

<概要>

日本原子力研究所（現日本原子力研究開発機構）での放射性ヨウ素（ ^{129}I ）とトリチウムの放出低減化の研究について述べる。ヨウ素については、使用済燃料溶解液からのヨウ素追い出し方法として、従来のNO_x吹き込み法より効果的な方法にするために、溶解液にヨウ素酸を加えて加熱した後、NOを吹き込む2段階法が提案された。溶解液中の残留ヨウ素は、ヨウ化銀、ヨウ化パラジウムなどのコロイドであることが見出された。トリチウムについては、レーザーによる水中トリチウムの分離が技術的に可能なことを実証した。

<更新年月>

1998年05月 （本データは原則として更新対象外とします。）

<本文>

A. 放射性ヨウ素（ ^{129}I ）の放出低減化

核燃料再処理施設で使用済燃料（以下、燃料と略）を溶解する時に発生する放射性ヨウ素（以下、ヨウ素と略）は揮発性であり、環境へ漏洩し易い性質を持っている。このため再処理工程内のヨウ素の挙動を十分に把握し、工程内に閉じ込める方策を講ずることが環境安全上、重要である。気化したヨウ素の捕集については古くから多くの研究者によって研究され、現在、高性能の銀吸着材が開発されている。これにより、燃料溶解時に発生する廃ガスに含まれる揮発するヨウ素については放出量を十分に低減化することが可能となった。

しかし、使用済燃料を溶解する際、燃料中のヨウ素のすべてが廃ガス中に移行するのではなく、一部（約5%）は溶解液中に残り、再処理に続くプロセスにおいて徐々に揮発するため、工程を複雑にしている。ヨウ素の放出低減化をさらに進めるためには、この溶解液中のヨウ素の処理方法を開発することが重要である。現在、最善の方法と考えられているのは、可能な限りのヨウ素を廃ガス中に追い出し、高性能の銀吸着材で捕集する処理法である。このため、溶解液中のヨウ素追い出し方法の開発が重要な研究課題となり、日本原子力研究所（以下、原研と略（現日本原子力研究開発機構））を始め多くの研究機関で研究が進められている。

ヨウ素追い出し法を開発するためには、先ず、溶解液中のヨウ素の化学形を知る必要がある。従来、このヨウ素の化学形はヨウ素酸塩と考えられ、NO_xを吹き込んでこれを揮発性の分子状ヨウ素に変え、廃ガス中に追い出す方法が一般に受け入れられてきた。しかし、原研での詳細な研究の結果、溶解液中のヨウ素はヨウ素酸塩ではなく、核分裂生成物（FP）の銀、パラジウムなど、難溶性ヨウ化物とヨウ素からなるコロイド（微粒子）であることが明らかとなってきた。

図1に、ヨウ化カリウム（KI）について、（A）ウラン溶液、及び（B）模擬溶解液（FP成分を含む）に加えた時の溶液中のヨウ素化学種の時間的変化を示した。前者（A）は、従来、他の研究者が用いていた溶液であり、この場合（B）、主なヨウ素化学種はヨウ素酸塩である。しかし、実際の燃料溶解液に近い組成を持つ後者の場合、主なヨウ素化学種はコロイドであることがわかる。従来の研究は、ヨウ素の挙動に対するFPの影響が考慮されていなかった。

このコロイド状ヨウ素は、従来のNO_xを吹き込む追い出し法では効率良く追い出すことができない。原研での研究の結果、コロイド状ヨウ素の分解には、NO₂が共存しない状態での加熱が効果的であることがわかった。図2は、濃度の異なるコロイド状ヨウ素を含む模擬溶解液を、NO₂を吹き込みながら加熱した場合（実線）、及びNO₂吹き込みなしで加熱した場合（点線）のコロイド状ヨウ素減少の様子を示したものである。NO₂はコロイド状ヨウ素の分解を妨げる方向に作用することがわかる。さらに、KIを溶解した模擬溶液をNO₂吹き込みなしで沸点温度で加熱する場合、予め、溶解液に非放射性的ヨウ素酸塩を加えておくと、コロイドの分解速度が著しく加速

されることを見出した。また、コロイドの分解の際、生成した分子状ヨウ素の一部がヨウ素酸塩に酸化されるため、追い出しの最終段階で NO を吹き込む必要がある。これらの実験結果を基に、新しいヨウ素追い出し法として、次の 2 段階から成る方法を提案した。

