2	1.14	3.93	1.24	0.68	93.0	14.6	50.2	15.9	8.7	89.3
III	0.49	4.59	1.88	4.39	85.3	6.5	61.1	24.6	57.2	149.3
IV	5.76	6.48	0.72	2.89	78.6	91.2	102.6	11.4	45.8	251
V	0	2.4	0.17	0	95.1	0	28.6	2.0	0	30.6
VI	0	2.6	0.13	0.15	92.2	0	29.8	1.5	1.7	39.2

(Individual current efficiency (I · C_E))

電解反応で生じた反応生成物収量と、各電極反応の仮定式から、それぞれの反応が分担した電流値を、Individual Current Efficiency (I · C_E) として求めた。理論的には I · C_E の和、Σ I_{j, a. c.} は実際に流れた電流値に等しくなるはずである。

カソードでは、

$$V_L \cdot [j]_L \cdot z \cdot F = I_{j, c} \quad (33-1)$$

$$\text{及び、} \quad V_g \cdot [j]_g \cdot z \cdot F = I_{j, c} \quad (33-2)$$

ここで、 V_L = 電解液供給流量 V_g = ガス生成流量 $[j]_L$ = [NH₄⁺], [NO₂⁻] $[j]_g$ = [N₂O], [H₂], [N₂]

$$\text{よって、} \quad I_{j, c} = \Sigma I_{j, c} \quad (33-3)$$

アノードでは、

$$I_{iA} = V_e [j]_e \cdot z \cdot F \quad (34)$$

ここで、 $[j]_e = [N_2], [O_2]$

結果をTable 3-2-9 に示す。アノードにおけるヒドラジン分解反応の I_{iA} は実際に印加電流値を越えるランが多い。これは前述の、亜硝酸による化学反応の寄与を仮定することで説明しうる。ただし亜硝酸イオンはその不安定性によって真の生成量を分析で補えることはできない（プロダクト電解液中の亜硝酸イオンは常に検出限界以下であった）。そこで理論値以上に生成した窒素ガス量はヒドラジンとの化学反応により生成したものと仮定し、 $I \cdot C_E$ の収支から亜硝酸の生成量を推定する。 NO_2^- の生成量は次式で求められる。

$$[NO_2^-] = 1/8F \cdot (4[N_2] \cdot F - (I_{iA} - 2[O_2] \cdot F)) \quad (35)$$

カソード反応においても、 I_{iC} と水素、亜硝酸（上式による生成量を使う）の $I \cdot C_E$ から $[NH_4^+]$ の生成量が推定できる。

$$[NH_4^+] = 1/8F \cdot (I_{iC} - 2[H_2] \cdot F - 2[NO_2^-] \cdot F) \quad (36)$$

ラン III の電解条件（高電流密度：10mA/cm²）では、アノードにおける I_{iA} は、供給電流値にほぼ等しい。従ってカソード反応による NO_2^- はほとんど生じていないことになる。しかしながら電解副生ガス中には N_2O が検出されているので、 $I \cdot C_E$ の検討には以下の反応式を適用した。

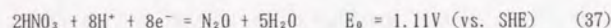


Table 3-2-9 Individual Current Efficiency

Run	Cathode(I_{iC})					Anode(I_{iA})				
	NH_4^+	NO_2^-	N_2O	H_2	I_{iC}	N_2	O_2	U^{VI}	I_{iA}	
I-1	2.8	63.0	—	136.7	202.5	454.4	—	—	454.5	[A]
	1.4	31.1	—	67.5	100	224	—	—	373.1	[%]
I-2	69.9	42.6	—	90.0	202.5	373.1	—	—	373.1	[A]
	34.6	21.0	—	44.4	100	184	—	—	184	[%]
I-4	73.6	27.6	—	101.3	202.5	313.0	—	—	313.0	[A]
	36.4	13.6	—	50.0	100	155	—	—	155	[%]
I-5	140.4	23.0	—	39.1	202.5	291.6	3.2	—	294.8	[A]
	69.3	11.4	—	193.3	100	144.4	1.6	—	146	[%]
II-2	160.6	9.7	—	32.2	202.5	221.9	19.3	—	241.2	[A]
	79.3	4.8	—	15.9	100	109.5	9.5	—	119	[%]
III	174.6	—	216.5	13.9	405	268.0	125.4	—	393.4	[A]
	43.1	—	53.5	3.4	100	66.1	31.0	—	97.1	[%]
V	185.3	—	17.2	—	202.5	126.5	—	22.2	148.7	[A]
	91.5	—	8.5	—	100	62.4	—	11.0	73.4	[%]
VI	189.6	—	12.9	—	202.5	131.9	3.8	15.0	150.7	[A]
	93.6	—	6.4	—	100	65.1	1.9	7.4	74.4	[%]

(4) ヒドラジン電解反応におけるエネルギー収支

熱力学によると電気エネルギーの不可逆部分、つまり過電圧及びIR損は全て joule 熱に転換される。ここではまず反応の過電圧を平衡論から求め、そこで求められる熱生成量と実測値とを比べることにより、エネルギー効率、及び外系へ放出される熱エネルギー量（エネルギーロス）を評価する。

