

TRUEXプロセスに関する技術調査 報告書

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1991年3月

株式会社 ペスコ

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒107 東京都港区赤坂1-9-13

動力炉・核燃料開発事業団
技術協力部 技術管理室

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to: Technical Evaluation and Patent Office, Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation 9-13, 1-chome, Akasaka, Minato-ku, Tokyo 107, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation)

TRUEX プロセスに関する技術調査報告書 正誤表

頁	行	誤	正
英文要旨	9	planing	planning
	14	those of	削除
	15	which have	having
	17	conformation	confirmation
	18	realisation	realization
目次 1	15	実施の状況	実施状況
2	10	ICPO	ICPP
	11	CMPP	CMPO
	28	DIDPA 法 TRUEXプロセスとの比較	DIDPA 法, TRUEX 法, Malonamides 法の比較
2	2	(1988)	(1988) ³⁾
3	23	Ⅲ, VI	Ⅲ, IV
7	4	TRU	TRU 元
9	28	ZrO ₂ ×	ZrO ₂ ×
11	2	仮燃	仮焼
	17	Mc Issac	McIssac
12	2	Figure 2	Figure 3
13	23	CNPO	CMPO
14	5	Laborafory	Laboratory
35	3	TRUEX プロセス	TRUEX プロセスフロー
36	2,16	Φ	ΦD
37	18	1.6 倍	1.6
38	1	DSW	DSW, CAW
39	9	しゅう酸	硝酸
40	14	粘調	粘ちゅう
	20	はめる	かける
	29	発大	発火
41	23	比較	比重
42	1	a	al
		(1984)	(1984) ⁴⁾
43	3	Feed	Fuel
	14	Pertitioning	Partitioning
58	☒タイトル	しゅう酸	硝酸
63	表タイトル	…… Solutions	…… Solutions ⁴⁾
64	表タイトル	……比較	……比較 ^{1, 2, 4, 5)}
	Al-DSW欄	0.064	0.046
	FP欄	Tc	Te
77	表タイトル	…… Solutions	…… Solutions ¹⁾
78	表タイトル	……Feed	…… Feed ^{1, 2)}
82	表タイトル	……の比較	……の比較 ⁴⁾
83	表タイトル	……の比較	……の比較 ⁴⁾
96	8	対放射線	耐放射線
104	1	……プロセス ¹⁾	……プロセスの概要 ¹⁾
	2	……の分離のみが……	……の分離 (以下行末まで削除)
	3~5	本文削除	別紙 第1節本文 を入れる。(6行に続く)
128	4	報告	報告 ⁶⁾
130	設備-DIDPA欄	供給	供給液
	設備-Malonamides欄	実証	実施

TRUEXプロセスに関する技術調査報告書正誤表(2)

頁	行	誤	正
1	6	100 nCi/g以下に	100 nCi/g未満に
9	15	用いられる	用いる
37	4	Aw	AW
	11	Pv	Pr
38	16	1.2 部	1.2 倍
39	6	DH ₂ C ₂ O ₄	D _{H₂C₂O₄}
41	21, 25	0φ[0φD[
64	表タイトル	肩つき ^{1, 2)}	肩つき ^{1, 2, 4~6)}
89	表中段	・DH ₂ C ₂ O ₄	・D _{H₂C₂O₄}
	Fig. または Table 欄	Fig.4	Fig.13
104	第2パラグラフ 1 2	塩基性 ---関係がある。	塩基度 ---関係がある。 (Table 3 参照)
	下から13 12	D _{Am} ---において	D _{Am00} ---において
105	9	実験か	実験が
128	3	ために	ための
130	Malonamid -es 欄	Am, Pu ← <input type="checkbox"/>	Am, Pu, Ln ← <input type="checkbox"/>

TRUEXプロセスに関する技術調査

星野 忠也※

要 旨

TRUEXプロセスに関する技術情報について、動燃団殿所有の文献をベースに調査を行った。現在入手できる情報を整理統合し、プロセス評価に必要な情報の有無を明確にし、今後必要となるR&Dを洗い出すことを目的とした。

本調査では、アメリカおよびイタリアにおける TRUEXプロセスの開発の現状を紹介すると共に、TRUEX溶媒の物性および TRU, FPその他金属元素の抽出・分離性についてデータを整りし、このプロセスの評価に資するデータ集を作成した。

また TRUEXプロセスと同じ目的で開発されている DIDPAプロセス（日本原子力研究所）、Malonamidesプロセス（フランスCEA CENFAR）および TRUEXプロセスの利害得失について比較して整理した。

さらに TRUEXプロセスの適用性を確認するために必要なR&Dおよびその実用化をはかる上で必要なR&Dの項目を抽出した。

本報告書は、(株)ペスコが動力炉・核燃料開事業団殿との契約により実施した業務の成果である。

契約番号：010C0072

事業団担当部署：河田東海夫（東海事業所再処理技術開発部機器材料開発室）

※：(株)ペスコ エンジニアリング事業部

Literatures Survey on TRUEX Process Technology

Tadaya Hoshino ※

Abstract

Based on literatures collected by PNC, technical informations of TRUEX process has been surveyed.

In order to make clear whether the informations necessary for the process evaluation are available or not, informations obtained from the literatures are arranged and combined for future R&D planing.

This report describes a present status of TRUEX process development in the US and Italy, the data on physical properties of TRUEX solvent, and extraction-separation behaviors of TRU, FP and inactive elements have been arranged and filed for the process evaluation.

Merits and demerits of the TRUEX process have been compared with those of two other processes (DIDPA : JAERI and Malonamides : CENFAR) Which have the same objectives as that of the TRUEX process.

Further, R&D plans necessary for the conformation of applicability and for the realisation of this process have been proposed.

Work performed by PESCO Co., Ltd. under contract with Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation.

Contract No. : 010C0072

PNC Liaison : Tomio KAWATA (Tokai Works Reprocessing Technology Development Division
Components and Materials Development Section.

※ : Pesco Co., Ltd. Engineering Division

目 次

1. まえがき	1
2. TRUEXプロセスの開発の現状（概要）	1
2.1 緒 論	1
2.2 TRUEXプロセスの化学	2
一 般	2
TRUEXプロセスの溶媒	4
TRUEXフローシートの特徴	4
溶媒損傷と洗浄	5
2.3 TRUEXプロセスの展開	6
展開の誘因	6
2.4 Hanfordサイト	6
PFPP廃棄物	6
プロセスフローシート	6
開発／実施の状況	8
他の Hanford廃棄物	9
2.5 Idahoサイト	10
2.6 Los Alamosサイト	11
開発／実施状況	12
2.7 LWR燃料再処理で発生する HAWへの適用性	13
2.8 イタリアにおける TRUEXプロセスの展開	14
2. 参考文献	16
2. 図表集	18
3. TRUEXプロセスデータファイル	34
3.1 処理対象廃液組成	34
3.1.2 TRUEXプロセスフローシート	34

3.2	TRUEXプロセスのフローシートの特徴と溶媒	35
3.3	溶媒のローディングと第3相生成	35
3.4	Diluentの組成	35
3.5	TRUEXプロセスにおける分配データ	35
3.5.1	TRUEXプロセスにおける Am(TRU)の分配データ	35
3.5.2	TRUEXプロセスにおける FP, FPREの分配データ	36
3.5.3	合成模擬 DSWに適切な放射性核種をスパイクした 溶液を用いたバッチ向流抽出分離試験データ	38
3.5.4	TRUEXプロセスにおける硝酸、蔞酸およびTcの分配データ	39
3.6	ICPO Fluorinel抽出廃液を用いた TRUEXプロセス試験データ	39
3.7	CMPPの物性と安全性等	40
3.	参考文献	43
3.1~3.5	図表集	44
3.6	図表集	91
4.	他のプロセスとの比較	96
4.1	DIDPAプロセスの概要	96
4.1.1	DIDPAプロセスの特徴	96
4.1.2	TRPの高レベル廃液への適用	96
4.1	参考文献	97
4.1	図表集	98
4.2	Malonamidesプロセスの概要	104
4.2.1	Diamides によるアクチナイドの分離	104
4.2.2	TRPの高レベル廃液への適用	104
4.2.3	Diamides の抽出データ	105
4.2	参考文献	107
4.2	図表集	108
4.2.3	図表集	116
4.3	DIDPA法 TRUEXプロセスとの比較	128

5. TRUEXプロセスのR&D	132
6. あとがき	136

TRUEXプロセスに関する技術調査報告書

1. まえがき

TRUEXプロセス (Transuramium Extraction Process)は一般的なアクチナイドの抽出/回収プロセスである。このプロセスは硝酸または塩酸廃液中の TRU (超ウラン元素) の濃度を廃棄体で $<100\text{nCi/g}$ にするために開発された。(アメリカにおいては non-TRU 廃棄物は廃棄体で $<100\text{nCi/g}$ と定義されている。)多くの場合、TRU濃度が 100nCi/g 以下になった廃液は安全に安価に地表貯蔵のためにセメント固化体にすることができる。一方回収された TRU部分のみが、減溶比が $1/100\sim 1/1000$ のオーダーとなり、深地層埋設が必要となる。

現在アメリカで貯蔵されている TRU廃液または廃棄物は、国防用の再処理施設およびブルトニウム生産施設で発生したもので、商用軽水炉の使用済燃料の再処理で発生する高レベル廃液と比べると組成(例えば TRU, FPおよび非放射性元素等の濃度)はかなり異なっている。

今回の調査ではこのような点を考慮して、これまでに得られた技術情報を調査し、動燃団殿の再処理施設で発生する高レベル廃液へ TRUEXプロセスを適用する場合に必要な情報を整理収集することとした。

さらに得られた有用な情報をもとに、TRUEXプロセスの東海再処理工場の高レベル廃液への適用性を確認し、実用化をはかるためのR&D計画を提案した。

2. TRUEXプロセスの開発の現状(概要)

2.1 緒論

TRUEXプロセスは、酸性(硝酸塩または塩化物)核廃液から全アクチナイドを除去するための、新しい包括的な液-液抽出プロセスである。^{1, 2)} このプロセスは、非常に効率が高く、フレキシビリティが大きいため、アメリカおよび他の国で TRU廃棄物のコスト効果的管理および処分のために、広く利用されようとしている。アメリカでは、TRU廃棄物は半減期が20年以上の TRUを $\geq 3.7 \times 10^6 \text{Bq/kg}$ 含んでいる廃棄物とされている。

本章では関連した化学を簡単にレビューし、数か所の USDOEサイトの特定の酸性溶液を処理する TRUEXプロセスをフローシートの開発と展開の現状の概要について述べる。

