

JAERI-M
8 3 3 9

放射性同位体製造資料-1241

再処理廃液からの超プルトニウム元素の
回収
(群分離法検討資料・II)

1979年7月

館盛 勝一

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.

再処理廃液からの超プルトニウム元素の回収
(群分離法検討資料・Ⅱ)

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部
館 盛 勝 一
(1979年6月25日受理)

前報に引き続き、廃液中のアクチノイド元素の回収例について比較的大きな規模で行われたものを選んでまとめた。

はじめに、種々の実例を理解しやすくするために、Pu(IV), Am(III) および希土類元素(Ⅲ) の溶媒抽出およびイオン交換挙動に関する基本的特性を整理して述べ、その後に廃液からのアクチノイド元素の分離例を記した。最後に、現在、世界各国において検討されている群分離プロセスの代表的なものを述べ、それぞれの方法に付随するいくつかの問題点についても考察した。

Recovery of Actinoids from Waste Solutions of Fuel
Reprocessing - Literature Survey of the Chemical Processes
of Partitioning Transplutonium Elements in the High-level
Liquid Wastes of Fuel Reprocessing. II. -

Shoichi TACHIMORI

Division of Radioisotope Production,
Radioisotope Center, JAERI

(Received June 25, 1979)

In part II of the literature survey, characteristics of the principal separation methods, i.e., solvent extraction and ion exchange, for plutonium(IV), americium(III) and lanthanoids(III) are first described to help understand essentials in the actual examples of applications of the methods. Then, some examples of recovering actinoids from liquid wastes, especially on a large scale, are presented.

Finally, flowsheets being developed in the world for partitioning high-level liquid wastes in fuel reprocessing are given with discussion on their respective problems.

KEY WORDS: Actinoids, Transplutonium elements, Plutonium, Americium, Partitioning, Recovery, Ion exchange, Solvent extraction, High-level liquid waste, Fuel reprocessing, Separation flowsheets.

目 次

はじめに.....	1
1. 分離法の基本的特徴	2
1. 1 溶媒抽出法	2
1. 1. 1 プルトニウムおよびアメリシウム	2
1. 1. 2 超プルトニウム元素と希土類元素の分離	6
a. 無機酸系	6
b. 塩析剤添加系.....	6
c. 錫化剤添加系.....	6
1. 2 イオン交換法.....	21
1. 2. 1 プルトニウム.....	21
1. 2. 2 アメリシウム(一キュリウム).....	21
1. 2. 3 超プルトニウム元素の相互分離.....	21
(1) 陽イオン交換法	21
a. 溶離クロマトグラフィー	21
b. 置換クロマトグラフィー	21
(2) 陰イオン交換法	22
2. 廃液からの超プルトニウム元素の回収	28
2. 1 Shippingport 動力炉燃料からの回収.....	28
2. 2 Plutonium Reclamation Facility (P R F)	36
2. 3 その他.....	41
a. Ame x プロセス	41
b. T B P 抽出法	41
c. 陰イオン交換法	41
d. Karlsruhe 法	41
e. ソ連邦	42
f. Barnwell 再処理工場 (B N F P) H L W からの Cm の回収計画	42
3. 群分離プロセス	56
3. 1 溶媒抽出法を主体とするフローシート	60
3. 2 イオン交換法を主体とするフローシート	61
3. 3 シュウ酸塩沈澱法を主体とするフローシート	62
3. 4 種々のプロセスの問題点	81
むすび	83
引用文献	84

Contents

Preface

1. Characteristics of principal separation methods
 - 1.1. Solvent extraction
 - 1.1.1. Plutonium and americium
 - 1.1.2. Separation of lanthanoids and transplutonides
 - a. Inorganic acid systems
 - b. Systems with salting agent
 - c. Systems with chelating agent
 - 1.2. Ion exchange
 - 1.2.1. Plutonium
 - 1.2.2. Americium(-curium)
 - 1.2.3. Mutual separation of transplutonides
 - 1.2.3.1 Cation exchange method
 - a. Elution development chromatography
 - b. Displacement development chromatography
 - 1.2.3.2 Anion exchange method
 2. Recovery of transplutonium elements from waste solutions
 - 2.1. Recovery of TPE from Shippingport power reactor fuel
 - 2.2. Plutonium Reclamation Facility (PRF)
 - 2.3. Other examples
 - a. Amex process
 - b. TBP extraction
 - c. Anion exchange process
 - d. Karlsruhe method
 - e. Soviet Union
 - f. Plan for recovery of Cm from Barnwell Fuel Plant fuel HLW
 3. Processes for partitioning of HLW
 - 3.1. Flowsheets based on the solvent extraction
 - 3.2. Flowsheets based on the ion exchange
 - 3.3. Flowsheets based on the oxalate precipitation
 - 3.4. Discussion

Conclusive remarks

References

はじめに

再処理高レベル廃液（HLW）の群分離処理法の開発は、我が国をはじめ欧米諸国で強力に進められている。群分離処理のための分離プロセスは、従来の大規模な化学分離工程には見られなかった高度の技術を必要とし、同時に、出来るだけ早い期間での実証性の確立、すなわちある程度経験が積まれた工程操作（溶媒抽出、イオン交換、沈殿分離等）から成り、施設装置が一般的材質（SUS等）で構成出来る事等も要請されている。

以上の様な状況をふまえて各国におけるアクチノイド元素の大規模処理の経験を調査した。すなわち、先の第Ⅰ編では各国における原子炉中性子による超プルトニウム元素の大規模製造法を概観し、それらの特徴と群分離プロセスへの適用性等について考察した。それに続く本稿は第Ⅱ編として、群分離プロセスに比較的類似すると思われる高レベル廃液からのアクチノイド元素の分離回収の具体例と、群分離プロセスとして今迄に提案、検討されている事例をサベイし、それらの問題点をまとめた。さらに第Ⅰ章では、化学分離法の中で大規模適用の可能性の高い溶媒抽出法とイオン交換法について、アクチノイド元素の分離に於ける基本的特性をまとめた。これらの知見を通し、今後の群分離法開発研究において検討すべき問題点を、絶えず全体との関連であるいは他の方法との対比の上で把握するのに役立つと思う。また、直接は本テーマに関連していない人でも討論に参加し、コメントを述べるための資料を提供する事も本資料作成の目的の一つである。

* 館盛, JAERI-M 8240 (1979)

1. 分離法の基本的特徴

1.1 溶媒抽出法

種々の抽出剤の中で、再処理プロセスあるいは放射性廃液の処理等に利用され、今後も有用と考えられるものには、有機リン化合物、アミン系化合物および第4級アンモニウム塩がある。これらの化合物は、アクチノイド元素あるいは希土類元素(REE)に対し、酸性領域で抽出剤として利用でき、かつ耐放射性にも優れている。こゝでは、群分離法で主要な分離対象元素であるPuとAmをとりあげ、これらの元素に対する上記抽出剤の抽出分配係数Dあるいは分配比Dfと、Am(Cm)の希土類元素からの分離特性について述べる。Puは種々の原子価をとることは良く知られているが、こゝでは主として4価のPuについて述べる。

1.1.1 PuとAmの抽出

4価のPuの抽出剤として代表的なものについてそのDfの酸濃度依存性をFig. 1-1に比較して示した。抽出剤としては、中性有機リン化合物のTri-n-butyl phosphate(TBP)¹⁾、Dibutylbutyl phosphonate(DBBP)²⁾、Trioctyl phosphine oxide(TOPO)³⁾そしてDibutyl-N,N-diethyl carbamylmethylenephosphonate(DBDECOMP)⁴⁾、酸性有機リン化合物のDi(2-ethylhexyl)phosphoric acid(DEHPA)⁵⁾、アミン化合物のTrioctyl amine(TOA)⁶⁾そして第4級アンモニウム塩のTri capry methyl ammonium(TCMAまたはAliquat-336)⁷⁾を選んだ。これらの抽出剤は全て、比較的酸性度の高い領域で有効にPu(IV)を抽出する。

同様にしてAm(III)のDfをFig. 1-2に示した。こゝではDEHPA⁸⁾の他にそれと類似の化合物でかつ重要と思われるDi-hexoxyethyl phosphoric acid(DHOEPA)⁹⁾とDi-isodecyl phosphoric acid(DIDPA)⁸⁾についても示した。

これらの結果から、HLW(2~3N H⁺)から直接Am(III)を抽出することが出来る抽出剤として、DBDECOMP¹⁰⁾、DHOEPAそしてDBBP¹¹⁾が考えられる。

TBPおよびDBBPは塩析効果が大きく、Al,Li等の硝酸塩を添加することによりDを更に高くすることができる(Fig. 1-3)¹²⁾ので、TBPも上記範囲に加える事ができる。DEHPAあるいはDIDPAにこれらのモノエステル(MEHPAあるいはMIDPA)を加えると、協同効果によりDが10~10²倍にもなる事が知られている(Fig. 1-4)¹³⁾。したがって、その様な混合溶媒を用いて、HLWから超ブルトニウム元素(TPE)を抽出する事も可能である。

Purex法では、Puは4価でTBPに抽出し(Fig. 1-1)、3価にして逆抽出する(Fig. 1-2のAmと類似)。

アミン系あるいは第4級アルキルアンモニウム塩抽出剤は3価のアクチノイド元素を抽出しないが、塩濃度を上げることにより、塩酸系あるいは硝酸系溶液から3価のTPEおよびREEを抽出する(Fig. 1-5¹⁴⁾, Fig. 1-6¹⁵⁾。

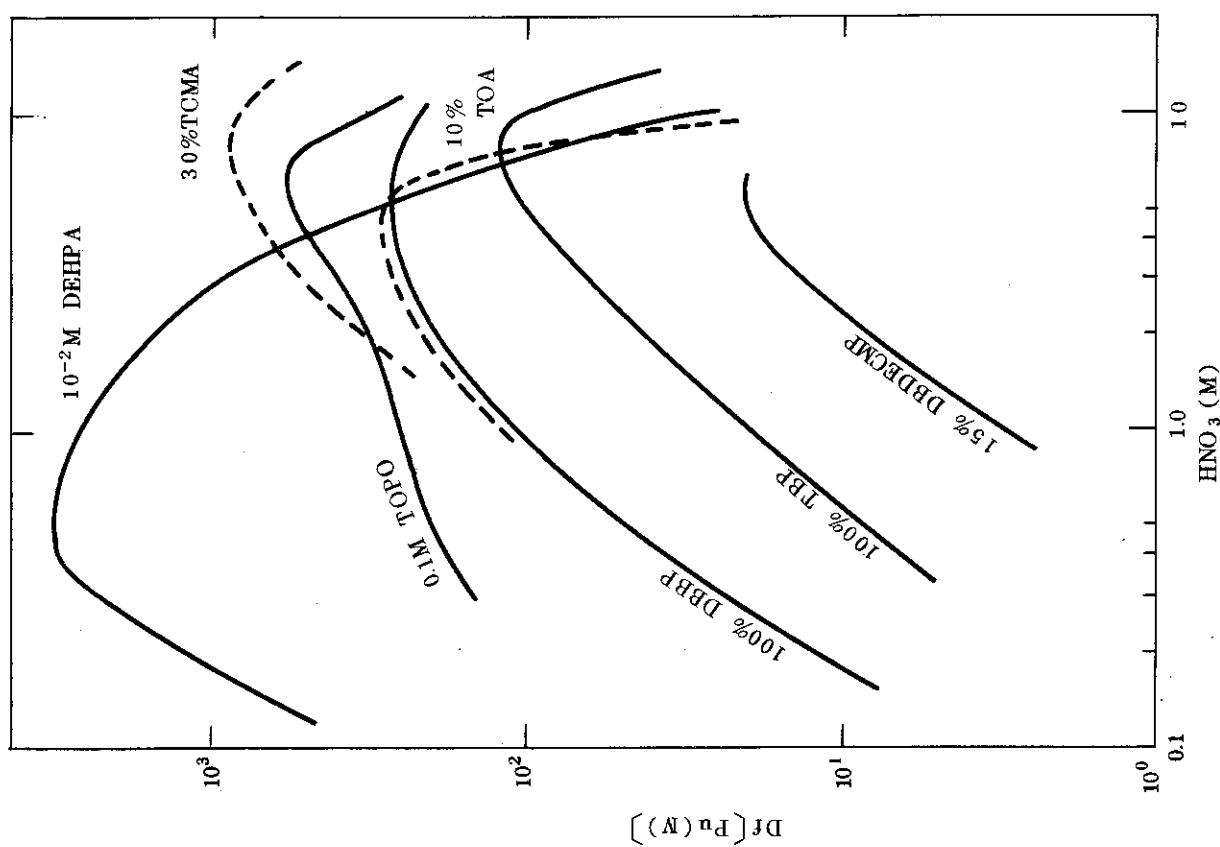


Fig.I-1 Distribution of $Pu(IV)$ between various extractants and nitric acid solution

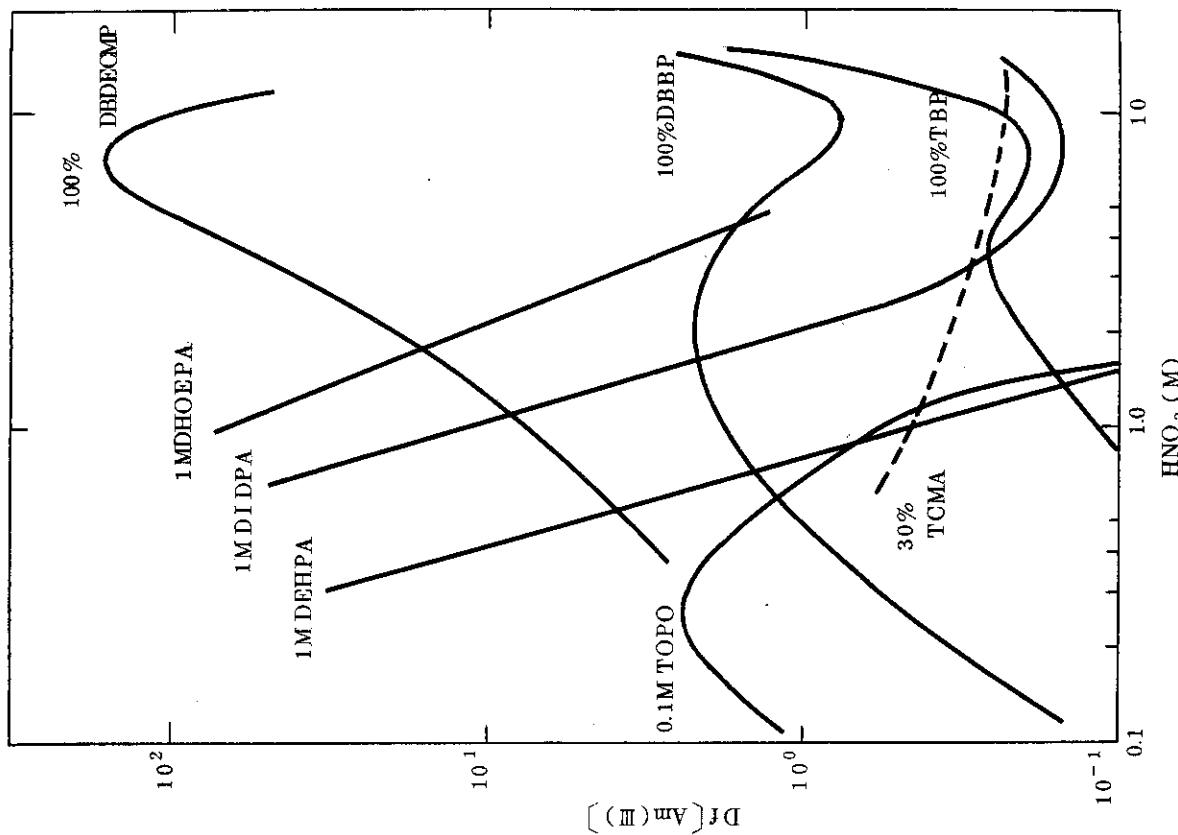


Fig.I-2 Distribution of $Am(III)$ between various extractants and nitric acid solution

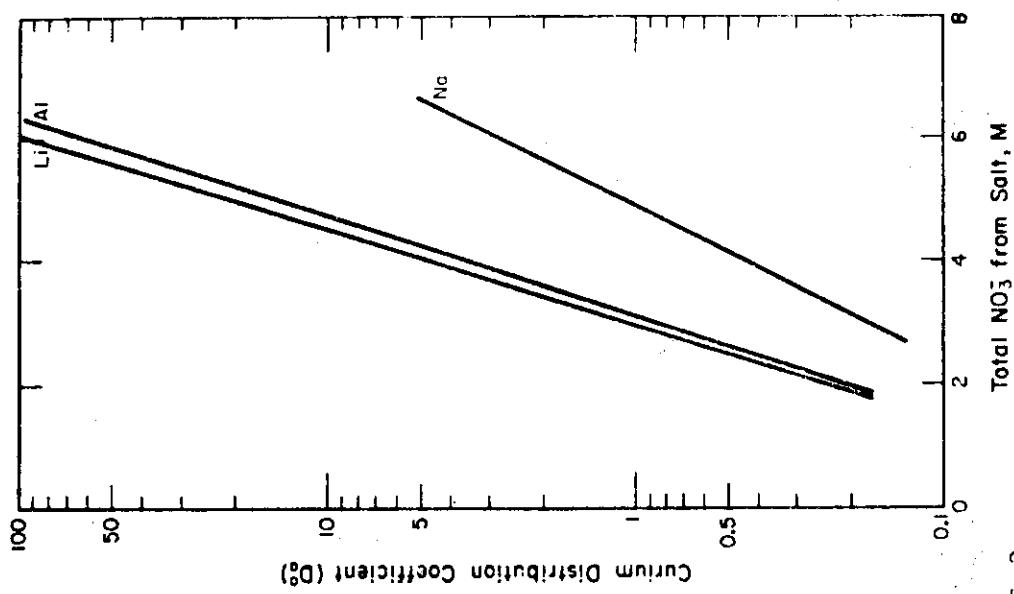


Fig. I-3

Distribution of Cm(III) between 30% TBP in NPH and aqueous metal nitrate solutions as a function of total nitrate at constant HNO_3 in the organic phase (0.3 M)

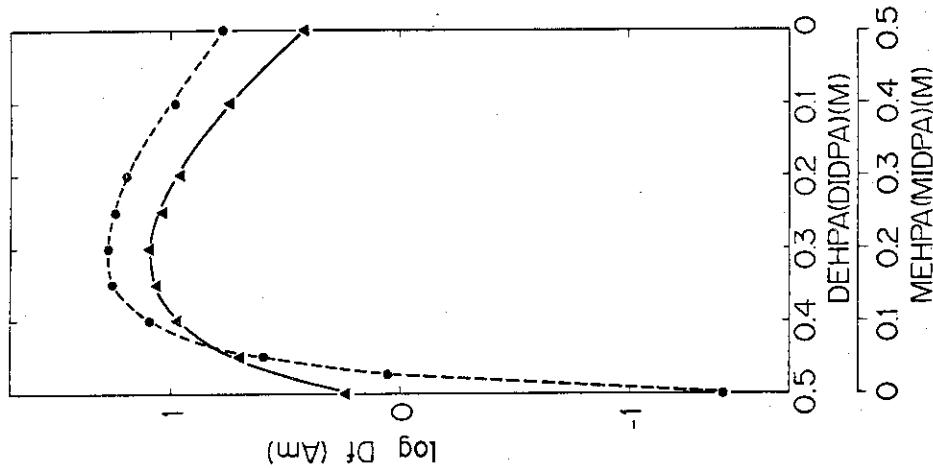


Fig. I-4 Synergistic extraction of Am(III) into mono- and diacidic organophosphorus extractants with various compositions

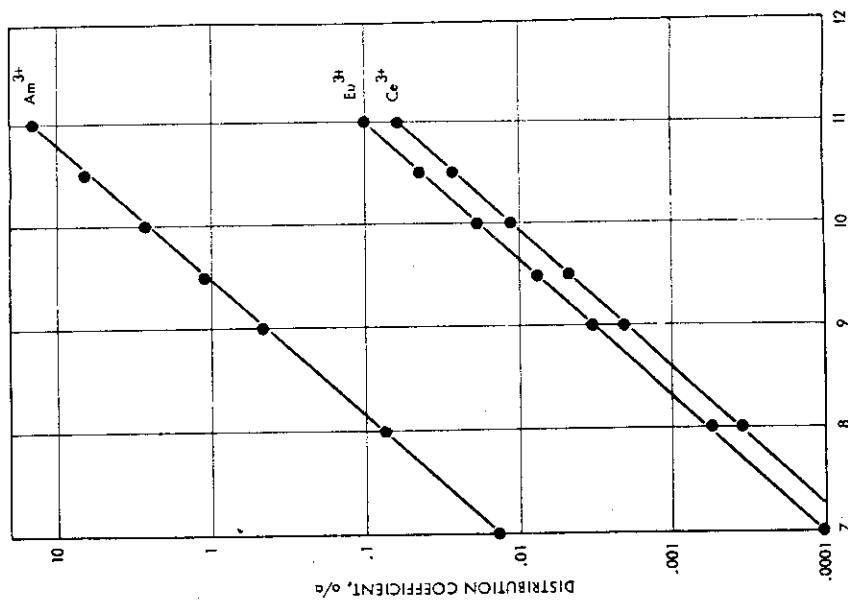


Fig. 1-5 Effect of LiCl concentration on extractability of Am, Eu, and Ce into 0.6 M Alamine 336 hydrochloride in diethylbenzene.

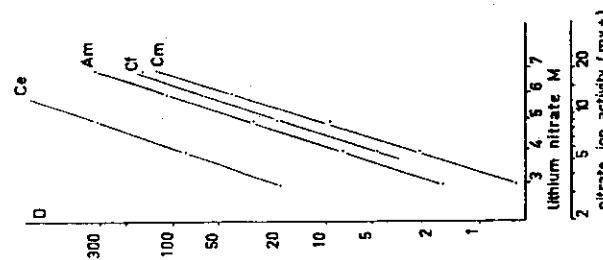


Fig. 1-6 D for some trivalent actinides and cerium versus lithium nitrate concentration. Extractant solution 0.1M TLMAmO_3 in o-xylene.

1. 1. 2 超プルトニウム元素と希土類元素の分離

a. 無機酸溶液系

水相が無機酸溶液のみの場合に、REあるいはTPEに関して比較的大きな分離係数(β)を与える抽出剤として有機リン化合物がある。Fig. 1-7にて、いくつかの有機リン化合物について、REの原子番号Zと $\log D$ との関係を示した。¹⁶⁾点線で示したのは、0.75M DEHPA - トルエン - 0.5M HCl系である。この時のZ軸の $\log D$ の値は約-8である。全てのREについて原子番号が隣り合った元素間の分離係数の平均値(r)を計算すると、DEHPAでは2.5となるが、2-ethylhexylphenyl phosphoric acid (2EH(ΦP)A) ; 図の(A)ではr=2.8と最も大きな値を示す。MEHPA(図の(E))のrの値は比較的小さいが、HCl濃度を上げると分離度は増し(Fig. 1-8)¹⁷⁾、その条件ではREとAmの分離も可能となる。同様にチオシアノ酸塩添加による β の増加も知られている¹⁸⁾。

TBPも酸濃度が高い領域では β が大きくなる(Fig. 1-9)¹⁹⁾。100%TBPのTPEとREのDを、濃硝酸系と濃塩酸系について比較したのがFig. 1-10である²⁰⁾。これらの系では、Am-CmとREの一部の元素との分離が可能となる。

b. 塩析剤添加系

水相に塩析剤を添加すると、REおよびTPEと陰イオンとの錯体形成が進み、アミン系あるいは第4級アルキルアンモニウム塩抽出剤の系では、これらの元素のDが上昇すると共に β も大きくなる。Fig. 1-11(即ちLiNO₃溶液系におけるAmとREの β をTrilauryl amine(TLA)とTBPについて比較した)²¹⁾。この系では、TBPはTLAより分離能が小さく、濃硝酸溶液系のTBPの β と比較しても小さい。

塩析剤の中では、塩酸塩、チオシアノ酸塩は硝酸塩よりも大きい分離効果を表わす。Alamine 336 (Tricapryl amine)-LiCl系とAliquat 336-NH₄NCS系の例をFig. 1-12²⁰⁾に示した。前者では、TPEと全てのREとの β は約10²にもなり、相互分離に利用できる(Tramexプロセス)。塩酸塩溶液に種々の陰イオンが混入すると、一般に β は低下する。Fig. 1-13(即ちAlamine 336-HCl-LiCl系に対する各種陰イオンの添加効果を示した)¹⁴⁾。

次に、これらの抽出系における酸性度および塩析剤として用いる金属イオンによるDfの変化をFig. 1-14¹⁴⁾, -15²²⁾, -16²³⁾に示す。種々の金属の中でLiが最も高いDを与えるが、他の金属の順位は系によって異なる。

酸性有機リン化合物の抽出系(陽イオン交換抽出)では、一般に塩析効果はないが、MEHPA-HCl抽出系では、LiCl添加による β の増加が見られ、ORNLでREとAm(-Cm)の分離に利用されたことがある(Fig. 1-17)¹⁷⁾。

c. 錯化剤添加系

元素相互の分離度を増すために、水相に錯化剤を加え、各元素の錯形成度の差を利用して分離が行われる。

例えば、DEHPA抽出系を例にとって、抽出式は



と表わすことができる。ここで、 M^{3+} は REあるいはTPEイオン、 $(HA)_2$ は DEHPA の二量体を示す。そこで平衡定数： K_{ex} は、 $[M(HA_2)_3]_0 [H^+]_a^3 / [M^{3+}]_a [(HA)_2]_0^3$ となる。ここで、水相中の M の化学形が M^{3+} のみと考えると、抽出分配係数： D_o^M は、 $[M(HA_2)_3]_0 / [M^{3+}]_a$ となり、

$$K_{ex}^M = D_o^M \frac{[H^+]_a^3}{[(HA)_2]_0^3} \quad \text{あるいは} \quad D_o^M = K_{ex}^M \frac{[(HA)_2]_0^3}{[H^+]_a^3}$$

と書くことができる。ここで、 M_1, M_2 2つの元素の分離係数を β_1^2 とすると、

$$\beta_1^2 = \frac{D_o^2}{D_o^1} = \frac{K_{ex}^2}{K_{ex}^1} \quad (1)$$

となる。今、この抽出系に錯化剤 (H_nY) を加えるとする。

金属 M^{3+} と H_nY との錯体 MY_m の安定度定数 α_m を

$$\alpha_m = \frac{[MY_m]}{[M^{3+}] [Y^-]^m}$$

と書き表わすと、

錯化剤添加系での分配係数 (D_c^M) は

$$D_c^M = \frac{[M(HA_2)_3]_0}{[M^{3+}]_a + [MY_m]_a}$$

α_m から上式は

$$\begin{aligned} D_c^M &= \frac{[M(HA_2)_3]_0}{[M^{3+}]_a + [M^{3+}]_a \alpha_m [Y^-]_a^m} \\ &= \frac{[M(HA_2)_3]_0}{[M^{3+}]_a \{ 1 + \alpha_m [Y^-]_a^m \}} \\ &= D_o^M \{ 1 + \alpha_m [Y^-]_a^m \}^{-1} \end{aligned}$$

水相中に存在する錯体 MY_m の全て ($m = 1, 2, \dots$) を考慮した 一般式は(2)式となる。

$$D_c^M = D_o^M \{ 1 + \sum_m \alpha_m [Y^-]_a^m \}^{-1} \quad (2)$$

3価のRE、TPEとDTPAの反応では、大部分が MY^{2-} となる事が知られている²⁴⁾。
ところで(2)式から導かれる分離係数は

$$\begin{aligned}
 \beta_1^2 &= \frac{D_c^2}{D_c^1} = \frac{D_0^2 (1 + \sum_m \alpha_m^2 (Y^-)^m)^{-1}}{D_0^1 (1 + \sum_m \alpha_m^1 (Y^-)^m)^{-1}} \\
 &= \frac{D_0^2 (1 + \sum_m \alpha_m^1 (Y^-)^m)}{D_0^1 (1 + \sum_m \alpha_m^2 (Y^-)^m)} \\
 &= \frac{K_{ex}^2 (1 + \sum_m \alpha_m^1 (Y^-)^m)}{K_{ex}^1 (1 + \sum_m \alpha_m^2 (Y^-)^m)} \quad (3)
 \end{aligned}$$

と書き表わすことが出来る。

(3)式は、 $K_{ex}^1 \approx K_{ex}^2$ の様な 2 種の元素の抽出系において、 α_m^1 と α_m^2 に大きな差がある錯化剤を添加することにより大きな β_1^2 を得る事ができることを示している。TPE と RE の分離では、最も大きな β_1^2 を与える錯化剤として diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA) が知られている。Fig. 1-18²⁴⁾ に DTPA とこれらの元素の錯生成定数を示した。

DTPA の添加効果が現われるのは、その解離が生じる pH 1 以上の領域であり、そこでは(2)式に従い、錯化剤濃度の増加とともに D は減少する。Am-Cm の α_m は、軽希土類元素よりも十分大きいので両者の β は $10 \sim 10^2$ となる。抽出法で TPE と RE を分離する時には、 $D^{RE} \gg 1$, $D^{TPE} \ll 1$ といった条件が最適であり、DTPA の添加により RE の D が 1 以下に減少する抽出剤系では、DTPA とともに塩析剤を加えて RE の D を高くしている。

DTPA 添加による D の減少と分離度の増大の 1 例を TLA-HNO₃-LiNO₃ 系について Fig. 1-19²¹⁾ に示した。また、各種の抽出剤-DTPA 系における Am に対する RE の β を Fig. 1-20²⁵⁾ に示す。

硝酸塩の添加効果 (Fig. 1-21)²¹⁾ の他にいくつかの系では、Al³⁺ による大きな D の増加が見られる (Fig. 1-22)²¹⁾。

溶液の pH 上昇に伴って D が減少する様子を TLA-HNO₃-LiNO₃ 系について Fig. 1-23²¹⁾ に示す。TBP-DTPA- 各種硝酸塩抽出系における pH と β (Ce/Cm) の関係を Fig. 1-24¹²⁾ に示す。

以上の抽出剤とは異なり、有機リン酸系抽出剤は、本来 pH 2~3 で RE, TPE に対して十分大きい D を示すので、DTPA 添加による D の減少の結果、 $D^{RE} \gg 1$, $D^{TPE} \ll 1$ となる。したがって、この種の抽出剤では DTPA のみで RE と TPE の分離は可能となる。しかしながら、分離度をさらに向上せしめるとか、系の pH の安定化さらには DTPA 錯体の溶解度の向上を図る目的で有機酸を加える (Talspeak プロセス)。

DEHPA および 2EH (PP) A 抽出剤について、1M 乳酸-0.05M DTPA 溶液 (pH 3.0) との間の TPE および RE の D を Fig. 1-25 に示した。これらの結果からわかるように、Talspeak 法では TPE と RE の間の β は Tramex 法に次いで高い (Fig. 1-12 と比較)。同様の傾向は、DIDPA 等の他の有機リン酸抽出剤でも得られる。Fig. 1-26²⁶⁾ および Fig. 1-27²⁶⁾ にはそれぞれ各元素の D について pH 依存性と DTPA 濃度

依存性を示した。一般的には、pH 3.0, DTPA 濃度 0.05M が十分高い β と分離に適したD
が得られ、かつ安定した抽出系でもある。

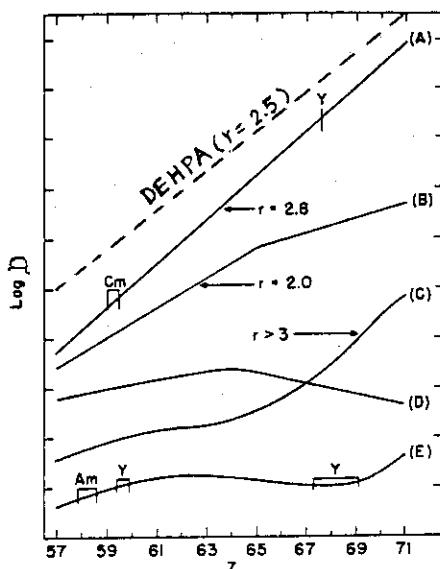


Fig.I-7 Variation of log D with Z for lanthanides(III) in selected systems (smoothed curves; log D values at Z axis, respectively for curves A-E, are -7, -4, -2, -5, and 1). (A) 1.0M 2EH(Φ P)A-toluene vs. 2.0M HCl; (B) undiluted TBP vs. 15.6M HNO_3 ; (C) 0.0375M DHoEPA-benzene vs. 0.25M $HClO_4$; (D) 0.71M TBP- CCl_4 vs. 1.96M HNO_3 ; and (E) 0.10M MEHPA-toluene vs. 0.25M HCl.

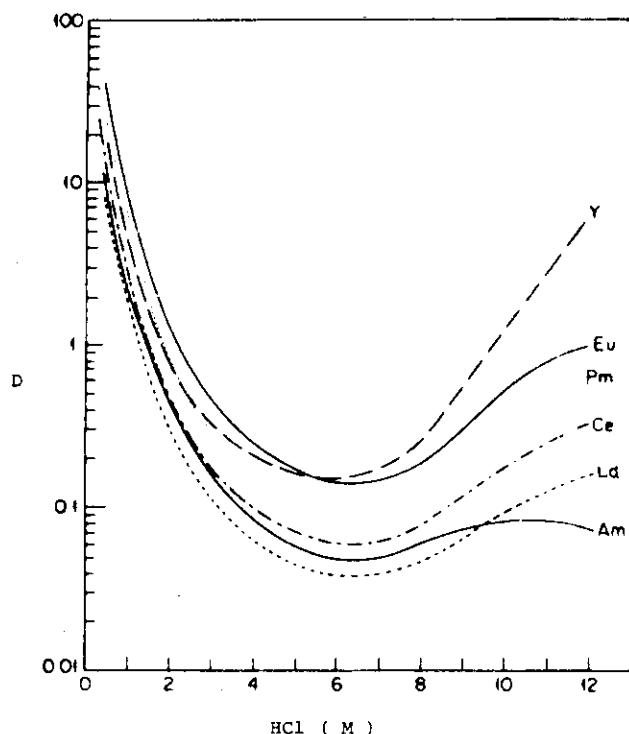


Fig.I-8 Distribution of Am(III) and rare earths between 0.5M MEHHPA-xylene and HCl.

