

JAERI-Tech
96-047



NUCEFアメリカシウム廃液の高度処理技術の開発
(研究計画)

1996年10月

峯尾英章・松村達郎・津幡靖宏

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

本レポートは、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。
入手の問い合わせは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越してください。なお、このほかに財団法人原子力公済会資料センター（〒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。

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1996

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 (株)高野高速印刷

NUCEFアメリカシウム廃液の高度処理技術の開発
(研究計画)

日本原子力研究所東海研究所

NUCEF試験室

峯尾 英章・松村 達郎・津幡 靖宏

(1996年10月8日受理)

NUCEFで発生する高濃度のアメリカシウムを含む廃液を対象に、アメリカシウムの回収、TRU廃棄物の発生量低減が可能な高度処理プロセスの開発のための研究計画をまとめた。このため、対象廃液の性状と所要分離条件を整理するとともに、文献調査をもとに、アメリカシウム分離基本プロセス概念の提案とプロセス具体化上の課題の抽出及び課題解決のための実験の進め方などについて検討した。

分離に当たっては、2次TRU廃棄物の発生量を抑制する観点から、アメリカシウムの純度を上げることよりも、分離後廃液へのアメリカシウム等のTRU漏出抑制と分離操作に用いる試薬塩の最小化を優先させる方針を示した。

分離基礎技術として酸性条件下で機能するDHDECMP、CMPO、ジアマイド等の2座配位型抽出剤を利用することを前提に、分離プロセスの選択肢が広がり、設置面積が小さな装置でアメリカシウムを含む多成分分離を期待でき、また小型パイロット規模施設におけるkg量アメリカシウムの回収実績を有する抽出クロマトグラフィーを中核とするプロセスを選定した。

研究課題として、抽出剤の評価選定、分離条件の最適化、脱硝法の検討、抽出装置の検討及び固化法（アメリカシウム固化、最終残留廃液固化）を抽出し、主要な内容を整理した。これら課題の解決を図るため、抽出剤の選定、抽出基礎特性の把握を行うピーカ規模基礎実験、模擬液及び合成アメリカシウム廃液により複数の候補フローシートの評価を行うベンチ規模プロセス評価実験、選定したプロセスによる鉄セル内でのアメリカシウム回収試験からなる研究開発を段階的に進め、廃液処理プロセスの選定、フローシートの確定及び実廃液処理装置の設計を行うこととした。アメリカシウム回収試験では、アメリカシウム燃料の基礎物性研究用試料として100g程度のアメリカシウムの回収を目指すこととした。

Research Program on Development of Advanced Treatment Technology
for Americium-containing Aqueous Waste in NUCEF

Hideaki MINEO, Tatsuro MATSUMURA and Yasuhiro TSUBATA

Department of NUCEF Project
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received October 8, 1996)

A research program was prepared on the development of an advanced treatment process for the americium-containing concentrated aqueous waste in NUCEF, than allows americium recovery for the reuse and the reduction of TRU waste generation. A preliminary analysis was conducted on the separation requirements based on the components estimated for the waste. A concept on the fundamental process was proposed through literature surveys and important R&D items were extracted, and research procedures were determined to solve the problems.

An R&D strategy was proposed from the view to reduce TRU waste generated in the processing that the highest priority is given on the control of TRU leakage such as americium into the effluent stream after americium recovery and the minimization of salt used in the separation over the decontamination of impurities from americium.

The extraction chromatographic method was selected as a candidate technology for americium separation under the principle to use reagents that are functional in acidic conditions such as bidentate extractants of DHEDECMP, CMPO or diamides, considering the larger flexibilities in process modification and possible multi-component separation with compact equipment and the past achievements on the recovery of kg quantities of americium.

Major R&D items extracted are screening and evaluation of extractants for americium and plutonium, optimization of separation conditions, selection of denitration method, equipment developments and development of solidification methods of discarded americium after reuse and of various kinds of separation residues.

In order to cope these items, four steps of R&D program were proposed, i.e., fundamental experiment in beaker-scale on screening and evaluation of extractants, flowsheet study in bench-scale using simulated and small amount of americium aqueous waste solution to evaluate candidate process, americium recovery

test in iron-shielded cell to be installed in NUCEF and the final choice of the flowsheet and the design work of treatment equipment using results expected in these steps. It is objected to make recovery of 100g orders of americium used for research on fundamental TRU fuel properties.

Keywords : TRU Waste, Americium, Extraction Chromatography, NUCEF, Waste Treatment,
TRU Separation

目 次

1.	はじめに	1
2.	NUCEF廃棄物とその管理の考え方	2
2.1	NUCEFで発生するTRU廃棄物	2
2.2	NUCEFで発生するTRU液体廃棄物の管理	3
2.3	アメリシウム廃液及び濃縮廃液	4
3.	硝酸系廃液におけるTRU分離技術の文献調査	7
3.1	調査における前提条件	7
3.2	アメリシウム分離技術	7
3.3	稀土類とアメリシウムとの分離	11
3.4	酸濃度調整	12
3.5	大量アメリシウムの分離例	12
3.6	文献調査のまとめ	12
4.	研究計画	14
4.1	プロセス構築の考え方	14
4.2	目標プロセスの想定	15
4.3	研究開発課題	16
4.4	研究の進め方	19
5.	おわりに	21
	謝 辞	21
	引用文献	22
	付録 アメリシウム分離法の文献調査(まとめ)	35

Contents

1. Introduction	1
2. Approach of TRU Waste Management in NUCEF	2
2.1 TRU Wastes Arisen in NUCEF	2
2.2 Management of TRU Liquid Waste in NUCEF	3
2.3 Americium Aqueous Waste and Concentrated Aqueous Waste	4
3. Literature Survey about Techniques of TRU Separation from Aqueous Waste Bearing Nitric Acid	7
3.1 Conditions of Literature Survey	7
3.2 Americium Separation Technique	7
3.3 Separation of Americium and Lanthanides	11
3.4 Adjustment of Acid Concentration	12
3.5 Examples about Separation of more than 100g of Americium	12
3.6 Conclusion of Literature Survey	12
4. Research Program	14
4.1 Concept of Waste Treatment Process	14
4.2 Assumption of the Process	15
4.3 R&D Subjects	16
4.4 Schedule of the R&D	19
5. Conclusion	21
Acknowledgments	21
References	22
Appendix Literature Survey about Techniques of Americium Separation	35

1. はじめに

燃料サイクル安全工学研究施設 (NUCEF : Nuclear Fuel Cycle Safety Engineering Research Facility)は、大型の複合研究施設であり、1995年初めにホット運転を開始した⁽¹⁾。

NUCEFにおける研究は、プルトニウムの取扱に係る臨界安全性、再処理プロセス開発、TRU (超ウラン) 廃棄物管理の分野に重点を置いている。これらの研究分野ではTRU元素を用いた実験が行われるため、TRU元素を含む液体及び固体廃棄物 (以下、TRU廃棄物) が発生する。また、その発生源は、臨界実験用プルトニウム燃料の調製作業で発生する廃棄物と、再処理及びTRU廃棄物管理に関する研究で使用するTRUに起因する廃棄物とに大別される。

わが国ではTRU廃棄物の処分基準は未だ定められていないが、将来における、その管理負担を軽減するために、NUCEF計画の当初より、施設内で発生するTRU廃棄物の管理について様々な検討が行われてきた⁽²⁾。その基本的考え方は、発生源における分別管理を徹底すると共に、TRUで汚染された試薬類のリサイクル利用及びTRU元素の分離等を行って、TRU廃棄物の発生量を低減し、併せて適切な処理により減容を図ることである。さらに分離したTRU元素は、可能な限り、研究用資源として再利用を行うことである。

NUCEFのTRU液体廃棄物は、後述するように、プルトニウム分離抽出残液等を蒸発濃縮したアメリカシウム廃液及び濃縮廃液、廃溶媒、並びに他に比較してTRU濃度が低いグローブボックス等からの各種研究廃液の3つに大別される。

このうち、アメリカシウム廃液及び濃縮廃液は、臨界実験用のプルトニウム分離設備から発生する抽出残液を主とする廃液であり、高濃度のアメリカシウムを含む。このアメリカシウムの総量は3kg程度と推定され、我が国におけるTRU燃料研究、TRU化学研究の貴重な研究試料としての利用が期待できる。このため、濃縮廃液をTRU廃棄物として固化することなく、アメリカシウムを分離回収すると共に、分離後の廃液は別に述べる α 廃液処理設備に送りさらに処理を行ってTRU廃液の発生量を低減させる計画である。

これらは、基本的には再処理施設における高レベル廃液に相当するものであり、高い酸性度、種々の不純物を含む。違いは、核分裂生成物 (FP) 含有量が少ないために $\beta\gamma$ 放射能が低く、逆にアメリカシウムを代表とするTRU濃度が、相対的に、極めて高い点である。従って、その廃液処理に当たっては、アメリカシウムに起因する各種放射線の影響を考慮しつつ、2次廃棄物の少ない処理システムを開発する必要がある。

このような目標を達成するためには、アメリカシウム回収率が高く、操作が単純で、かつコンパクトな分離装置で実施できる、アメリカシウムの高度分離技術の開発が不可欠である。また、広範囲なアメリカシウム利用を想定して、回収アメリカシウムの脱硝・固化についても考慮しておく必要がある。

本報告書は、この技術開発に先立って検討を行った研究全体計画をまとめたものであり、対象廃液の性状、技術開発の基礎となる現状技術の文献調査、処理プロセス構築の考え方、課題の抽出及び課題解決のための実験の進め方などより構成される。

2. NUCEF廃棄物とその管理の考え方

2.1 NUCEFで発生するTRU廃棄物

2.1.1 TRU固体廃棄物

TRU核種で汚染されたフィルタ、グローブ、紙等の固体廃棄物は、すべての研究活動から発生する。 α 固体廃棄物は、包装され遠隔操作により缶に封入された後、NUCEFの α 固体廃棄物保管室(貯蔵容量: 0.2 m³ドラム缶換算1,500本)に貯蔵される。

2.1.2 TRU液体廃棄物

(1) 臨界安全性に関する研究で発生するTRU液体廃棄物

臨界安全性に関する研究では、STACY(定常臨界実験装置)及びTRACY(過渡臨界実験装置)の2つの臨界実験装置が用いられる。これらの実験装置では、核燃料物質の硝酸溶液が用いられる。特に、STACYではウラン及びプルトニウムの硝酸溶液が用いられる。臨界実験で用いられる核燃料物質は、PUREXプロセスによる再処理に類似した機能を有する核燃料調製設備で処理され、繰り返し使用される。

STACYで用いられるプルトニウム硝酸溶液は、未照射のMOX燃料を溶解し、プルトニウムをウランから分離し、精製した後、酸濃度やプルトニウム濃度を調整することにより使用される。これらの分離のために使用される硝酸及び溶媒は、酸回収設備及び溶媒再生設備において、それぞれ蒸発濃縮及び精溜等、及び炭酸ナトリウム(あるいはヒドラジン)洗浄等を行うことによりリサイクル使用される。

これら2つの臨界実験装置からは、Table 2.1 に示す4種のTRU液体廃棄物が発生する。

アメリカウム廃液はMOX溶解に伴って発生する抽出残液であり、また濃縮廃液は精製処理等に伴う高濃度のTRU廃液であり、ともに酸回収設備の蒸発缶の濃縮分である。これらの廃液に含まれる主なTRU核種は、MOX燃料中のプルトニウムの崩壊により生成するアメリカウム-241 またはプルトニウムであり、詳細は2.2項で述べる。

(2) その他の研究活動から発生するTRU液体廃棄物

再処理及びTRU廃棄物管理に関する研究では、ホットセル及びグローブボックスにおいて、多種の核燃料物質及び放射性同位元素を用いて行われる。これらの研究で使用される主なTRU元素は、ネプツニウム、プルトニウム及びアメリカウムである。さらに、再処理の研究では、 $\alpha\gamma$ セルにおいて最大 45,000 MWD/t の使用済燃料を年間 3 kg 使用することとしており、プルトニウムに加え、ネプツニウム及びアメリカウムが分離される可能性がある。Table 2.1 にこれらの研究活動により発生するTRU廃棄物を示す。

上で述べた(1)及び(2)の研究から発生するTRU廃棄物を、放射能濃度、性状等で分類すると、Table 2.2 で示す Type I から III の3種の廃液に区分される。

2.2 NUCEFで発生するTRU液体廃棄物の管理

2.2.1 基本的考え方

TRUを含む放射性廃棄物管理に関する我が国の基本的考え方に沿って、1 GBq/t (全 α 核種)以上のTRUを含む廃棄物は地中処分され、また、この濃度未満の廃棄物は低レベル廃棄物として分類され浅地層処分されることを想定する。

このため、TRU廃棄物の発生を極力抑制することとし、発生源における分別管理を徹底するとともに、廃棄物からのTRU分離を行う。併せてTRU廃棄物の減容処理を行う。分離したTRUは、研究用試料として極力再使用する。NUCEFにおいて発生するTRU廃棄物量を最小化することを目的とした基本的考え方を、Fig. 2.1 に示した。

再使用後のTRUまたは再使用しないTRU廃棄物のNUCEF内貯蔵またはNUCEF外への払い出しにおいては、日本原子力研究所東海研究所の廃棄物管理基準に従いつつ 2000年頃までに策定されるとされているわが国のTRU廃棄物の処分基準を合理的に適用できるよう廃棄物中のTRU濃度、廃棄物の形態、化学形等を考慮する。

2.2.2 固体廃棄物の管理

NUCEFにおける α 固体廃棄物の下限値として、前述した国の目安値(1 GBq/t)よりも十分に低い 1.85 kBq/t という値を採用した。この値は、日本原子力研究所内における放射性廃棄物管理の基準にあわせて決められたものであるが、施設内で発生したTRUを含む固体廃棄物のほとんどすべてをTRU固体廃棄物として取り扱う必要があることを示している。