第 1 段階 溶解液に非放射性のヨウ素酸塩を加え、沸点温度近くで約 3 時間加熱する。次に、

第 2 段階 溶解液に NO を吹き込みながら、沸点温度近くで約 3 時間加熱する。

この新しいヨウ素追い出し法の効率を見るため、使用済み PWR 燃料を硝酸に溶解し、溶解液からのヨウ素追い出しを試みた。表 1 に結果を示す。表中 (A) は、従来の NO 吹き込みによるヨウ素追い出し結果である。NO を 2 時間吹き込んだ後、さらに残留ヨウ素の有無を調べるためヨウ素酸を加えて再び NO を吹き込んだ。その結果、最初の NO 吹き込みで追い出されないヨウ素が 27 から 46% あることがわかった。一方、表中 B の新しいヨウ素追い出し法では、最初の非放射性ヨウ素酸塩を加えて加熱する段階で総てのヨウ素が追い出され、廃ガスに移行した。これらの結果から、原研での研究によるヨウ素追い出し法が効果的であり、ヨウ素放出低減化に繋がることわかる。

B. トリチウムの放出低減化

再処理施設では極低濃度のトリチウム水が大量に発生するが、この水を環境へ放出可能とするためには、さらに、大量の水で希釈するか、またはトリチウムを分離・回収する必要がある。水の蒸留法など従来の方法で分離（または濃縮）しようとする、一段当りの分離係数が 1.04~2.2 と小さいため多段のカスケードが必要となり、装置が大型化する。これに対し、レーザー同位体分離法は原理的には極めて高い分離係数が期待できるため、カスケードの必要が無くなり、装置の小型化が可能となる。このことに意義を見出し、トリチウムのレーザー分離を進めている。

トリチウム水 (HTO) を直接選択的に光分解することは現在のレーザー技術では困難である。このため、水中のトリチウムを同位体交換反応により、光分解のより容易な分子に移し（作業媒体という）、次にこれをレーザーで照射し、トリチウムを含む分子のみを光分解することにより、トリチウムを分離する 2 段階法を用いた。作業媒体として、トリチウム水との大きなトリチウム交換反応速度が期待でき、光分解可能なクロロホルムを選択し、レーザーを試作して試験を行った。

先ず、トリチウム化クロロホルム試料を選択的に光分解するのに必要なアンモニアレーザーを開発した。その概略を図 3 に示す。アンモニアレーザーは炭酸ガスレーザーでアンモニア分子を励起した時の発光をレーザーとして取り出す（出力はパルス当たり 0.8 ジュール）ことができる。

次に、トリチウム水との同位体交換反応により作成したトリチウム化クロロホルム試料をアンモニアレーザーで照射し、トリチウムに対する分離係数を求めた。図 4 に示したように、クロロホルムは分解せず、トリチウム化クロロホルムのみが分解され、その濃度が減少していくことがわかる。570 以上の分離係数を得たが、これは前述の在来法の分離係数 1.04-2.2 より著しく大きい。

本試験規模は、照射セル内試料圧 0.3 キロパスカル、その中のトリチウム約 0.2 マイクロキュリーと、非常に小さなものであったが、同位体交換からレーザー照射に至る分離プロセスを一通り検討し、クロロホルムを作業媒体としたトリチウムのレーザー分離が技術的に可能なことを、世界に先がけて実証した。

<関連タイトル>

原子力発電所における放射性廃棄物管理の動向 (2005 年度まで) (02-05-03-01)
再処理施設から放出された核分裂生成物 (06-03-05-08)

<参考文献>

- (1) E.Henrich et al. : IAEA-SM-245/16, P.139 (1980)
- (2) T.Sakurai et al. : Nucl. Technol., 85, 206 (1989)
- (3) T.Sakurai et al. : Nucl. Technol., 99, 70 (1992)
- (4) T.Sakurai et al. : J. Nucl. Sci. Technol., 30, 533 (1993)
- (5) A.Yokoyama et al. : Appl. Phys. B38, 99 (1985)
- (6) 日本原子力研究所：原子力安全性研究の現状-平成6年、平成6年10月
- (7) 日本原子力研究所：原研における原子力安全性研究-第20回安全性研究成果報告会記念-、平成4年10月

