

JAERI-M

6106

再処理化学工程試験廃液からPuおよび
Amの回収精製ならびに濃縮
(技術報告)

1975年4月

辻野 毅・星野 忠也*・安 正三*・川島 暢吉*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

再処理化学工程試験廃液からPuおよびAmの
回収精製ならびに濃縮⁺ (技術報告)

日本原子力研究所, 東海研究所, 燃料工学部

辻野毅, 星野忠也^{*}
*
安正三, 川島暢吉

(1970年5月28日受理)

湿式再処理に関する化学工程試験で排出された廃液から, PuおよびAmの回収精製ならびに濃縮を行なうことを目的に, 沈澱法およびイオン交換法に関して予備試験を行ない, 実験室における日常処理の標準フローシート(陰イオン交換-水酸化物沈澱法)を定めた。

これに基づいて, 実際の化学工程試験で得られた廃液を処理し, この標準フローシートを実証すると共に, 原研, 再処理試験装置におけるイオン交換および沈澱濃縮工程の条件設定に資した。

さらに, PuのTBP相から直接イオン交換回収, 陰イオン交換におけるUの洗浄挙動, 陽イオン交換体からAmの溶離, 硝酸系におけるAmの陰イオン交換について, 予備的に検討した。

+ 動燃との共同研究として, 昭和42年度に, 原研, 再処理特研で行なったものである。

(JAERI-memo-4043 (1970) を公開)

* 動燃, 協力研究員(技術部, 開発研究室)

Recovery, Purification and Concentration of Plutonium
and Americium from the Aqueous Wastes Discharged in the
Reprocessing Process Studies⁺ (Technical Report)

Takeshi TSUJINO, Tadayasu HOSHINO*, Syozo YASU*
and Yukichi KAWASHIMA*

Division of Nuclear Fuel Research, Tokai, JAERI

(Received May 28, 1970)

For recovering and purifying plutonium and americium from the aqueous wastes occurring in the process studies on reprocessing, a standard procedure has been established for use in the laboratory works, through the preliminary tests of the precipitation as hydroxides and the anion exchange in nitrate media. The procedure was proven in the treatment of actual wastes, of which the results were contributed to determine the process conditions in the plutonium purification and product concentration of the JAERI Reprocessing Test Plant. The preliminary tests also include washing of U and Am recovery from the anion-exchanger in nitrate media, direct ion-exchange recovery of Pu from the TBP phase and elution of Am from the cation-exchanger.

+ Joint research with PNC, Japan conducted in the Reprocessing Development Laboratory, JAERI during 1966.

* Present address; Developmental Research Laboratory PNC, Japan (Tokai-mura, Ibaraki-ken)

目

次

1. 序 論	1
2. 実 験	2
2.1 試 薬	2
2.2 操 作	2
2.3 分 析	3
3. 結果および考察	4
3.1 陰イオン交換によるPuの回収精製	4
3.2 TBP相からPuの逆抽出	11
3.3 水酸化物沈澱法によるPu 溶液の濃縮	12
3.4 沈澱法によるAmの回収および濃縮	15
4. 標準フローシート	18
5. 問 題 点	18
6. 結 論	20
謝 辞	20
参考文献	
Appendix I イオン交換による有機相からPuの直接回収	22
Appendix II イオン交換によるAmの精製	27

図表目次

Fig 1	Ion exchange columns used	3
2	Standard chemical flowsheet for the Purification of plutonium by anion exchange (M1003)	5
3	Elution curve obtained in Pu 301	9
4	Washing curve of U from anion exchanger	10
5	Standard chemical flowsheet for the concentration of Plutonium (M1005)	13
6	Actual chemical flowsheet observed in the concentration of Plutonium	14
7	Standard process scheme for the recovery, purification and concentration of Pu and Am	19
Table 1	Plutonium nitrate used	2
2	Manual for the plutonium valency adjustment (M1004) ..	4
3	Experimental conditions for the purification of plutonium by anion exchange	6
4	Experimental results in the purification of plutonium by anion exchange	8
5	Estimation of organic Pu concentration after stripping ..	11
6	Experimental samples for hydroxide precipitation	12
7	Experimental condition for Am precipitation	16
8	Results of Am precipitation	16
9	Summary of Am hydroxide precipitation tests	17

1 序 論

動燃との共同研究の一環として、原研、再処理試験装置および動燃、再処理工場の化学工程試験¹⁾ならびにその開発研究²⁾を進めて来たが、その際、プロセス実験に使用するPuの精製（主としてAmの除去）および実験廃液からPuの回収精製ならびに濃縮を行なう必要があった。

また、再処理試験装置のホット試験に先立ちそのイオン交換工程および沈澱濃縮工程について、知見を得ておくことが要望された。

これらの観点から、実験室におけるPuおよびAmの回収精製ならびに濃縮の標準プロセスを定めるため予備試験を行ない、その結果に基づいて選択したプロセスによって、PuおよびAmの日常処理を行なったので、その結果について報告する。

硝酸系におけるPuの回収精製プロセスとしては、沈澱法³⁾、抽出法⁴⁾、陽イオン交換法⁵⁾、陰イオン交換法⁶⁾などが報告されているが、ここでは、実験室規模における精製法として、一般的な陰イオン交換法によって、Puの回収精製を行なった。有機相に抽出されたPuの日常回収はPuを一旦水相に還元逆抽出したのち、同じく陰イオン交換によって行なったが、さらに工程の単純化を計るため、陰陽イオン交換による有機相Puの直接回収を試みた。

Pu溶液の濃縮は陰イオン交換法では余り期待できないので、Puの加水分解および不均化反応にやや問題があるが、ここでは、再溶解が容易な水酸化物沈澱法を採用した。

硝酸系におけるAmの回収精製プロセスとしては、Puと同様に、沈澱法⁷⁾、抽出法⁸⁾、陽イオン交換法⁹⁾、陰イオン交換法¹⁰⁾などが報告されているが、Puの場合のように、一般的な方式が確立されていないので、沈澱法-イオン交換法について予備試験を行なった結果、フッ化物沈澱法では、再溶解が複雑となり、陽イオン交換体からのAmの溶離には特殊な溶離剤が必要となるので、ここでは、特殊なイオンを添加しない水酸化物沈澱濃縮-陰イオン交換精製によって減容を行ない、必要に応じて、陽イオン交換精製を併用することとした。

2 実 験

2.1 試 薬

(1) イオン交換体

陰イオン交換体として、Dowex 1×4 (50~100メッシュ) および Diaion SA# 20 (20~50メッシュ)、陽イオン交換体とし Dowex 50W×8 (50~100メッシュ) をそれぞれ通常法によって前処理した。

(2) 硝酸プルトニウム、硝酸ウラニルおよび硝酸アメリシウム

硝酸プルトニウム $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ は NUMEC 社 (U.S.A.) から輸入したもので、Table-1 に示す同位体組成をもつ。

硝酸ウラニル $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ は Allied Chemical & Dyes 社 (U.S.A.) から輸入したもので、米国化学会規格品をそのまま使用した。

硝酸アメリシウム $\text{Am}(\text{NO}_3)_3$ は上記硝酸プルトニウムに含まれるものを陰イオン交換などで分離精製した。

(3) その他の試薬

その他、硝酸 HNO_3 、水酸化アンモニウム NH_4OH など一般化学薬品は特級試薬をそのまま使用した。

Table 1. Plutonium nitrate used

$$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \text{ NUMEC \#5317}$$

Isotopic Ratio**	
Plutonium	wt. %
238	0.011*
239	~9.130
240	7.88
241	0.72
242	0.035
Americium	
241	0.060*

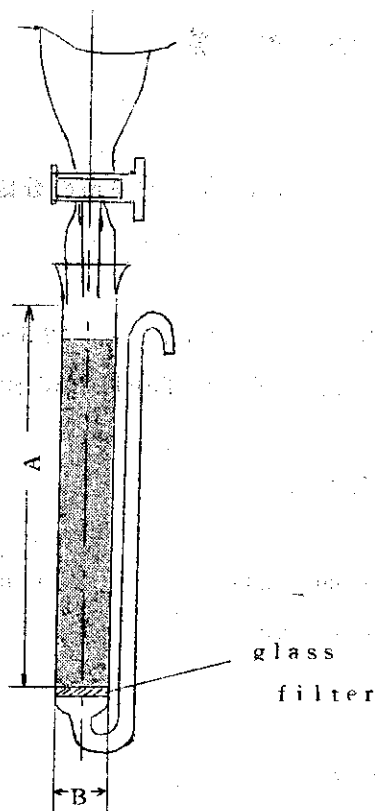
* estimated by α ray spectrometry and an ion exchange separation

** measured on 28th, August, 1967

2.2 操 作

(1) イオン交換

Fig:1 に示す三種類のガラス製イオン交換カラムを使用し、通常の重力法によって、吸着、洗浄および溶離操作を行なった。



materials; Pyrex glass
glass filter; G³

type	A	B	C.V.
a	150 ^{mm}	8 ^{mm}	5 ml
b	200	17	40
c	200	25	80

Fig.1 Ion exchange columns used

(2) 沈澱濃縮

通常の化学実験器具をもちいて、所定の溶液にかきまぜながらゆっくり、所定量の沈澱試薬を加え、生じた沈澱を減圧法によって濾過した。(濾紙、東洋No5c)

なお、各実験のケミカルフローシートは実験結果の項にまとめて示す。

2.3 分析 1)

- (1) Pu : 大部分のPu濃度は α 線-計数によって分析し、高濃度プルトニウムについては必要に応じてセリメトリーによって濃度の確認を行なった。Amが共存する場合には、陰イオン交換によって十分に精製し、 α 線-スペクトロメトリーによってAmの分離を確認した。
- (2) Am : Am濃度は α 線-計数によって分析し、Puが共存する場合には、陰イオン交換によってPuを分離し、 α 線-スペクトロメトリーによってPuの分離を確認した。
- (3) U : 高濃度のUはTiCl₄還元-K₂Cr₂O₇滴定法により、微量Uはトリン発色-吸光度法によって分析した。
- (4) 酸 : (NH₄)₂SO₄ 添加-アルカリ中和滴定によって定量した。
- (5) その他 : NaF, NH₄SCNなどの試薬濃度は直接定量は行わず、添加量から推算した。

3 結果 および 考察

3.1 陰イオン交換によるPuの回収精製

化学工程試験に先立ち、NUMEC社から輸入したPuの精製（主としてAmの分離）および化学工程試験で使用したPuの回収を最も一般的な陰イオン交換法で行なった。

3.1.1 プロセス条件

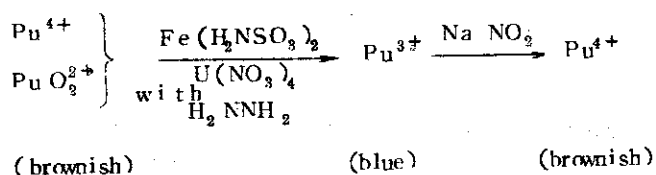
Fig.2 に示す一般フローシート（Process M1003）にしたがって、室温（25～30℃）でイオン交換を行ない、必要に応じて、Puの沈澱濃度（後述）あるいはTable2 に示す方式（Process M1004）によって原子価調整を行なった。

実験を行なった具体的なプロセス条件をTable 3 に示す。

Process M 1004

Table 2. Manual for the Plutonium Valency Adjustment before Extraction or Ion Exchange

1. Principle;



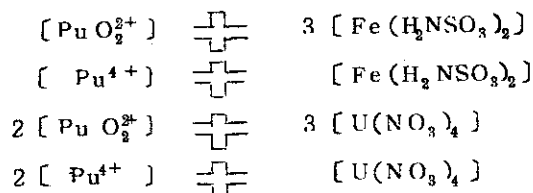
2. Procedure; (after the addition, stirred until the colour changes)

i) Adjust the acidity below 2N ;

$$[\text{H}^+] \leq 2\text{N}$$

ii) Add the saturated solution of Ferrous sulfamate or Uranous nitrate with Hydrazine

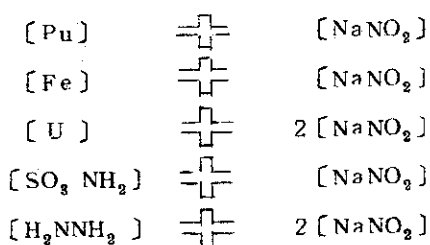
(20% excess to plutonium content)



iii) Add the saturated solution of Sodium nitrite

(50% excess to plutonium content,

remained Ferrous ion or Uranous ion after reduction and amounts of sulfamate or hydrazine)



iv) Keep the adjusted solution for one night.