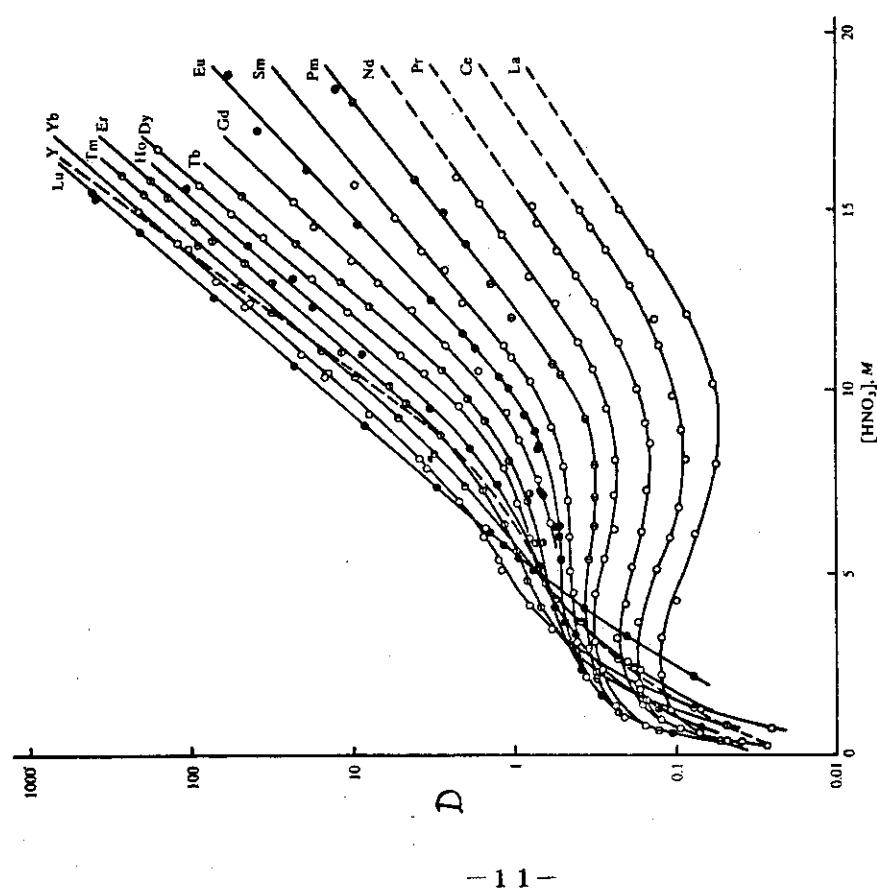


Fig. I-9

Distribution of rare-earths between 100% TBP and aqueous solutions of HNO_3 as a function of the initial HNO_3 concentration.

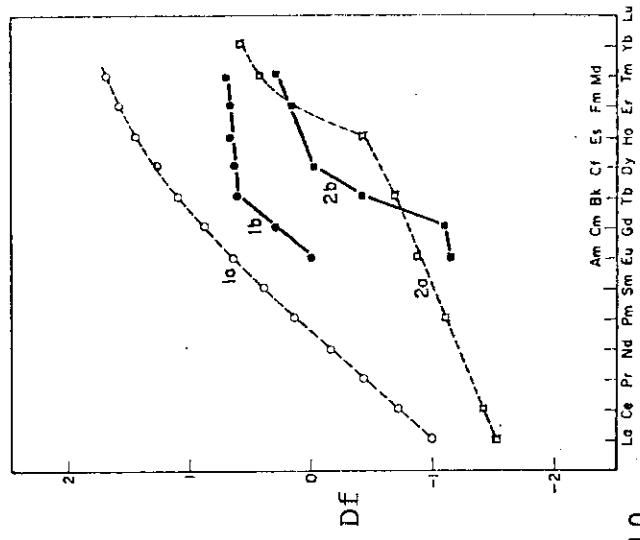


Fig. I-10

Distribution ratio of trivalent actinides and lanthanides between 100% TBP and 13.1M HNO_3
(1a: lanthanides, 1b: actinides) and between
100% TBP and 12.0M HCl (2a: lanthanides, 2b:
actinides)

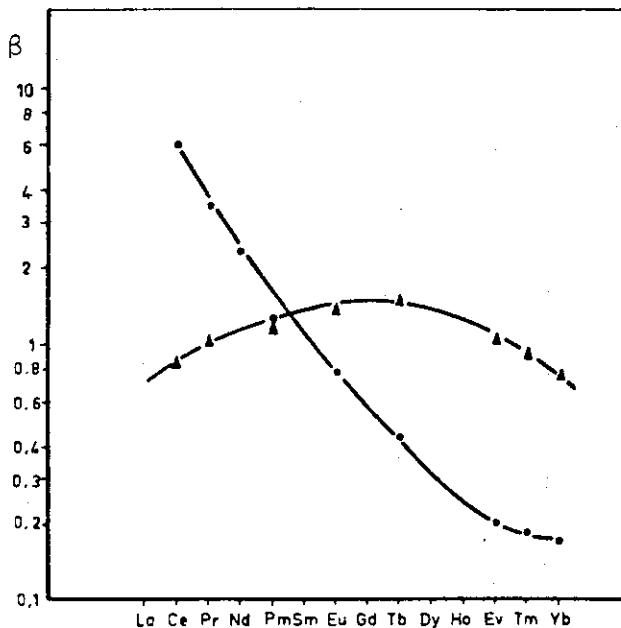


Fig.I-11 The (lanthanides/Am) separation factor in the system of TLA HNO_3 (●) or TBP (▲). Aqueous phase; LiNO_3

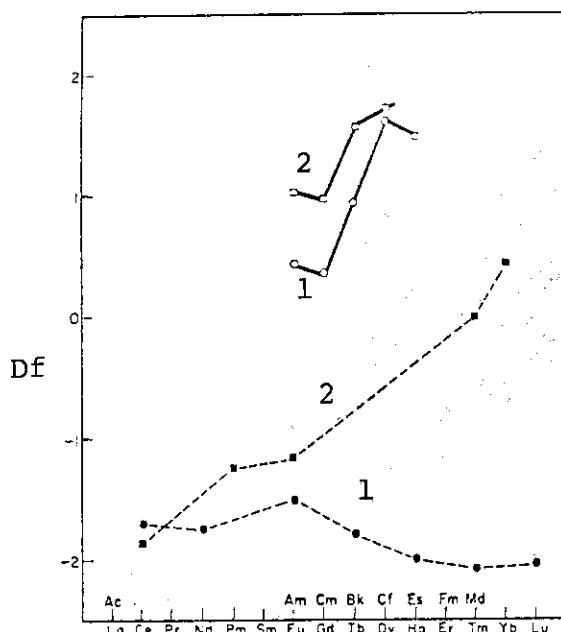


Fig.I-12 Distribution ratio of trivalent actinides and lanthanides, 1: 30% Alamine 336 in xylene - 11M LiCl , 2: 30% Aliquat 336-NCS in xylene- 6M NH_4NCS

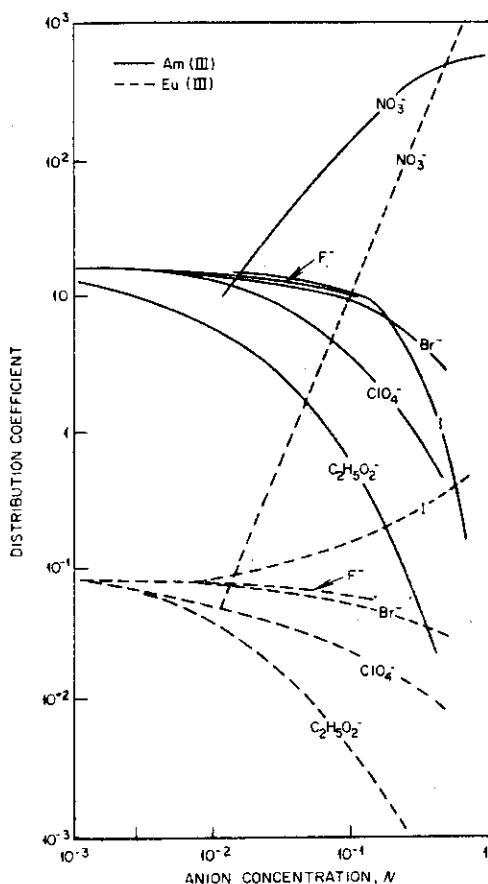


Fig. 1-13
Effect of various anions on distribution coefficients of americium and europium between 10.8 M LiCl and 0.6 M Alamine 336 hydrochloride in diethylbenzene.

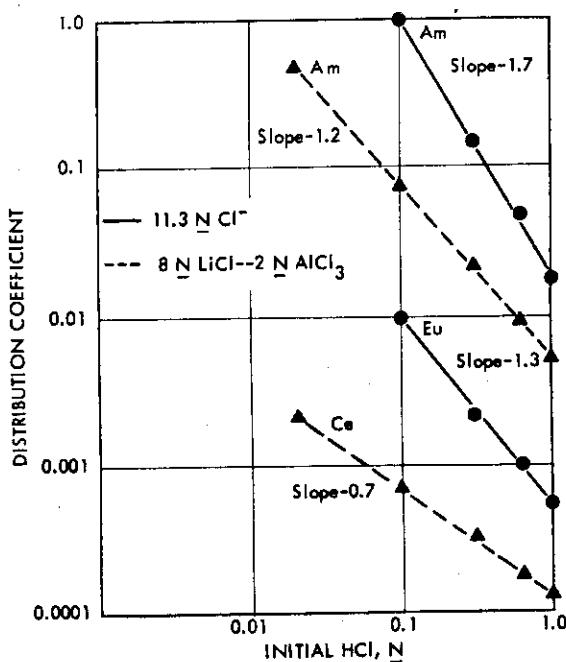


Fig. 1-14
Effect of acidity on extraction of Am, Eu, and Ce by 0.6 M Alamine 336 hydrochloride.

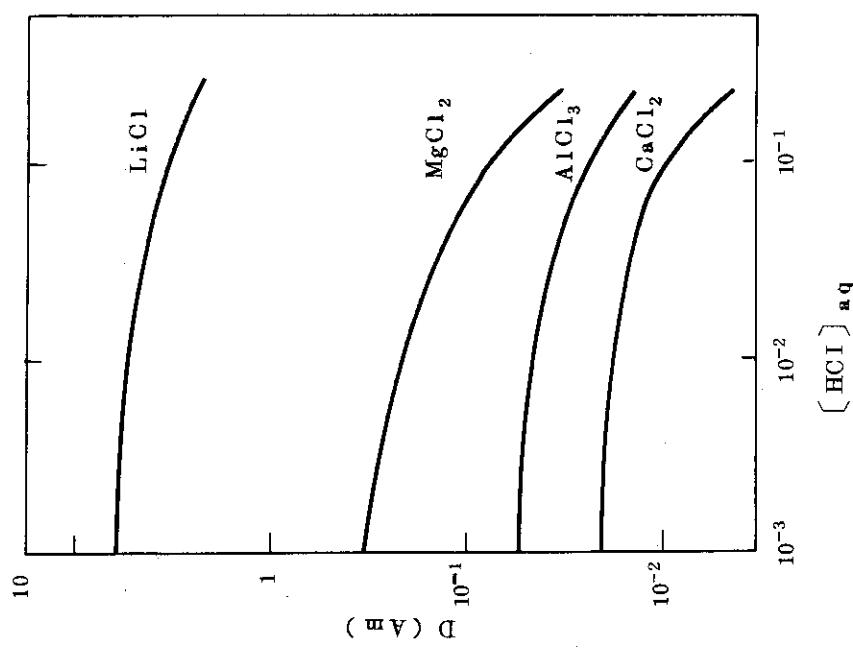


Fig. I-15 Extraction of Am as a function of HCl concentration, org. phase: 0.5M TiOA HCl-
xylene, Aq. phase: 12M LiCl, 50M CaCl₂,
5.5M MgCl₂, 5.0M AlCl₃.

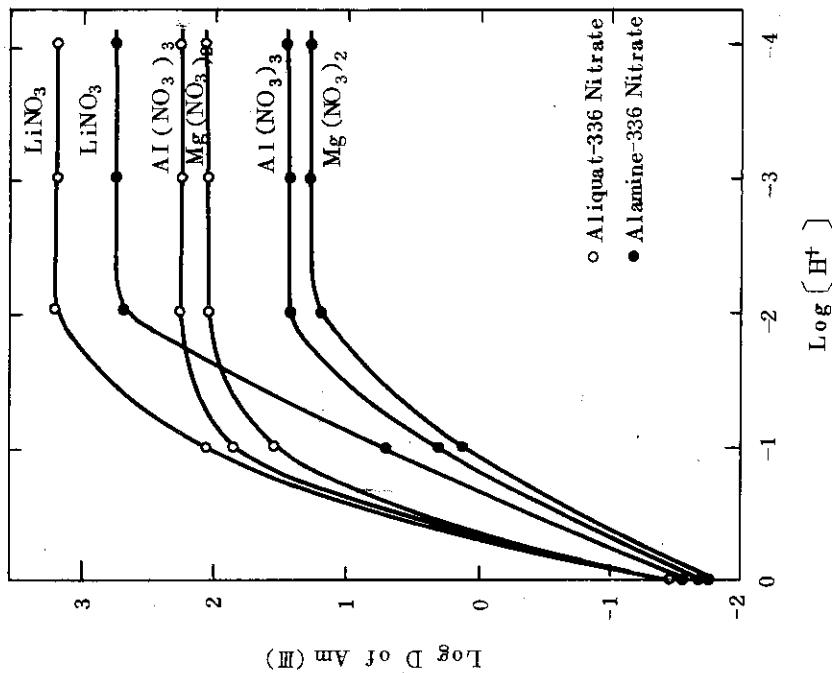


Fig. I-16 Acid dependency for extraction of Am(III) into 0.59F
Alamine-336 nitrate in DiPB and into 0.39F Aliquat-336
nitrate in xylene from aqueous LiNO₃+HNO₃ (8NNO₃⁻),
Al(NO₃)₃+HNO₃ (6NNO₃⁻) and Mg(NO₃)₂+HNO₃ (5.2MNO₃⁻).

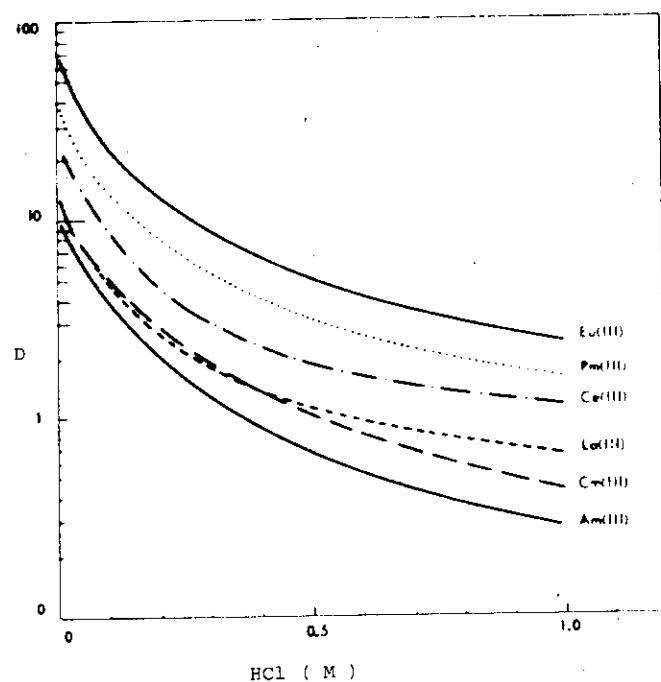


Fig.I-17 Distribution coefficients of Am(III), Cm(III) and lanthanides(III) between 0.5M MEHPA in xylene and 10M LiCl solution

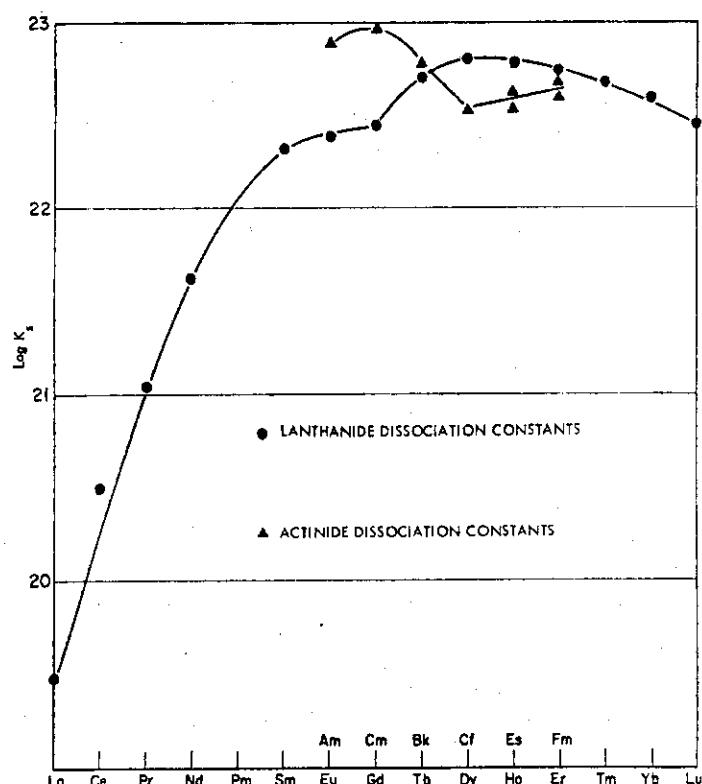


Fig. 1 - 18 Dissociation constants of lanthanides and actinides with diethylenetriamine-pentaacetic acid.

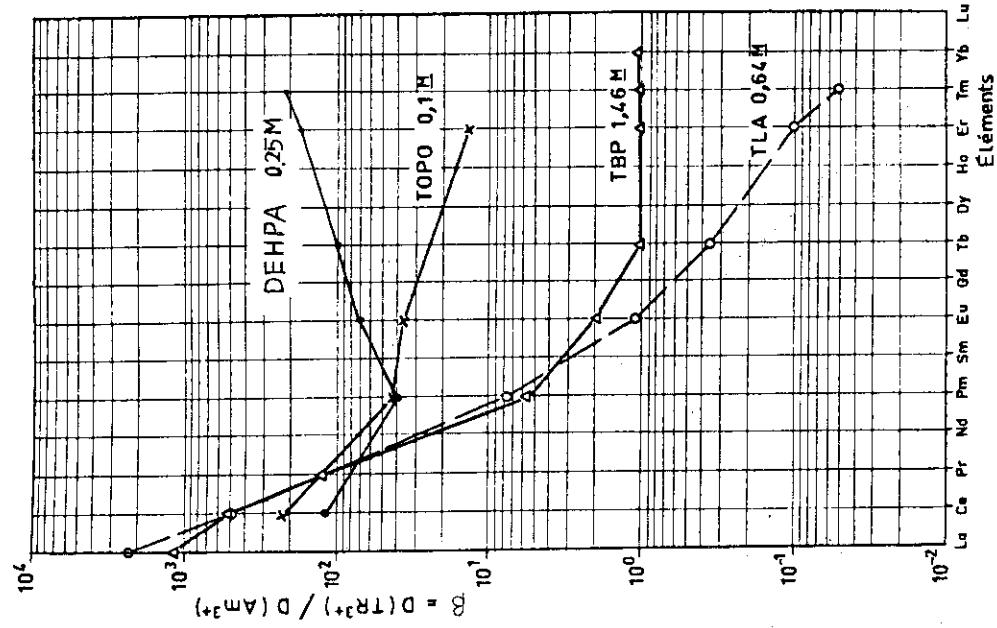


Fig. I-19

Effect of DTPA upon the extraction of Am, Cm and Pm. Org. Phase: 0.64M TLA HNO₃, Aq. phase: 10M LiNO₃ [DTPA] = [Al(III)] pH 2.5

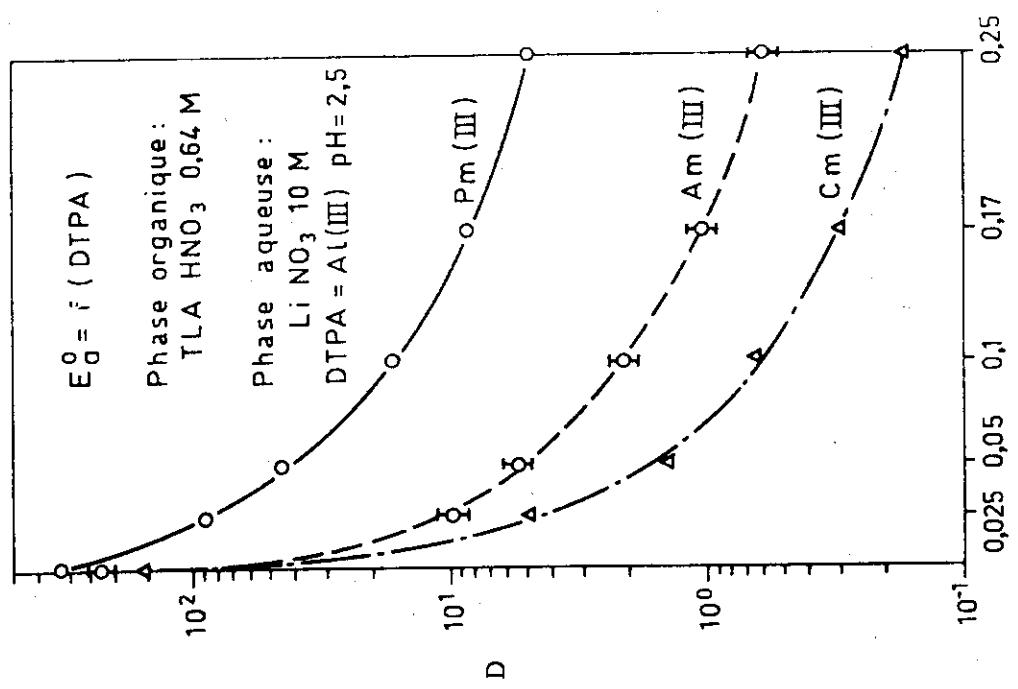


Fig. I-19

The (Lanthanides/Am) separation factor in the extraction system with various extractants.
Aq. phase: 6M LiNO₃ [DTPA] = [Al(III)] = 0.1M pH 2-3

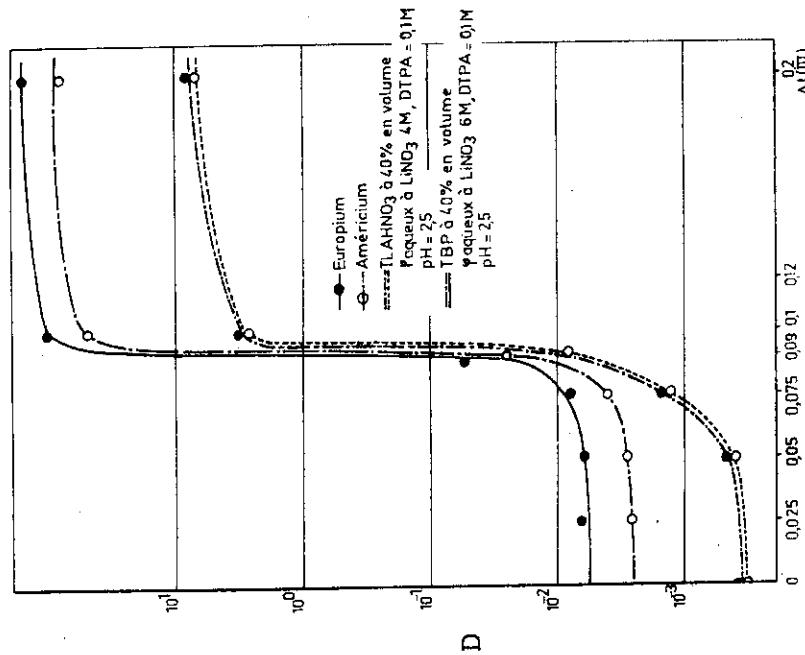


Fig. I-22 Effect of Al(III) on the extraction
of Am and Eu

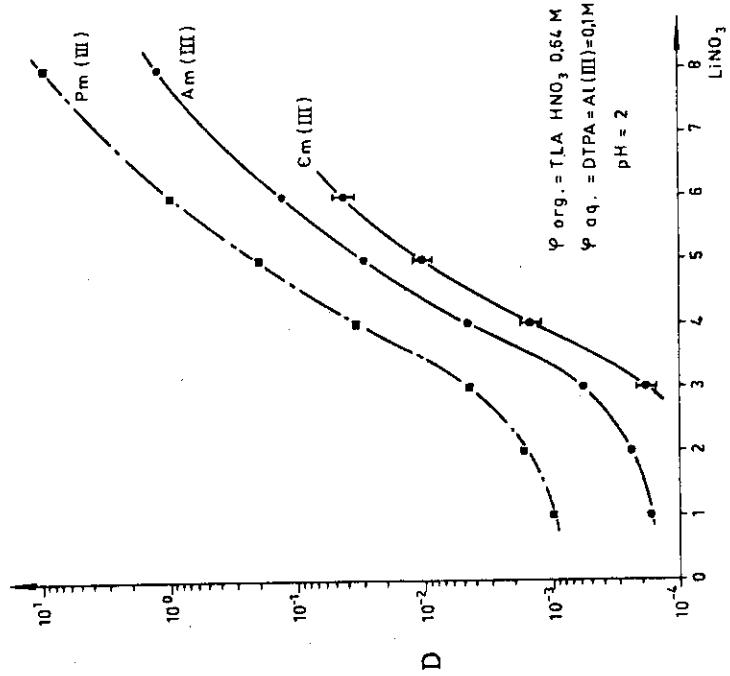


Fig. I-21
Effect of LiNO_3 on the extraction of Am, Cm, and Pm
with 0.64M TLA HNO_3 ,
aq. Phase: 0.1M DTPA, 0.1M Al(III), variable LiNO_3 ,
 $\text{pH } 2$.

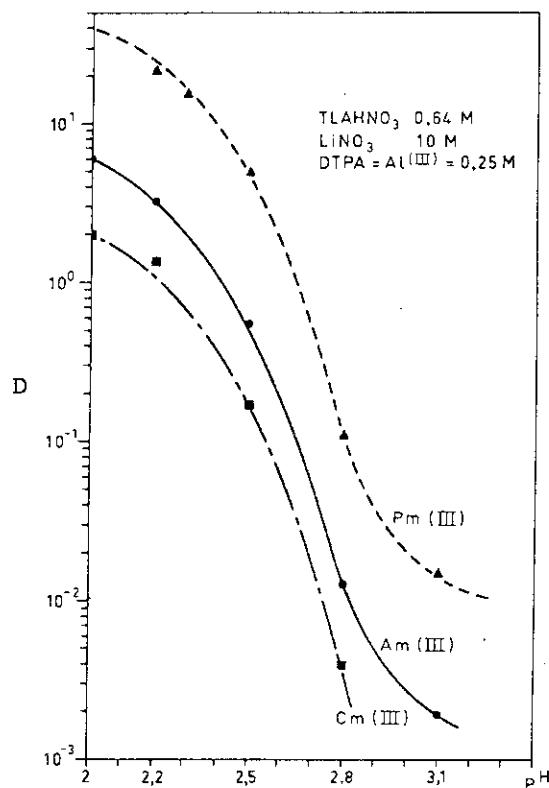


Fig.I-23 Extraction of Am, Cm, and Pm as a function of pH of the aqueous phase.

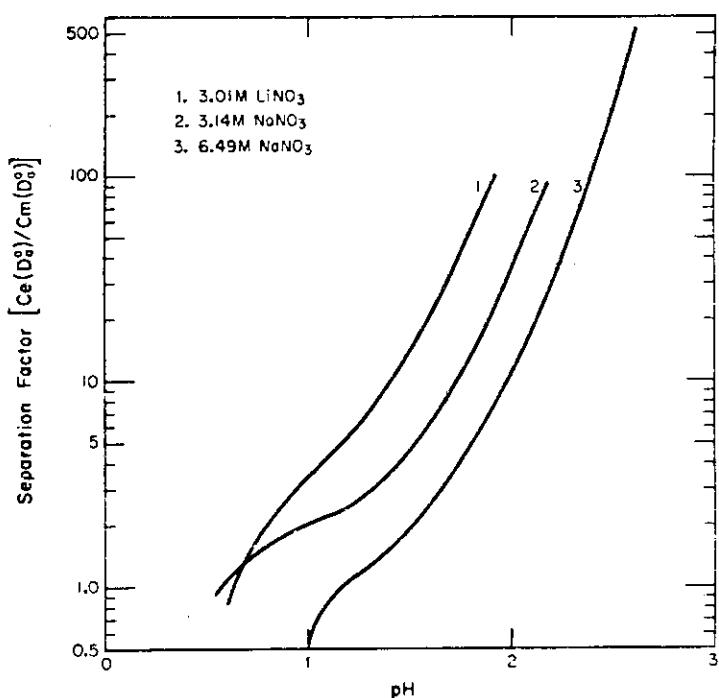


Fig.I-24 Separation factor between Ce and Cm as a function of pH in aqueous metal nitrate solutions containing 0.05M DTPA.

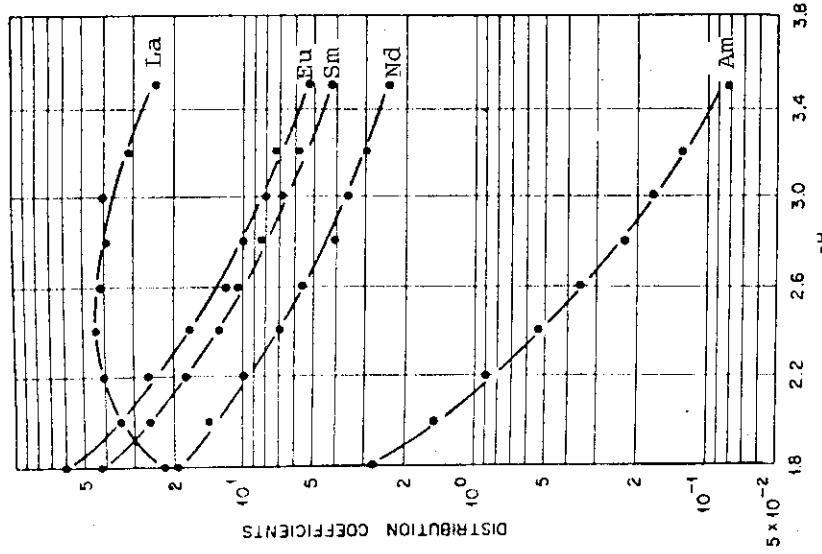


Fig.I-26 Extraction of Am and lanthanides as a function of pH of the aqueous solution.
Org. Phase: 0.5M DHPA in DIPB
Aq. Phase: 1M lactic acid-0.05M DTPA variable pH

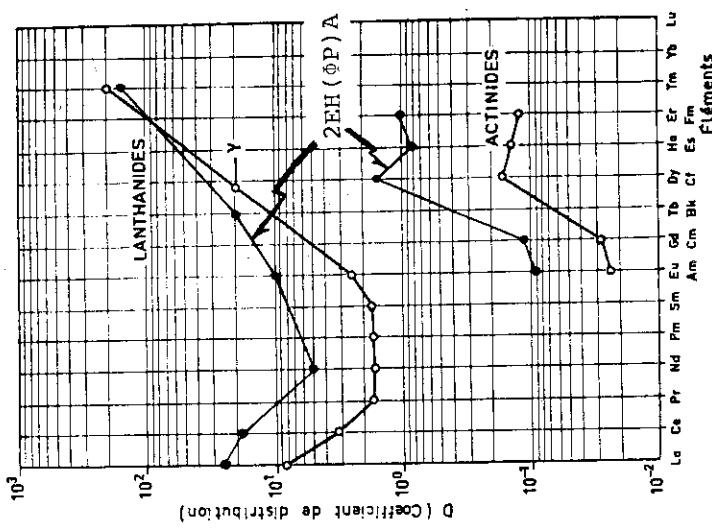


Fig.I-25 Extraction of actinides and lanthanides with 0.3M DHPA-DIPB or 0.1M 2EH(ΦP)A-DEB.
Aq. Phase: 1M lactic acid + 0.05M DTPA(pH 1.0)
Aq. Phase: 1M lactic acid-0.05M DTPA variable pH

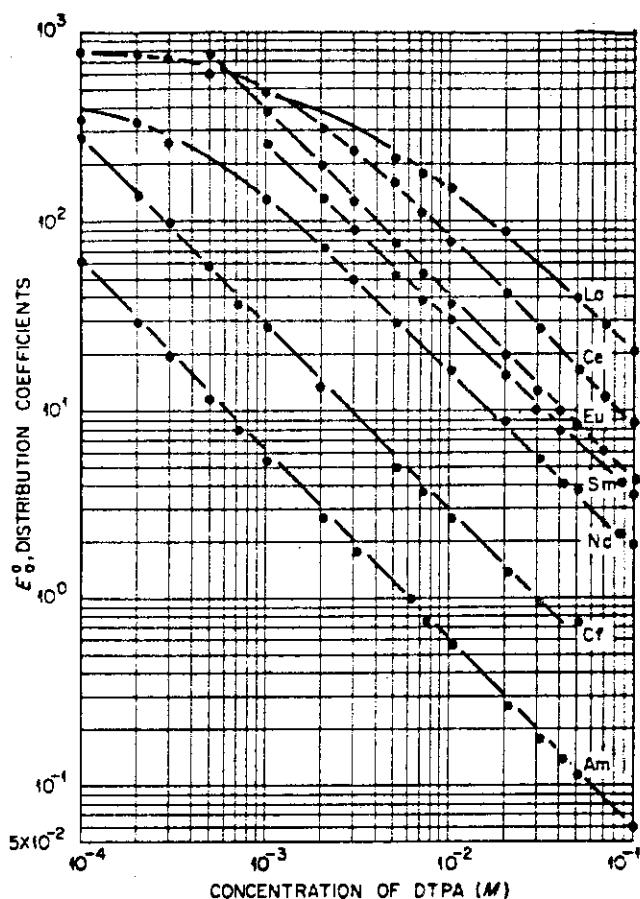


Fig.I-27 Dependence of extraction on concentration of DTPA
Org. phase: 0.5M DEHPA in DIPB. Aq. phase: 1M lactic acid, variable DTPA concentration; pH 3.0