アメリカにおける TRUEXプロセスの開発については、動燃団殿の TRUEX法関連資料集の

中から最新の総説、W. W. Schulz and E. P. Horwitz, "The TRUEX Process and the Management of Liquid TRU Waste" Sep. Sci. and Tech. No.23, pp1191-1210(1988)の内容を全訳に近い形で紹介する。

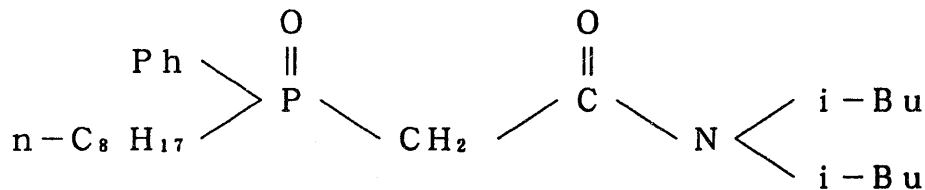
ここで紹介した総説以降の文献で内容的に関連のあるものについてはそれらの内容を追加すると共に、引用文献を参考文献のリストに追加した。

またアメリカにおける開発の現状のあとに、イタリアで行われている TRUEXプロセスの R&Dの現状について、入手した文献をもとにその概要を紹介する。文献中のデータはデータ集に加え参考文献リストにそれらの文献を追加した。

2.2 TRUEXプロセスの化学

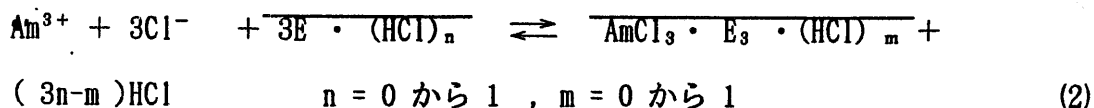
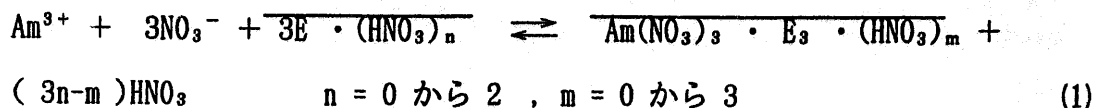
一 般

TRUEXプロセスは、ANLにおいてE. P. Horwitzおよび共同研究者によって開発された。³⁻⁷⁾ TRUEXの主要成分はOctyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl phosphine oxide [OφD (iB) CMPO または単に CMPO と略記] と呼ばれる新しいアクチナイド-ランタニドの選択的抽出剤である。その構造式は次の式で示される。



CMPOは、N. J. RahwayのM&T Chemical 社から市販されており、溶媒抽出 (SX) グレード (純度>95%) のものを利用できる。SX-グレードのCMPOの重要な仕様の1つは、希HNO₃による Am(III) の逆抽出効率を低下させる或る種の酸性不純物、例えばOctyl phenyl-phosphinic acid の含有量が<0.02%であることである。^{8a)}

CMPOは、アクチナイドの抽出剤として非常に好ましい性質を与える置換グループのユニークな組合せを持っている。^{8b)} 最も注目すべきことは、CMPOが低HNO₃濃度から高HNO₃濃度まで、また中程度の HCl濃度から高 HCl濃度までにわたって3価のアクチナイドを抽出する能力を持ち、TBPと混ぜた場合、希釈剤の幅広い種類について相両立性を持っていることである。3価(4価および6価と同様に)のアクチナイドと3価および4価のランタニドのニトратおよびクロロ錯体の抽出において、CMPOは中性抽出剤として振る舞う。抽出された種の化学量論は抽出剤依存性とローディングの研究によって決められている。^{8b, 9)} HNO₃および HClからの Am(III) の抽出平衡は、次の式によって表される。



ここでEは抽出剤を表しバーは有機相中の種を示している。両方の場合、錯体は無水であると思われる。すなわち Am(III) の水和水は3価の陽電荷を持ったアクチナイドと電気的に陰性のPhosphoryl oxygen との間に形成される強力なイオン双極子結合によって除去される。上式に示したように、抽出剤の陽電価型は、高い酸性度を示し、塩基性のPhosphoryl oxygen 電子供与グループに対する水素イオンと Am(III) の間の競争にも拘らず Am(III) を抽出することができる。この性質はCarbamoyl methylphosphorylグループを持つ抽出剤の特徴であり、Phosphorylグループが金属イオンと結合する際にCarbamoyl グループの陽電子化によって説明することができる。陽電子化されたCarbamoyl グループは、恐らく静電的な相互作用により、近づきつつある酸に対してシールドとして作用するであろう。E. P. Horwitzらは、この性質を分子間バッファ効果と呼んでいる。^{8b)}

この効果は単一反応基を持ったPhosphine oxide と脂肪族アミドとを混ぜた時には存在しない。この仮説は、0φD (iB) CMPO によって抽出されたマクロ濃度の Nd(III) の硝酸塩または塩酸塩を含む溶液のFTIRの研究¹⁰⁾ および化学分析によって支持されている。⁹⁾ (NdはAmと同じ挙動をする) 両方の研究は金属イオン・CMPO錯体と会合している HNO₃ と HClの存在を示している。赤外研究によれば、Nd錯体中のカルボニル基は抽出がおこると陽電荷を持つことを示している。

3価、4価および6価のアクチナイドを広い範囲のHNO₃濃度から、および中程度から高い HCl濃度から抽出するCMPOの効率をFigs 1、2 および3にそれぞれ示す。

III、VI、VおよびVI価の酸化状態におけるアクチナイドの分配比、Dの差は複雑でない単一反応基の抽出剤によるアクチナイドの抽出挙動の代表的なものであるが、分配比の値はCMPOによって非常に高くなっている。

Figs 1、2 および3のデータは、低、中酸濃度においてAmニトレート-CMPO錯体は、Amクロロ-CMPO錯体より一層抽出されやすいことを示している。この抽出力の差は、ソフト電子供与体の性質および硝酸イオンに比べて、塩素イオンの方が水和水エネルギーが大きいこ

とによる。しかしながら、Amクロロ錯体の抽出は塩酸の活性度係数が濃度と共に急速に大きくなるため可能となる。 D_{Am} は塩素イオンの活性度の3乗に依存するため(Eq. 2 参照)、Fig. 3 に示されるように HCl 1 M以上で分配比が急速に上昇することがわかる。図1 に示す硝酸系で注目すべき特徴は、0.7 Mから 6 M HNO_3 の範囲で D_{Am} が酸濃度の影響をあまり受けないことである。これは分子間のバッファ効果が起こっている領域である。塩酸系における同様な領域は、HCl濃度が 8 M以上では第3相が生成するため研究が出来ないので明確ではない。

TRUEXプロセスの溶媒

Table 1 に種々のタイプの廃液に用いられる TRUEXプロセスの溶媒の組成をまとめて示す。硝酸酸性廃液を処理する場合には、TRUEXプロセスの溶媒は常に TBPを含んでいる。

TBPの第1の機能は、CMPO-パラフィン系混合物を金属硝酸塩と/または硝酸溶液と平衡にした時に、第2有機相の生成(“第3相”の生成)を防止するものである。^{4, 5, 11})しかしながら、TBP過剰でCMPOを使用すると、相両立性の改善に加えて多くの他の有益な効果をもたらす。TBPは 1 M HNO_3 以上で、 D_{Am} の酸性度に対する感度を低下させ、2 M HNO_3 以上で D_{Am} を高め、1 M HNO_3 以下で D_{Am} を下げ、酸性の溶媒損傷生成物の影響を低下させる。^{1, 2, 4, 5})高溶媒ローディングの場合を除き、 CCl_4 および TCE希釈剤については、第3相生成が容易に起こらないが、TBPはTCE/ HNO_3 および TCE/HClの両系の相両立性を改善する。^{9, 11, 12})しかしながら、TCE/ HNO_3 系においてのみ TBPは D_{Am} に有益な効果を示す。対応する HCl系では、TBPは D_{Am} をわずかながら低下させる効果を示す。^{9, 12})

TRUEXフローシートの特徴

Table 2 に異なった種類の廃液に用いられる TRUEXプロセスのフローシートの特徴をまとめて示す。全ての TRUEXフローシートの基本的な特徴は本質的に同じである；高硝酸塩または高塩酸濃度の供給液の抽出、不純物の除染効率を上げるための洗浄ステップおよび低硝酸塩または塩酸濃度で、錯化剤例えば弗化物または砒酸イオンの共存下で行われる逆抽出ステップからなる。

ランタニドを別にして、TRUEXプロセスは供給液が硝酸水溶液の場合、大部分の普通の金属および非金属の不純物に対して、非常によい除染効果を与える。硝酸酸性廃液を処理するためのフローシートの差は、第1にPPが存在するか否かによって決められる。アクチ

ナイドは別にして、CMPOは3価の軽いランタニドを抽出し、Zr、Tc、PdおよびFeも僅かではあるが抽出する。¹⁻⁶⁾ 高 HNO_3 濃度ではZrとFeの抽出が増し、中 HNO_3 濃度ではTcとPdの抽出を促進する。⁸⁾ FeとZrならびにある程度のPdの共抽出は、供給液に蓚酸を加えることによって、大いに抑制することができ、 HNO_3 -蓚酸洗浄によってこれらの元素の除染を高めることができる。

CMPOの注目すべき特徴の1つは、4価および6価と同様に3価のアクチナイドを塩酸塩溶液から抽出できることである。しかしながら、硝酸系における抽出と異なり、効果的にAm(III)を抽出するためには、HClおよび/または MgCl_2 または CaCl_2 を加えて塩酸塩濃度を高くしなければならない。⁸⁾ その上、CMPOは塩酸塩溶液から抽出する場合には、多くの金属不純物に対するアクチナイドの選択性が高くない。例えば、Zr、Fe(III)、Sn、ZnおよびCdはHCl溶液からすべて効率よく抽出される。それにも拘らず、アルカリおよびアルカリ土類の塩化物および塩化アルミニウムに対して選択的にアクチナイドを抽出する。アルカリおよびアルカリ土類の塩化物は塩酸塩廃棄物中の主要成分である。

TRUEXプロセスの魅力的な特徴の1つは、Fig. 2の0.02Mから0.1M HNO_3 の間のDの値を示す曲線およびFig. 3に示されるように、酸濃度を適切に選ぶことによって、4価と6価のアクチナイドと3価のアクチナイド(およびランタニド)とを選択的に分離できることである。例えば、0.04M HNO_3 または2M HCl は選択的にAm(III)(およびもし存在すれば3価のランタニド)を逆抽出し、4価と6価のアクチナイドの大部分を有機相中に残すことができる。薄い HNO_3 -HF水溶液は4価のアクチナイド[例えば、Pu(IV)、Np(IV)]および残ったAm(III)を効率よく除くことができる。6価のアクチナイドは0.25M Na_2CO_3 溶液による溶媒洗浄の間に除かれる。他方、3価、4価および6価のアクチナイドは0.1M蓚酸を用いて一緒に逆抽出することができる。