TRU固体廃棄物の発生量の抑制及び減容を図るため、発生源におけるTRU濃度及び焼却処理性(可燃/不燃)に基づく分別管理を徹底する。その結果に基づき可燃廃棄物の焼却及び圧縮による不燃廃棄物の減容を行なう。高濃度のTRUを含む固体廃棄物に対しては、TRUの再利用と保管時の被曝防止のため核種分離を考慮する。予備評価によれば、NUCEFで発生するほとんどのTRU固体廃棄物が内包するTRU核種濃度は 1.85 MBq/t 以下と見込まれるが、焼却灰、MOX溶解設備のフィルター、一部の機器は例外的に濃度が高いので、将来、MOX溶解に用いることとしている銀電解溶解技術を適用することが考えられる。

上のようなTRU廃棄物管理を確実かつ合理的に行うには、Fig. 2.1に示したように、高感度の放射能測定技術の確立が不可欠であり、NUCEFにおいて開発中のアクティヴ中性子法等はその有力な候補である。

2.2.3 液体廃棄物の管理

Table 2.2 に示したとおり、NUCEFにおいて発生する液体廃棄物は、3種類に分類される。

TRU濃度の高い廃液は Type I と II の廃液であり、容量はいずれも小さい。

Type I 廃液は、高濃度の硝酸(5.5 mol/l 以上)に加え、高濃度のアメリカシウムを含む点の特徴であり、NUCEFに固有の廃液である。この管理の考え方については、次項以下で詳しく述べる。

Type II 廃液は、核燃料調製設備と α γ セルからの有機廃液であり、無機化及び減容に加え、含有濃度によってはTRUの分離も考慮する必要がある。効率的な溶媒洗浄によりTRU混入量の低減を図

りつつ当面は一時貯蔵するが、将来は、NUCEF関連研究において開発された液中燃焼法の適用を検討している。

TypeⅢ廃液には、核燃料調製設備からの回収水とグローブボックスにおいて発生する α 廃液が含まれ、前者は廃液量は多いが(約 28 m³/年)、TRU濃度は低い(3 kBq/l 程度以下)。この値は、TRU廃棄物区分に関わる国の目安値を下回るが、日本原子力研究所東海研究所の放射性廃棄物処理施設の受入基準を上回ると推定される。減容とTRU分離を行うために、 α 廃液処理設備をNUCEFに整備中である。この設備では、限外濾過及び吸着による前処理を行った後、蒸発濃縮により減容し、凝縮液は逆浸透膜による最終処理を行った後、上記した東海研究所の放射性廃棄物処理施設に送られる。また、濃縮液は、前述の Type I の廃液としてさらに処理が行われる。

2.3 アメリカシウム廃液及び濃縮廃液

2.3.1 廃液の性状

Type I 廃液として分類される廃液であり、アメリカシウム廃液及び濃縮廃液から成る。

前述のように、アメリカシウム廃液は、MOX溶解から臨界実験用のプルトニウム燃料を抽出する際に発生する抽出残液が起源である。また濃縮廃液は、プルトニウム燃料を再使用または再調整するために行う抽出等に伴って発生する抽出残液が主である。一部、TypeⅢ廃液を蒸発濃縮した後の缶液成分が含まれる。これらの廃液は酸回収設備の蒸発缶で濃縮される。廃液の発生量は、アメリカシウム廃液が 3 m³(最大)、濃縮廃液が 6 m³(最大)程度と推定される。

これらの廃液の化学成分及び放射能の推定値をTable 2.3 に示す。主要な特徴は下記の通りである。

- ① 高濃度のアメリカシウムを含む。
- ② 硝酸濃度が高い。
- ③ 在来の高レベル廃液に比べ、ウラン、プルトニウム濃度は同程度だが、核分裂生成物(FP)濃度は極めて低い。
- ④ 従って、遮蔽上考慮すべき主たる放射線源は、アメリカシウムの軟 γ 線及び中性子線である。
- ⑤ 非放射性的の不純物として、腐食生成物である鉄、クロム等(アメリカシウム廃液及び濃縮廃液)、MOX溶解の際に使用する銀(アメリカシウム廃液)が含まれる。
- ⑥ さらに、臨界実験で使用されるガドリニウム(Gd)を含む濃縮廃液が発生する可能性がある。

2.3.2 管理の考え方

アメリカシウム廃液、濃縮廃液ともに高濃度のTRU及びウランを含むので、分離して回収・利用する。また、FPについても、東海研究所放射性廃棄物処理施設の受入条件はもとより、2.1で述べたTypeⅢ廃液に係る α 廃液処理設備の廃液処理条件をも上回るなので、除染する必要がある。

TRUのうち、量的に最も多いアメリカシウムについては、次項で述べるように研究用試料として貴重なTRUであり、単離精製して再利用を図る。ウラン及びプルトニウムについては、臨界実験用燃料として再利用するため燃料調整設備に送る。

Gdを含む濃縮廃液については、アメリシウムとGdとの分離が非常に困難であるので特別に管理することとし、より長期的な目標においてアメリシウムとの分離を検討する。

分離後の廃液はTypeⅢ廃液に区分されるので、原則として、 α 廃液処理設備に送り処理を行う。これらのTypeⅠ 廃液の管理の考え方をFig. 2.2に示す。

2.3.3 回収アメリシウムの利用

上記のように、アメリシウムは単離して再利用を図る。再利用に供し得るアメリシウム量は、実効値で約3 kg程度と推定される。

アメリシウムは毒性の高いTRUであることに加え、軟 γ 線及び中性子線（ (α, n) 反応、自発核分裂）を伴うため大量輸送には大きな困難を伴うことが考えられたため、TRU燃料の基礎研究者らより、研究用試料の確保について強い期待がある。当面の主たる利用先は、先進的核燃料リサイクル計画、オメガ計画等におけるTRUリサイクル燃料またはターゲット燃料の基礎研究材料であり、燃料調整技術、燃料物性測定において利用される。

原研においては、このための研究設備としてNUCEF実験棟Bに鉄セルを設置する計画が検討されている。これらの研究では、100 g規模のアメリシウム利用が求められている。

2.3.4 処理プロセスの条件

上記のアメリシウム廃液、濃縮廃液の処理プロセスを検討する際に考慮すべき基本的条件について整理を行う。

(1) 回収アメリシウムの条件

回収後のアメリシウムの用途が研究用試料であるために、詳細な組成条件を決めることは困難である。研究者が用途に応じ再精製を行うことを前提に、基本的な仕様について、余裕を考慮した目標条件として想定せざるを得ない。考慮する主要な仕様と目標を下記のように想定する。

- ① アメリシウム回収率：99%程度（次項(2)のTRU分離後廃液へのロスが十分に小さければ、ウラン及びプルトニウムによる回収率の低下は許容できる。）
- ② Gd不純物：0.1 ppm（熱中性子体系での利用も考慮した余裕のある目標条件）
- ③ その他の不純物
 - －ウラン及びプルトニウム：特に規定せず（1%以下であろう）
 - －FP：特に規定せず（37 MBq/g以下であろう）
 - －非放射性元素（銀、鉄、クロム等）：100 ppm以下
- ④ アメリシウムの形態または化学形：原則として酸化物粉末（仮焼体）

(2) TRU分離後廃液の条件

分離後の廃液は、 α 廃液処理設備に送り、さらに処理することを原則としている。従って、廃液中に残存する α 核種及び $\beta\gamma$ 核種濃度は、下記の α 廃液処理設備の受入条件以下でなければならない。

- － α 核種濃度：740 Bq/ml 以下

- β γ 核種濃度 : 370 Bq/ml以下

(3) 処理能力と分離設備の条件

処理能力は、年間の平均運転日数を150日、2年間で 0.6 m^3 (最大) のアメリシウム廃液及び 6 m^3 (最大) の濃縮廃液を処理することを想定すると1日当たりの処理量は約22 l/day程度となる。

既に述べたように、アメリシウムの取り扱いでは多量の軟 γ 線及び中性子線を伴う。アメリシウム廃液22 l中に含まれるアメリシウム量は約 100 g に達するので分離設備はグローブボックスではなくセル内に設置することが必要となろう。廃液インベントリーができるだけ小さくなるようコンパクトな分離設備とする必要がある。

(4) 2次廃棄物の考慮

アメリシウム廃液及び濃縮廃液を処理する本設備は、NUCEF燃料調整設備の中でも最も放射能濃度の高い廃液を扱う設備である。処理に伴う2次廃棄物の発生は新たな管理負担を伴うことになる。

本設備以外の廃液処理設備としては、(b)で述べた核種受入条件に沿った α 廃液処理設備(処理量 $1 \text{ m}^3/\text{day}$)しかないので、2次廃液の発生を極力抑制し得るプロセスが必要である。

また、 α 廃液処理設備蒸発缶の濃縮比及び缶液の固化に伴う最終廃棄物の発生量を抑制する観点から、可能な限り処理プロセスへ塩の添加は排除すべきである。

3. 硝酸系廃液におけるTRU分離技術の文献調査

3.1 調査における前提条件

前章までに述べたように、本研究計画ではNUCEFで発生するTRU廃液のうち含有するTRUの多いアメリカシウム廃液と濃縮廃液を処理し、既に整備を開始している α 廃液処理設備が受け入れることができる濃度にまで除染すると共に、分離したTRU（主にアメリカシウム）をNUCEFで行われる研究において再利用することを目的としている。文献調査を進めるに当たって、考慮した前提条件は下記の通りである。

- ① アメリカシウム廃液と濃縮廃液は、組成が違うが、施設内の設置場所等を考えて、同じプロセスで処理する。
- ② プロセスの単純化の観点から抽出あるいは吸着プロセスが重要と考えられるが、実績のあるイオン交換や沈殿法とともに新しい概念である膜分離法についても調査する。
- ③ アメリカシウム廃液と濃縮廃液はともに硝酸濃度が高く、プロセスによっては分離操作の前に酸濃度調整を行なう必要がある。このための酸濃度の調整法についても調査を行なった。
- ④ 処理すべき廃液量が多いことを考慮し、大量処理（アメリカシウム換算でkg規模）の実績のある技術に重点を置くこととした。
- ⑤ 余剰のアメリカシウムまたは使用済みのアメリカシウムを固化して安定化させる必要があるが、今回の調査では省略した。

3.2 アメリカシウム分離技術

3.2.1 廃液処理に用いられる技術

廃液処理には、多くの技術が研究開発されている。Table 3.1 に、主な処理法をまとめた。ここに示された吸着法のうち、電着法については、プロセスが複雑化、大型化することから、また、物理吸着法については、必要なDFを得ることが難しいと考えられるため、今回の調査からはずした。

3.2.2 液液抽出分離

向流多段化と連続化により高度分離と大量処理を達成できる分離法として最も重要な技術の一つである。後述するように、多くの抽出剤が開発されている（Table 3.1）。

課題として、TRUと稀土類との分離と第3相生成防止があげられる。また、給液を低い酸性度またはpH領域に調整する際の沈殿生成の可能性、選択的な分離を行うための洗浄液酸性度の段階的制御、逆抽出における錯化剤、還元剤の添加があげられる。

このため、酸性領域で有効なTRU抽出剤として、以下に述べるように、PO、CO、NO、NH₂等の官能基を一つ又は複数有する有機物として、中性または酸性の有機リン化合物、アミンまたはアミド等の窒素化合物系の化合物等が知られている。

(1) 酸性リン酸抽出剤

アメリカウムを含め3価TRUの最も代表的な抽出剤は、HDEHPやDIDPAのようなイオン対反応（液体イオン交換体）を基礎とする酸性リン化合物である。

但し、3価のTRUを効率的に抽出するには給液を低酸性またはpH領域に調整するための脱硝や中和が必要となる。

このため、以下に述べるように、カルバミル系リン化合物（CMP、CMPO）やダイアマイド（ $(RR'NCO)_2CHR''$ ）のような酸性溶液（ $H^+ : 0.5 \sim 5 \text{ mol/l}$ ）系で有効な抽出剤に関心が高まっている。

(2) 2座配位型中性抽出剤

CMP、CMPOはC=O基及びP=O基の二つの官能基を有し、かなりの酸性溶液（ $0.7 \sim 5 \text{ M HNO}_3$ ）でもアメリカウムの抽出が妨げられない。しかし、耐放射線がやや弱く、放射線分解生成物が逆抽出時に悪影響を与えるおそれがあるとされている。強力な抽出剤であるだけに、洗浄や逆抽出効果を上げるために、シュウ酸やフッ酸による錯化作用を必要とする場合がある。

(3) ダイアマイド系抽出剤

ダイアマイドは、PO基を含まないので廃溶媒の処理の負担が低いとされているが、強い抽出剤であり、ウランやプルトニウムはもとよりFe、Zr、Moや硝酸も抽出するので、アメリカウムを選択的に抽出するにはさらに改良が必要である。

CMPOを含め、これらの抽出剤は一般に第三相を形成しやすく、R、R'及びR''基の分子量、構造の最適化、希釈剤の選定とともに、TBPとの混合使用が検討されている。

(4) 3価アメリカウムの酸化によるTBP抽出

TBPによりアメリカウムやキュリウムのような3価のTRUを抽出するには、高酸度及び／または高塩析剤濃度のような特殊な条件を与えるか、アメリカウム等を4価または6価の状態に維持する必要がある。

前者の方法では、給液や逆抽出剤に多量の硝酸塩を添加して行うもので、アメリカウムやキュリウムの回収法として過去に多く利用されてきたが、多量の2次廃棄物が発生する。後者の酸化法として、銀やセリウムイオンを用いる方法及び電解酸化法が有効だが、最も重要な課題は抽出分離に必要な時間において高次の酸化状態を維持することである。このためには、錯化剤の利用が有効であり、アメリカウムイオンに対しタンゲステンポリリン酸塩（SESAMEプロセス）やペルオキシ2硫酸アンモニウムの有効性が知られている。

3.2.3 吸着剤による分離

アメリカウム分離を行なった実績のある吸着剤としては、陽イオン交換、陰イオン交換、無機イオン交換体、キレート樹脂、抽出クロマトグラフィー及びその他の新しい吸着剤があげられる。

なお、これらのうち、主要な分離法について整理した結果を付録にまとめた。

(1) イオン交換法

イオン交換法には、有機イオン交換体あるいは無機イオン交換体を用いて、イオン状で存在する核種を樹脂等に吸着させて廃液から除去する方法がある。この方法は、廃液中のウランやTRU元素の除去に用いられている。

