

JAERI-M
84-043

ネプツニウムの回収
— 文献調査報告 —

1984年3月

森田 泰治・久保田 益充

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）
あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城
県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山出軽印刷所

ネプツニウムの回収

— 文献調査報告 —

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

森田 泰治・久保田益充

(1984 年 1 月 31 日 受理)

再処理高レベル廃液中に含まれる長半減期核種のうち最近特に注目されているネプツニウム-237 についてその挙動及び回収法に関する文献の調査を行なった。具体的な内容は、再処理 Purex プロセスにおける $Np-237$ の挙動、Purex プロセスの Np 回収法、抽出・イオン交換などを用いた高レベル廃液からの回収の 3 点である。

Purex プロセスにおいては、まず共抽出工程で亜硝酸触媒による Np の酸化が大きな役割を果し、後の工程では Pu 還元剤の違い、酸濃度、有機相中の U 濃度などが Np の挙動を支配することがわかった。高レベル廃液からの回収では、原子価の調整、主に IV 価への還元が、回収率及び分離性能を向上させるために重要な点である。

Np の分離・回収では原子価の制御が最も大切なポイントであり、これをこれまであまり顧みられていなかった塩フリープロセスで行なうことが望ましい。利用のための Np の回収プロセスでは純度を問題にしていたが、廃棄物処理の観点からは回収率を上げることが重要な研究課題となろう。

本報告は、 Np の回収を含めた群分離プロセス開発のための基礎資料としてまとめたものである。

The Recovery of Neptunium
- Literature Survey -

Yasuji MORITA and Masumitsu KUBOTA
Department of Environmental Safety Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received January 31, 1984)

The literature survey was carried out on the behavior and the recovery of Neptunium-237 which had become one of the most significant isotopes from a viewpoint of the safety management of the high-level waste. The present report consists of three parts; in the first part neptunium behavior in Purex process is described, in the second the methods to recover Np in Purex process by a small modification and in the third neptunium recovery from the high-level waste.

It became clear that in Purex process the oxidation of Np catalyzed by nitrite played an important role at the co-extraction stage. At the following stages neptunium behavior is influenced by a characteristic of plutonium reductant, acidity in aqueous phase and the uranium concentration in organic phase. Neptunium recovery from the high-level waste needs an adjustment of neptunium valence, generally a reduction to Np (IV). It seems a key point to control a valence for the separation and the recovery.

Studies on neptunium recovery are expected taking into account of controlling neptunium valence with a salt-free process and improving a recovery rather than a purity of Np. This report will contribute to the development of partitioning process including neptunium recovery.

Keywords : Neptunium, Purex Process, High-level Waste, Partitioning

目 次

1.	はじめに.....	1
2.	Purex プロセスにおけるネプツニウムの挙動	2
2.1	TBPによる抽出の分配係数.....	2
2.2	使用済燃料溶解工程.....	3
2.3	共抽出工程.....	3
2.4	U-Pu分離工程	5
2.5	U精製工程.....	5
2.6	各プラントでのNp挙動の比較	6
3.	Purex プロセスにおけるネプツニウムの回収	10
3.1	回収法概説.....	10
3.2	米国Hanford Purex Plant	10
3.3	米国Savannah River Plant	11
3.4	米国ORNL Purex Process Pilot Plant	11
3.5	フランスMarcoule Plant	11
3.6	ドイツでの研究.....	12
3.7	改良Purex プロセス.....	12
4.	高レベル廃液からのネプツニウムの回収.....	19
4.1	抽出法.....	19
4.2	イオン交換法.....	20
4.3	沈殿法.....	20
5.	おわりに.....	25
	References	26

Contents

1. Introduction	1
2. Neptunium behavior in Purex process	2
2.1 Distribution factor for TBP extraction	2
2.2 Spent fuel dissolution process	3
2.3 Co-extraction process	3
2.4 U-Pu separation process	5
2.5 U purification process	5
2.6 Conclusion for Np behavior in Purex process	6
3. Neptunium recovery in Purex process	10
3.1 Introduction to recovery methods	10
3.2 Hanford Purex Plant in USA	10
3.3 Savannah River Plant in USA	11
3.4 ORNL Purex Process Pilot Plant in USA	11
3.5 French Marcoule Plant	11
3.6 Studies in Germany	12
3.7 Modified Purex process	12
4. Neptunium recovery from the high-level waste	19
4.1 Extraction method	19
4.2 Ion exchange method	20
4.3 Precipitation method	20
5. Conclusion	25
References	26

1. はじめに

使用済核燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃液中に含まれる放射性核種を半減期や放射能毒性に応じて超ウラン元素, Sr-90, Cs-137及びその他の元素に分離し, より安全な形で処分供するという目的で群分離の研究が進められている。しかしこれまで超ウラン元素のひとつであるNp-237については, 再処理においてある程度回収できる, 放射能としては生成量が少ないなどの理由により群分離の観点からはあまり深い研究がなされていない。

Np-237は, 原子炉内でU-238の $(n, 2n)$ 反応及びU-235の (n, γ) (n, γ) 反応で生成するU-237の β^- 崩壊により生ずる 2×10^6 年という特に長い半減期を持つ α 放射性核種である。通常の軽水炉では重量比でPu-239の0.3%程度発生する。⁽¹⁾ 1980年に発表されたICRP Pub. 30⁽²⁾ではNp-237の危険度の再評価がなされ, 放射能毒性がそれまで考えられていたものの200倍以上高く評価された。以来Np-237は高レベル廃液の処理・処分の分野で最も注目すべき同位体となった。原研で行なわれている群分離プロセスの開発研究^{(3)~(5)}でもNpの分離について研究する計画であり, 本報告はこれに先立ってこれまでになされたNp分離に関する諸外国の研究を調査し, まとめたものである。

Npの分離・回収についてなされた研究の多くは, 熱源として有用な同位体であるPu-238の製造原料としてNp-237を回収するという目的を持つものであり, まとめた論文もほとんどがこういった観点のものである。主な内容は, まず初めにPurex再処理プロセスにおけるNp-237の挙動について各工程ごとにNpの化学挙動をふまえてまとめる。次にNp-237の回収を考慮したPurexプロセスについて種々の例を紹介する。再処理プロセス中のNpの挙動について知ることは群分離など他のプロセスにおけるふるまいを研究する上で非常に有用である。最後に再処理高レベル廃液からのNp回収法について, 抽出, イオン交換, 沈殿の三手法に分けてまとめる。

以上今後のNp回収を含めた群分離プロセス開発の資料としたい。

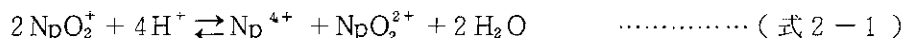
2. Purex プロセスにおけるネプツニウムの挙動

2.1 TBPによる抽出の分配係数

Purex プロセスにおけるNpの挙動について述べる前にまずこのプロセスでの抽出剤であるTBPに対するNpの分配係数(Df)についてまとめた結果を示す。Fig. 2.1に30% TBP-希釈剤を抽出剤としたNpの三つの原子価状態(IV)(V)(VI)におけるDfを水相硝酸濃度をパラメータとして示した。

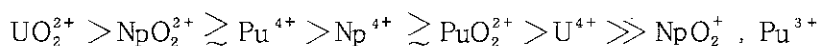
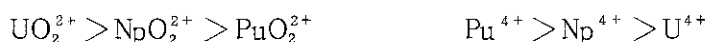
NpはIII価からVII価の状態をとることが知られている⁽⁶⁾が、溶液中では通常IV, V, VI価の三つの状態を考えればよい。IV価, VI価のNpのDfについては, G. Petrichら⁽⁷⁾によって過去のデータがまとめられている。Fig. 2.1中のNp(IV), Np(VI)に対するプロットはこれをグラフ化したものである。このグラフからわかるように通常の再処理プロセスで用いられる酸濃度範囲(5M HNO₃以下)では, VI価の方がDfは大きく, 2M HNO₃以上でDf ≥ 10, 0.5 Mまで酸濃度が下がってもDf > 1である。IV価では, 6M HNO₃以上にならないとDf > 10とはならず, 1 MでDf ~ 1となる。

V価に対する分配係数のデータは, 酸性度が高くなると不均化反応が起こりV価が安定に存在し得ないという理由によりほとんどみられない。唯一知り得た報告例をFig. 2.1に併記した。この図にみられるようにNp(V)のDfは0.1以下と小さく, 普通Np(V)はTBPに抽出されないと考えてよい。なお不均化反応は次の式で表わされる反応である。



この反応は, 酸濃度2 Mぐらいから起こり始め, それ以下の酸濃度で安定であったNp(V)がIV価及びVI価に変化(不均化)していく。6~8 Mの酸濃度でほとんど完全に不均化しV価は存在しなくなる⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

次にウランが存在する場合のNpのDfについて述べる。U, Np, PuのTBPに対する抽出されやすさは,



であり⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾, UO₂²⁺が多量に存在するとNpのDfは低下する。Fig. 2.2, 2.3に30% TBP抽出におけるNpのDfの有機相中U濃度依存性を示す⁽¹²⁾。Purexプロセスでは, 有機相中U濃度は50~100 g/lであり, このときNp(VI)のDfは1/2~1/10に下がる。このように, TBP抽出工程におけるNpの挙動を考えると原子価状態, 酸濃度と共にU濃度(有機相中U飽和度)も考慮に入れなくてはならない。

2.2 使用済燃料溶解工程

溶解工程でのNpの挙動で問題となるのは、原子価状態がどうなるかである。いくつかの報告がみられるが、その結果はまちまちで、プラントそれぞれの微妙な違いで原子価状態も変わってくるといえよう。

インドの再処理プラント (Trombay)⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾での分析では、溶解液中のNp原子価はほとんどV価で、酸濃度が高い場合IV価が存在 (HNO₃ 5MでNp (IV) 35%) するがVI価は存在しないとのことである。VI価が存在しない理由は、放射線、光によりU存在下でNp (VI) は還元されるためであるとし、IV価は不均化反応で生成したものだとしている。

ドイツMILLI Facility⁽¹⁵⁾の結果では、燃料溶解液中のNpは当初NO₂⁻の存在によりV価として存在するが、その後さらに加熱を続けるためNO₂⁻が消失しVI価に酸化されるとしている。同様の挙動は、N₂Oによっても引き起こされる⁽¹⁶⁾という報告もある。

フランスでの結果⁽¹⁷⁾では、V価とVI価が存在し、溶解が連続的になるとよりV価が多くなるとしている。ORNLの実験施設⁽¹⁸⁾ではIV : V : VIが10:80:10の割合であり、イギリス Windscale⁽¹⁹⁾ではほとんどIV価として存在するという結果を公表している。

以上のように溶解時のNpの原子価は、プラントごとに違いがみられる。このような差のできる原因として、亜硝酸による酸化還元反応が関与し、この反応が微妙なものであるという要因が考えられる。この反応については共抽出工程で大きく関係してくるので次節で述べる。