溶媒損傷と洗浄

CMPOの加水分解と放射線損傷は、アルゴンヌのグループ^{13, 14)}によって過去2年間、広範囲にわたって研究された。CMPOの加水分解および放射線損傷は、いずれの場合も中性および酸性の化合物を生成する。有害とみなされる唯一の分解生成物はOctyl(phenyl)phosphinic acid H [O(ϕ)P]である。H [O(ϕ)P]はAm(III)の逆抽出効率を低下させる；しかしながら、0.25M Na_2CO_3 による溶媒洗浄ステップの間に容易に除去される。これまでに行われた溶媒損傷の研究は、実際のプロセスに用いられる時にうけるであろうと考

えられるより厳しい処理をうけた TRUEXプロセス溶媒について行われている。大抵のこれらの処理をうけた場合においても、プロセス溶媒は十分に最初の状態を回復させることができた。それゆえ、加水分解または放射線損傷が TRUEXプロセス溶媒の性能に重要な有害作用を及ぼすとは思われない。

2.3 TRUEXプロセスの展開

展開の誘因

3つの U. S. DOE サイト〔Hanford, Los Alamos National Laboratory (LANL), Idaho Falls〕のエンジニアおよび科学者らは、これらのサイトで発生した種々の候補となる酸性廃液に対して TRUEXプロセスを適用する計画を進めている。HanfordとLANLにおける TRUEXプロセス展開の仕事は比較的先に進んでいるが、Idahoサイトにおいては、TRUEXプロセスのフィジビリティスタディが進行中である。

DOEの3つのサイトの全てにおける実際的な廃棄物管理問題は、TRUEXプロセスの展開を考える強い動機を与えている。これらの3つのサイトのそれぞれにおいて発生した多量の或る種の酸性廃棄物から TRU元素、特にAm-241を除去することにより、それらの廃棄物を高価な深地層処分を必要とする TRU-タイプ廃棄物 ($\geq 3.7 \times 10^6$ Bq/kg) から、多くの場合、浅地層施設に安全にしかも安価に処分できる低レベル廃棄物に変えられるであろう。

2.4 Hanfordサイト

PFPP廃棄物

Hanfordサイトにおける TRUEXプロセスの主要な適用は、Plutonium Finishing Plant (PFPP) の酸性水溶液 (Table 3) からのAm-241とPuの除去である。PFPP廃液のU濃度は、Uを含んだスクラップを処理するか否かによって0から最高約0.02Mに及ぶ。PFPP廃棄物は通常不活性元素も放射性ランタニドも含まず、また、CMP0によって或る程度抽出される他の元素 (例えば、Zr、Tc、Pd) を含んでいない。それゆえ、多くの点で PFPP酸性廃液は TRUEXプロセスの“理想的”供給液である。

プロセスフローシート

Table 3 に記載された代表的組成の硝酸酸性廃液からPuとAmを除去するための一般的

TRUEXプロセスのケミカルフローシートは参考文献9に示されている。

PPF廃液を処理するために用いられるフローシートの特徴は次の通りである。

- PPF酸性廃液を TRUEXプロセス溶媒 (0.25M CMPO-0.75M TBP-TCE) と向流接触させ Am-241 と Pu を抽出する。条件 (5 段、O/A 流量比=0.3) は抽出廃液中の TRU 素の全濃度を 3.7×10^5 Bq/kg (10nCi/g)、TRU 廃棄物の限度の1/10に下げないように選定した。
- PPF廃液中の U は Pu と Am と一緒に抽出される；少量の Fe も一緒に抽出される。向流抽出カラム条件下における Fe(III) の分配比はおよそ0.29である。PPF廃液の他の成分 (Table 3) は TRUEXプロセス溶媒によって抽出されない。
- 一緒に抽出された Fe は、CMPO抽出溶媒を少量の0.25M HNO₃ と接触させることによって除くことができる。一般に4段の洗浄が望ましい。
- 事実上すべての Am-241 は、1%以下の Pu と共に、等容量の0.05M HNO₃ と向流接触 (5 段) させることにより、洗浄された CMPO 相から効果的に逆抽出することができる。先に有機相から洗浄されなかった Fe の大部分は Am-241 洗浄液中に見出される。
- Am-241 の除去に続いて、有機相は半分の容積の0.05M HNO₃-0.05M HF 溶液と接触させ (4 段) 残った Am-241 と Fe と共に Pu を逆抽出する。Pu プロダクト溶液は、PPF の一部である Pu 回収施設 (PRF) の TBP 抽出工程にリサイクルするのに適したものである。
- Am-241 および Pu と一緒に抽出される極く少量の U は TRU のそれぞれと共に逆抽出される。しかしながら、薄い NaCO₃ 溶液は、陰イオンの U(VI) トリカルボナト錯体の生成により、CMPO-TBP-diluent 相から U を除くことができる。炭酸塩溶液は、前述の通り、TRUEXプロセス溶媒から TBP および CMPO の分解生成物を除去するための洗浄液としても用いられる。前の HNO₃-HF で CMPO 試薬から Pu と Am-241 を非常に効率よく除去できるので、溶媒洗浄に使用した炭酸塩溶液は低レベル廃液となる。

TRUEXプロセスで PPF廃液を処理したプロダクトの1つは Am-241 と少量の Pu と Fe を含んだ薄い HNO₃ 溶液である。現在のところ、この Am 濃縮液は Hanford サイトでの中間貯蔵に適した高密度固化体とし、最終的に New Mexico の廃棄物隔離パイロットプラント処分場へ送り、処分することを予定している。もちろん、何かの理由で要求があれば Pu と Fe を分離し

てAm-241を精製し、有用な用途に適したプロダクト、例えばAmO₂を製造することができる。

Table 3には示されていないが、 PFP廃液の典型的なものは、様々な量の TRUを含む細かく粉碎された固体（直径～1 μm）を含んでいる。これらの固体はPuO₂、珪酸マグネシウム（ PRFの TBP抽出プロセスの相分離を改善するために添加）、および PRFの抽出プロセスで加えられた他の同定できない種々の固体を含んでいる。微粉碎された物質は、通常高濃度の TRU元素を含んでいるので、 TRUEXプロセスの抽出廃液が 3.7×10^6 Bq/kg以下（ $\leq 100n$ Ci/g）の TRU元素を含むことを保証するために除去しなければならない。 TRUを含んだ固体の除去は、 TRUEXプロセス操作に先立って PFP廃液をろ過し、 TRUEXプロセス後、抽出廃液を深層珪藻土ろ過することにより十分達成できる。

開発／実施状況

Westinghouse Hanford Companyの指導の下に、 ANLの職員は1987会計年度の終わりに、日常のCMPO-TBP-TCE溶媒の洗浄のためのリファレンスフローシートを含む、 TRUEXプロセス技術に必要な全ての開発を終了した。 ANLの開発努力の主要部分は、4 cm径の遠心抽出器による成功裏に行われた TRUEXプロセスの向流実証を含んでいる。 ANLの試験は、Am-241、PuおよびUを供給液レベルに合わせてスパイクした合成 PFP廃液を用いた。定常状態における抽出廃液は、わずかに約 10^5 Bq/kgの TRU元素を含み、設計基準の 3.7×10^5 Bq/kgまたは低レベル廃棄物に要求される 3.7×10^6 Bq/kgより十分低い値であった。

TRUEX技術の移転を促進するために、 ANLは3台の遠心抽出器を製作し Hanfordサイトに出荷すると共に、キログラム量の溶媒抽出（SX）グレードのCMPOの入手を援助した。エンジニア（Rockwell Hanfordおよび後にWestinghouse Hanford社）は Hanfordサイトにおいて、 TRUEXプロセス溶媒抽出および固-液分離装置ならびに付属タンクおよび移送配管を組み立て、非放射性溶液を用いて試験を行った（Figure 4）。1987会計年度の後半に、この実験室規模の装置のセットは、 PFPの実廃液を用いた TRUEXプロセスの計画された一連の試験を行うために、 PFPの中のグローブボックス施設内に設置された。

Table 4 に、 PFPの中の実廃液を用いて成功裏に行われた、向流 TRUEXプロセスの最初の2ランの試験条件と結果を示す。実験室規模の装置の全てのユニットは極めてよく機能を果たした。クロス流マイクロフィルターユニットは、 PFP廃液の試料から細かく粉碎された固体を十分効果的に除くことができた。繰り返し2回行った各ランで、10 lの清澄液供給液を遠心抽出機で、何の困難もなく約40minで処理できた。最も重要なことは、各ラ

ンの抽出廃液中の TRU元素の濃度が、TRU廃棄物の仕様である 100 n Ci/g の1/10ないし1/100であった。8段の代わりに16段の抽出器を用いる、追加の TRUEXプロセス試験が、種々の濃度の TRU元素を含んだ PFP廃液について進行中である。

PFPにおける TRUEXの展開の最初の計画は、1991会計年度に原型規模（10cmφ遠心抽出器）のプロセス運転開始を考えた。Hanfordサイトにおける現在未解決のいくつかの重要問題（N-原子炉の運転再開、将来の PFPの使命等）のために、PFPにおける生産規模の TRUEXプロセスの実施の実際の期日は全く決まっていない。現在（1988会計年度）の計画は、設置された実験室規模の溶媒抽出／固液分離装置の運転を PFPの実廃液を用いて継続するものである。このような試験の結果は、技術的な基礎を高め、展開の決定を支持し、Hanfordサイトの他の候補廃液による TRUEXプロセスに対して有用な TRUEXプロセスの運転経験を提供することが期待される。

他の Hanford廃棄物

PFP廃棄物に加えて、TRUEXプロセスは、錯化剤濃縮液（CC）、中和脱被覆廃液（NCRW）およびもし再度処理することが決まれば一重タンク（SST）廃液を含むいくつかの他の Hanfordサイトの廃棄物から TRU元素を除去するのに用いられることができる。それぞれの場合において、これらの TRU廃棄物を分離し、浅地層処分に適した大容量の低レベル廃棄物と少量の深地層処分を予定している TRU廃棄物に分けることは、相当な経済的誘因があるように思われる。