（理論熱生成量）

過電圧、 η 、は平衡論から計算される理論分解電圧 (E_A , E_C) 及び電解進行時の端子間電圧 (U_z) の計測値から求めることができる。即ち、

$$\eta = U_z - (E_A - E_C) \quad (38)$$

カソード反応は全ての電解条件で水素発生反応を主反応と仮定して分解電圧を求める。ネルンスト式を適用すると、

$$E_c = (-E_0) - RT/zF \cdot \ln \sqrt{PH_2} / [H^+] \quad (39)$$

ここで、 $z = 1$, $PH_2 = 1$, $[H^+] \approx [HNO_3]$, $E_0 = 0.00V$

$$\text{従って、} E_c = RT/F \cdot \ln[H^+] \quad (40)$$

アノード反応は、ヒドラジン濃度： $[N_2H_5^+] \leq 10^{-2}M/l$ のとき、又は端子間電圧： $U_z > 1.7V$ のとき、酸素発生反応を主反応と仮定すると、

$$E_A = E_0 - RT/zF \cdot \ln 1 / \sqrt{PO_2} [H^+] \quad (41)$$

ここで、 $z = 2$, $PO_2 = 1$, $[H^+] \approx [HNO_3]$, $E_0 = +1.23V$

$$\text{従って、} E_A = 1.23 + RT/F \cdot \ln[H^+] \quad (42)$$

ヒドラジン濃度、 $[N_2H_5^+] > 10^{-2}M/l$ のとき、又は $U_z \leq 1.7V$ のとき、ヒドラジン分解反応を主反応と仮定すると、

$$E_A = E_0 - RT/zF \cdot \ln [N_2H_5^+] / \sqrt{PN_2} [H^+]^2 \quad (43)$$

ここで、 $z = 4$, $PN_2 = 1$, $[H^+] \approx [HNO_3]$, $E_0 = -0.23V$

$$\text{従って、} E_A = -0.23 - RT/4F \cdot \ln [N_2H_5^+] / [H^+]^2 \quad (44)$$

熱生成量 (\dot{Q}_i) は(38)式から計算される η から次式で求まる。

$$\dot{Q}_i = \eta \cdot It_{SUPPLY} \quad (45)$$

Table 3-2-10に各電極毎(I, II, III)の η [V] 及び計算から求めた Q_i [W] を示す。

Table 3-2-10 Energy balance and Space-time yield

Run-No.	Overpotential [V]			Q_i	$Q_L + Q_G$	Q_V	ϕ_V	$W_{N_2H_5^+}$	$W_{U(M)}$	$\rho_{N_2H_5^+}$	$\rho_{U(M)}$	ϵ
	I	II	III	[W]	[W]	[W]	[%]	[W · h/mol]	[W · h/mol]	[g/l · h]	[g/l · h]	[%]
I—1	1.82	1.62	1.52	324	187	136	42	75	—	18	—	23.9
I—2	1.82	1.72	1.62	342	220	122	36	88	—	16	—	20.6
I—3	1.17	1.71	1.66	330	258	71	22	97	—	16	—	19.2
I—4	1.27	10.2	1.07	217	275	-59	-27	232	—	10	—	—
I—5	1.75	1.65	1.55	327	225	102	31	91	—	15	—	18.5
II—1	1.85	1.55	0.87	259	193	66	25	133	—	15	—	10.9
II—2	1.65	1.55	0.97	264	185	79	30	167	—	10	—	9.4
III	1.12	1.12	1.17	463	485	-22	-5	405	—	11	—	—
IV	1.02	1.02	1.07	211	—	—	—	438	—	5	—	—
V	1.17	0.62	0.67	142	—	—	—	276	948	7	14	—
VI	0.97	0.72	0.87	165	149	16	10	277	1484	7	10	—

Q_i : Theoretical heat flow
 $Q_L + Q_G$: Measured heat flow
 Q_V : Heat loss
 ϕ_V : Heat loss rate
 W : Energy consumption
 ρ : Space-time yield
 ϵ : Energy Efficiency

(熱収支)

電解槽に入出する溶液及び気体の、出入温度差、流量を実測することにより電解反応に伴う熱生成量が得られる。これと過電圧から求まる熱生成量(\dot{Q}_i)と比較し、エネルギー収支におけるIR損を評価する。電解液による熱の運搬は次式で求まる。

$$\dot{Q}_L = \dot{N}_L \cdot C_{PL} \cdot \Delta T_L \quad (46)$$

また冷却及び掃気を兼ねる空気による熱の運搬は、

$$\dot{Q}_G = \dot{N}_G \cdot C_{PG} \cdot \Delta T_G + V_{EVAP.} \cdot \Delta H_{EVAP.} \quad (47)$$

