MOX 燃料再処理における溶媒劣化

Pu 精製工程における溶媒劣化とその影響

川口 芳仁¹, 森本 和幸^{1,*}, 北尾 貴彦¹, 大山 孝一¹, 大森 栄一¹

Study of Solvent Degradation in Reprocessing MOX Spent Fuel

Solvent Degradation and Its Effect on Pu Purification Cycle

Yoshihito KAWAGUCHI¹, Kazuyuki MORIMOTO^{1,*}, Takahiko KITAO¹, Koichi OHYAMA¹ and Eiichi OMORI¹

¹Tokai Reprocessing technology development center, Nuclear fuel cycle engineering laboratories, Tokai research and development center, Japan Atomic Energy Agency, 4-33 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki 319-1194, Japan

(Received October 8, 2008 and accepted in revised form April 28, 2009)

A solvent including tributyl phosphate (TBP) has been used for extraction of uranium (U) and plutonium (Pu) from nuclear spent fuel at Tokai Reprocessing Plant (TRP). TBP is said to be degraded by radiolysis, hydrolysis, and reactions catalyzed by extracted elements. One of the problems caused by TBP degradation is transfer of Pu into U stream caused by strong chemical binding between Pu and dibutyl phosphate (DBP), which is a degradation product of TBP. TBP degradation kinetic equations were developed based on degradation experiments using Pu samples with different alpha-ray emission rates that were taken from actual processes at TRP. The influence of degradation on Pu stripping characteristics was investigated. Diluted nitric acid alone could not readily strip Pu when DBP concentration was on the order of 10^3 mg/L, but a reduction agent, *i.e.*, U (IV) with hydrazine, drastically improved the efficiency of Pu stripping. TRP has recently started to reprocess mixed oxide (MOX) spent fuel from the heavy water reactor FUGEN that includes Pu with higher alpha-ray emission. However, DBP concentration was still sufficiently low for stable solvent extraction operation. In addition, even after retention of Pu in the solvent for 20 days during a temporary suspension of the solvent extraction process, no Pu transfer into U stream was observed.

KEYWORDS: TBP, DBP, solvent degradation, TBP degradation kinetic equation, purification, solvent extraction, MOX spent fuel, reprocessing

I. はじめに

東海再処理施設(Tokai Reprocessing Plant: 以下 TRP という)の再処理工程(工程)では, 30 vol%リン酸トリブチル(TBP)/n-ドデカン(溶媒)および硝酸を用いたピュアレックス法により, 使用済燃料を再処理している。抽出剤である TBP は放射線分解, 酸による加水分解等により劣化し, TBP からリン酸ジブチル(DBP), DBP からリン酸モノブチル(MBP), さらに MBP からリン酸に分解され, この過程でブタノール(C_4H_9OH)も生成する。このうち DBP 生成量は, MBP やリン酸の生成量に比べて多く¹⁾, 抽出工程において TBP の劣化物としては DBP が最も重要である。TBP の劣化(溶媒劣化)により DBP が生

成すると, ウラン(U), プルトニウム(Pu)の損失や核分裂生成物(FP)の除染係数低下などを引き起こすとされている。特に Pu 濃度が高いプルトニウム精製工程においては, Pu からの α 線(Pu- α)による溶媒劣化の傾向が高くなる。溶媒中において DBP と Pu が錯体を形成すると, 希硝酸による溶媒からの Pu 逆抽出が困難になり, Pu が廃液側に移行するなど, 使用済燃料からの Pu 等の分離性能に影響を及ぼす。なお, ブタノールは水相へ移行し, 抽出操作上問題になることはない。

TRP では2007年からふげん MOX Type B 使用済燃料(MOX-B 燃料)を再処理している²⁾。この燃料は, これまで再処理してきた低濃縮ウラン軽水炉使用済燃料(軽水炉燃料)に比べ, α 崩壊核種である Pu-238, Pu-240 および Pu-242 の含有量が多く, Pu- α 比放射能が高いため, 溶媒を劣化させやすいと考えられる。Fig. 1 に使用済燃料の Pu- α 比放射能を示す。これは, ORIGEN 2.2 により算