1.2 イオン交換法

1.2.1 ブルトニウム

Pu の種々のイオン交換樹脂への吸着特性を溶液の酸濃度との関係で示したのが Fig. 1-28²⁷⁾ である。図から見てわかるように、 Pu 吸着には 2 種類の型がある。すなわち、弱酸性溶液から陽イオン交換樹脂に吸着する陽イオン ($\text{Pu}^{3+}, \text{Pu}^{4+}$) 吸着と、強酸性溶液から陰イオン交換樹脂に吸着する陰イオン (PuCl_6^{2-}) 吸着である。 Pu(IV) はどちらの化学形をもとりやすいが、陰イオン交換の方が他の元素 ($\text{Zr}, \text{Ru}, \text{U}$ 等) との分離 (除染) に良い。 Pu(III) は硝酸溶液の場合はほとんど陽イオンとして存在し、他の 3 倍のアクチノイド元素と同様、陰イオン交換樹脂には吸着しない。しかしながら種々の濃い硝酸塩溶液からは陰イオン交換樹脂に吸着する。

イオン交換樹脂と同様に、無機イオン交換体にも Pu は吸着する。Fig. 1-29 は、陽イオン交換体であるリン酸ジルコニウムに対する吸着特性を示した²⁸⁾。

1.2.2 アメリシウム (一キュリウム)

3 倍のアクチノイド元素は弱酸性溶液中から陽イオン交換体に吸着する。いくつかの例を Fig. 1-30^{29), 30)}-31³¹⁾-32³²⁾ に示す。アクチノイド元素は、3 倍の状態では陰イオンと錯体を形成しがたく、強酸性溶液から陰イオン交換体への吸着は小さい。しかし塩濃度の高い (酸性度の小さい) 溶液からは吸着する。それらの代表的なものに LiCl 溶液 (Fig. 1-33)³³⁾, 金属硝酸塩溶液 (Fig. 1-34)³⁴⁾, そしてチオシアソ酸塩溶液 (Fig. 1-35)³⁵⁾ がある。

1.2.3 超ブルトニウム元素の相互分離

TPe の相互分離あるいはREとの分離に用いられるイオン交換法には、陽イオン交換樹脂カラムによる溶離クロマトグラフィーと置換クロマトグラフィー、そして陰イオン交換樹脂- LiCl 系溶離クロマトグラフィーがある。これらの中で後の二者がマクロ量のアクチノイド元素の分離精製に用いられる。また前二者は、錯化剤を溶離剤とし、各元素の錯生成により溶離一分離が行われるのに対し、陰イオン交換法は、高濃度 LiCl 溶液中からの陰イオン錯体の吸着による分離、すなわち抽出法におけるアミンまたは第 4 級アンモニウム塩 (陰イオン交換体) と LiCl 溶液系と全く類似の原理による。これらのイオン交換法では、元素の分離度の表示法として Cm の分配係数: K_d を基準にとって K_d の比で表わす curium number とか、 Gd の K_d を基準とする gadolinium number がある。

(1) 陽イオン交換法

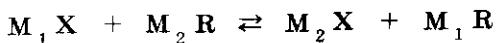
a) 溶離クロマトグラフィー

この方法は微量の元素の分離のためにのみ用いられる。溶離には種々の錯化剤が利用され、対象元素の K_d が 1 よりもある程度大きくなる条件 (pH 値) が適当である。分離係数 (α) はおおよそ錯生成定数の比になる。この方法では元素間の分離度はそれらの溶出ピー

クの鋭さ(形)で決まる。

b) 置換クロマトグラフィー

この方法は多量の元素の分離に用いられる。 H^+ あるいは Cu^{2+} , Zn^{2+} 等のイオン(*barrier ion*または*retaining ion*)を吸着させた陽イオン交換カラムで分離が行われる。溶離液として溶離法よりも高いpHの錯化剤溶液を用い、TPEあるいはREが錯体を生成し易くする。TPE錯体が溶離されて*barrier ion*に達すると、*barrier ion*の方が錯生成定数が大きいので錯体を形成する。その結果TPEイオンが、樹脂に吸着する。この様にして、*barrier ion*錯体の溶離帶の後にTPE(RE)の吸着帶が出来る。溶離液の錯化剤濃度を適度に低くすると、TPE(RE)の吸着帶の中でそれぞれの元素がその錯生成能に応じて次の様な競合反応を起す。



Xは錯化剤であり、Rは樹脂である。その結果、各元素は錯生成定数の大きい順に吸着帯を形成して分離される。

この方法における分離度は、吸着帯間の混合領域の両元素の重なり具合に依存する。

以上2つの方法に用いられる錯化剤(キレート化剤)の中で高い分離係数を与えるものに、 α -hydroxycarboxylic acid および aminopolycarboxylic acid がある。これらの錯化剤系における種々の元素のKd, ピーク位置および curium number を Fig. 1-36^{36~40}, Fig. 1-40²⁴⁾ と Table 1-1^{38), 41)~44)}に示した。

以上の系では、温度上昇により分離度は向上する。

(2) 陰イオン交換法

高濃度LiCl溶液あるいはNH₄SCN溶液系では、アクチノイド元素とREの陰イオン交換樹脂に対する吸着性に大きな差が生じ(Fig. 1-41)³³⁾、両グループの分離が可能になる。この様な系では、温度が高いとKdは上昇しつつ分離度も良くなる(Fig. 1-42)³³⁾。また、酸性度が高いとKdは減少する(Fig. 1-43)³³⁾。これらの特徴を利用したREとTPEの相互分離の例をFig. 1-44に示した³³⁾。

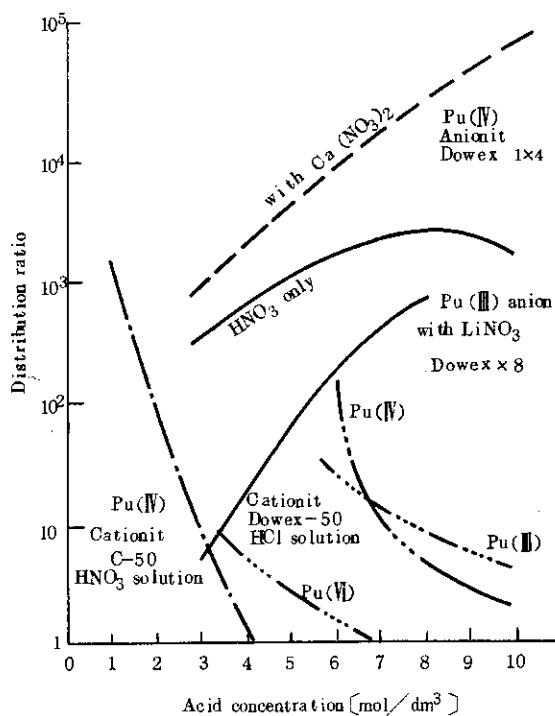


Fig. 1-28 Distribution ratio of plutonium compounds for cationic and anionic ion-exchangers versus acid concentration.

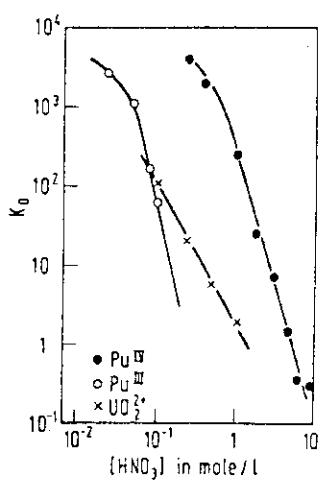


Fig. 1-29

Distribution coefficients of Pu^{IV}, Pu^{III}, and UO₂²⁺ into zirconium phosphate from nitric acid solutions at 20°C

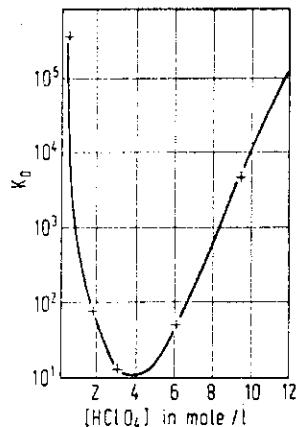
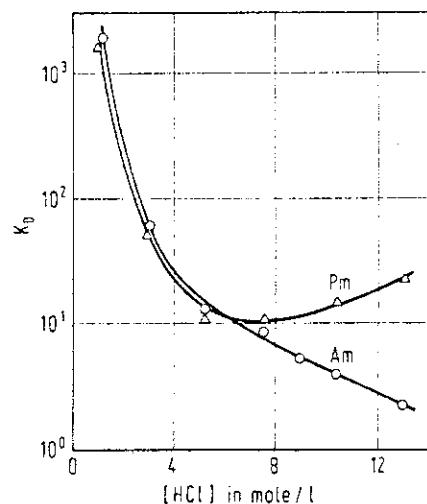


Fig. 1-30

Distribution coefficients of Am^{III} into Dowex 50X4 in perchloric acid solutions at 25°C

Fig. 1-31

Distribution coefficients K_d of Am^{III} and Pm^{III} into Dowex 50 from hydrochloric acid solutions



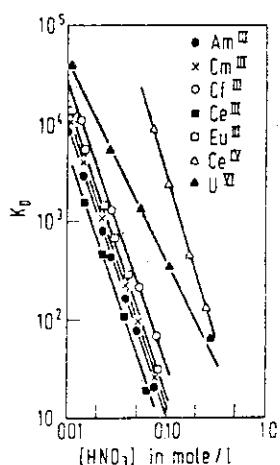


Fig. 1-32

Distribution coefficients of trivalent Am, Cm, Cf, Ce,
and Eu and of Ce^{IV} and U^{VI} into amorphous
zirconium phosphate from nitric acid solutions at 75°C

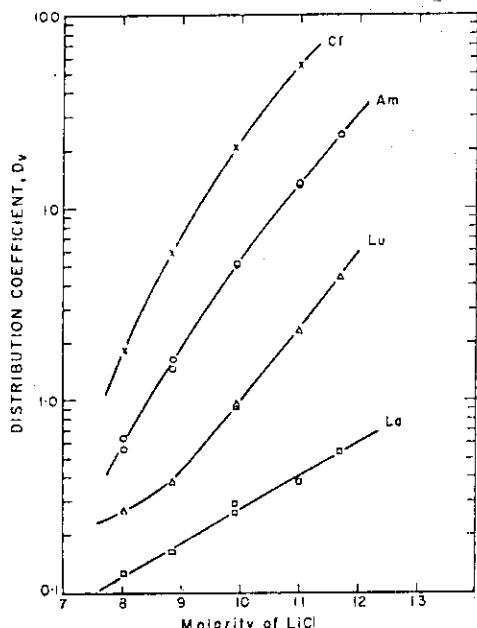


Fig. 1-33 Distribution coefficients of americium, californium, lanthanum and lutecium as a function of LiCl concentration. Resin bed = 6 mm diam × 10.9 cm, Dowex-1, 8% DVB.

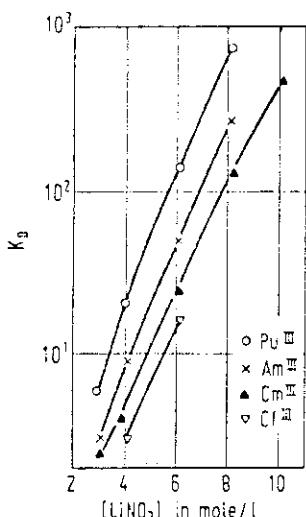


Fig. 1-34

Distribution coefficients, K_D , of trivalent actinides
between $LiNO_3$ (0.005 M H^+) solutions and
Dowex 1X8 resin at 25°C

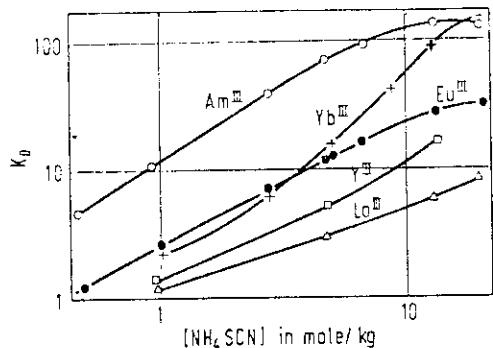


Fig. 1-35 Distribution coefficients, K_D ,
of trivalent Am, Eu, Yb, Y, and La
into Dowex 1X10 from aqueous
 NH_4SCN at 25°C

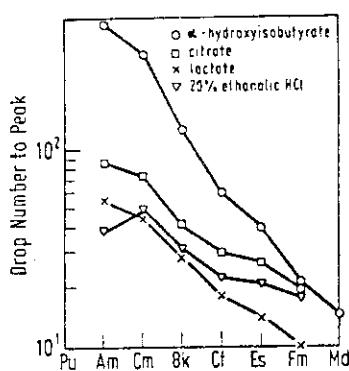


Fig. 1-36

Elution positions of trivalent actinides from Dowex 50 with various complexants as a function of atomic number

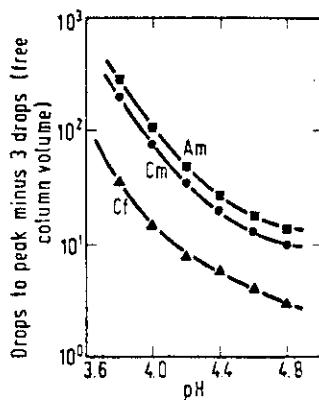


Fig. 1-37

Elution peak positions versus pH for elution from 0.2×5.0 cm columns of Dowex 50X12 with 0.4 M ammonium α -hydroxyisobutyrate solutions at 87°C

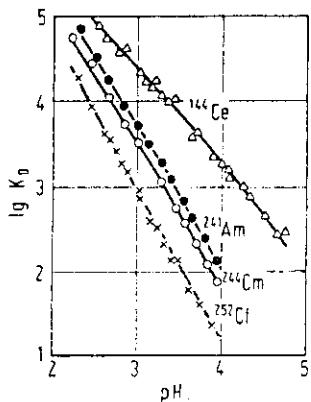


Fig. 1-38

Distribution coefficients, K_D , of trivalent Am, Cm, Cf, and Ce into Dowex 50X12 from 2×10^{-3} M ammonium nitrilotriacetate/0.1 M NH_4ClO_4 solutions at 25°C

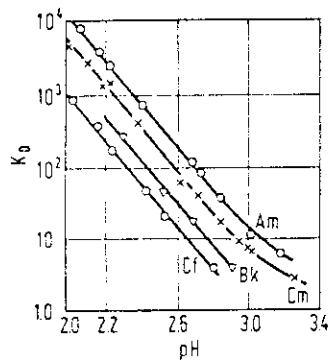


Fig. 1-39

Distribution coefficients, K_D , of trivalent Am, Cm, Bk, and Cf into Dowex 50X12 from 10^{-3} M ammonium ethylenediaminetetraacetate/0.1 M NH_4ClO_4 solutions at 25°C

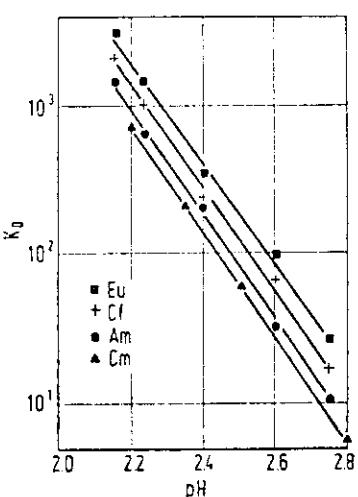
Fig. 1-40 Distribution coefficients, K_D , of Cm, Am, Cf, and Eu into Dowex 50X8 from 0.001 M ammonium diethylenetriaminepentaacetate/ 0.10 M NH_4ClO_4 at 25°C

Table 1-1 Separation Factors Relative to Cm, α_{Cm}^M , for Elution by Ammonium α -Hydroxyisobutyrate Solutions. (Data from reference 38 are for Dowex 50X12, 78°C, 0.4 M solution, pH 3.8 to 4.8; 42 is for Dowex 50X12, 87°C, 1 M solution, pH 4.5 to 5.0; 43 is for Dowex 50X4, 25°C, 0.5 M solution, pH not stated; 44 is for Zeo Carb-225, 77°C, 0.4 M solution, pH 4.0.)

Element	38	42	43	44
Am	1.45	1.41	1.39	1.38
Cm	1.00	1.00	1.00	1.00
Bk	0.45	—	0.37	—
Cf	0.20	0.23	0.19	—
Es	0.13	—	0.13	0.21
Fm	0.07	0.082	—	—
Md	0.05	0.059	—	—
Gd	0.29 41)	0.29	0.22	—

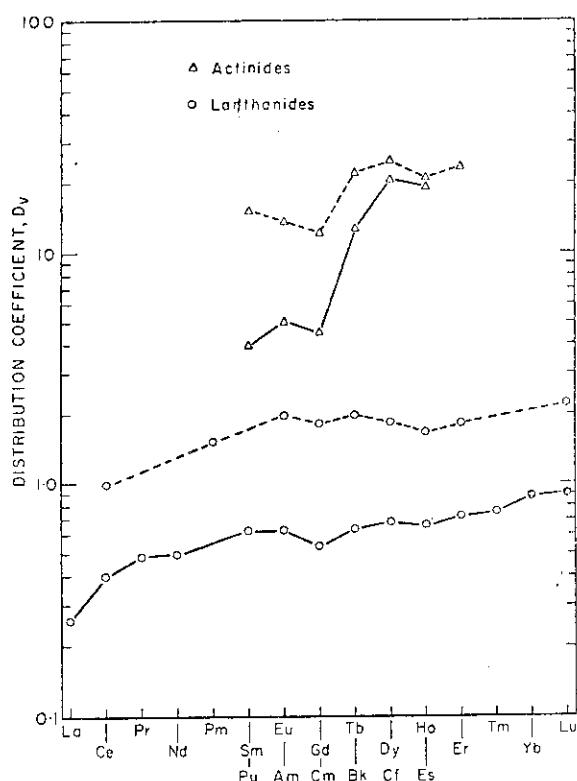


Fig. 1-41 Summary of the elution order of the actinides and lanthanides from Dowex-1 resin as a function of atomic number.

— Elutions with 10 M LiCl from Dowex-1, 8% DVB at 87°C.
- - - Elutions with 2 M NH₄SCN from Dowex-1, 8% DVB at 33°C;

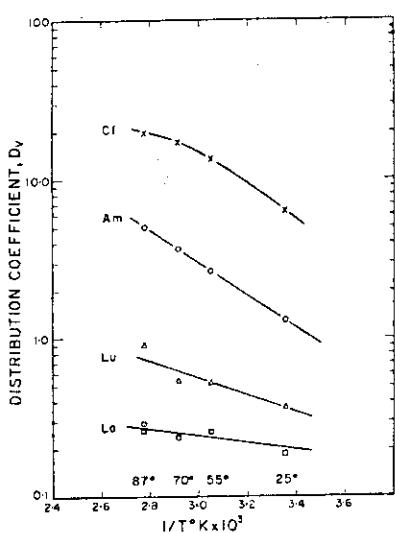


Fig. 1-42 Temperature-dependence of the distribution coefficients of americium, californium, lanthanum and lutetium. Resin bed = 6 mm diam \times 11.2 cm, Dowex-1, 8% DVB.

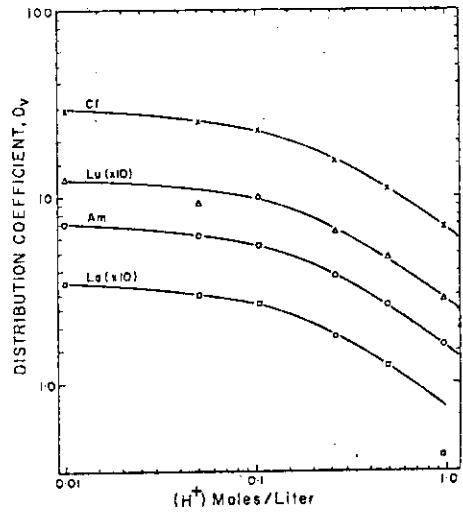


Fig. 1-43 Dependence of distribution coefficients on acidity at constant chloride ion concentration. Total chloride ion was nominally 10.15 M. Flow rate; 0.26-0.55 ml/cm²/min. Resin bed = 6mm diam \times 11.2cm, Dowex-1, 8% DVB

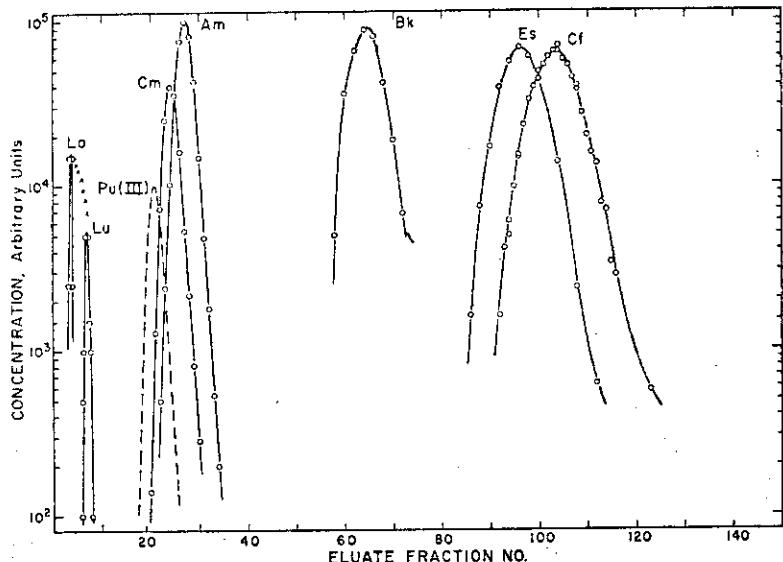


Fig. 1-44 Elution of lanthanides and tripositive actinides from Dowex-1, 8% DVB at 87°C using 10 M LiCl flow-rate of 0.27 ml/cm² min. Resin bed = 1 cm diam \times 12 cm.

2. 廃液からの超プルトニウム元素の回収

種々の放射性廃液中に含まれる Am あるいは Cm を回収するために多くの実験がなされているが、プラント規模での例は極めて少ない。これは、Pu あるいは Am の回収に際して経済的考慮がなされるためであろう。多くの場合、廃液というのは、例えば Pu 回収工程あるいは精製プロセスから漏れ出した低濃度の Pu を含み、その Pu から生じた Am をやはり低濃度で含む溶液である。したがって、それらの廃液の量が極めて多くかつ定常に排出され、Pu, Am の総量が大きい時にのみ大規模回収が行われる。

群分離法に比較的近い条件と思われるものに、米国の Shippingport 動力炉 (PWR) 燃料の再処理廃液からの Am-Cm および Pm の回収があり、こゝでもそれについて最初に述べる。

2.1 Shippingport 動力炉燃料からの回収 45)~51)

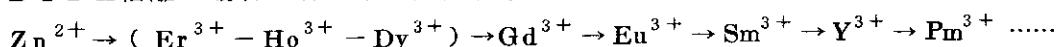
1964年2月に取り出された使用済燃料約13トン(平均 burnup 10,500MWD/T)は、1966年12月に Hanford の Redox Separation plant で再処理され、Am-Cm 約 1.3 kg の有効利用を図る目的からこれらの核種を含む溶液は Semiworks plant にて運ばれて分離された。Am, Cm, Pm の分離精製は、Battelle Memorial 研究所の Pacific Northwest Lab. で陽イオン交換法により行われた。

Table 2-1 にて Shippingport 燃料の特性を示す。燃料は Redox 法により再処理され、4340 ガロンの高レベル FP 廃液が生じた。この廃液は次に 50% TBP-n-paraffin (NPH) 抽出工程 (5 バッチ) により約 275 ガロンの Am-Cm, RE 溶液にて濃縮精製された。Df (Am) = 45~85。Am-Cm の各工程への分布を Table 2-2 にて示した。TBP 抽出工程では、溶液中に含まれている Zr のためにエマルジョンが生成し、相分離にて 6 → 20 時間もかかり、1 M HNO₃ による逆抽出工程でも、水相中にエマルジョンが観察された。この場合、硝酸濃度の増大 (~3.4 M), 温度上昇 (~65°C), MgSiO₃ の添加等が試みられたが効果はなく、約 45 時間も静置して消失した。得られた溶液は、30 トン遮蔽容器 (Bowling ball) に入れて Semiworks plant にて運搬され、そこで Am-Cm-RE の精製が行われた。原料溶液中には 10~30 vol.% の沈殿が生成していたので、それらの沈殿は 2 M HNO₃ で溶解された。原料溶液の組成を Table 2-3 にて示し、精製プロセスを Fig. 2-1 にて示した。抽出の前に水相にて Nitritotriacetic acid の Na 塩 (Na₃NTA) と hydroxyacetic acid を添加して不純物元素 (Al, Fe 等) の抽出を抑え、NaOH で pH を 4.0 にて調製している。抽出剤には 0.4 M DEHPA-0.3 M TBP-NPH が用いられた。この系における主な元素の D を Fig. 2-2 にて示した。Am-Cm-RE の逆抽出は 2 M HNO₃ で行われた。得られた溶液は、濃縮、脱硝 (~0.5 M) 後、20 トン遮蔽容器 (150 ガロン) にて注入して PNL に出荷された。Semiworks における以上の化学処理の結果を Table 2-4 にて示した。プロセスは全て

SUS 製の装置を用いて行われた。

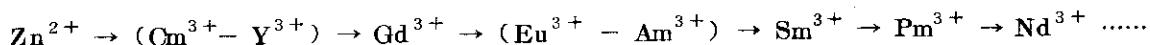
PNL の High Level Radiochemistry Facility では、2 サイクルの displacement development chromatography により、Am, Cm, Pm をそれぞれ分離精製した。まず第1サイクルでは、Am-Cm-RE を H^+ 型陽イオン交換カラム (Dowex 50W×8, 50~100 メッシュ, 34.3 cm ϕ) に吸着し、7 本の Zn 型 Dowex 50-X8 カラム (60°C) で 0.05 M DTPA (pH 6.5) 溶液を溶離剤とする分離が行われた。その結果、Am-Cm フラクションと、Pm-147 フラクションが他の RE から分離して得られた。次に Am-Cm フラクションを 0.5M HNO₃ 溶液に調製してから、 H^+ 型 Dowex 50 カラムに吸着し、第2サイクルの 0.105M NTA (pH 6.5) 溶液を溶離剤とするクロマトグラフィーで分離された。カラムは Zn²⁺ 型 Dowex 50 (50~100 メッシュ, 60~70°C) が用いられた。

DTPA 溶離の場合の各元素の溶出順序は



となり、(Cm³⁺-Am³⁺) フラクションは (Er³⁺...Dy³⁺) フラクションに含まれてくる。

次のNTA 溶離の場合には、



の順となる。したがって DTPA サイクルで Cm-Am フラクションと Eu³⁺ を十分良く分離しておけば、NTA サイクルで 純度の良い Cm と Am が得られる。これらの溶離曲線の1例を Fig. 2-3 に示す。以上の処理で得られた Am と Cm フラクションの特性を Table 2-5 に示した。

Shippingport 燃料からは、最終的に約 1 kg の Am, 50 g の Cm そして約 140 g の Pm が純度良く回収された。

TABLE 2-1 *Shippingport Blanket Fuel Data*

Tube Sheets	Zircaloy-2 0.24 in. thick x 5.2 in. sq., 120 - 0.19 in. diam to 0.23 in. diam holes
Rods	120 - 0.411 in. diam rods 27 mil thick zircaloy-2 cladding
Nominal size of subassembly	5.2 in. sq. x 10.2 in. long
Cladding and tube sheets	13.2 lb zircaloy-2/subassembly
Core	40.6 lb natural UO ₂ /subassembly
Ratio of cladding and tube sheets to core	730 lb zircaloy-2/ton UO ₂ (830 lb zircaloy-2/ton U)
Plutonium (average)	4740 grams Pu/ton U
Plutonium isotopic (average)	0.52% ²³⁸ Pu 65.32% ²³⁹ Pu 23.17% ²⁴⁰ Pu 7.62% ²⁴¹ Pu 3.37% ²⁴² Pu
Neptunium (average)	45.4 grams ²³⁷ Np/ton U
Uranium isotopic (average)	0.006% ²³⁴ U 0.332% ²³⁵ U 0.063% ²³⁶ U 99.599% ²³⁸ U
Americium (average)	72.7 grams ²⁴¹ Am/ton U 21.0 grams ²⁴³ Am/ton U
Curium (average)	0.039 grams ²⁴² Cm/ton U 5.11 grams ²⁴⁴ Cm/ton U

TABLE 2-2 Redox Plant Am-Cm Product Distribution

	%
Dissolver decladding solution waste loss	0.6
Hexone, U, Pu, Np partition from Am-Cm, loss	0.4
50% TBP extraction waste loss	1.9
Terminal organic Am-Cm inventory, organic treatment waste loss	3.3
Product tank and evaporator heels	1.8
Product load-out	92

TABLE 2-3 Redox Product Composition
(Estimated volume, 275 gal)

UNH	0.06M
Al(NO ₃) ₃	0.3M
HNO ₃	2.2M
NaNO ₃	0.2M
Cr(NO ₃) ₃	0.1M
Fe(NO ₃) ₃	0.08M
F ⁻	0.06M
Pu	0.06 g/gal
Np	0.09 g/gal
²⁴¹ Am	3.3 g/gal
²⁴³ Am	0.94 g/gal
²⁴² Cm	0.0017 g/gal
²⁴⁴ Cm	0.23 g/gal
¹⁰⁶ Ru-Rh	21 Ci/gal
¹³⁷ Cs	8.0 Ci/gal
¹⁴⁴ Ce-Pr	890 Ci/gal
¹⁴⁷ Pm	900 Ci/gal
¹⁴⁶ Pm/ ¹⁴⁷ Pm	3.5 x 10 ⁻⁶ Ci/Ci
¹⁴⁸ Pm/ ¹⁴⁷ Pm	1.6 x 10 ⁻⁶ Ci/Ci
¹⁵⁴ Eu	46 Ci/gal
Total Rare Earths (as oxides)	131 g/gal

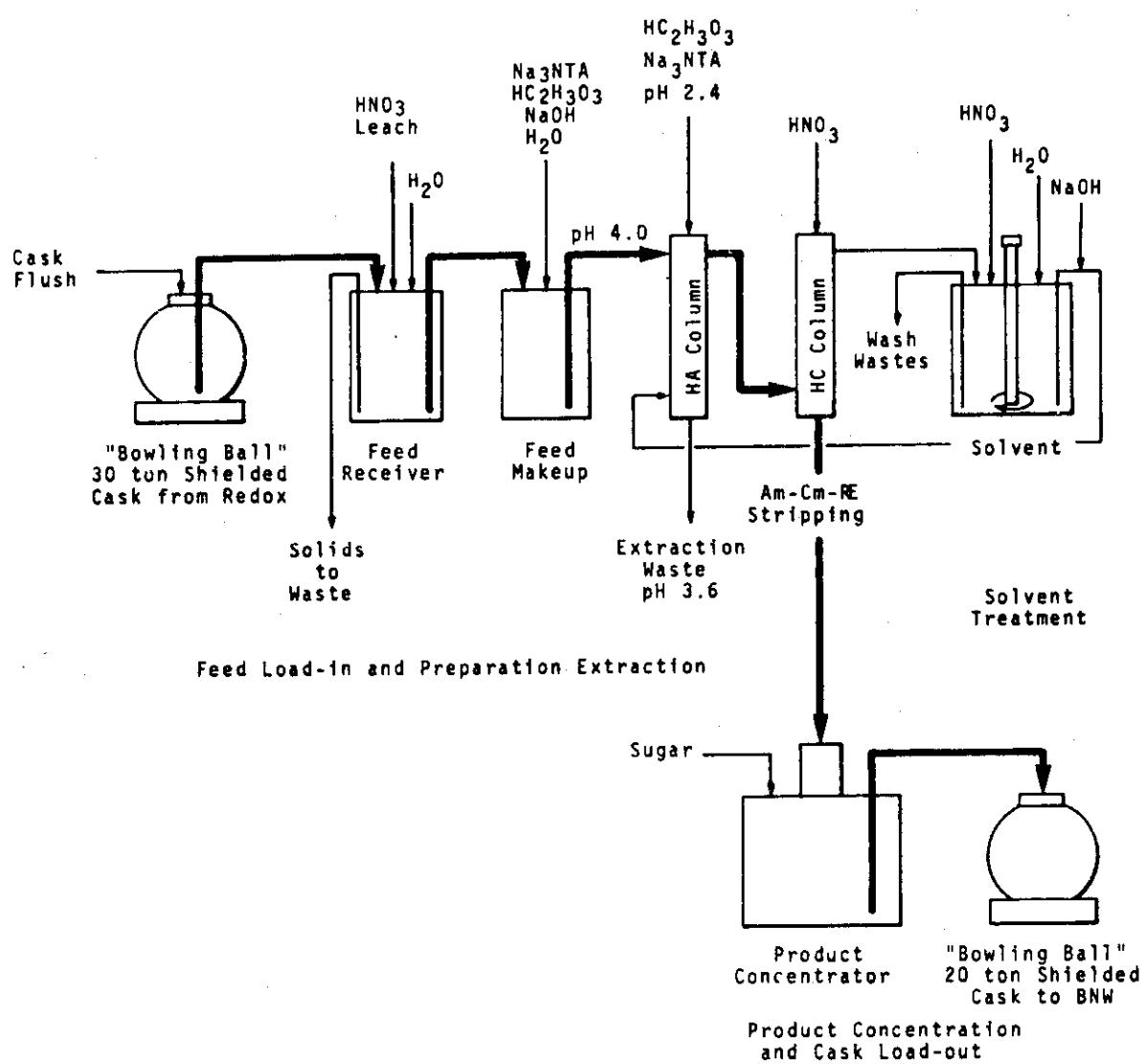


FIGURE 2-1 Semiworks Simplified Flowsheet for Processing Shippingport, Am, Cm, and RE