錯化剤濃縮液（Table 3）は、主要有機種の多くの放射線および化学的損傷生成物に加えて、高濃度のEDTA、HEDTA およびくえん酸のような種々の有機錯化剤を含むアルカリ性廃液である。CC廃液は1983年以前の Hanfordの Purexプロセスの高レベル中和廃液から、先の Sr-90回収の間に発生した。模擬廃液を用いたベンチスケールの予察試験の結果¹⁵⁾ は、TRUEXプロセスは酸性にしたCC廃液から TRU元素を除去する優れた方法を提供することをはっきり証明している。実際のCC廃液を用いた限られたバッチ試験の結果は模擬廃液のデータと一致した。

現在約 2,300m³の中和脱被覆廃液（NCRW）が Hanfordサイトに貯蔵されている。この廃液はジルカロイ被覆N炉燃料の化学的脱被覆の時に生じた使用済NH₄F-NH₄NO₃廃液をアルカリ性にした時に沈殿した固体（主としてZrO₂×H₂O）から構成されている。NCRWは TRU廃棄物に分類されるに十分な TRU元素を含んでいる。実際のNCRWについての予備試験では、

HNO_3 または HNO_3 -HF 溶液に溶かして満足すべき TRUEX プロセスの供給液が得られることがわかった。

Hanford サイトの 149 の一重タンクは、 $150,000 \text{ m}^3$ の固体塩ケーキ（例えば水溶性 Na 塩）、固体スラッジ（主として水和した Fe(III) 酸化物）および少量の間隙液の混合物を含んでいる。実質的に SST 廃液中のすべての Pu、Am-241 および Sr-90 はスラッジ部分に含まれている。SST 廃棄物をどのようにしてどこへ最終的に処分するかは、まだ決まっていない。しかしながら、回収できる SST 廃棄物は水で処理して、塩ケーキ部分を溶解させることが期待される。不溶解スラッジを分離して得た水溶液は、多分浅地層施設への処分に適した低レベル廃棄物であろうと考えられる。溶解したスラッジ部分は TRUEX プロセスに適した供給液である。模擬溶解スラッジ廃棄物についての広範囲の実験データは、スラッジの酸性（ HNO_3 または HNO_3 -蔞酸）溶液から全ての TRU 元素を除去するのに TRUEX プロセスが適用できることを示している。⁶⁾ TRUEX プロセスによる含 TRU スラッジの処理は、深地層処分が必要な廃棄物の量を大いに減少させることができる。

2.5 Idaho サイト

Idaho 化学処理プラント (ICPP) は、USDOE の Idaho サイトに位置し、高濃縮ウランを含む照射済核燃料のための多目的再処理施設である。現在および過去において ICPP で定常的に処理されたものは、SUS 被覆高速炉燃料および Al 被覆試験炉燃料に加えて、ウランの燃焼前の濃縮度が 50%~93% の Zr 被覆燃料を含んでいる。種々の高濃縮燃料の溶解に用いられる Fluorinel プロセスは、中性子毒として Cd および B を含む HNO_3 -HF 溶液を溶解液として使用する。

ICPP においては、Fluorinel プロセスの溶解槽の溶液からの U の溶媒抽出の際に発生する高レベル廃液は、仮焼され酸化物の混合物として Idaho サイトの大きな SUS 容器の中に貯蔵されている。ICPP で処理される燃料および燃料溶解に必要とされるプロセス試薬の特性から、廃仮焼体の中に多量の不活性物質を含んでいる。例えば、標準 Fluorinel プロセスで得られる仮焼体は、代表的な例として、(Wt%) で 56.5CaF_2 , 32.2ZrO_2 , 6.0CaO , $5.5\text{Al}_2\text{O}_3$, 4.1CaO , 0.5-2 全硝酸塩、および 0.5-1.5 その他を含んでいる。(仮焼前に、廃液に過剰の Ca を加え弗化物を不活性の CaF_2 にする。) アクチナイドと FP は仮焼体の 1 Wt% 以下にすぎない。約 $20,000 \text{ m}^3$ の高レベル廃液から生産された、およそ $3,000 \text{ m}^3$ の仮焼高レベル廃棄物が、現在 USDOE の Idaho サイトに貯蔵されている。¹⁶⁾ 2030 年までに、

予想される燃料再処理活動の増大により 180,000m³の高レベル廃液が発生するであろう。現在および将来の仮燃廃棄物を処分する技術を開発、実証し、選択するため、強力な実験室的および工学的研究が Idaho サイトで進められている。¹⁶⁾ 技術開発努力の一部は、仮燃体を地層処分場への処分に適したガラスまたはセラミック固化体に転換するための方法に集中されている。経済的検討の結果、他の技術的研究はガラスまたはセラミック固化体に転換しなければならない仮燃体の量を大いに減らすために用いることのできる方法またはプロセス（例えば TRU EX プロセス）に集中されている。

Idaho サイトでは、再び取り出した（および酸性にした）仮燃体および現在発生する高レベル溶媒抽出廃液の両方の処理が検討されている。両方の応用において、ゴールは廃棄物を少量の高放射性（例えば、TRU 元素プラス FP ランタニドおよび Tc-99）廃液とほとんど全ての不活性成分（例えば Ca, Al, B, 等）と比較的半減期の短い FP を含む大量の低レベル廃液とに分けることである。前の廃液は、適当な固化体に転換した後、深地層処分場に処分することができ、一方大量の低レベル廃液は、地表近くの施設にセメント固化体として処分することができる。

Idaho サイトの最近の TRU EX プロセス試験は、CMPO の代わりに dihexyl-N, N-diethyl-carbamoyl-methylphosphonate (DHDECMP) を用いた Mc Isaac および共同研究者によって 10 年前に行われた研究をモデルにしたものである。^{17, 18)} このようにして、バッチ抽出の TRU EX プロセス試験は、放射性トレーサーをスパイクした模擬高レベル廃液と CMPO-TBP-NPH 溶媒を用いて行った。TRU と他の元素に対する結果は、Horwitz ら^{5, 6)} のデータから期待される挙動とよく一致するものであった。これらの試験のデータは、期待した通り、TRU EX プロセスは Idaho サイトの高レベル廃液から TRU 元素を選択的に効率よく除去するため適用できることをはっきりと実証した。現在、実高レベル廃液による TRU EX プロセスのバッチ抽出試験を行うための準備が進められている。その後でホットセル内に設置した遠心抽出機を用いた向流プロセス試験を計画しており、必要な抽出装置は現在調達中である。

2.6 Los Alamos サイト

種々の高温化学プロセス、例えば、電気精錬、直接酸化物還元、溶融塩抽出等が、USDOE の Los Alamos サイトで、Pu 生産と精製のために、日常的に行われている。¹⁹⁾ これらのプロセスは、代表的なものとして、溶融 NaCl, KCl, MgCl₂ および / または CaCl₂ を

使用し、mgからg量のPuとmg量のAm-241を含んだ大量の塩廃棄物を発生する。

Figure 2 と Table 1 および 2 に、酸性塩化物溶液から TRU 元素を除去するための条件が示されている。TRUEX プロセスは、例えば、ER, DOR, または MSE プロセスからの個々の使用済塩酸塩またはこの様な塩の混合物の水溶液から Pu および Am-241 を抽出するのに適用される。⁷⁾ 一般的 TRUEX プロセス塩化物フローシートは、はじめに述べたプロセス化学に基づいて得られたものである。塩酸溶液からの TRU 元素の CMPO 抽出は、塩化物イオン濃度に大いに依存するので、抽出供給液の調製は、十分な塩強度を調えるために注意深く管理しなければならない。⁷⁾ また、さらに満足すべき TRU 元素の抽出を保証するために、TRUEX-塩化物プロセスフローシートの CMPO 濃度を TRUEX-硝酸塩プロセスフローシートの 2 倍に設定される (0.5M vs 0.25M)。 (Table 1 参照) いったん CMPO 相に抽出されると、Am は 2M HCl で逆抽出することができ、Pu は薄い HCl-アスコルビン酸溶液または 0.1M sodium formaldehyde sulfoxylate により還元逆抽出することができる。他の方法として、Am と Pu の両方を薄い HCl-蓚酸溶液で逆抽出することができる。

TRUEX プロセス供給液の候補である使用済塩化物固体廃棄物のあるものは、比較的多量の Pu を含んでいる。他のタイプの使用済塩化物塩は、TRUEX プロセス CMPO 溶媒にかなり抽出される 1 種またはそれ以上の種類の金属不純物を多量に含んでいる。これらの理由から、いくつかの場合には、TRUEX プロセスは、Pu または金属不純物を除くために単一反応基抽出剤 (例えば、TBP, TOPO, 第 4 級アンモニウム化合物等) を用いる溶媒抽出プロセスを先行させ組み合わせることが必要である。この最初の抽出プロセスの目的は、使用済塩化物塩を HCl 水溶液に溶かした溶液より TRUEX プロセスの抽出、Pu および Am-241 の除染および分離により適した供給液を調製することである。

開発／実施状況

LANL で発生する種々のタイプの使用済塩化物塩の全てから、TRU 元素を除く TRUEX プロセスの応用について研究し、実証するために、巾広い基礎的実験プログラムが LANL で行われている。この実験業務によける主要な要素は、塩化物耐食性の Hastelloy-F 製 16 段 ANL-タイプの遠心接触器 (4 cm 径) のバンクである。現在、この抽出装置は種々の高温化学プロセスの運転で発生した使用済塩化物塩の処理を目的とした TRUEX プロセスの開発に用いられている。この目的は或る種の高温化学プロセス塩中の Pu を大部分回収するために用いられる TBP 抽出スキームと満足に組み合わせることのできる TRUEX プロセスを

開発することである。TBPプロセスの抽出廃液は TRUEXプロセスの供給液となる。最初の向流 TRUEXプロセス試験の結果は、供給液が十分高い塩化物イオン濃度の場合、PuとAm-241の抽出が満足に行われることを示している。LANLのスタッフと協力している ANLの職員は、TRUEXプロセスが塩化物系に適用された場合の基礎化学の研究を続けている。これらの研究の主要な目的は、高濃度の共抽出不純物から定常的に多量のPuを回収、精製するため、一般的 TRUEXプロセスを改良し、最適化することである。

2.7 LWR燃料再処理で発生する HAWへの適用性

TRUEXプロセスの HLWへの直接応用が比較的小さい規模で行われ、プラントスケールまでスケールアップするのに問題のないことがわかっている。²⁰⁾

Westinghouse Hanford CompanyとPacific Northwest Laboratoryの研究者の間でCURE (Clean Use of Reactor Energy) 計画が検討されている。²¹⁾ この計画は核燃料サイクルの各ステージで発生する TRU廃棄物から、TRUおよび長半減期の核種を分離回収し、核燃料サイクルの適当なステージへリサイクルし、他の長半減期の核種は、消滅処理や利用を考え、深地層処分すべき廃棄物の量を 1/100以下に低減すると共に、核燃料サイクルで発生する他の廃棄物はすべて浅地層処分の可能な低レベル放射性廃棄物とすることを考えている。