¹⁾ ㈱日本原子力研究開発機構

* Corresponding author, E-mail: morimoto.kazuyuki87@jaea.go.jp

出したものである。Fig. 1 の軽水炉燃料は、燃焼度 28 GWD/t, 比出力 35 MW, 初期ウラン濃縮度 4.0%, 冷却日数 180 日のものであり, MOX-B 燃料については実照射

Fig. 1 Alpha radioactivity of Pu in spent fuel (Calculated with ORIGEN 2.2)

条件, 燃料の製造, 検査結果をもとに算出した。MOX-B 燃料の Pu- α 比放射能のばらつきは, 燃料の初期 Pu 同位体組成の違いによるものが主である。

そこで本研究では, 使用済燃料再処理時に抽出器内から採取した, Pu を含む 30 vol% TBP/n-ドデカン溶液を用い, Pu- α による溶媒劣化評価試験として, ① DBP 濃度の経時変化を測定し, DBP 生成速度式を算出, また, ② 高濃度 DBP 溶媒からの Pu 逆抽出試験を行い, Pu 逆抽出性に及ぼす DBP 濃度の影響を把握した。さらに, 使用済燃料再処理時における工程内の調査として, ③ MOX-B 燃料再処理時における抽出器内の DBP 濃度を測定した。また, ④ 約 20 日間工程停止した状態における抽出器内 DBP 濃度および工程運転再開後の Pu の廃液側への移行を調査し, Pu の逆抽出挙動に対する DBP 濃度の影響を評価した。

II. 工程概要

Figure 2 に TRP の工程概要を示す。抽出器にはミキサセトラを用いている。

分離第 1 サイクル工程 (1st cycle) に供給された使用済燃料の溶解液は, まず U, Pu と FP に分離される。分離された U および Pu は分離第 2 サイクル工程 (2nd cycle) に供給され, さらに FP を除去した後, U と Pu を分離し,

Fig. 2 Extraction process at TRP

それぞれ、ウラン精製工程(U-3rd cycle)、プルトニウム精製工程(Pu-3rd cycle)に供給される。

Figure 3 に Pu-3rd cycle 概要図を示す。2nd cycle にて分離された Pu(3 価)は、酸化工程において 4 価に酸化され、Pu-3rd cycle の抽出段に供給される。抽出・洗浄段において Pu は、30%TBP/n-ドデカンに抽出され、スクラブ液により洗浄された後、Pu 逆抽出段にて逆抽出され、プルトニウム濃縮工程に供給される。なお、2nd cycle および Pu-3rd cycle では、Pu の逆抽出のための還元剤として硝酸ウラナス($\text{U}(\text{NO}_3)_4$)を用いている。

溶媒中の DBP は、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、水酸化ナトリウム(NaOH)を用いて溶媒洗浄器で除去され、洗浄後の溶媒は、再度工程で使用される。なお、1st cycle で使用されている溶媒は、1st cycle 内に設置されている溶媒洗浄器において洗浄され、再び 1st cycle のみで使用されるが、Pu-3rd cycle で使用されている溶媒は、Pu 逆抽出後の溶媒に U が含まれるため、2nd cycle にリサイクルされる。溶媒中の U を U 製品側で回収した後、溶媒は 2nd cycle に設置されている溶媒洗浄器において洗浄され、2nd cycle および Pu-3rd cycle で再び使用される。

III. 溶媒劣化評価試験

1. DBP 生成速度の算出

(1) 試験方法

試料は、Pu-3rd cycle の U および Pu を抽出した溶媒(Pu 装荷溶媒)から採取し、有機相単相の状態ではポリエチレン製容器内において密封保管した。単位時間、単位体積当たりの DBP 生成量(DBP 生成速度)は、Pu 装荷溶媒中の DBP 濃度の時間変化から算出した。なお、保管している試料を攪拌した場合、DBP 生成速度が高くなるという報告がある³⁾が、本試験で使用した試料は攪拌していない。