有機イオン交換体は、硝酸溶液中のプルトニウムとアメリシウムの分離に用いられた実績がある。これは、硝酸が 6 M 以上であれば、プルトニウムは硝酸基で錯化されてニتراتイオンとなり多くの陰イオン交換樹脂に吸着されることを利用したものである。プルトニウム除去後アメリシウムは陽イオン交換樹脂にて回収された⁽³⁾。イオン交換樹脂によるプルトニウムの除去については、いくつかのイオン交換樹脂を用いてその性能が評価されている⁽⁴⁾。有機イオン交換体は多様な樹脂と多くの実績を有するものの、高濃度硝酸及び α 放射線により引き起こされる有機物の分解生成物に関わる安全問題（爆発）に留意する必要がある、実際、複数の事故例が報告されている。

無機イオン交換体については、Ryanによりまとめられている⁽⁵⁾。Harwellでは、水酸化チタン、二酸化マンガン、リン酸チタン、リン酸ジルコニウム、ポリアンチモン酸等の多様な無機イオン交換体についてネプツニウム、プルトニウム、アメリシウム及び照射燃料溶解液に対する性能評価が行われた⁽⁶⁾。また、アンチモン酸チタン及びアンチモン酸スズのプルトニウムとアメリシウムに対する吸着性能が評価されている⁽⁷⁾。さらに、Synroc等のTRU核種のセラミック固化処理を目的とした無機交換体の開発も行われている⁽⁸⁾。その他、ゼオライトはセシウムやストロンチウムの除去に用いられている⁽⁹⁾。無機物であるため分解生成物に係る安全問題は回避されるが、多くは低酸濃度域で使用する必要がある、また分離性能に改善を要するものが多い⁽¹⁰⁾。

(2) キレート樹脂

樹脂にキレート生成機能を持たせたキレートイオン交換樹脂では、次亜リン酸基（phosphinic acid）を付加した樹脂⁽⁹⁾や、HorwitzらによるDIPHONIX⁽¹²⁾が開発された。

ウラン、プルトニウムとともにアメリシウムも同時に（同一条件で）吸着させることができるが、原子価の差により分配係数に著しい差がある。DIPHONIXの場合、プルトニウムに対し10⁵ ml/g 程度の分配比が、アメリシウムに対しては 100ml/g の分配比が得られている⁽¹²⁾。有機物分解生成物に係る安全問題に留意すべき点は、基本的に、(1)の有機イオン交換体の場合と同様である。

(3) 抽出クロマトグラフィー

抽出クロマトグラフィーは、比較的新しい分離法に属するが、kg量のアメリシウム分離の実績も有する（3.5 参照）。溶媒抽出に用いられる溶媒を有機あるいは無機担体に含浸及び保持させたもので、イオン交換のように、固相に抽出固定させた後、逆抽出条件を変えつつ順次展開し、目的成分を個別に単離することができる。したがって、抽出溶媒のもつ選択性を活かした分離が可能で、これまでに様々な抽出クロマトグラフィーが開発されてきている。

TBPを含浸させたLevextrel-TBP⁽¹³⁾は、使用済燃料からのウラン及びプルトニウム回収について検討された。さらに、DHDECMP（dihexyl-N,N-diethyl-carbamoyl ethyl phosphonate）⁽¹⁴⁾あるいは

はCMPOを含浸させたものは、TRU元素の分離に用いられ、比較的良好な分離性能を示している⁽¹⁵⁾。CMPを用いた抽出クロマトグラフィーは、Rocky Flats Plantのアメリカシウム回収のために、それまで用いてきたシュウ酸沈殿法に代わる方法として採用された実績がある⁽¹⁶⁾。また、ストロンチウムに選択性を持つクラウンエーテルを担持した抽出クロマトグラフィーも開発されている⁽¹⁷⁾。

抽出クロマトグラフィーは、硝酸濃度や共存イオンの影響があるため、報告された除染性能には幅がある。Levextrel-TBPでは、硝酸濃度 3~6 mol/lの場合、ウラン (VI) 及びプルトニウム (IV) に対し100~200程度の分配係数が得られている⁽¹⁸⁾。DHDECMPを用いたものでは、硝酸濃度が0.1~10 mol/l の範囲においてAm (III)、Pu (IV) 及びU (IV) に対し、それぞれ、1~100 ml/g、40~3000及び10~1000の分配比が得られている⁽¹⁸⁾。CMPを用いた抽出クロマトグラフィーでは、アメリカシウムに対し最大450 ml/g程度、プルトニウムに対しては1000ml/g以上の分配比が報告されている⁽¹⁹⁾。CMP及びCMPOを用いる抽出クロマトグラフィーは、硝酸濃度領域での分配比が高い点に特徴がある。

以上のように、抽出クロマトグラフィーでは、適切な抽出剤の開発により高い分離性能を期待することができ、また担持体の選定や操作条件の検討により安全問題を緩和できることが考えられる。しかしながら、連続処理操作が困難であり、大量の廃液を処理する場合には、抽出剤、操作方法、装置等に係る課題の解決が必要となろう。

(4) その他の吸着体

最近、植物から分離したタンニン酸を不溶化処理したTannixが開発され、廃液からのウランの除去に用いられており⁽²⁰⁾、TRU元素の除去への適用も可能であることが報告されている⁽²¹⁾。この交換体は、炭素、水素、酸素のみから構成されているため、乾燥後焼却処理が可能である。

また、焼却処理が可能なものとしては、三森らにより炭素繊維により構成される吸着剤が示され、プルトニウムを含む廃液の処理を目的とした研究が行われている⁽²²⁾。

3.2.4 沈殿法

沈殿法は、古くから行われている方法で、廃液に凝集剤を加え、イオンや分子状の放射性核種を凝集粒子とともに沈殿させて除去する方法で、大量の廃液を処理することが可能である。目的物質の濃度が比較的高い場合には、適当な試薬を加え、又は単にpHを変化させて不溶性の沈殿としろ過する。濃度が低い場合には化学的に同族の元素を添加することで、共沈除去する⁽²³⁾。

沈殿法による廃液処理は、その廃液の性状から最適な凝集剤を選択する必要があるため、様々な試薬が選択され、処理に用いられている。沈殿法による放射性廃液処理については、Carley-Macaulayらによりまとめられている⁽¹⁰⁾。水酸化チタンや硫化コバルトによる β γ 核種の分離を含むマルクールやラアグの再処理施設で行われた廃液処理、リン酸塩及び水酸化鉄の沈殿を利用したHarwell研究所における処理、水酸化アルミニウムと水酸化鉄を用いたセラフィールドの再処理施設における処理等がある。さらにRocky Flats Plantでは、水酸化鉄による沈殿において鉄 (III) を部分還元しマグネタイト化し、これを磁気によって分離する方法が開発された。この方法により発生する固体廃棄物の量が軽減されたとしている。

沈殿法では、10～1000程度の除染係数にとどまり^{(10),(23)}、多くの場合、多量の2次廃棄物の発生を伴う。

3.2.5 その他の概念

液膜法は、原料相と回収相の間をそれらと互いに混じり合わない膜状の液体すなわち液膜相で仕切り、原料相から液膜相への溶出の抽出と液膜相から回収相への溶質の逆抽出とを同時に行う分離法⁽²⁴⁾で、研究開発中の技術である。エマルジョン型（(W/O)/W型）の液膜による分離法は、乳化剤を用い抽出溶媒を液膜として内側に回収相を取り込み安定化させ、膜外側の原料相から目的物質を抽出するものである。

液膜法のもう1つの方法として、抽出溶媒を多孔質膜に含浸させて分離を行う支持液膜も開発されている。CMPOを平板状及び中空糸状の多孔質膜に担持させ、プルトニウム、アメリシウム、ネプツニウム等の分離を行う方法がDanesiらにより報告されている⁽²⁵⁾。また、カリックスアレンを担持した支持液膜によりセシウムを分離する方法が報告されている⁽²⁶⁾。

3.3 稀土類とアメリシウムとの分離

3.3.1 分離の基本的考え方

アメリシウムに代表される3価のTRUは分離化学上の性質が稀土類と類似しているため、これらの相互分離は、一般に抽出法のみならずイオン交換法においても困難である。

この課題に対応する一つのアプローチは塩析剤や錯化剤の利用である。

前者は両元素に対する塩析剤効果の差異を利用するもので、通常はTRUに対する効果がより大きく、稀土類は水相に逆抽出される。アミン系抽出剤における塩酸塩、チオシアン酸塩の効果が良く知られている。3級アミンTCAに対しLiClを用いる方法は、Tramexと呼ばれるキュリウムの分離法として利用されてきた。

後者の方法は水相に錯化剤を添加することにより抽出反応を抑制するものだが、両元素に対する錯化剤の安定度数の差異を利用しTRU/稀土類間における分配係数の低下度を制御するものである（次項参照）。

なお、第3のアプローチは、3.2.2(4)項で述べたアメリシウムやキュリウムを4価または6価に選択的に酸化し、稀土類を抽出しないTBP等により抽出を行う方法である。

3.3.2 DTPAによる選択逆抽出

TRU/稀土類分離に有効な水相添加錯化剤としてDTPA（ジエチルトリアミンペンタアセテイト）が知られている。DTPAは、HDEHP、TOPO、DIDPA、TBP等においてTRUの分配係数を優先的に低下させるが、その効果はHDEHPにおいて最も顕著である。

分離の効果は、pHや錯化剤濃度によって変化するが、一般にはpH約3、DTPA濃度0.05 M付近で最も高い分離度が期待できる。

この効果は乳酸等のカルボン酸等の緩衝剤を添加した溶液系においてさらに顕著となり、pHの安

定化やDTPA錯体の溶解性も改善され、このような条件を適用したTRU/稀土類分離法としてTALSPEAK(Trivalent Actinide-Lanthanide Separation by Phosphate reagent from Aqueous Complex)法が知られている。

3.4 酸濃度調整

吸着及び抽出による分離は、その分配比やDFは酸濃度に依存するため、効率的な分離を行うためには酸濃度の調整が必要となる。処理対象のアメリカシウム廃液と濃縮廃液は酸濃度が高いため、分離技術によっては、脱硝により酸濃度を事前に下げる必要がある。

廃液の硝酸濃度は約5.5 Mであり、単純な希釈操作では希釈後の体積が膨大となることから採用できない。また、 NH_4OH の添加も考えられるが、硝酸との反応により NH_4NO_3 の固体粒子が生成し、これがグローブボックスのフィルタの目詰まり等の原因となるため、採用は難しい。

ギ酸、ホルマリンによる脱硝濃縮は、蒸発操作が必要であるが、比較的大きな規模のアメリカシウム回収プロセス等に適用された実績がある。膜を用いて硝酸を選択的に浸出させる方法は、現在のところ処理能力が不明であるが有望である。

3.5 大量アメリカシウムの分離例

本研究では、大量のアメリカシウム濃縮廃液の処理によりkg量のアメリカシウムを分離することになる。そこで、工業または工学規模の廃液から、大量のアメリカシウムを分離した実績について調査した^{(3),(27)-(31)}。調査結果をTable 3.2に示す。

kg規模のアメリカシウムを廃液等から分離した例は多くないが、精製後長期間経過したプルトニウムスクラップから、 ^{241}Pu の崩壊によって生成した ^{241}Am を分離し、RIとして利用した例がある。古いプルトニウムスクラップを硝酸等で溶解した後、プルトニウムやウランを溶媒抽出等で抽出し、残りの廃液をイオン交換で精製することによりアメリカシウムを得ている例が多い。しかし、DBBP (dibutylbutyl phosphonate) による溶媒抽出でアメリカシウムを精製している例⁽³⁰⁾、溶融Pu金属から溶融塩抽出によってAmを抽出し、得られた塩を水溶液としてイオン交換を行なった例⁽²⁸⁾及びTBPを含浸させた抽出クロマトグラフィーを用いた例もある。

とくに、フランスで行われた、種々のアクチノイドと非放射性の不純物を含むMASURCA廃液からのアメリカシウム回収の例⁽³¹⁾では、複数のカラムを用いた抽出クロマト分離法により、廃液へのアメリカシウム漏出を抑制しつつ、高純度のアメリカシウム製品を得ており、本研究のねらいと一致している。また、据付面積の小さな装置で多成分を目指す点においても、本研究の参考になる技術である。

3.6 文献調査のまとめ

本研究では、硝酸濃度とアメリカシウム濃度の高い廃液から、2次廃液の発生を極力低減化しつつ、

操作が単純で、装置がコンパクトなアメリカシウム分離プロセスを探索することを目標に、文献調査を行なった。

アメリカシウム濃縮廃液処理への適用性の観点から重要と考えられる主要な因子について、調査対象の分離技術を定性的に評価すると、適用上好ましい順序(◎>○>△>×)で、Table 3.3のように整理される。

有望な技術として、2座配位系の抽出試薬を用いた液液溶媒抽出及び抽出クロマトグラフィーが考えられる。液液溶媒抽出では、高い処理能力と除染係数を期待できる反面、多成分分離を行う場合には、装置が大型化し、高い遮蔽能力を有する大型のセルが必要となろう。

抽出クロマト分離は、大量の廃液処理には相応しくないが、廃液へのアメリカシウム漏出抑制に着目しつつ抽出試薬、カラム構成を最適化することにより、単純な装置構成及び比較的簡単な操作により、効率的なアメリカシウム回収を期待できる。但し、処理能力の観点から、廃液処理に長期間を要する点は避けられない。

抽出試薬について、主要な試薬におけるアメリカシウムの分配比を酸濃度の関数として整理した結果をFig.3.1に示す。NUCEFのアメリカシウム廃液の条件である酸濃度 5 mol/l 以上で、比較的大きな分配比を有する試薬はCMPO (octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphin oxide)・TBP、DHDECMP (dihexyl-N,N-diethyl carbamoyl methyl phosphonate)及びキレート型抽出剤 diphosphonateのみである。また、図には示されていないが、3.2.2項で述べたようにいくつかの diamide系抽出試薬もまた高酸濃度域で大きな分配係数を有することが知られている。