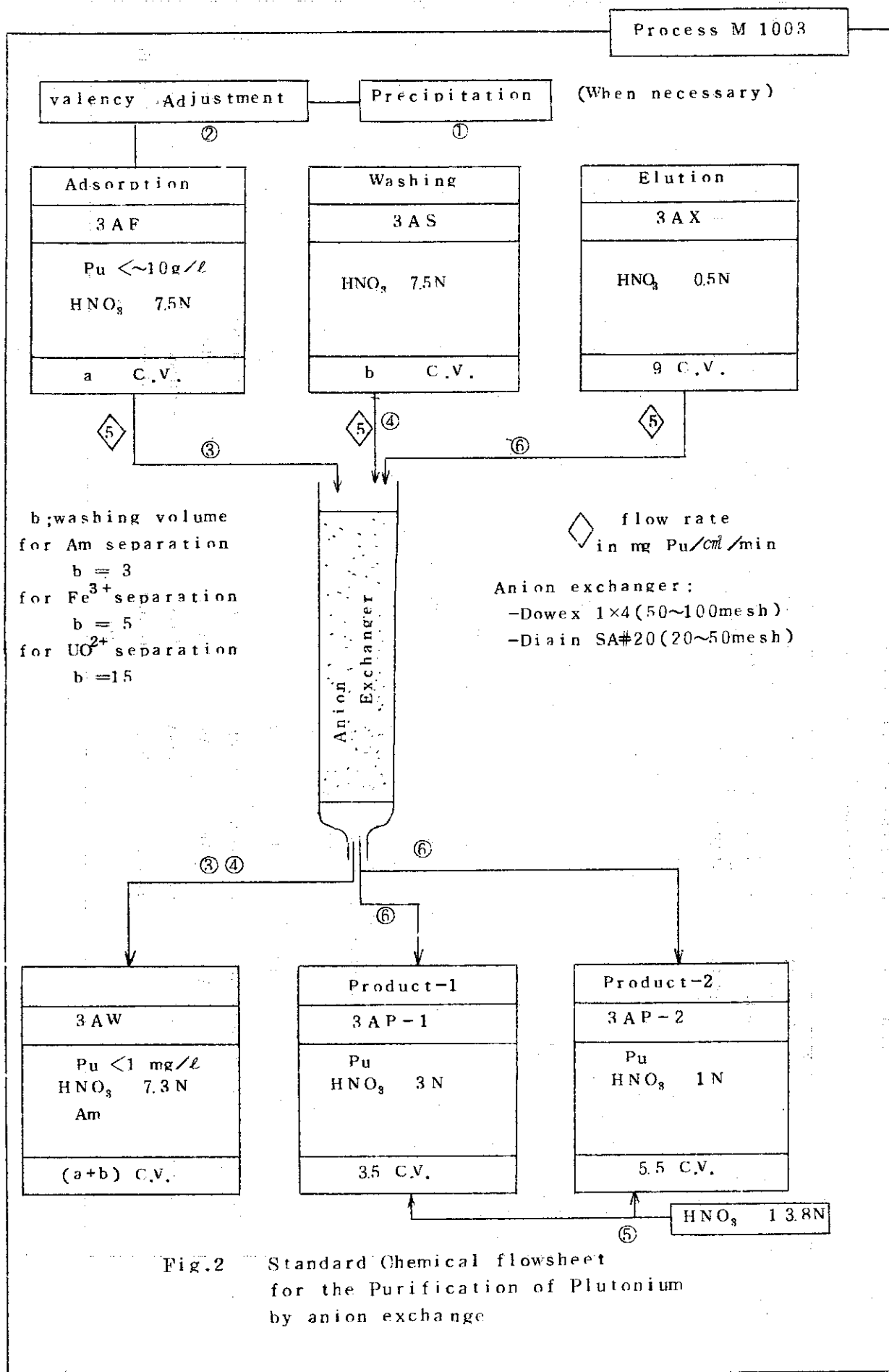


Table 3. Experimental conditions for the purification of plutonium by anion exchange

Run nos.	Pu 301	Pu 302	Pu 303	Pu 304	Pu 305	Pu 306	Pu 307	Pu 308	
Origin of Pu(IV)	Crude Pu from NUMEC	Crude Pu from NUMEC	Crude Pu from NUMEC	Pu301(3AF) Pu202(2BP) 203	Pu 304 (3AP-1)	Pu101, 102 (1BP)	Pu201, 203 (2AF)	Pu202, 203 (2BP)	
	Pu 732 mg/L	9738	9738	3730	1750	Pu 550	1600	5280	
	Am ~ 0.4	~ 6	~ 6	~ 0.16	-	U 44	-	-	
	HNO ₃ 7.3 N	7.2	7.2	7.2	7.3	HNO ₃ 7.3	7.3	7.2	
	V 1300 mL	148	212	340	571	200	188	80	
	HNO ₃ 7.3 N	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	
	V 120 mL	270	270	240	500	900	180	240	
	HNO ₃ 0.48 N	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	V 740	902	1090	800	670	780	610	790	
	flow rate	2~3 mL/min	~ 3	~ 3	~ 3	~ 3	~ 3	~ 3	~ 3
	Column	type	b	c	c	c	c	c	c
		volume	40 mL	90	90	90	80	80	80
Remarks	separation of Am	separation of Am	separation of Am	separation of Am & TBP		sepn of Am & TBP		sepn of TBP	
	not valency adjusted	valency adjusted	valency adjusted	valency adjusted after opt.		valency adjusted		valency adjusted after opt.	

3.1.2 実験結果および考察

得られた実験結果を、Pu プロダクト (3AP) 組成、液量、回収率および濃縮比 (CF) について Table 4 にまとめて示す。

さらに、一例として Pu301 における溶離曲線を Fig.3 に、U の洗浄曲線を Fig.4 に示す。

(1) 回収率

Table 4 に示すように、Pu の平均回収率は $96 \pm 2\%$ であり、プロセス上充分満足すべきものである。回収率からみれば NUMEC から輸入した Pu の初期精製と化学工程試験廃液から Pu の回収間に著しい差異がみとめられないが、3AW 廃液中の Pu 濃度は化学工程試験で再使用した Pu 程大きい傾向にある。これは、再使用によって、Pu の不均化反応あるいは加水分解によって Pu の水酸化物、重合物が生成したためと推定される。

しかしながら、損失率は Pu301 を除き、1% 以下であり、無視し得る。Pu301 では、原子価調整を行なわなかったため、3AW における漏れが大きく ($\sim 16 \text{ mg/l}$)、原子価調整が重要であることを示している。

Fig.3 に示す溶離曲線から、Pu の最高濃度は 2~3 CV 間に表われ、3.5 CV の溶離によって 75% 以上の Pu が回収されている。

(2) 濃縮比 (CF)

Table 4 に示すように、CF は陰イオン交換法では高い値が得られず、供給液中の Pu 濃度が低い程、高い CF が得られる傾向にある。低い硝酸濃度の Pu 溶液を放置すれば Pu の加水分解が進行するので、これを防ぐため、溶離後直ちに高濃度硝酸を添加したので、CF はさらに低い値にとどまった。

陰イオン交換系において、高い CF を得るためには、Pu を還元溶離するか、吸着-洗浄と逆方向から溶離することが考えられる。

(3) 精製

Fig.3 に示すように、約 3 CV の洗浄によって大部分の Am が除去される。U は Fig.4 に示すように、U の loading 率にかかわらず、15~18 CV の洗浄によって、洗浄液中の U 濃度が 1 mg/l 以下に低下する。この差異は金属イオン-硝酸錯体の安定度定数が異なり、U が Am より陰イオン化し易いためである。安定度定数が U と Am の中間にある Fe では 5~10 CV の洗浄が必要であろう。

(4) 流量の影響

この試験では、とくに流量の影響は検討しなかったが、実験時間が許される範囲内で、できるだけ低流量が望ましい。Fig.2 に示すように、流量は Pu 濃度によって変化させるべきであり、単位イオン交換塔径を通過する Pu の質量速度を一定にとる場合が多い。したがって吸着流量より溶離流量を低くとる傾向にある。

(5) イオン交換樹脂の再使用

この試験では、Pu302~304 について、同一カラムを用いて、吸着-洗浄-溶離を繰返したが、Pu の回収率に大きな差異が認められない。使用後、硝酸を充分に洗浄しておけば、再使用が可能と推定される。一般に酸に対する耐久期間は静止状態では約 15 日、溶液の流通状態では約 90 日といわれている。

Table 4. Experimental results in the purification of plutonium by anion exchange.

Run nos.	Pu 301	Pu 302	Pu 303	Pu 304	Pu 305	Pu 306	Pu 307	Pu 308
3A	Pu	~ 165 mg/L	0.15	0.014	1.8	0.18	22	~ 37
	Am	~ 0.4	~ 2.6	~ 0.093	-	U138	-	-
	HNO ₃	7.3 N	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3	7.3
	V	1420 mL	418	580	1070	1100	360	320
3AP-1	% loss (Pu)	2.5	0.006	0.003	0.001	0.16	0.26	0.28
	Pu	6080 mg/L	2730	3890	3060	282	720	870
	HNO ₃	0.48 N	3	3	3	0.5	0.5	3
	V	120 mL	388	418	345	170	310	295
3AP-2	% recovery	76.5	73.5	78	83.3	50	7.3	61
	CF	8.3	0.28	0.40	0.82	2.36	0.45	0.165
	Pu	271 mg/L	580	500	470	370	77	320
	HNO ₃	0.48 N	1	1	1	0.5	0.5	1
3AP-3	V	620 mL	514	670	457	500	300	499
	% recovery	17.7	20.7	17	15.7	17.8	22.6	38
	CF	0.37	0.06	0.05	0.126	0.21	0.14	0.06
	Total % recovery	94.2	94.2	95.0	~100	~ 95.1	~96	~ 95.6
Remarks	-not valency adjusted -see elution curve (Fig.3)							