試料は、Fig. 3 に示した Pu-3rd cycle 内のうち Pu 濃度が高い Pu-3rd-A から採取したものであり、Table 1 に示す 2 種類の試料を採取した。Pu- α 比放射能は Pu 同位体組成比、半減期から算出した。なお、Pu- α 比放射能の違いは、初期 Pu 同位体組成、燃焼度、比出力の違いによるものである。

なお、試料は室温で保管し、試料温度は 17~25℃の範囲で変動した(温度は、DBP 濃度分析時、ポリエチレン製容器から試料を採取するたびに測定した)。

Table 1 Parameters for Pu loaded solvent

Pu alpha radioactivity [GBq/gPu]	Pu concentration [g/L]	Pu isotope ratio [%]					Acid concentration [mol/L]	Specific heat generation [W/L] ^(*)
		²³⁸ Pu	²³⁹ Pu	²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	²⁴² Pu		
6.9	4.00	0.4	60.7	33.0	2.9	3.0	0.46	0.024
15	3.87	1.7	46.5	38.5	4.5	8.8	0.42	0.051

^(*) Calculated using alpha radiolytic energy of Pu given in JAERI Review 2001-038, p. 440⁴⁾.

Fig. 3 Schematic diagram of Pu purification cycle (Pu-3rd cycle)

(2) DBP 濃度分析方法

DBP 濃度分析にはフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR, 日本分光株式会社製 FT/IR-660) を用いた。

DBP 濃度の分析手順概要を **Fig. 4** に示す。なお、試料セルは、日本分光株式会社製 KRS-5 (1.0 mm) を用いた。

測定試料はポリエチレン製容器内に保管しておいた試料から分取し、**Fig. 4** に示す手順により DBP 濃度を分析した。DBP 濃度分析は、1 試料につき 2 回実施した。なお、分析精度は 5% である。

本研究では、DBP の C-O-P 結合の C-O 伸縮における赤外吸収 (1030 cm^{-1})⁵⁾ から、DBP 濃度を算出しているが、TBP および DBP とともに C-O-P 結合をもっているため、TBP と DBP が十分に分離できていない場合、DBP 濃度が過大に評価される。TBP と DBP を高い分離能で分離

するため、分析の前処理として試料に NaOH を加え、HDBP を NaDBP とし、有機相と水相にそれぞれ TBP と NaDBP を分離した。このうち水相のみ分取し、硝酸を加え NaDBP を HDBP とした後、HDBP を四塩化炭素によって抽出し、四塩化炭素中の DBP 濃度を測定した。なお、この前処理による DBP の回収率は 91% であり、本試験で測定した DBP 濃度は補正後の値である。

また、この DBP 濃度分析方法は、後述する高濃度 DBP 溶媒からの Pu 逆抽出試験および工程調査にも適用した。

(3) 試験結果

Figure 5 に測定した DBP 濃度の時間変化を示す。試験は約 1,500 時間実施し、この間、各試料の DBP 濃度は、時間の経過とともに、直線的に上昇している。Pu- α 比放射能 6.9 GBq/g の試料の直線の傾きは $1.59\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ (0.024 W/L)、15 GBq/g の試料の傾きは $2.98\text{ mg}/(\text{L}\cdot\text{h})$ (0.051 W/L) である。

DBP 生成要因は、放射線分解、酸による加水分解以外に、イオン触媒による加水分解がある¹⁾。イオン触媒による加水分解は、全 DBP 生成量のうち、その元素からの放射線分解による DBP 生成量と酸による加水分解に起因する DBP 生成量を除いたものである。

本試験において、試料中の元素のほとんどが U および Pu (U 濃度約 7 g/L, Pu 濃度約 4 g/L, MIXSET-X⁶⁾ による計算値) であるが、放射線分解に寄与する放射線は Pu- α のみとする。これは、工程内の U の約 100% が長半減期の U-238 であり、Pu と比較し比放射能が十分低いこと、また、Pu は α 線、 β 線および γ 線を放出するが、各放射線の吸収エネルギーの割合は、 α 線が約 95%、 β 線が約 5

Fig. 4 Flow chart for DBP analysis

Fig. 5 DBP concentration in Pu loaded solvent as a function of time
(○ : 6.9 GBq/g, ● : 15 GBq/g).

