

氏名	うちやまぐんぞう 内山軍藏
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成10年6月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和55年3月 東北大学工学部化学工学科卒業
学位論文題目	湿式再処理プロセスにおけるネプツニウムの分離に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 秋葉 健一 東北大学教授 藤野 威男 東北大学教授 塩川 佳伸 東北大学助教授 朽山 修

論文内容要旨

原子力発電所で使用した核燃料（使用済み燃料）の再処理には、リン酸トリブチル（TBP）を抽出剤として用いる PUREX 法湿式プロセスが広く採用されている。再処理施設では使用済み燃料から核分裂生成物（FP）を除去し、ウラン（U）とプルトニウム（Pu）の分離回収を行っている。使用済み燃料にはウラン（U）、プルトニウム（Pu）及び核分裂生成物（FP）の他に、半減期が非常に長く、また、 α 線を放出するネプツニウム（ ^{237}Np ）やアメリシウム（ ^{241}Am ）などの TRU 核種が含まれる。使用済み燃料から U と Pu を分離回収する再処理施設から放出される放射性物質量の低減及び深地層処分される TRU 廃棄物発生量の低減の観点から、Np などの TRU 核種を再処理プロセス、あるいは高レベル廃液の群分離プロセスにおいて分離することが重要な課題である。Np などの長寿命核種を半減期が短い FP（ ^{90}Sr や ^{137}Cs は約 30 年）から分離し、原子炉や加速器等を用いて短半減期核種に核変換（消滅処理）することができれば廃棄物管理の安全性を大幅に向上させることができる。

本研究では、このような観点から、TRU 核種の中でも原子価調整により TBP に抽出可能な Np を、U 及び Pu と同様に分離する高度化再処理プロセスを開発した。Np の再処理プロセスにおける挙動をもとに、Np の原子価制御にもとづく高度化再処理プロセスの概念を提案した。この高度化再処理プロセスは、共除染工程において Np を U、Pu とともに有機溶媒に抽出した後、新たに設ける Np 分離工程において Np を U、Pu から分離し、さらに、分離回収した Np はその他の TRU 核種等と一緒に消滅処理しようとするものである。

本研究では、提案した高度化再処理プロセスの要素技術である Np の原子価制御技術を開発するため、(1) Np 分離基礎データである Np や亜硝酸の硝酸-TBP/n-ドデカン(nDD)溶液系における分配平衡データの取得、Np の原子価状態を評価するコードの開発、(2) Np の原子価制御技術として試薬還元法を取り上げ、有機還元試薬であるブチルアルデヒド異性体による Np(VI)、U(VI) 及び Pu(IV) の還元反応速度データの取得及びその結果をもとにブチルアルデヒド異性体を原子価制御技術として用いる U、Pu 及び Np の相互分離プロセスの提案とフローシート実験によるその実証、(3) ブチルアルデヒド

異性体の再処理プロセス内挙動把握を目的としたブチルアルデヒド異性体の硝酸水溶液への溶解度の測定，硝酸-TBP/nDD 溶液系におけるブチルアルデヒド異性体の分配平衡の測定，銀を触媒とするブチルアルデヒド異性体の酸化分解速度の測定及びブチルアルデヒド異性体と硝酸との反応熱の測定，(4)ブチルアルデヒド異性体を用いる Np 原子価制御技術の代替技術として電気化学法及び光化学法を取り上げ，Np の選択還元分離原理の確認を目的とした基礎データ取得実験をそれぞれ行った。本論文は7つの章から構成され，以下にその要約を記す。

第1章「序論」では本研究の背景，目的及び意義について概説した。

第2章「PUREX 法再処理溶液系におけるネプツニウムの挙動」では，使用済み燃料に含まれる Np 量，再処理溶液系における Np の原子価状態及び酸化還元反応並びに現行再処理プロセスにおける Np の抽出移行挙動について文献調査し，その結果を整理した。Np の再処理プロセスにおける挙動をもとに，Np の原子価制御にもとづく高度化再処理プロセスの概念を示した。

第3章「ネプツニウムの分配関連基礎データ」では，(1)再処理溶液条件における Np の抽出挙動を把握することを目的として，U 及び Pu の共存系における Np(IV)及び Np(VI)の分配比を取得し，取得した Np(IV)及び Np(VI)の分配比及び既存の文献データを整理し，Np(IV)及び Np(VI)の分配比が水相硝酸イオン濃度とフリー TBP 濃度で表現できることを示した。また，得られた Np 分配比推算式を抽出挙動計算コードに導入し，その妥当性を確認した。Np 分離プロセスの操作条件について計算評価する上で重要な Np 分配比推算式を得ることができた。