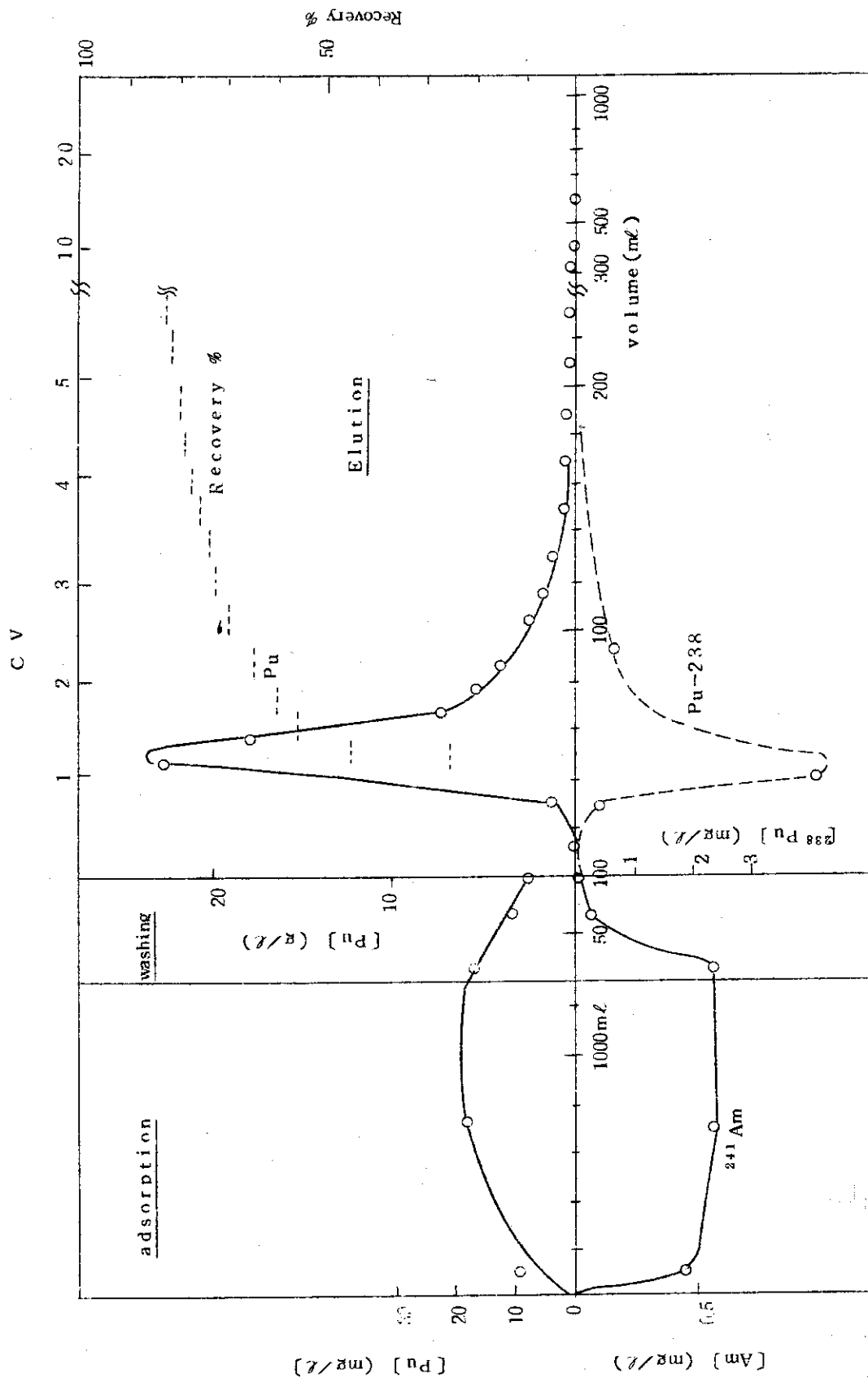


Fig.3 Typical elution curve obtained in Pu 301 run

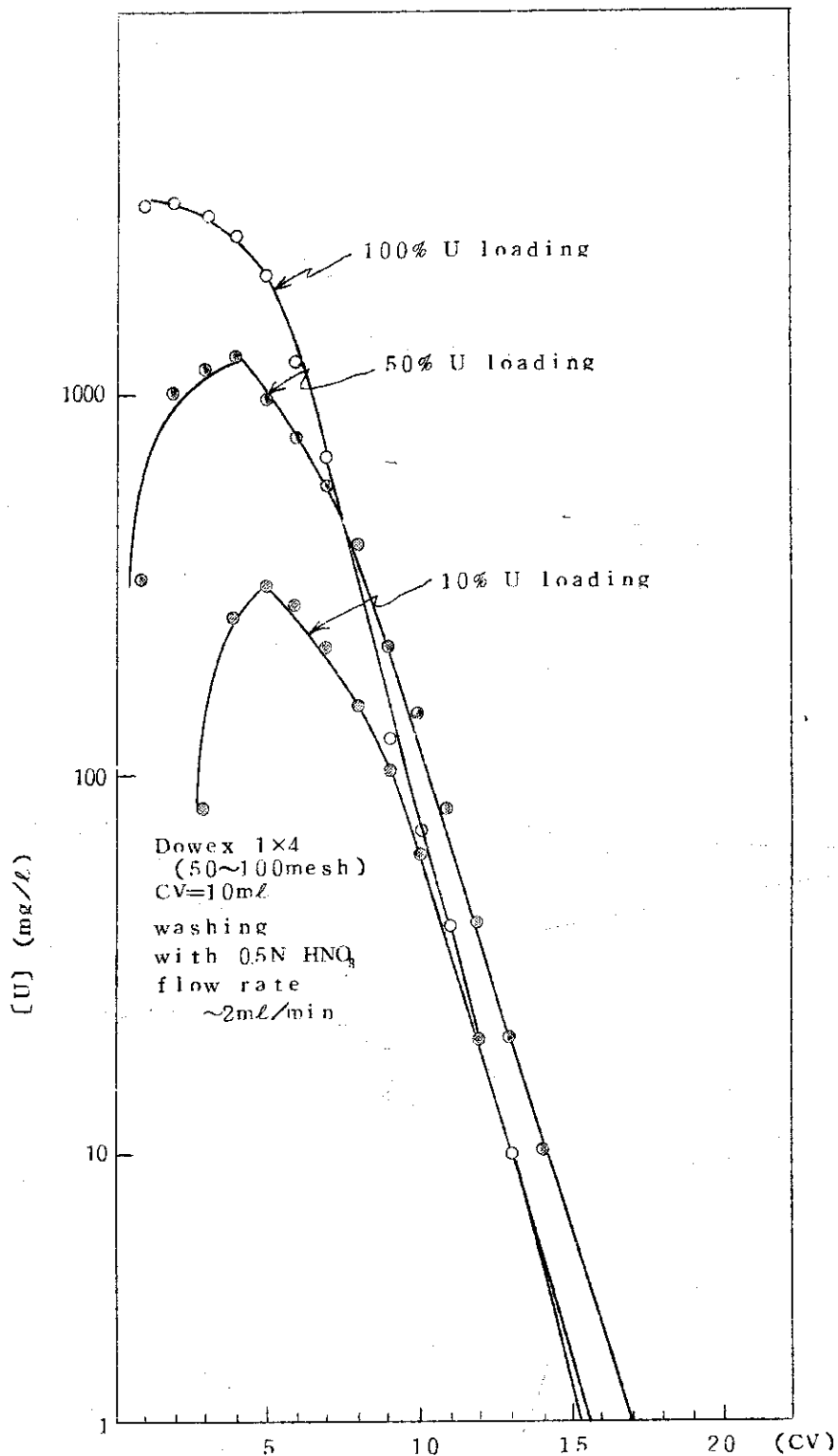


Fig.4 Washing curve of U from anion exchanger

(6) イオン交換の前処理

上述したように、Puの損失を抑える観点から、イオン交換供給液(3AF)のPu原子価の調整が不可欠である。

また、低濃度(～500mg/l以下)のPu溶液を大量に処理する場合には、流速を上げることには限度があるのでイオン交換吸着時間を短縮し、濃厚溶液を得るためにも供給液の減容が必要となる。

(7) 原研、再処理試験装置、イオン交換工程へのコメント

以上の実験によって得られた経験から、原研、再処理試験装置のイオン交換精製工程に際して、次の点に留意することが提起された。

- i) Puの損失を抑えるため、供給液の原子価調整が必要である。
- ii) Fig.2 に示す流速は充分低い値であり、さらに高くすることができよう。
- iii) ウランの除染には15～18CVの洗浄が必要であろう。
- iv) 0.5NHNO₃～3CVで大部分のPuは溶離されるが、Puの加水分解を防ぐため溶離したPu溶液の酸濃度を～3N程度に上昇させておく必要がある。

その後、再処理試験装置ホット試験において、Pu(約200g)のイオン交換による精製が行われ、回収率99%以上が実証された。¹³⁾

3.2 TBP相からPuの逆抽出

TBP/ドデカンに抽出されたPuは水相に逆抽出されたのち、上述の陰イオン交換で精製される。ここでは、化学工程試験廃液(30% TBP/ドデカン, H⁺0.5N, Pu～626mg/l, 700ml)について還元剤を含む0.2N硝酸によって回分逆抽出した結果についてのべる。

逆抽出法(水相容積および逆抽出回数)を定めるため、逆抽出後有機相に残留するPu濃度を推算した結果、Table 5 に示すように、廃棄可能濃度(Pu mg/l以下)にするためには100 mlの水相によって3回の逆抽出を行なうことが望ましいと推定された。

この方法によって上記試験廃液を処理した結果、1.46g/l Pu濃度の水相、300 mlが得られ(回収率99%以上)、有機相の残留Pu濃度は0.29 mg/lとなりTable 5 に示す推算値より低い値が得られた。

Table 5 Estimation of organic Pu concentration after stripping

aqueous vol. / nos. of strip.	[Pu] ₀ (mg/l)			Total vol. required
	1	2	3	
*300 ml	2.8	1.2	0.57	～900 ml
*200	4.1	2.7	1.7	～600
*100	7.7	9.5	1.6	～300

K_d(Pu(III))=0.02 (0.2NHNO₃)

* 0.2N HNO₃, ~10⁻³M Fe(H₂NSO₃)₂

3.3 水酸化物沈澱法によるPu溶液の濃縮

Pu溶液の濃縮プロセスとして、精製を併用した陽イオン交換法⁹⁾、蒸発法および沈澱法³⁾が考えられるが、その内、沈澱法は比較的簡単に実験でき、高い濃縮比(CF)が得られる。蒸発法によっても高いCFが得られるが、オフガス処理を備えた蒸発器が必要であり、重合体が生成し易い傾向にある。

ここでは、比較的簡単に操作できる沈澱法をとり上げ、Puの加水分解・不均化反応にやや問題があるが、再溶解の容易な水酸化物沈澱法によって、Puの沈澱濃縮を行なった。

フッ化物の沈澱は再溶解に、シュウ酸塩の沈澱は母液損失に難点があると思われるので採用しなかった。

3.3.1 実験試料

再処理試験装置の第1次ホット試験¹²⁾(HR-1)で得られたPu溶液(3AP)で、その組成をTable 6に示す。

Table 6 Experimental samples
for hydroxide precipitation¹²⁾

bottle nos.	[Pu] g/l	[H ⁺] N	[γ] μCi/l*	volume, l
1	10.5 ₈	4.7 ₁	~ 166	1
2	2.2 ₇	0.98 ₈	~ 335	1
3	0.7 ₁	0.56	~ 65	1
9	4.2 ₁	0.52	~ 22	1
Total	17.7 ₁		~ 588	4 (l)

* シンチレーションの測定値から換算(0.1~1Mee γ-線)

3.3.2 プロセス条件

Fig.5に示す一般フローシート(Process M, 1005)によって、ポリエチレンびん(~3l)および吸引濾過びん(東洋濾紙No. 50)を用いて、回分式に沈澱、濾過および再溶解を行なった。

3.3.3 結果および考察

得られたケミカルフローシートをFig.6に示す。

図から明らかなように、ほぼ標準フローシート(Fig.5)にしたがい、Puを沈澱濃縮することができた。

回収率は99%以上、濃縮比は約8であった。沈澱母液中のPu濃度は0.1mg/l(0.003%以下)以下であり、沈澱損失量として問題にならないものである。この操作によって、handling lossとして容器洗浄液および濾紙浸出液(4HP: ~341mg Pu/l×0.4l)が発生したが、このPuは必要な場合には小型イオン交換塔で回収可能である。この量は4PF(供給Pu量)に対して、~0.8%に相当する。