ただし、diphosphonateキレートについては、アメリカシウムを展開する際に特殊な試薬の添加を必要とする。また、diamidesについては、抽出クロマトグラフ試薬として使用された実績はない。このような観点から、当面考慮すべき有力な抽出試薬の候補として、CMPO・TBP、DHDECMPをあげることができる。また、diamidesを抽出クロマト用担体において利用することについても、将来検討することが望まれよう。

4. 研究計画

4.1 プロセス構築の考え方

4.1.1 ウラン及びプルトニウムの除染

3.2項で述べたTRU分離試薬（抽出剤、吸着剤、イオン交換体）では、アメリカシウムにウラン及びプルトニウムを同伴させる傾向のものが多い。

2.2項で述べたように廃液中のウラン及びプルトニウム濃度がアメリカシウム濃度に比べ低いこと、また必要に応じアメリカシウム製品の再精製も考慮し得ることから、製品特性の観点からウラン及びプルトニウムを高度に除染する必要性はあまりない。しかし、アメリカシウム分離に先立ってウラン及びプルトニウムを除去しておくことは、分離能力（試薬の分離容量）の最適化（有効利用）の観点からは重要である。アメリカシウム濃度が低くウラン、プルトニウムとの濃度差が小さい濃縮廃液の処理においては特に重要となる。

ウラン及びプルトニウムの除染については、一般的には、アメリカシウムと一緒に回収後に除染を行う方法と、アメリカシウム回収前に除染を行う方法があるが、上に述べた理由から、後者の考え方を優先的に考えることとする。

4.1.2 酸濃度の調整

既に述べてきたように廃液の硝酸濃度は約5.5Mである。この領域の酸濃度でアメリカシウム（Am(Ⅲ)）を効率よく分離する方法としては、一部の抽出材（CMPO、DHDECMP等）やキレートイオン交換樹脂（DIPHONIX等）に限られる。4価または6価のアメリカシウムに酸化することも考えられるが、アメリカシウムの場合、このような高次の原子価を維持するには特殊な錯化剤の利用が不可欠である（3.3.1(4)参照）。

適用する分離法の選択の幅を広げる場合には、脱硝等による酸濃度低下を考える必要がある。一方、ウラン及びプルトニウムについては、上のような酸濃度域でこれらを選択的に分離する方法は数多く知られており、(1)で述べたように、アメリカシウム回収に先だってこれらを分離する場合には、ウラン、プルトニウムの分離後に酸濃度調整を行うことが合理的である。

しかし、どの時点で行うにせよ酸濃度調整では、オフガス処理を含む2次廃棄物の発生、処理対象廃液量の増加とともに、酸濃度によっては沈殿生成についても検討が必要となる。第1目標としては、大幅な酸濃度調整を必要としないプロセスを指向することが適切である。

4.1.3 アメリカシウム分離条件の最適化

アメリカシウムの取扱では遮蔽に配慮する必要があること、NUCEF内でTRU廃液を処理できる設備は他に α 廃液処理設備のみであり、その α 核種濃度に関する廃液受入条件が「740 Bq/ml以下」と非常に厳しいことなどから、アメリカシウムを含む廃棄物を最小化できるように、アメリカシウムを工程または施設内に拡散させないこと、 α 廃液処理設備での減容比（濃縮比）を高めることに配慮する必要がある。

このことは、抽出等の分離操作における損失の低減、逆抽出等の回収操作における回収率の向上

とともに、抽出や溶離等において可能な限り塩の使用を控えた無塩または低塩化に最大の配慮を払うべきであり、他核種の除染や不純物の除去条件に優先して、これらアメリカウム分離条件の最適化を考慮する必要がある。

4.1.4 ガドリニウムの除染

2.3.2項で述べたように、アメリカウムとガドリニウムとの分離の困さを考慮して単独の貯槽で管理し、長期的な目標においてアメリカウムとの分離を検討する。

回収アメリカウムにおいて許容されるガドリニウム不純物濃度レベルは、専らアメリカウムの利用方法に依存する。熱中性子に対する非常に大きな吸収断面積から、熱中性子炉体系での利用を想定した場合には高度の分離／精製が必要であり、2.3.4項で示した値(0.1ppm)は低濃縮ウラン-熱中性子炉体系で利用する場合の一つの目標値である。MOX燃料体系では若干緩和されるであろう。高速炉体系で利用する場合には、さらに大幅な緩和が期待でき、一般不純物のレベルで十分と考えられる。

以上のことから、ガドリニウムを含まない廃液のためのTRU分離プロセス及び装置を基礎とし、抽出剤の交換、操作条件の変更、若干の装置や工程の追加程度で対応できる技術の開発を進めることが適当である。従って、ガドリニウムを含まない廃液のTRU分離法の選定においても、これをを念頭に置く必要がある。

4.1.5 その他の不純物の除染

一般的には、複数の原子価をとり、濃度も高い、鉄、クロム、銀等が考慮すべき不純物である。但し、これらの中性子吸収断面積は比較的小さいので、利用目的に応じ、必要があればさらに精製することが妥当である。

鉄等は、ウランやプルトニウムと同様に分離容量への影響が考えられるので、影響度を確認した上で除染法を策定する。

4.2 目標プロセスの想定

4.2.1 プロセスの基本構成

4.1の前提から、アメリカウム廃液及びガドリニウムを含まない濃縮廃液を対象とする場合、ガドリニウムを含む濃縮廃液を対象とする場合について、プロセスの基本構成はFig.4.1のようにまとめられる。

Fig.4.1に示したように、ウラン、プルトニウム、アメリカウムを分離する群分離プロセスである。各成分の後処理(製品化)までを考慮すると、基本的に、プロセス全体の複雑化は避けられないので、中心となる分離工程には可能な限り単純な分離方式を選定する必要があり、最も重要な研究開発課題である。

4.2.2 基本分離技術及び操作方式の選定

上の基本プロセスにより分離操作を行う方式として、連続操作を前提に向流多段の液液分離／分配操作を繰り返しつつ行う方式と、回分操作を前提にカラムによる固液分離を繰り返し行う方式が考えられる。前者は処理能力及び各成分毎の分離性能の点で、後者は装置の小型化と分離プロセスの弾力性の点で特徴がある。

2.3.1項で述べた廃液量を考慮すると前者が望ましいが、性状が多様な複数の廃液を対象とするために分離条件を弾力的に変更する必要があることが考えられること、装置設置場所の面積が限られていること、基本分離プロセスに研究開発を要する多くの選択肢が残されていることなどの理由から、後者の操作方式を想定する。

その際、多成分分離を装置設置面積が小さな場所で行えることに加え、分離プロセスの選択肢を広げることができ、かつベンチ規模施設または小型パイロット規模施設での実績があることを考慮し、抽出クロマトグラフィーを想定する。

4.2.3 抽出クロマトグラフィーを基礎とするプロセス

3章で述べたように、種々のアメリカウム分離抽出剤が開発または開発中である。しかし、4.1項の考え方に沿った場合、適用の可能性は非常に限られる。主要な抽出剤の候補は下記に大別される。

- ① CMP系抽出剤（DHDECMPなど）
- ② CMPO系抽出剤（(octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphin oxide) TBPなど）
- ③ ジアマイド系抽出剤

これらの中には、DHDECMPなど、大量アメリカウムの分離法として既に実績を有する抽出剤も含まれているが、多くはオメガ計画や先進核燃料リサイクル計画における群分離研究において活発な研究の対象となっているものが含まれている。

同様に、長期的な目標であるGdを含む廃液からのアメリカウム分離は、3価のTRUと稀土類との分離法として、群分離プロセスにおける最も重要な研究課題の一つと位置づけられている。主要なアプローチとして下記を考慮する。

- ① 錯化剤（DTPAなど）の利用
- ② Gdを含む粗製アメリカウムの高次酸化

4.3 研究開発課題

上のプロセスを現実のアメリカウム廃液、濃縮廃液処理技術として具体化する上では、多くの課題について研究開発を行う必要がある。主要な項目として下記があげられる。

- ① 抽出剤の評価選定
- ② 分離条件の最適化
- ③ 脱硝法の検討
- ④ 抽出装置の検討

⑤ 固化法の検討

4.3.1 抽出剤の評価選定

抽出試薬及び担持体の評価選定及び担持方法の開発が必要である。

(1) 抽出試薬

アメリカウムに対しては4.3.1項で述べた試薬のうちDHDECMP及びCMPを、ウラン、プルトニウムの前処理用抽出試薬としてはTBPを中心に、当面の検討を行う。

これらは既に多くの結果が報告されているが、廃液酸性度付近での抽出性能とともに溶離に係る逆抽出条件及び固相抽出における α 放射線分解について評価を行い、候補抽出剤を絞る必要がある。

(2) 担持体及び担持方法の開発

α 放射線分解に関わる安全性の観点からシリカゲル、活性炭等の無機物を、逆に担持体の最終処理における減容性の観点からSDB（スチレンジビニルベンゼンポリマー）等の易焼却性の有機物についても検討する。

併せて、希釈剤、担持方法について試験を行い、抽出容量を評価する。

4.3.2 分離条件の最適化

ウラン、プルトニウムの前分離、アメリカウム回収率及び不純物除去の観点から、最適な分離条件を選定する必要がある。また、Gdの分離法について検討を進める。

(1) ウラン、プルトニウムの前分離

製品不純物及びアメリカウム抽出剤の抽出容量の観点から、4.1.1項の考え方に沿って最適な前分離条件を検討する。

また、装置保守及び据付け面積等の観点から、U/Pu前分離とアメリカウム回収を同一のカラムとするか別カラムとするか等のカラム構成についても検討する。

(2) アメリカウム回収率の改善

4.1.3項の考え方に沿って、添加塩の最小化を図りつつ、最も高い回収率が得られるよう、抽出条件、溶離（逆抽出）条件を検討するとともに、給液への試薬の添加、簡単な前処理の必要性等についても検討する。

(3) 不純物除去

主要な不純物である銀及び鉄、クロム、ニッケルの廃液中存在量を把握するとともに、これらの分配係数を測定し、アメリカウムに対する除染係数、抽出剤容量への影響を評価する。

必要があれば、これらの前分離法についても検討を行う。

4.3.3 ガドリニウムの分離

錯化剤（DTPAなど）の利用及び銀等によるアメリカウム酸化法（Am（IV）またはAm（VI））を中心に検討を進める。但し、群分離研究の成果を最大限に活用することとし、長期的に検討する。

4.3.4 脱硝法の検討

アメリカウム回収率の観点から、必要があれば、ウラン、プルトニウム前分離後の廃液の脱硝について検討する。但し、この負担をできる限り低くするために、脱硝の効果、所要の酸性度について事前に十分評価しておく必要がある。

装置小型化の観点から、還元試薬による制御された分解脱硝を中心に検討を行うことが適当であろう。その際、オフガス処理、操作の安定性、安全性、残留試薬の抽出性能の影響について確認が必要であろう。

4.3.5 抽出装置の検討

基本的に、2.3.4項で述べた処理能力及び回分操作によるカラム分離を前提に検討を行う。

抽出容量、抽出／逆抽出速度等の観点から、カラムサイズ（長さ、直径）、カラム構成（本数等）、各種受槽の容量について最適化を図る。

また、溶離液モニターの選定評価とともに可能ならカラムモニターの検討を行う。

さらに、カラム交換等の保守法、機器の配置、液移送法等の設計研究を行う。

4.3.6 固化法の検討

アメリカウム製品の固化とともに各種塩分を含む分離後残液の処理法について検討する必要がある。

(1) アメリカウム製品の固化

貯蔵性及び利用における転換または再精製を考慮して、アメリカウム製品の形態として仮焼体（酸化物）を想定する。

このような固化方法として、シュウ酸等による沈殿物の仮焼及びマイクロ波加熱等による直接脱硝固化が考えられる。前者では、一部の成分について、除染係数を期待できる。従って、どのような固化法を選択するかは、アメリカウムの精製度の結果を待って決定することが適当である。

(2) 分離後残液の処理

基本的に、各種の不純物、分離のために加えた塩分及びFPや漏出したTRUなどの放射性物質が含まれる。TRUについては、この廃液がTRU廃棄物に区分されることの無いように、上に述べた各種の研究開発を行うものとするが、最終的には、その結果をもとに判断せざるを得ない。

従って、残液の最終処理法についても、発生する廃液量及び塩濃度、放射能濃度の結果をみて検討することとなろう。一般的には、濃縮による減容後、セメント固化等が考え得る。

4.4 研究の進め方

4.4.1 研究開発ステップ

アメリカシウム廃液、濃縮廃液の本格的な発生は臨界実験用プルトニウム燃料の調製開始以降に、また100g規模のアメリカシウムを必要とするアメリカシウム燃料の基礎物性研究の開始はNUCEFでの鉄セルの整備完了後となり、ともに平成13年度以降と見込まれる。Table 2.3で示した量の廃液が蓄積する時期は、さらに長期間を経た後であり、十分な時間的余裕がある。最適な分離法を確立するために、段階的かつ着実に研究を進める必要がある。

下記の4つのステップと目標を設定する。

(1) ビーカ規模基礎実験：

ml容量規模のアメリカシウム、ウラン、プルトニウム及び模擬廃液を用いて、抽出剤の調製やその分離基礎特性（分配係数、抽出容量、共存不純物効果等）等について基礎的な検討を行い、複数の抽出剤及び分離フローシートの候補を選定する。

これらの実験は、NUCEF実験室Ⅱにある既存のフード、グローブボックスを用いて行う。

(2) ベンチ規模プロセス実験

100ml容量規模の模擬廃液及び合成アメリカシウム廃液等を用いて、フローシート実験を行い、回収率、除染係数、2次廃液発生量等の物質収支、放射能収支を確定するためのプロセスデータを取得し、候補プロセスを確定する。

これらの実験は、NUCEF実験室Ⅱにある遮蔽付きグローブボックスを用いて行う。

(3) アメリカシウム回収試験

リットル容量規模のアメリカシウム廃液を用いた試験を行い、選定したプロセスについて、アメリカシウムの回収率、除染係数等の性能を実証するとともに、抽出剤の耐久性、性能操作の安定性、2次廃液の処理性等を確認する。併せて、そのスケールアップ上の技術的課題を抽出する。