CUREプログラムの重要な化学処理部分は、軽水炉および高速炉燃料の湿式再処理(PUREXプロセス)の間に発生する HLWからアクチナイド元素(U, NP, Pu, Am, Cm)を除染するために、最近開発された(Schulz and Horwitz 1987;Schultz and Horwitz 1988) TRUEXプロセスを含んでいる。TRUEXプロセスとCMPOの基礎化学、TRUEXプロセス溶媒は、ANLのHorwitzおよび共同研究者により徹底的に研究されている(1983)。最近のFPを含む実酸性廃液を用いた向流試験および HanfordサイトとLos Alamosサイトにおける TRUEXプロセスの実証は、一様に大成功であった。補足的な種々のCNPO-希釈剤についての放射線分解と化学損傷試験により、CMPOは高放射線環境における損傷に対して非常に抵抗性を持っていることがわかった。さらに通常のアルカリ洗浄処理で、主要な損傷生成物を効果的に除去することができる。

TRUEXプロセスは定常的に HLWからアクチナイドを除去するのに成功裏に用いることができるという確信がある。しかしながら、ベンチスケールならびにパイロットプラント遠心抽出装置を設置し、実際の HLWについて TRUEXプロセスの広範な一連の向流抽出分離試

験を行う必要がある。これらの試験の重要な焦点は TRUEXプロセスが、HLWから他のアクチナイドと同様にNp-237を十分に除去できることを保証することである。Np(IV) および Pu(IV) の十分な選択的共逆抽出に提案されたフローシートを実証するための向流抽出分離試験もまた必要である。

その様な確信は、Pacific Northwest Laboratoryの J. L. Swansonによって実 HLWを用いたバッチ抽出試験で得られた非常に好ましい結果によって大いに高められた。²¹⁾ Swanson は脱被覆した使用済燃料片 (~7年冷却, 33,000MWd/MT) をHNO₃に溶解し、得られた溶解槽溶液を30% TBP-NPH 溶媒により3回の Purex-タイプのバッチ抽出(有機相/水相=3)を行った。得られた水相(HLW)を6回フレッシュな1.2~1.5倍容積の、さらに1回3倍容積の TRUEXプロセス溶媒に接触させた。最終の抽出廃液の全 TRU濃度は約2 nCi/gで、これは全 TRUのDF (TRUEX供給液対抽出廃液)が 4.5×10^5 に相当するものであった。

2.8 イタリアにおける TRUEXプロセスの展開²²⁻²⁴⁾

CasacciaのPu施設に貯蔵されている α -廃液管理の目的から、溶媒を用いて全アクチナイドを選択的に抽出、除去し、“非 α ”廃棄物として取り扱うことができる370Bq/g以下にすることのできるプロセスが用いられている。TESEO(有機燐化合物による抽出による放出廃液処理のイタリア語の略語)と名付けられたこのプロセスはアクチナイドの選択的抽出剤としてCMP0を使用するもので、実 α -廃液を用いてバッチ規模の実験室試験と連続向流試験が行われており、次の目的を持っている。

- 種々の化学組成を持つ廃液から1つの抽出工程で抽出廃液中の α 放射能を370 Bq/gまで下げるため、アクチナイド(主としてU, Pu, Am)を同時に分離する。
- アクチナイドを再利用に適した形で回収する。
- TRU廃液の最大の減容比が得られ、2次廃棄物の発生を最小にする。

これらの目的のために用いられる標準溶媒の組成は0.25M CMP0 + 1 M TBP/TCE または n-dodecaneである。抽出工程の代表的挙動によれば、CasacciaのPuプラントの代表的な TRU廃液^{22, 23)} (Tables 5 および 6 参照) の残存放射能は、標準溶媒との数段の接触で、最初の値の約0.01%になる(溶媒に99.99%抽出される。)²³⁾ (Figs 5-9, Table 7 参照)。抽出段数をふやせばより高いアクチナイドの抽出率が得られる。標準 TESEOプロセスフローシートをFig. 10²⁴⁾ に示す。

実験室規模のミキサーセトラを用いたこのフローシートの連続向流試験の結果²³⁾ は、

- 廃液の α 放射能は通常の α 計測法による分析の検出限界以下になった (抽出16段)
- Amの選択抽出セクションは、逆抽出段を (最初の4段から) 8段にふやし満足すべき結果を得た。
- 回収されたPu溶液中のPu濃度は、廃液中の最初の濃度の25~30倍に濃縮された。フローシートの最適化により、更に高い濃縮比が得られるものと考えられる。
- サイクルの終わった時点で、有機溶媒は実質的に不純物と汚染を含まないものであった。

現在Casacciaに貯蔵されている全 α 汚染廃液 (約10m³) を処理するため、実規模処理施設が計画され、試運転が行われている。ホット試験は1990年末に開始される予定である。

またアクチナイドと長半減期のFPを分離する1990~1994年プログラムが進められている。短中期のこのプログラムの目的は、高レベル廃液から長半減期の放射性核種を分離する化学プロセスの比較・評価を行うもので次の主要フェイズに従って進められる。

- フェイズ1 アクチナイドと長半減期FPの分離プロセスの技術の現状の調査 (主要核種 ; Np-237, Pu, Am-241, Am-243, Cm-244, Tc-99, Cs-137, Sr-90)
- フェイズ2 選択されたプロセスの比較・評価 (実験室規模) とモデル化および分離フローシートの決定。
- フェイズ3 実廃液を用いたミニパイロットホット施設での連続試験による選定プロセスの性能評価。

現在のところ、Ispra のCEC/JRCの PETRA施設がホット試験のための施設と考えられている。

2. 参考文献

1. Horwitz, E. P. and W. W. Schulz, Solvent Extraction and Recovery of the Transuranic Elements from Waste Solutions using the TRUEX Process, in "Solvent Extraction and Ion Exchange in the Nuclear Fuel Cycle," Eds. D. H. Logsdail and A. L. Mills, Ellis Horwood Limited, Chichester, England, September 1985, p. 137.
2. Horwitz, E. P. and W. W. Schulz, "Application of the TRUEX Process to the Decontamination of Nuclear Waste Streams," presented at the International Solvent Extraction Conference (ISEC-86), Munich, FRG, September 11-16, 1986.
3. Horwitz, E. P., H. Diamond, D. G. Kalina, L. Kaplan, and G. W. Mason, "Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide as an Extractant for Actinides from Nitric Acid Waste," presented at the International Solvent Extraction Conference (ISEC'83), Denver, Colorado, August 27-September 2, 1983.
4. Horwitz, E. P. and D. G. Kalina, Solvent Extr. Ion Exch., 2, 179 (1984).
5. Horwitz, E. P., D. G. Kalina, H. Diamond, George Vandegrift, and W. W. Schulz, Solvent Extr. Ion Exch., 3, 75 (1985).
6. Horwitz, E. P., D. G. Kalina, H. Diamond, L. Kaplan, G. F. Vandegrift, R. A. Leonard, M. J. Steindler, and W. W. Schulz, "TRU Decontamination of High-Level PUREX Waste by Solvent Extraction Utilizing a Mixed Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide/TBP/NPH (TRUEX) Solvent" in Lanthanide/Actinide Separations, Eds., G. R. Choppin, J. D. Navratil, and W. W. Schulz, World Scientific Publications, Singapore, 1985.
7. Horwitz, E. P., H. Diamond, and K. A. Martin, Solvent Extr. Ion Exch., 5, 447 (1987).
8. a. Gatrone, R. C., L. Kaplan, and E. P. Horwitz, Solvent Extr. Ion Exch. 5(6) (1987).; b. Horwitz, E. P., K. A. Martin, H. Diamond, and L. Kaplan, Solvent Extr. Ion Exch., 4, 449 (1986).
9. Horwitz, E. P., H. Diamond, K. A. Martin, and R. Chiarizia, Solvent Extr. Ion Exch., 5, 419 (1987).
10. Martin, K. A., E. P. Horwitz, and J. R. Ferraro, Solvent Extr. Ion Exch., 4, 1149 (1986).
11. Kolarik, Z. and E. P. Horwitz, Solvent Extr. Ion Exch., 6, 61 (1988).
12. Kolarik, Z. and E. P. Horwitz, Solvent Extr. Ion Exch., 6, (1988), in press.

13. Chiarizia, R. and E. P. Horwitz, Solvent Extr. Ion Exch., 4, 667 (1986).
14. Nash, K. L., R. C. Gastrone, G. A. Clark, P. G. Rickert, and E. P. Horwitz, "Hydrolytic and Radiolytic Degradation of O ϕ D(iB)CMPO: Continuing Studies," 5th Symposium on Separation Science and Technology for Energy Applications, Knoxville, Tennessee, October 26-29, 1986.
15. Chiarizia, R. and E. P. Horwitz, Solvent Extr. Ion Exch., 5, 175 (1987).
16. Knecht, D. A., J. R. Berreth, N. A. Chipman, H. S. Cole, B. A. Stables and W. B. Kerr, "Scoping Studies to Reduce ICPP High-Level Radioactive Waste Volumes for Final Disposal," Waste Management, 86, R. G. Post, Editor, Vol. 2, 461, 1986.
17. McIsaac, L. D., J. D. Baker, and J. W. Tachyk, U.S. ERDA Report ICP-1080, Allied Chemical Co., Idaho Falls, ID, 1975.
18. McIsaac, L. D., J. D. Baker, D. H. Meikrantz, and M. C. Schroeder, "Experimental Studies at the Idaho Chemical Processing Plant on Actinide Partitioning from Acid Nuclear Wastes," Proceedings of Intl. Conf. on Nuclear Transmutation, July 22-25, 1980, University of Texas, Austin, TX, 407, 1981.
19. Christensen, D. C., J. D. Williams, J. A. McNeese, and K. W. Fife, "Plutonium Metal Preparation and Purification at Los Alamos - 1984," in Actinide/Lanthanide Separations, G. R. Choppin, J. D. Navratil, W. W. Schulz, Eds., World Scientific Pub. Co., Singapore, 238, 1985.
- 20) W.W.Schulz, E.P.Horwitz, "The TRUEX Process and the Management of Liquid TRU Waste" Proceedings of the Workshop on Partitioning and Transmutation of Minor Actinides, October 16-18, 1989, CEC Institute for Transuranium Elements (1989)
- 21) WHC-EP-0268 CURE: Clean Use of Reactor Energy, Westinghouse Hanford Company P. 6 - 2 (1990)
- 22) M. Casarici et al ; Prpc. of ISEC '88 P.219 (1988)
- 23) M. Casarici et al ; IAEA-SM- 303/50 P.109 (1989)
- 24) G. Crossi et al ; ENEA R&D Programme on Enhanced Separation of Long Lived Radionuclides from HLW in View of Their Specific Management First OECD/NEA Information Exchange Meeting on Separation and Transmutation of Actinides and Fission Products November 5 - 9, 1990 Mito, Japan (1990)