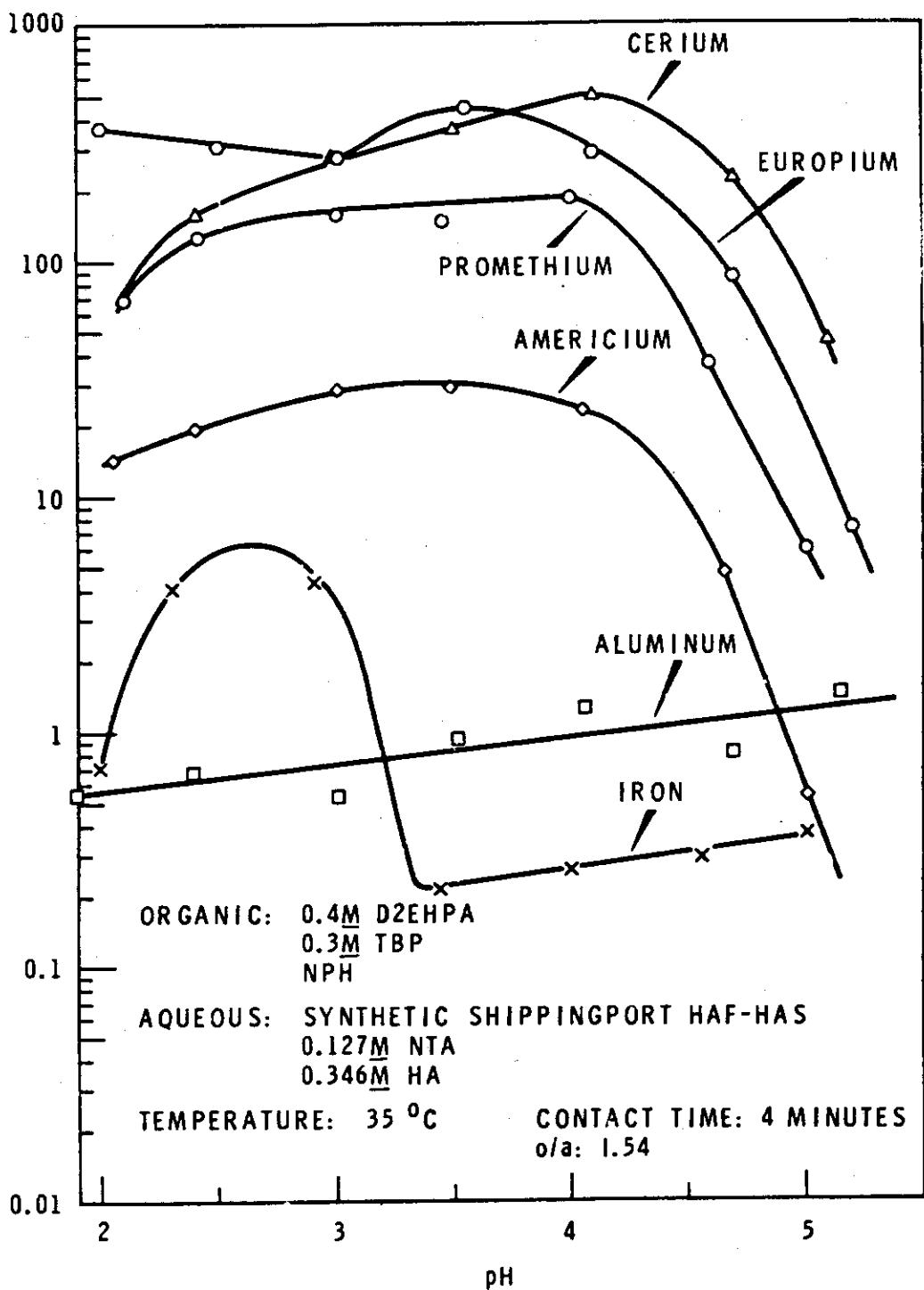
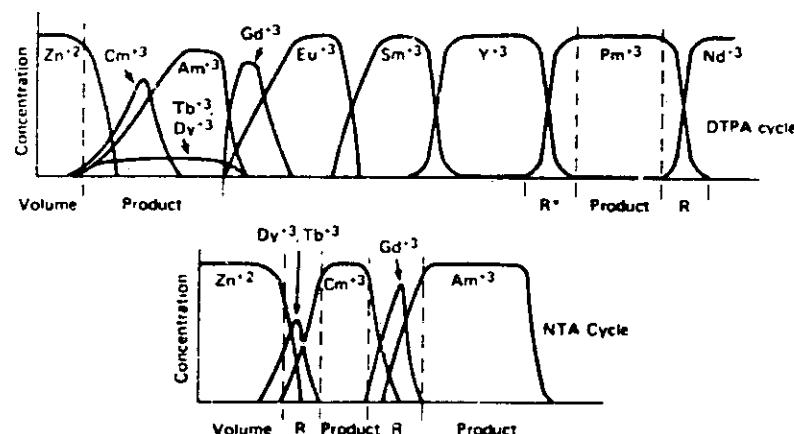


FIGURE 2-2 Extraction Distribution Ratios as a Function of pH Using NTA (Reference 5)

TABLE 2-4 *Shippingport Semiworks Feed and Product Composition, Decontamination Factors and Recovery Efficiencies*

Constituent	Concentration Feed (HAF)*	Concentration Product	DF	Recovery Efficiency, %
²⁴¹ Am	0.53 g/gal	8.0 g/gal	--	95
²⁴³ Am	0.15 g/gal	2.3 g/gal	--	95
²⁴² Cm	0.38 Ci/gal	5.8 Ci/gal	--	95
²⁴⁴ Cm	0.037 g/gal	0.56 g/gal	--	95
¹⁴⁷ Pm	129 Ci/gal	1900 Ci/gal	--	93
¹⁴⁴ Ce-Pr	91 Ci/gal	1360 Ci/gal	--	94
¹⁵⁴ Eu	7.5 Ci/gal	110 Ci/gal	--	93
¹³⁷ Cs	1.3 Ci/gal	0.19 Ci/gal	110	-
¹⁰⁶ RuRh	2.6 Ci/gal	1.9 Ci/gal	20	-
Rare Earths	0.034M	0.50M	--	93
Al	0.051M	<0.0011M	>740	-
Fe	0.012M	0.0016M	120	-
U	0.012M	2×10^{-5} M	9500	-
Na	1.1M	0.39M	45	-
H	-	0.53M	--	-
NTA	0.10M	-	--	-
$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_3$	0.40M	-	--	-
Volume	1690 gal	106 gal	--	-

* The feed concentration of ²⁴²Cm, ¹⁴⁷Pm, ¹⁴⁴Ce-Pr, and ¹⁰⁶RuRh differ from those in Table XI due to radioactive decay during the time interval between processing at Redox and Semiworks.



* R denotes recycle solution for further product recovery.

Fig. 2-3 Typical elution curves for two-cycle chromatographic cation exchange americium purification process

Table 2-5 Characteristics of the Am and Cm products recovered from the Shippingport Spent Fuel.

	Americium fraction	Curium fraction
Product recovery	818 g 106 l	35 g 5 l
Product purity		
Am	99.4 wt%	²⁴⁴ Cm > 94 wt%
Cm	0.5 wt%	Am < 6 wt%
Rare Earths	< 0.1 wt%	< 0.1 wt%
Na	< 0.01 wt%	< 0.01 wt%
Fe	< 0.04 wt%	< 0.04 wt%
Al	< 0.01 wt%	< 0.01 wt%
Fission P.	Not detectable	Not detectable
Recycle	156 g	13.5 g
Material balance	91 %	96 %

2.2 Plutonium Reclamation Facility (PRF)

Hanford の PRF は、Pu を含む様々な金属スクラップから Pu を回収するために建設され、20 vol.% TBP-CCl₄ による溶媒抽出法により 99% 以上の Pu を回収している。抽出工程からの廃液 (CAW) は、種々の金属の硝酸塩とそれぞれ 2~10 mg l⁻¹ の ²⁴¹Am と Pu を含む。Table 2-6 に、CAW の組成を Idaho の ICPP 廃液と比較して示した。これらの ²⁴¹Am と Pu の回収のために PRF では DBBP による抽出プロセスが開発された (Fig. 2-4)⁵⁷⁾。実際の分離プラントでは Fig. 2-5 に示した条件で運転されている⁵⁹⁾。工程は 3 本の packed pulse column より成るが、Am の全収率は 50~65% と低い。これは、第 1 カラム (E1 カラム) での低い抽出効率の影響である。その原因是、供給液調製において CAW の酸性度を連続的に 0.1 NH⁺ に調節しなければならないが、特に緩衝剤を含まないために大きなバラツキが生じることによる。この工程では溶媒のインベントリーが小さく、溶媒洗浄は省略されて定期的な溶媒交換 (1 年に 2 回) のみが行われている。DBBP 抽出工程の次に、Am はイオン交換法で精製濃縮される (Fig. 2-6)^{52), 60)}。イオン交換プロセスの主要な部分は、4 本の Zn²⁺ 型陽イオン交換カラムによる置換クロマトグラフィーである。精製された ²⁴¹Am は、AmO₂ として出荷されている (~1 kg/年)。

以上の工程から出る PRF の廃液は、上に述べたように Am の回収率が低いため多く (>10 nCi/g) の ²⁴¹Am と Na 塩を含み外部へ放出できない。そこで Schulz らは、二座配位系抽出剤である DBDECMP あるいは DHDECMP を現在の DBBP の代わりに用いる様に提案した^{4), 61)}。この場合、CAW は中和されずに抽出用供給溶液とする。Fig. 2-7 には、15 vol.% DBDECMP-CCl₄ を抽出剤とした時のプロセスを示した。図中の収率は、ミキサーセトラによる実験室規模の実験結果である。この抽出剤は水相への溶解度が比較的大きいので、各水相は後に有機希釀剤で洗浄される。

Schulz は 30 vol. % DBDECMP-xylene 溶媒を用いた類似のアクチノイド回収プロセスを ICPP 廃液にも提案している⁶¹⁾ (Fig. 2-8)

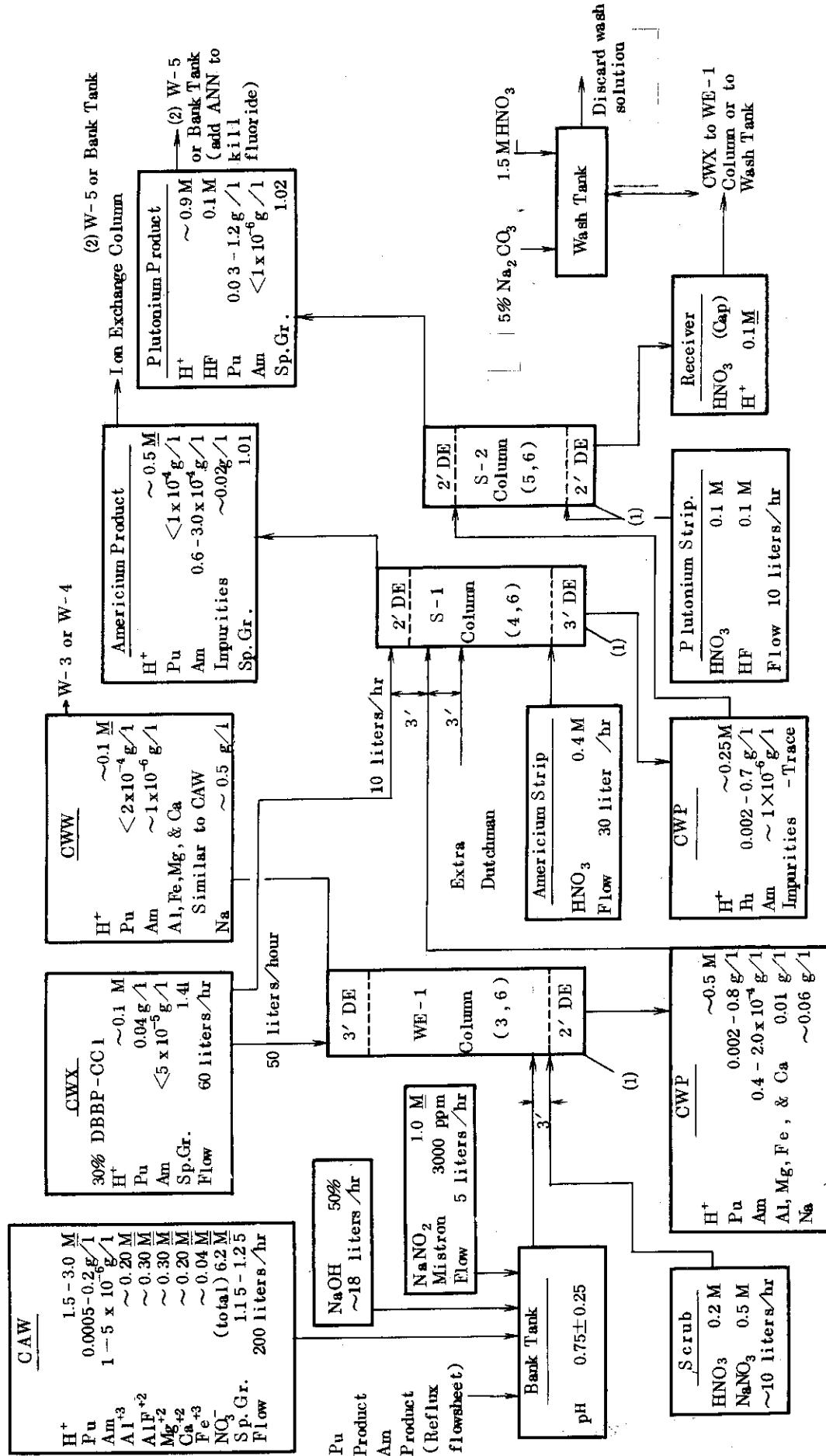


Fig. 2-4 Hanford DBBP americium extraction process flowsheet (I)

Table 2-6

Typical composition of Hanford and ICPP actinide wastes

Hanford CAW Solution		ICPP First-Cycle Wastes ^a	
Component	Concentration	Component	Concentration
NO_3^-	5.0M	F	3.2M
H	2.2M	NO_3^-	2.4M
Al	0.8M	H	1.6M
Na	0.5M	Al	0.6M
F	0.3M	Zr	0.5M
Fe	0.009M	B	0.2M
Si	0.002M	Hg	0.04M
Ca	0.001M	CrO_3	0.01M
Ce	0.007M	Na	0.01M
Mg	0.0006M	Sn	0.003M
Ni	0.0003M	Pu	2200 $\mu\text{g/liter}$
Pu	0.002-0.01 g/liter	U	\sim 1000 $\mu\text{g/liter}$
^{241}Am	0.002-0.01 g/liter	Am	40 $\mu\text{g/liter}$
		Np	10 $\mu\text{g/liter}$

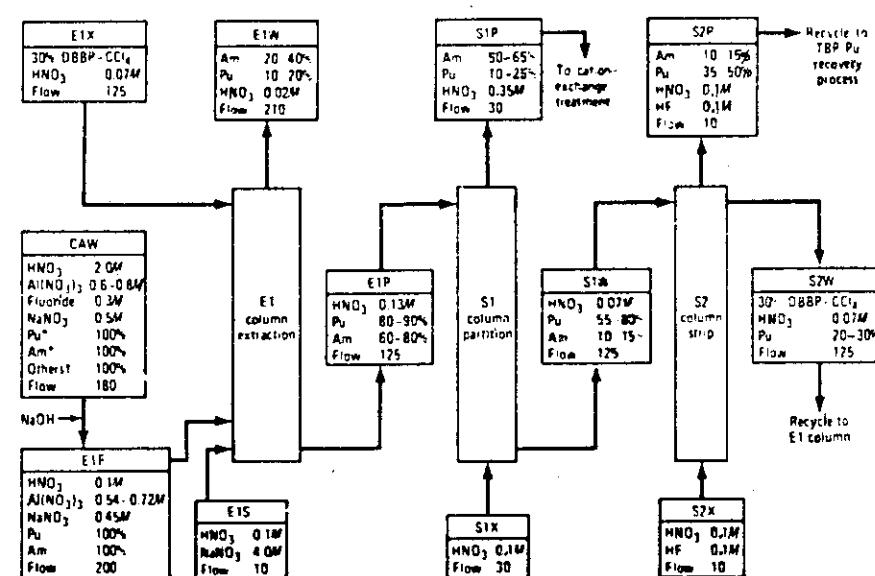
^aFrom co-processing of Zr-clad and Al-clad fuels.

Fig. 2-5

Hanford DBBP americium extraction process flowsheet (II). CAW solution contains, typically, 0.005 to 0.01g l⁻¹ each of americium and plutonium

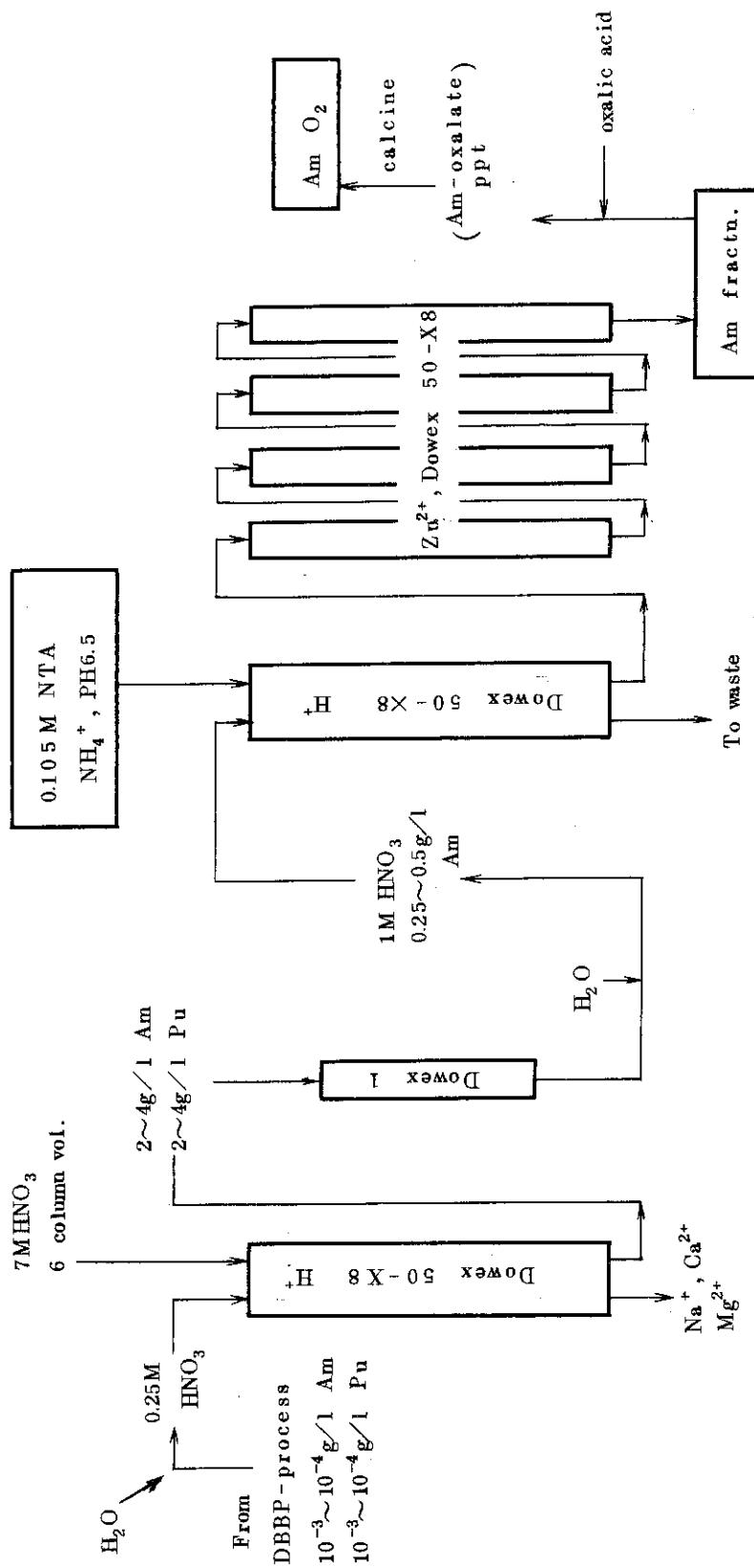


Fig. 2-6 Hanford ion exchange process for purification of americium from DBBP-process

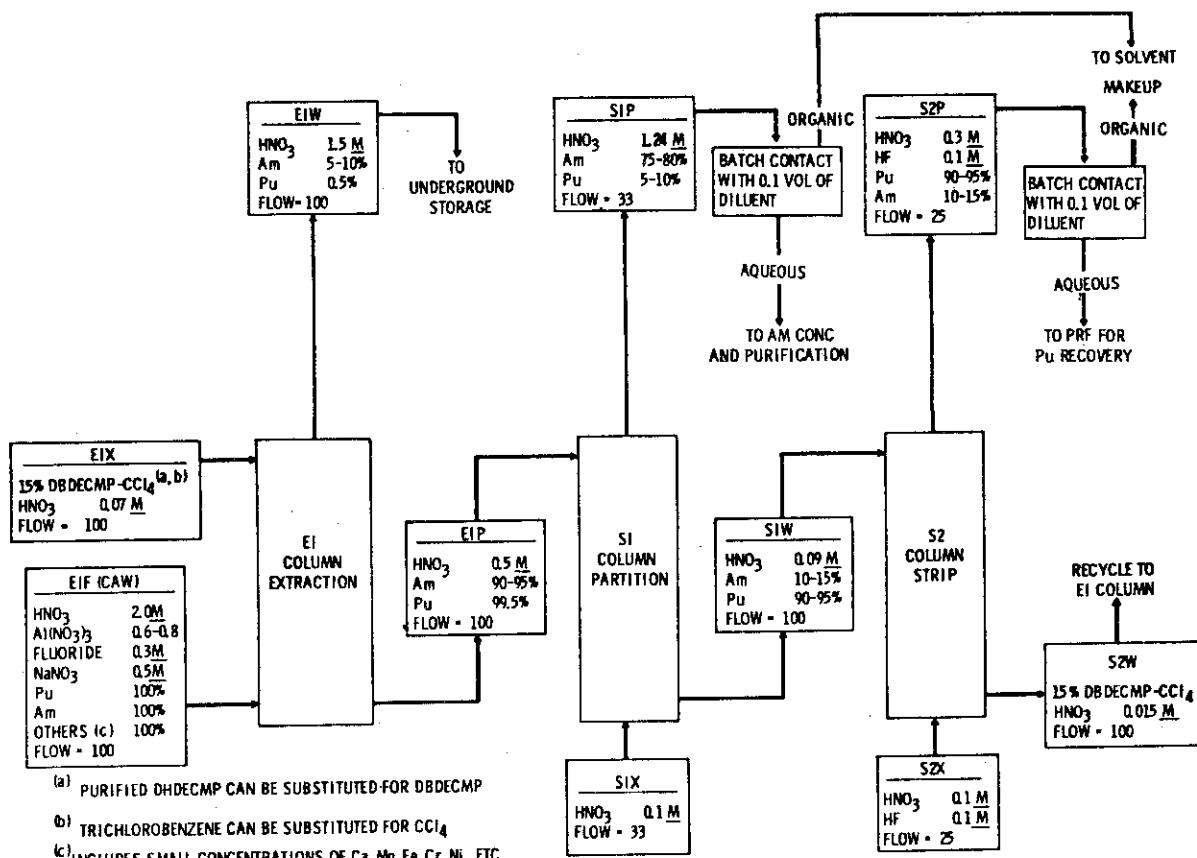
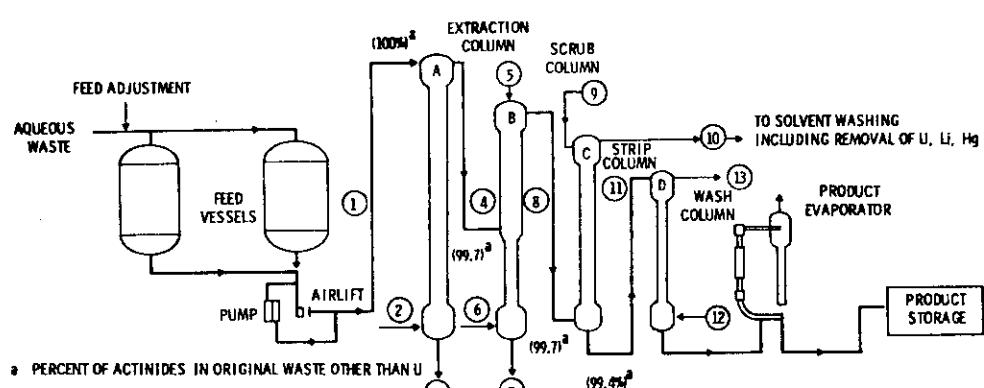


Fig. 2-7 DBDECMP Process Flowsheet for Recovery of Americium and Plutonium from Hanford CAW Solution



DESCRIPTION	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	IAF	IAX	IAR	IAP	IBS	IBX	IBR	IBP	ICX	ICR	ICP	IDS	IDR
FLOW L/hr	30	15	30	15	3	1.5	3	16.5	20	16.5	20	3	3
DBDECMP %	30		30		30		30		30		30		I-2
DILUENT	XYLENE		XYLENE		XYLENE		XYLENE		XYLENE		XYLENE		XYLENE
F M	3.2		3.2										
NO ₃ M	2.4		2.1	0.6	2.4		3.4						
H M	1.6		1.3	0.6	-0.4		1.0						
Al M	0.6		0.6		0.8		0.8						
Zr M	0.5		0.5	0.008									
NH ₃ M	0.04		0.04		0.4		0.4						
Hg M	0.002			0.004				0.0086		0.0036			
Pu µg/l	2200		6.6	4386			0.02	3987		9.3	3282		
Am µg/l	40		0.12	79.8			10 ⁻⁴	72.5		0.17	59.7		
Np µg/l	10			20				18.2		0.14	14.9		
U µg/l	~1000			2000				1818		1818			

Fig. 2-8 Conceptual process flowsheet for removal of actinides from ICPP waste solution with DBDECMP extractant

2.3 その他

前節までに述べた事例以外には、大規模に行われた廃液からのTPE分離の報告はない。しかししながら、パイロットプラント（中規模）あるいはそれ以下の規模で試みられたプロセスはいくつか報告されている。それらの概略を以下に述べる。

a) Amex プロセス

ORNLではHanfordの廃棄物(slug & crucible)からAmを回収するための方法として、30%TBP抽出と陽イオン交換法を組み合わせたAmexプロセスを開発し、約20gのAmを分離した⁶²⁾。30%TBPでまず初めにPuを抽出分離し、次に廃液を中和する。

²⁴¹AmはFig. 2-9に示すプロセスで分離精製された。

b) TBP 抽出法

ORNLのLewisは100%TBPによるAm-REの抽出と、濃硝酸系での両者の分離係数の増大を利用してAmの分離プロセス(Fig. 2-10)を開発した⁶³⁾。Am-REの分離は17M HNO₃系でのAm-Laの分離係数が約10となり、多段抽出法で行うことができた。最終精製はイオン交換法によった。パイロットプラントの試験では、Amの収率は99.5%で、初期のRE量の1%以下の混入があった。

TBPによるAm-Cmの抽出法は、Savannah River Plantでも超プルトニウム元素の製造法の1つとして検討された。

c) 陰イオン交換法

ORNLでは、超プルトニウム元素の製造技術開発の一環として陰イオン交換法が開発された。その第1は廃液からのAm-Cm-REの回収であり(Fig. 2-11)⁶⁴⁾、次はTPEとREの分離法(Fig. 2-12)⁶⁵⁾である。前者は、Pu回収後の廃液中からTPE-REを陰イオン交換カラムに吸着して行われる。後者では、硝酸塩溶液からTPE-REを陰イオン交換カラムに吸着し洗浄後、LiCl溶液でそれを溶離して分離する。いずれも実験室規模の試験結果は良かったが、プラント規模では実行されなかった。

d) Karlsruhe 法

西ドイツのKarlsruhe研究所に超プルトニウム製造計画があった事は1編で述べた。その中に再処理廃液からのAm-Cmの分離計画が含まれており、G.KochはFig. 2-13に示す一連のプロセスを開発した^{66)~69)}。このプロセスは群分離プロセスと見なすこともできるが、残念ながら実際の高レベル廃液を使ったフルスケール試験は実施されなかった。このプロセスではDEHPA+TBPを抽出溶媒として用い、pH 2の溶液からTPEとREを抽出した後、それらの元素を含む有機相をDTPA-乳酸溶液(pH~3)で直接洗浄してTPEを水相に分離している。この方式は逆(reversed)Talspeakプロセスと呼ばれている。Am-Cmフラクションは次に陽イオン交換カラムに吸着させ、3M HNO₃で溶離する。

Fig. 2-14にいくつかの元素の各工程におけるミキサーセトラ内分布を示した。全抽出工程を通じたAm-Cmフラクションの除染係数は、Ce:>8×10⁵, Eu:1×10³, Zr/Nb:20, Ru(NO)³⁺:50, Fe:420, Sr:>10³, Cs:>10⁴, Pu:250, Np:800, U:650となった。Amの損失は、全体で1.2%であった。

e) ソ連

ソ連の Shevchenko らは、 Novo-Voronezh 原子力発電炉 (LWR) の使用済燃料 (^{70), 71)} (200 日間運転, 26 ヶ月間冷却) の再処理廃液 (HLW) から Sr, Am, Cm を分離回収した。

抽出剤としては 0.6M DEHPA-Synthine (NPH) を用い, Fig. 2-15 に示した順序で抽出分離した。最初に HLW を酸性度 0.2~0.3M に調節し, クエン酸と酢酸ソーダを加えて溶液の pH を 4~4.5 にそろえてから Sr, Am, Cm, RE を共抽出する。Sr は約 0.1N の硝酸で, Am-Cm を 0.05M DTPA-0.8M 乳酸で, 最後に RE を 3M 硝酸でそれぞれ逆抽出した。各元素の最終収率を Table 2-7 に示す。

f) Barnwell 再処理工場 (BNFP) HLW からの Cm の回収計画

米国の ERDA は、民間再処理施設である BNFP (処理能力 5 トン/日) から排出する HLW (Table 2-8) に含まれる有用な ²⁴⁴Cm を回収し, ²⁴⁴CmO₂ として原子力電池の熱源に利用する計画を立案し, G.E. に依頼して具体的プロセスの検討を行った ⁷²⁾。GE はいくつかの研究所の協力のもとに報告書を作成した。化学プロセスは Battelle Pacific Northwest Lab. のスタッフにより多くの工程の解析の後, 2種類のフローシートとして提案された ⁷³⁾。プロセスの目標は, 80% 以上の収率で純度 97% 以上の Cm を回収する事である。

第 1 のフローシートは、現在の技術で最も早期に実現できると考えられるもので、概略を Fig. 2-16 に示す。HLW は 3 年間貯蔵後, 150 ガロン/トンに濃縮され, 5 トン分の燃料 (HLW: 750 ガロン) をフィードとしてプロセスは計画された。第 1 段階は Pu, U, Np の回収で, 30% TBP-NPH による抽出法で行う。この方法は、技術的に確実であり、BNFP で同じ System が用いられている事などの利点を有する。この工程での Pu の収率 90% 以上, U, Np の収率 98% となる。第 2 工程は、陽イオン交換カラムによる Cm の精製分離 (Fig. 2-17) である。イオン交換工程は、燃料 17.5 トン分の溶液を 1 バッチとして設計され、1 本の吸着カラムと 7 本の展開カラムより成る (Table 2-9)。樹脂は Dowex 50W, X8 相当 (100~200 メッシュ) でカラムは 60~70°C で運転される。フィード溶液の放射線発熱量を Table 2-10 に示す。また、1 バッチ当たりの分離操作所要時間の例を Fig. 2-18 に示した。

以上のフローシートでは、溶液の量が極めて多くなる、すなわち、イオン交換工程の前で HLW の 3 倍となり、イオン交換工程では全溶離液の量は 18 倍になる。

そこで、主にこれらの欠点を改善するためのフローシートも提案されている (Fig. 2-19)。こゝでは、Pu, Np, U の抽出工程の後に 100% TBP による RE-TPE の抽出工程が追加される。この工程は TPE に入ってくる RE の量を減少する事も可能である。すなわち TPE が RE-TPE に占める割合は約 2% (Table 2-11) である事から、RE の減量はイオン交換カラムの減容にも通じる。最後の Cm の精製法としては、100% TBP 抽出あるいはイオン交換法が考えられた。以上の第 2 フローシートは、BNFP で用いられている TBP 抽出法を多くの工程に採用すると同時に、廃棄物の減容化を図っている。