これらの試験の過程で、100g程度の粗製アメリカシウムを回収し、再精製、仮焼法等を検討し、アメリカシウム燃料の基礎物性研究用試料として提供する。

これらの実験は、NUCEFで整備される鉄セル内で行う。

(4) 実廃液処理

抽出剤の調製、アメリカシウムのカ焼、2次廃液の固化、カラム交換・保守法等の周辺技術の開発を行うとともに、廃液輸送の検討、廃液処理装置の設計・製作及び製作装置によるコールド試験を行った後、それまでに蓄積した廃液の処理を進める。

装置は、B棟 α γ セル（化学セル）またはA棟地階の貯槽室の利用を検討する。

4.3項で述べた課題の検討手順として、Table 4.1に、各ステップでの検討内容をまとめた。

4.4.2 研究工程

研究工程は、廃液の発生、アメリシウム利用等に係る他計画の進捗、必要予算の確保等において多くの不確定性が伴う。アメリシウム廃液及びガドリニウムを含まない濃縮廃液の処理を目標としたプロセスに関する現時点における主要な目標研究工程（マイルストーン）と所要期間（（ ）内に示す）は下記の通りである。

- ・ ビーカ規模基礎実験：抽出剤及び複数の候補プロセスの完成（3年程度）
- ・ ベンチ規模プロセス実験：候補プロセスの選定と基本フローシート決定（3年程度）
- ・ アメリシウム回収試験：プロセス評価用ホット試験データの取得及び100g規模のアメリシウム回収（2年）
- ・ 実廃液処理の準備：処理装置の基本設計完了及び周辺プロセス技術の開発（3年程度）

具体的な進め方では、上のステップは重複させながら実施することになる。達成目標時期の想定にはさらに多くの不確定要素が伴うが、理想的には下記の工程が望まれる。

- ・ 基本フローシート決定：平成12年頃
- ・ 100g量アメリシウムの回収：平成15年頃
- ・ 実廃液処理装置の設計完了：平成18年頃

ガドリニウムを含む濃縮廃液の処理を目標としたプロセスの検討は、平行して進め得るが、さらに長期的目標の中で進めてもNUCEF計画への影響は小さい。

5. おわりに

本報告書は、NUCEFで発生するTRU液体廃棄物のうち、高濃度のアメリカシウムを含むプルトニウム分離抽出残液等を蒸発濃縮したアメリカシウム廃液及び濃縮廃液を対象に、アメリカシウムの回収、TRU廃棄物の発生量低減が可能な高度処理プロセスの開発のための研究計画をまとめたものである。

このため、対象廃液の性状と所要分離条件を整理するとともに、アメリカシウム分離技術等の文献調査をもとに、目標プロセスの概念と研究対象とする基本分離技術の想定を行った。また、課題の抽出とともに課題解決のための実験の進め方などについて検討した。

対象廃液は、高濃度のアメリカシウムを含むアメリカシウム廃液、アメリカシウム、プルトニウム、ウランを含む濃縮廃液に大別され、後者はさらにガドリニウムを含まない廃液と含む廃液に区分されるが、ガドリニウムを含む濃縮廃液の処理は、他の廃液と区別して、より長期的目標の中で検討することとした。また、分離に当たっては、2次TRU廃棄物の発生を抑制する観点から、製品アメリカシウムにおける不純物の除染よりもアメリカシウム等のTRU回収率の向上と分離操作に用いる試薬塩の最小化を優先させる方針を示した。

アメリカシウム分離基礎技術として酸性条件下で機能するDHDECMP、CMPO、ジアマイド等の2座配位型抽出剤を利用することを前提に、液液向流抽出に比べ処理能力や分離性能において劣るが、多成分分離を装置設置面積が小さな場所で行えることに加え、分離プロセスの選択肢を広げることができ、かつベンチ規模施設または小型パイロット規模施設での実績がある抽出クロマトグラフィーを中核とするプロセスを想定することとした。その際、共存するウラン及びプルトニウムが抽出剤容量に及ぼす影響を考慮し、TBP等により前分離する必要性を指摘した。

プロセス具体化上の課題として、抽出剤の評価選定、分離条件の最適化、脱硝法の検討、抽出装置の検討及び固化法（アメリカシウム固化、最終残留廃液固化）を抽出し、主要な内容を整理した。

また、これら課題の解決を図るため、ml程度のアメリカシウム溶液試料等により抽出剤の選定、抽出基礎特性の把握を行うピーカ規模基礎実験、100ml規模の模擬液及び合成アメリカシウム廃液により複数の候補フローシートの評価を行うベンチ規模プロセス評価実験、選定したプロセスによる鉄セル内でのアメリカシウム回収試験からなる研究開発を段階的に進め、廃液処理プロセスの選定、フローシートの確定及び実廃液処理装置の設計を行うこととした。また、アメリカシウム回収試験では、アメリカシウム燃料の基礎物性研究用試料として100g程度のアメリカシウムの回収を目指すこととした。

これらの研究の遂行においては、廃液発生、アメリカシウム利用等に係る他計画の進捗、必要予算の確保等の多くの不確定性が伴うが、NUCEFでの鉄セルの整備が完了する数年後を目標に、基本プロセスの確定と当該セル内でのアメリカシウム回収試験の準備を進めたい。

謝 辞

本計画を取りまとめるにあたり、NUCEF試験室長である前田充氏には、計画の作成から技術的項目まで多岐にわたり貴重なコメントを頂き、また本報告書作成に関して格別な配慮を頂きました。深く感謝いたします。

5. おわりに

本報告書は、NUCEFで発生するTRU液体廃棄物のうち、高濃度のアメリカシウムを含むプルトニウム分離抽出残液等を蒸発濃縮したアメリカシウム廃液及び濃縮廃液を対象に、アメリカシウムの回収、TRU廃棄物の発生量低減が可能な高度処理プロセスの開発のための研究計画をまとめたものである。

このため、対象廃液の性状と所要分離条件を整理するとともに、アメリカシウム分離技術等の文献調査をもとに、目標プロセスの概念と研究対象とする基本分離技術の想定を行った。また、課題の抽出とともに課題解決のための実験の進め方などについて検討した。

対象廃液は、高濃度のアメリカシウムを含むアメリカシウム廃液、アメリカシウム、プルトニウム、ウランを含む濃縮廃液に大別され、後者はさらにガドリニウムを含まない廃液と含む廃液に区別されるが、ガドリニウムを含む濃縮廃液の処理は、他の廃液と区別して、より長期的目標の中で検討することとした。また、分離に当たっては、2次TRU廃棄物の発生を抑制する観点から、製品アメリカシウムにおける不純物の除染よりもアメリカシウム等のTRU回収率の向上と分離操作に用いる試薬塩の最小化を優先させる方針を示した。

アメリカシウム分離基礎技術として酸性条件下で機能するDHDECMP、CMPO、ジアマイド等の2座配位型抽出剤を利用することを前提に、液液向流抽出に比べ処理能力や分離性能において劣るが、多成分分離を装置設置面積が小さな場所で行えることに加え、分離プロセスの選択肢を広げることができ、かつベンチ規模施設または小型パイロット規模施設での実績がある抽出クロマトグラフィーを中核とするプロセスを想定することとした。その際、共存するウラン及びプルトニウムが抽出剤容量に及ぼす影響を考慮し、TBP等により前分離する必要性を指摘した。

プロセス具体化上の課題として、抽出剤の評価選定、分離条件の最適化、脱硝法の検討、抽出装置の検討及び固化法（アメリカシウム固化、最終残留廃液固化）を抽出し、主要な内容を整理した。

また、これら課題の解決を図るため、ml程度のアメリカシウム溶液試料等により抽出剤の選定、抽出基礎特性の把握を行うピーカ規模基礎実験、100ml規模の模擬液及び合成アメリカシウム廃液により複数の候補フローシートの評価を行うベンチ規模プロセス評価実験、選定したプロセスによる鉄セル内でのアメリカシウム回収試験からなる研究開発を段階的に進め、廃液処理プロセスの選定、フローシートの確定及び実廃液処理装置の設計を行うこととした。また、アメリカシウム回収試験では、アメリカシウム燃料の基礎物性研究用試料として100g程度のアメリカシウムの回収を目指すこととした。

これらの研究の遂行においては、廃液発生、アメリカシウム利用等に係る他計画の進捗、必要予算の確保等の多くの不確定性が伴うが、NUCEFでの鉄セルの整備が完了する数年後を目標に、基本プロセスの確定と当該セル内でのアメリカシウム回収試験の準備を進めたい。

謝 辞

本計画を取りまとめるにあたり、NUCEF試験室長である前田充氏には、計画の作成から技術的項目まで多岐にわたり貴重なコメントを頂き、また本報告書作成に関して格別な配慮を頂きました。深く感謝いたします。

引用文献

- 1) 峯尾英章、柳沢宏司、松村達郎 : Radiat. Chem., 60, 47(1995)
- 2) Mineo, H., et al.: "An Approach for the Reasonable TRU Waste Management in NUCEF : Proc. of Global'95, Versailles", 1, 708(1995)
- 3) Wheelwright, E.J.: PNL-SA-7844, "Kilogram-scale Purification of Americium by Ion Exchange", (1979).
- 4) Ryan, J.L., and Wheelwright, E.J.: "Recovery and Purification of Plutonium by Anion Exchange", Ind. Eng. Chem., 51(1), 60-65(1959).
- 5) Ryan, J.L.: "Ion Exchange Reactions", Chapter 7 of Transuranium, Gmelin Handbokk of Inorganic Chemistry, vol. 21, part D21, 343-437 (1974).
- 6) Hooper, E.W.: "The Application of Inorganic Ion Exchangers to the Treatment of Alpha-bearing Waste Streams", Inorganic Ion Exchangers and Adsorbers for Chemical Processing in the Nuclear Fuel Cycle, IAEA-TECDOC-337, 113-132 (1985).
- 7) Kaneko, H., Tsuji, M., Abe, M., Morita, Y., and Kubota, M.: "Selective Exchange of Pu⁴⁺ and Am³⁺ by Titanium and Tin Anitimonates Cation Exchangers," J. Nucl. Sci. Technol., 29(10), 988-995(1992).
- 8) Crispino, E., Gerontopoulos, P., Arcangeli, G., Forno, M., and Muller, E.: "Application of Inorganic Ion Exchangers Prepared by Gel Supported Precipitation to Radwaste Ceramics," Radiochimica Acta, 36, 69-74(1984).
- 9) Kubota, M., Yamaguchi, I., Morita, Y., Kondou, Y., Shirahashi, K., Yamagishi, I., and Fujiwara, T.: "Development of a Partitioning Process for the Management of High-level Waste", Proc. of Int. Conf. on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycle and Waste Disposal Options (Global'93), 588-594 (1993).
- 10) Cauley-Macaulay, K.W., Gutman, R.G., Hooper, E.W., Logsdail, D.H., Rees, J.H., Simpson, M.P., Smyth, M.J., and Turner, A.D., : AERE-R 11304, "Options for the Decontamination of Alpha-Bearing Liquid Wastes", (1984).
- 11) Alexandratos, S.D., Quillen, D.R., and McDowell, W.J.: "Bifunctional Phosphinic Acid Resins for the Complexation of Lanthanides and Actinides", Separation Sci. Technol., 22(2&3), 983-995(1987).
- 12) Horowitz, E.P., Chiarizia, R., Diamond, H., Gatrone, R.C., Alexandratos, S.D., Trochimczuk, A.Q., and Crick, D.W., : "Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion-Exchange Resin. Part 1: Acid Dependencies of Actinide Ions", Solvent Extr. Ion. Exch., 11(5), 943-966 (1993).
- 13) Eschrich, H., and Ochsenfeld, W.: "Application of Extraction Chromatography to Nuclear Fuel Reprocessing", Separation Sci. Technol., 15(4), 697-732 (1980).
- 14) MATHUR, J.N., MURALI, M.S., and NATARAJAN, P.R.: "Uptake of Actinides and Lanthanides from Nitric Acid by Dihexyl-N,N-DiethylCarbamoyl Methyl Phosphonate

- Adsorbed on Chromosorb," *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 162(1), 171-178(1992).
- 15) Horwitz, E.P., Dietz, M.L., Nelson, D.M., LaRosa, J.J., and Fairman, W.D.: "Concentration and Separation of Actinides from Urine Using a Supported Bifunctional Organophosphorus Extractant", *Anal. Chim. Acta*, 238, 263-271(1990).
 - 16) Yamada, W.I., Martella, L.L., and Navratil, J.D.: "Americium Recovery and Purification Using a Combined Anion Exchange-Extraction Chromatography Process", *J. Less-Common Met.*, 86, 211-218(1982).
 - 17) Horwitz, E.P., Dietz, M.L., and Fisher, D.E.: "Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples by Extraction Chromatography Using a Crown Ether", *Anal. Chem.*, 63(5), 522-525(1991).
 - 18) Kimura, T., and Akatsu, J.: "Applications of Extraction Chromatography in the Bifunctional Extractant-Nitric Acid System for Separation of Actinides in Nuclear Fuel Cycle", *Proc. Solvent Extraction 1990*, T. Sekine, eds., Elsevier Publishers 723-728(1992)
 - 19) Horwitz, E.P., Chiarizia, R., Dietz, M.L., Diamond, H., and Nelson, D.M.: "Separation and Preconcentration of Actinides from Acidic Media by Extraction Chromatography," *Anal. Chim. Acta*, 281, 361-372(1993).
 - 20) Kamei, Y., Shirato, W., Morikawa, K., Uchikoshi, T., and Honda, Y.: "U Containing Waste Water Treatment by Using Insoluble Tannin", Preprint of 1992 Annual Meeting of AESJ, C28 (1992).
 - 21) Kamei, Y., Shirato, W., Morikawa, and Honda, Y.: "TRU Containing Waste Water Treatment by Using Insoluble Tannin", Preprint of 1992 Annual Meeting of AESJ, C29 (1992).
 - 22) Mimori, T., Miyajima, K., Nakao, T., Masui, H., Mori, T., and Takahashi, H.: "Study of Plutonium Adsorption by Fibrous Adsorbent", *Proc. the Waste Management, Tucson Arizona, Vol. 1* (1994).
 - 23) 阿見則男、館盛勝一：私信
 - 24) 寺本正明："11.液膜抽出法", 最近の化学工学47 抽出, 化学工学会編, 102-114(1995).
 - 25) Danesi, P.R., Chiarizia, R., Rickett, P., and Horwitz, E.P.: "Separation of Actinides and Lanthanides from Acidic Nuclear Wastes by Supported Liquid Membrane", *Solvent Extr. Ion Exch.*, 3 (1&2), 111-147(1985).
 - 26) Dozol, J.-F., Simon, N., Rouquette, H., Eymard, S., Tourois, B., Lamare, V., Lecomte, M., Masson, M., Viallesoubranne, C., *Proc. the International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Versailles, France, September 11-14, 1995*, 1024-1031(1995).
 - 27) Gray, W., Burney, G.A., Reilly, T.A., Wilson, W. and Mckibben, J.M., "Recovery of Americium-241 From Aged Plutonium Metal", *Transplutonium Elements - Production and Recovery : ACS Symposium Series*, 93(1981)
 - 28) Knighton, J.B., Hagan, P.G., Navratil, J.D. and Thompson, G.H., "Status of Americium-241