(2)Np を U, Pu から分離するプロセスを開発する上で重要な亜硝酸の再処理溶液系における抽出挙動を把握することを目的として，亜硝酸の硝酸-TBP/nDD 溶液系における分配平衡データを取得した。取得した分配比データをもとに，亜硝酸の分配比をフリー TBP 濃度で表す推算式を示した。得られた亜硝酸の分配比推算式を Np の分配比推算式とともに抽出挙動計算コードに導入することにより，亜硝酸及び Np の再処理プロセスにおける抽出挙動を推測することができる。

(3)元素に関する (i)物質収支式，(ii)酸化還元平衡式，(iii)反応速度式及び(iv)電気的中性の式の4式を基本式とする原子価状態評価コードを開発した。原子価状態を直接測定することが困難な溶液について，比較的容易に測定が可能な TRU 濃度，電極電位，硝酸濃度，酸化還元試薬濃度及び温度などの溶液データをもとに，Np などの原子価状態を推算し評価できる。本原子価状態評価コードは，現行再処理プロセスにおける Np などの原子価状態や抽出移行挙動などの把握や Np 分離プロセスの開発に有効であると考えられる。

第4章「ブチルアルデヒド異性体によるネプツニウムの分離」では，(1)Np(VI)，U(VI)及び Pu(IV)のブチルアルデヒド異性体による還元反応速度を測定し，n-ブチルアルデヒドが Np(VI)に対し高い還元選択性を有することを示した。また，Np(VI)のブチルアルデヒド異性体による還元反応速度について，硝酸濃度，ブチルアルデヒド濃度，温度などによる影響を測定し，還元反応速度式を得た。また，U(VI)，Pu(IV)及び Np(VI)のブチルアルデヒド異性体による還元反応速度データをもとに U/Pu/Np 相互分離プロセスを考案した。

(2)考案したプロセスについてミキサセトラ型抽出器を用いたフローシート実験により，同プロセス

が U, Pu 及び Np の相互分離プロセスとしてほぼ所要の分離性能を有することを示した。

第 5 章「ブチルアルデヒド異性体の再処理プロセス内挙動」では、(1)ブチルアルデヒド異性体の硝酸水溶液への溶解度を測定し、U/Pu/Np の相互分離プロセスにおいて想定される硝酸濃度 3 M の条件下で、水溶液中の n-ブチルアルデヒド及び iso-ブチルアルデヒドはそれぞれ Np(VI) 濃度、Pu(IV) 濃度に比べ 1 桁以上高い濃度まで溶解し、還元試薬として十分な量の溶解が可能であることを示した。

(2)ブチルアルデヒド異性体の分配比を系統的に取得するとともに、ブチルアルデヒド分解処理工程を考慮した U/Pu/Np 相互分離プロセスを提案した。

(3)ブチルアルデヒド異性体を含む廃液について、銀触媒電解酸化処理法等により主として二酸化炭素と水とに酸化分解できることを示した。

(4)ブチルアルデヒド異性体の安全性評価基礎データとして硝酸との熱分解反応熱を測定し、その値は約 1,400 kJ/mol であること、また、TBP と硝酸との反応熱に比べ約 3 分の 1 であることを示した。

第 6 章「ネプツニウム原子価制御代替技術」では、Np の原子価制御技術である電気化学法及び光化学法について分離基礎実験を行った。その結果、(1)電気化学法では、Np(VI)/Np(V)、Pu(IV)/Pu(III) 及び U(VI)/U(IV) の酸化還元電位の大きさに着目し、定電位電解還元法により、U(VI) 及び Pu(IV) の共存下において Np(VI) を選択的に Np(V) に還元できる電解条件 (0 から +0.8 V 対 SCE) を見出した。また、ミキサセトラ型抽出器のセトラ部を模擬した電解還元フローセルを設計・製作し、Np(VI) の電解還元反応速度を電解電位、電極面積などをパラメータとして測定し、電解抽出器の設計に利用できる還元反応速度式を提案した。