ここで、 \dot{N}_L = 電解液流量、 C_{PL} = 電解液比熱、 ΔT_L = 電解液温度差

\dot{N}_G = 冷却空気流量、 C_{PG} = 空気比熱、 ΔT_G = 空気温度差

$V_{EVAP.}$ = 電解液蒸発量、 $\Delta H_{EVAP.}$ = 水蒸発潜熱

なお各計算に用いた各種物性値は「VDI-Warmeatlas 2. Auflage 1974」を用いた。Table 3-2-10に計算結果を示す。平衡論から算出したエネルギーの熱転換量(\dot{Q}_i)と実測値(\dot{Q}_{L+G})を比較することにより熱損失、 \dot{Q}_V が次式で得られる。また理論熱生成量で \dot{Q}_V を除すことで熱損失率、 ϕ_V を得る。

$$\dot{Q}_v = \dot{Q}_i - \dot{Q}_{L+0} \quad (48-1)$$

$$\phi_v = \dot{Q}_v / \dot{Q}_i \cdot 100\% \quad (48-2)$$

Table 3-2-10より、理論熱転換量と実測値は、系外への熱損失も考慮すると、±30%以内の精度で良く一致し、仮定した電極反応式及びその構成が妥当であることを表す。

(エネルギー消費率及び Space-time-yield (空時収量))

単位モル量のヒドラジンが分解するに要する電気エネルギー、即ちエネルギー消費率、W を次式で求める。

$$W = U_z \cdot I_i / (\dot{N}_L \cdot \Delta [N_2H_5^+]) \quad (49)$$

ここで、 U_z = 端子間電圧、 I_i = 印加電流値、 \dot{N}_L = 電解液供給量

$\Delta [N_2H_5^+]$ = ヒドラジン分解量

また、流通系で触媒反応を行わせる時、単位時間に単位触媒容積によって生成される目的物質の量をSpace-time-yield (S. T. Y) として表すことができる。電極触媒の場合、S. T. Y は次式で得られる。

$$\begin{aligned} \rho &= \Omega \cdot i \cdot C_E \cdot M / (z \cdot F) \text{ [g/cm}^3 \cdot \text{s]} \\ &= 3.6 \cdot 10^6 \cdot \Omega \cdot i \cdot C_E \cdot M / (z \cdot F) \text{ [g/l} \cdot \text{h]} \end{aligned} \quad (50)$$

ここで、 Ω = 充填密度 (アノード表面積/槽容量 = 5.9 cm^{-1})

i = 電流密度、 C_E = 電流効率、 M = Mol mass (g/M)

Fig. 3-2-20⁽¹⁷⁾にエネルギー消費率(W)及びSpace-time-yield (ρ)と電解液供給量、ヒドラジン濃度との関係を示す。電解槽への原料物質の供給が増すと、エネルギー消費率は減少する、即ち、エネルギー有効利用率が増大する。本電解槽においてはヒドラジン供給量が>4M/hrでエネルギー消費率はほぼ定常値、約70Wh/Mに達する。 ρ は原料物質の電解槽への供給量が増すにつれ増大するが、本電解槽では>4M/hrで約18g/lhrの定常に達する。バルク溶液中からのアノード表面へのヒドラジン供給量が限界電流密度以下であるとき、他の副反応、例えば、酸素発生反応が強制的に開

始される。この酸素発生を維持するために槽電圧が増大し、これが結果としてエネルギー消費率の増大に帰着する。電解槽操作上はWを最小に、 ρ を最大にする電解条件、及びその閾値を把握することが重要であり、ここでは>4M/hrが閾値である。この値は反応系及び電解槽固有の値でもあるため、個々の電解槽とその反応系で検討するべきである。なおカソード材の違いはW及び ρ に影響しない。

(電圧収支 (電気回路))

電解槽の端子間電圧と槽電圧 (定電流電解装置上) の差が電気回路での電圧降下 (ΔV) である。この ΔV に I_{SUPPLY} を乗ずれば電力損失が求まる。電解時の ΔV を以下に示す。

Table 3-2-11 Measured ΔV in ROXIs

	Elec. I	Elec. II	Elec. III
Hf-cathode	0.38V	0.55V	0.58V
Ti-cathode	0.26V	0.49V	0.50V

2つの電解槽間での小差は、例えばケーブルの接続部における溶接の微妙な違いのようなものに起因すると考えられる。この電力損失が全電力に占める割合は電極Iで約15%、電極II, IIIで20~25%であった。電気ケーブルの長さ、接続材料、溶接法等が実電解槽の製作及び配置設計において無視できない要因の一つであることが確認された。

(エネルギー効率)

電解反応操作におけるエネルギー効率 (ξ) は平衡論から計算される所要エネルギー (W_0) を実際の反応操作に要したエネルギー (W) で除して得られるが、結局電流効率 (C_E) と電圧効率の積として表される。即ち、