- Recovery at Rocky Flats Plant", Transplutonium Elements - Production and Recovery : ACS Symposium Series, 53(1981)
- 29) Koch, G. and Stoll, G., "Transplutonium Elements, By-Products of the Nuclear Fuel Cycle", Transplutonium Elements - Production and Recovery : ACS Symposium Series, 41(1981)
- 30) Doto, P.C., Bruns, L.E. and Schulz, W.W., "Solvent Extraction Process for Recovery of Americium-241 at Hnford", Transplutonium Elements - Production and Recovery : ACS Symposium Series, 109(1981)
- 31) Madic, C., Kertesz, R., Sontag, R. and Koehly, G., "Application of extraction chromatography to the recovery of neptunium, plutonium and americium from an industrial waste", Separation Science and Technology, 15(4), p745-762(1980)

Table 2.1 NUCEFより発生する予定のTRU液体廃棄物

研究項目	発生場所	廃棄物
臨界安全性	酸回収設備	アメリカシウム廃液
		濃縮廃液
		回収水
	溶媒再生設備	有機廃液
再処理及び 廃棄物管理	グローブボックス	α 廃液 (Pu > 0.05 mg/l) - 固化処理
		α 廃液 (Pu < 0.05 mg/l)
		有機廃液 - 固化処理
	α γ セル	高レベル廃液 - 群分離研究に使用
		有機廃液
		その他の廃液 - 処理後NUCEF外へ
分析業務	グローブボックス	液体廃棄物 - 固化処理が中心

Table 2.2 NUCEFで発生するTRU液体廃棄物の分類

TRU液体廃棄物	α 放射能濃度 (Bq/l)	発生量 (m ³ /y)	分類
アメリカシウム廃液	約 1.2×10^{11}	0.3	Type I
濃縮廃液	$< 7.0 \times 10^9$	1.1	
有機廃液 (核燃調)	$< 1.8 \times 10^8$	0.6	Type II
有機廃液 (セル)	$< 1.85 \times 10^8$	< 0.14	
α 廃液	$< 4.1 \times 10^5$	2.0	Type III
回収水	3.0×10^3	28.0	

Table 2.3 Type I 廃液の性状

廃液	アメリカウム廃液	濃縮廃液(1)	濃縮廃液(2)	備考
発生量	3.0 m ³	11 m ³	0.3 m ³	濃縮比考慮せず
核種濃度				2年間の蓄積を考慮
U	10 mg/l	10 mg/l	10 mg/l	
Pu	30mg/l	30mg/l	30mg/l	
Am	1 g/l	x g/l	x g/l	
FP	370 MBq/l	370 MBq/l	370 MBq/l	
不純物濃度				
Ag	0.7 g/l	-	-	
Gd	-	-	0.5 g/l	
Fe	?	?	?	
その他	?	?	?	
酸濃度	5.5 M	5.5 M	5.5 M	

Table 3.1 廃液処理に用いられる主な技術

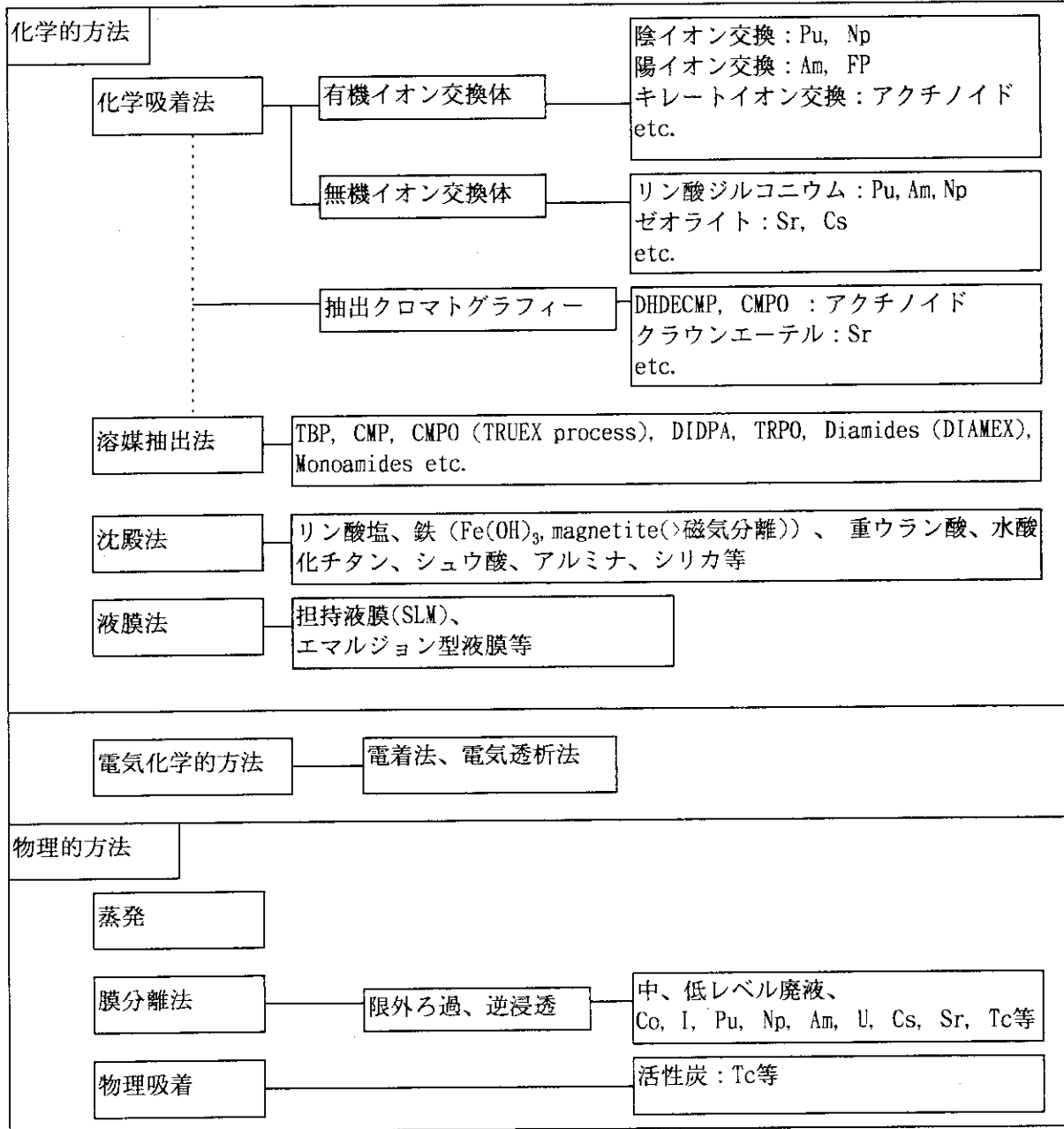


Table 3.2 kg 量のアメリシウム分離事例

期 間	対象廃液	処理プロセス	分離試薬	処理装置	分離 Am 量	文献
1973 ~1976	古い Pu 金属の再精製廃液 (陰イオン交換: 6.5-7.5M HNO ₃ 陽イオン交換: 0.75-1.0M HNO ₃)	イオン交換、 シュウ酸沈殿	Dowex 1, X-3.5 anion exchange resin Dowex 50W x 8 cation exchange resin	径 2.5~36cm 高さ 270cm のカラム	2.7 kg	(3)
1978 ~1981	古い Pu 金属の再精製廃液 (硫酸/硝酸混在、多量の Na が同伴。イオン交換のフィード液の組成の記述なし)	イオン交換、 シュウ酸沈殿 カ焼	Dowex 50W x 8 cation exchange resin	プラントスケール カラム、ろ過	5 kg	(27)
1973 ~1976	古い Pu 金属の再精製廃液 (0.5N HCl, Am 2.3g/l, Pu 22.6g/l, K 5.4g/l, Ca 15.6g/l, Mg 5.5g/l, Pb 0.3g/l すべて塩化物)	溶融金属 - 溶融塩抽出 イオン交換	Dowex 50W x 8 cation exchange resin	Production Scale (1KgAmO ₂ /y)	数 kg	(28)
1970 年代	古い Pu 金属の再精製廃液 (陰イオン交換: 7.0 M HNO ₃ pH1.5 でシュウ酸沈殿)	イオン交換後 シュウ酸沈殿	Permutit SK anion exchange resin	Technical Scale	3 kg	(29)
1970 ~1976	古い Pu 金属の再精製廃液 (NO ₃ 5.0M, H ⁺ 2.2M, Al ³⁺ 0.8M, Na ⁺ 0.5M, F ⁻ 0.3M, Fe ³⁺ 0.009M, Si 0.002M, Ca ²⁺ 0.001M, Cr ³⁺ 0.0007M, Mg ²⁺ 0.0006M, Ni ²⁺ 0.0003M, Pu 2.10mg/l, Am 2.10mg/l)	DBBP による 溶媒抽出	DBBP(Dibutylbutyl phosphonate (C ₄ H ₉ O) ₂ (C ₄ H ₉ PO))	プラントスケール パルスカラム	数 kg	(30)
1970 年代	Masurca 廃液: 4 m ³ H ⁺ : 1.1N U: 12g/L, Np: 0.18g/L, Pu: 0.07g/L, Am: 0.108g/L, Fe: 11g/L, Cd: 35.4g/L, 全 FP 放射能: 10.7mCi/L	ウラン前分離: 溶媒抽出 Am 分離: 抽出クロマト	ウラン前分離: 30% TBP Am 分離: 30% POX(di-n-hexyl-oxoyl-methyl -phosphine oxide)/silica gel 27% TBP/silica gel 30% HD(DiBMD)P(bis 2-6 dimethyl -4-heptyl-phosphoric acid /silica gel Am 精製: Cd/Fe 除去: TBP/silica gel Ln 除去: HD(DiBMD)P/silica gel	鉛 10cm のセル内に設置 ウラン前分離: 10/8 段 のミキサセトラ 2 台 (全流量: 5-10 l/h) Am 分離: POX カラム: 15cm φ 68cm-H, 29kg TBP カラム: 6cm φ 68cm-H, 5kg HD(DiBMD)P カラム: 6cm φ, 68cm-H, 5kg	廃液中量 Am: 400g Pu: 200g Np: 600g 回収率 記載なし Am 純度 99.9% 流出液中の Am-241 濃度 1mg/l 以下	(31)

Table 3.3 アメリシウム分離技術のまとめ

特性評価項目	酸性廃液へ適用可能な 分離試薬の選択性	プロセス性能 (処理能力、回収率、 除染係数等)	プロセス構成 (単純化)	処理装置 (小型化、スケール アップ性等)	2次廃棄物の 発生量の低減化	安全性	開発段階 (Am 回収 実績等)
分離技術							
液液溶媒抽出分離	◎	◎	○	△	○	○	○
有機イオン交換分離	○	◎	○	○	○	×	◎
無機イオン交換分離	△	△	○	○	△	◎	△
抽出クロマト分離	◎	○	◎	◎	○~◎	△~○	◎
沈殿分離	×	○	○	△	×	◎	○
液膜分離	◎	△~○	○~◎	○~◎	○	△~○	×

Table 4.1 研究の進め方

実験ステップ	試験の進め方	検討課題	備考 (実験場所等)
ピーカー規模 基礎実験	ml 容量規模の Am、U、Pu 及び模擬廃液を用いて、抽出剤調製法とその分離基礎特性等について基礎的な検討を行ない、複数の抽出剤及び分離フローシートの候補を選定する。	(1) 抽出剤の選定評価 ・ 抽出試薬 ・ 担持体の選定及び抽出試薬担持方 (2) 候補抽出剤について、分離条件の最適化のための基礎抽出特性	NUCEF 実験室(II)のグローブボックス、フード等
ベンチ規模 プロセス実験	100ml 容量規模の模擬廃液及び合成アメリシウム廃液を用いて、フローシート実験を行ない、物質収支、放射能収支を確定するためのプロセスデータを取得し、候補プロセス及び基本フローシートを確定する。	(1) 分離プロセス条件の最適化 (2) Gd の分離精製法の検討 (3) 脱硝法の検討 (4) Am 固化法の検討 (5) 処理装置、カラムモニタ等の検討	NUCEF 実験室(II)の遮蔽付グローブボックス等
アメリシウム 回収試験	リットル容量規模の Am 実廃液を用いつつ選定したプロセスについて性能を実証する。試験の過程で粗製 Am を回収する。	(1) 選定プロセスの性能評価・確認 (2) 抽出剤耐久性、性能、操作の安定性確認 (3) 2 次廃液の処理、固化法の検討 (4) 粗製 Am 回収 (100 g 程度)	NUCEF 鉄セル
実廃液処理	周辺技術の開発を行なうとともに、廃液処理装置の設計・製作及びコールド試験を行なった後、実廃液の処理を進める。	(1) 周辺技術 (抽出剤調製、Am カ焼、2 次廃液固化、カラム保守法等) (2) 廃液処理装置の設計	