(2)光化学法では、紫外線 (水銀灯) 照射フローセルを用いた実験により、溶液中の Np 濃度に比べ大量に存在する硝酸の光還元生成物 (亜硝酸) により間接的に Np(VI) を Np(V) に選択的に還元できることを見出した。この溶液条件 (亜硝酸濃度; 10^{-2} M) では U(VI) 及び Pu(IV) が安定に存在することから Np(VI) の選択的還元が可能であることを示した。また、紫外線の照射と Np の還元分離を効果的に行うために内部循環型の紫外線照射ミキサセトラを考案した。同装置を用いた U/Np 相互分離実験により、紫外線照射とともに生成する亜硝酸による Np の間接的還元技術が Np 分離技術として有効であることを示した。(3)これらの結果、Np(VI) の還元速度や分離度の大きさ、装置的開発の必要性、現行の再処理プロセスへの適合性の高さなどを考慮し、ブチルアルデヒド異性体を用いる試薬還元法がより優れていることを示した。

第 7 章「総括」では本研究で得られた結果についての総括である。

以上、本研究により、有機試薬であるブチルアルデヒド異性体が U(VI)、Pu(IV) 及び Np(VI) に対し異なった還元力を有することを見出すとともに、この作用を利用することにより Np を U 及び Pu と同様に分離可能な高度再処理プロセスを開発することができた。

開発した高度化再処理プロセスは、再処理施設から環境に放出される放射性物質量の低減及び深地層処分される TRU 廃棄物発生量の低減に寄与できるものと考えられる。

審査結果の要旨

使用済み核燃料から U と Pu を分離回収する再処理施設から放出される放射性物質量の低減、及び深地層処分される超ウラン元素 (TRU) を含む廃棄物発生量の低減の観点から、Np などの TRU 核種を再処理プロセス、あるいは高レベル廃液の群分離プロセスにおいて分離回収することが重要な課題となっている。本研究では、TRU 核種の中でも原子価調整によりリン酸トリブチル (TBP) に抽出可能な Np を、U 及び Pu と同様に分離回収する高度化再処理プロセスを開発した。本論文はそれらの成果をまとめたもので全編 7 章よりなる。

第 1 章「序論」では本研究の背景、目的及び意義について概説している。

第 2 章では、PUREX 法再処理溶液系における Np の原子価状態、分配平衡、酸化還元反応及び抽出移行挙動について文献調査し整理している。Np の再処理プロセスにおける挙動をもとに、Np の原子価制御にもとづく高度化再処理プロセスの概念を提案している。

第 3 章では、Np 及び亜硝酸の分配比を硝酸-TBP/n-ドデカン (nDD) 溶液系で測定し、それらの分配比が水相硝酸イオン濃度とフリー TBP 濃度で表現できることを示している。また、各元素に関する (1) 物質収支式、(2) 酸化還元平衡式、(3) 反応速度式及び (4) 電気的中性の式を基本とする原子価状態評価コードを開発している。本評価コードにより原子価状態を直接測定することが困難な溶液について、Np などの原子価状態を推算し評価できるようになった。現行再処理プロセスにおける Np などの原子価状態や抽出移行挙動などの把握や Np 分離プロセスの開発に有効であり、これは高く評価される。

第 4 章では、Np、U 及び Pu のブチルアルデヒド異性体による還元反応速度を測定し、n-ブチルアルデヒドが Np(VI) に対し高い還元選択性を有することを示すとともに、還元反応速度データをもとに、U、Pu 及び Np を相互に分離するプロセスを考案している。このプロセスについて、ミキサセトラ型抽出器を用いたフローシート実験を行い、ほぼ所要の分離性能を有することを確認している。これは、重要な成果である。

第 5 章では、ブチルアルデヒド異性体について、硝酸水溶液への溶解度、再処理溶液系における分配挙動、廃液の銀触媒電解酸化処理法及び硝酸との反応熱について測定し、ブチルアルデヒド異性体の U、Pu 及び Np の相互分離プロセス内における抽出挙動及び異性体の分解処理が可能であることを明らかにしている。これは、実用上重要な知見である。

第 6 章では、Np の原子価制御代替技術として電気化学法及び光化学法を提案し、電気化学法については、定電位電解還元法により、Np(VI) を選択的に Np(V) に還元できる条件を見出すとともに、還元反応速度式を提案している。光化学法については、硝酸の光還元生成物 (亜硝酸) により間接的に Np(VI) を Np(V) に選択的に還元できることを見出ししている。これは有用な知見である。

第 7 章は結論である。

以上要するに本論文は、原子価制御技術にもとづく高度化再処理プロセスの概念を提案し、有機試薬であるブチルアルデヒド異性体が U(VI)、Pu(IV) 及び Np(VI) に対し異なった還元力を有することを見出すとともに、この差異を利用することにより Np の分離可能な高度化再処理プロセスを開発したもので、原子力化学工学の発展に資するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。