また最近ではPuをIV価に調整するために溶解のあとNaNO₂を加える手法が用いられることもあり、この場合Npの原子価も変化すると考えられる。亜硝酸が多量に存在する場合少なくともVI価のNpはV価に還元される。

2.3 共抽出工程

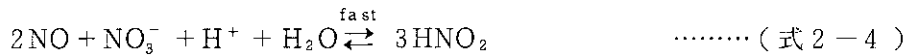
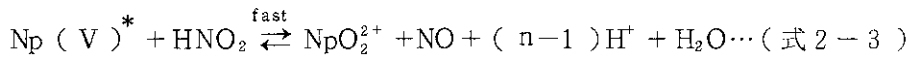
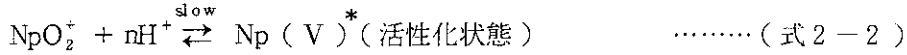
Purexプロセスにおける共抽出工程は、UとPuをTBPによって抽出しFP元素などから分離する工程であるが、ここではNpがどれだけU、Puに同伴してくるか (どれだけ抽出されるか) が注目すべき点である。NpがV価の状態であれば抽出されないが、IV価或いはVI価になったときU、Puフラクションに移ることになる。特にVI価に酸化されることを考える必要があり、ここに亜硝酸が関与してくる。

インドのプラント⁽¹³⁾ではFeed液中のNpはほとんどV価であったにもかかわらず80~90%が抽出されている。Nairnらの報告⁽²⁰⁾でも照射ウランを硝酸で溶解しそのままの状態 (酸化還元操作などなしに) Npを~80%抽出している。ただしこの場合はHNO₃濃度0.1MでNH₄NO₃を塩析剤としたときの結果である。Feed液に0.01MのNaNO₂を加えて抽出した例⁽¹¹⁾では、初めのNp原子価はIV : V : VI = 10 : 80 : 10であったが~80%のNpが抽出されている。ドイツWAKプラント⁽²¹⁾では~50%が抽出されているのみであるが、同MILLI Facility⁽¹⁵⁾では90%が抽出されている。このとき有機相中の亜硝酸濃度は $\leq 3 \times 10^{-3}$ Mであった。

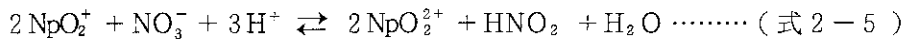
インドSrinivansanら⁽²²⁾はこの共抽出工程での亜硝酸存在下のNpの挙動を解明するため実験室規模のミキサーセトラを用いて詳細に研究している。TBP相にあらかじめ亜硝酸を

$10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ M}$ 程度抽出させておきこれを抽出剤として用いると、Feed液中のNpはV価に調整しておいても80～90%が抽出されるという結果を得ている。亜硝酸が存在しない場合抽出されたNpは11%であった。

亜硝酸によるNp(V)の酸化は実際には亜硝酸が触媒として作用しており、反応機構は(式2-2)～(式2-4)で表わされる⁽²³⁾。



この三つの式を総合すると次の(式2-5)となる。



即ち、亜硝酸はNp(V)の酸化に対し触媒として作用するが、Np(VI)に対しては還元剤として作用する。つまり平衡状態が達成される反応を引き起こす。

硝酸及び亜硝酸の濃度に依存するこの反応の反応速度式等は完全には解明されていないようである。再処理プロセスにおいては放射線によりRate Accelerating Material (RAM)が生成し、この反応の速度を早めるとの指摘⁽²⁴⁾もある。反応速度、平衡関係について多くの論文が発表されているが^{(10)(25)～(28)}、ここでは動燃田中らの実験⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾について紹介する。Fig. 2.4, 2.5にそれぞれ硝酸濃度、亜硝酸濃度に対する平衡到達時のNp(VI)/Np(V)比の大きさを示す。硝酸濃度が高い程、亜硝酸濃度が低い程Np(VI)の量が多くなる。導き出された見かけの平衡定数は次の式となる。

$$\frac{[\text{Np(VI)}] [\text{HNO}_2]^{1/3}}{[\text{Np(V)}] [\text{HNO}_3]^3} = (1.20 \pm 0.14) \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (\text{式2-6})$$

例えば $[\text{HNO}_3] = 2 \text{ M}$ 、 $[\text{HNO}_2] = 10^{-3} \text{ M}$ とするとNp(VI)/Np(V)は 9.6×10^{-2} となる。亜硝酸濃度が低い程Np(VI)の割合が大きくなるが、Fig. 2.6に示されるように平衡に到達する時間は長くなる。

彼らもまた共抽出工程におけるNpの挙動について研究し、Scrub段での亜硝酸濃度を下げないとNpが再びV価に還元されて抽出装置内でaccumulation状態(Npが外へ出てこない)になると述べている。そこで亜硝酸分解剤であるヒドラジンをScrub段に添加することを提唱している。

このように亜硝酸触媒によるNp(V)の酸化は単純でなく共抽出工程におけるNpの挙動を知る上で大きなカギを握っている。またNpの回収を考える場合亜硝酸濃度の制御が重要な課題となる。

2.4 U-Pu 分離工程

前節で述べたように、共抽出工程でU、Puと共に抽出されU-Pu分離工程に導かれるNpはVI価の状態では有機相中に存在すると考えてよい。U-Pu分離工程では、PuをIII価に還元するために還元剤を添加するが、この還元剤によりNp(VI)がどこまで還元されるかがまず第一に問題となる。即ちV価までしか還元されなければTBPに抽出されない化学形となってPuと共に逆抽出されることになり、IV価まで還元されればUと共に有機相に残る可能性がある。酸濃度、U飽和度の取り方によってはIV価まで還元されていても有機相に残らずPuと共に水相に移る。

ORNLのプロセス⁽¹⁾では、Fe(II)を還元剤として $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液でPuを逆抽出しているが、このときNpはIV価の状態では $\sim 100\%$ Puフラクションに移っている。インドのプラント⁽³⁾では、Fe(II)還元、0.01M HNO_3 溶液 Stripで、40%がPuフラクションに60%がUフラクションにと分かれている。

Fe(II)を還元剤とした場合、Npは速やかにIV価まで還元される⁽⁹⁾ため、還元の進行度は考えなくてよい。Np(IV)のTBPに対する分配係数は酸濃度が高ければある程度大きい、酸濃度が低いと小さくなるため、Puと共に逆抽出される割合は硝酸濃度に左右される。水相硝酸濃度が1.5Mのときは90%以上のNpがUと共に有機相に残り水相に移ったNpは10%以下であったが、0.75Mと酸濃度を下げた場合75～90%のNpが逆抽出されPuフラクションに移ったという報告⁽¹⁸⁾がある。

U(IV)を還元剤とした例では、WAKプラント⁽¹⁶⁾⁽²¹⁾においてUに同伴したNpの割合が30～93%であって一定しなかったという例がある。フランスの報告⁽¹⁷⁾でも還元の進行度により大きく異なると述べられている。U(IV)によるNp(VI)の還元ではV価まではすぐに還元されるが、IV価への還元は遅い^{(31)～(33)}。一般にU(IV)をPuの還元剤として用いる場合は比較的抽出されにくいU(IV)が抽出されるよう水相の酸濃度を高くとる⁽³⁴⁾。従ってNpはIV価まで還元されさえすれば有機相に残ることになる。

インドSrinivasanら⁽³⁵⁾によるミニキサーセトラでの試験でも、U(IV)を還元剤とした場合Npは $\sim 50\%$ がPuに同伴し残り $\sim 50\%$ がUに同伴するという結果を得ており、結論としてはNpを一方に片寄せさせることは難しいと述べられている。還元剤としてFe(II)を用いた場合は酸濃度を高くすることによって93%のNpを有機相に保持できたという試験結果であった。

最近の再処理プロセスでは廃棄物量低減化の観点からFe(II)はPuの還元剤として用いられなくなってきたおり、NpはU-Pu分離工程でUフラクション、Puフラクション両方に分かれてしまう形となる。また電解還元法⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾を用いた場合Npの挙動はどうなるかなど疑問点として残されている。

2.5 U精製工程

U精製工程には、NpはU-Pu分離工程を経て有機相に残ったものであるためIV価の状態に入る。通常U精製工程では一旦Uを逆抽出した後再び抽出-逆抽出のサイクルを繰り返す。

逆抽出の際には Np も必ず U と共に逆抽出されるので、 Np の挙動が問題となるのは抽出時である。 Np がここでIV価のまま保持されるならばその挙動を支配する要素は有機相中の U 飽和度と水相中の酸濃度となる。現在のところ U 製品中に Np が入ることは好ましくない(1 ppm以下⁽¹⁵⁾)とされているので、この工程では Np と U との分離がどの程度なされるかという見方をする必要はある。

インドKumarらの研究⁽³⁸⁾では低酸濃度(0.3 M, 0.6 M HNO_3)で U と共に Np をIV価でFeedし有機相中 U 濃度が85 g/lとなるようにするとほぼすべての Np が raffinate として流出し U と分離できるとしている。しかしこのような低酸濃度のFeedは不可能かもしれないとも述べている。

ドイツMILLI Facility⁽¹⁵⁾での結果では、“dilute flowsheet”⁽³⁹⁾(0.3M U のFeed)で U 製品中の Np の除染係数(DF)として100~200(99~99.5%の Np が raffinate として流出した)という値を得ている。“conc flowsheet”(1M U のFeed)ではDF~10であり、しかも最大10%の U が raffinate に入ってしまうこれは recycle する必要がある⁽⁴⁰⁾と述べている。

U 精製工程の前に逆抽出した溶液を濃縮する場合もあり、この時 Np はIV価からV価に酸化される。V価までであれば U と Np の分離は容易であるが、普通 U 精製工程ではPu残査除去のため還元剤の加えるので、 Np は U -Pu分離工程における挙動と同様の挙動を示す形となる。

2.6 各プラントでの Np 挙動の比較

前節までに述べた各プラントでの Np の挙動についてまとめるとTab. 2.1のようになる。廃棄物処理の観点から見るとまず共抽出工程においてどれだけ Np が抽出されるかが問題となるが、表に示されるとおりかなりの割合で抽出されている。 Np の物質収支としては明確にされているとは言えず、今後考える必要があるだろう。

Table 1 Neptunium behavior in Purex process

Plant	Np valence after dissolution	Extraction of Np at co-extraction stage	Np distribution at U-Pu separation stage			Np in raffinate at U purification stage	Ref.
			reductant	U fraction	Pu fraction		
Trombay in India	(V) mainly, (IV) (30 35%) at higher acidity	80 ~ 90 %	Fe(II)	~ 60 %	~ 40 %	~ 10 %	(13)
MILLI in Germany	(V) oxidized to (VI) with prolonged boiling	~ 90 %	U(IV)	50 ~ 85 %	50 ~ 15 %	99 ~ 99.5 % (dilute flowsheet)	(15)
WAK in Germany	"	~ 50 %	U(IV)	30 ~ 93 %	70 ~ 7 %	—	(16) (21)
ORNL in USA	IV:V:VI = 10:80:10	~ 80 %	Fe(II)	~ 0 %	~ 100 %	—	(1)
Windscale in UK	(V)	~ 70 %	Fe(II)	~ 85 %	~ 15 %	~ 100 %	(19) (20)