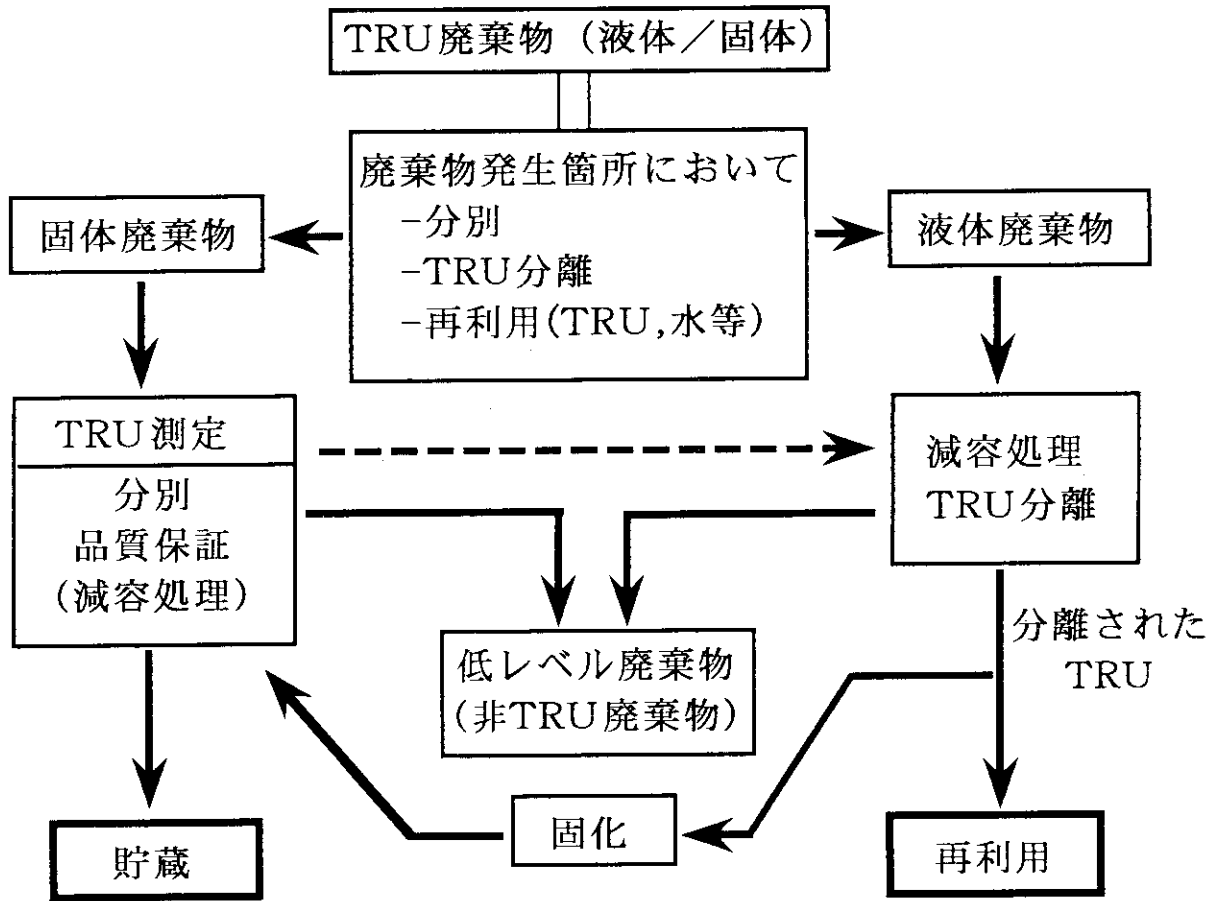


Fig. 2.1 NUCEFにおけるTRU廃棄物処理の基本的考え方

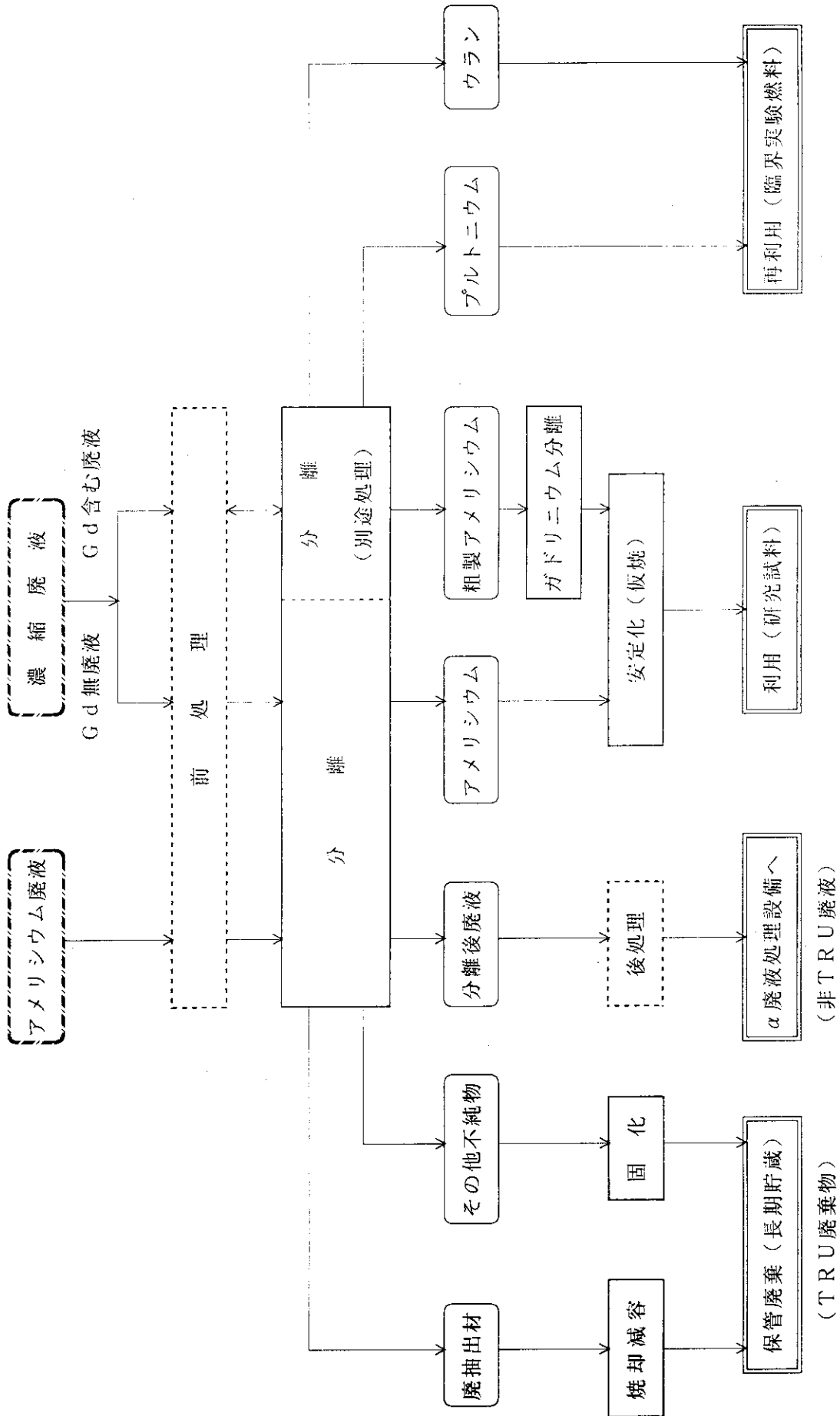


Fig. 2.2 Type I 廃液の管理の考え方

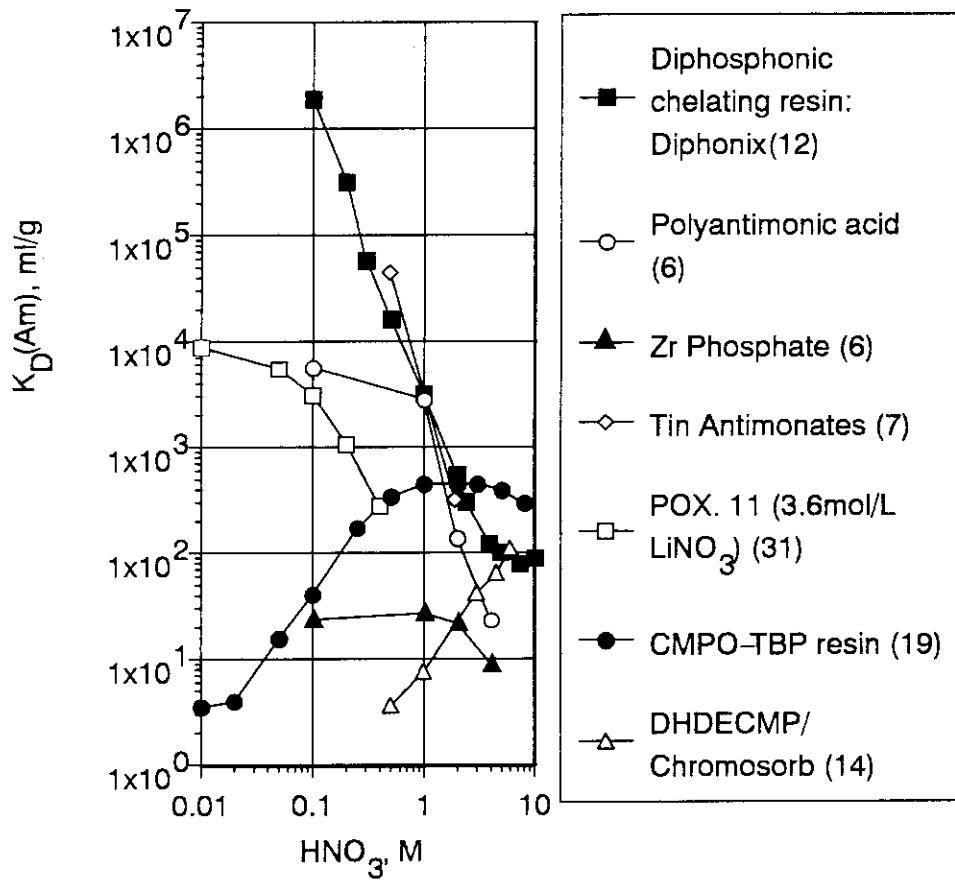


Fig. 3.1 主要な試薬におけるアメリシウム分配係数

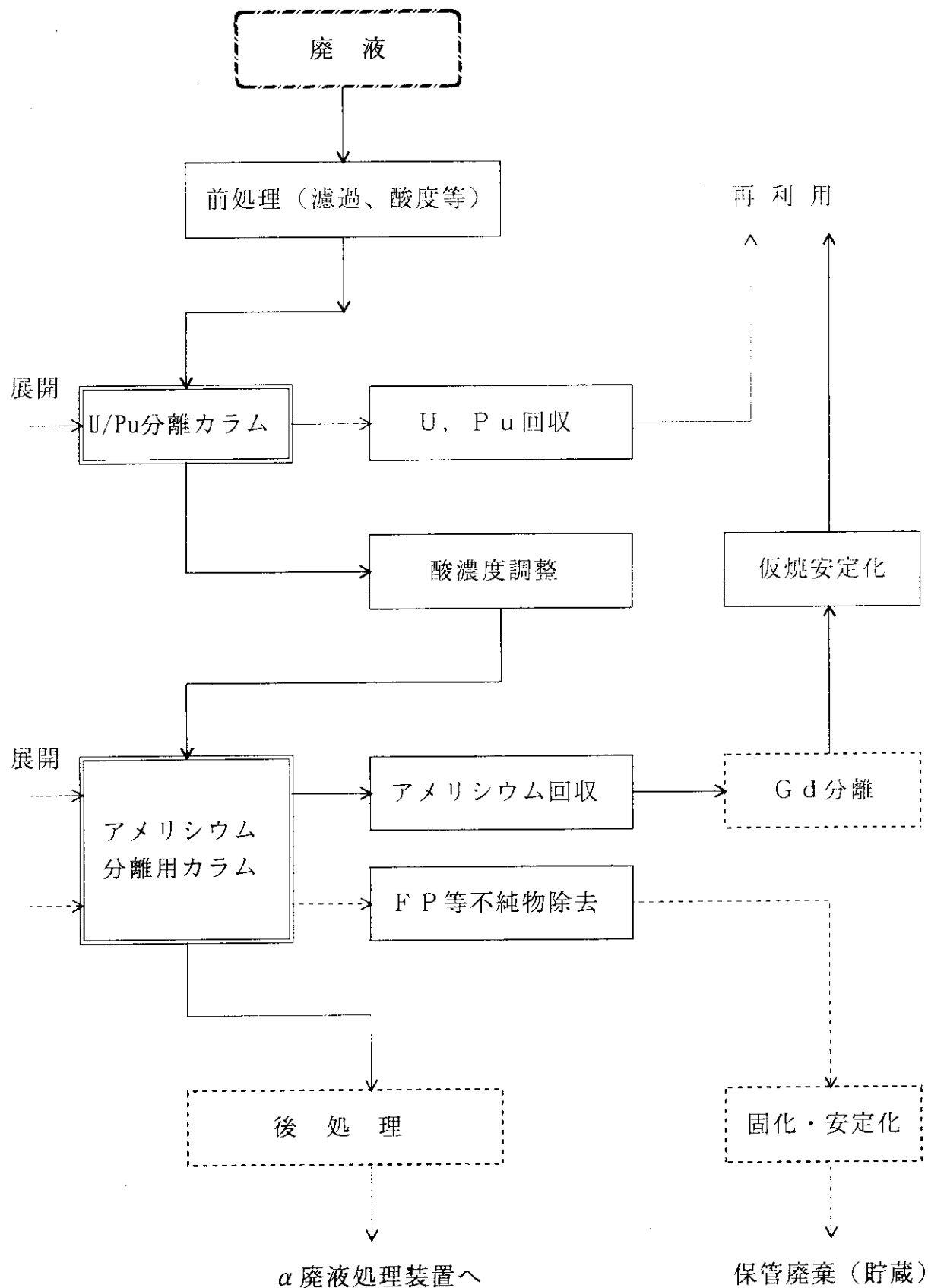


Fig. 4.1 Type I 廃液処理プロセスの基本構成

付録 アメリシウム分離法の
文献調査（まとめ）

付録 Am分離法の文献調査まとめ(1/5)