2. 図表集

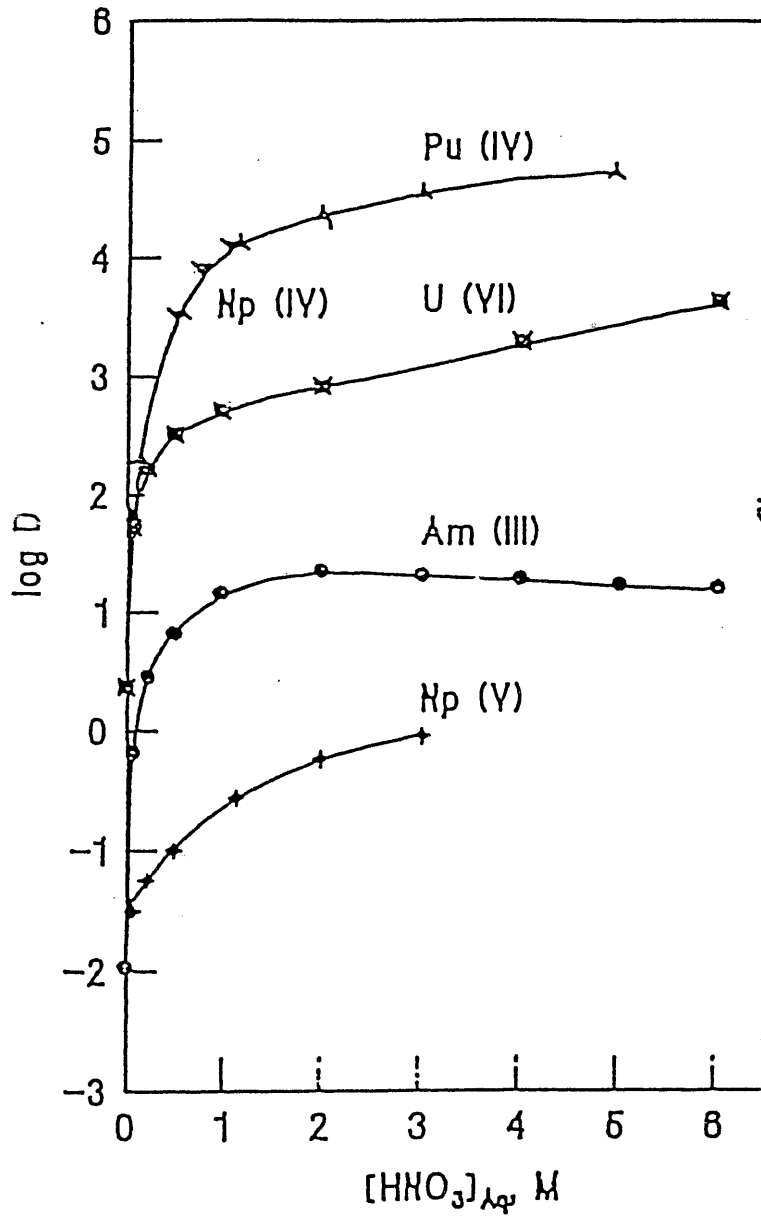


Fig. 1. Distribution ratios of selected actinide ions as a function of the aqueous nitric acid concentration. 0.20 M CMPO - 1.2 M TBP-dodecane. 25°C

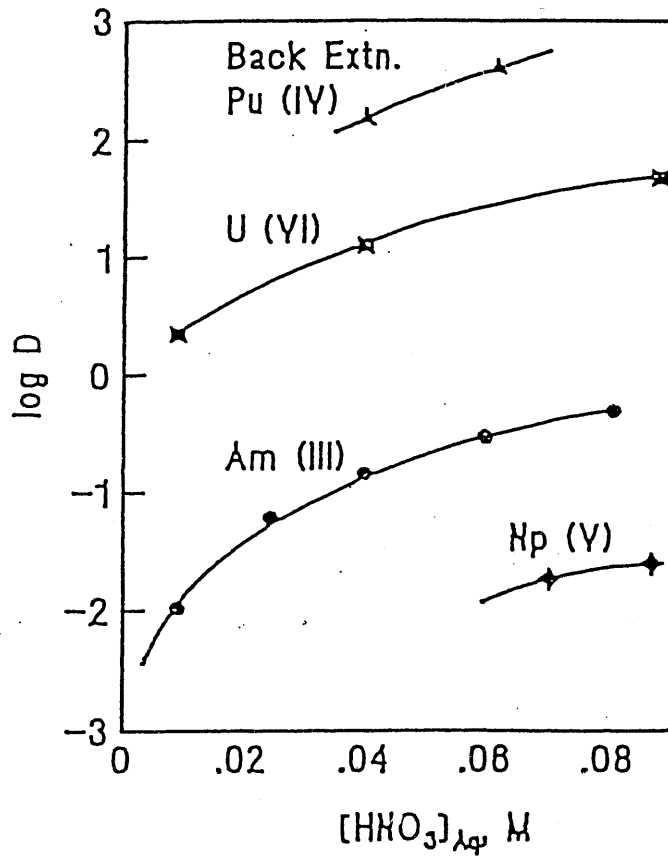


Fig. 2. Distribution ratios of selected actinide ions from low nitric acid concentration. 0.20 M CMPO - 1.2 M TBP-dodecane. 25°C

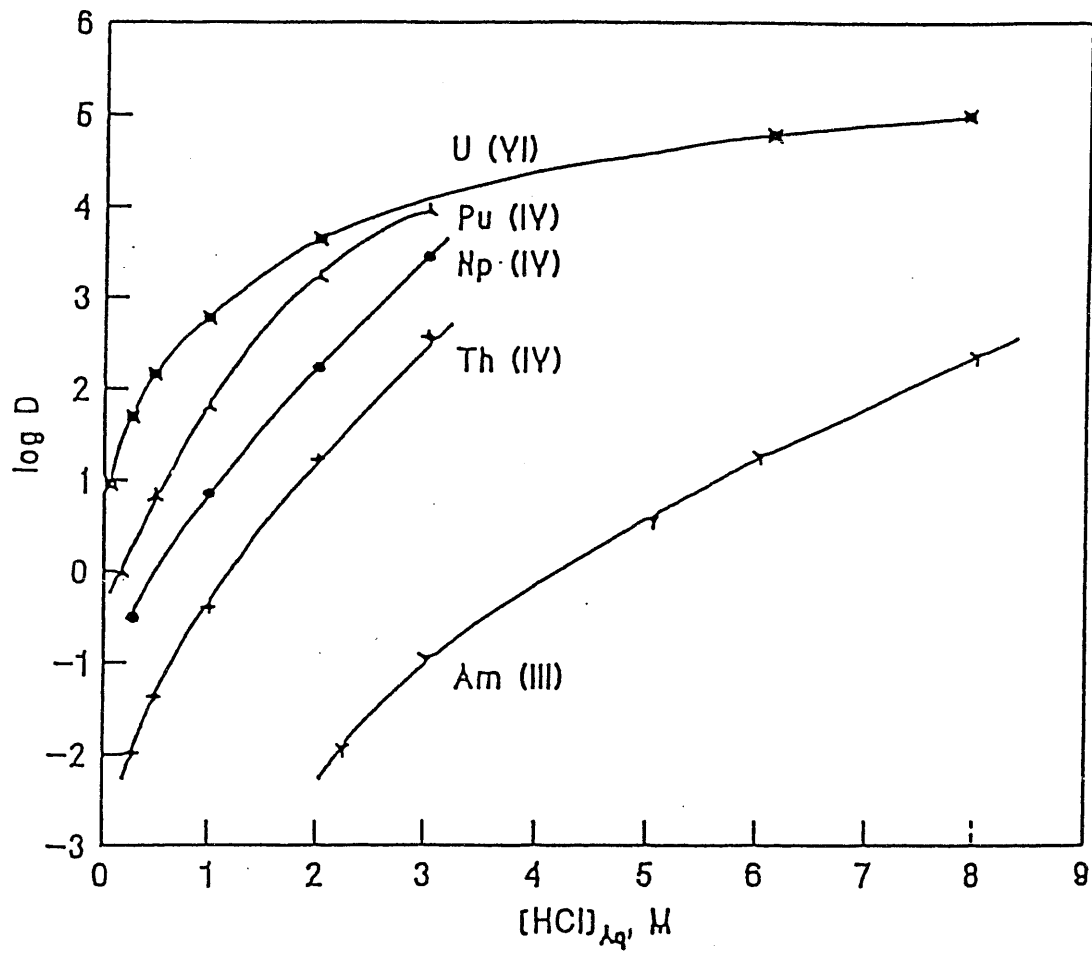


Fig. 3. Distribution ratios of selected actinide ions as a function of the aqueous hydrochloric acid concentration. 0.50 M CMPO in TCE. 25°C