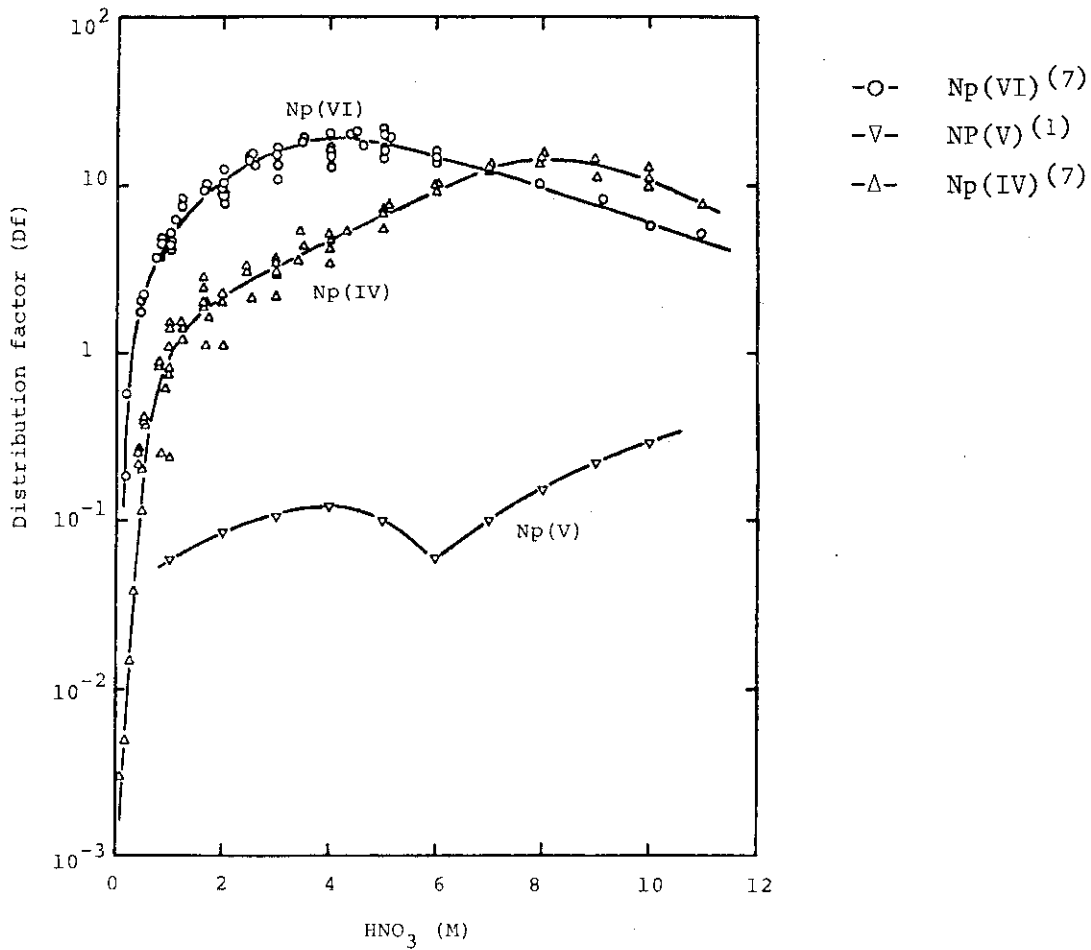


Fig. 2.1 Neptunium distribution factor for 30% TBP in hydrocarbon diluent

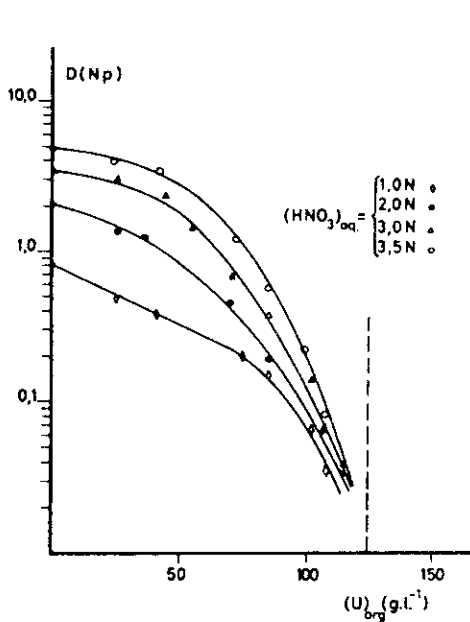


Fig. 2.2 Variation of distribution factor of Np(IV) with uranium concentration in 30% TBP. (12)

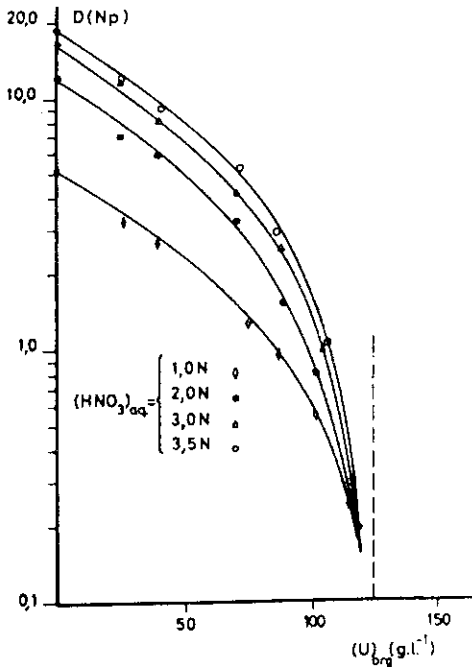


Fig. 2.3 Variation of distribution factor of Np(VI) with uranium concentration in 30% TBP. (12)

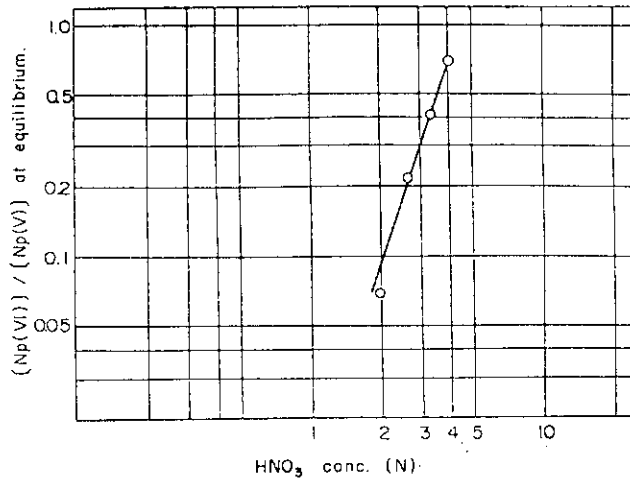


Fig. 2.4 Effect of HNO₃ concentration on Np(V) ⇌ Np(VI) equilibrium. (29) [HNO₂] = 1.4 × 10⁻³ M

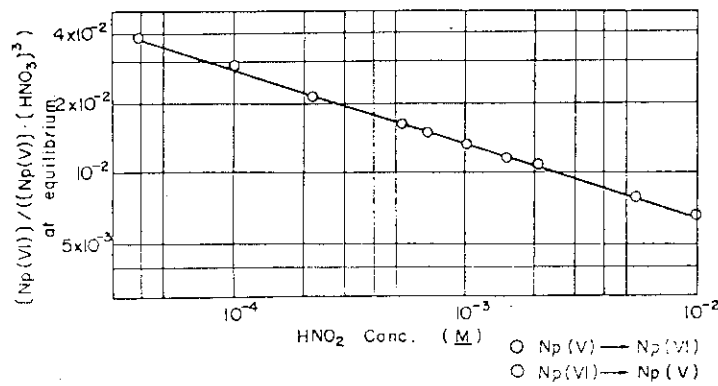


Fig. 2.5 Effect of HNO₂ concentration on Np(V) ⇌ Np(VI) equilibrium. (29) [HNO₃] = 3.0 M

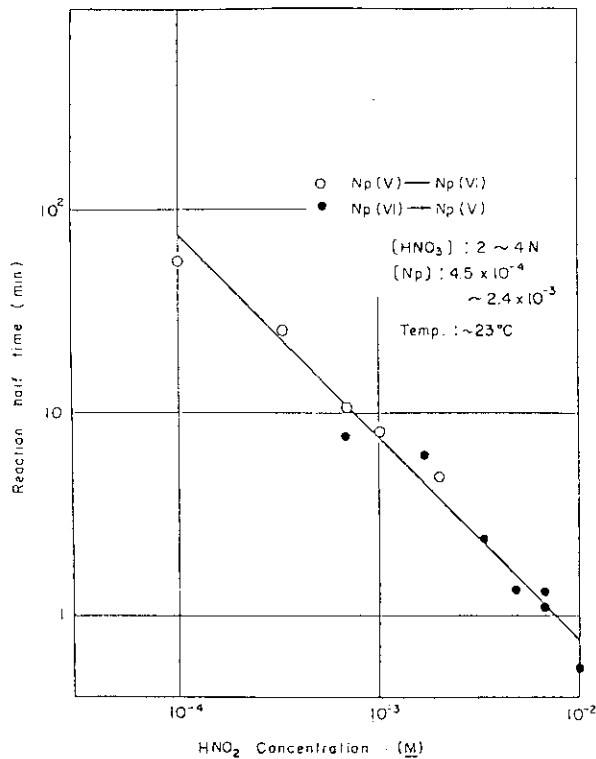


Fig. 2.6 Rate of reaction Np(V) ⇌ Np(VI) in HNO₂ - HNO₃ solution. (29)

3. Purex プロセスにおけるネプツニウムの回収

3.1 回収法概説

Purex プロセスにおいて Np を回収するには大きく分けて 2 つの方法がある。1 つはまず共抽出工程において Np を U, Pu と共に抽出して FP 元素などから分離し、後の工程で U, Pu と分離する（主に U 精製工程の raffinate に Np を集める。）という方法である。もう 1 つの方法は共抽出工程で Np を抽出せずに HAW（共抽出工程 raffinate）に移らせ、HAW より Np を回収するというものである。HAW からの Np 分離は群分離的手法を用いることになり、これについては後の章で述べる。

共抽出工程で Np を抽出するためには、2.3 節で述べた亜硝酸触媒によって VI 価に酸化するという方法が通常用いられる。強い酸化剤である KMnO_4 や $\text{Ce}(\text{IV})$ では揮発性の RuO_4 が生成するため用いることができない。またこれよりやや弱い酸化剤である $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ では FP 元素の Ce に対する除染係数が低下したり、廃液濃縮の際容器の腐食が促進されるといった欠点がある⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾。