表1 2方法により使用済PWR燃料溶解液から追い出されるヨウ素量の比較

(a) 第1の方法

① NO吹き込み

② IO_3^- を担体として添加した後、NO吹き込み

| 燃料のタイプ (燃焼度) 試料重量 (番号) | 溶液中のヨウ素* (%) | 揮発したヨウ素 (Ba/g- U_0) | | $\frac{\text{②}}{\text{①+②}} \times 100$ % |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------|
| | | ① NO (2h) | ② $\text{IO}_3^- + \text{NO}$ (2h) | |
| UO_2 (30.8GWd/t) 1.302g (89G08) | 3.3 | 15.8 | 7.9 | 33.3 |
| UO_2 (39.7GWd/t) 2.250g (87H02) | 1.2 | 8.5 | 3.2 | 27.4 |
| $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (21.9GWd/t) 1.659g (89G01) | 6.6 | 18.9 | 15.9 | 45.7 |
| $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (21.2GWd/t) 1.382g (89G05) | 9.7 | 35.7 | 28.2 | 44.1 |

(b) 第2の方法

① IO_3^- によるコロイド状ヨウ素の分解

② NO吹き込みによる IO_3^- の還元

| 燃料のタイプ (燃焼度) 試料重量 (番号) | 溶液中のヨウ素* (%) | 揮発したヨウ素 (Ba/g- U_0) | | $\frac{\text{②}}{\text{①+②}} \times 100$ % |
|-------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------|--------------------------------------------|
| | | ① IO_3^- (2h) | ② NO (2h) | |
| UO_2 (39.3GWd/t) 1.746g (89G10) | 1.2 | 9.6 | N. D. | 0 |
| UO_2 (~32.1GWd/t) 2.008g (87C05) | 0.3 | 2.1 | N. D. | 0 |
| $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ (25.3GWd/t) 2.140g (89G06) | 4.5 | 24.0 | N. D. | 0 |

* 溶液中の初期ヨウ素量の全ヨウ素量に対する割合

U_0 : 初期ウラン N. D.: 検出感度以下

[出典] T. Sakurai et al.: J. Nucl. Technol., 30, 533(1993)