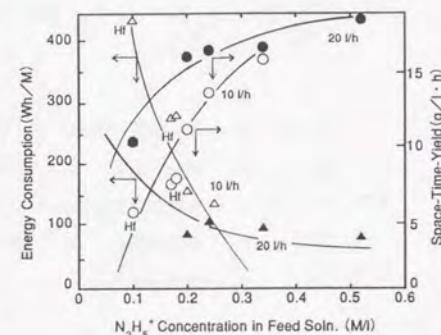


Fig. 3-2-20 Relation between Energy Consumption, Space-Time-Yield and supplied Hydrazine to electrode during electrolysis of Hydrazine nitrate. Current Density = 5 mA/cm^2

$$\begin{aligned} \xi(\%) &= W_0 / W \cdot 100(\%) \\ &= I_0 \cdot E_d / (I \cdot U_z) \cdot 100 C_E (\%) \\ &= E_d / U_z \cdot C_E \end{aligned} \quad (51)$$

ここで、 W_0 = 理論所要エネルギー ($I_0 \cdot E_d$)

I_0 : 理論電流値、 E_d : 理論分解電圧 ($E_A - E_C$)

W = 実際の反応操作に要したエネルギー ($I \cdot U_z$)

I : 印加電流値、 U_z : 端子間電圧

C_E = 電流効率 (I_0 / I)

Table 3-2-10に結果を示す。ヒドラジン分解の電流効率は高いにもかかわらず、エネルギー効率は10~20%と低い値を示した。(51)式より、エネルギー効率を向上させるには電流効率を増すこと、 U_z を小さくすることが必要である。 U_z は両極の過電圧及び種々のIR損から成る。

$$U_z = \eta_A - (-\eta_c) + \Sigma IR \quad (52)$$

従って、ここでのエネルギー効率が低い理由として、前項の電気回路における電力損失の大きいことも一因している。エネルギー効率の改善には過電圧の低い電極材料の開発と、槽構造の改善によるIR損の低減が重要である。

(5) 電極材料の耐食性

硝酸環境においては高耐蝕性の材料として、ステンレス鋼が従来より多用されている。しかしながら、硝酸溶液中に種々のTRU核種や核分裂生成物を含むPUREX溶液は、その酸化性(腐食性)が著しく高められている。特に沸騰環境下でPUREX溶液を扱うような溶解槽或いは蒸発缶環境では、時としてステンレス鋼においても過不動態腐食が進行する場合がある。還元分配生成物の電解酸化プロセスではプルトニウムイオンを対象とするので、先ず硝酸中のプルトニウムイオンの腐食性を検討した。供試プルトニウムの純度は全金属イオンが $\leq 5000\text{ppm/gPu}$ 、主要 $\beta\gamma\text{Pu}$ が $\leq 50\mu\text{Ci/gPu}$ である。高濃度硝酸プルトニウムのType304Lの腐食促進効果の一例をFig. 3-2-21⁽²¹⁾に示す。Type304Lは9M沸騰硝酸プルトニウム溶液中で過不動態腐食が生じ、表面上に著しい粒界腐食が見られる。プルトニウムイオン濃度が増すに連れType304Lの腐食は促進され約0.2Mの硝酸プルトニウム中では純粋硝酸中での腐食速度の約10倍の腐食速度が認められる。しかしなが

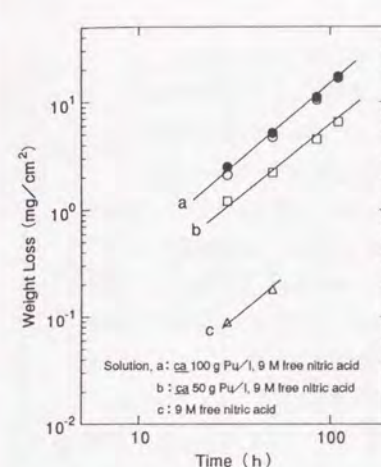


Fig. 3-2-21 The effect of plutonium concentration on corrosion of Type 304L stainless steel in boiling plutonium nitrate-9 M free nitric acid system.

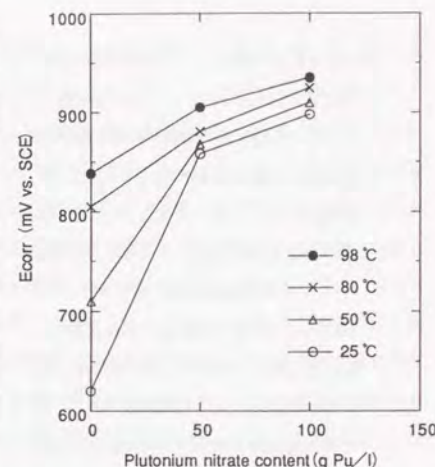


Fig. 3-2-22 The effect of plutonium concentration on the corrosion potentials (E_{corr}) of Type 304L stainless steel in 9 M free nitric acid at four temperatures.