以下に各国で開発された Purex プロセスでの Np 回収法について具体的に述べる。

3.2 米国 Hanford Purex Plant^{(41)(43)~(45)}

Fig. 3.1 に Hanford の Purex プロセス全体のフローシートを示す。共抽出を行なう HA カラムにおいて Np を VI 価に酸化して抽出し、最終的に U 精製工程（2D, 2E カラム）の raffinate に Np を集める。これを濃縮の後 HA カラムに recycle してプロセス中の Np 濃度を高める。recycle する Np 溶液の一部（ $\sim 1/4$ ）から Np を回収することにより不純物の割合を減ずることができる。回収は特別に設けた Np 回収・精製カラム（2N, 2P）を用いて行なう。2P カラムから出る Np 溶液はさらにイオン交換法によって精製され最終的な製品となる。

HA カラム（パルスカラム）における Np の抽出には、Fig. 3.2 に示されるように亜硝酸が用いられる。亜硝酸溶液はカラム最下部に供給し、有機相中の濃度が高くなり過ぎないようにするための制御を容易にしている。さらに Scrub での亜硝酸濃度、有機相中 U 濃度を下げたため有機相希釈液（HAO）が供給される。（その後の改良の結果 HAO は HAX といっしょに供給されるようになった。）HA カラムにおける Np 抽出率については 98.75% が目標とされた。これは 3 倍量の Np を recycle するとき HA カラムでの回収率が 95% になるようにするためである。（図中の数値はこれと若干異なる。）

2D カラムでは、Feed 溶液の硝酸濃度を下げ、有機相中の U 濃度を下げることにより、raffinate へ Np を集めている。（Fig. 3.3）

2N, 2P カラムでは同じく TBP を抽出剤として Np を濃縮すると共に Th などの不純物元

素からの精製を行なっている。

全体を通してのNp回収率は $\geq 80\%$ 、U、Ru、Zr-Nbに対する除染係数はそれぞれ 10^6 、 10^8 、 10^9 以上であった。

3.3 米国Savannah River Plant ⁽²⁵⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴⁶⁾

Savannah River Plant (SRP)でのNpの回収法については、天然ウラン燃料からのものと、高濃縮ウランからのものとの2つのプロセスが発表されている。

Fig. 3.4に天然ウラン燃料からのNp回収プロセスを示した。ここでは、共抽出工程において亜硝酸(1AN)を用いNpをV価に保持して raffinate に集めるという方法をとっている。亜硝酸濃度は有機相中で $7 \times 10^{-3}M$ になるようにされ、これは触媒酸化を行なうHanfordの場合より20倍以上高い。またさらに有機相中のU濃度を高くしてよりNpが抽出されないようにしている。1AWに移るNpの割合は $\sim 95\%$ で、残り $\sim 5\%$ はU、Puと共に抽出されるが、最終的にはU精製工程の raffinate (1DW)へ集められて1AWと混合される。1AWからのNpの分離にはイオン交換法を採用している。

Fig. 3.5には濃縮ウラン燃料からのNp回収プロセスを示した。ここでは、Fe(II)を添加(1AF, 1AS, 1BX, 2AF, 2AS)することによってNp(IV)とし、初めUと共に抽出してから(1A ミキサーセトラー)、Npのみを逆抽出して(1B)Uと分離するという方法を採用している。そしてさらに抽出、逆抽出を繰り返えし(2A, 2B)Npを精製する。全体を通してのNpの回収率は97%以上であった。

3.4 米国ORNL Purex Process Pilot Plant ⁽¹⁸⁾⁽⁴¹⁾

ORNLのプラントでは、Fig. 3.6に示したとおり亜硝酸を用いてNpをVI価に酸化して共抽出する方法でNpを回収しているが、亜硝酸はScrub液としてしかもかなり大量に添加されている。高濃度亜硝酸によりNpはV価に還元されるのではないかと考えられるが、この方法で95%以上を抽出できたとされている。

3.5 フランスMarcoule Plant ⁽⁴¹⁾⁽⁴⁷⁾

Marcoule PlantのNp回収プロセスをFig. 3.7に示す。ここでもHanfordのプラントと同様に亜硝酸触媒によりNpをVI価に酸化して抽出しているが、U-Pu分離工程においてPuフラクションにNpを集めるという点が異なる。NpをPuと共に逆抽出するためには、硝酸濃度を下げ、さらに流量・温度の制御を行なっている。分離したNpはTLA(trilaurylamine)により精製する。

3.6 ドイツでの研究⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽²¹⁾

ドイツでも Np 回収のための装置が WAK の Pilot Plant (Fig. 3.8) に取り付けられた。これは、Purex プロセス中に入ってきた Np (共抽出工程で抽出された Np。共抽出での抽出率改善の努力は特にない。) を U 及び Pu の各精製工程において raffinate (2AW 及び 2DW) に集め濃縮後陰イオン交換法によって分離・精製するというものである。しかし装置は建造されたものの、Np の需要がないということで実際には運転されていない。Hanford などでの研究は Pu-238 製造の原料としての Np-237 を回収するという目的で盛んに研究された時期 (1950 年代～60 年代前半) であるのに対し、ドイツでの研究は新しく 1970 年代であった。しかし有用な知見として高燃焼度燃料でも 90% 以上の Np が共抽出工程において抽出されたということが発表されている。

3.7 改良 Purex プロセス

亜硝酸触媒による Np (VI) への酸化を利用した共抽出法では Np の回収率は～90% とそれほど高くない。再処理での Np 回収率をさらに高めるために改良 Purex プロセスと称した Fig. 3.9 に示されるようなフローシートが提案されている⁽⁶⁾。このプロセスでは、共抽出工程において U, Pu を十分抽出した後 V 価のバナジウムを添加しそれまでに抽出されなかった残りの Np を VI 価に酸化して抽出する。V (V) を用いることで確実に Np を VI 価にすることができる。また V の添加を遅らせるのは、Pu の損失及び FP 除染率低下を避けるためである。U-Pu 分離工程では、一旦 U, Pu, Np を水相に逆抽したものに還元剤を加えて Np (IV), Pu (III) としてから Feed し、TBP により U, Np のみを抽出する。このようにすれば共抽出 U-Pu 分離の工程で Np が各フラクションに分散してしまうのを避けることができる。U と Np の分離は、2.5 節で述べたような酸濃度、有機相中の U 濃度の調節により行なう。

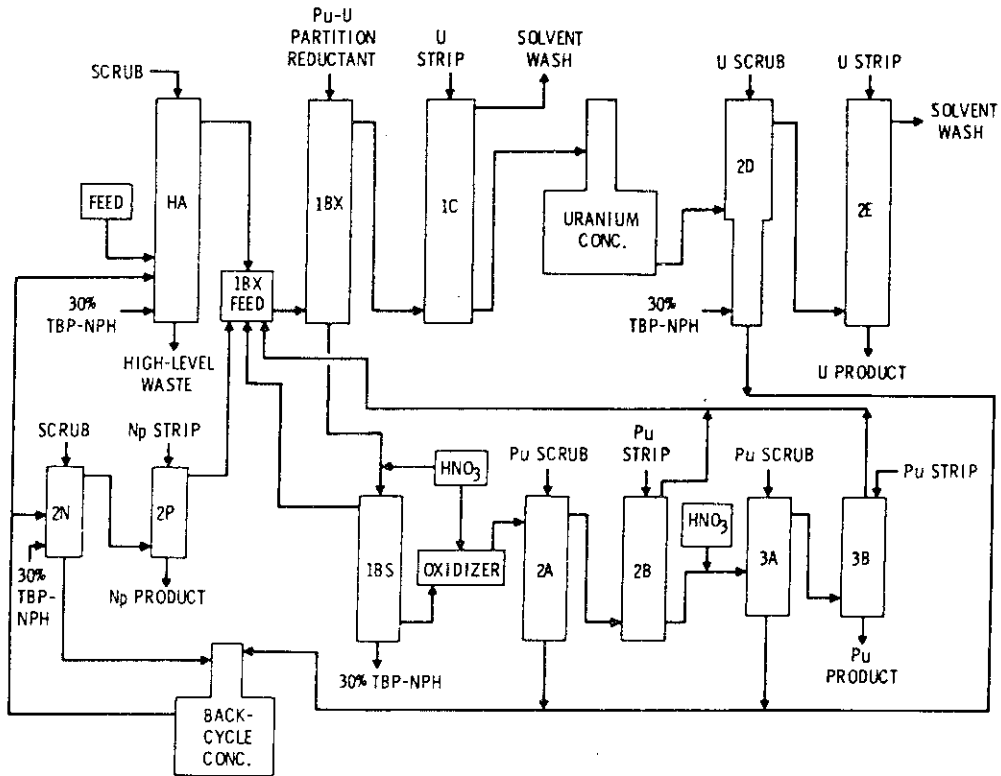


Fig. 3.1 Flow scheme for Hanford Purex process.⁽⁴¹⁾
 - Neptunium recovery

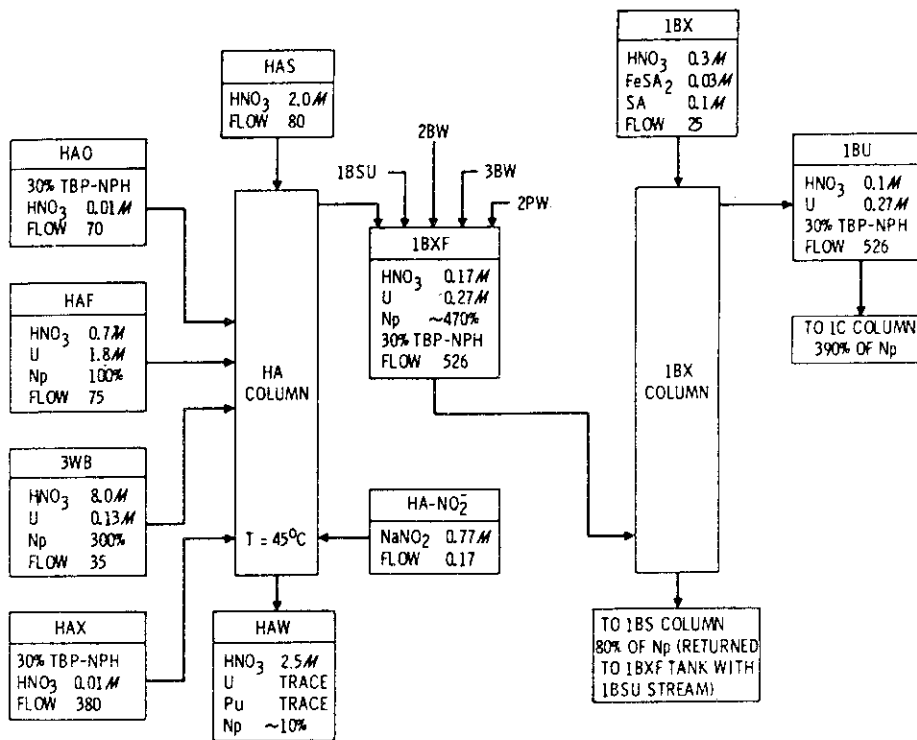


Fig. 3.2 Co-extraction column (HA) flow sheet of Hanford Purex process.⁽⁴¹⁾

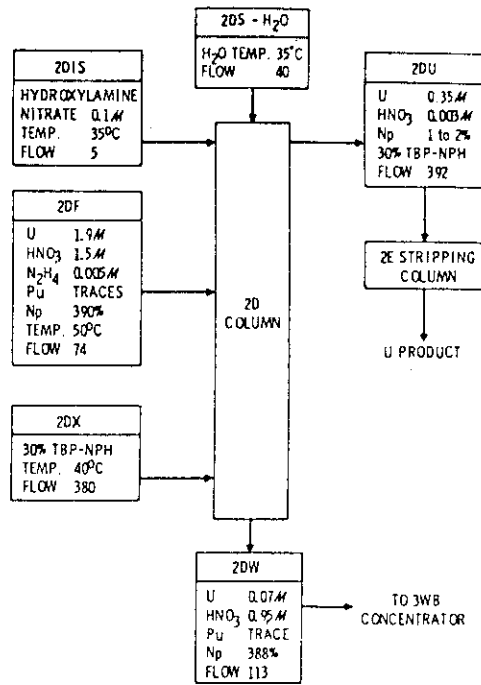


Fig. 3.3 Final uranium purification cycle flow sheet of Hanford Purex process. - Neptunium recycle⁽⁴¹⁾