著者	年	分離目的	分離方法					試薬等	備考	文献	
			Cation	Anion	Inorg.	SM	Chelate				EX. Chr
Wheelwright	1969	精製PuからのAm回収 (PNL) ・原料Pu/Am:0.01-2 ・Shipping PR. Am-Cm-Pm分離 Am:1kg, Cm:50g, Pu:140g	○	○					Dowex1, x-3, 5 Dowex50w, x-8 Dowex50w, x-8 Dowex50w, x-8 Dowex50w, x-8 シュウ酸沈殿後AmO ₂ 数kgのAm回収	Pu除去 (6.5M HNO ₃) Am吸着 (0.5~1M HNO ₃) Zn型, DTPA, Am/Eu (置換) Zn型, NTA, Am/Cm シュウ酸沈殿後AmO ₂ 数kgのAm回収	1
Ryan et al.	1959	Pu回収及び精製	○						Dowex1, x-1, 4, 8 Permutit SK Amberlite IRA-400 Amberlite IRA-401 Duolite A-101	イオン交換樹脂の性能比較 Permutit SK が最良	2
Kamei et al.	1992	不溶性タンニン	○						Tannix	pH2 以上での結果 AmはpH2 で吸着能が最大 (硝酸領域でのプー旭未取得)	3
Koch et al.	1981	超Pu元素の回収 実験室規模: Am/Cm 90%回収 貯蔵PuからのAm回収 (実験室規模) Am: 99%の純度 貯蔵PuからのAm回収 (工学規模) 貯蔵PuからのAm回収 照射Am target処理							HDEHP+TBP DTPA+ 乳酸 TCMAN (tricapryl methyl ammonium nitrate) バルスカラム使用 Permutit SK Pu(NO ₂) ₃ を吸着 Levextrel-TBP Dowex 1x4 AG 50x12	逆TALSPEAKプロセス (Am, Cm 回収) シュウ酸沈殿後AmO ₂ シュウ酸沈殿後AmO ₂ 500kgPu, 3kgAm 回収 陰イオン交換樹脂の代替 (高い耐放射線性Tailing 小) Pu(IV)加圧陰イオン交換 干酸脱硝 Am, Cm, RE加圧陽イオン交換 溶離: 0.5M α hydroxy-i-butylric acid Am: 90-98% Cm: 85-95%回収	4

付録 Am分離法の文献調査まとめ(2/5)

著者	年	分離目的	分離法						試薬等	備考	文献
			Cation	Anion	Inorg.	SLM	Chelate	EX. Chr			
Horwitz et al.	1983	金属イオン吸着 PO(OH) ₂ , CP(OH) ₂					○		Diphonix	Sulfonic + -SO ₃ H Diphosphonic -PO(OH) ₂ × 2 高い酸濃度での吸着能良好 6 M硝酸U, Pu (~3×10 ⁴) kd Am (~100) 1 M硝酸U, Pu (~2×10 ⁵) kd Am (~2×10 ³)	5
Knighton et al.	1981	Rocky Flats でのAm回収 Am, Pu 不純物	○						Dowex50w, x-8	Pu:22.6g/l Am:2.3g/l 陽イオン交換樹脂からの選択的溶離: 1.5N HNO ₃ で不純物除去 シュウ酸沈殿後AmO ₂	6
Danesi et al.	1985	溶媒担持膜による分離			○				CMPO(0.25M) 担持 TBP(0.75M) flat sheet hollow fiber	polypropylene polypropylene Strip 液の硝酸濃度の維持 ・干酸、干酸トウキ/アモニウム ・膜+Primere JMT(1M)による硝酸の抽出 硝酸1M下での抽出のみ	7
Muscattello et al.	1986	硝酸廃液よりAm回収 Rocky Flats Plant 原廃液: Pu, Am 7M NO ₃ (1~10mg/l) の処理を改善する目的				○			○ hollow fiber Dowex50w, x-8 Sodium Titanate Zirconium tungstate Zirconium phosphate Bone char CMPO Amberlite XAD-4	6.9N NaNO ₃ + 0.1N HNO ₃ Am = 0.1 mg/l strip 液(0.25Nシュウ酸)からのAm除去 Sodium titanate が最大のKdを示した(pH=1) [H ⁺]=1~2M 0.2Mシュウ酸でFe錯化	8

付録 Am分離法の文献調査まとめ(3/5)

著者	年	分離目的	分離法						試薬等	備考	文献
			Cation	Anion	Inorg.	SLM	Chelate	EX. Chr			
Ramsey et al.	1981	LANLでのAm回収精製		○					Dowex1-x4 DBBP	7N HNO ₃ 下で陰イオン交換樹脂からのPu除去; Pu(IV)を(III)に還元蒸発による脱硝 シュウ酸沈殿後AmO ₂	9
Gray et al.	1981	Pu金属からのAm回収	○						TBP Dowex50w, x-8	シュウ酸によるPu, Feの錯化 Am溶解はH ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂ , 0.2M HNO ₃ で行った。 干酸による脱硝 シュウ酸沈殿後AmO ₂ , 98%以上のAm回収	10
Doto et al.	1981	溶液抽出によるAm回収(Hanford)	○						DBBP + CCl ₄ Dowex 50w	酸濃度の調整が重要 Am精製(6M HNO ₃ で溶解)	11
King et al.	1981	超Pu元素の分離回収(ORNL)	○	○					HDEHP (CLEANEX) DIPB (TRAMEX) Dowex 1-x10 Dowex 50w, x-8	不純物除去 RE FPの部分的除去 RE FPの除去、0m分離 加圧イオン交換	12
Campbell et al.	1981	加圧イオン交換	○						Dowex 50w, x-12	接触時間の短縮(10 ~ 100分の1) α hydroxy-i-butyric acidで溶解	13
Liljenzin et al.	1981	CTH アクチニド分離のコールド試験								過剰の硝酸: 50% TBPで除去が可能	14

付録 A m分離法の文献調査まとめ(4/5)

著者	年	分離目的	分離方法						試薬等	備考	文献
			Cation	Anion	Inorg.	SLM	Chelate	EX. Chr			
Lunetta et al.	1993	抽出クロマトグラフィーによるAm, Puの抽出						○	CMPO, TBP Amberchrom CG-71 HEDPA による分離	TRU・Spec U, Zrの共存によりDFは低かった。Uの分離、ZrのF ⁻ による錯化が対策として考えられる。	15
Mathur et al.	1985	キレート樹脂のイオン交換						○	Dowex A-1: R-CH ₂ -N(CH ₂ COOH) ₂	Pu:Pu(NO ₃) ₂ ²⁺ で吸着 Am/Pu 分離:pH=4.5 最大 UO ₂ ²⁺ はほとんど吸着なし HNO ₃ (1M以上) Pu: ●ANで	16
Alexandratos and Quillen	1987	Bifunctional Phosphinic Resin						○	R-PO(H)(OH)	0.25~4M HNO ₃ での測定 UO ₂ ²⁺ , Pu:4MHNO ₃ で高い D:50~500	17
Boke lund et al.	1989	7f ₂ の回収と化学精製(JRC, Karlsruhe)						○	TBP 担持polystyrene beads	200gの照射燃料の処理 TBP 抽出7f ₂ (共除染) HPLC7f ₂ (pH 勾配により7f ₂ のα-hydroxy-i-butyric acidで分離)	18
Kaneko et al.	1992	Pu4 ⁺ 及びAm3 ⁺ の選択的陽イオン交換						○	SnSbA TiSbA(2種類)	Kd(SnSbA) Am ³⁺ : 10' 10' Pu ⁴⁺ : 10' 10' 10' 10' Am: 横架橋液では性能が低下 Pu:0.5MHNO ₃ で10'(1.9M: 低下)	19

付録 A m分離法の文献調査まとめ(5/5)

著者	年	分離目的	分離方法						試薬等	備考	文献	
			Cation	Anion	Inorg.	SIM	Chelate	EX. Chr				Sol. Ex.
Hooper	1985	無機イオン交換体			○					Hydrous titanium Ox Manganese dioxide Titanium phosphate Zirconium phosphate Polyantimoninc acid Copper ferrocyanide	pH>1での吸着速度は大きい pH:3 PolyAn: Kd= ~2x10 ⁵ Hyd Titan:Kd= ~2x10 ⁵ 4M HNO3 PolyAn: Kd= ~2x10 ⁵ Hyd Titan:Kd= n. m.	20
Jarvis	1989	アクチニド分離							○	Lewatit OC 1023 (Levettrel-TBP)	少量分離	21
Kumagai et al.	1992	付交換を用いた再処理		○								22

付録引用文献

- (1) Wheelwright, E.J., A Comparison of Eluting Agents for the Ion-exchange Purification of Promethium, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 31, 3287-3293(1969)
- (2) Ryan, J.L. and Wheelwright, E.J., Recovery and Purification of Plutonium by Anion Exchange, *Industrial and Engineering Chemistry*, (1) 51, 60-65(1959)
- (3) Kamei, Y., Shirato, W., Morikawa, K., and Honda, Y., TRU Containing Waste Water Treatment by Using Insoluble Tannin, Preprint of 1992 Annual Meeting of AESJ, C29, 129(1992)
- (4) Koch, G. and Stoll, W., Transplutonium Elements, By-Products of the Nuclear Fuel Cycle, *Transplutonium Elements-Production and Recovery*, ACS Symposium Series, 161, 41-52(1981)
- (5) Horwitz, E. P., Chiarizia, R., Diamond, H., Gatrone, R. C., Alexandratos, S. D., Trochimczuk, A. Q., and Crick, D. W., Uptake of Metal Ions by a New Chelating Ion-Exchange Resin. Part I: Acid Dependencies of Actinide Ions, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (5)11, 943-966(1993)
- (6) Knighton, J. B., Hagan, P. G., Navratil, J. D., and Thompson, G. H., Status of Americium-241 Recovery at Rocky Flats Plant, *Transplutonium Elements-Production and Recovery*, ACS Symposium Series, 161, 53-74(1981)
- (7) Danesi, P. R., Chiarizia, R., Rickert, P. and Horwitz, E. P., Separation of Actinides and Lanthanides from Acidic Nuclear Wastes by Supported Liquid Membrane, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (1&2)3, 111-147(1985)
- (8) Muscatello, A. C. and Navratil, J.D., Americium Removal from Nitric Acid Waste Streams, *Chemical Separations, Applications, Volume II, Litarvan Literature*, 439-448(1986)
- (9) Ramsey, H.D., Clifton, D.G., Hayter, S.W. Penneman, R.A. and McKibben, J.M., Status of Americium-241 Recovery and Purification at Los Alamos National Laboratory, *Transplutonium Elements - Production and Recovery*, ACS Symposium Series, 161, 75-92(1981)
- (10) Gray, L.W., Burney, G.A., Reilly, T.A. Wilson, T.W. and McKibben, J.M., Recovery of Americium-241 from Aged Plutonium Metal, *Transplutonium Elements - Production and Recovery*, ACS Symposium Series, 161, 93-108(1981)
- (11) Doto, P.C., Bruns, L.E. and Schulz, W.W., Solvent Extraction Process for Recovery of Americium-241 at Hanford, *Transplutonium Elements - Production and Recovery*, ACS Symposium Series, 161, 109-129(1981)
- (12) King, L.J., Bigelow, J.E. and Collins, E.D. Experience in the Separation and Purification of Transplutonium Elements in the Transuranium Processing Plant at Oak Ridge National Laboratory, *Transplutonium Elements - Production and Recovery*, ACS Symposium Series, 161, 133-146(1981)

- (13) Campbell, D.O., The Application of Pressurized Ion Exchange to Separations of Transplutonium Elements, *Transplutonium Elements - Production and Recovery*, ACS Symposium Series, 161, 189-202(1981)
- (14) Liljenzin, J.O., Persson, G., Svantesson, I., and Wingefors, S., Experience from Cold Tests of the CTH Actinide Separation Process, *Transplutonium Elements - Production and Recovery*, ACS Symposium Series, 161, 93-108(1981)
- (15) Lumetta, G.J., Wester, D.W., Morrey, J.R., and Wagner, M.J., Preliminary Evaluation of Chromatographic Techniques for the Separation of Radionuclides from High-level Radioactive Waste, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (4)11, 663-682(1993)
- (16) Mathur, J.N. and Khopkar, P.K., Ion Exchange Behavior of Chelating Resin DOWEX A-1 with Actinides and Lanthanides, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (5)3, 753-762(1985)
- (17) Alexandratos, S.D., Quillen, D.R., and McDowell, W.J., Bifunctional Phosphinic Acid Resins for the Complexation of Lanthanides and Actinides, *Separation Science and Technology*, (2&3)22, 983-995(1987)
- (18) Bokelund, H., Apostolidis, C. and Glatz, J.P., Recovery and Chemical Purification of Actinides at JRC, Karlsruhe, *Journal of Nuclear Materials*, 166, 181-188
- (19) Kaneko, H., Tsuji, M., Abe, M., Morita, Y. and Kubota, M., Selective Exchange of Pu⁴⁺ and Am³⁺ by Titanium and tin Antimonates Cation Exchangers, *Journal of Nuclear Science and Technology*, (10)29, 988-995(1992)
- 20) Hooper, E.W., "The Application of Inorganic Ion Exchangers to the Treatment of Alpha-bearing Waste Streams", IAEA-TECDOC-337(1985)
- 21) Jarvis, N.V., "Small-scale Recovery and Separation of Actinides Using Tri-n-Butyl Phosphate Extraction Chromatography", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 7(6), 1077-1088(1989)
- 22) Kumagai, M., Yamaguchi, M., Takashima, Y., Kawakami, F., Satoh, M., Fujihara, H., Makiguchi, M. and Takahashi, K., Reprocessing of Spent Nuclear Fuels with a Newly Developed Ion Exchange Process, *Proc. of IMechE*(1992)