この計画は、まだ実施されていない上に収率も群分離法の条件を満していない。しかしながら

ら、スケールの大きさではそれに匹敵し、既存の種々の分離工程を検討した結果、最上のものが提案されているという意味で注目に値する。

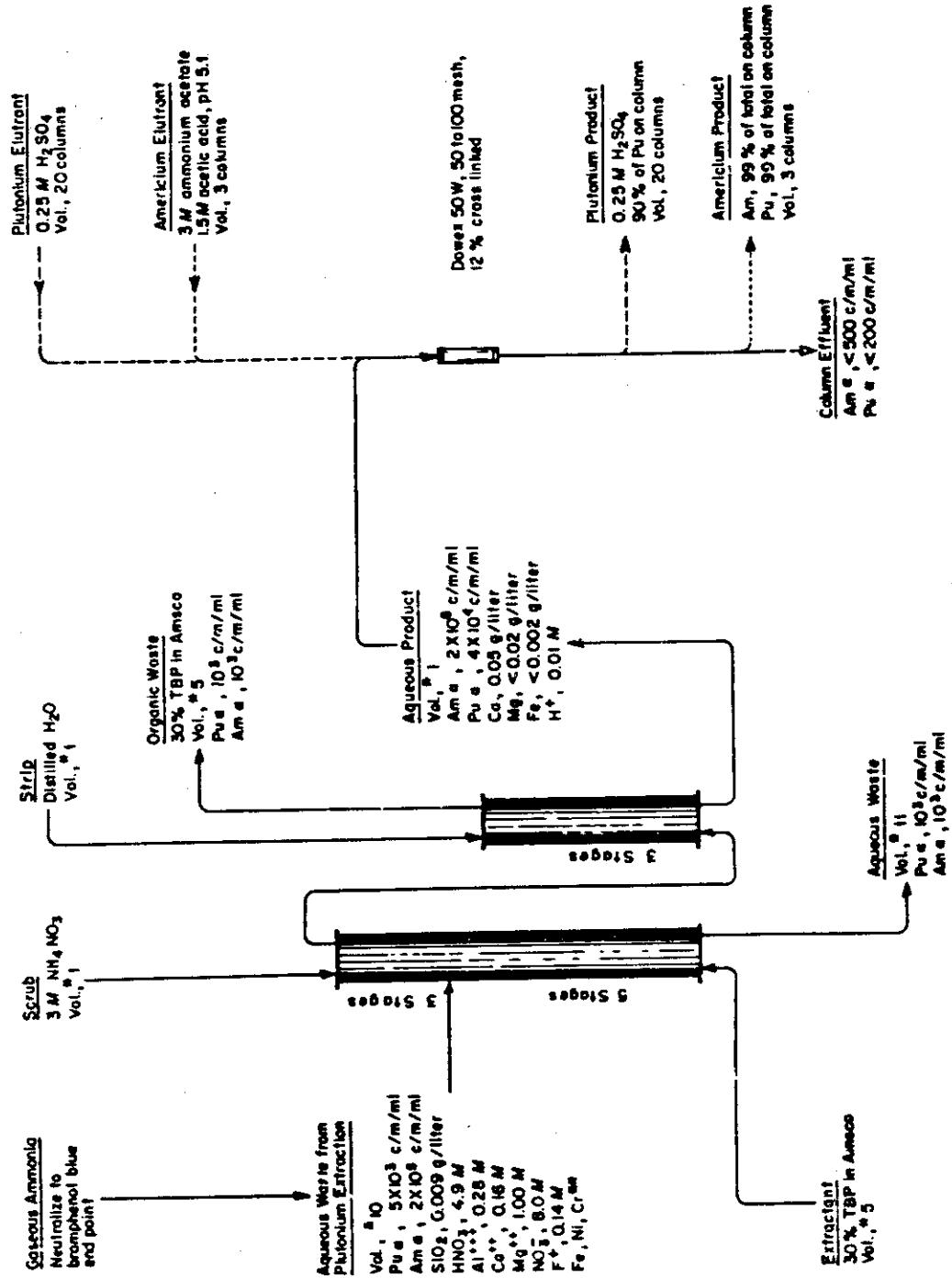
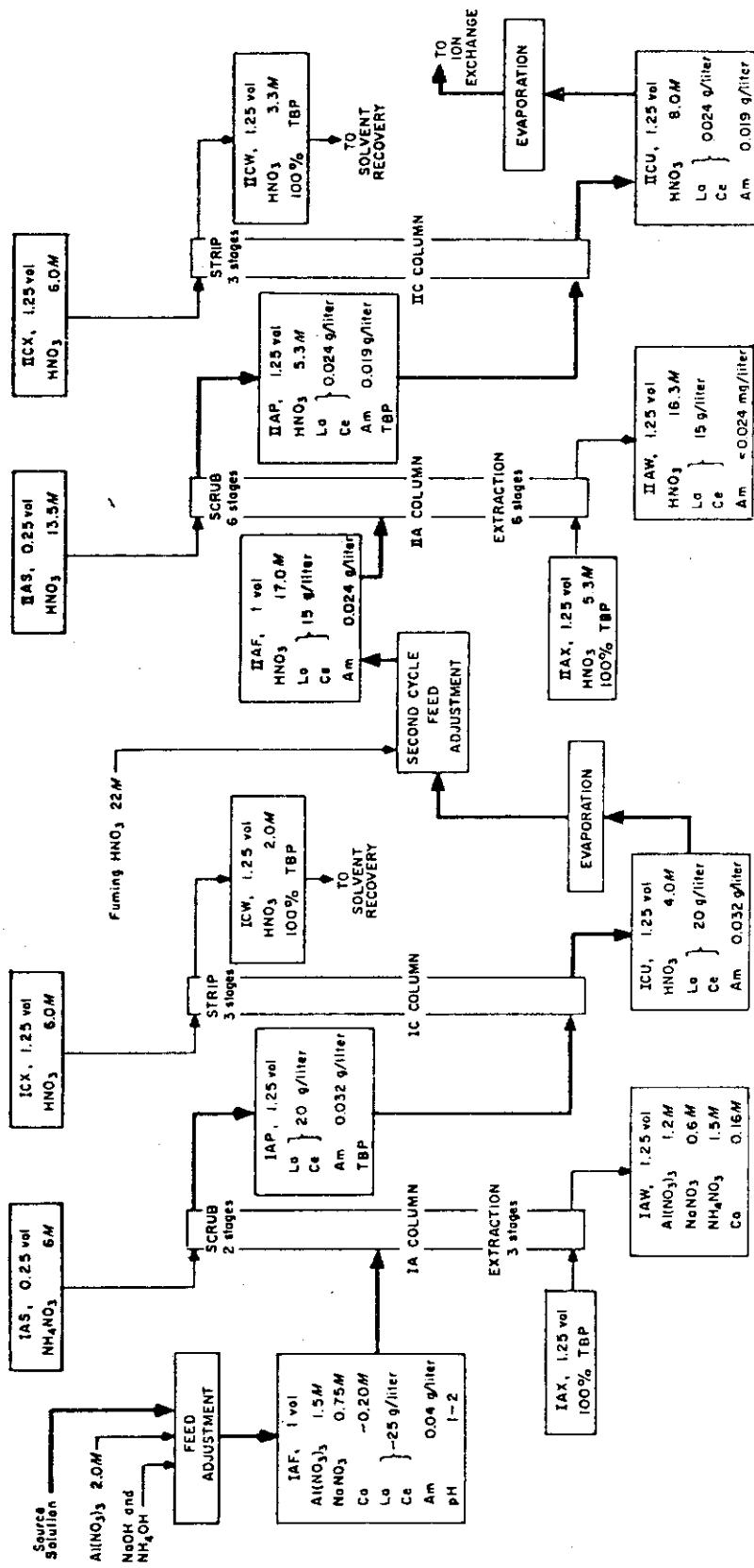


Fig. 2-9 Flowsheet for Amex recovery of americium from Hanford slag and crucible waste
* Volume ratio, ** dependent upon corrosion rate.



Note: vol = Relative Volume, IAF = 1

Fig. 2-10 Solvent extraction flowsheet for separation of americium from rare earths (La and Ce)

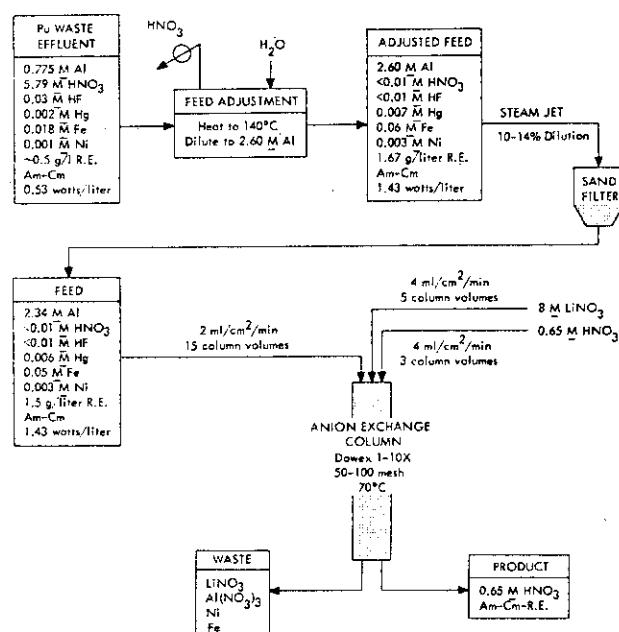


Fig. 2-11 Flowsheet for recovery of americium and curium from plutonium process waste.

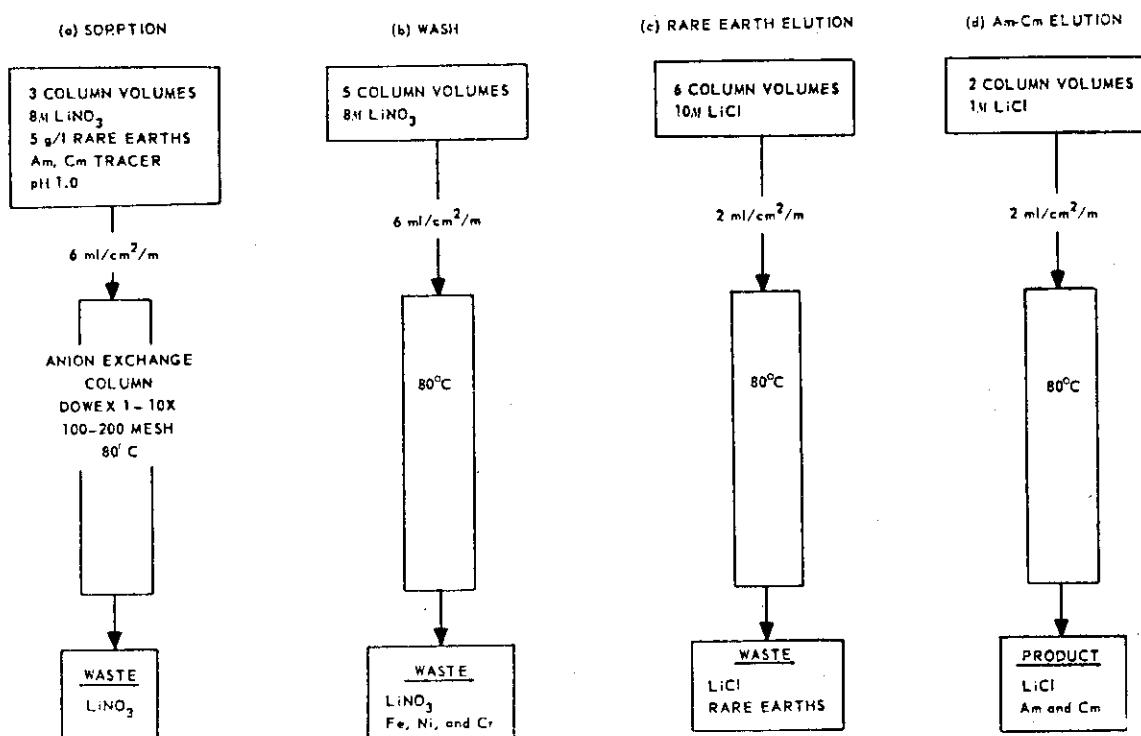


Fig. 2-12 Anion exchange flowsheet for separating Am and Cm from rare earths.

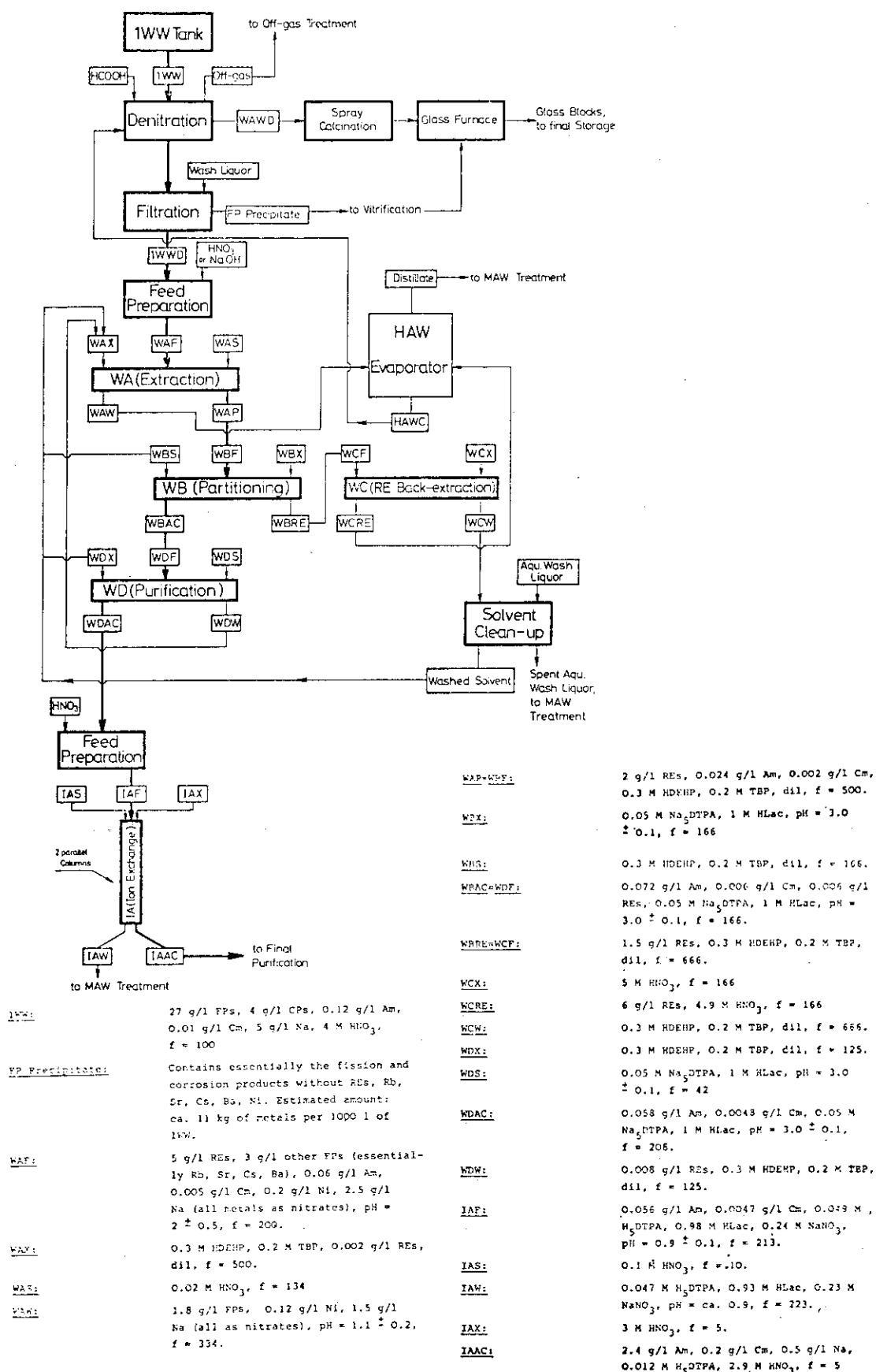


Fig. 2-13 Flowsheet for Am-Cm recovery from HLW at Karlsruhe

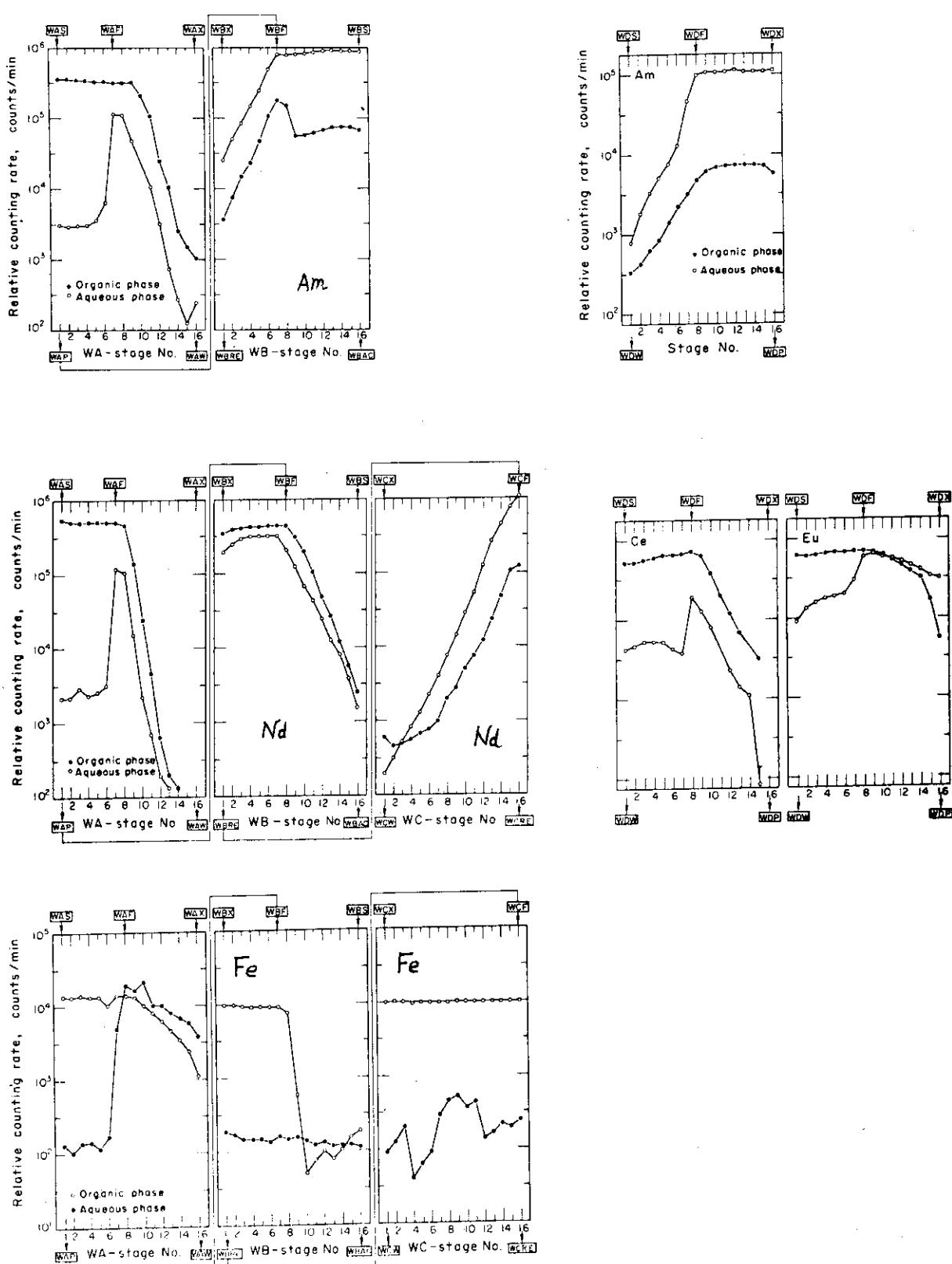


Fig. 2-14 Concentration profile for Am(III), Nd(III) and Fe(III) in the WA, WB, WC and WD batteries.

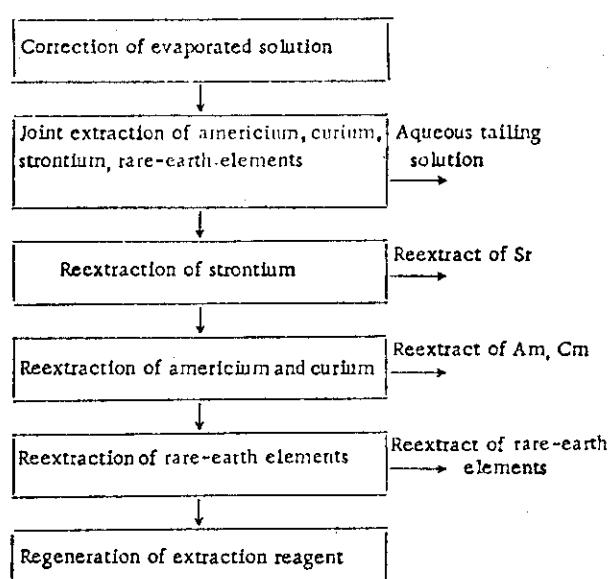


Fig. 2-15 Principal technological scheme of the extraction of americium, curium, strontium, and the rare-earth elements.

Table 2-7 Distribution of Elements According to Products of the Technological Scheme (% of Initial)

Product	Sr	Am ⁴⁺	Cm ⁴⁺	REE
Aqueous tailing solution	2.5	3	3	3
Reextract of strontium	95	1.5	1.5	1.6
Reextract of americium and curium	0.08	92	92	0.015
Reextract of rare-earth elements	0.04	1	1	94

Table 2-8 Barnwell HLW composition after 3 years cooling

Element	g/tonne	Kg/day	Concentration in Waste, M
H	2,600	13.0	4.58
Na	5,000	25.0	0.383
Fe	20,000	100.0	0.631
Cr	200	1.0	0.0067
Ni	80	0.4	0.0025
Se	14.4	0.072	0.0003
Br	13.7	0.069	0.0003
Rb	347	1.74	0.0071
Sr	828	4.14	0.0163
Y	416	2.08	0.0082
Zr	3,710	18.55	0.0701
Mo	3,560	17.80	0.0643
Tc	822	4.11	0.0146
Ru	2,330	11.65	0.0402
Rh	505	2.53	0.0086
Pd	1,520	7.60	0.0254
Ag	82	0.41	0.0013
Cd	136	0.68	0.0021
In	1.6	0.008	
Sn	25.7	0.13	0.0004
Sb	10.8	0.054	0.0002
Te	535	2.68	0.0073
Cs	2,600	13.00	0.0340
Ba	1,750	8.75	0.0224
La	1,320	6.60	0.0167
Ce	2,540	12.70	0.0317
Pr	1,280	6.40	0.0160
Nd	4,180	20.90	0.0507
Pm	35.6	0.18	0.0004
Sm	1,010	5.05	0.0119
Eu	174	0.87	0.0020
Gd	9,122	45.61	0.1021
Tb	1.3	0.006	
Hg	10	0.050	0.0001
Np	482	2.41	0.0036
U	10,000	50.00	0.0740
Pu	100	0.50	0.0007
Am	525	2.63	0.0038
Cm	25	0.125	0.0002
NO ₃	288,945	1,444.75	8.21
PO ₄ ⁻³	2,000	10.0	0.0372
Total	368,837	1,844.23	

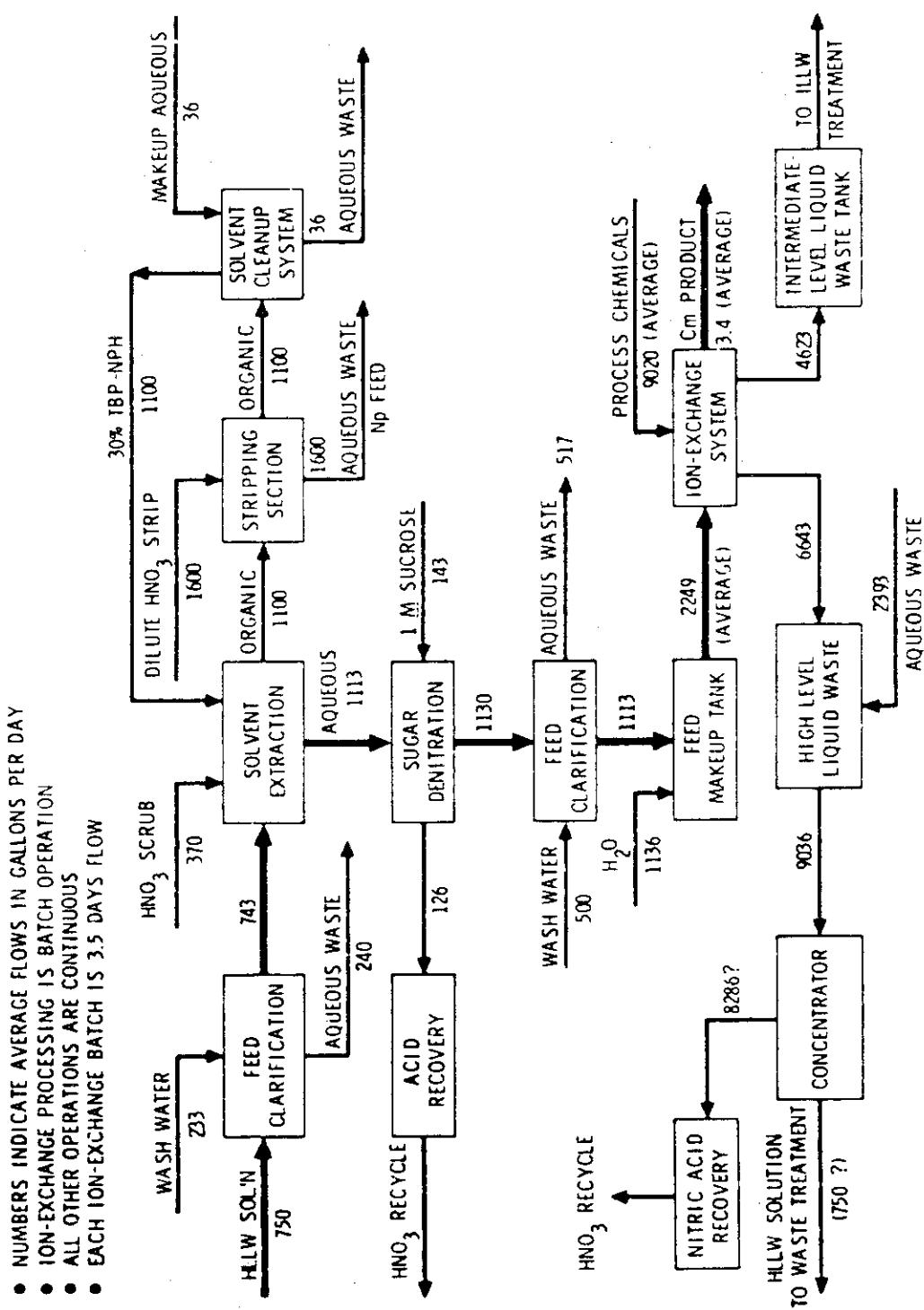


Fig. 2-16 Flow diagram for curium recovery

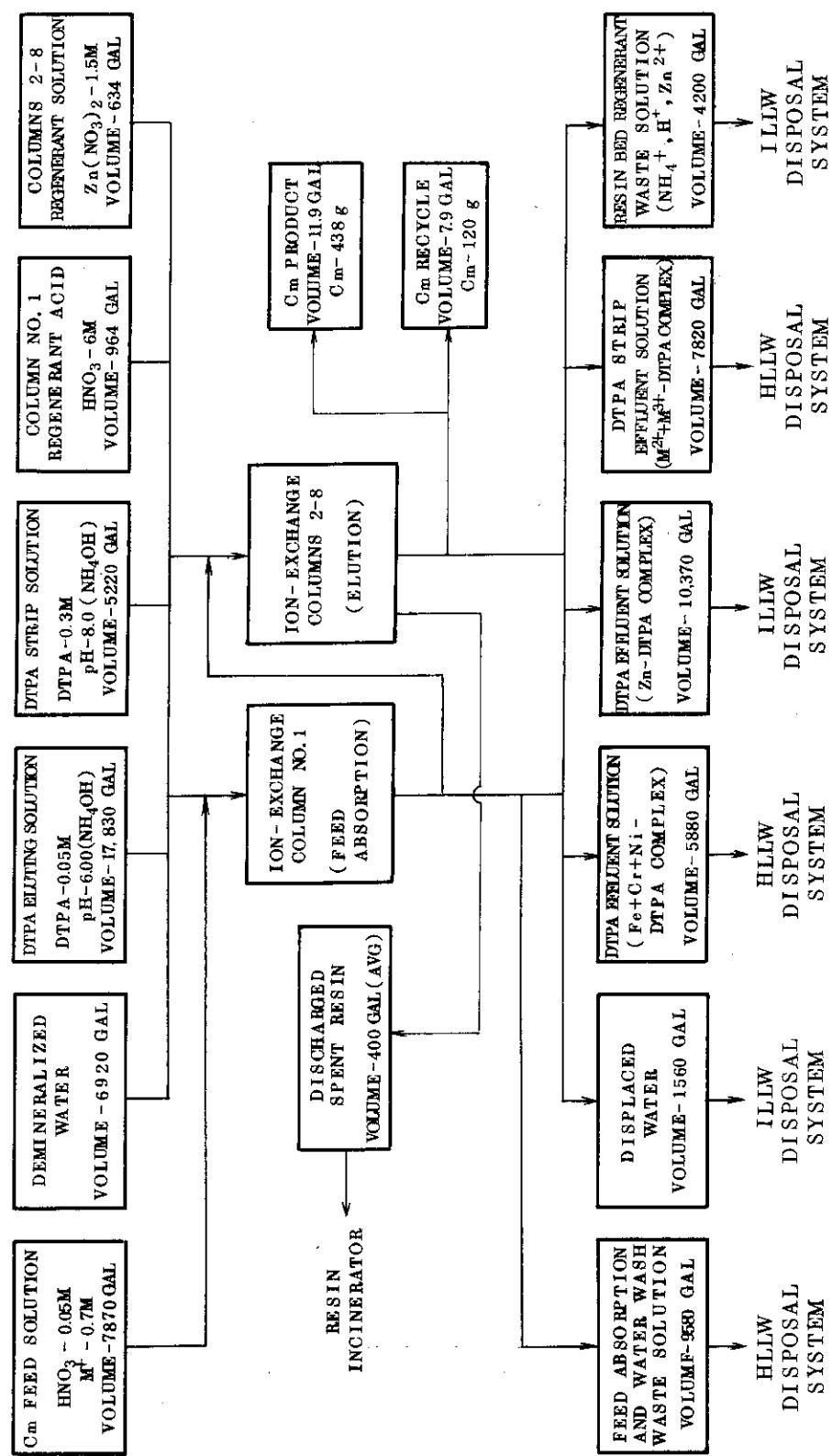


Fig. 2-17 Cation-exchange purification flowsheet

Table 2-9 Cation-exchange flowsheet resin-bed sizes

Column Number	Column Function	Resin Bed			
		Volume, gal	Diameter, in.	Height, ft	H/D Ratio
1	Feed Absorption	1700	48.0	18.1	4.5
2	Elution	565	28.0	17.7	7.6
3	Elution	212	19.0	14.4	9.1
4	Elution	79.3	12.0	13.5	13.5
5	Elution	29.6	7.63	12.5	19.7
6	Elution	11.1	4.81	11.8	29
7	Elution	4.20	2.91	12.2	50
8	Elution	1.06	1.94	6.80	42

Table 2-10 Radiolytic heat output of barnwell HLW after 3-year cooling period^(a)

Isotope	Watts		
	per tonne of fuel processed	per 17.5 tonne of fuel processed	per gallon of solution
⁹⁰ Sr	460	8,050	3.066
¹⁰⁶ Ru	540	9,450	3.600
¹³⁴ Cs	610	10,675	4.065
¹³⁷ Cs	440	7,700	2.933
¹⁴⁴ Ce	500	8,750	3.335
¹⁴⁷ Pm	12	210	0.079
¹⁵⁴ Eu	42	735	0.280
¹⁵⁵ Eu	2	35	0.008
²⁴¹ Am	40	700	0.265
²⁴² Cm	20	350	0.132
²⁴⁴ Cm	65	1,138	0.431
Other	10	175	0.068
Total	2,741	47,968	18.26

(a) The ion-exchange process is a batch operation and each batch of feed solution contains the waste from 17.5 tonne of fuel.