%, γ 線はほぼ 0% (各放射線の平均エネルギーから算出した) であることによる。

また、イオン触媒として考慮する元素は Pu のみとする。これは、工程内の元素が U (U 濃度約 85 g/L (MIX-SET-X による計算値)) のみである U-3rd cycle においては、DBP 濃度が 2.0×10^1 mg/L 未満であり、DBP はほとんど生成していないことから、TBP の放射線分解およびイオン触媒による加水分解について、U はほとんど寄与していないと考えられるためである。また、本試験時間における Pu 元素による DBP 生成速度は、以下の理由により一定であると考えられる。①全 DBP 濃度の時間変化が直線であること、②本試験条件では TBP 濃度に比べ DBP 濃度が低く、TBP 中の DBP が飽和状態でないこと、③試験時間に比べ Pu の半減期が長く、放射線による影響が時間に対して一定であること、④本試験時間 (約 1,500 時間) における酸の加水分解による DBP 生成速度は一定であると考えられる⁵⁾ こと。

2. DBP 生成速度式の作成

(1) Lloyd らの式

Lloyd らは、Pu 装荷溶媒中に生成した Pu-DBP 錯体の濃度を測定により求め、(1) 式に異なる試験条件における Pu 濃度、溶媒の吸収線量および酸による加水分解に起因する Pu-DBP 錯体生成量を代入することにより (1) 式中の係数を算出し、Pu 装荷溶媒中における各要因の溶媒劣化寄与割合を明らかにした¹⁾。

$$Pu_T = Pu_A + Pu_R \cdot D + Pu_C \cdot C \quad [g] \quad (1)$$

Pu_T : 全 Pu-DBP 錯体生成量 [g]

Pu_A : 酸による加水分解に起因する Pu-DBP 錯体生成量 [g]

Pu_R : Pu- α による放射線分解に関する係数 [g/(Wh/L)]

D : 溶媒の吸収線量 [Wh/L]

Pu_C : 金属イオンにより誘発される加水分解に関する係数 [g/(g/L)]

C : Pu 濃度 [g/L]

(1) 式の右辺第 2 項 $Pu_R \cdot D$ は放射線分解による Pu-DBP 錯体生成量を、第 3 項 $Pu_C \cdot C$ は Pu イオン触媒による Pu-DBP 錯体生成量を示している。

(2) DBP 生成速度式

まず、放射線分解による DBP 生成速度は、次式で表される。

$$R = G \times W \times K \quad [\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})] \quad (2)$$

R : 放射線分解による DBP 生成速度 [mg/(L·h)]

G : DBP 生成 G 値 [個/100 eV]

W : 単位体積当たりの発熱量 [W/L]

K : 係数 [100 eV·mg/(W·h)] ($= M \times 1000 \times 60 \times 60 /$

$$100 eN_A = 78.8)$$

M : DBP 分子量 [-] (=210)

e : 1.60×10^{-19} [J/eV]

N_A : アボガドロ定数 [-] ($= 6.02 \times 10^{23}$)

次に、Pu イオン触媒による DBP 生成速度については、DBP 生成速度が Pu 濃度の一次に比例すると仮定すると、次式で表される。

$$I = a[Pu] \quad [\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})] \quad (3)$$

I : Pu イオン触媒による DBP 生成速度 [mg/(L·h)]

a : 定数 [mg/(h·g)]

$[Pu]$: Pu 濃度 [g/L]

また、酸による加水分解に起因する DBP 生成速度については定数とし、文献⁷⁾より $0.1 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{L})$ を用いた (文献⁷⁾ の試験結果を外挿すると、本試験の試料温度 (17~25 °C) における DBP 生成速度は約 $0.05 \sim 0.13 \text{ mg}/(\text{h} \cdot \text{L})$ である (溶媒中の酸濃度: $0.2 \sim 0.8 \text{ mol/L}$)。

$$H = 0.1 \quad [\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})] \quad (4)$$

H : 酸による加水分解に起因する DBP 生成速度 [mg/(L·h)]