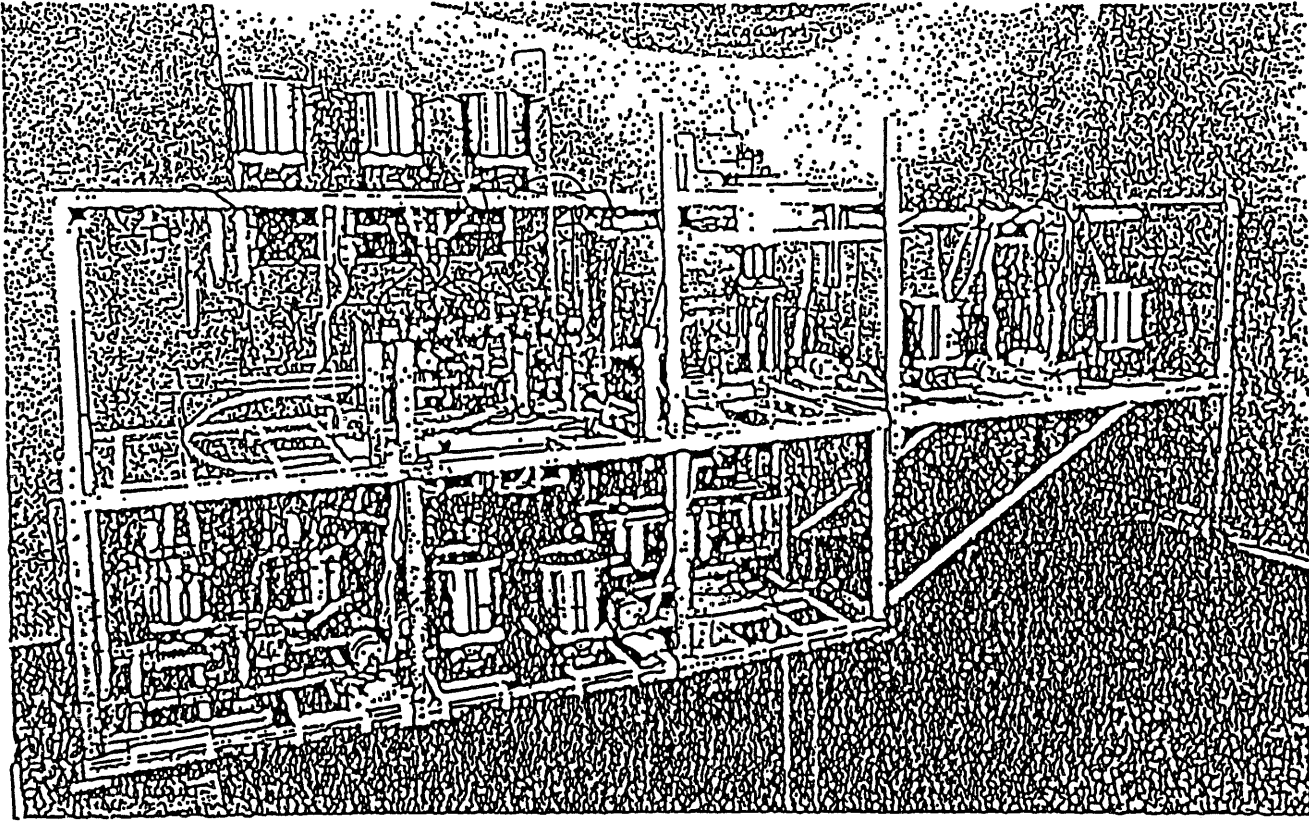


Fig. 4. Laboratory-scale TRUEX process equipment for tests with PFP waste.

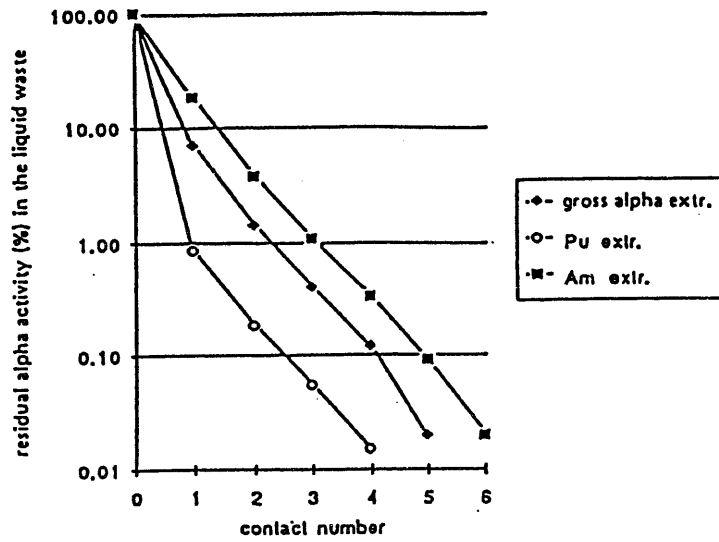


FIG. 5 Extraction test for acidic wastes (O/A = 0.33).²³⁾

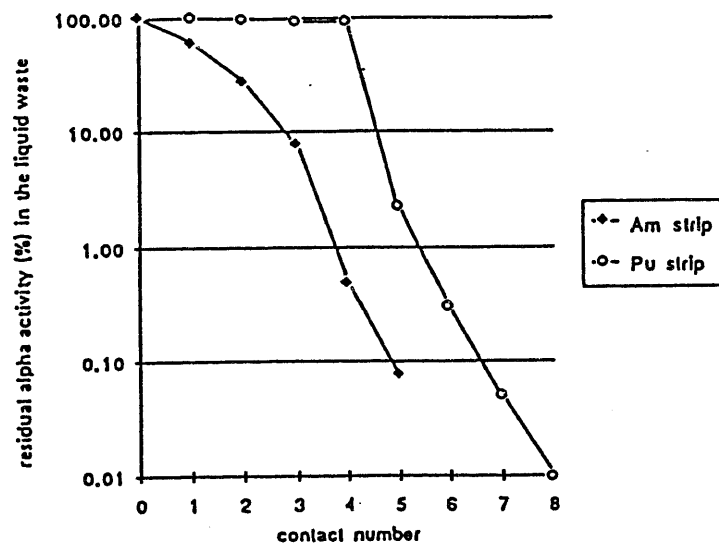


FIG. 6 Selective stripping test for acidic wastes (O/A = 1).²³⁾

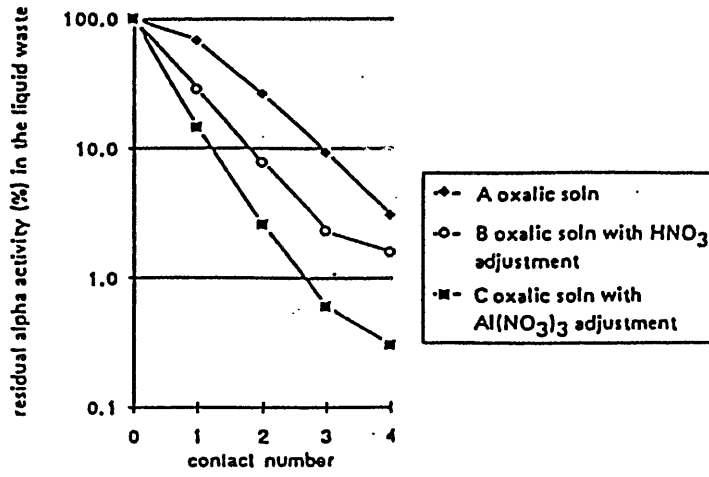


FIG. 7 Extraction test for oxalic wastes.²²⁾

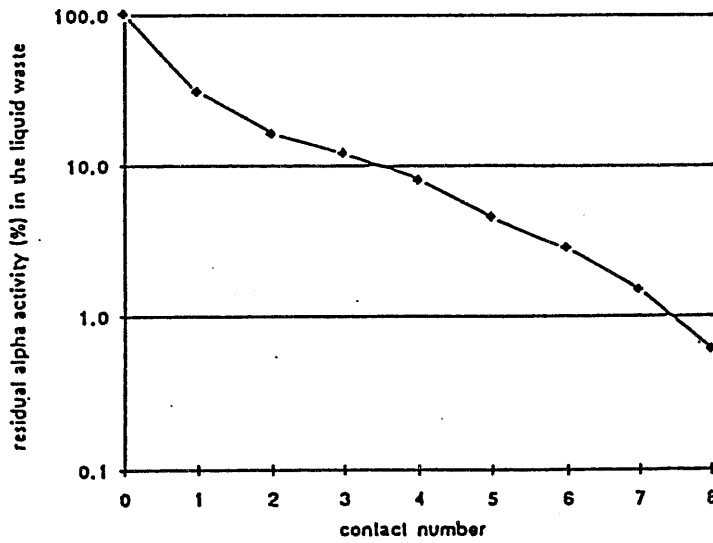


FIG. 8 Extraction test for acidic + oxalic + sol-gel wastes (volume ratios 63.5:10.2:1).²³⁾

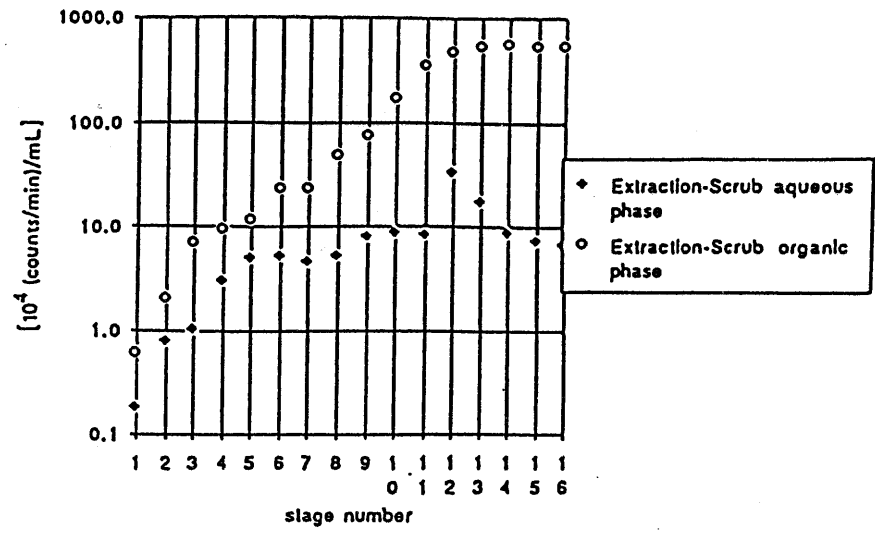


FIG. 9 Continuous countercurrent hot test: Extraction-scrub section results showing TRU activity concentration (O/A = 0.2).²³⁾