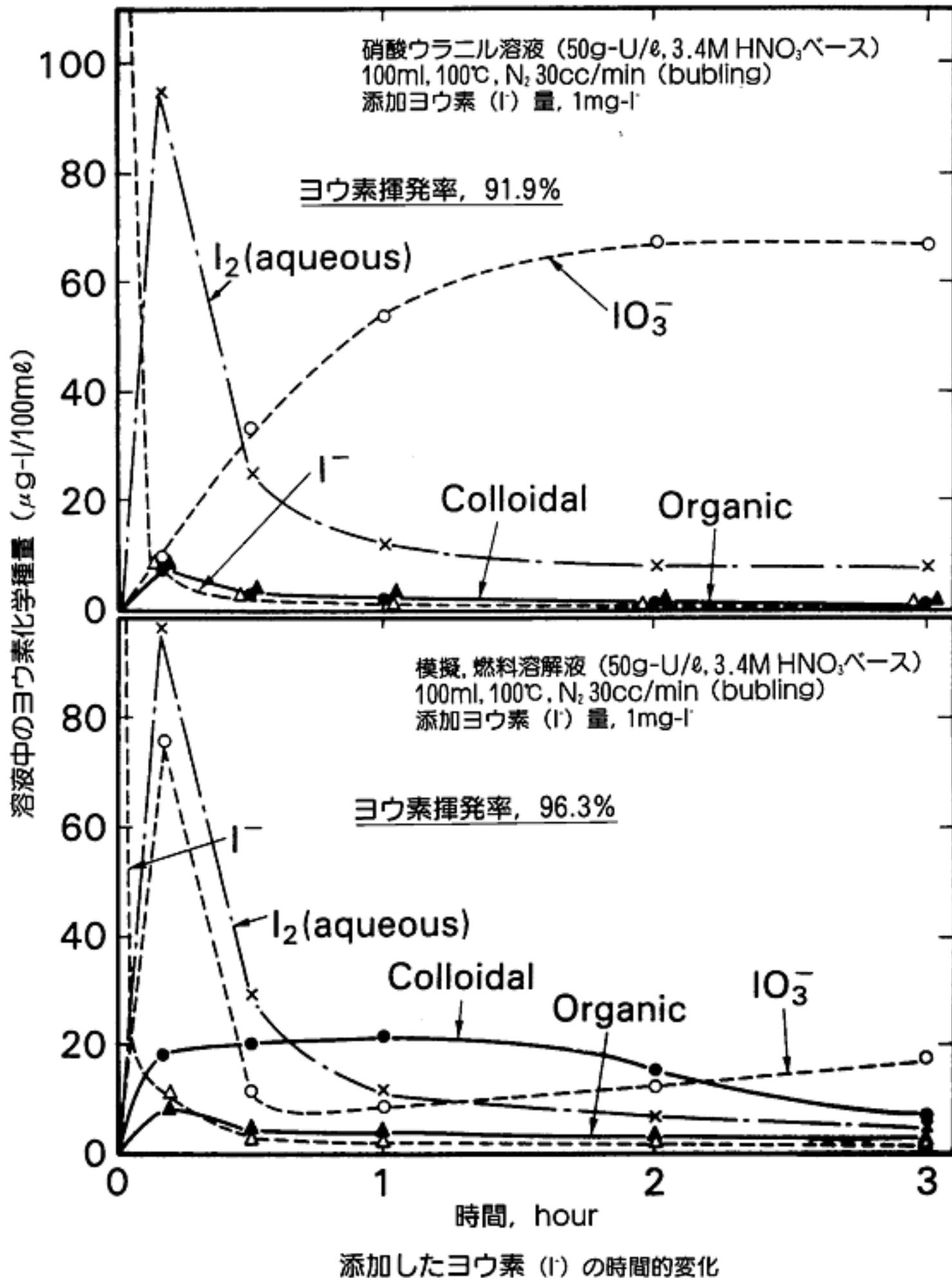
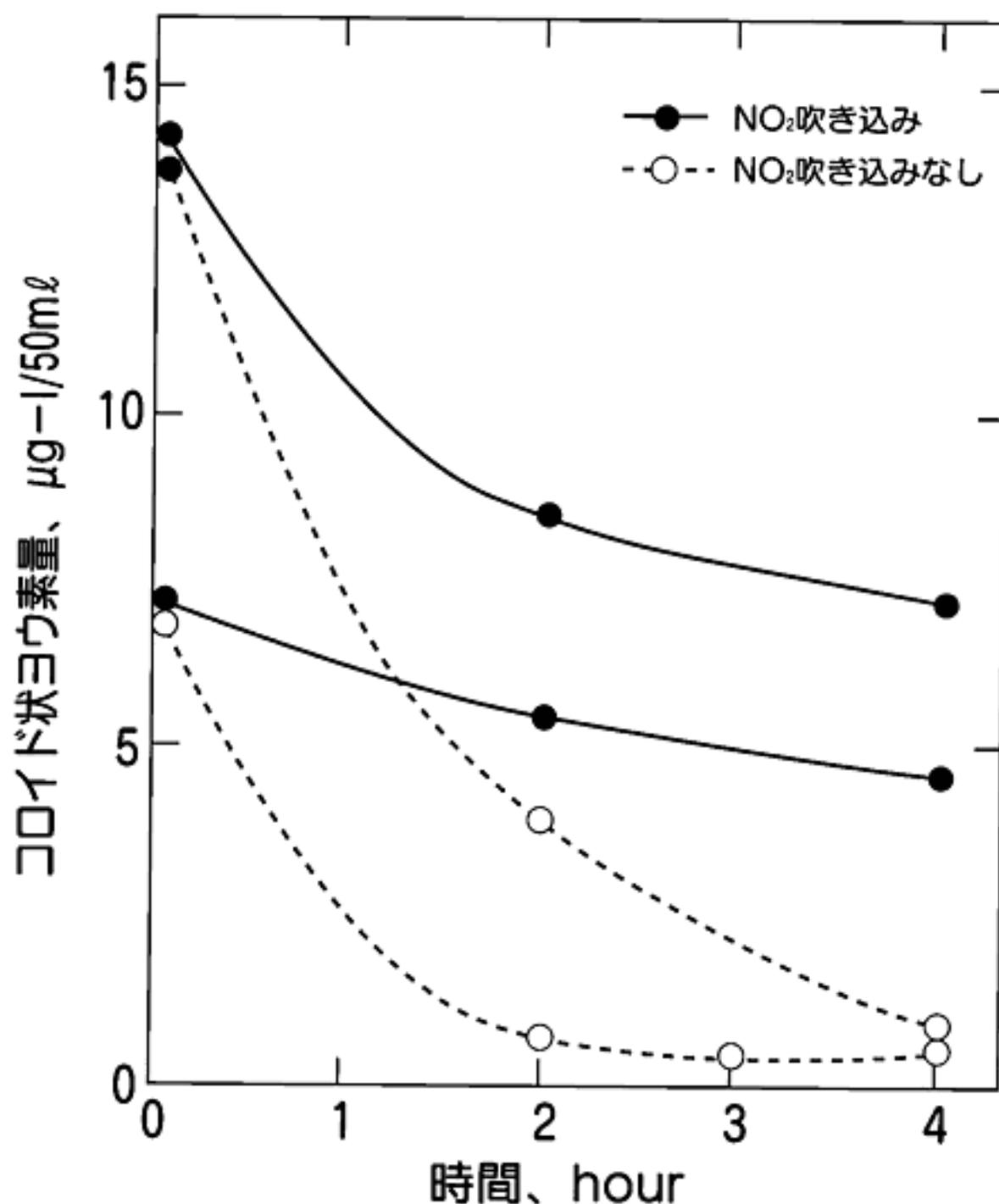