放射線分解による DBP 生成、Pu イオン触媒による DBP 生成、酸による加水分解に起因する DBP 生成が独立して生じるものと仮定すると、(2), (3), (4) 式より、全 DBP 生成速度 T [mg/(L·h)] は、次式で表される。

$$T = R + I + H \\ = G \cdot W \cdot K + a[Pu] + 0.1 \quad [\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})] \quad (5)$$

T : 全 DBP 生成速度 [mg/(L·h)]

この式は Lloyd ら¹⁾ が示した式と同様であるが、それぞれの要因における試料中の DBP 生成量を示している彼らの式と異なり、1 時間当たりに増加する DBP 濃度を示している。このため、抽出器内で生成する DBP 濃度を算出でき、工程運転管理に反映できると考えられる。

(3) DBP 生成速度式における各係数の算出

DBP 生成速度の算出で得られた結果から、(5) 式の各係数を算出した。

試験で用いた各 Pu 装荷溶媒の発熱密度、Pu 濃度、また、試験で得られた全 DBP 生成速度と文献の酸による加水分解に起因する DBP 生成速度を (5) 式に代入し、2 つの連立方程式を解くことによって、 G および a は以下のように算出される。

$$G = 0.65$$

$$a = 0.06$$

したがって、DBP 生成速度式は次式で表される。

$$\begin{aligned} T &= G \cdot W \cdot K + a[Pu] + 0.1 \\ &= 0.65 \times 78.8W + 0.06[Pu] + 0.1 \\ &= 51.2W + 0.06[Pu] + 0.1 \quad [\text{mg}/(\text{L} \cdot \text{h})] \quad (6) \end{aligned}$$

ただし、(6)式の適用範囲は、有機相中の酸濃度が 0.2~0.8 mol/L、温度が 17~25°C の場合である。

この結果より、放射線分解、Pu イオン触媒による加水分解、酸による加水分解に起因するそれぞれの溶媒劣化寄与割合は、(6)式に発熱密度および Pu 濃度を代入することにより、 $R:I:H=89:8:3$ (発熱密度: 0.051 W/L, Pu 濃度: 3.87 g/L), $78:15:7$ (発熱密度: 0.024 W/L, Pu 濃度: 4.00 g/L) となり、全 DBP のうち約 8~約 9 割は、TBP の放射線分解により生成することがわかる。また、Pu イオン触媒による加水分解および酸による加水分解の影響が小さいことを示唆している。

これは、Pu イオン触媒による加水分解が約 5 割占めるという Lloyd ら¹⁾の報告と異なるが、彼らの実験では、試料温度が 50°C および 80°C であり、3 つの劣化機構で温度依存性が異なることが主な原因と考えられる。今後、Pu 濃度、試料温度等をパラメータとした試験を実施し、この相違について確認する必要がある。

DBP 生成速度式から得られた DBP 生成 G 値は 0.65 である。また、文献によると、DBP 生成 G 値は α 線によるものと γ 線によるものとでは、差がほとんどみられず⁴⁾、DBP 生成 G 値は、0.51 (25±5°C, γ 線)⁸⁾、0.70 (常温, α 線)⁹⁾ という値が報告されており、本試験結果は、文献値と同等の値が得られている。

(4) DBP 生成速度式の検証

工程停止時の Pu-3rd-A の DBP 濃度と作成した DBP 生成速度式から算出した DBP 濃度を比較した。工程停止時間は 477 時間であり、そのときの抽出器内 DBP 濃度は 2.2×10^3 mg/L であった。工程停止時の DBP 濃度についての詳細は、IV-2 節に示す。なお、抽出器内の Pu 装荷溶媒の組成は、Table 1 の Pu- α 比放射能 15 GBq/g のものである。

(6)式に発熱密度および Pu 濃度を代入 (Table 1 より発熱密度 0.051 W/L, Pu 濃度 3.87 g/L) すると、DBP 生成速度式により算出した DBP 濃度は 1.4×10^3 mg/L となり、工程停止時の DBP 濃度分析値 (2.2×10^3 mg/L) の約 0.64 倍であった。