ら常温では高濃度硝酸プルトニウム溶液中であっても有為な腐食は認められない。Fig. 3-2-22⁽²¹⁾は硝酸プルトニウム溶液中でのType304Lの腐食電位と液温の関係である。腐食電位は液温の上昇及びプルトニウム濃度の増加で貴側へ移動する。液温上昇に伴う電位の移動は、プルトニウム濃度が低い程顕著である。常温及び沸騰高濃度硝酸プルトニウム中における腐食速度の差は

この腐食電位の差で定性的に説明される。Fig. 3-2-23⁽²¹⁾には高濃度硝酸プルトニウム溶液中のType304Lの腐食速度を腐食電位で整理した。9M沸騰硝酸プルトニウム中でのType304Lの腐食速度は腐食電位で整理でき、腐食電位が指標となることが示された。沸騰硝酸プルトニウム溶液におけるType304Lの腐食機構は電気化学的には、腐食電位の貴側への移動と、プルトニウム

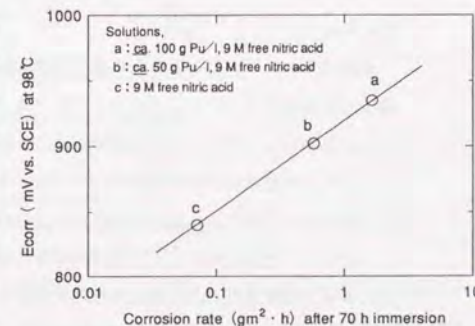


Fig. 3-2-23 The relation between corrosion rates and corrosion potentials (E_{corr}) of Type 304L stainless steel in plutonium nitrate-9 M free nitric acid system.

イオンによるカソード分極電流の増加で説明された。一方、チタンは硝酸ブルトニウム溶液中で純粋硝酸溶液中よりもむしろ優れた耐蝕性を示した。酸化性のブルトニウムイオンがチタン表面の酸化皮膜を強化したものと考えられた。使用済燃料溶解液はブルトニウムを始めとするTRU核種、また高酸化性の核分裂生成物イオンを含む為、高腐食性であることが予測された。そこで実使用済燃料溶解槽に各種材料で製作した試験片を挿入し、フィールド試験により燃料溶解時における腐食挙動を検討した。その結果、チタン及びジルコニウムは使用済燃料溶解環境においても優れた耐蝕性を示した。浸漬試験後の試験片表面にはFig. 3-2-24に示す様に、 ^{106}Ru 及び ^{125}Sb が選択的に検出された。高耐蝕性の原因として、溶解液中のルテニウムのような貴な核種がチタン或いはジルコニウムの表面に恐らく RuO_2 として析出し、不動態皮膜を強化したとする機構を提示した⁽²²⁾。

硝酸ブルトニウム及び溶解液の様なPUREX溶液を沸騰状態で扱う環境では、ステンレス鋼よりむしろチタン、ジルコニウム等のバルブ金属材料及びそれらの合金が装置材料としてふさわしい。一方、in situ電解槽は、核分裂生成物イオン濃度は低いものの、ブルトニウム溶液或いはシュウ酸のような錯イオンを、アノード、カソード両分極状態下にて扱わねばならない。また電解液温度は約60℃まで上昇することを想定する必要がある。従って、電極材料にとっての腐食環境は通常のPUREXに比べ更に過酷であるといえる。さらに電解槽壁が電極機能を果たす設計では、より注意深い材料の選定が必要である。Schmieder等はブルトニウム溶液(1M HNO_3 , 0.2M H_2SO_4 , 0.1M UO_2 , 0.02M Pu , 20%TBP-n-dodecane 溶液で飽和)において、定電流電解下(25~30mA/cm²)での各種電極材料の腐食速度を検討し⁽²³⁾、白金、白金/チタン、白金/タンタル、タンタル及びハフニウムのカソード及びアノード条件での腐食速度として、0.01~0.02mg/cm²dを得ている。

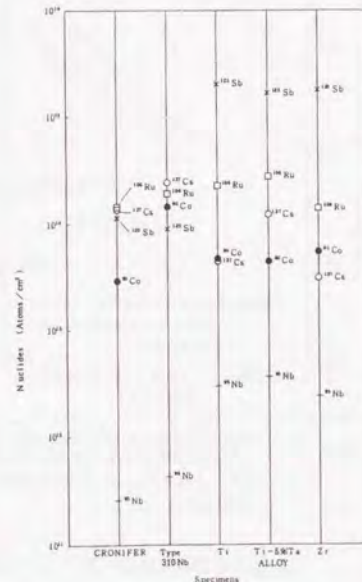


Fig. 3-2-24 Radio nuclides (FPs) atoms on the surface of the specimen after 504 hrs immersion in the dissolver