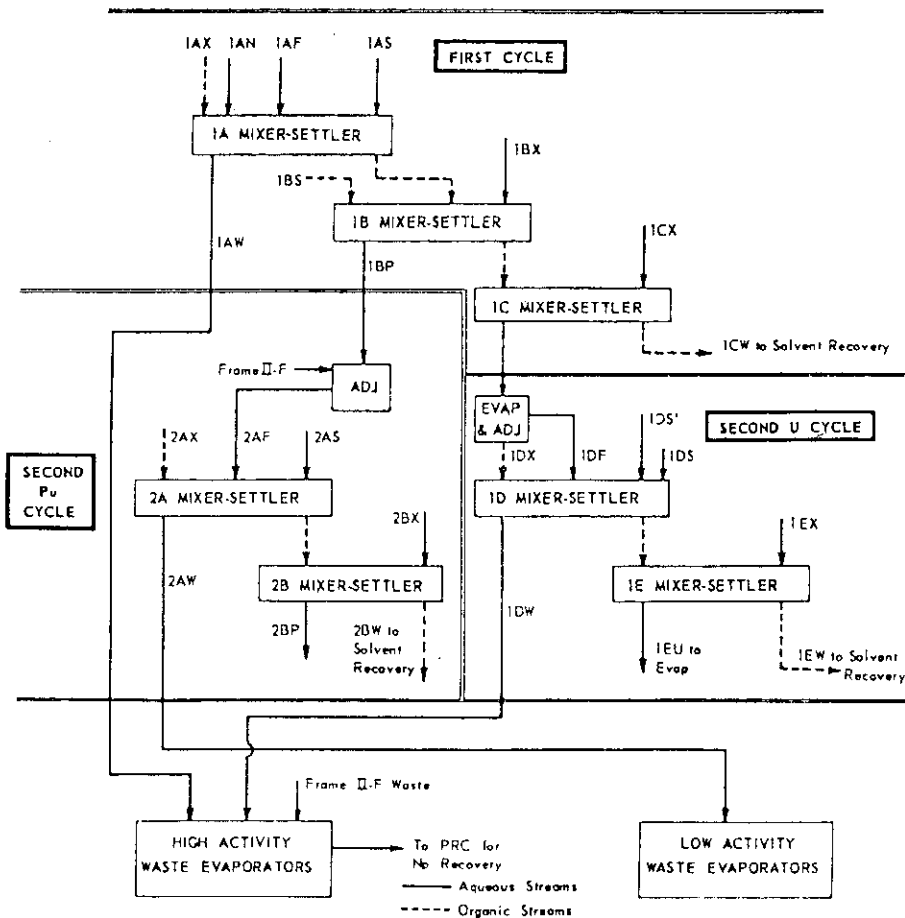


Fig. 3.4 Savannah River Plant Purex process flow scheme for natural uranium fuel.⁽⁴⁶⁾

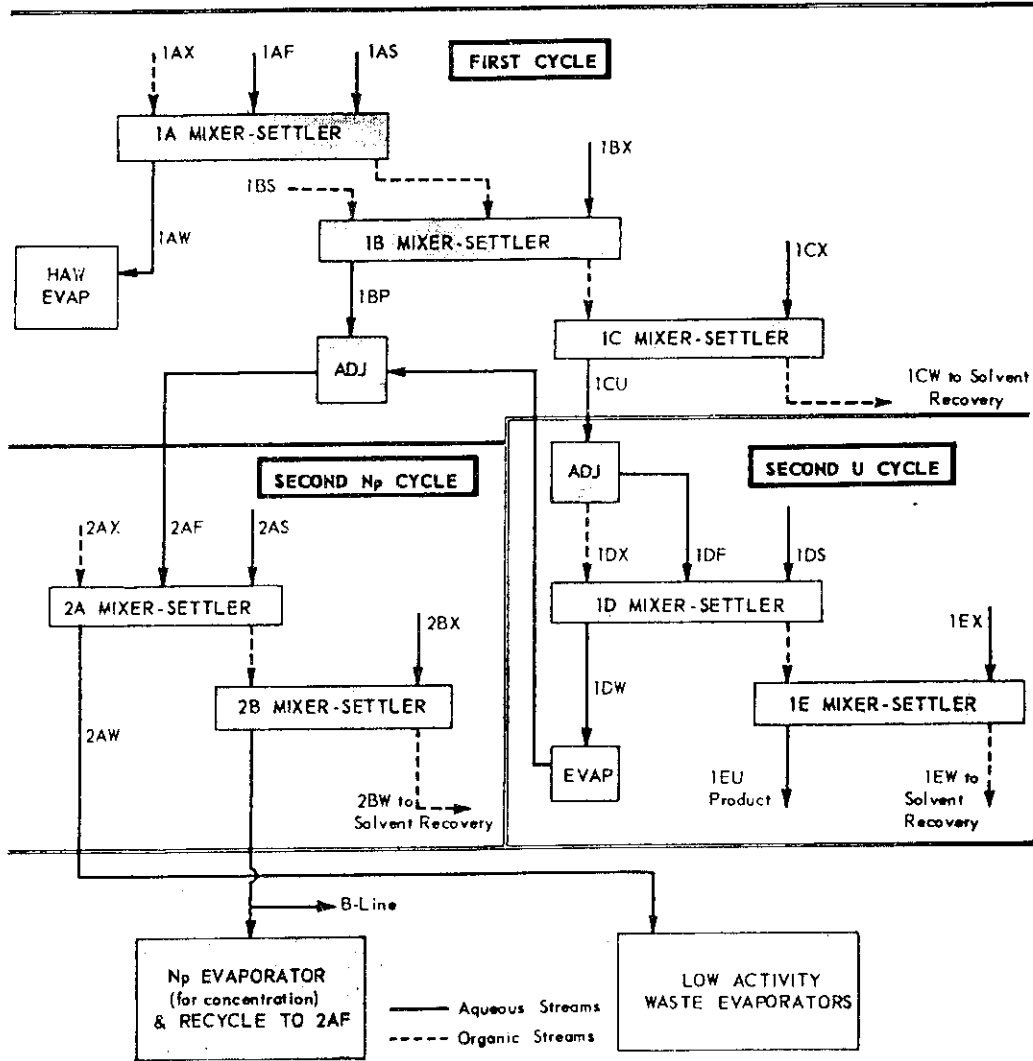
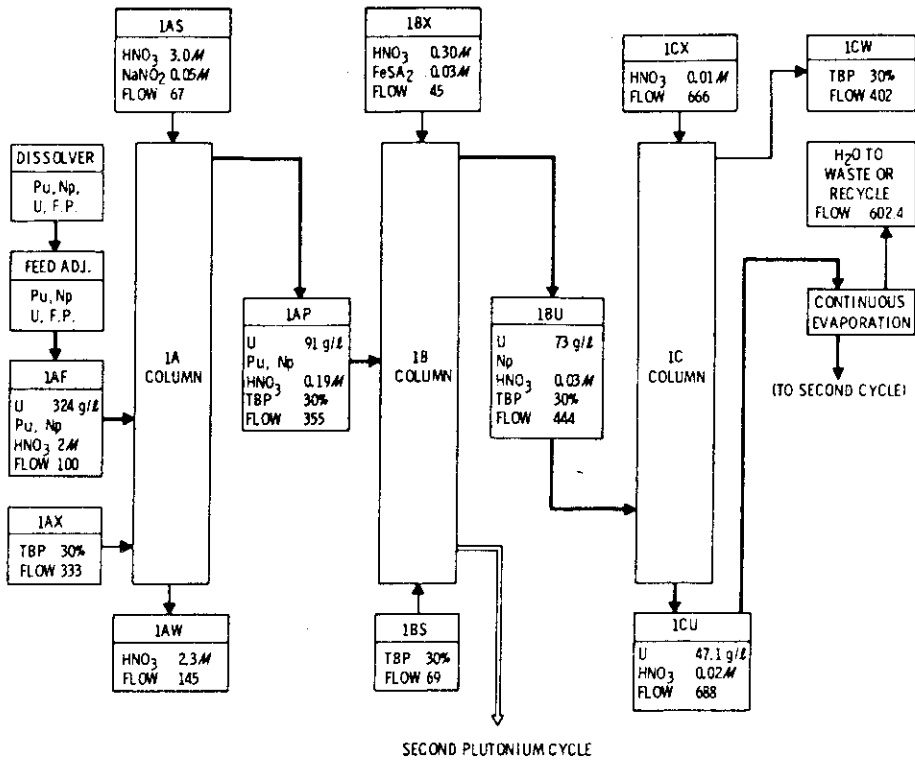


Fig. 3.5 Savannah River Plant Purex process flow scheme for enriched uranium fuel. — Neptunium recovery⁽⁴⁶⁾