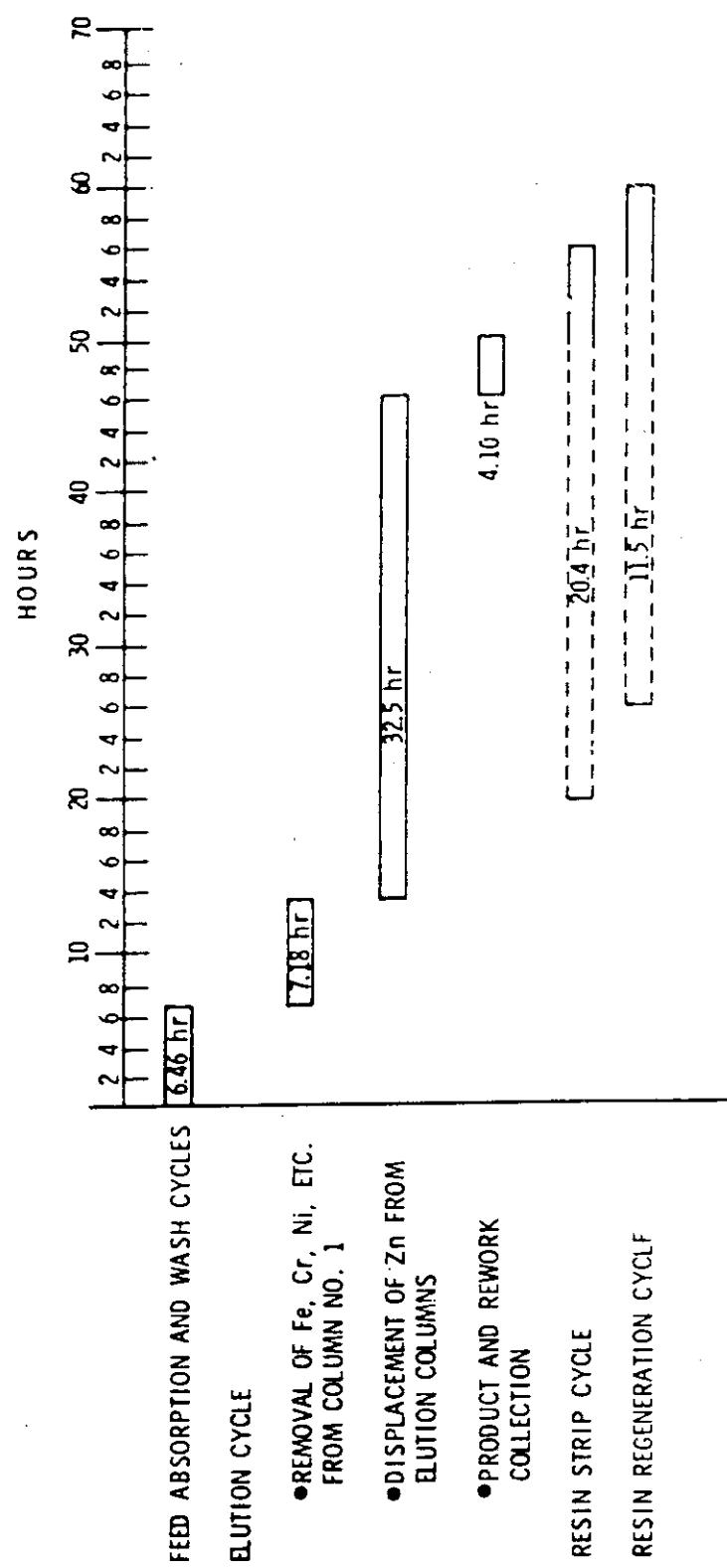


Fig. 2-18 Ion-exchange flowsheet time cycles

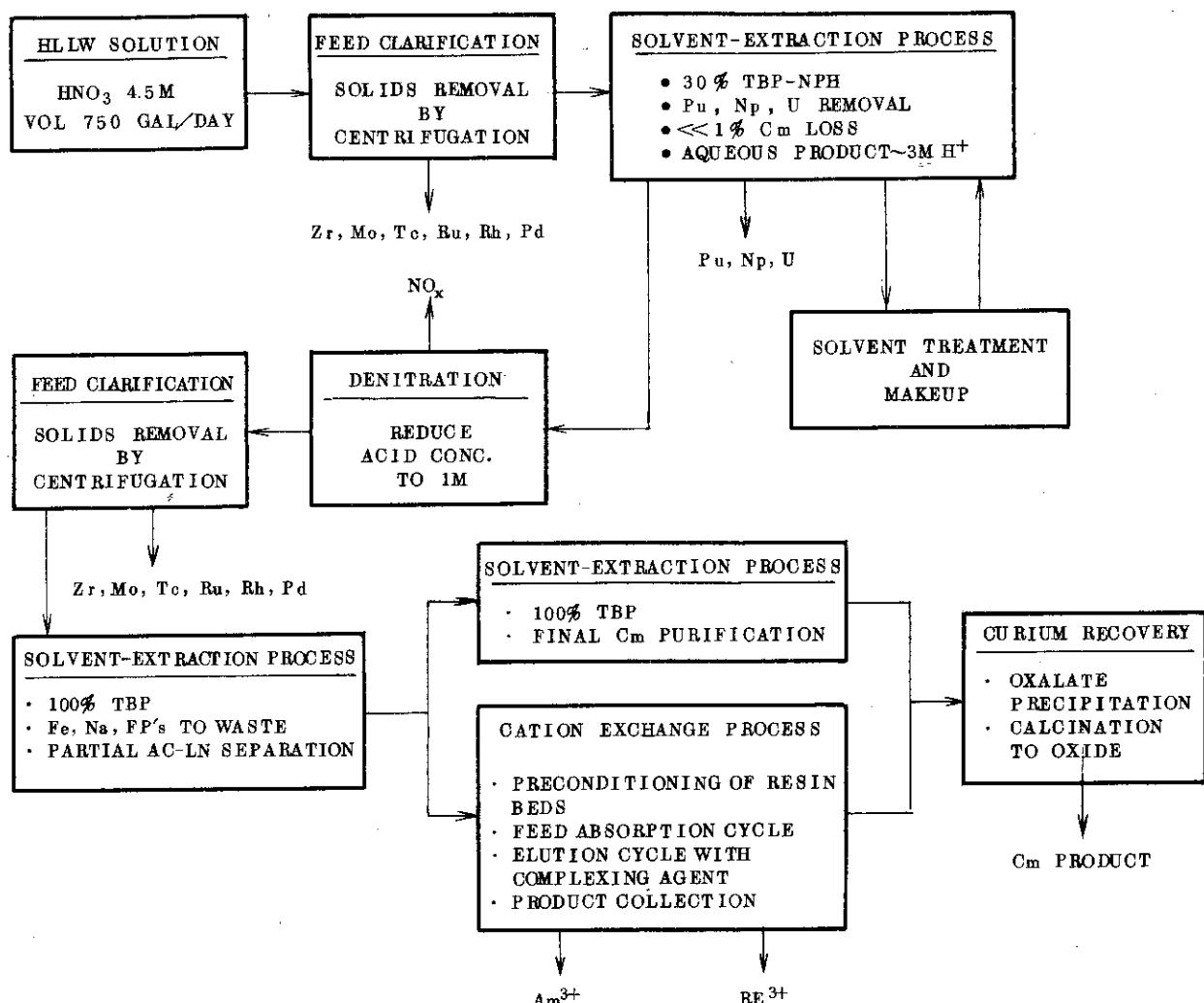


Fig. 2-19 Advanced flowsheet for Cm-recovery and purification

Table 2-11 Concentration of actinides and lanthanides in HLW

	M	% of Total
Am	0.0038	1.6
Cm	0.0002	0.1
Y	0.0082	3.4
La	0.0167	6.9
Ce	0.0317	13.0
Pr	0.0160	6.6
Nd	0.0507	20.8
Gd	0.1021	41.9
Pm	0.0004	0.2
Sm	0.0119	4.9
Eu	0.0020	0.8
Total	0.244	

3. 群分離プロセス

第1編および前章までは、現在迄のTPE分離回収例の中から、群分離プロセスの参考となり得るものについて述べてきたが、こゝでは、実際の群分離法として提案されている具体的なプロセスについて述べる。ところで、既に前の調査報告⁷⁴⁾でこれらのいくつかについて概略を説明した。したがってこゝでは、前にふれなかったものを含めて、全体を整理し、問題点等についても詳しく述べる。

検討の対象となるHLWの特性は、軽水炉燃料(^{235}U :~4wt%)のピューレックス再処理工程からのHLWで、燃料1トン($28,000\text{MWD T}^{-1}$)の処理で生じるHLWを約500ℓにて脱硝濃縮した時の代表的組成をTable 3-1に示した。⁷⁵⁾この場合のREとTPEのモル比は大よそ80:1となる。

群分離処理法において要求されるアクチノイド元素の除去(回収)率をTable 3-2に示し⁷⁶⁾、特にLWR燃料の再処理(ピューレックス)での回収率および群分離の際の目標値をTable 3-3⁷⁷⁾に示す。後者のRecovery factor = 1000というのは、群分離の際にHLW中の元素の1/1000だけの損失が許されるという事である。

Table 3-1 Estimated composition of the high-level liquid waste from fuel reprocessing

Element	Concentration		
	mol/l	g/tonne	g/l
H	2		126
Na	0.97	11139	22.28
Rb	0.0066	284	0.57
Cs	0.034	2270	4.54
Sr	0.016	694	1.39
Ba	0.022	1490	2.98
Y	0.0087	388	0.78
La	0.016	1080	2.16
Ce	0.030	2100	4.20
Pr	0.014	1020	2.04
Nd	0.048	3470	6.94
Pm	0.00027	19.9	0.04
Sm	0.0099	742	1.48
Eu	0.0022	169	0.34
Gd	0.0012	97.1	0.19
Tb	1.87×10^{-5}	1.49	0.0030
Dy	1.45×10^{-5}	1.17	0.0023
Ho	7.96×10^{-7}	0.0657	0.00013
Er	3.42×10^{-7}	0.0285	0.000057
Zr	0.067	3120	6.24
Nb	4.04×10^{-8}	0.00188	3.76×10^{-6}
Mo	0.060	2940	5.88
Tc	0.014	707	1.41
Ru	0.036	1850	3.70
Rh	0.0060	309	0.62
Pd	0.024	1270	2.54
Ag	0.0008	47.7	0.095
Cd	0.0015	85.4	0.17
In	1.5×10^{-5}	0.862	0.0017

Table 3-1 (continued)

Element	Concentration		
	mol/l	g/tonne	g/l
Sn	0.00074	45	0.09
Sb	0.00017	10.5	0.021
Te	0.0076	490	0.98
Ge	8.46×10^{-6}	0.419	0.00064
As	1.92×10^{-6}	0.0717	0.00014
Se	0.0011	43.9	0.0878
U	0.040	4750	9.50
Np	0.0067	793	1.59
Pu	0.00072	113	0.23
Am	0.0012	145	0.29
Cm	0.00025	30	0.06
Fe	0.040	1118	2.23
Cr	0.0074	190	0.38
Ni	0.0051	150	0.30

Reprocessing; 180 days after discharge from the reactor,
 Cooling time; 5 years after reprocessing,
 Burnup; 28,000 MWD/T, Specific power; 35 MW/MT
 Loss of U & Pu; 0.5%.
 Fuel; ^{235}U -4.0% enriched.

Table 3-2 Percentage Removals Required to Reduce
the Hazard Index of Aged Wastes
to <5% of That of Pitchblende*

Actinide	PWR-U	PWR-Pu	LMFBR	HTGR
Th				95.0
Pa				95.0
U	99.9	99.9	99.9	99.99
Np	95.0	95.0	75.0	95.0
Pu	99.95	99.99	99.99	99.9
Am and Cm	99.9	99.9	99.9	95.0

*Mineral containing 60% uranium.

Table 3-3 Comparison of Actinide Recoveries in the Conventional Reprocessing
of Spent LWR Fuel by the Purex Process with the Recoveries Required to
Reduce the Hazard Index of 1000-Year-Decayed, High-Level Waste to About
5% of the Hazard Index of Pitchblende.^a

Actinide Element	% Recovery		Additional Recovery Factor
	Conventional Reprocessing	Partitioning Goal	
U	99.5	99.9	5
Np	(90-95) ^b	95.0	0-2
Pu	99.5	99.99	50
Am-Cm	0	99.9	1000

^aBasis of comparison: (1) LWR fuel of the pressurized water reactor type with plutonium recycle (PWR-Pu) having a burnup of 33,000 MWd/metric ton, (2) assumed the high-level waste contained 0.1% of the iodine, tritium, and noble gases and (3) assumed a pitchblende ore containing 70% U.

^bNeptunium is not usually recovered in the reprocessing of power reactor fuels. Recoveries of 90-95% have been made on a special campaign basis.

3.1 溶媒抽出法を主体とするフローシート

溶媒抽出法による群分離プロセスで種々の抽出剤を考慮してまとめたものに、Mannone らによる図、Fig. 3-1, Fig. 3-2 がある⁷⁸⁾。前者は、再処理共除染工程からの廃液(5000ℓ/ton·U)をそのまま処理する場合、後者は中間貯蔵(～5年)で放射能レベルを下げるとともに濃縮した溶液(500ℓ/ton·U)を処理する場合である。両者とも図中にa, b, cとなっているのは、プロセス経路のいくつかのオプションである。すなわち、a)：群分離処理前にHLW中に生成している沈殿物の分離と、U, Pu, Np およびMo, Zr等の抽出除去、さらに脱硝による酸性度の低減を行う。b)：HLWをそのまま脱硝して酸性度を下げる、c)：以上の前処理を全て省いて直接～4M HNO₃溶液から抽出工程に入る、の三つのケースが考えられる。脱硝工程を経た弱酸性溶液からの抽出に関しては、図に示してある抽出剤の他にも例えばDIDPAも適用できる。他方、c)に関しては二座配位系の中性有機リン化合物のみが使用できる。また、後半のREとTPEの分離工程は、DEHPAによるTalspeak プロセスのみが考えられている。これらの処理工程で最もやっかいな問題の1つに、沈殿の生成とそれら表面へのアクチノイド元素の吸着現象がある。Puはそれ自身が加水分解とかコロイドの生成、ポリマー生成とによって沈殿する。特にHLW中に最初からそれらの沈殿物が存在する場合は、溶出等の手段が必要となる。弱酸性プロセスでは、加水分解し易いMo, Zr等が沈殿する可能性があり、前処理で除く方が好ましい。抽出剤の中でHX-70は、neo-tridecano-hydroxamic acid の事でこの抽出剤は、pH 4 以上の比較的中性領域での抽出に適する^{79)~82)}。

以上の考察のもとにイスラエル研究所で提案されたTBPあるいはDEHPAを用いた群分離プロセスの例をFig. 3-3, 3-4に示す。^{78), 83)~85)} TBPを抽出剤とした場合、TPE-REを抽出するには大量の塩析剤(こゝではAl(NO₃)₃とNaNO₃)を加えなければならないという欠点を有する。

そこで冷却時間を利用してからHLWを十分濃縮し、加える塩の量を出来るだけ低減化するという方法が考えられる。DEHPA抽出法では、塩濃度は低い方が良く、全体を同一抽出剤のみで一貫して行う事ができるという利点がある。

沈殿し易い元素を前処理で除去する場合、抽出剤をリサイクル(再使用)するためにはそれらの元素を逆抽出する必要がある。しかし、Pu, Mo, Zr 等は極めて強力に抽出剤と結びつくので、逆抽出のためにはシウ酸アンモン等の錯化剤を用いたり、有機還元試薬でPuを3価に還元する方法がとられる。

原研製造部で検討しているDIDPA抽出法による群分離プロセス(Fig. 3-5) もDEHPAを用いた方法と類似のプロセスとなる。

米国のアルゴンヌ国立研究所(ANL)でHorwitz らが開発した群分離プロセスの1つに第4級アルキルアンモニウム塩(TCMA·NO₃)の抽出クロマトグラフィーと溶媒抽出法とを組合せた方法がある(Fig. 3-6)⁸⁶⁾。こゝではまず初めにTe, Np, Puを抽出クロマトカラムに吸着して除き、次にMo, Zr, Fe 等をDEHPA抽出剤で除く(Fig. 3-7)。Mo, Zrなどの逆抽出は0.5Mシウ酸で行う。TPEとREを含む溶液の酸性度を0.45M

に調節してから、DHoEPA抽出剤によりそれらの元素を抽出する(Fig. 3-8)。これらのプロセスは比較的複雑であり、各種元素の有機相からの逆抽出は、DHoEPAを用いる場合には特に困難である事から、今後多くの検討を要する。このプロセスを更に簡略化したもの(Fig. 3-9)に示す⁸⁷⁾。これは、高レベル廃液にHAN(hydroxylammonium nitrate)と硝酸ヒドロジンを加えてNp, Puの原子価を4価に調整してから0.5M DHoEPA-DEBで、TPE, RE, Zr, Mo, Pu, Np, U等を全て抽出する(Fig. 3-10)。次に、TPE+REを8MHNO₃で、Np+Pu+Zr+Mo+Feをシュウ酸とtetramethylammonium hydrogen oxalateで、U+Yを8Mリン酸でそれぞれ逆抽出する。PuとNpはその後でTCMA-NO₃-DEBで抽出して他の元素から分離精製する(Fig. 3-11)。以上のプロセスではリン酸をはじめ種々の廃棄物を生じるので、実用化迄には多くの改良が要求される。

ハンフォードにおけるAmのDBBP抽出を参考にして提案されたのがDBBPによるLMFBR燃料の再処理プロセス：LACEX(Lanthanide-Actinide Extraction)⁸⁸⁾である(Fig. 3-12)。高速炉燃料では有用なU, Puの他にAm, CmがLWR燃料の数倍以上も生成する(Table 3-1)ので、それらの回収は有意義と考えられる。図では、NpとPuをNp(IV)とPu(III)に還元するためFeSA(ferrous sulfamate)が添加されている。塩析剤としてAl(NO₃)₃とDIBAN(dibasic aluminum nitrate)：Al(OH)₂NO₃が添加される。

Lacexプロセスはhead endとして考えられており、さらにいくつかの工程を追加することにより回収の効果を上げることができる。他方、欠点としては大量のAlを含んだHLWの発生とか、Ruの除去の困難性、Uの逆抽出の困難さ、抽出剤の受ける放射線量が大きい(¹⁴⁴Ce-¹⁴⁴Pr, ⁹⁵Zr, ¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Ru-¹⁰⁶Rh, TPEなど全てを抽出する)事などがあげられる。

DBBPを抽出剤とした群分離プロセスのもう1つの例として、動燃事業団で開発された方法をFig. 3-13に示す。1W工程では、ヒドロキシルアミンによってNp, Puを還元してU-Npのみを抽出し、2WでNp⁴⁺を乳酸との錯体形成により逆抽出し、3WではU⁶⁺を炭酸アンモンで逆抽出する。4WではPuを4価にして抽出分離する。TPE-REは、Al(NO₃)₃を塩析剤として6W工程で抽出され、7W工程でDTPA錯体生成反応を利用してAm, CmをREから分離する。このプロセス多くの化学試薬を系に添加して全体としては複雑になっている。

3.2 イオン交換法を主体とするフローシート

イオン交換法のみで行う群分離プロセスの例をFig. 3-14⁸⁹⁾に示す。この方法は使用する化学試薬が硝酸のみであり、リサイクルにより再使用が簡単であるという利点を有するが、沈殿生成を妨ぐためにフィード溶液の酸性度を希釈によって低下させる結果、カラム通過液の総量が、燃料1トン当たり20m³と莫大なものとなる。

原研で原研再処理廃液の群分離を行った時の溶離曲線をFig. 3-15に示した⁹⁰⁾。

3.3 シュウ酸塩沈澱法を主体とするフローシート

シュウ酸塩沈澱法は、TPEの粗分離のためにしばしば用いられる方法である。この場合、RE, Puも同時に沈澱する。イスプラ研究所では種々の条件でいくつかの元素の沈澱率を検討した^{91)~93)}。Fig. 3-16には溶液のpHとアクチノイド元素の溶液中残存率との関係を示した。Am, CmはHLWのpHを1以上にすると99%以上沈澱する。シュウ酸塩沈澱は、低い酸性度で生じるので溶液の脱硝工程とかゝわってくる。HLWの酸性度を下げるとき水分解し易い元素(Mo, Zr, Fe等)も沈澱する(Fig. 3-17)ので、これらの元素もアクチノイドと一緒に沈澱しては意味がない。イスプラの結果では、シュウ酸を加えた状態で脱硝した場合に、酸性度をうまく調整することによってアクチノイド元素とZr, Mo, Ru等の分離が可能となる(Fig. 3-18, 3-19)。

これらの結果を利用して提案されたのがOxalプロセス(Fig. 3-20)である。Oxalプロセスには、脱硝工程とシュウ酸塩沈澱工程を別にして行うものもある。この場合には脱硝によって生じた沈澱を分離してから、HNO₃-HFで溶解し、陰イオン交換樹脂カラムによってPuを回収している。

米国では、シュウ酸塩沈澱法と陽イオン交換法を組合せたOpixプロセスが提案されている⁹⁴⁾。こゝでは、シュウ酸塩沈澱には1~2M硝酸溶液が用いられ、溶液中に残った部分は陽イオン交換カラムで回収してフィードバックされる。沈澱へはBa, Srの一部と5~10%のZrも混入する(Fig. 3-21)。沈澱は濃硝酸で溶解、シュウ酸分解の後、陽イオン交換カラムでTPE-REを精製し、置換クロマトグラフィーでTPEの分離精製を行う(Fig. 3-22)。この方法では、Zn型樹脂の代わりに出来るだけH型樹脂を用いることによりZnのインベントリーを減少させ、リサイクル方式の採用も考慮されている。

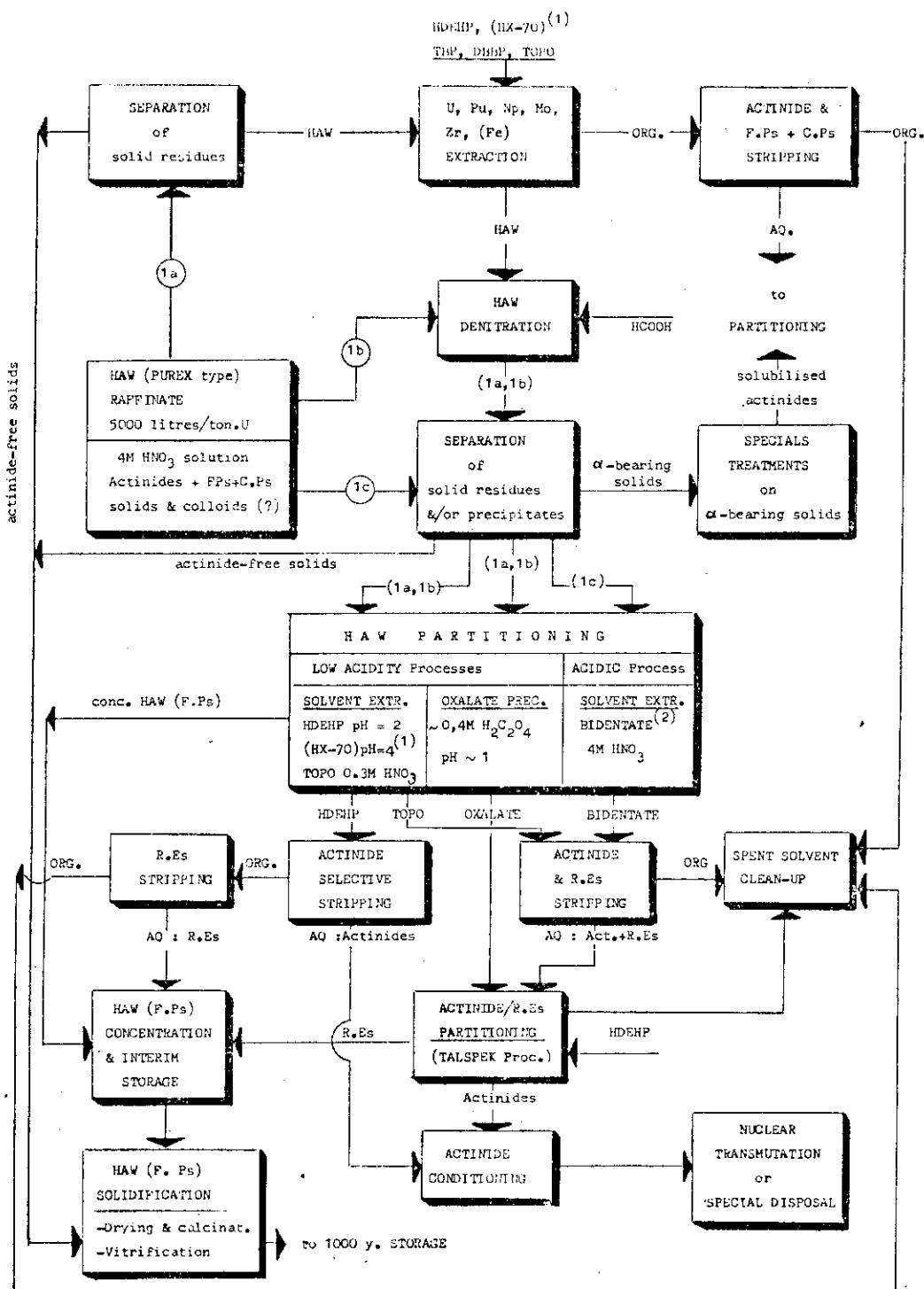


Fig. 3-1 Possible options for an advanced HLW management:
Conceptual low-acidity & acidic flowsheets for a
DIRECT HLW partitioning

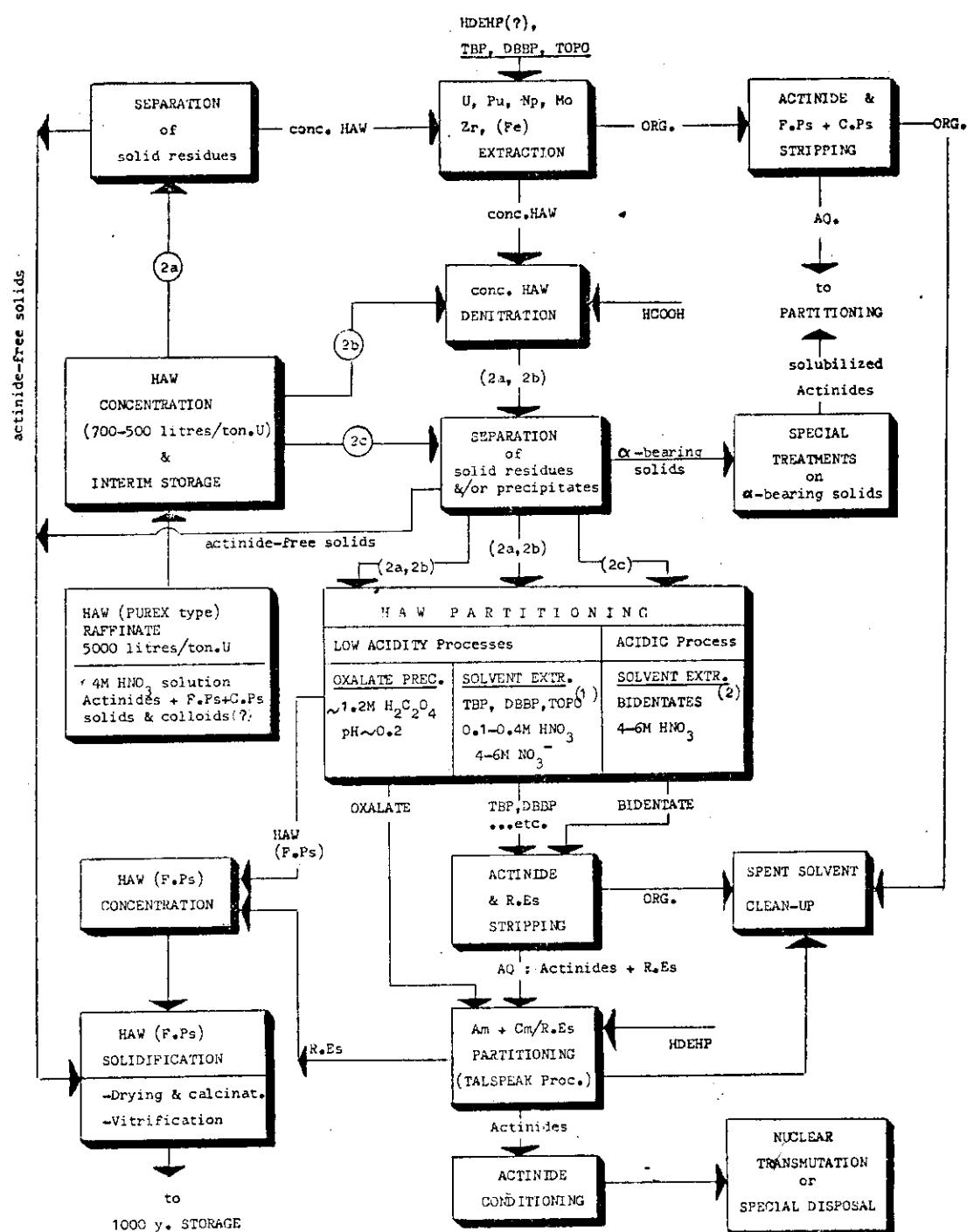


Fig. 3-2 Possible options for an advanced HLW management:
Conceptual low-acidity & acidic flowsheets for a
DELAYED HLW partitioning

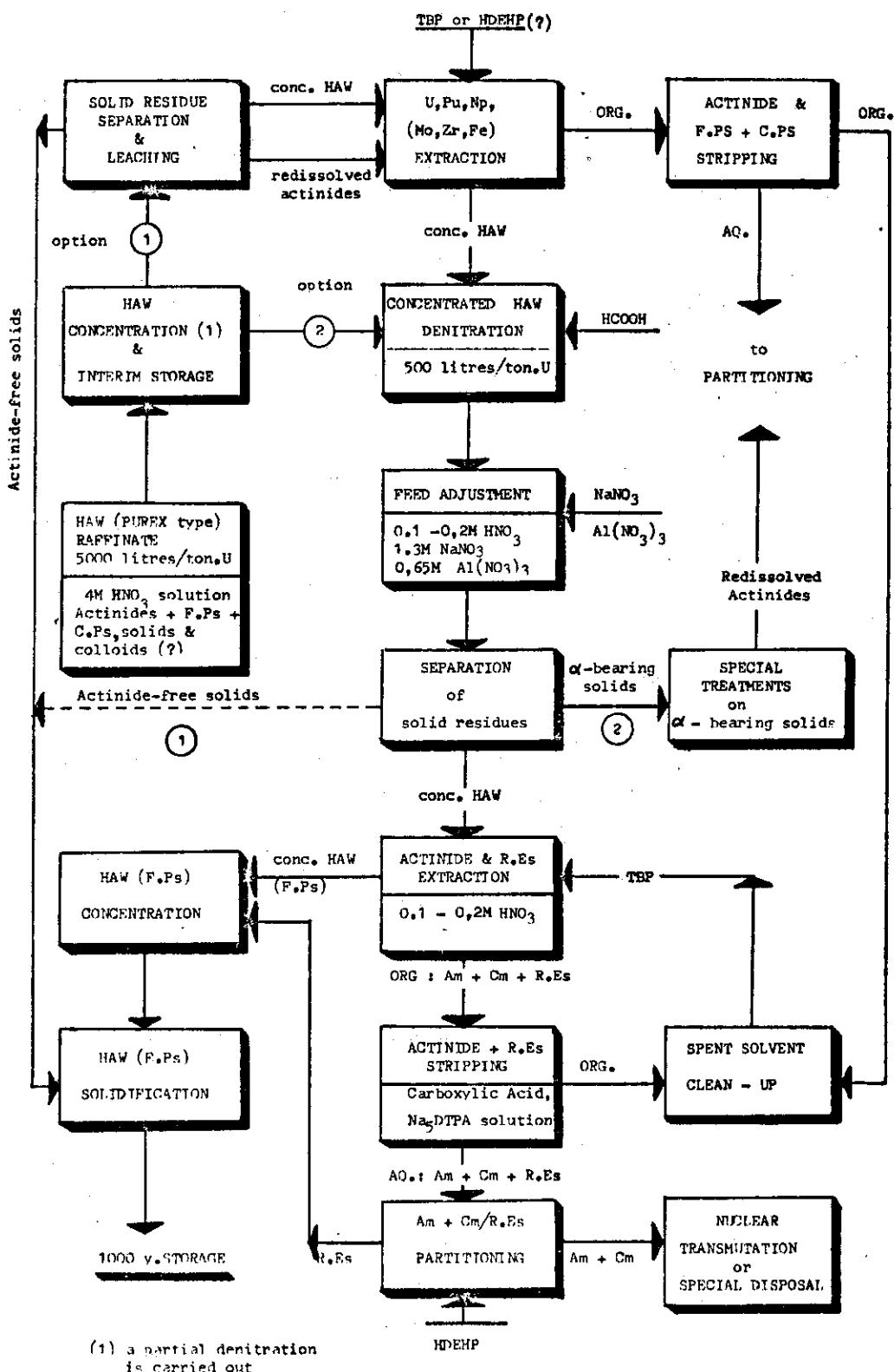


Fig.3-3 Tentative flowsheet for HLW partitioning based on actinides extraction by TBP

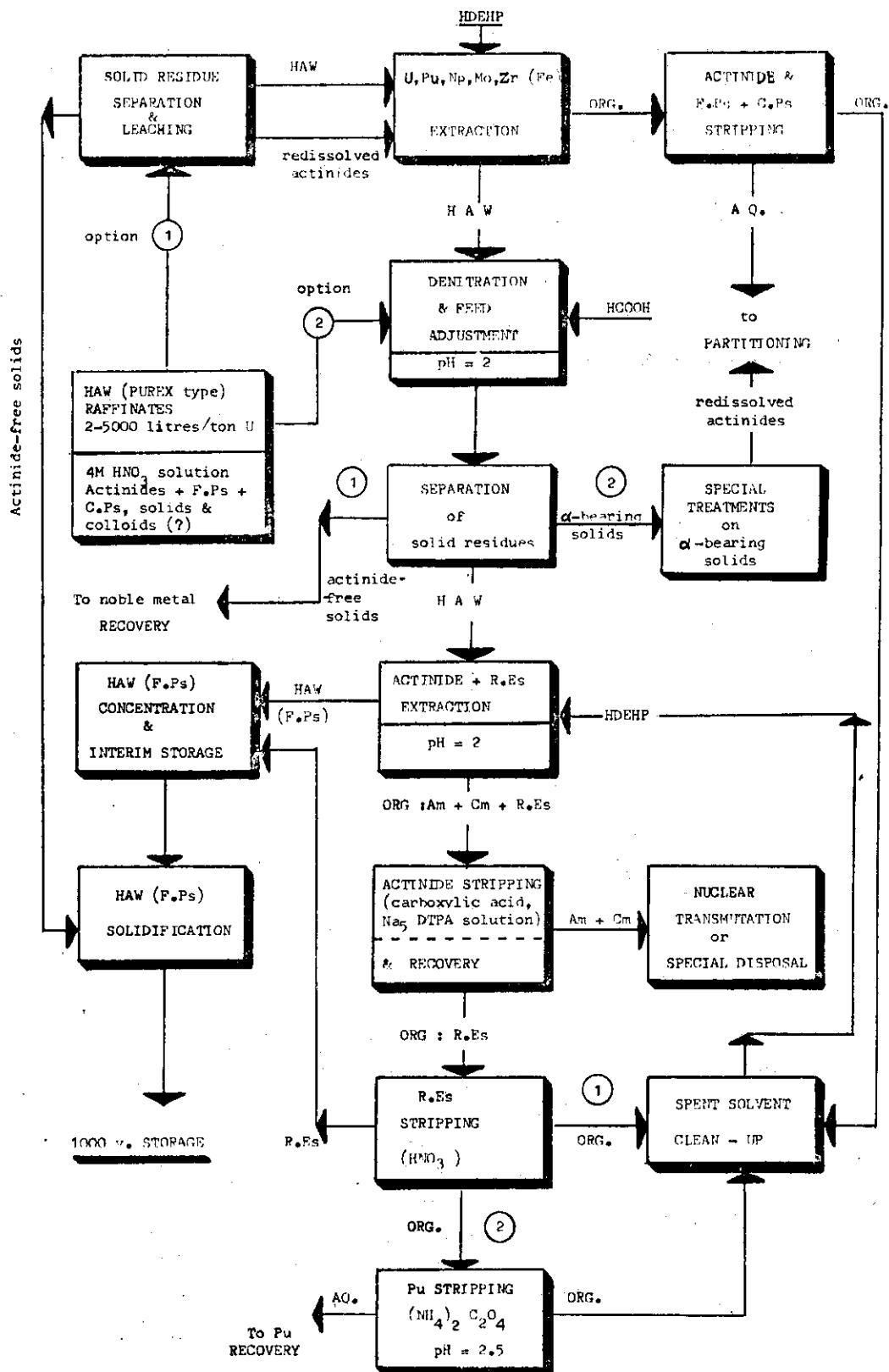


Fig.3-4 Tentative flowsheet for HLW partitioning based on actinides extraction by DEHPA