沈澱の再溶解に際して、とくに問題が生じなかったが、水酸化物から重合物が生成しないよ

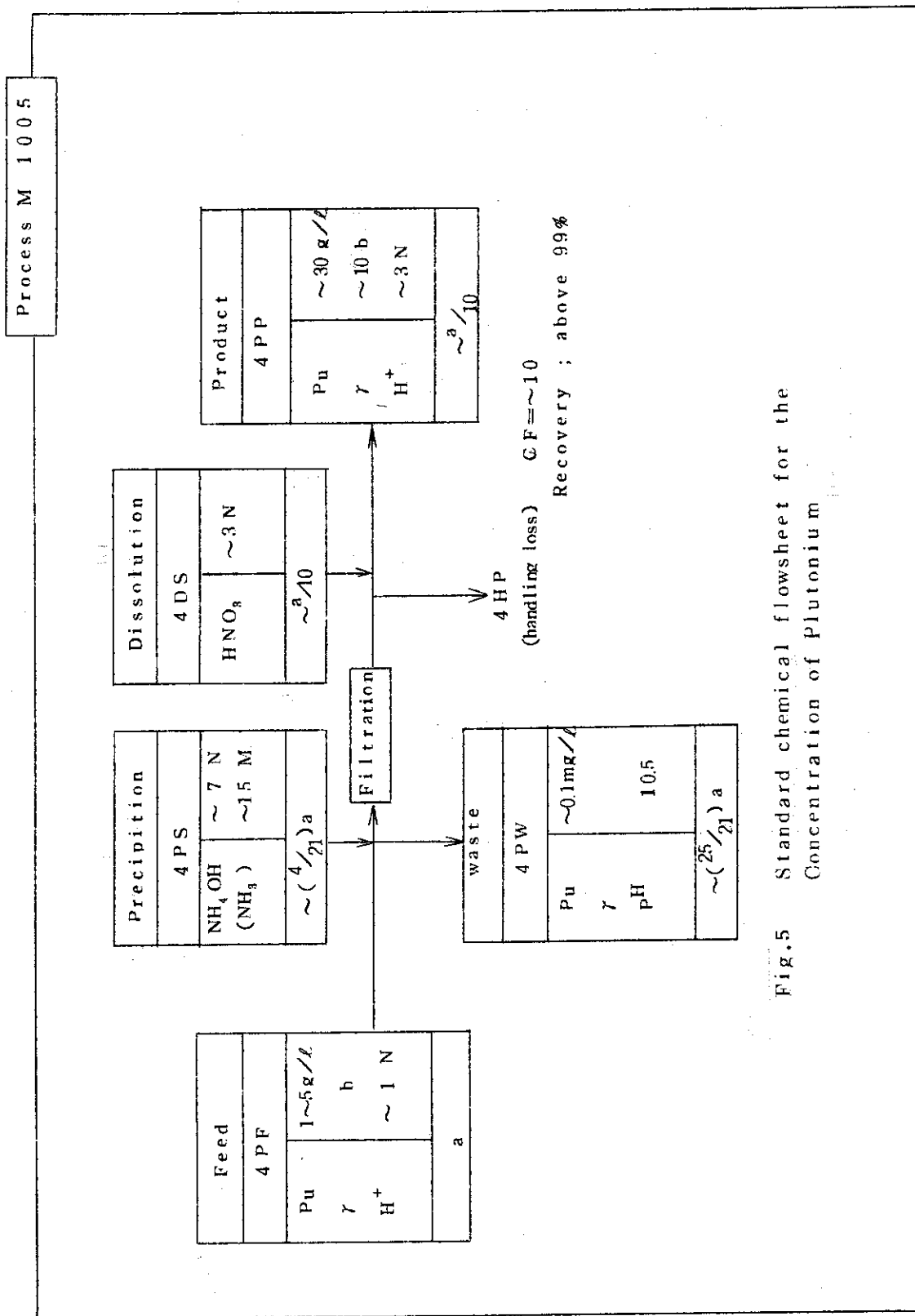


Fig.5 Standard chemical flowsheet for the Concentration of Plutonium

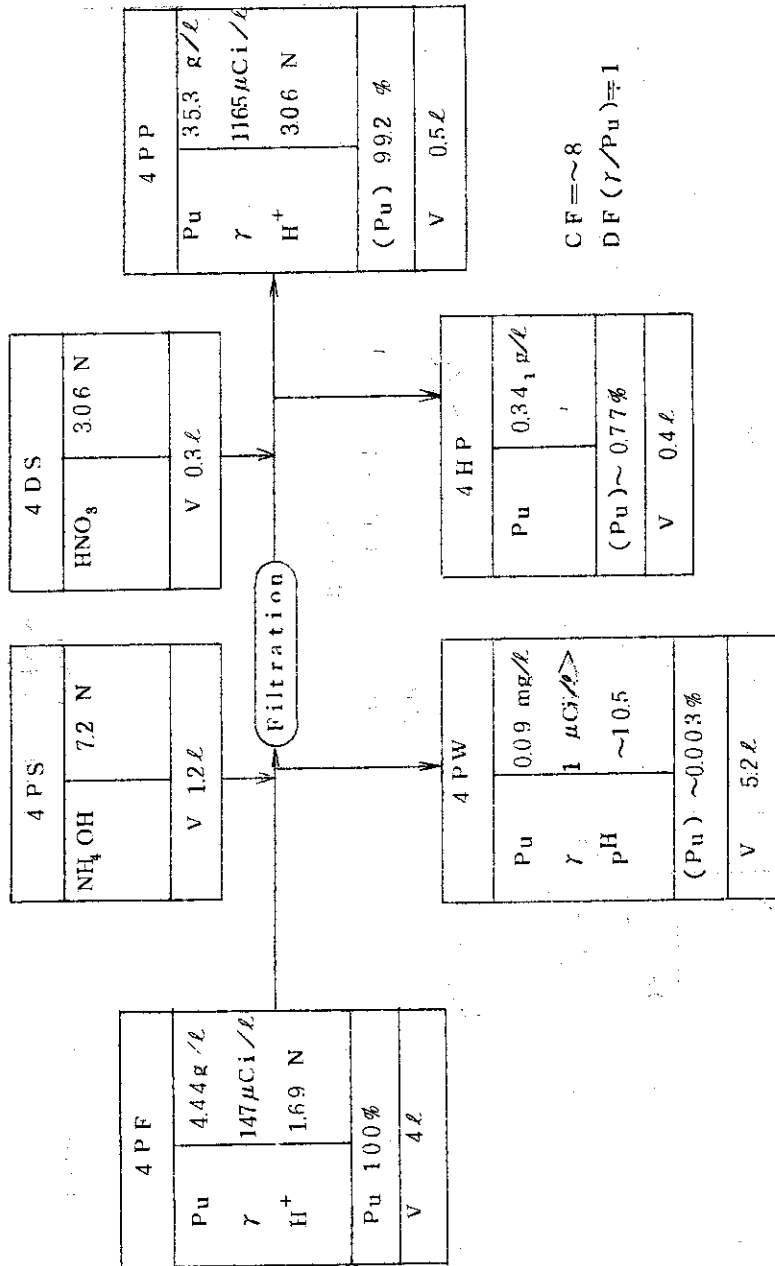


Fig. 6 Actual chemical flowsheet observed in the concentration of Plutonium

う迅速に沈澱-再溶解処理を行なう必要がある。もし少量の重合物が生成し再溶解が困難な場合には、少量のフッ素イオン、あるいはクロム酸イオン、ジルコニウムイオンの添加が必要となる。

3.3.4 原研、再処理試験装置 沈澱濃縮工程へのコメント

以上の実験によって得られた経験から、原研、再処理試験装置の沈澱濃縮工程に際して、つぎの点に注意することが必要であることが提起された。

- (1) 中和熱による温度上昇を抑えるためアンモニア水はゆっくりかき混ぜながら加えること。
- (2) Puの重合体の生成を抑えるため、できるだけ迅速に再溶解を行なうこと。
- (3) 再溶解に際してできるだけPuの handling loss を少なく抑えること。
- (4) 沈澱濃縮工程では、精製Puをとり扱うので、できるだけ純度の高い試薬を用い、ガラスあるいは陶器製容器で行なうのが望ましい。
- (5) 重合体が生成した場合には、少量のフッ素イオンあるいはクロム酸イオンを添加し溶解する。

その後、Fig.5に示すフローシートにしたがって、3次ホット試験で得られた精製Puの沈澱濃縮が行なわれ、回収率99.7%以上、CF6以上の値が得られている。¹³⁾

CFはやや低い値あるが、これは沈澱再溶解に当り、予想以上の溶解液量が必要であったためといわれている。

3.4 沈澱法によるAmの回収および濃縮

プルトニウムを用いる化学工程試験に際して、Puを α 線計数によって分析を行なうためにアメリカニウムを分離する必要があった。また、Amの廃液処理の観点から、Am溶液を減容したのち、Amの精製を行なうことが望ましい。これらの目的で、化学工程試験廃液から、Amを分離回収および精製する予備的検討を行ない、実際のAm廃液の減容を水酸化物沈澱法によって行なった。

3.4.1 沈澱濃縮法の予備的検討

AmはPuと同様フッ化物、水酸化物あるいはその他の有機試薬との錯体として、沈澱を形成するが、⁷⁾ここでは、回収率の高いフッ化物および水酸化物について検討した。

(1) 実験試料およびプロセス条件

実験試料およびプロセス条件をTable 7に示す。

フッ化物および水酸化物に対して、それぞれキャリアーとして、 CeF_3 および $Fe(OH)_3$ を用いた。濾過はPuの沈澱濾過と同様、吸引濾過法を採用した。(濾紙 東洋No5C)

(2) 実験結果および考察

得られた結果をTable 8に示す。

Table 8に示すように、水酸化物沈澱法は、回収率が高く、減容にはフッ化物沈澱法より適当と思われる。さらに後者には、再溶解に際してクロム酸イオンなど添加の必要性、フッ素イオンの共存などの欠点がみられる。

α 線-スペクトロメトリーによってAm/Pu比の算出に務めたが、塩濃度が高く十分に精製のよい分析ができなかった。

Table 7 Experimental condition for Am precipitation

Test No	A 401	A 402
Sample	Pu 302 3AW-1	Pu 302 3AW-1
Initial Composition	Am Pu HNO ₃	~ 5.9 mg/l ~ 0.21 7.3 N
volume	10 ml	10 ml
Precipitation by	NaF 0.5 g CeCl ₃ 0.3	NH ₄ OH (~7N) ~5.2 ml (Fe(NO ₃) ₃)
Dissolution by	1N HNO ₃ (with Cr ₂ O ₇ ²⁻ , ZrO ⁺⁺)	1N HNO ₃
volume	~ 20 ml	~ 20 ml

Table 8 Results of Am precipitation

Test nos	A 401	A 402
total & precipitated	91.5 %	99.9 %
colour of precipitate	white	brown
chemical form of precipitate	AmF ₃ PuF ₄ (CeF ₃)	Am(OH) ₃ Pu(OH) ₄ Fe(OH) ₃ *

* Carrier

3.4.2 Am 廃液の沈澱濃縮

上の予備的検討によつて、Am 廃液の減容には水酸化物沈澱濃縮が適当と考えられたので、化学工程試験およびイオン交換精製で得られた Am 溶液の減容を行なつた。

(1) プロセス条件および処理 Am 廃液

工程は Fig. 5 に示した Pu の沈澱法 (Process M 1005) にしたがひ、Table 9 に示す廃液を処理した。ここに、4AF は Am 廃液、4AW は沈澱母液、4AP は溶解後得られた溶液を示す。

Table 9 Summary of
Am hydroxide precipitation

Run No		A 402-1	A 402-2	A 402-3
origin		2AW in Pu201 ¹⁾	3AW in Pu301	3AW in Pu302, Pu303
4AF	Am, (mg/l)	~0.7	~0.5	~2.32
	Pu, (mg/l)	~10	~20	~0.178
	HNO ₃ , (N)	3.1	7.3	7.2
	volume, (ml)	1800	1500	900
4AW	Am (μ g/l)	1.01	2.59	2.89
	or (Pu mg/l)	(0.43)	(0.11)	(0.12)
	pH	~10.5	~10.5	~10.5
Precipitation % (total & activity)		98.6	99.8	99.9
4AP	Am, (mg/l)	~18	~10	~10.4
	Pu, (mg/l)	~257	~400	~0.8
	HNO ₃ , (N)	1.0	1.0	3.0
	volume, (ml)	70	75	200
Concentration Factor		2.6	2.0	4.5

* assumed that all the α activities are due to Pu.