FIRST CYCLE



SECOND URANIUM CYCLE

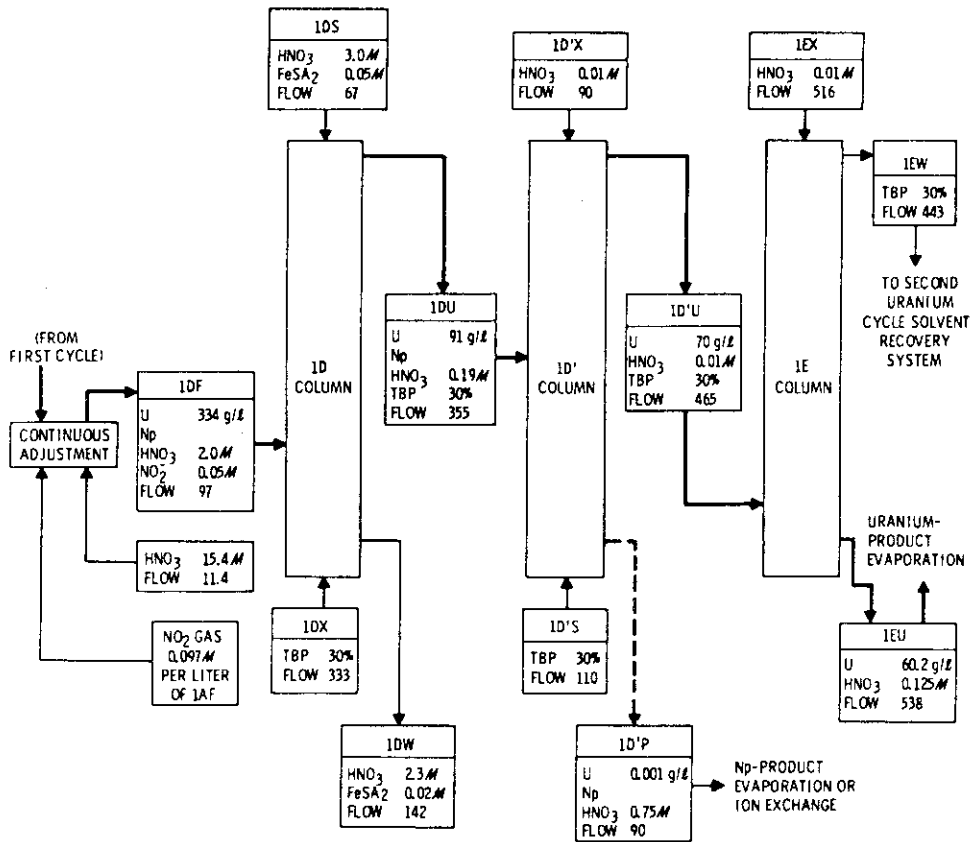


Fig. 3.6 ORNL Purex Process Pilot Plant neptunium-recovery flow scheme. (46)

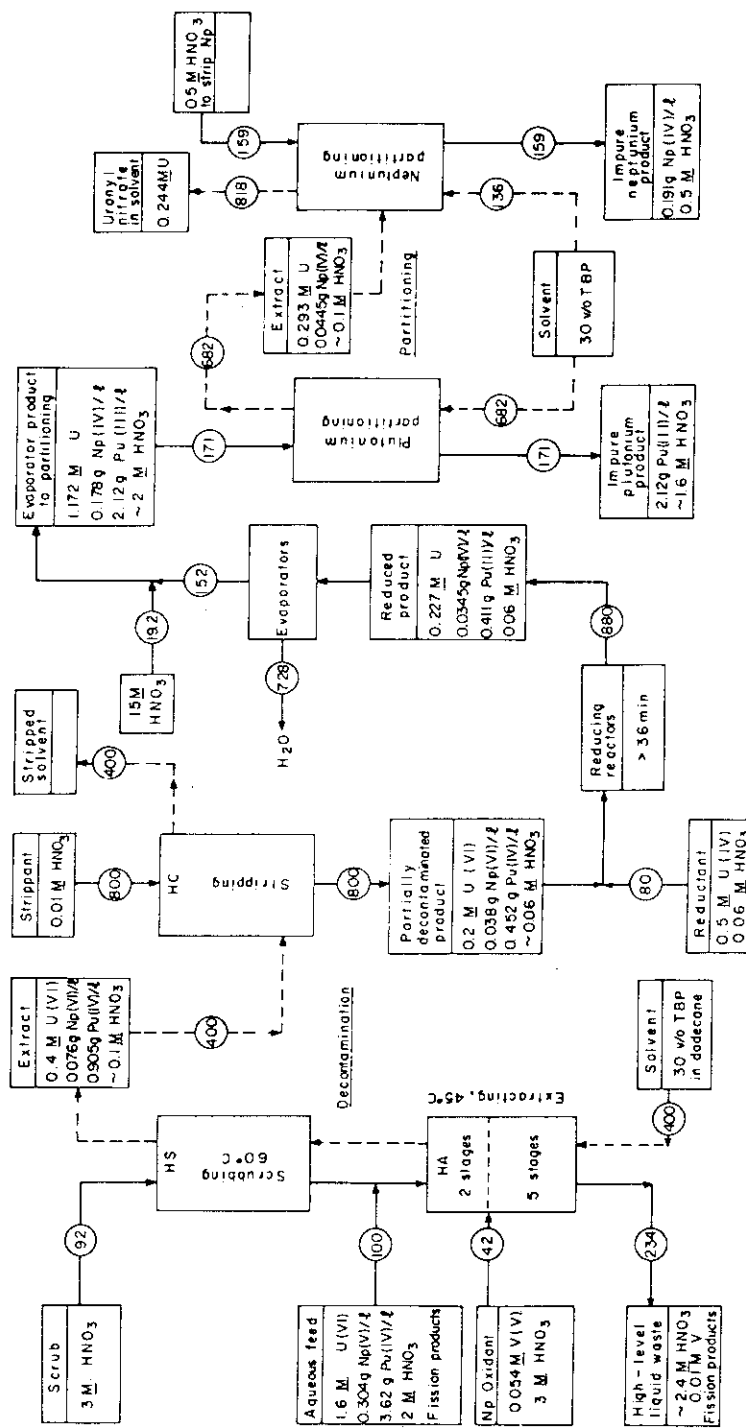


Fig. 3.9 Purex process flow scheme modified for neptunium recovery. (6)

4. 高レベル廃液からのネプツニウムの回収

4.1 抽出法

(1) D2 EHPA (di 2 - ethylhexyl phosphoric acid)

酸性リン酸エステル抽出剤である D2 EHPA に対する (TBP 共存) Np (IV) の分配係数 (Df) を Fig. 4. 1⁽⁴⁸⁾ に示す。IV 価の Np に対する Df はかなり高く、1 回のバッチ抽出操作でもほとんどの Np を回収できることが期待される。Burns ら⁽⁴⁸⁾ は Hanford の Purex プロセスで発生した高レベル廃液 (酸濃度 3. 3 M) より Np と Pu を回収することを目的としてバッチ抽出試験を行なった。そして V 価で存在する Np をヒドラジンで IV 価に還元し、Pu は IV 価に保持したままで 0. 04 M D2 EHPA - 0. 02 M TBP - 希釈剤系で抽出し、99% 以上の Np 及び 98% 以上の Pu を回収した。逆抽出は 0. 25 M シュウ酸溶液により行ない、97% 以上の Np, Pu を逆抽出できたという結果を得ている。

Burns の共同研究者でもある Schulz⁽⁴⁹⁾ は、高レベル廃液貯蔵タンク内に発生したスラッジを酸で浸出した溶液に対し同様の試験を行ない、Np 95%, Pu 98% の回収率を得ている。

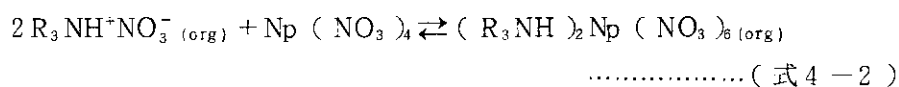
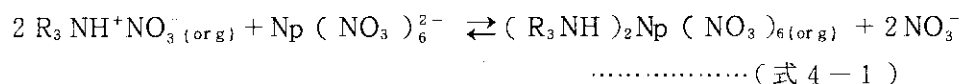
このように D2 EHPA は Np 回収用の抽出剤として優れた面を持つ。しかし、回収した Np を Purex プロセスへ recycle するという考えもあり (主に Pu が混入しているため)、D2 EHPA の場合 Purex プロセスへ入り込んだとき悪影響を及ぼすため recycle は不可能である⁽⁴¹⁾。

(2) DBBP (dibutyl butyl phosphonate)

DBBP を Np の回収剤として用いる試験も Schulz⁽⁵⁰⁾ によって行なわれた。DBBP は、TBP よりも Np (IV) の抽出率が高い、耐放射線性がよい。Purex プロセスに混入しても悪い効果を示さないなどの長所を持つ。バッチ抽出法による Np 回収プロセスを Fig. 4. 2 に示す。ヒドラジンにより Np を還元して 25 v/o DBBP で抽出し、少量のシュウ酸溶液及び硝酸による洗浄を経たのち 0. 1 M シュウ酸溶液で逆抽出する。このプロセスにより、Hanford 高レベル廃液中の Np を ~ 90% の収率で回収している。

(3) TLA (trilaurylamine = tri - n - dodecylamine)

抽出剤としての Amine の一般的性質を述べる。Np の抽出能力は、quaternary amine > tertiary > secondary, primary の順であり、tertiary amine = trialkylamine の抽出の形態は次式で表わされるような陰イオン交換抽出 (式 4 - 1) 或いはイオン対抽出 (式 4 - 2) で示される。



Np の抽出分離における long - chain aliphatic tertiary amine の研究は Sheppard⁽⁵¹⁾ に

よって TOA (tri - n - octyl amine) を対象として始められたが、その後 TLA に対する研究が多く行なわれた。0.1 M TLA に対する Np (IV) の分配係数 (Df) は硝酸 1 M で ~ 2, 3 ~ 6 M で Df ~ 7 である⁽⁵²⁾。

Fig. 4.3 に Schultz⁽⁵³⁾ による高レベル廃液からの Np 回収プロセスを示す。ここでは 0.3 M TLA を抽出剤として、0.05 M 硫酸ヒドロキシルアミンを逆抽出剤として用いており、Np, Pu の回収率は 95% 以上であった。しかし TLA は放射線に対しあまり強くないため研究は打ち切られている。

フランスでは、低中レベル廃液からの Np, Pu の回収を目的として TLA による抽出法の研究を行なっている^{(54)~(57)}。Fig. 4.4 に向流接触による Pu 精製工程 raffinate からの Np, Pu 回収プロセスを示す⁽⁵⁶⁾。逆抽出法としては、1.5 M H₂SO₄, 0.18 M HNO₃ 溶液で Np, Pu を共に逆抽出するか、Fe(III)還元を用いて Pu を先に逆抽出してから Np を逆抽出するといった 2 つの方法が考えられている。ミキサーセトラによる試験では、99% 以上の Np が回収された。

(4) DHDECMP (dihexyl - N, N - diethylcarbonylmethylenephosphonate)

2 座配位子を持つ DHDECMP は、アクチニド元素の群分離のための抽出剤として研究の対象となった⁽⁵⁸⁾。Fig. 4.5 に 30 v/o DHDECMP - DIPB (diisopropylbenzene) に対するアクチニド元素の分配係数を示す⁽⁵⁹⁾。Np (IV) 或いは Np (VI) の Df は十分に大きく、原子価調整を行ないさえすればかなりの回収率が期待できる。しかし逆抽出に問題が残るかもしれない。