図1 硝酸ウラニル溶液(A)及び模擬溶解液(B)に添加したヨウ素(KI)の時間的变化

(出典) T. Sakurai et al.: Nucl. Technol., 85, 206 (1989)



コロイド状ヨウ素の分解に与えるNO₂の影響 (100℃)
 模擬溶解液50ml (50g-U/lのウランと相当量のFPを含む)
 N₂20ml/min · NO₂濃度10%

図2 コロイド状ヨウ素の分解に対するNO_x
 (二酸化窒素)の影響

(出典) T. Sakurai et al.: Nucl. Technol., 99, 70 (1992)

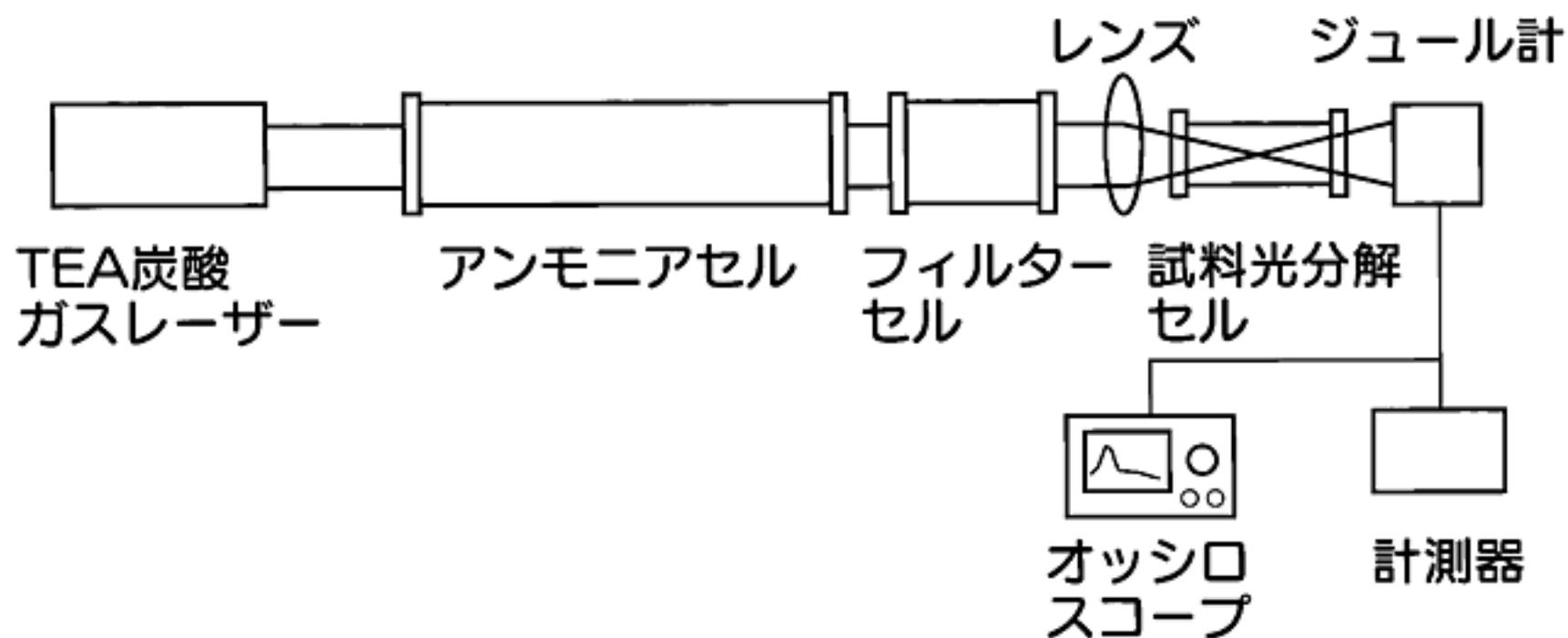


図3 開発したアンモニアレーザー照射装置概略

〔出典〕 A. Yokoyama et al.: Appl. Phys. B38, 99 (1985)