(2) 結果および考察

Table 9 に示すように、回収率は 98% 以上、濃縮比 (CF) として 20 程度が得られた。水酸化物は容易に硝酸に溶解し、母液中の Am あるいは Pu の濃度はそれぞれ $3\mu\text{g/l}$ 、 0.5mg/l 以下であつた。このような大量の廃液処理ではアンモニア水を加えるにしたがつて、中和熱が発生し液温が 50°C 近辺まで上昇したので、アンモニア水の添加に際して充分にかきまぜ放熱を行なう必要がある。

4 標準フローシート

上記のべた予備実験によって、化学工程試験で排出される廃液から、PuおよびAmを回収精製をらびに濃縮する標準工程を定めた。これは、Fig 7に示すように、陰陽イオン交換および水酸化物沈澱濃縮を組合せたもので()内に各々の詳細フローシート番号を示した。

化学工程試験廃液から、Puの回収精製はすべてこの方式によって行なったが、Amについては、水酸化物沈澱濃縮による減容にとどめ、陰陽イオン交換処理は一部のAmについて行なったにすぎない。この場合、Amの要求される純度に応じて、陽イオン交換の溶離剤を選択する必要がある。Puの精製については、陰イオン交換体において、分離する核種に応じた洗浄液容量（例えば、 Am^{3+} では $\sim 3\text{CV}$ 、 Fe^{3+} では $\sim 6\text{CV}$ 、 UO_2^{2+} では $\sim 15\text{CV}$ ）およびフッ素イオンの添加（Zr-Nb-DRP complexに対して）が必要となる。

5 問題点

以上の実験から、つぎの問題点が提起され、()内にその対策を記した。

- 5.1 陰イオン交換によるPuの回収精製
 - (1) 溶離時における加水分解反応の防止（還元溶離法の採用）
 - (2) 濃縮比の上昇（還元溶離法あるいは逆方向溶離）
 - (3) 流量影響の解明（Pu系におけるDynamicsの基礎研究が必要）
 - (4) イオン交換体の耐久性（さらに、再使用実験が必要）
- 5.2 TRP相からPuの逆抽出
 - (1) 連続逆抽出の採用（ミキサーセトラで可能）
 - (2) 直接イオン交換処理法の検討（要基礎実験）
- 5.3 水酸化物沈澱法によるPu溶液の濃縮
 - (1) Handling lossの低減（連続化）
 - (2) 沈澱の迅速再溶解（連続化）
 - (3) 重合体溶解法の検討（基礎研究が必要）
- 5.4 イオン交換による有機相からPuの直接回収（Appendix I 参照）
 - (1) TRPに抽出されたPuのイオン化度の上昇（アルコール添加などの基礎実験が必要）
 - (2) 非水溶媒系イオン交換の基礎的検討
- 5.5 Amの回収精製および濃縮

<ol style="list-style-type: none"> (1) 陰イオン交換体への吸着（基礎的検討が必要） (2) 陽イオン交換体からの溶離（基礎的検討が必要） (3) 連続抽出によるAmの回収工程（実証が必要） 	}	（Appendix II 参照）
--	---	------------------

4 標準フローシート

上記のべを予備実験によって、化学工程試験で排出される廃液から、PuおよびAmを回収精製をらびに濃縮する標準工程を定めた。これは、Fig 7に示すように、陰陽イオン交換および水酸化物沈澱濃縮を組合せさせるので()内に各々の詳細フローシート番号を示した。

化学工程試験廃液から、Puの回収精製はすべてこの方式によって行なったが、Amについては、水酸化物沈澱濃縮による濃縮にとどめ、陰陽イオン交換処理は一部のAmについて行なったにすぎない。この場合、Amの要求される純度に応じて、陽イオン交換の溶離剤を選択する必要がある。Puの精製については、陰イオン交換体において、分離する核種に応じた洗浄液容量（例えば、 Am^{3+} では $\sim 3 \text{ CV}$ 、 Fe^{3+} では $\sim 6 \text{ CV}$ 、 UO_2^{2+} では $\sim 15 \text{ CV}$ ）およびフッ素イオンの添加（Zr-Nb-DBP complexに対して）が必要となる。

5 問題点

以上の実験から、つぎの問題点が提起され、()内にその対策を記した。

- 5.1 陰イオン交換によるPuの回収精製
 - (1) 溶離時における加水分解反応の防止（還元溶離法の採用）
 - (2) 濃縮比の上昇（還元溶離法あるいは逆方向溶離）
 - (3) 流量影響の解明（Pu系におけるDynamicsの基礎研究が必要）
 - (4) イオン交換体の耐久性（さらに、再使用実験が必要）
- 5.2 TBP相からPuの逆抽出
 - (1) 連続逆抽出の採用（ミキサーセトラで可能）
 - (2) 直接イオン交換処理法の検討（要基礎実験）
- 5.3 水酸化物沈澱法によるPu溶液の濃縮
 - (1) Handling lossの低減（連続化）
 - (2) 沈澱の迅速再溶解（連続化）
 - (3) 重合体溶解法の検討（基礎研究が必要）
- 5.4 イオン交換による有機相からPuの直接回収（Appendix I 参照）
 - (1) TBPに抽出されたPuのイオン化度の上昇（アルコール添加などの基礎実験が必要）
 - (2) 非水溶媒系イオン交換の基礎的検討
- 5.5 Amの回収精製および濃縮

<ol style="list-style-type: none"> (1) 陰イオン交換体への吸着（基礎的検討が必要） (2) 陽イオン交換体からの溶離（基礎的検討が必要） (3) 連続抽出によるAmの回収工程（実証が必要） 	}	（Appendix II 参照）
--	---	------------------

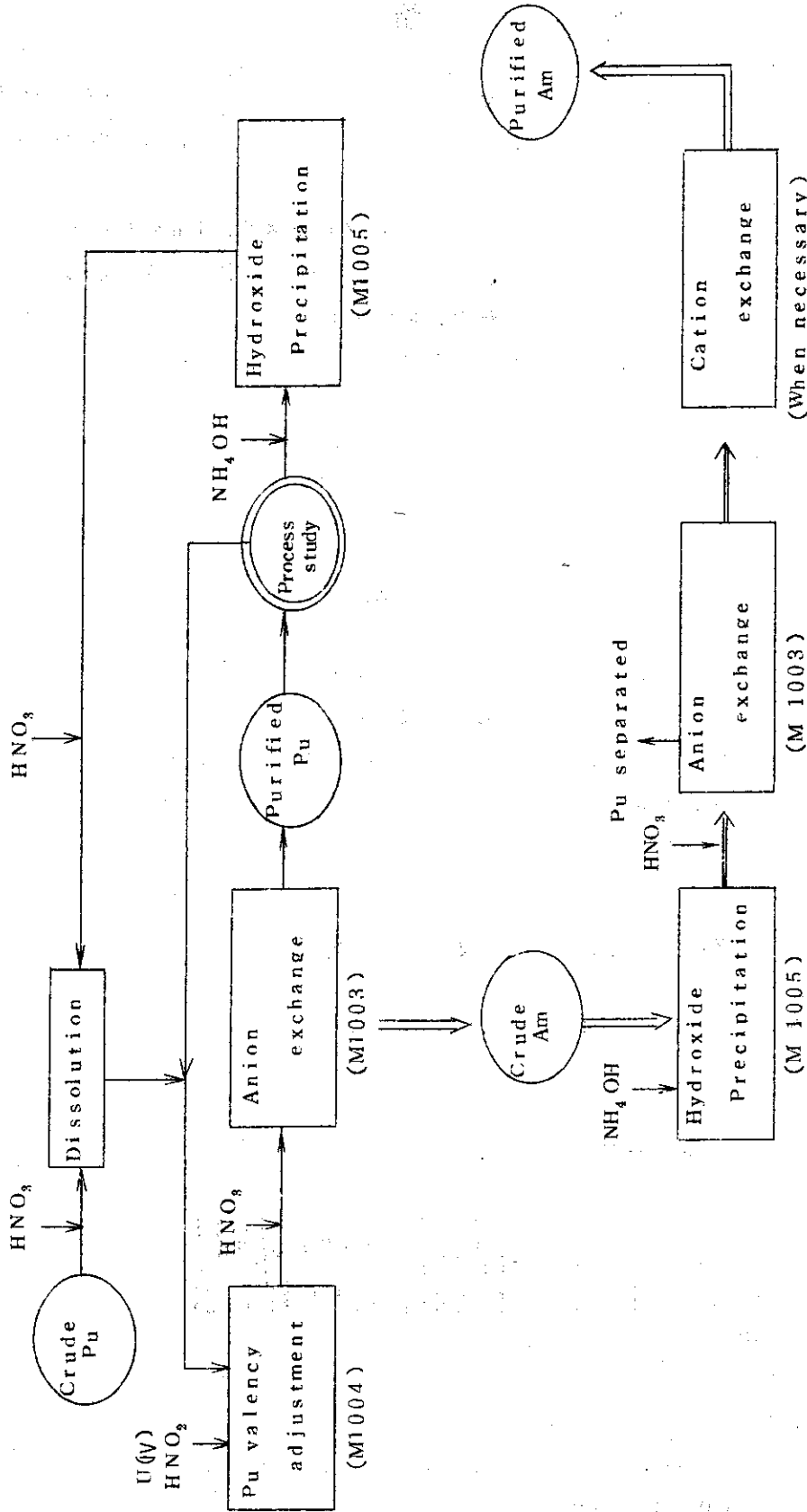


Fig 7 Standard Process scheme for the recovery, purification and concentration of Pu and Am. () indicates nos. of process flowsheet

6 結 論

化学工程試験で排出された廃液から、PuおよびAmの回収精製および濃縮を行なうことを目的に、沈澱法およびイオン交換法について、予備実験を行ない、これに基づいて、各々の標準フローシートを定め、これによって廃液の処理を行なった。

TBP相に抽出されたPuを直接イオン交換によって回収するプロセスは、Puの約半分が陰陽あるいは混合イオン交換体に吸着されるにすぎず、さらに基礎的検討が必要である。

これらの実験を通じて提起された問題点は上述したが、使用済Puの回収にかなりの時間を要するので、実験を効率よく進めるため、使用済Puの「使いすて」あるいは一括回収装置の設置が望まれる。

Amについて、我国では、いまだ貴重な存在であるので、廃液処理の観点からも、充分回収し保存しておく必要がある。

謝 辞

この試験を行なうに当り、御指導と御激励をいただいた原研、再処理開発試験室 青地哲男前室長、動燃、開発研究室 瀬川猛前室長にお礼申し上げます。

また、試料の分析を担当いただいた動燃、分析課 宮原顕治、大内与志郎、八之内重徳、沖田正俊の諸氏に深謝します。また、レポートを閲読いただき種々な御意見をいただいた原研、放射化学研究室 副主任研究員 渡辺賢寿氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) 星野、辻野他 湿式プロセスグループ：(動燃、所内報告)
- (2) 辻野、星野他 湿式プロセスグループ：(原研、所内報告)
- (3) Bonner N.A. et al.
"Radioactivity Applied to Chemistry"
(John Wiley and sons, NY, 1951) chap.6
- (4) Marcus Y., Chem. Rev. 63 139 (1963)
- (5) Prevot I. et al. : A/CONF. 15/1, vol.17, P96 (1956)
- (6) Roberts F.P. et al. : HW-60552 (1959)
- (7) Stephanou S.E. et al. : J. Am. Chem. Soc. 74 3701 (1952)
- (8) Coleman, J.S. et al. : LA-1975 (1956)
- (9) Diamond, R.M. et al. : J. Am. Chem. Soc. 76 1461 (1954)