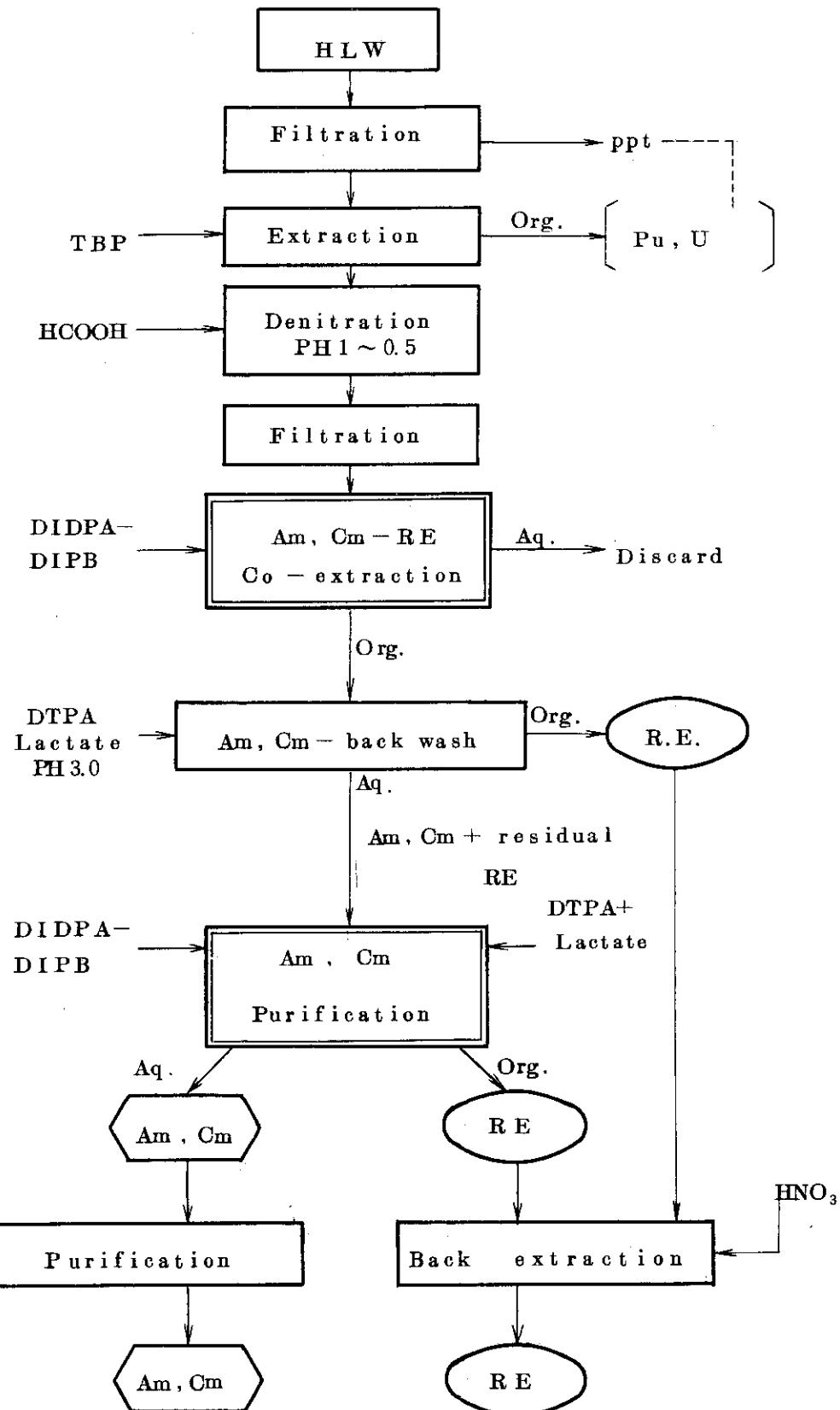


Fig.3-5 JAERI flowsheet for recovery of actinides from HLW by extraction with DIDPA

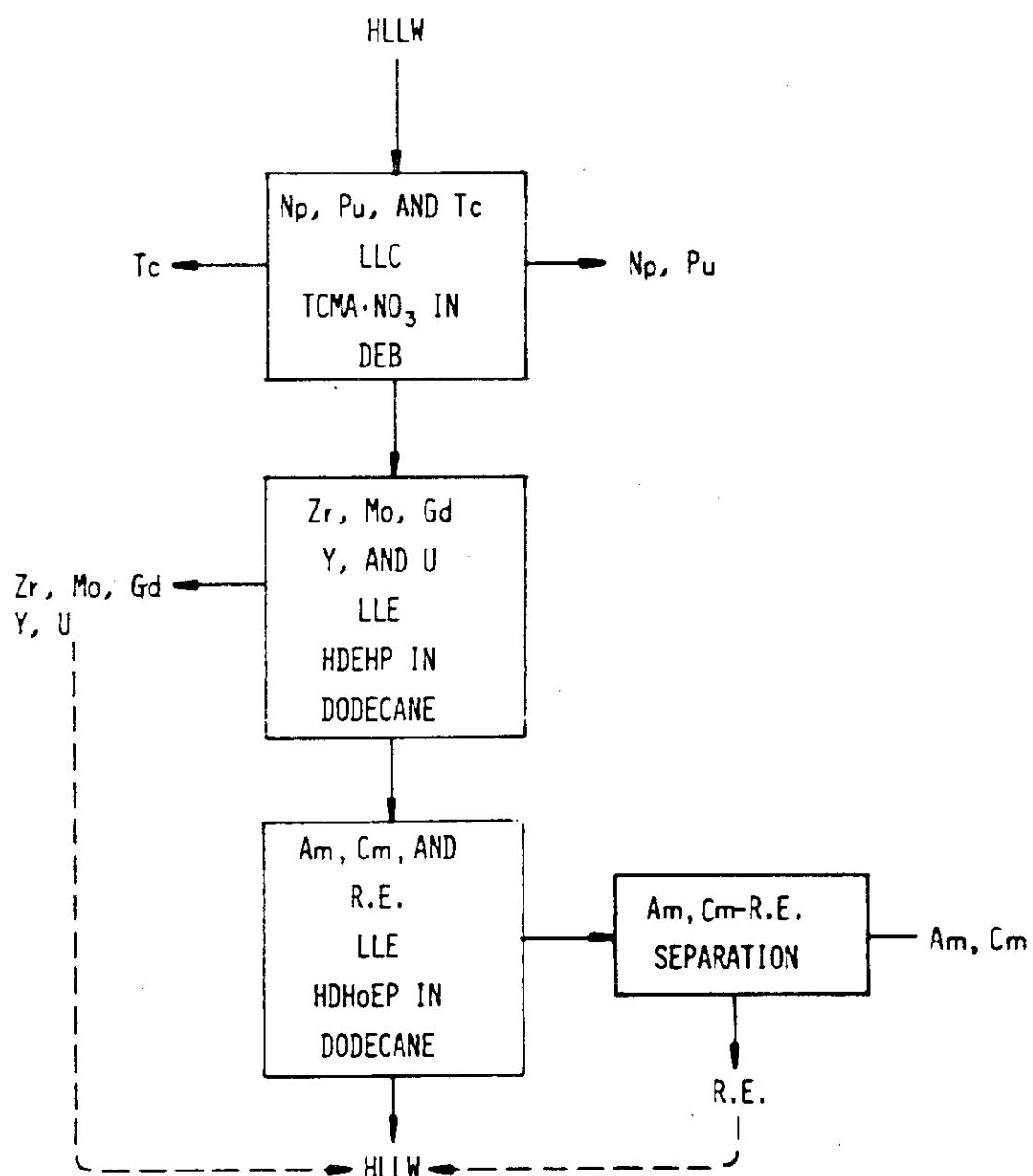


Fig. 3-6 Conceptual flowsheet illustrating processing sequence to partition the actinides and lanthanides from HLW

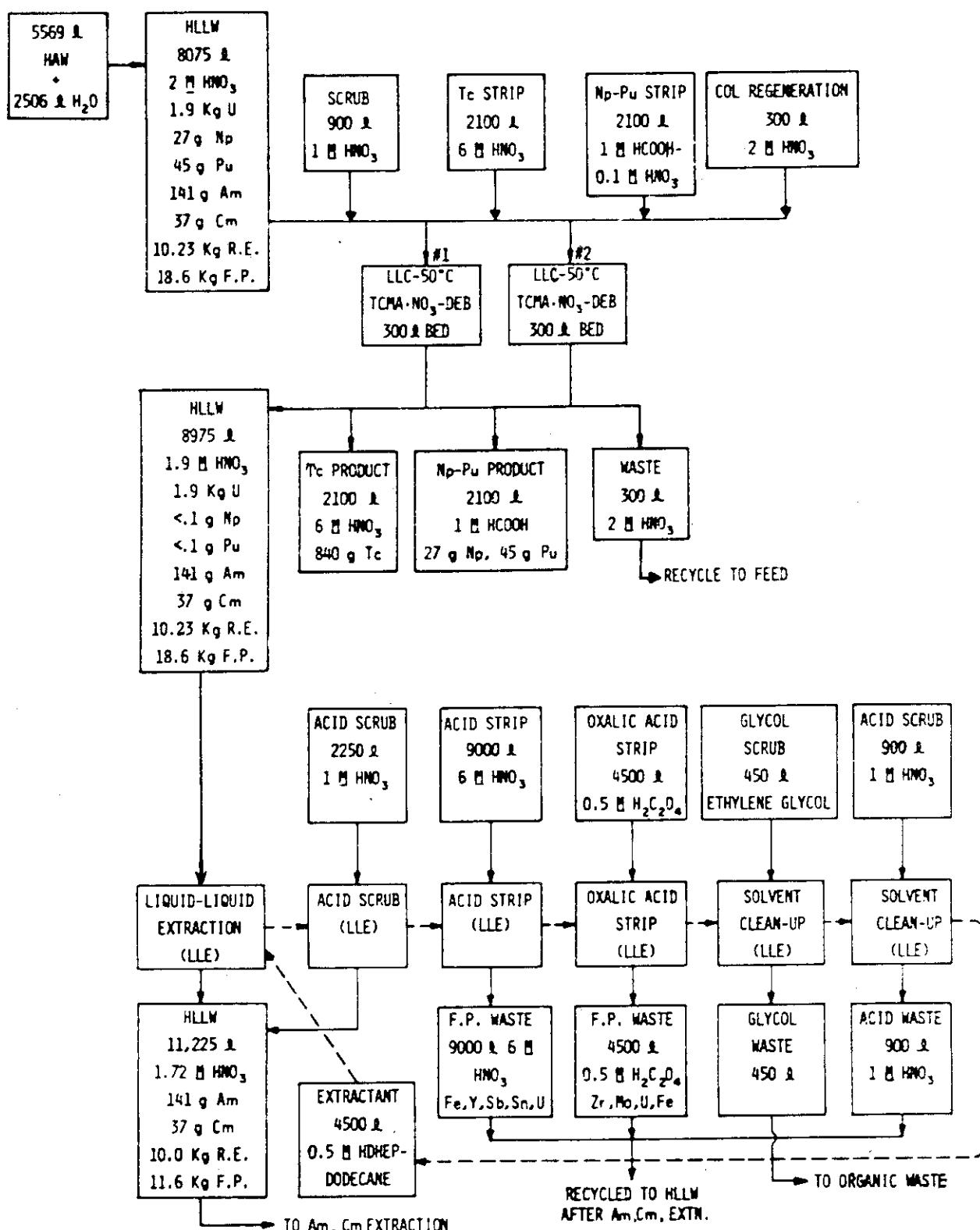


Fig. 3-7 Conceptual flowsheet of ANL for partitioning of HLW by TCMA NO₃-DEB extraction chromatography and DEHPA-dodecane extraction. Basis: 1 tonne heavy metal.

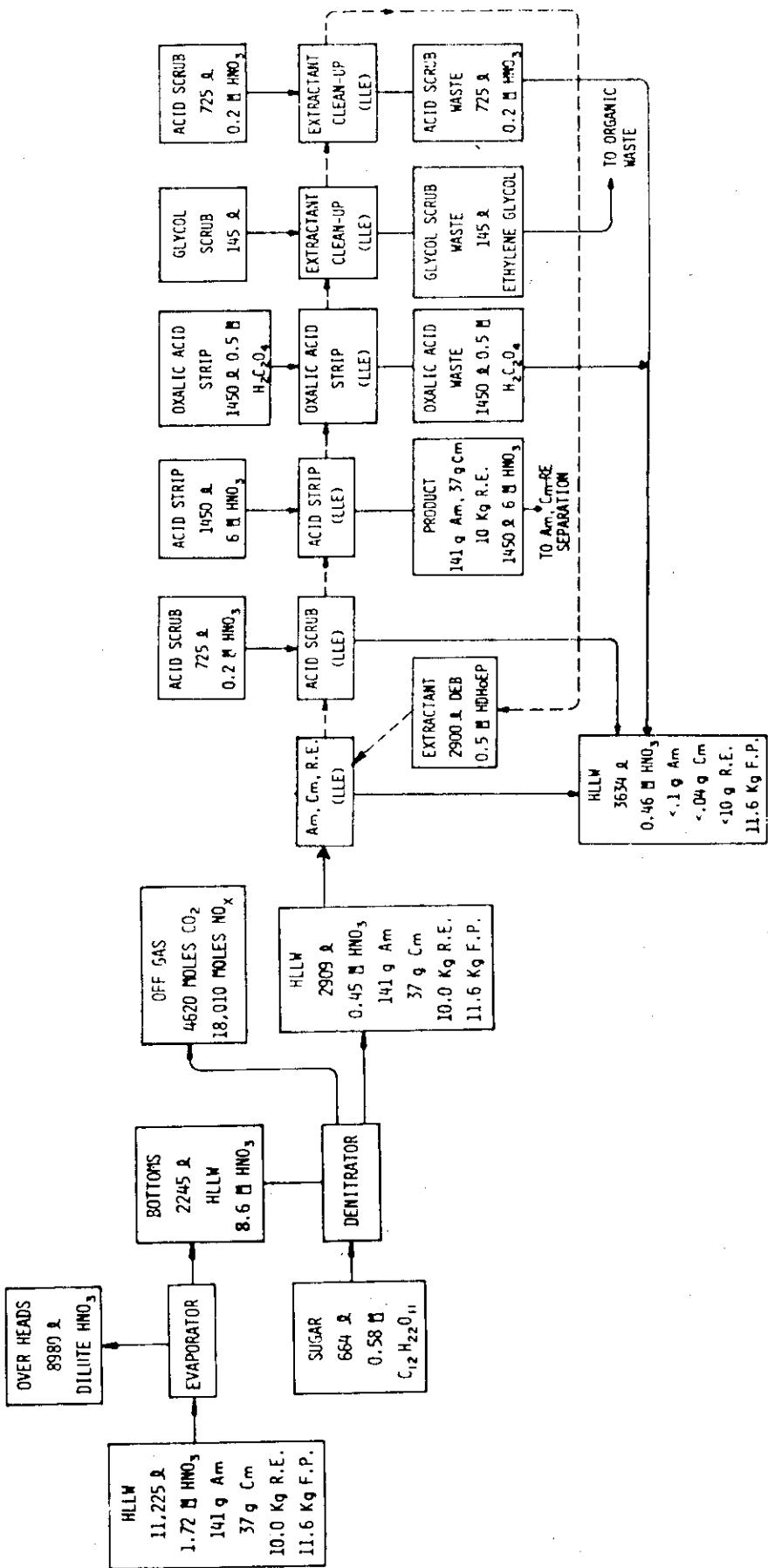


Fig. 3-8 Conceptual flowsheet for Am, Cm, and rare-earth removal from HLLW using DHOEPA-DEB. Basis: 1 tonne heavy metal.

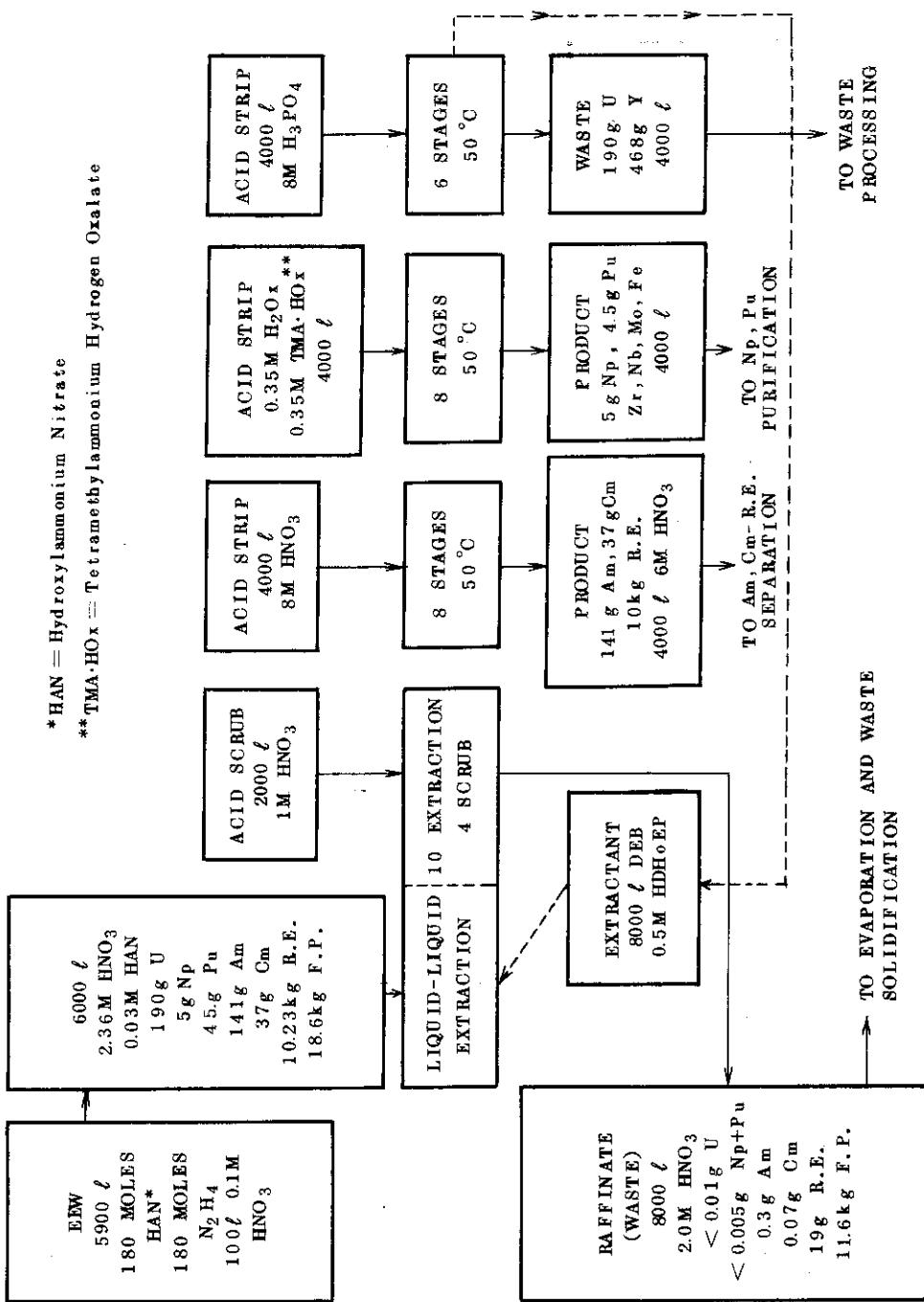


Fig. 3-9 Conceptual flowsheet for actinide extraction from HLW using DHOEPA-DEB. Basis: 1 tonne heavy metal.

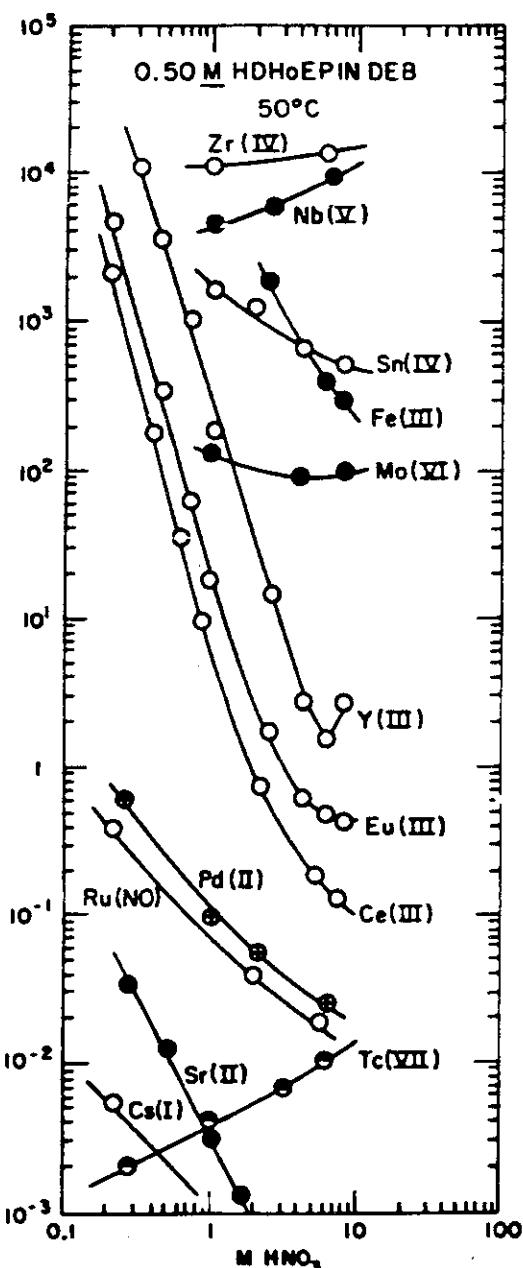


Fig. 3-10

Distribution ratios of selected fission products as a function of HNO_3 concentration. Org. phase: 0.50 M DHoEP in DEB. Zr(IV), Nb(V), Mo(VI), and Fe(III) data obtained by back extraction; Ru(NO_3^{3+}) - (0.05M $\text{HAN} + 0.017\text{M Fe} + 0.06\text{M N}_2\text{H}_4 + \text{HNO}_3$); Pd(II) - (0.05M $\text{NaNO}_2 + \text{HNO}_3$).

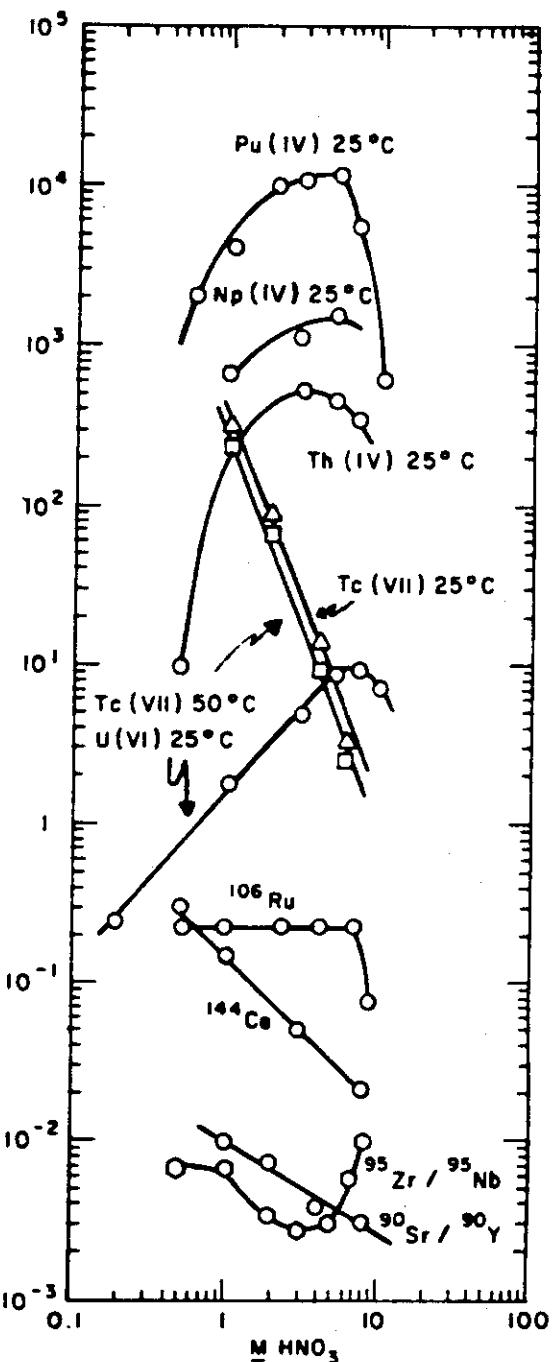


Fig. 3-11

Distribution ratios of selected actinides and fission products as a function of nitric acid concentration. Org. phase: 30 volt TCMA NO_3 in DEB

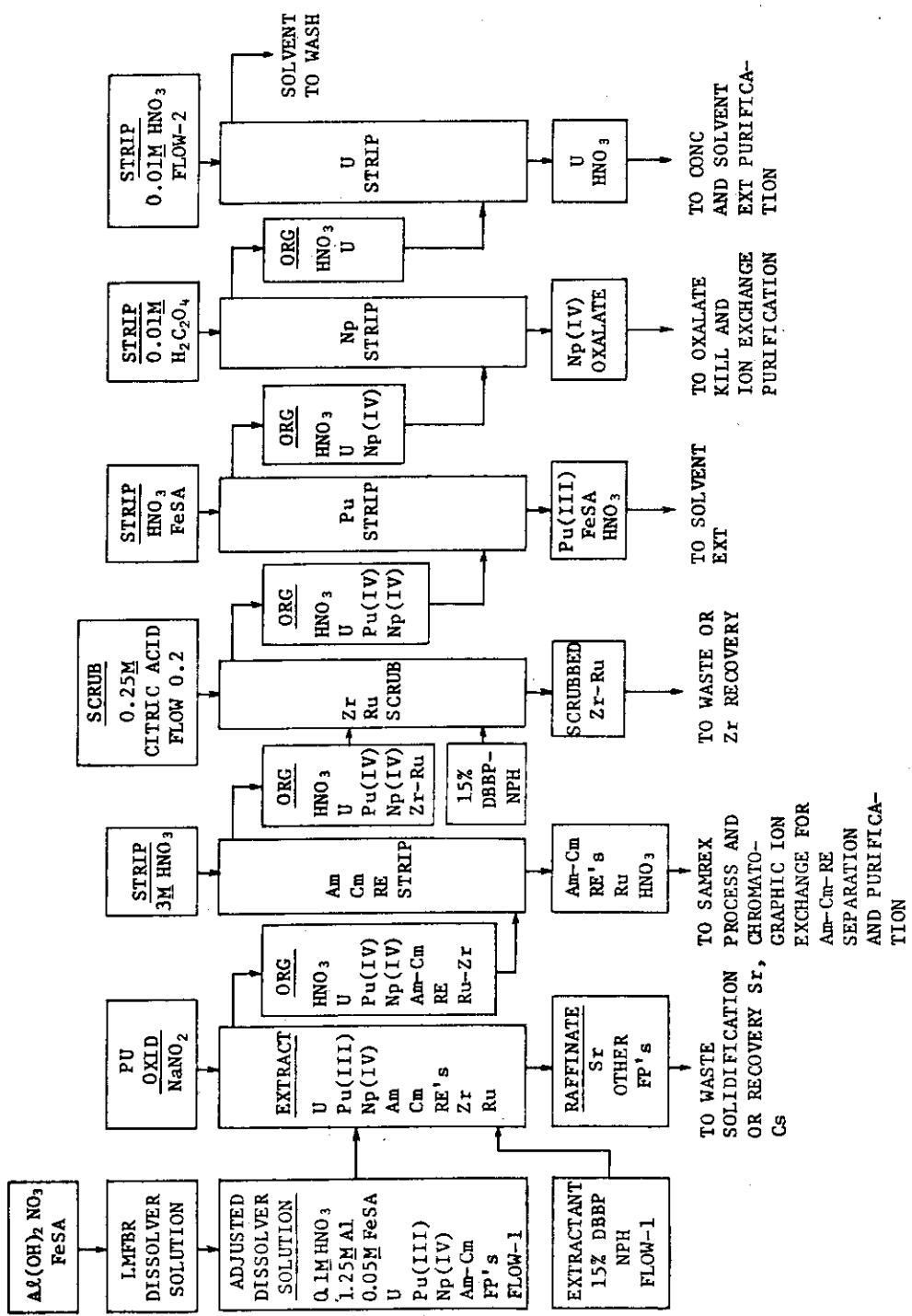


Fig. 3-12 Chemical flowsheet for LACEX process

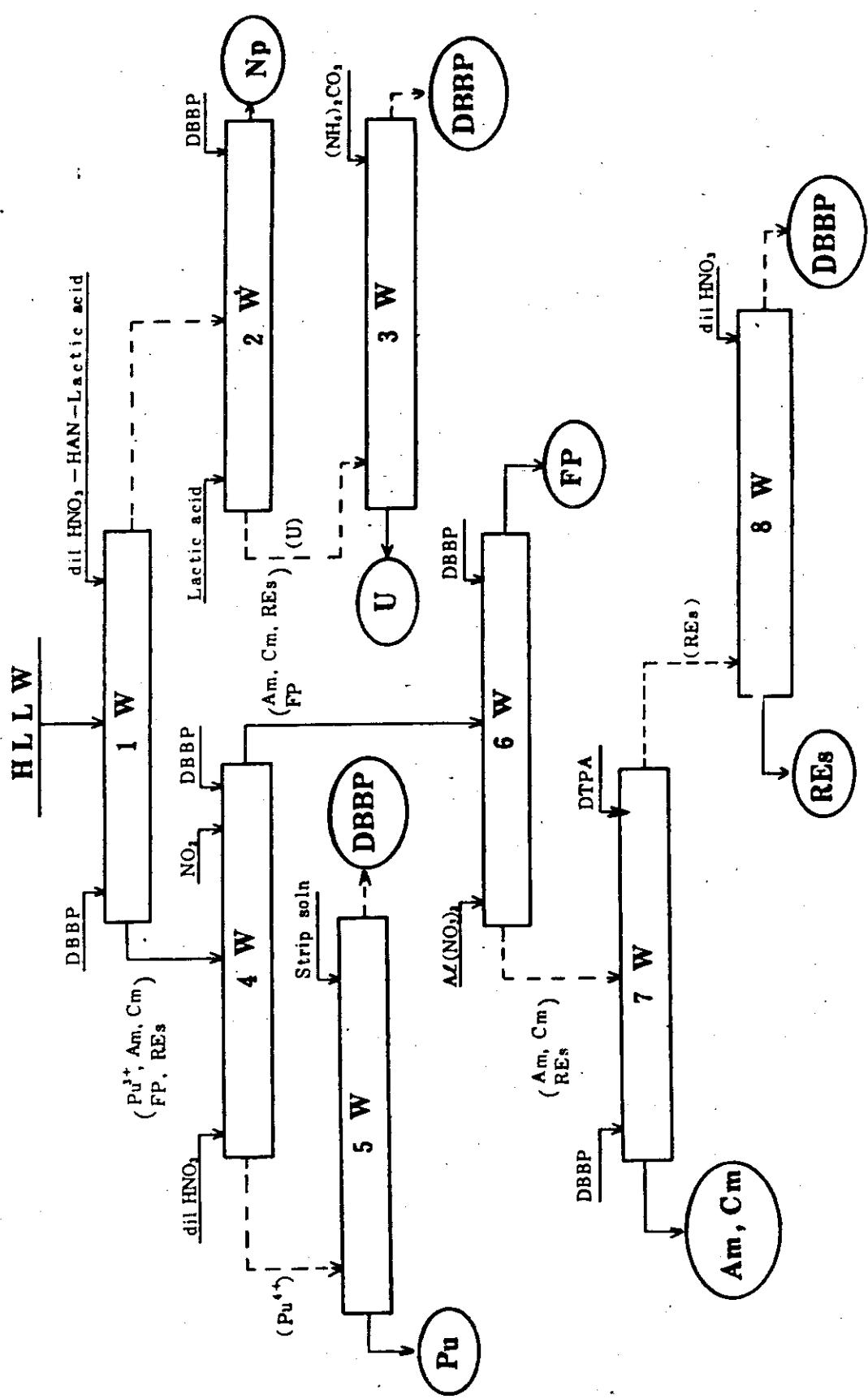
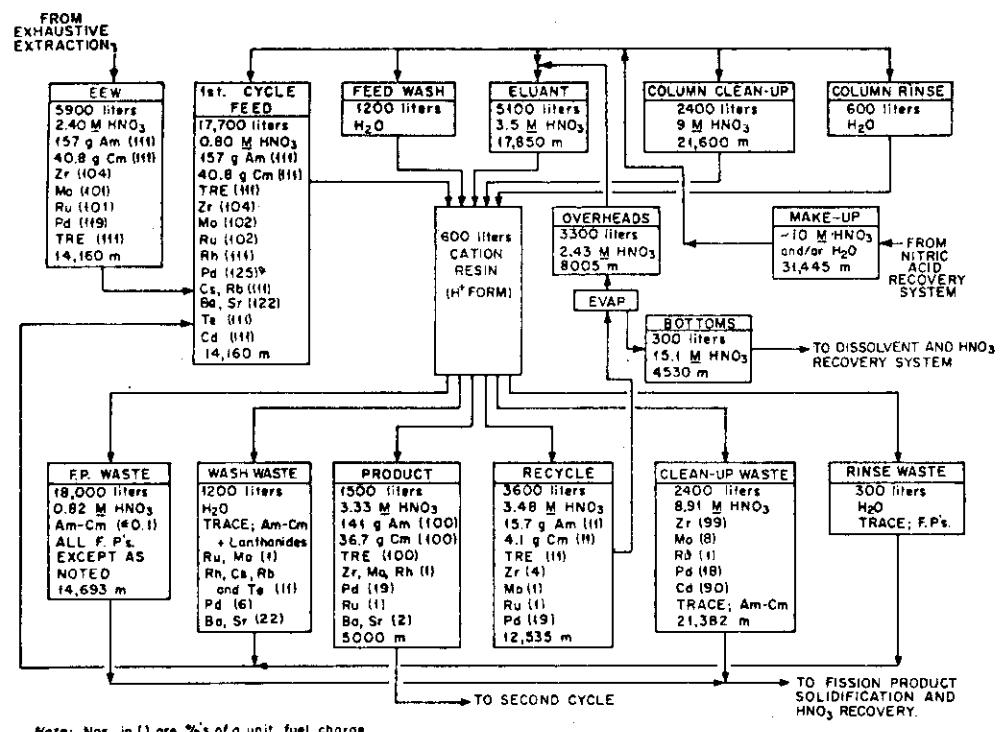


Fig. 3-13 PNC flowsheet for partitioning with DBBP extractant



Note: Nos. in () are %'s of a unit fuel charge.
m = moles of HNO₃

Fig. 3-14
Conceptual Material-Balance Flowsheet for the Ion-Exchange Preparation of Americium-Curium and the Rare Earths from High-Level Waste.