これは、試験における試料温度が 17~25°C であるのに対し、工程停止時の抽出器内温度が 34~36°C であり、抽出器内の温度では G 値、Pu イオン触媒による加水分解、酸による加水分解に起因する影響が大きくなるため、DBP 濃度の計算値と分析値に差が生じたと考えられる。また、DBP 生成速度式は有機相中の Pu によるものであり、実工程の抽出器においては、水相中の Pu による溶媒

Fig. 6 Flow chart of Pu stripping test

劣化の寄与があることも要因として考えられる。なお (6)式は、今後ともデータを蓄積し、検証していくこととする。

3. 高濃度 DBP 溶媒からの Pu 逆抽出試験

(1) 試験方法

Figure 6 に試験手順フローを示す。

試験は、高濃度の DBP を含む Pu 装荷溶媒と 0.1 mol/L 硝酸溶液の混合接触を繰返し、溶媒中に残留した Pu 濃度を測定することにより実施し、溶媒中の DBP 濃度と逆抽出後における溶媒中の Pu 濃度の関係を調査した。さらに、DBP 濃度 4.8×10^3 mg/L の高濃度 DBP 溶媒は、0.1 mol/L 硝酸の代わりに硝酸ウラナス溶液 (HNO_3 : 1.0 mol/L, U^{4+} : 7.4 g/L, N_2H_4 : 5.3 g/L) を使用した試験も実施した。

試験に用いた試料は、DBP 生成速度の算出で用いた Pu- α 比放射能 15 GBq/g のものである。

試験は、試料中の DBP 濃度が、 1.8×10^3 mg/L, 3.2×10^3 mg/L, 4.8×10^3 mg/L の高濃度 DBP 溶媒を用いて実施した。なお、DBP と Pu のモル比は、DBP : Pu = 1~2 : 1^{1,10)} と考えられる。

(2) 試験結果

Figure 7 に Pu 逆抽出後の溶媒中の Pu 濃度を示す。逆抽出に希硝酸のみを用いた場合、溶媒中に DBP が含まれないときは、3 回の逆抽出操作ではほぼ全量の Pu が逆抽出される (MIXSET-X による計算)。DBP 濃度が 1.8×10^3 mg/L の溶媒では約 76%, 3.2×10^3 mg/L の溶媒では約 37%, 4.8×10^3 mg/L の溶媒では約 4% の Pu しか逆抽出されず、DBP 濃度が 4.8×10^3 mg/L 程度では、Pu がほとんど逆抽出されないことがわかる。これは、溶媒中で Pu と DBP の強固な錯体が形成されるためといわれている。

一方ウラナスを添加した場合、DBP 濃度が 4.8×10^3 mg/L であっても、逆抽出後の溶媒中の Pu 濃度は定量下

限值未満となり、ほぼ全量逆抽出された。これらより、ウラナスを還元剤として用いる場合、溶媒劣化が著しく進行しても、Pu の逆抽出上問題がないことがわかる。

このように、溶媒劣化が進行し、DBP 濃度が 1.0×10^3 mg/L のオーダになると、希硝酸のみでは溶媒からの Pu 逆抽出が困難になるが、還元剤を用いた場合は、問題なく

Pu を逆抽出できることがわかった。

IV. 工 程 調 査

1. MOX-B 燃料再処理時の抽出器内 DBP 濃度調査

(1) 調査方法

MOX-B 燃料再処理時における Pu-3rd cycle 内 DBP 濃度を調査した。調査は、Fig. 3 に示した Pu 濃度が高い抽出器 (Pu-3rd-A)、Pu-3rd の溶媒出口である抽出器 (Pu-3rd-B) の溶媒を採取し実施した。また、Pu-3rd cycle に供給される溶媒中の DBP 濃度は、溶媒貯槽 (2nd-C) の DBP 濃度により確認した。

試料採取は、DBP 濃度、Pu 濃度等が定常状態 (平衡状態) に達する工程運転開始後 24 時間以上経過した後に実施し、運転パラメータ (供給液、溶媒、スクラブ液、ストリップ液、ウラナスの流量) は一定に保持した。