6 結 論

化学工程試験で排出された廃液から、PuおよびAmの回収精製および濃縮を行なうことを目的に、沈澱法およびイオン交換法について、予備実験を行ない、これに基づいて、各々の標準フローシートを定め、これによって廃液の処理を行なった。

TBP相に抽出されたPuを直接イオン交換によって回収するプロセスは、Puの約半分が陰陽あるいは混合イオン交換体に吸着されるにすぎず、さらに基礎的検討が必要である。

これらの実験を通じて提起された問題点は上述したが、使用済Puの回収にかなりの時間を要するので、実験を効率よく進めるため、使用済Puの「使いすて」あるいは一括回収装置の設置が望まれる。

Amについて、我国では、いまだ貴重な存在であるので、廃液処理の観点からも、充分回収し保存しておく必要がある。

謝 辞

この試験を行なうに当り、御指導と御激励をいただいた原研、再処理開発試験室 青地哲男前室長、動燃、開発研究室 瀬川猛前室長にお礼申し上げます。

また、試料の分析を担当いただいた動燃、分析課 宮原顕治、大内与志郎、八之内重徳、沖田正俊の諸氏に深謝します。また、レポートを閲読いただき種々な御意見をいただいた原研、放射化学研究室 副主任研究員 渡辺賢寿氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- (1) 星野、辻野他 湿式プロセスグループ：(動燃、所内報告)
- (2) 辻野、星野他 湿式プロセスグループ：(原研、所内報告)
- (3) Bonner N.A. et al.
"Radioactivity Applied to Chemistry"
(John Wiley and sons, NY, 1951) chap.6
- (4) Marcus Y., Chem. Rev. 63 139 (1963)
- (5) Prevot J. et al ; A/CONF. 15/1, vol.17, P96 (1956)
- (6) Roberts F.P. et al ; HW-60552 (1959)
- (7) Stephanou S.E. et al ; J. Am. Chem. Soc. 74 3701 (1952)
- (8) Coleman, J.S. et al ; LA-1975 (1956)
- (9) Diamond, R.M. et al ; J. Am. Chem. Soc. 76 1461 (1954)

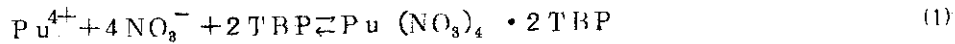
- (10) Kraus, K.A. et al : *ibid* 77 1391 (1955)
- (11) 宮原, 大内, 入之内他 : (勸業所内報告)
- (12) 三森他 : 43年化学・化学工学分科会, A5 (1968)
- (13) 八木, 松元, 三森 : (原研所内報告)
- (14) Penneman, R.A. et al : NAS-NS-3006 (1960)

Appendix I イオン交換による有機相からPuの直接回収

工程の単純化を計るため、有機相TBP/ドデカンに抽出されたPuをイオン交換によって直接回収精製することを試みた。

1.1 推 論

TBPによるPuの抽出は(1)式で示されるが、TBP相 $(Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP)$ はさらに硝酸および水を抽出し、 $Pu(NO_3)_4 \cdot 2TBP \cdot xHNO_3 \cdot yH_2O$ を形成する。



この会合分子中では、Puは一部イオン化し、イオン交換体に吸着することが考えられる。この総括の吸着速度は水溶液系に比して、低いものと推定されるが、TBP相中のイオン交換に関して報告されていないので、この点を実験検討したものである。

1.2 実験試料およびイオン交換体

実験に先立ち、上述のイオン交換精製 (Pu303) によって得られた、精製Pu (3AP-1, 3.89 gPu/l, 3N HNO₃) 10mlと80ml 30% TBP/ドデカンをふりませ、水相を除いたのち、さらに100mlの3N硝酸を加え洗浄したものである。イオン交換の洗浄にもちいた30% TBP/ドデカンは3N硝酸と平衡に達したものである。(~0.6N HNO₃を含む)

使用したイオン交換体は陰イオン交換体 (Dowex 1×4), 陽イオン交換体 (Dowex 50W×8) およびこれらを1:1 (wet容積) に混合したものを10ml OVのカラム (type a) に充填したもので、30% TBP/ドデカンで充分コンディショニングを行なった。

1.3 プロセス条件

実験を行なった具体的なプロセス条件をTable 1.1に示す。ここに4AFは供給液、4ASは洗浄液、4AXは溶離液を示す。

Table 1.1 Experimental conditions for the direct recovery of Pu from organic phases

Test Nos.	Pu 401	Pu 402	Pu 403(C)	Pu 403(A)	Pu 404
4AF	30% TBP/Dodecane Pu 2024mg/l HNO ₃ 0.6 N	" 2024 0.6	" 3984 0.6	" 2380 ~0.6	" 3984 0.6
volume	30 ml	30	50	50	30
4AS	-	-	30% TBP HNO ₃ 0.55 N	30% TBP HNO ₃ 0.55 N	30% TBP
volume	0 ml	0	20	20	10
4AX-1	HNO ₃ 0.5 N	HNO ₃ 7.5	7.5	0.5	0.5
volume	70 ml	70	110	100	100
4AX-2	-	-	-	-	7.5
volume	0 ml	0	0	0	100
Flow rate	~ 0.5 ml/min	"	"	"	"
Temp.	R.T. (~25°C)	"	"	"	"
Exchanger	Anion	Cation	Cation-Anion in series		Mixed

1.4 結果および考察

(1) 陰陽単一イオン交換体

陰陽単一イオン交換体の容離曲線を Fig.1.1 に示す。

この図から明らかなように、両イオン交換体とも、約50%のプルトニウムが吸着されず、吸着したプルトニウムは7.5N HNO₃ (陽イオン交換体) および0.5N HNO₃ (陰イオン交換体) によってほぼ溶離することができた。溶離初期において、10V程度の混相が表われ、陽イオン交換体では、この相に陰イオン交換体より大量のプルトニウムが溶離された。これは、陽イオン型にあるPuが容易にTBPに抽出されるためと推定される。これらの結果から、予想以上のプルトニウムが吸着過程で漏洩し、このままでは、有機相からの直接回収は困難であるので、つがに陰陽イオン交換体の混合系について検討した。

(2) 混合イオン交換体

陰陽両イオン型をもつプルトニウムを吸着させるため陰陽イオン交換体を直列に結合した実験 (Pu 403) および混合イオン交換体による実験 (Pu 404) を行なった。

その結果、Fig.1.2および1.3に示すように、混合系においても、Puはそれ程吸着されず約半量が漏洩した。

30% TBP/ドデカンによる洗浄過程では、陰イオン交換体では34%のPuを溶出 (Fig. 1.2)、陽イオン交換体ではほとんどのPuが溶出された。このことは、上述したように陽イオン型がTBPに抽出されて溶出したものと推定される。混合イオン交換系では、洗浄によって溶出したPuは少ないが、溶離が困難となる。

以上の結果から、TBPに抽出されたPuのイオン化度は小さく、直接TBP相からのイオン交換吸着は困難と考えられる。

(3) 分配比

Fig.1.1~Fig.1.3に示す溶離曲線から(2)式で定義される分配比 (Kd) を算出した結果 30Vol % TBP/ドデカン (0.6N HNO₃) 中におけるPu (NO₃)₄ の分配比は、陰イオン交換体陽イオン交換体混合系に対してほとんど変わらず、ほぼ2前後の低い値である。

$$Kd = \frac{V}{W} \quad (2)$$

V : 50% 破過容積 (ml)

W : 樹脂容量 (g・乾燥)

この分配比は、流速、温度、供給濃度などの操作条件によってことなるが、この実験では一定である。

(4) 樹脂の安定性

この実験で使用した限り、樹脂の物理的・化学的安定性は良好であった。

以上の結果から、TBP相に抽出されたPuのイオン交換による直接回収はこのままでは実用性に乏しく、さらにイオン化度を上昇させるため、極性溶媒 (アルコールなど) の添加などの基礎実験を進める必要がある。

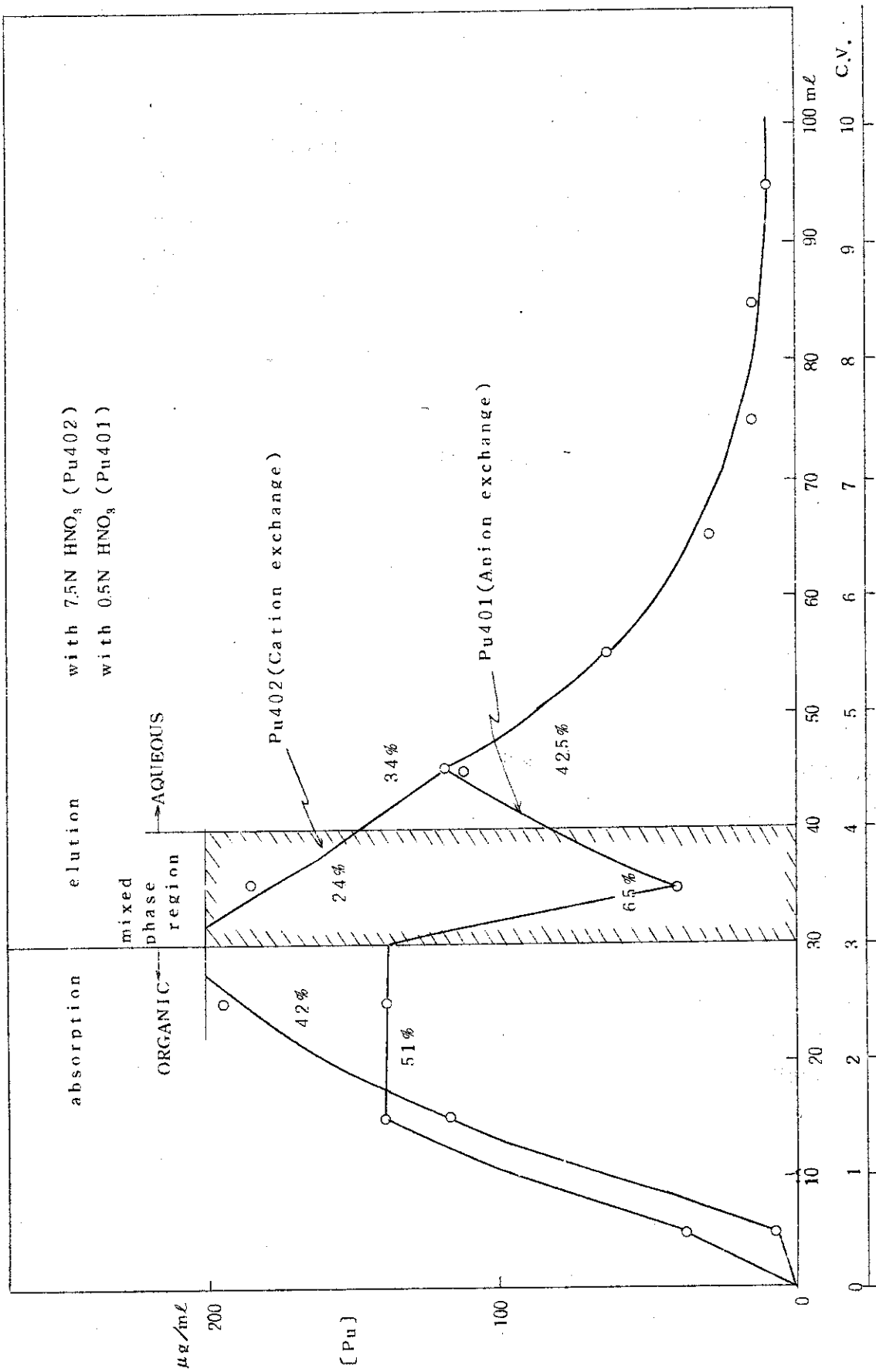


Fig.1.1 Direct recovery of Pu with cation and anion exchangers (Pu 401 and 402)