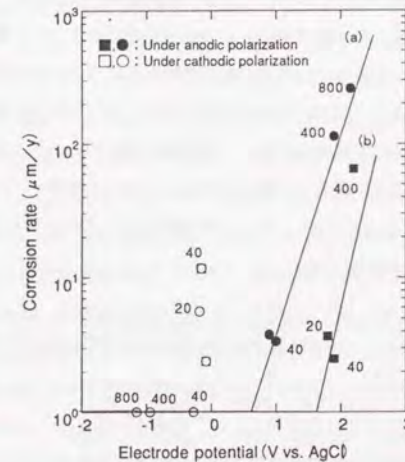


Fig. 3-2-25 Corrosion rate of Pt-Ti electrode vs. electrode potential

a : Electrolysis of HAN/Hdz/Ce³⁺
b : Electrolysis of Ce³⁺

しかし、チタンはこれら金属に比べればその腐食速度が著しく大きく、特にアノード条件では局部腐食を伴うことを報告している。

還元分配生成物の酸化の為にin situ電解酸化槽はメディエータ効果を確保するためアノードに比べカソード面積を小さく設計する必要がある。このとき、カソードは高電流密度下での操作を余儀なくされ。そのためにカソード条件における腐食の検討が必要である。定電流電解下における、模擬還元分配生成液中の白金被覆チタン電極(白金被覆厚:2µm)及びチタン電極の腐食速度を検討した。浸漬の液温及び時間は60℃、約100時間とし、試験片の重量減から腐食速度を求めた。また電解中の試験片の腐食電位を測定した。Fig. 3-2-25に白金被覆チタン電極の電流密度と腐食速度との関係を腐食電位で整理した。アノード電流密度が増すに連れ腐食速度は増すが、通常の電解槽使用条件範囲(~50mA/cm²)においては、腐食速度は測定限界程度で極めて優れた耐食性を示す。

しかしながら、極端なアノード分極状態下($\phi_v > 2\text{V}$)の、過大な電流密度下では白金の溶解が生ずる。HAN、ヒドラジンが含まれないCe(III)のみの系ではやや耐食性が改善される。またカソード分極状態において、 ϕ_v が、-0.3~-0.1Vの領域では特異的な溶解が生ずる。この理由としてこの電位域における白金の亜硝酸或いはヒドラジンとの錯イオン形成による溶解の可能性が考えられる。Table 3-2-11に腐食速度の例を示す。

Table 3-2-11 Typical Corrosion rate of Pt-Ti and Ti electrode in Ce^{3+} /HAN/Hydrazine/ HNO_3 solution

	Electrolyte(M)				I_A (mA/cm ²)	I_c (mA/cm ²)	Temp. (°C)	Time (hr)	ϕ_A (V)	ϕ_c (V)	Corrosion rete	
	HAN	Hdz	HNO_3	Ce^{3+}							E_A	E_c ($\mu m/y$)
a	0.3	0.1	2	0.1	20	20	60	100	+0.9	-0.18	3.6	5.5
b		(idem)			400	400	60	102	+1.89	-0.95	139	+2.2
c	-	-	2	-	10	10	60	1	>+10	-0.35	42	-

Electrode: Pt-Ti for a, b, Ti for c
Detection limit: $5 \mu m/y$

白金被覆チタン電極の腐食速度は通常のアノード条件、 $20mA/cm^2$ 、においては検出限界($5 \mu m/y$)に近い値を示す。また $S_A/S_c = 20$ に相当するカソード条件、 $400mA/cm^2$ においてもカソード腐食は認められず、逆に僅かな重量増が認められた。一方純粋硝酸におけるチタンは、電流密度10及び $20mA/cm^2$ の分極条件ではカソード腐食は生じない。しかしながら、同アノード条件ではチタン電極の腐食電位は $>+10V$ に移動し、過不動態腐食域に入る。それに伴い、局部腐食を伴う相当量のアノード腐食が観察された。従って、チタンは高電流密度で定電流操作を行う電解酸化槽のアノードとしては適さない。

Table 3-2-12に廃洗浄試薬電解酸化条件における白金被覆チタン電極の腐食挙動を示す。本条件、即ち $S_A/S_c = 1$ 、では白金被覆チタン電極はアノード腐食よりむしろカソード腐食が有為である。

Table 3-2-12 Typical Corrosion rate of Pt-Ti in Hydrazine Oxalate/ HNO_3 solution

	Electrolyte(M)			$I_A = I_c$ (mA/cm ²)	Temp. (°C)	Time (hr)	ϕ_A (V)	ϕ_c (V)	Corrosion rete	
	$C_2O_4H_2$	$N_2H_4NO_3$	HNO_3						E_A	E_c ($\mu m/y$)
a	0.1	0.21	0.51	25	60	102	0.59	-0.34	2.4	22
b		(idem)		25	60	102	0.64	-0.45	1.7	11
c		(idem)		48	60	102	0.69	-0.53	2.4	16

以上の結果より、in situ 電解酸化槽の電極材料として、還元分配生成液の電解酸化条件においては、白金被覆チタンがカソード、アノード両電極材料としてふさわしく、例えば 5μ 程度の被覆を施すことで1年程度の連続使用が可能と推定できる。また廃洗浄試薬の電解酸化条件においても同様に白金被覆チタンが適するが、カソード条件でや腐食速度が高い。また特異腐食電位域 ($-0.3 \sim -0.1V$)を避ける条件を選ぶことが必要である。