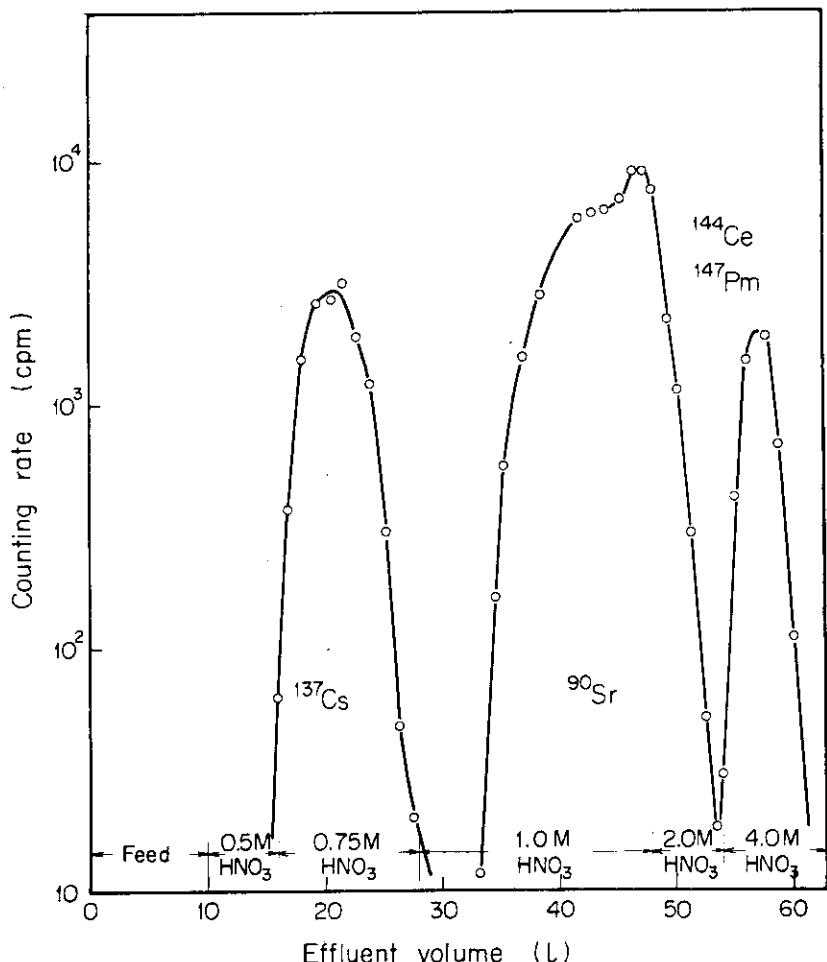


Fig. 3-15 Elution curves of long-lived fission products in the JAERI-HLW.

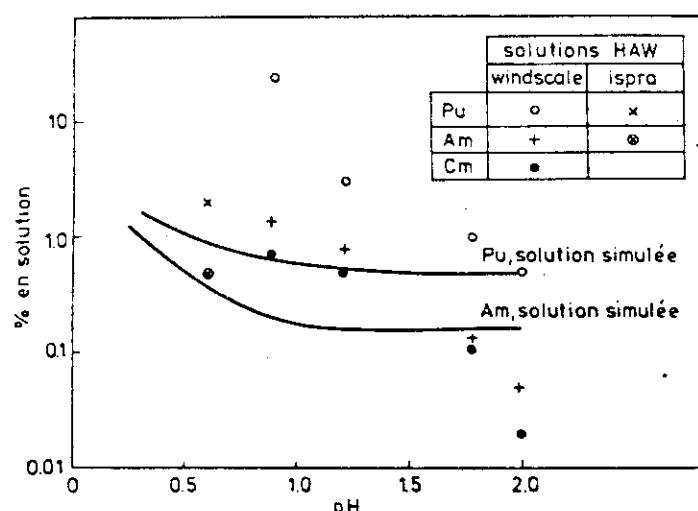


Fig. 3-16 Quantities of Pu, Am and Cm remained in the solution after the precipitation by oxalic acid

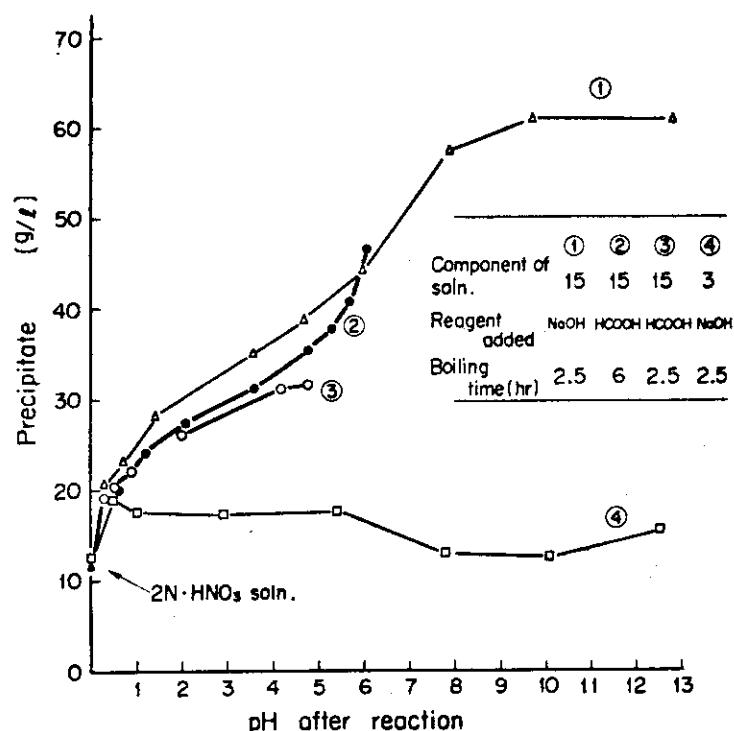


Fig. 3-17 Precipitation during denitration or neutralization of sample solutions

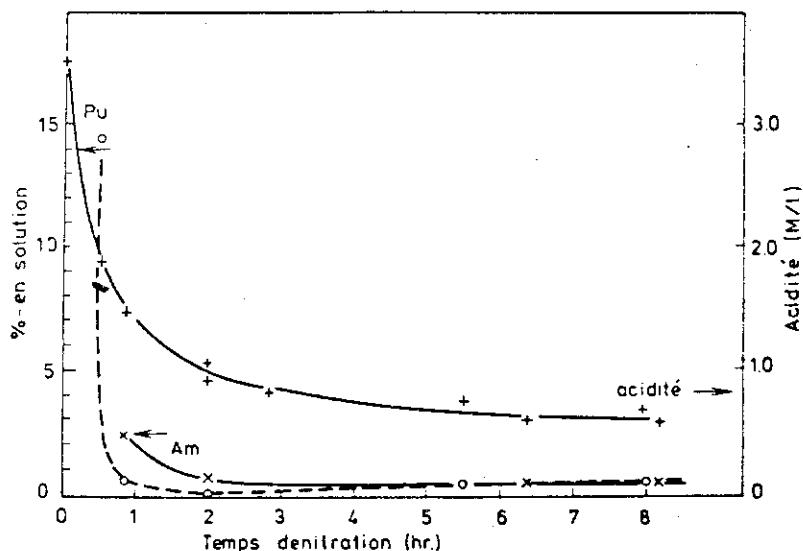


Fig.3-18 Fraction of Pu and Am remained in the solution after denitration of simulated HLW in the presence of oxalic acid

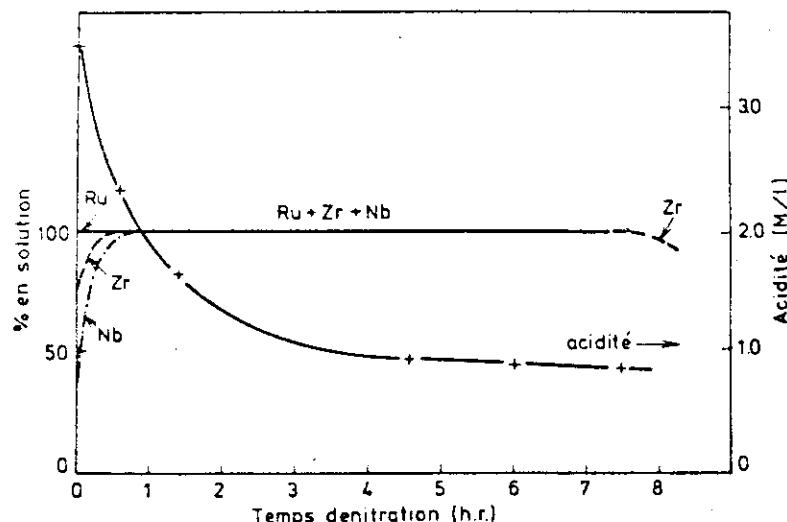


Fig.3-19 Fraction of Zr, Nb and Ru remained in the solution after denitration of simulated HLW in the presence of oxalic acid

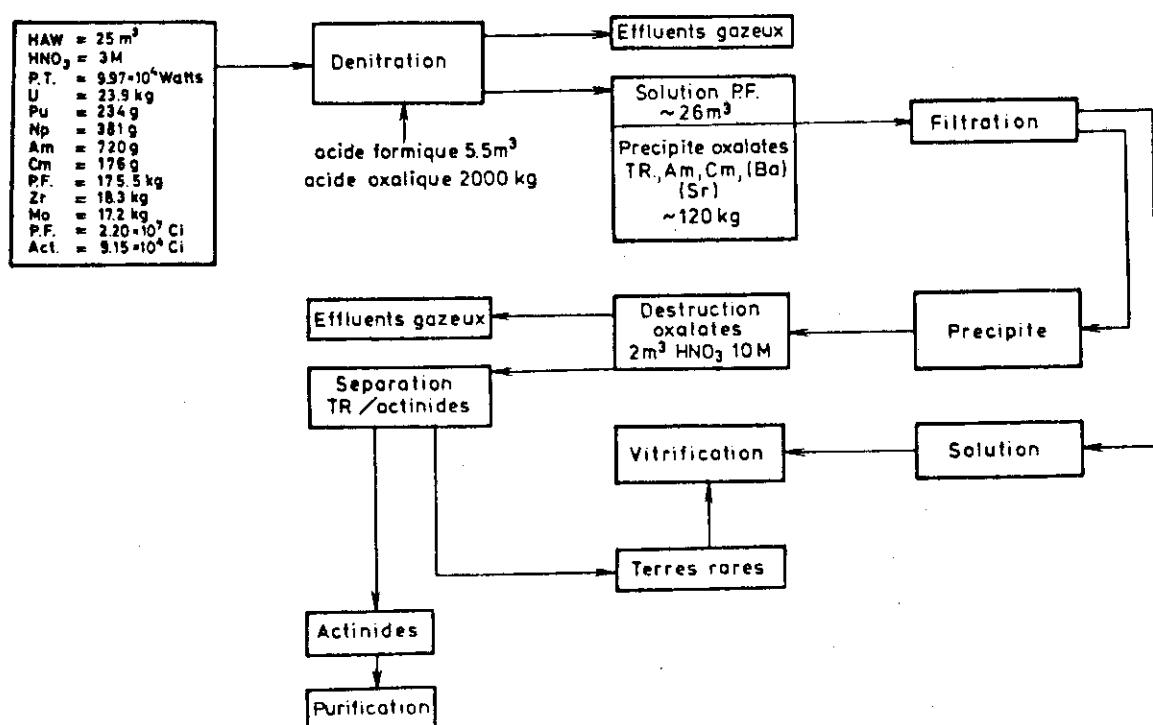


Fig. 3-20 The OXAL process for partitioning of HLW . Basis:
5 tonnes of fuel(33,000MWD/T, 150 days cooling,
10% of Np is in the HLW)

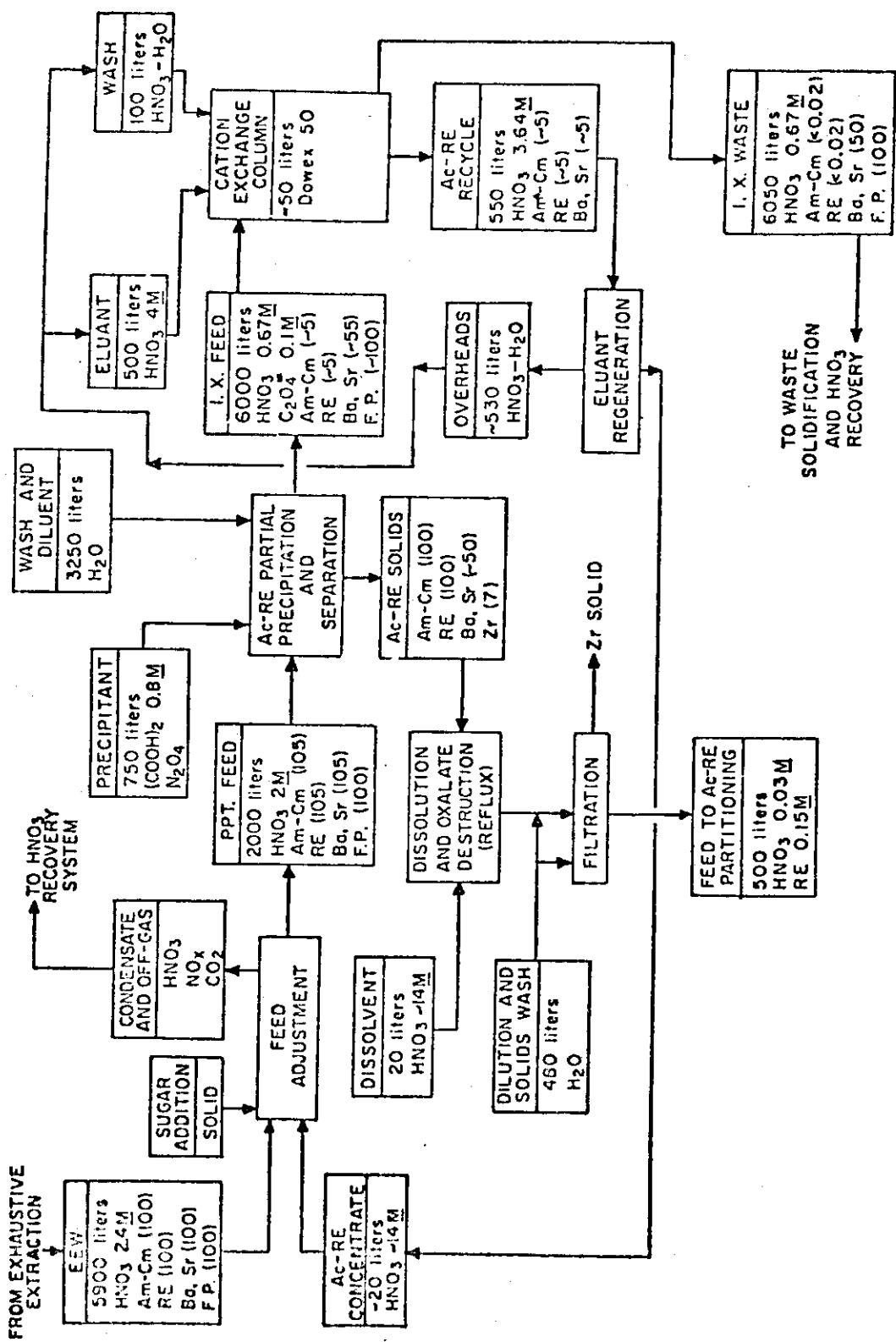


Fig. 3-21 The OPIX process: first cycle of Am-Cm recovery by partial precipitation with cation exchange of the supernate

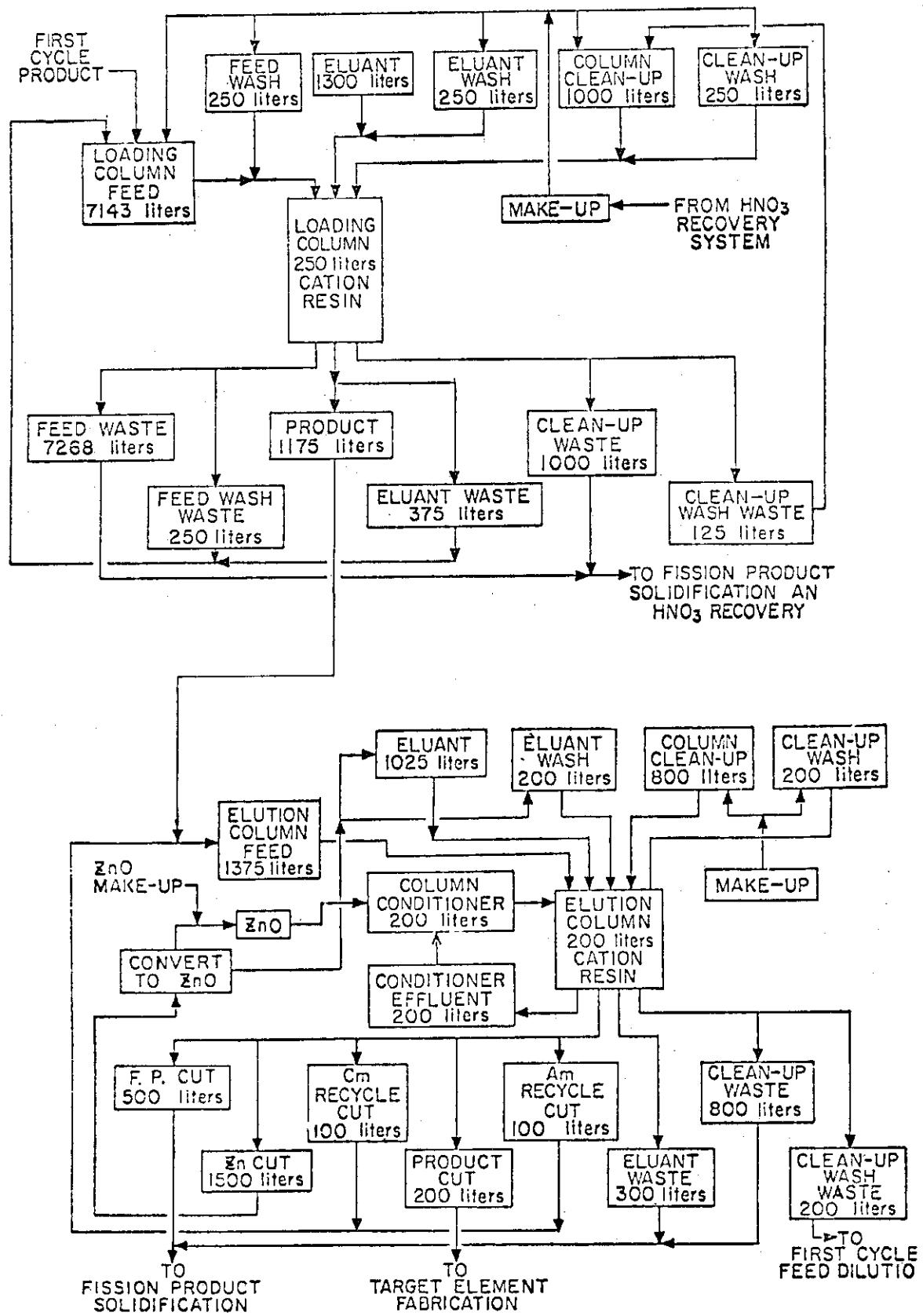


Fig. 3-22 The OPIX process: second cycle of Am-Cm recovery by ion exchange chromatography

3.4 種々のプロセスの問題点

いくつかの群分離プロセスを述べたが、これらの中で実際の HLW によりある程度大きなスケールで試されたものはない。条件と経験に恵まれた米国に於いてさえも研究開発が実験室段階にあるという事実は注目して良かろう。その理由として、群分離研究がまだ緒についたばかりであることと、対象としている HLW の化学的性質の複雑さを挙げる事ができよう。例えば、HLW を放置すれば、酸濃度が 1 ~ 2 N でも沈殿の生成 (Mo, Zr が 1 : 2 のモル比で含まれる) が進行し、Pu の一部も共沈する。さらに溶液の酸性度を下げた時には Pu を含む加水分解生成物が沈殿析出する。

抽出法によるプロセスの問題点を考えてみると、まず第 1 にて TBP, D B B P による抽出法では、Am-Cm の高い回収率を望めば、大量の塩析剤の添加とそれらの末端での処理処分の問題に直面する。

アミン系抽出剤も塩析剤の添加を必要とする点では、TBP, D B B P と類似するが、Purex 法との関連から言って、再処理で用いられたと同一の抽出剤：TBP を用いる事の有利さの方が残る。

TPE の RE からの分離に関しては、米国の TRU における Tramex 法の教訓を考慮して、Talspeak プロセスが有力候補となっている。しかし、DTPA 等の錯化剤の使用は後の処理処分に問題を残す。

DEHPA, DIDPA 等の酸性有機リン化合物は、抽出容量 (有機相への抽出種の溶解度) が小さく、抽出される金属濃度が高い時には沈殿の生成がみられるので工夫を要する。特に Zr の濃度が高いと、沈殿が発生し易い。Pu(IV) をはじめ、Mo, Zr 等はこれらの酸性有機リン化合物と強力に結合するので、逆抽出には困難をともなう。

酸性度の高い領域での抽出に有用な二座配位系有機リン化合物 (DBDECMP あるいは DHDECMP) は、HLW から直接 TPE を抽出できるという大きな利点を有するが、比較的水相に溶け易く、簡便な精製法は現在検討中である。現在のところ製造費も高いので、有効利用は今後の技術開発にかかっている。

これらの抽出剤についても多原子価をとる元素 (Pu, Zr, Mo 等) の逆抽出法を広く検討しなければならない。

イオン交換法は、他の方法との組合せで利用できると思われるが、放射能レベルが高い場合には樹脂の損傷が大きくなる。樹脂は抽出溶媒のように洗浄による再生と再利用は出来ない。しかし放射線吸収が小さいプロセスには有効に利用できる。また、全体として廃液が大量に発生するので、リサイクル方式を採用しなければならないだろう。DTPA および Zn 等の使用にともなうそれらの処理処分の問題は、抽出法とも共通する。

ショウ酸塩沈殿法は、TPE-RE フラクションの粗分離 (前処理) プロセスとして、有用である。ショウ酸は容易に分解する事ができ、沈殿の性状は戸過に極めて適している。ショウ酸塩を焼いて酸化物にすれば一時的に貯蔵も出来る。現在のところ、Oxal 法と Opix 法が提案されているが、両者の今後の検討が進めば有望な群分離プロセスになると思われる。

第 2 章で述べた Barnwell 再処理工場の HLW からの Cm 回収計画が実現すると、そこで採

用されるプロセスに対する関心とともに、実際のHLW中に含まれる多くの元素の挙動に関する知見が得られる事、工程に現われるトラブル等に関連して、米国が過去に蓄積した経験をどのように生かすであろうかといった期待もある。

原研では、実廃液を用いて数年中ICDIPA抽出-イオン交換法のプロセス試験を行い予定である。その際、今迄に述べた多くの問題点を出来るだけ解明したい。

む　す　び

第1，第2編を通して群分離プロセスに関する超プルトニウム元素の分離回収法および、群分離のいくつかのフローシートを述べた。

群分離処理では、HLW中のPu, Am, Cmの98~99.9%以上の分離回収を目指している。この目標は、いくつかの問題を残してはいるが、近い将来には到達できそうに思える。ところが、再処理工程からは種々のレベルのアクチノイド元素を含むいわゆる α 放射性固体廃棄物が排出され、これらの全 α 放射能はHLWのその0.1%をはるかに上まわる。しかし、これらの有効な回収分離は満足に行われていない。同様に、HLW中に見られる不溶性残渣に含まれるPu（最大20mg/g沈殿）の完全な溶出回収法は開発されていない。

核燃料サイクル全体から排出する放射性廃棄物が、人間社会に及ぼす危害を最小に押えるという視点に立って再処理工程および群分離処理工程を眺めると、これらの固体廃棄物による危険性がクローズアップされてくる。すなわち、化学試薬と水のリサイクル方式と末端部廃液の（HLWへの）フィードバック方式によって、原理的には、 α 廃液の工程外への放出を無くす事が出来る。ところが、固体廃棄物に関してはこれらの方針は必ずしも適用できないし、有力な代替方式もないのが現状である。今後は、固相化学（物理）と固体廃棄物処理との係わりを密にすべきではなかろうか。

核燃料サイクルで発生した新たなアクチノイド元素（特に超プルトニウム元素）を、“廃棄物”として地層という人間の管理外の環境へ移す事を踏みとどまらせる方法の1つとして、消滅処理法が検討されている。群分離－消滅処理法は、現在はまだ開発の初期段階にあるが、一方で原子力発電の拡大が進められている状況のもとでは、広い分野の協力と精力的な研究開発が必要となっている。

REFERENCES

- 1) Zemlyanukhin V.I., Savoskina G.P. and Pushlenkov M.F.: Radiokhimiya, 6, 714 (1964)
- 2) Talaš M.: UJV-1312 (1967)
- 3) Martin B., Ockenden D.W. and Foreman J.K.: J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 97 (1961)
- 4) Schulz W.W. and McIsaac L.D.: "Transplutonium 1975, Proc. 4th Int. Transplutonium Element Symp, Baden Baden, 1975" ed. Müller W. and Lindner R., North-Holland, Amsterdam p.433 (1976)
- 5) Coleman C.F.: ORNL-3051, pp.1-64 (1961)
- 6) Baroncelli F., Scibona G. and Zifferero M.: J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 541 (1962)
- 7) Shabana R. and Ruf H.: Radiochimica Acta, 24, 15 (1977)
- 8) Tachimori S. Sato A. and Nakamura H.: J. Nucl. Sci. Technol., 15, 421 (1978)
- 9) Horwitz E.P. et al.: ORNL-TM 5888, compiled by Blomeke J.O. and Tedder D.W., p.27 (1977)
- 10) Siddall III. T.H.: J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 883 (1963)
- 11) Zemlyanukhin V.I., Savoskina G.P. and Pushlenkov,: Radiokhimiya, 6, 694 (1964)
- 12) Thompson M.C.: DP-1336 (1973)
- 13) Tachimori S. and Nakamura H.: J. Radioanal. Chem., 44, 37 (1978)
- 14) Baybarz R.D. Weaver B.S. and Kinser H.B.: Nucl. Sci. Eng., 17, 457 (1963)
- 15) Van Ooyen J.: " Solvent Extraction Chemistry, Proc. Int.Conf. Solvent Extraction, Gothenburg, 1966", ed. Dyrssen D., Liljenzin J.O. and Rydberg J., North-Holland, Amsterdam, p 485 (1967)

- 16) Peppard D.F.: " Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", ed. Emeléus H.J. and Sharpe A.G., Academic Press., New York, Vol 9, pp.1-80 (1966)
- 17) Baybarz R.D. and Leuze R.E.: ORNL-CF 60322 (1960)
- 18) Mason G.W. and Peppard D.F.: Nucl. Sci. Eng., 17, 247 (1963)
- 19) Hesford E., Jackson E.E. and McKay H.A.C.: J. Inorg. Nucl. Chem., 9, 279 (1959)
- 20) Stary J.: Talanta, 13, 421 (1966)
- 21) Koehly G., Madic C., Faudot G. and Sontag R.: B. I. S. T. No 185, 31 (1973)
- 22) Van Dalen A., Kraak W., Van Ooyen J., Polak P. and Post J.C.: EUR 2640.e (1966)
- 23) Horwitz E.P., Bloomquist C.A.A., Sauro L.J. and Henderson D.J.: J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2313 (1966)
- 24) Baybarz R.D.: J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1831 (1965)
- 25) Koehly G. and Hoffert F.: CEA-N 856 pp.307-319 (1967)
- 26) Weaver B. and Kappelman F.A.: J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 263 (1968)
- 27) Taube M.: "Plutonium A General Survey, Kernchemie in Einzeldarstellungen, Vol 4", Verlag Chemie GmbH, Weinheim /Bergstr., p.84 (1974)
- 28) Gal I. and Ruvarac A.: Bull. Inst. Nucl. Sci. Boris Kidrich[Belgrade], 13, 1 (1962)
- 29) Surls J.P. and Choppin G.R.: J. Am. Chem. Soc., 79, 855 (1957)
- 30) Choppin G.R. and Dinius R.H.: Inorg. Chem., 1, 140 (1962)
- 31) Diamond R.N., Street K. and Seaborg G.T.: J. Am. Chem. Soc., 76, 1461 (1954)

- 32) Horwitz E.P.: J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 1469 (1966)
- 33) Hulet E.K., Gutmacher R.G. and Coops M.S.: J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 350 (1961)
- 34) Adar S., Sjoblom R.K., Barnes R.F. and Fields P.R.: J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 447 (1963)
- 35) Coleman J.S., Asprey L.B. and Chisholm R. C.: J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1167 (1969)
- 36) Thompson S.G., Harvey B.G., Choppin G.R. and Seaborg G.T.: J. Am. Chem. Soc., 76, 6229 (1954)
- 37) Seaborg G.T.: J. Chem. Educ., 36, 38 (1959)
- 38) Choppin G.R., Harvey B.G. and Thompson S.G.: J. Inorg. Nucl. Chem., 2, 66 (1956)
- 39) Eberle S.H. and Ali S.A.: Z. Anorg. Allgem. Chem., 361, 1 (1968)
- 40) Fuger J.: J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 263 (1961)
- 41) Choppin G.R. and Silva R.J.: J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 153 (1956)
- 42) Brandstetr J., Zvarova T.S., Krivanek M. and Maly J.: Radiokhimiya, 5, 694 (1963)
- 43) Smith H.L. and Hoffman D.C.: J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 243 (1956)
- 44) Milsted J. and Beadle A.B.: J. Inorg. Nucl. Chem., 3, 248 (1956)
- 45) Roberts F.P. and Bray L.A.: BNWL-CC-907 (1966)
- 46) Roberts F.P. and Bray L.A.: BNWL-CC-956 (1966)
- 47) Bray L.A.: BNWL-CC-1433 (1967)
- 48) Boldt A.L. and Ritter G.L.: ARH-SA-4 (1968)
- 49) Wheelwright E.J., Roberts F.P., Bray L.A., Ritter G.L. and Boldt A.L.: BNWL-SA-1492 (1968)

- 50) Wheelwright E.J. and Roberts F.P.: BNWL-1072 (1961)
- 51) Boldt A.L. and Ritter G.L.: ARH-1354 (1969)
- 52) Buckingham J.S.: HW-84352 (1964)
- 53) Bruns L.E.: RL-SEP-147 (1965)
- 54) Kingsley R.S.: RL-SEP-518 (1965)
- 55) Buckingham J.S.: RL-SEP-727 REV (1965)
- 56) Lorenzen C.A. and Speakman R.F.: ARH-20 (1967)
- 57) Taylor Jr. I.N.: ARH-210 (1967)
- 58) Richardson G.L.: BNWL-CC-1503 (1968)
- 59) Schulz W.W.: ARH-SA-203 (1974)
- 60) Schulz W.W.: TID-26971 (1976)
- 61) Schulz W.W. and McIsaac L.D.: ARH-SA-217 (1975)
- 62) Rainey R.H.: ORNL-1697 (1954)
- 63) Lewis W.H.: "Proc. 2nd Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958", Vol 17, p.236 (1958)
- 64) Lloyd M.H.: Nucl. Sci. Eng., 17, 452 (1963)
- 65) Lloyd M.H. and Leuze R.E.: Nucl. Sci. Eng., 11, 274 (1961)
- 66) Koch G.: "Solvent Ext. Research, Proc. 5th Int. Conf. Solv. Ext. Chem., Jerusalem, 1968", ed. Kertes A.S. and Murcus Y., Wiley-Interscience, New York, 349 (1969)
- 67) Koch G.: KFK-976 (1969)
- 68) Koch G., Kolařík Z., Haug H., Hild W. and Drobnik S.: KFK-1651 (1972)
- 69) Koch G., Kolařík Z. and Haug H.: "Proc. of the Moscow Symposium on the Chemistry of Transuranium Elements" ed. Spitsyn V.I. and Katz J.J., Pergamon, London, 165 (1976)
- 70) Schevchenko et al.: Atomnaya Energiya, 37, 379 (1974)
English Trans., BNWL-TR-184 (1976)

- 71) Schevchenko V.B. et al.: Radiokhimiya, 18, 784 (1976)
- 72) Carney H.C. et al.: GA-A-13348 (1975)
- 73) Wheelwright E.J., Bray L.A., Van Tuyl H.H. and Fullam H.T.: BNWL-1831 (1974)
- 74) 中村治人, 久保田益充, 館盛勝一: JAERI-M 7852 (1978)
- 75) Staff of Oak Ridge National Lab.: ORNL-4451 (1970)
- 76) Bond W.D., Claiborne H.C. and Leuze R.E.: Nucl. Technol., 24, 362 (1974)
- 77) Bond W.D. and Leuze R.E.: "Transplutonium 1975, Proc. 4th Int. Transplutonium Element Symp., Baden Baden, 1975", ed. Muller W. and Lindner R., North-Holland, Amsterdam, p.423 (1976)
- 78) Mannone F. and Cecille L.: EUR 5816 EN (1978)
- 79) Mannone F.: EUR 5527e (1975)
- 80) Mannone F., Cecille L. and Landat D.: EUR 5537e (1976)
- 81) Dworschak H. et al.: RT/CHI (76)5 (1976)
- 82) Gasparini G.M. and Brignocchi A.: RT/CHI (78)4 (1978)
- 83) Cecille L., Landat D., Mannone F.: Radiochem. Radioanal. Letters, 31, 19 (1977)
- 84) Cecille L., Le Stang M. and Mannone F.: ibid., 31, 29 (1977)
- 85) Cecille L., Landat D., Le Stang M. and Mannone F.: "Proc. 1st Technical Meeting on the Nuclear Transformation of Actinides, Ispra, 1978", EUR 5897 EN/FR, p.145 (1978)
- 86) Horwitz E.P. et al.: ORNL-TM 6174, compiled by Tedder D.W. and Blomeke J.O., p.101 (1978)
- 87) Schulz W.W. and Richardson G.L.: BNWL-SA-3345 (1970)
- 88) Bond W.D. and Leuze R.E.: CONF-750913-9 (1975)

- 89) Kubota M., Nakamura H. and Amano H.: J. Nucl. Sci. Technol., 15, 24 (1978)
- 90) Bertozzi G., Girardi F. and Mousty F.: " Transplutonium 1975, Proc. 4th Int. Transplutonium Element Symp., Baden Baden, 1975", ed Muller W. and Lindner R., North-Holland, Amsterdam, p.449 (1976)
- 91) Mousty F., Toussaint J. and Godirin J.: Radiochem. Radioanal. Letters, 31, 9 (1977)
- 92) Bathellier A., Gullaume B. and Moulin J.P.: "Proc. 1st Technical Meeting on the Nuclear Transformation of Actinides, Ispra, 1978", EUR 5897 EN/FR, p.129 (1978)
- 93) Campbell D.O. and Buxton S.R.: CONF-760824-8 (1976)