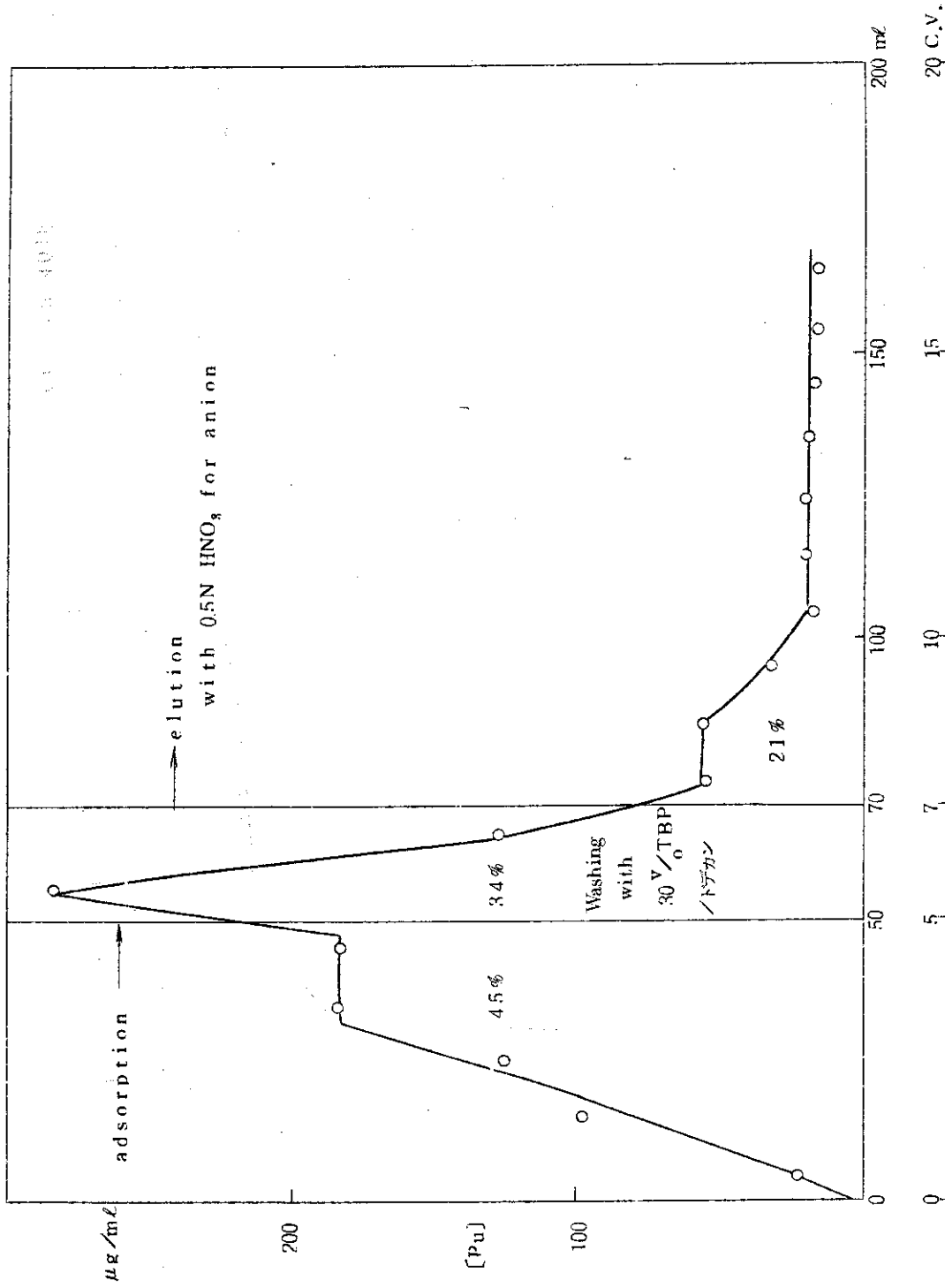


Fig.1.2 Direct recovery of Pu with cation-anion exchangers in series (Pu 403)

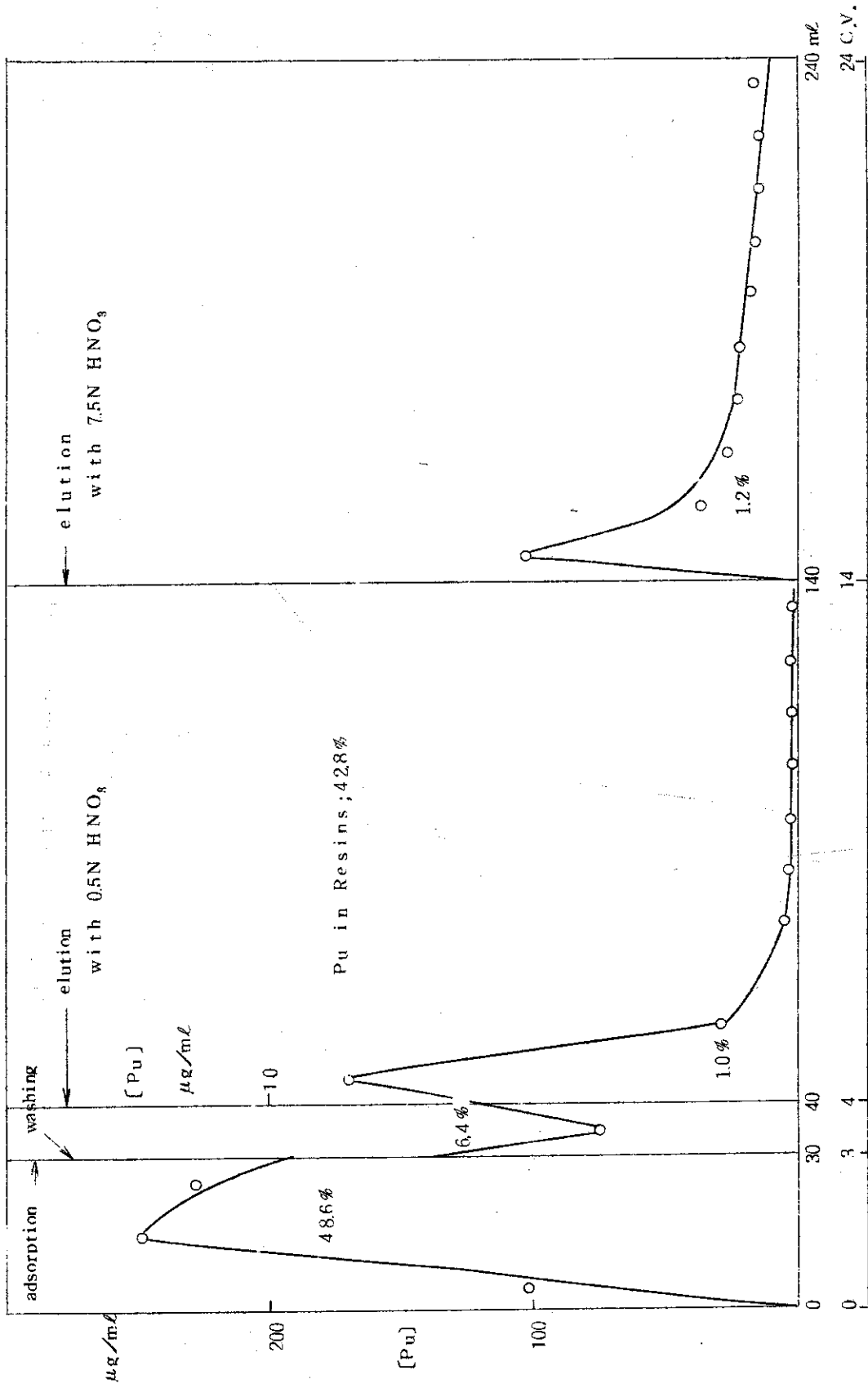


Fig.1.3 Direct recovery of Pu with mixed exchanger (Pu 404)

Appendix II イオン交換によるAmの精製

Amは陽イオン交換体はもちろん高い硝酸塩濃度では陰イオン交換体に吸着し、陰イオンからの脱着は容易であるが、陽イオンからの脱着には、何らかの錯化剤が必要といわれている¹⁴⁾。ここでは、イオン交換によるAmの精製工程について、経験を得る目的で、Amの吸脱着実験を行なった。

2.1 プロセス条件

10ml CVのイオン交換塔を用いて、Table 2.1に示す条件で、Amの吸脱着の予備実験を行なった。

ここに、4 I FはAmの供給液、4 I Xは溶離液を示す。

Table 2.1 Experimental conditions for Am ion exchange tests

Test 名		A 403	A 404
origin		Pu 303 3 AW	Pu 303 3 AW
4 I F	Am	0.45 mg/l	0.12 mg/l
	Pu	0.03	0.21
	HNO ₃	9.5 N	0.5 N
	Az(NO ₃) ₃	133 M	-
Volume		100 ml	50 ml
4 I X I	HNO ₃	7.2 N	7.2 N
	Volume	70 ml	50 ml
4 I X II	HNO ₃	0.2 N	-
	HCl		12 N
	Volume	70 ml	110 ml
flow rate		0.5~1 ml/min	0.5~1 ml/min
Ion Exchanger		Diaion SA#20 (20~50 mesh)	Dowex 50W×8 (50~100 mesh)
Temperature		room temp (~20°C)	room temp (~20°C)
note		Anion	Cation

2.2 結果および考察

Fig. 2.1に示すように、陰イオン交換体には、高濃度硝酸塩の共存にもかかわらず全- α 放射能の15% (全Pu, およびAmのほぼ12%)が吸着されたにすぎず、7.2 N HNO₃でAmを、0.2 N HNO₃でPuを溶離することができた。