4. まとめ

Pu(III)/HAN/ヒドラジンを含む還元分配生成液の電気化学的酸化挙動を検討した。硝酸溶液中の HANは電気化学的に極めて安定であり、またカソード条件では硝酸の電解還元による生成が起こる。しかしながら、HANの分解速度は無隔膜電解条件で促進された。HANの電極酸化反応においては、カソード反応で生ずる亜硝酸による化学酸化の他、還元分配生成液中の Pu(III)が電解触媒、即ちメディエータとして機能する。アノードでまずPu(III)がPu(IV)に酸化され、Pu(IV)がバルク中で HANを化学酸化し、この反応でPu(IV)は再びPu(III)に戻る。このPu(III)による間接電解反応ではPu(IV)/HAN化学反応が律速段階である。メディエータによる間接電解を成立させるには、電解槽設計上 S_A/S_c 比を大とし(少なくとも >20)、面積効果と高電流密度化によってカソードにおけるPu(IV)の再還元反応を阻止することが重要である。反応経路が未知の場合、既知の反応生成物の収量及び電極反応式から反応経路を推定することができる。メディエーションによるHAN電解酸化機構は反応生成物の収量からも定量的に説明できた。なお、Pu(III)以外、Fe(II)、Ce(III)がメディエータとなるが、その酸化速度はメディエータイオンの平衡電位で整理でき、化学反応が酸化サイクルの律速段階であることを裏付けた。ヒドラジンの電解酸化反応は過去の多くの研究にもかかわらず、窒素が関与する反応系の複雑さに加え、反応生成物が不安定であることなどから、その反応経路について定量的な解析がなされていない。特に無隔膜電解法の場合反応経路が複雑である。ヒドラジン酸化に対する電流効率が理論値を上回ることを実験室規模及び工学規模の両電解槽で認めた。電流効率は、通常の電解条件で決められる他、電解液中のヒドラジン濃度及びカソード材質で異なることは、カソード反応で生ずる亜硝酸による化学酸化の寄与を考慮すると理解できる。

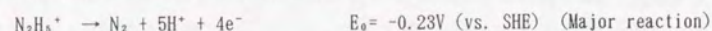
次に、実規模 in situ電解酸化槽を用いて、ヒドラジン/U(IV)硝酸溶液の定電流電解酸化試験を実施した。その結果に電解槽工学上の各評価を加えた。定量的な反応の物質及びエネルギー収支からヒドラジン電解酸化反応にまつわる反応式とその成立条件を確定できた (Table 3-2-13⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾)にヒドラジン酸化反応を構成する電極反応、化学反応式をまとめた)。また硝酸プルトニウム溶液、使用済燃料溶解槽でのフィールド腐食試験からPUREX溶液においてはチタン、ジルコニウムなどのバルブ金属の耐食性が優れること、また模擬還元分配生成液、廃洗浄剤環境において実施した通電下での腐食試験から、電極材料としてチタンよりも白金被覆チタンがふさわしいことを見出した。

Fig. 3-2-26にソルト・フリープロセスを適用した、分配工程から再酸化工程における新概念を示す。分配工程にはHAN 単独還元分配法或いは微量のHANを併用する酸分配法を適用する。従来法(HAN法)では分配工程の加温が推奨されたが、本法及び酸分配法では、

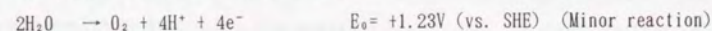
Table 3-2-13 Possible electrode and chemical reactions for hydrazine oxidation in a diaphragmless electrolysis.

Anode

For $[N_2H_5^+] > 10^{-2} M/l$ or $U_z \leq 1.7V$:

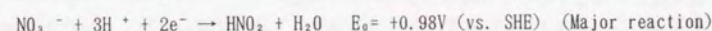
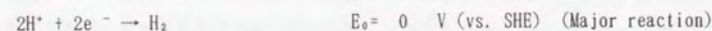


For $[N_2H_5^+] \leq 10^{-2} M/l$ or $U_z > 1.7V$:



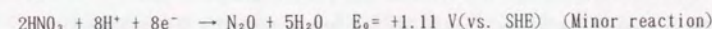
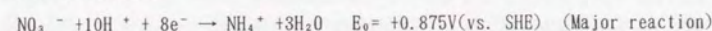
Cathode

For all conditions:

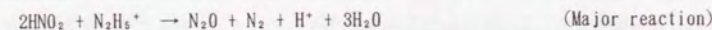


(2 to 12M HNO_3)

For Ti cathode:



Chemical



冷却下での操作を行う。ヒドラジンを排したHAN 還元法を採用することで in situ電解酸化工程においてはアジ化水素の生成反応系から脱却することができる。また酸化能の削減に対し極めて有効である。酸分配法を適用する場合、さらに電解酸化槽の能力は削減できる。本法によって、分配工程から再酸化工程にいたるプロセスの完全なソルト・フリー化及び機器・システムの簡素化が達成可能となる。

