

高レベル濃縮廃液中のパラジウム効果に関する研究
(2) パラジウム効果における阻害要因の評価

Studies on the palladium effect in high-level liquid waste
(2) Evaluation of inhibition factors in the palladium effect

*玉内 義一¹, 中野 正直¹, 坂上 直哉¹, 荒井 宣之¹,
小川 尚樹², 藤井 秀治², 向井 洋介², 塚本 泰介², 前橋 佑樹², 勝村 庸介³
¹日本原燃株式会社, ²三菱重工業株式会社, ³日本アイソトープ協会

高レベル濃縮廃液中のパラジウムイオンによる水素消費効果（以下「パラジウム効果」）における阻害要因を水素消費速度検証試験及び分子シミュレーションによる錯体構造解析から推定した。推定結果より、溶液内に SO_4^{2-} 及び Cl^- が存在すると水素消費反応が抑制される可能性が高いことが示唆された。

キーワード：高レベル濃縮廃液, パラジウム, 水素, 阻害要因, 分子シミュレーション

1. 緒言

再処理工程で発生する高レベル濃縮廃液等のパラジウムイオンを含有する溶液では、放射線分解により発生する水素がパラジウム効果により消費され、水素発生量が抑制されることが知られている^{[1][2]}。第1報においてパラジウム効果の反応メカニズムの検討を行った^[3]が、希釈時や不純物混入時におけるパラジウム効果への影響及び阻害メカニズムは十分に解明されていない。そこで、模擬高レベル廃液を用いた水素消費速度検証試験及び分子シミュレーション（Materials Studio）を用いた錯体構造解析と配位子が配位した際の、安定化のエネルギーの比較により推定した。

2. 水素消費速度検証試験

純水希釈及び不純物添加を行った模擬高レベル廃液に対して、水素消費実験を実施した。各試験条件と反応速度定数を表1に示す。不純物の条件は緊急冷却時に注水する沼水を参考とし、阻害要因として想定される SO_4^{2-} , Cl^- を選定した。 Cl^- の濃度は沼水相当とし、 SO_4^{2-} の濃度も Cl^- と同等とした。また、不純物添加における希釈は沼水相当の不純物濃度に調製した水溶液（ Na_2SO_4 水溶液及び NaCl 水溶液）を用いて希釈した。無希釈及び10倍希釈時における不純物を添加した際の水素消費速度を比較すると、 SO_4^{2-} 添加時は模擬高レベル廃液の原液と同様の消費速度であるのに対して、 Cl^- 添加時は原液の1/10以下であることを確認した。この結果から、 Cl^- がパラジウムの触媒反応を阻害している可能性が高く、 SO_4^{2-} は影響が少ないと考えられる。なお、注水により機器内の溶液の硝酸濃度は低下し、これにより水素発生G値は増加するが、注水前に対処を行う

表1：水素消費速度検証試験結果

不純物	希釈倍率	Pd [mmol/L]	NO_2^{*1} [mmol/L]	SO_4^{2-} [mmol/L]	Cl^- [mmol/L]	反応速度定数 [1/min]	純水との反応速度比
—	1	1.7×10^1	7.4	—	—	3.6×10^{-1}	—
	10	1.7 ¹	7.4×10^{-1}	—	—	4.2×10^{-2}	—
SO_4^{2-}	1	1.6×10^1	7.4	1.2×10^1	—	3.8×10^{-1}	1.1
	10	1.6	7.4×10^{-1}	1.4×10^1	—	3.7×10^{-2}	0.9
Cl^-	1	1.5×10^1	7.4	—	2.8×10^2	2.3×10^{-2}	0.06
	10	1.6	7.4×10^{-1}	—	3.1×10^2	3.7×10^{-3}	0.09

*1：模擬高レベル廃液の分析結果から算出

阻害要因とならない濃度である。

3. 分子シミュレーションによる錯体の配位子置換によるエネルギー差の解析

パラジウム効果における反応メカニズムではPdに対し NO_3^- , NO_2^- が一つずつ配位している錯体構造にて反応が進行しやすいと考えられる。そこで、錯体中の NO_x イオンが SO_4^{2-} , HSO_4^- 及び Cl^- に置換した際の錯体のエネルギーを計算し、各配位子に置換した場合の安定化度を置換前後のエネルギー差で評価した。計算結果を表2に示す。 NO_x イオンが SO_4^{2-} 及び Cl^- に置換すると、100-350kJ/mol安定化され、 SO_4^{2-} 及び Cl^- の配位が安定であることが予想される。よって、溶液内に SO_4^{2-} 及び Cl^- が存在するとPdへの NO_x イオンの配位が阻害され、水素消費反応が抑制される可能性が高い。一方、 HSO_4^- のPdへの配位の安定化度は小さいため、結合は弱く、 NO_x の配位を阻害する可能性は低い。また、上記の水素消費実験において SO_4^{2-} の影響がほとんど確認されないが、これは模擬高レベル廃液のpHが低いため、 H_2O と SO_4^{2-} の平衡からみて、 SO_4^{2-} はなく HSO_4^- として存在しているためであると考えられる。

表2： NO_x イオン置換時のエネルギー変化 [kJ/mol]

NO_x 一分子が Cl^- に置換	NO_x が全て Cl^- に置換	NO_x が全て SO_4^{2-} に置換	NO_x 一分子が HSO_4^- に置換
-122 (NO_2^- 置換) -206 (NO_3^- 置換)	-325	-351	78 (NO_2^- 置換) -48 (NO_3^- 置換)

参考文献

[1] T.KODAMA et al., Nuclear Technology, 172, 77 (2010)
[2] 玉内 義一他, 高レベル濃縮廃液からの放出水素の抑制効果(7), 日本原子力学会「秋の大会」予稿集, (2012)
[3] 塚本 泰介他, 高レベル濃縮廃液中のパラジウム効果に関する研究(1), 日本原子力学会「秋の大会」1H17, (2016)

*Yoshikazu TAMAUCHI¹, Masanao NAKANO¹, Naoya SAKAGAMI¹, Nobuyuki ARAI¹, Naoki OGAWA², Shuji FUJII², Yousuke MUKAI², Taisuke TSUKAMOTO², Yuki MAEHASHI², Yosuke KATSUMURA³

¹Japan Nuclear Fuel, LTD, ²MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD, ³Japan Radioisotope Association