調査時に再処理した燃料の Pu- α 比放射能は、約 15 GBq/g である。

(2) 調査結果

Figure 8 に MOX-B 燃料再処理時における Pu-3rd cycle の DBP 濃度を示す。DBP 濃度は、Pu-3rd-A において 4.5×10^1 mg/L、Pu-3rd-B において 1.0×10^2 mg/L、2nd-C において 2.0×10^1 mg/L 未満であった。また、廃液側への Pu の移行はなく、溶媒中の DBP は溶媒洗浄器において十分除去されており、Pu 精製運転上問題はなかった。

2. 工程停止時における抽出器内 DBP 濃度調査

(1) 調査方法

試料は Fig. 3 の Pu-3rd-A にて、工程停止後 212 時間後、477 時間後に採取し、溶媒中の DBP 濃度を測定した。さらに、工程停止後、運転再開時における U および Pu の廃液側への移行を調査した。試料中の Pu- α 比放射能は、15 GBq/g のものである。

(2) 抽出器内 DBP 濃度分析結果

Table 2 に工程停止時における抽出器内 DBP 濃度を示す。DBP 濃度は、工程停止後 212 時間で 9.2×10^2 mg/L、工程停止後 477 時間で 2.2×10^3 mg/L であった。

なお、工程再開後 24 時間経過後の 2nd-C における DBP 濃度は 2.0×10^1 mg/L 未満であり、工程内の DBP は溶媒洗浄器において十分除去されていることがわかった。

Fig. 7 Pu concentration in solvent after Pu stripping test (Initial Pu concentration in solvent was 3.87 g/L, ■ DBP = 1.8×10^3 mg/L (stripped with 0.1 mol/L HNO₃), △ DBP = 3.2×10^3 mg/L (stripped with 0.1 mol/L HNO₃), ● DBP = 4.8×10^3 mg/L (stripped with 0.1 mol/L HNO₃), □ : calculated with MIXSET-X on the assumption that DBP concentration was 0 mg/L (stripped with 0.1 mol/L HNO₃), ○ DBP = 4.8×10^3 mg/L (stripped with 0.1 mol/L HNO₃, 200 g/L U⁴⁺ and 5.3 g/L N₂H₄)).

Table 2 DBP concentration in and after process suspension

Type of fuel	DBP concentration		Leakage of U and Pu to waste after process suspension
	during process suspension (at Pu-3rd-A)	after process suspension (at 2nd-C)	
MOX spent fuel	9.2×10^2 mg/L (212 h later after process was suspended)	< 2.0×10^1 mg/L (24 h later after process restarted)	less than quantification limit
	2.2×10^3 mg/L (477 h later after process was suspended)		

- Radiolyse von Tributylphosphat auf die Plutoniumausbeute im Purexprozeß bei hohem Plutoniumgehalt,” *KFK 691, GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG 111. B.H.*, Karlsruhe (1968).
- 4) 燃料サイクル安全工学部, 再処理プロセス・化学ハンドブック, JAERI-Review 2001-038, 日本原子力研究所 (2001).
- 5) W. W. Schulz, J. D. Navratil, *Science and Technology of Tributyl Phosphate*, CRC Press, Inc. (1984).
- 6) 内藤大志, 須藤俊幸, 麻川和宏, 他, 抽出計算コード (MIX-SET-X), JNC-TN8400 99-005, 核燃料サイクル開発機構 (1999).
- 7) E. K. Dukes, *The Formation and Effects of Dibutyl Phosphate in Solvent Extraction*, DP-250, Du Pont de Nemours (E.I.) & Co. Savannah River Lab., Augusta, Ga. (1957).
- 8) Z. Nowak, *Radiolytic Degradation of Extractant-Diluent Systems Used in the PUREX Process*, 22, 2, Nukleonika (1977).
- 9) T. Ladrielle, P. Wanet, D. Lemaire *et al.*, “Alpha and gamma induced radiolysis of tributyl-phosphate,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **59**, 355–364 (1983).
- 10) M. V. Vladimirova, D. A. Fedoseev, I. A. Boikova *et al.*, “Radiation-chemical behavior of actinoids in extraction systems. 2. Pu (IV) + U (VI) in solution of 30% TBP + *n*-dodecane in gamma-radiolysis,” *Sov. Radiochem.*, **26**, 29–36 (1984).
-