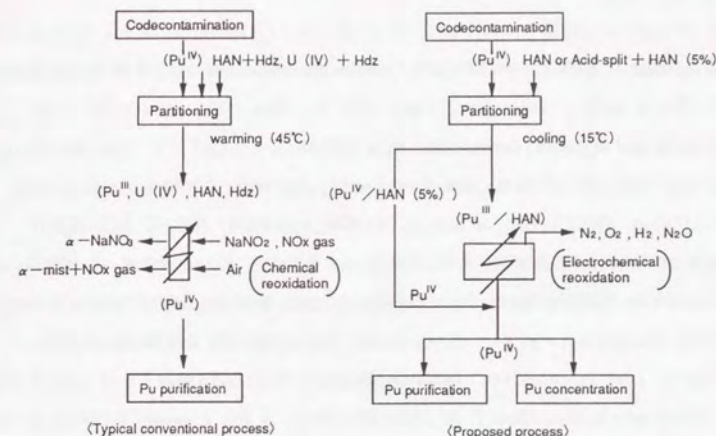


Fig. 3-2-26 Improvement of partitioning & reoxidation for Salt-Free process

〔引用文献〕

- (1) R.J.Gowland, Kinetic and Product studies on the Decomposition of Hydroxylamine in Nitric Acid. J.Inorg.Nucl. Chem., Vol.43, 2859 (1981)
- (2) K.Gonda and M.Ozawa, Unpublished data (1980)
- (3) H.Schmieder, Experiences with Electroredox Equipment for the Separation of Plutonium, AIChE Symposium Series, No.254, Vol.83
- (4) H.Schmieder, M.Heilgeist, H.Goldacker und M.Kluth, Elektrochemische Verfahrenstechnik im PUREX-Prozess, Dechema-Monographien Band 97-Verlag Chemie (1984)
- (5) Franz Baumgartner, et al., Electroredox Procedures for Plutonium in Power Reactor Fuel Reprocessing, American Chemical Society (1980)
- (6) K.J.Vetter, Z. Phys. Chem., 194(4/6) (1950)
- (7) G.Schmid, Z.Elektrochem, 64(7) (1964)
- (8) H.Schmieder and F.Baumgartner, Electrolytic Methods for Application in the Purex Process
- (9) Qingxuan Zhang, Valence Adjustment of Plutonium (III) by Electrolytic Oxidation, ORNL-tr-4826 (1979)
- (10) He Jianyu, Application of Electro-Reduction and Oxidation Technique in Reprocessing of Nuclear Fuels in China, RECOD '91, pp698-703 (1991)
- (11) 小沢正基、田村伸彦、岸本洋一郎、ソルト・フリー試薬電解酸化試験(I)、日本原子力学会「昭63秋の大会」、要旨集K8 (1988)
- (12) 小沢正基、鷲谷忠博、岸本洋一郎、ソルト・フリー試薬電解酸化基礎試験(II) -パラメータ試験による電解条件の最適化の検討-、日本原子力学会「1989年会」要旨集L39 (1989)
- (13) M.Ozawa, N.Tamura, T.Kawata and S.Hayashi, Application of Salt-Free Technology to the PUREX Process for FBR Fuel Reprocessing, Solvent Extraction 1990, Elsevier Publishers B.V. (1992)
- (14) M.Ozawa, T.Washiya, S.Miyachi, T.Kawata and S.Hayashi, Salt-Free PUREX Process Development, RECOD '91, Preceedings Vol.II, P729-734 (1991)
- (15) 小沢正基、鷲谷忠博、河田東海夫、林正太郎、三価プルトニウムの四価プルトニウムへの酸化方法、特願平3-257821 (1991)
- (16) 日根文男、電気化学反応操作と電解槽工学、化学同人 (1979)
- (17) M.Ozawa and U.Galla, Stoff- und Energiebilanz für die Elektrooxidation von Hydrazin/U(IV) in den Elektrooxidationszellen(ROXI) der PUTE, 04.01.06 p39B PWA 20/83 (1983)
- (18) H.Schmieder, K.L.Huppert und H.Goldacker, Betriebserfahrungen und neue Techniken zur Abfallminimierung, Chemie der Nuklearen Entsorgung Teil II VERLAG KARL THIEMIG · MÜNCHEN (1978)
- (19) 小沢正基、H.Schmieder, U.Galla, In-situプルトニウム電解酸化槽(ROXI)におけるヒドラジン-U(IV)のアノード酸化に纏わる物質及びエネルギー収支の検討、日本原子力学会「昭59年会」要旨集 G3 (1984)
- (20) P.Biddle, J.Inorg. and Nucl. Chem., 30 (1968)
- (21) M.Ozawa, O.Yamamura and K.Gonda, Corrosion of Type 304L Stainless Steel in Concentrated Plutonium Nitrate Solution, Journal of Nuclear Science and Technology, 22[1], pp68~69 (1985)
- (22) M.Ozawa, S.Yasu, O.Yamamura and K.Gonda, Corrosion Behavior of Ti and Zr in Dissolution Process for Spent Nuclear Fuel Reprocessing, ibid.22[7], pp584~586 (1985)
- (23) H.Schmieder, Electrolytic Techniques in the Purex Process, ORNL-tr-2999 (KfK2082 PWA 3)