硝酸系におけるAmの陰イオン交換は文献¹⁰⁾でいわれている程容易でなく、さらに高濃度の硝酸塩を加える必要があるので、実用性に乏しいと思われる。

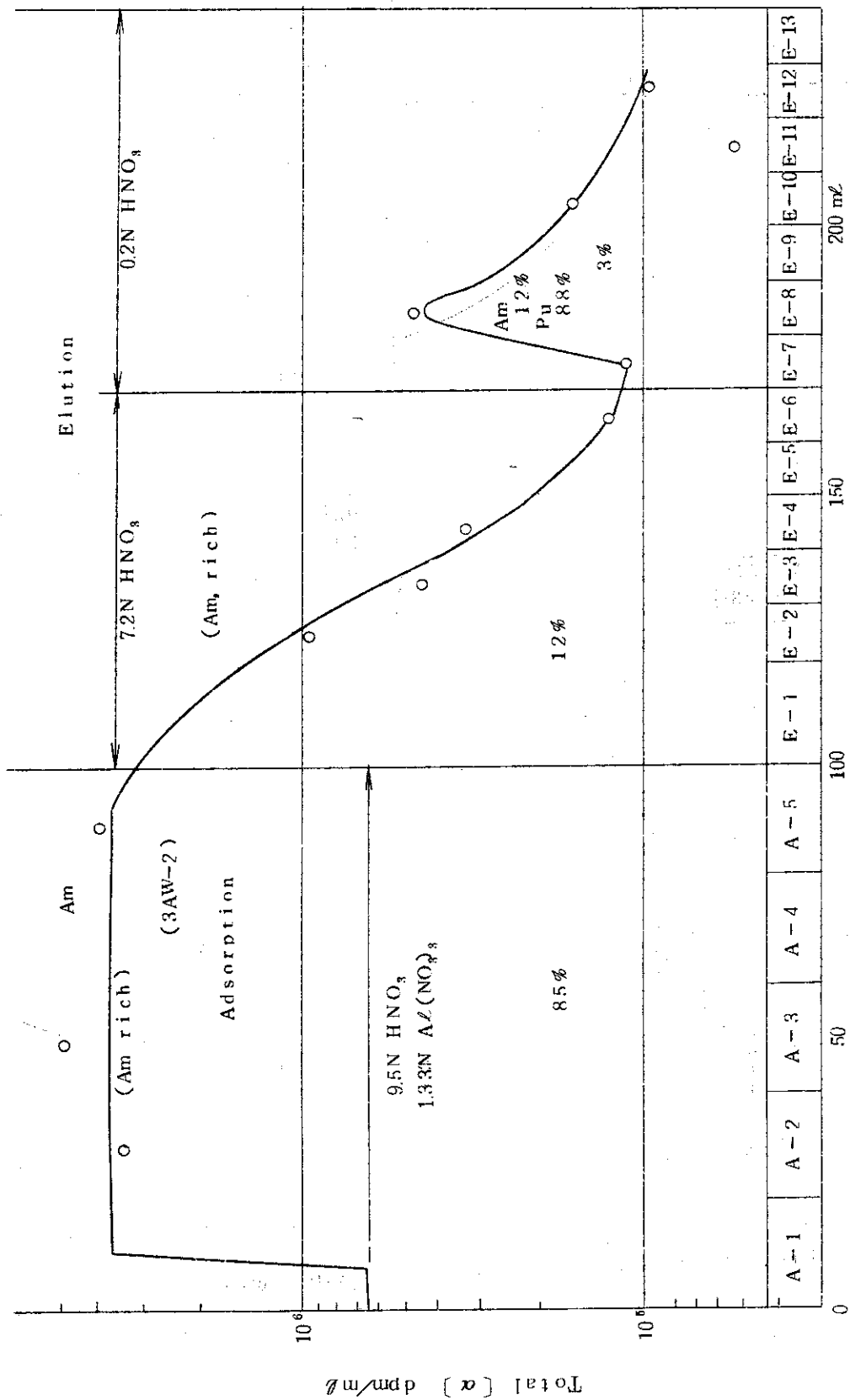
Fig. 2.2に示すように、0.5 N硝酸系陽イオン交換体には全 α 放射能の99.9%が吸着されたが、5 CVの7 N HNO₃, 11 CVの12 N HClによっても吸着された全 α -放射能の約50%が溶離されたにすぎず、予想されるように陽イオン交換では、吸着は容易であるが、その反面溶離が困難であることを示している。

溶離剤として、塩酸、チオシアン酸アンモン、 α -hydroxy isobutyrate, ammonium glycolate, ammonium tartrate, ammonium lactate, ammonium citrateなどが報

告されているが、¹⁴⁾ここでは、無機系溶離剤に限定し、塩酸およびチオシアン酸アンモンについて、Amの溶離実験を行なった。

その結果、Fig. 2.3に示すようにAmは0.5 N硝酸系-陽イオン交換体(Dowex 50W×8)に、99.7%以上が吸着され、10 CVの5 M NH₄ SCN 溶液によってほぼ完全に溶離することができた。一方、濃塩酸の10 CVでは、Amの7.4%が溶離されたにすぎず、溶離曲線に tailing 点がみられるのでさらにCVを増しても溶離率の上昇は期待できない。このことから無機系溶離剤として、NH₄ SCNが塩酸より適当であろう。

この陽イオン系(HNO₃ 吸着、NH₄ SCN溶離)では、濃縮比の上昇は期待できない。



○ % of total
α-Species

Fig. 2.1 Elution curve of Am in A403 (Anion exchange)

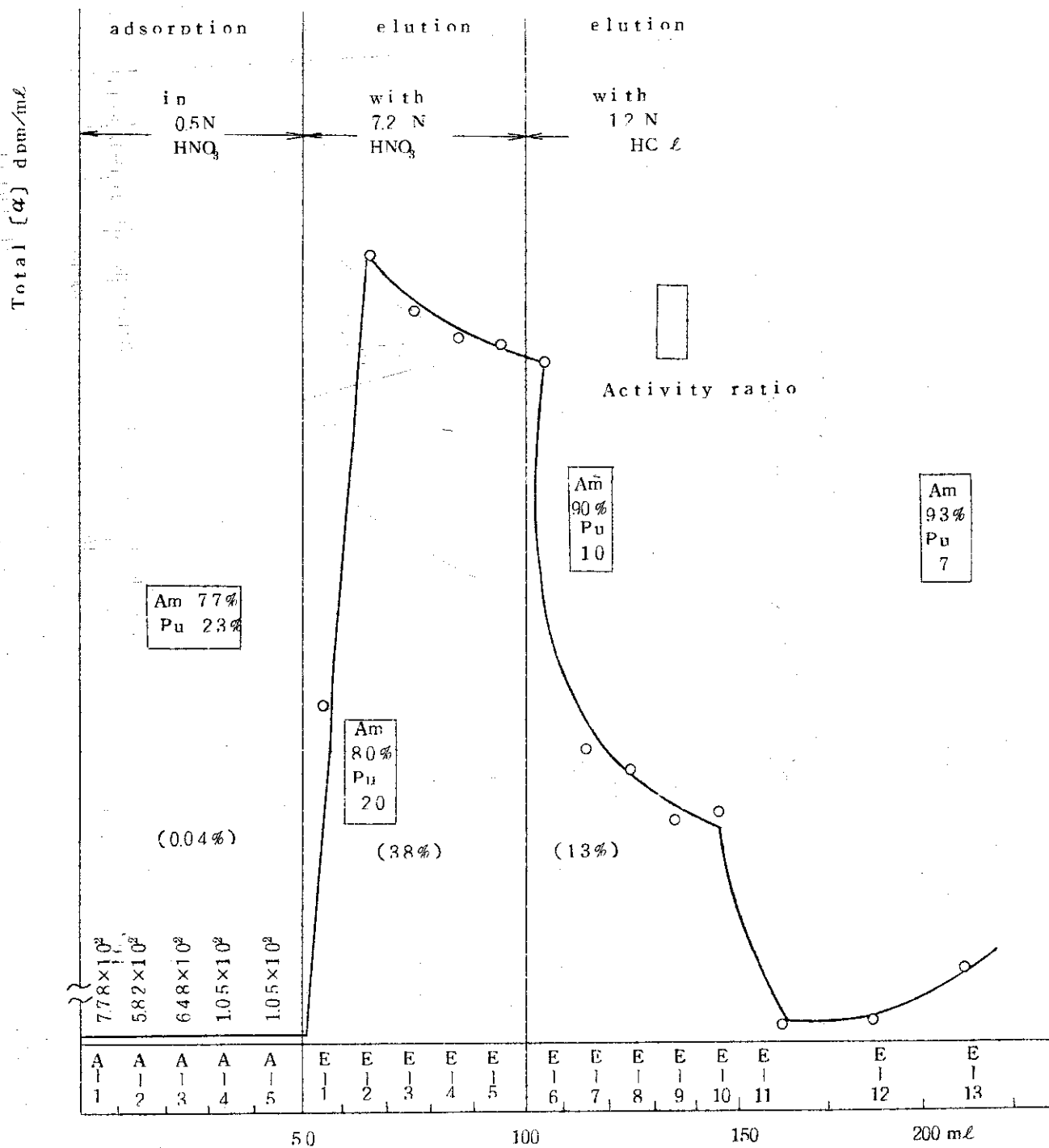


Fig.2.2 Elution curve of Am in A404 (cation exchange)

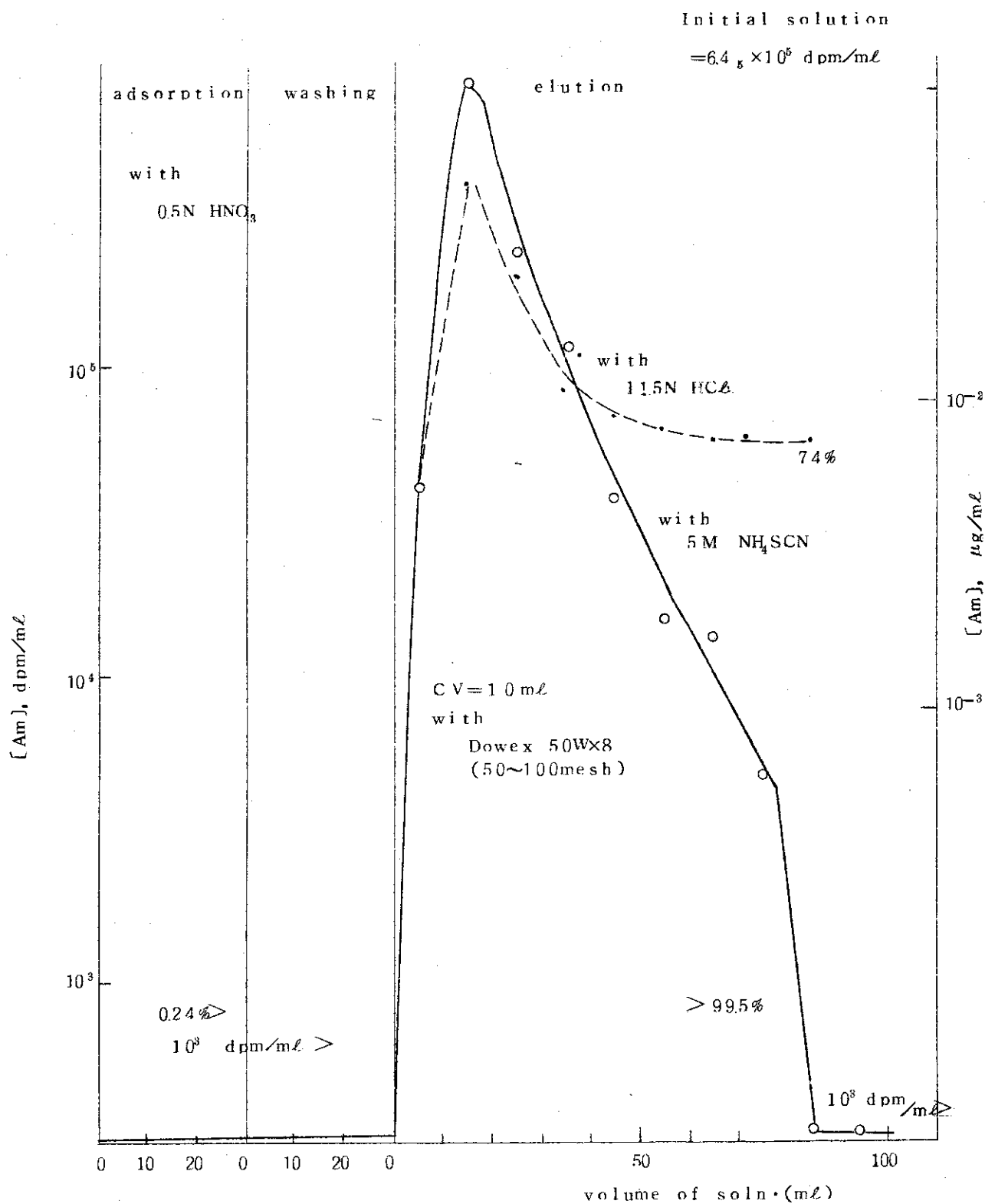


Fig. 2.3 Elution of Am with conc. HCl and NH_4SCN from Cation exchanger