4.2 イオン交換法

Savannah River Plant では 3.2 節で述べたように Np を共抽出工程 raffinate (高レベル廃液) に集め、ここからイオン交換法により Np を回収した。回収プロセスフローシートを Fig. 4.6 に示す⁽²⁵⁾⁽⁴⁶⁾。このプロセスは Pu の回収も目的としている。

まず供給液 (6 ~ 9 M HNO₃) に Fe(III) を添加し Np を IV 価に還元する。このとき Pu も III 価に還元される条件となるが、Pu (NO₃)₆²⁻ の錯形成力が強く平衡がずれるため初めの陰イオン交換カラム (PRC : primary recovery column) で十分吸着される。8M HNO₃ で PRC を洗浄した後 0.35 M HNO₃ で Np, Pu を溶離する。Pu 除去のため 2K, 5K の陰イオン交換カラムに Np, Pu を吸着させた後 Fe(III), ヒドラジンを含む 6M HNO₃ で Pu のみを溶離する。最後の 7K カラムは陽イオン交換カラムで Th との分離が目的である。Np を亜硝酸により V 価にしてから 1 ~ 2 M HNO₃ 溶液で Feed し、Th⁴⁺ のみを吸着させる。

Savannah River では 10 年間以上このプロセスにより Np の回収を行ない⁽⁴¹⁾、Np の平均回収率は ~ 98% であった。

4.3 沈殿法

過去においては、初めて大量の Pu を分離したリン酸ビスマス沈殿法を一部変更することにより Np を分離した例がある⁽⁴¹⁾⁽⁶⁰⁾。最近の研究では、Ispra 他で群分離法の 1 つとして検討さ

れたシュウ酸沈殿法⁽⁶¹⁾がある。しかしNpに対する研究は、～90%が再処理で回収されるため群分離プロセスでの回収についてはあまりよく検討されていない⁽⁶²⁾。しかしPu(IV)が99%以上の収率で共沈する⁽⁶¹⁾ことからNpもIV価に還元されれば同様に共沈するものと考えられる。

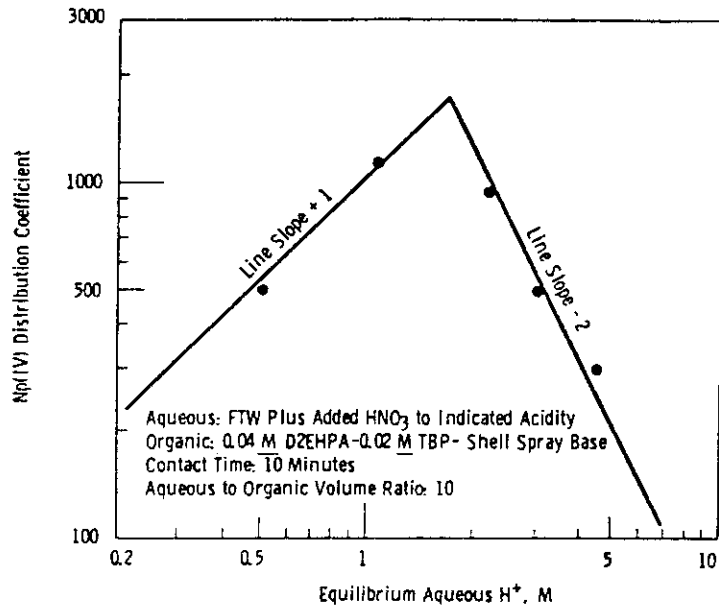


Fig. 4.1 Distribution factor of Np(IV) for 0.04M D2EHPA - 0.02 M TBP⁽⁴⁸⁾

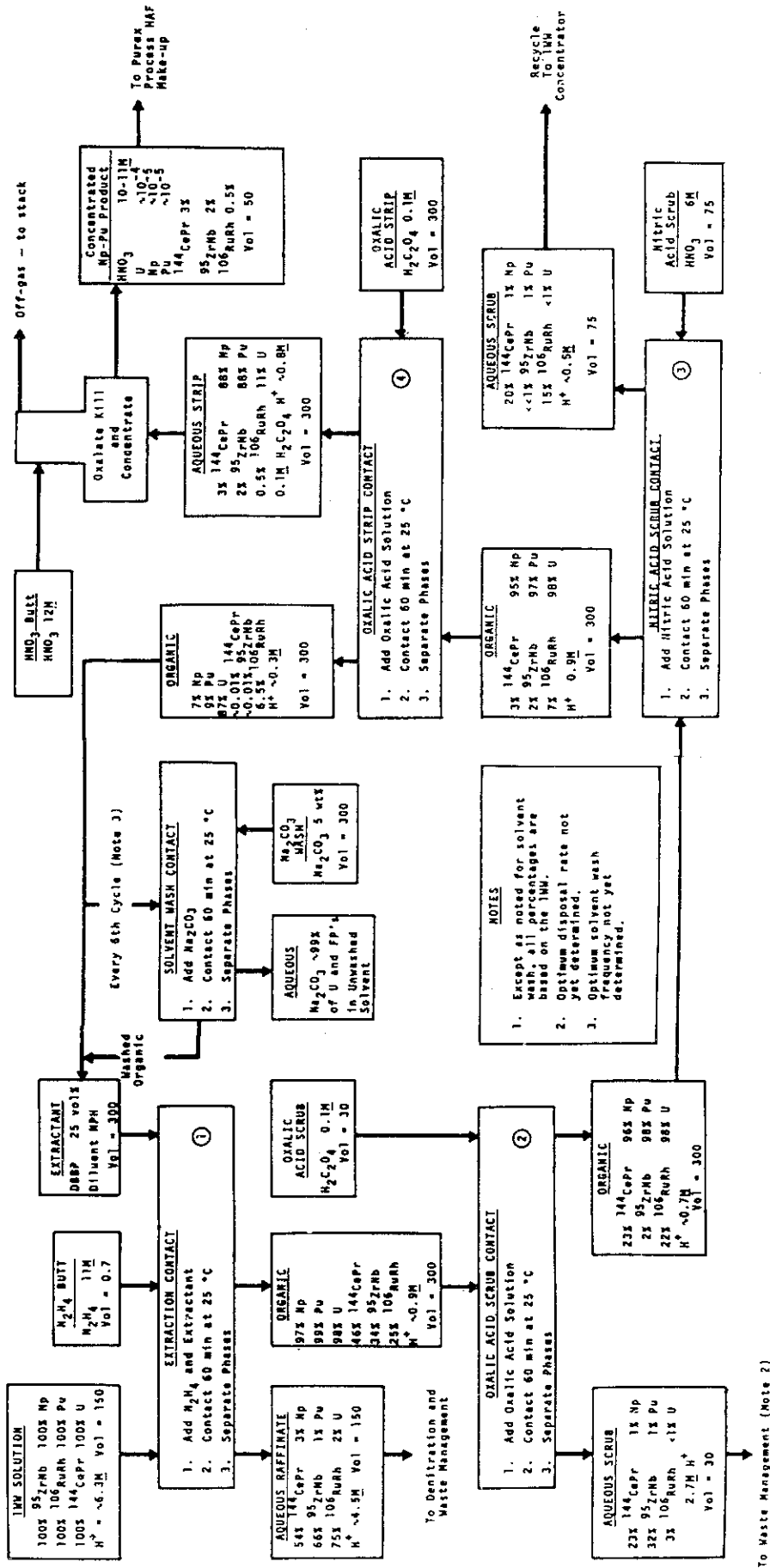


Fig. 4.2 Batch DBBP extraction process for neptunium recovery from Purex process high-level waste. (50)

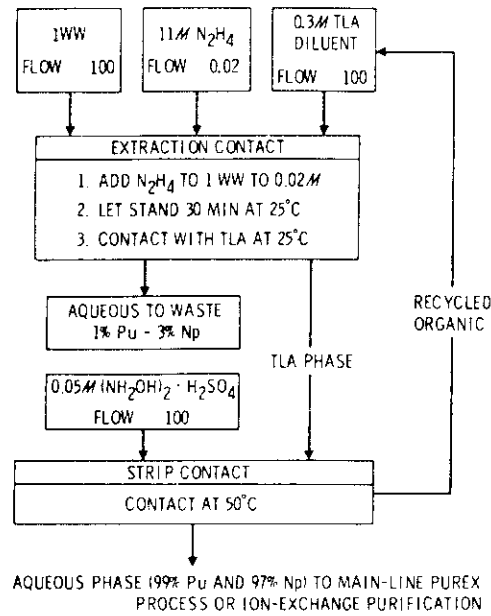


Fig. 4.3 TLA extraction process for neptunium recovery from Hanford Purex process high-level waste.⁽⁴¹⁾

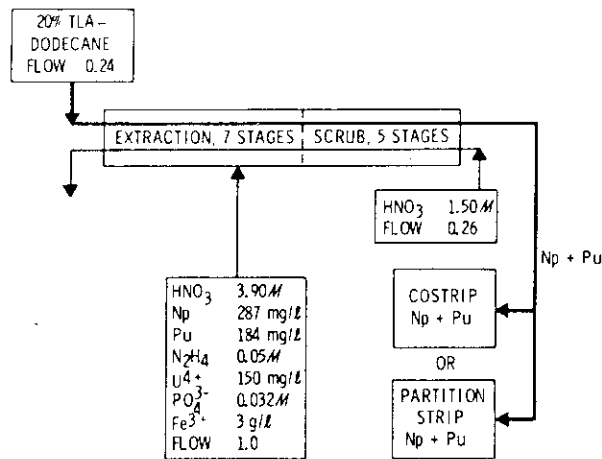


Fig. 4.4 Counter-current TLA extraction of neptunium and plutonium from La Hague Purex process plutonium purification cycle waste.⁽⁴¹⁾

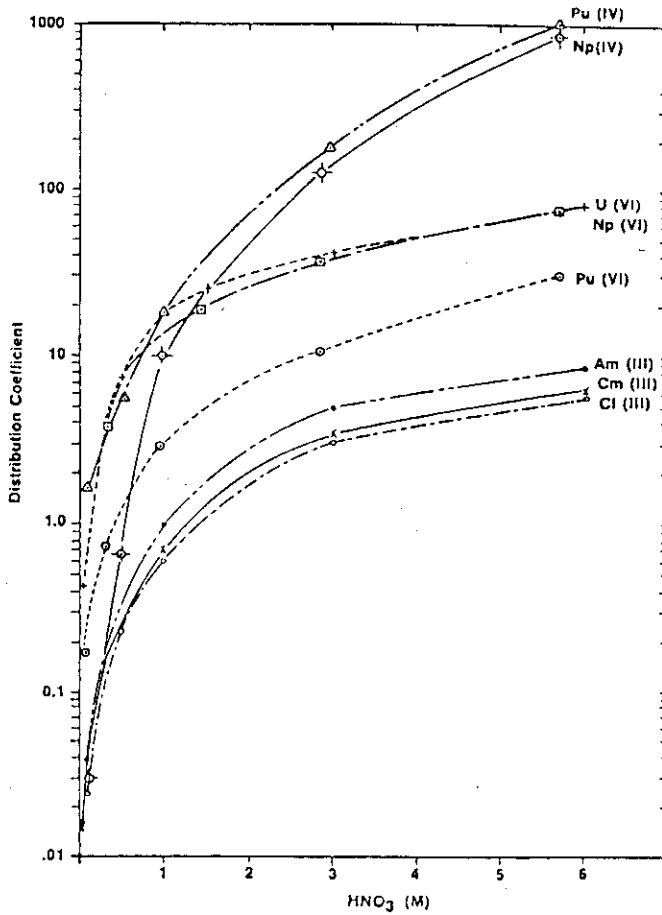


Fig. 4.5 Distribution Coefficient of actinide elements for 30 vol% DHDECMP in DIPB.⁽⁵⁹⁾

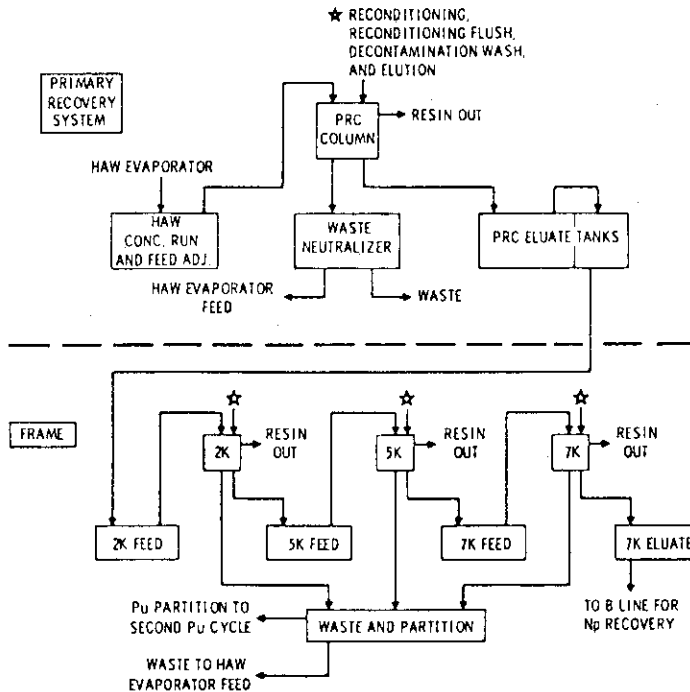


Fig. 4.6 Savannah River ion-exchange process for the recovery of neptunium from Purex process waste.⁽⁴¹⁾

5. お わ り に

Npの回収は、原子価調整さえうまく行なわれればそう難しいことではない。FP元素はもとより他のアクチニド元素(U, Pu, Am, Cm)からの分離も効率よく行なわれるだろう。問題は原子価調整をいかに行なうかである。廃棄物処理の観点から言えば、塩フリープロセスで酸化・還元を行なうべきである。本報告で紹介した研究のほとんどがPu-238製造のためのNp-237回収を対象としており、このような考慮がなされていない。またNpの純度を上げるよりも、Np回収率を上げる努力がなされるべきであろう。以上のような観点からのNp回収・分離の研究が望まれるところである。

References

- (1) J. R. Flanary, G. W. Parker; "Progress in Nuclear Energy, Series III", Vol. 2, pp.501, Pergamon Press, Inc., New York, 1958
- (2) ICRP Publication 30, Annals of ICRP, Vol. 3, No. 1-4
- (3) M. Kubota, I. Yamaguchi, H. Nakamura, S. Tachimori, A. Sato; JAERI-M 9627 (1981)
- (4) M. Kubota, H. Nakamura, S. Tachimori, T. Abe, H. Amano; IAEA-SM-246/24 (1981)
- (5) M. Kubota, I. Yamaguchi, K. Okada, Y. Morita, H. Nakamura; JAERI-M 83-011 (1983)
- (6) M. Benedict, T. H. Pigford, H. W. Levi; "Nuclear Chemical Engineering", 2nd Ed. McGraw-Hill, New York (1981)
- (7) G. Petrich, Z. Kolarik; KFK-3080 (1981)
- (8) A. Bathellier; Bull. Infom. Sci. Technol., 217, 7 (1976)
- (9) V. A. Mikhailov; "Analytical Chemistry of Neptunium", Translated by R. Kondor, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1973)
- (10) N. Srinivasan, M. J. Ramaniah, S. K. Patil, V. V. Ramarkrishra; BARC-428 (1969)
- (11) R. E. Leuze, M. H. Lloyd; "Progress in Nuclear Energy, Series III", Vol. 4, pp. 549, Pergamon Press, Inc., New York, 1970
- (12) M. Germain, D. Gourisse, M. Sougnez; J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 245 (1970)
- (13) N. Srinivasan, M. V. Ramaniah, S. K. Patil, V. V. Ramakrishna; J. Radioanal. Chem., 8, 223 (1971)
- (14) N. Srinivasan, M. V. Ramanish, S. K. Patil, V. V. Ramakrishna, R. Swarup, A. Chadha, G. V. N. Avadhany; BARC-736 (1974)
- (15) W. Ochsenfeld, F. Baumgärtner, U. Bauder, H. J. Bleyl, D. Ertel, G. Koch; KFK-2558 (1977)
- (16) G. Koch; KFK-976 (1969)
- (17) A. Chesnē; CEA-Conf-5992 (1981)
- (18) W. H. Lewis; Proc. Second Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 17, 236 (1958)
- (19) J. S. Nairn, D. A. Collins, H. A. C. McKay, A. G. Maddock; Proc. Second Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 17, 216 (1958)
- (20) J. S. Nairn, D. A. Collins; "Progress in Nuclear Energy, Series III", Vol. 2, pp. 518, Pergamon Press, Inc., New York, 1958

- (21) G. Koch; "Actinide Separations", ACS Symposium Series 117, pp. 411, 1980
- (22) N. Srinivasan, M. N. Nadkarni, S. V. Kumar, P. K. S. Kartha, R. R. Sonawane, M. V. Ramaniah, S. K. Patil; BARC-734 (1974)
- (23) T. H. Siddall, E. K. Dukes; J. Am. Chem. Soc., 81, 790 (1959)
- (24) J. L. Swanson; BNWL-1017 (1969)
- (25) H. J. Groh, C. S. Schlea; "Progress in Nuclear Energy, Series III", Vol. 4, pp. 507, Pergamon Press, Inc., New York, 1970
- (26) R. Gauthier, K. H. Lieser; Radiochim. Acta, 33, 41 (1980)
- (27) M. V. Vladimirova; Radiokhimiya, 4, 473 (1982)
- (28) D. Gourisse; J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 831 (1971)
- (29) C. Tanaka, S. Nemoto, T. Tsubota, T. Hoshino; PNCT-841-71-35 (1971)
- (30) T. Tsubota, T. Tanaka, S. Nemoto, T. Hoshino; Proc. Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC74), pp. 1985, Lyon, 1974
- (31) N. K. Sastri, E. S. Amis, J. O. Wear; J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2413 (1965)
- (32) L. Saloman, E. Lopez Menchero, J. Lopez de Manterola, G. Leynen; ETR-233 (1968)
- (33) J. C. Sullivan, A. J. Zielen, J. C. Hindman; J. Am. Chem. Soc., 82, 5288 (1960)
- (34) W. Baxter, A. Naylor; "Solvent Extraction Chemistry of Metals", pp. 117, Macmillan, London, 1965
- (35) N. Srinivasan, M. N. Nadkarni, S. V. Kumar, P. K. S. Kartha, R. R. Sonawane, M. V. Ramaniah, S. K. Patil; BARC-735 (1974)
- (36) F. Baumgärtner, H. Goldacker, H. Schmieder; "Actinide Separations", ACS Symposium Series, pp. 303, 1980
- (37) He Jian-Yu, Zhang Qing-Xuan, Lo Long-Jun; "Actinide Separations", ACS Symposium Series, pp. 317, 1980
- (38) S. V. Kumar, M. N. Nadkarni, P. K. S. Kartha, N. M. Gudi, M. V. Ramaniah, S. K. Patil; BARC-1039 (1979)
- (39) G. Koch, F. Baumgärtner, H. Goldacker, W. Ochsenfeld, H. Schmieder; KFK-2557 (1977)
- (40) W. Wagner, W. Ochsenfeld; "Nukleare Entsorgung (Nuclear Fuel Cycle)", Band 1, pp. 109, Verlag Chemie, Weinheim, 1981
- (41) W. W. Schulz, G. E. Benedict; TID-25955 (1972)
- (42) G. E. Benedict, T. R. McKenzie, G. L. Richardson; HW-SA-1963 (1960)

- (43) R. E. Isaacson, B. F. Judson; Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 3, 296 (1964)
- (44) J. P. Duckworth, L. R. Michels; Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 3, 302 (1964)
- (45) J. P. Duckworth, J. R. Lariviere; Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 3, 306 (1964)
- (46) W. L. Poe, A. W. Joyce, R. I. Martens; Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 3, 314 (1964)
- (47) A. Chesné; Ind. At., 7/8, 71 (1966)
- (48) R. E. Burns, W. W. Schulz, L. A. Bray; Nucl. Sci. Eng., 17, 566 (1963)
- (49) W. W. Schulz; BNWL-583 (1968)
- (50) W. W. Schulz; BNWL-702 (1969)
- (51) J. C. Sheppard; HW-51958 (1957)
- (52) B. S. Zakharkin, V. I. Zemlyanukhin, V. B. Shevchenko; Radio-khimiya, 12, 577 (1970)
- (53) W. W. Schulz; Ind. Eng. Chem., Process Design Develop., 6, 115 (1967)
- (54) A. Chesné, G. Koehly, A. Bathellier; Nucl. Sci. Eng., 17, 557 (1963)
- (55) S. Lawroski, et al ; Reactor Fuel Process., 8, (4), 198 (1965)
- (56) D. Gourisse, A. Bathellier; Radiochim. Acta, 13, 187 (1970)
- (57) D. Gourisse, A. Bathellier; Radiochim. Acta, 13, 191 (1970)
- (58) W. W. Schulz, L. D. McIsaac; "Transplutonium Elements", pp. 433, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976
- (59) L. D. McIsaac, J. D. Baker, J. F. Krupa, D. H. Meikrantz, N. C. Schroeder; "Actinide Separations", ACS Symposium Series 117, pp. 395, 1980
- (60) J. J. Katz, G. T. Seaborg; "The Chemistry of the Actinide Elements", Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, 1957
- (61) G. Bertozzi, F. Girardi, F. Moustry; "Transplutonium Elements", pp. 449, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1976
- (62) F. Mannone, L. Cecille; EUR-5816-EN (1978)