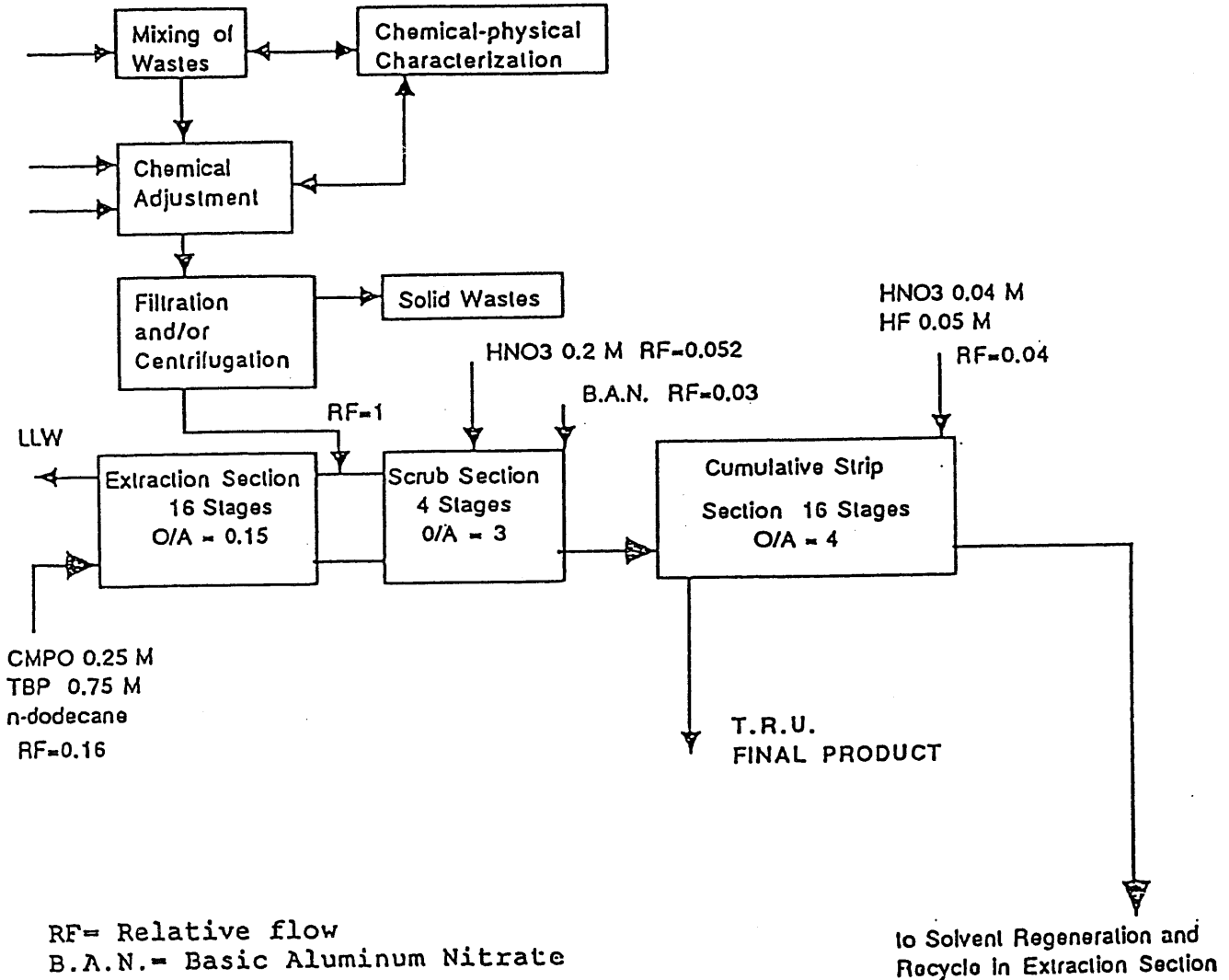


FIGURE 10 - The TESEO plant flow sheet.

TABLE 1. TRUEX Process Solvents

CMPO, <u>M</u>	TBP, <u>M</u>	Diluent	Use
0.20	1.2 to 1.4	Normal Paraffinic Hydrocarbon $C_{12}-C_{13}$	HLW
0.25	1.2	Iso-Paraffinic Hydrocarbon C_{12}	HLW
0.25	0.75 to 1.0	CCl_4 , TCE*	Pu Scrap Waste
0.50	0 to 1.0	TCE*	Chloride Salt Waste

*TCE = tetrachloroethylene

TABLE 2. TRUEX Flowsheet Features

Application	Scrub	Strip	Concentration Factor*
HLW	Dilute HNO₃ or	Dilute HNO₃ (Am, Cm)	TRU (III) - 3
	HNO ₃ -oxalic acid	HF or H ₂ C ₂ O ₄ (Pu, Np)	TRU's (III, IV) - 10 to 25
Pu Scrap	Dilute HNO ₃	Dilute HNO ₃ (Am)	Am (III) - 3
Waste		Dilute HNO ₃ -HF (Pu)	Pu (IV) - 6
Chloride	6 M HCl	1 to 2 M HCl (Am, Th)	Am - 5 to 10
Salt Waste		HF or H ₂ C ₂ O ₄ (Pu, Np, U) or Reductant (Pu, Np)	Pu, Np - 5 to 10

*Conc. Factor = [TRU] in Strip/[TRU] in Feed

TABLE 3. Composition of Candidate TRUEX Process Feeds at the U.S. DOE Hanford Site

PFP ^a Waste		CC ^b Liquid Waste	
Constituent ^c	Concentration, <u>M</u>	Constituent ^d	Concentration
NO ₃ ⁻	3.0	Na	9.9 <u>M</u>
HNO ₃	1.5	NO ₃ ⁻	3.6
Al	0.43	NO ₂ ⁻	1.1
F ⁻	0.09	CO ₃ ²⁻	1.1
U	0 to 0.02	Al(OH) ₄ ⁻	0.37
Pu	10 ⁻⁵ to 10 ⁻⁴	OH ⁻	0.18
²⁴¹ Am	10 ⁻⁶ to 10 ⁻⁵	TOC ^e	0.039 kg L ⁻¹
		¹³⁷ Cs	1.4x10 ⁶ Bq mL ⁻¹
		^{89,90} Sr	6.4x10 ⁵
		²⁴¹ Am	1.9x10 ³
		^{239,240} Pu	2.1x10 ²

^aPlutonium Finishing Plant.

^bComplexant Concentrate.

^cConcentrations of Be, Cr, Ni, Cu, Zn, and Pb all <6x10⁻⁴ M.

^dSmall (<10⁻² M) concentrations of Mg, Mo, Cr, Zn, Cd, Ca, Cu, Pb, Zr, Ba, La, Ni, and Nd also present.

^eTOC - Total Organic Carbon.

TABLE 4. Initial TRUEX Process Tests with Actual PFP Waste

Feed: Clarified PFP Waste Containing 603 uCi/L
 Pu + ²⁴¹Am

Solvent: 0.25 M CMPO - 0.75 M TBP-TCE

Scrub: 0.1 M HNO₃

Stages^a: 5 Extraction, 3 Scrub

Flows: Feed/Scrub/Solvent = 250/50/100

Aqueous Raffinate: _____ TRU uCi/L

<u>Run 1</u>	<u>Run 2</u>
1.1	3.2

Table 5. ALPHA LIQUID WASTES TO BE TREATED²²⁾

acidic waste		oxalic waste		alkal. waste		analytical wastes			
Type 1		Type 2		Type 3		Type 4a		Type 4b	
HNO ₃	3-7 M	Oxalic Ac.	0.6 M	NH ₄ OH	11M	HSCN	0.02M	AgNO ₃	20g/l
Pu	24	HNO ₃	1M	NH ₄ NO ₃	0.5M	Fe(SO ₄) ₃	0.03M	Fe(SO ₄) ₃	0.01M
U	43.3 g	Pu	50.1g	CCl ₄	traces	H ₂ SO ₄	0.7M	U	1017 g
		U	9.14g	THFA(*)	0.5M	H ₃ PO ₄	2M	Pu	12.56 g
				Pu	14g	HNO ₃	0.06M	others(*)	traces
						U	815g		
						Pu	20g		
						others(**)	traces		
Volume	934 L	Volume	153 L	Volume	15.1 L	Volume	50 L	Volume	36 L

(*) tetrahydrofurfurylic alcohol; (**) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·24H₂O, (C₆H₅NHC₆H₄SO₃)₂Ba, K₂CrO₇
 (*) Al(NO₃)₃, HSCN, Ce₂(SO₄)₃

TABLE 6 VOLUMES AND U AND Pu CONCENTRATIONS OF HIGH LEVEL LIQUID WASTES PRODUCED BY THE CASACCIA PLUTONIUM ²³³ PILOT PLANT

Waste type	Volume (L)	Pu (g)	Enriched U (g)
Nitric wastes	952	244	63
Oxalic wastes	154	51	9.2
Analytical wastes	86	33	1885 (U _{nat})
Sol-gel wastes	15	14	—
<i>Other solutions stored in the plant</i>			
Pu in nitric soln	6.5	21	—
Pu and U in nitric soln	27	3.2	5.7
U in nitric soln	4	—	0.7
Organic wastes	21	3.1	—
Total	1265.5	369.3	1963.6 (U _{low}) 78.6

TABLE 7 DISTRIBUTION COEFFICIENTS OF INERT IONS AND TRU IONS
IN DIFFERENT DILUENTS ²³³

(Feed: mixed waste solution of acidic + oxalic + sol-gel wastes (volume ratio 63.5:10.2:1); organic phase: 0.25M CMPO + 1M TBP in various diluents; O/A=1.)

	n-dodecane	CHCl ₃	CCl ₄	TCE
Fe(III)	0.04	0.18	0.25	0.08
Ag	0.3	0.6	0.8	0.2
Mo(VI)	0.28	0.18	0.33	<0.1
Cr(III)	<0.001	0.1	0.15	<0.08
Al	<0.01	0.05	<0.01	<0.003
Ba	<0.01	0.01	0.01	0.01
HNO ₃	0.3	0.7	0.9	0.3
Pu(IV)	>100	>1000	>1000	>1000
Am(III)	>100	>10	>10	>10
U(VI)	>100	>100	>100	>100

Note: The following analyses were performed: atomic absorption spectrometry for metal species, potentiometric titrations for HNO₃ and radiochemical analysis for TRU elements.

3. TRUEXプロセスデータファイル

動燃団殿の再処理工場が発生する高レベル廃液への適用を想定し、TRUEX溶媒としてCMPO/TBP/NPHを使用する系を中心にデータを収集した。以下これらをいくつかの項目にまとめて図および表で示した。

3.1 処理対象廃液

アメリカのHanford, IdahoおよびLos AlamosサイトならびにイタリアのCasacciaサイトに貯蔵されている処理対象廃液の組成を Table 1～5, 7および8に示した。また TRPのHAWとこれらの廃液の組成を Table 6に示した。

Table 1 合成廃液組成 (AW, DSW, および SFP)

Table 2 代表的放射性高レベル廃液組成

Table 3 代表的なPuスクラップ廃液の組成

Table 4 Hanfordサイトの処理対象廃液

Table 5 Hanford供試供給廃液組成

Table 6 供給液組成比較

供給液組成の比較に関する考察

アメリカの HanfordにおけるAWと DSWを基準として TVFまたはTRPHAWと比較した場合の特徴的な点を備考に示した。

CMPOが3価のAn, Lnを抽出する場合1 mol に対して3 mol の抽出剤が錯体形成に関与するので飽和抽出濃度はCMPO濃度が0.20Mの場合 0.067Mとなる。

Uおよび TRUが TVFで0.05M/ℓ TRPHAWで0.01M近くになりFPLnはいずれの場合も0.12Mとなり溶媒のローディングと各元素の溶媒とのaffinityの差が問題になるものと考えられ、フローシートデザインの場合このような点を考慮した分配データが必要になる。このような複雑な系については分配データの数式化や計算コード化が非常にむづかしいことになるものと考えられる。場合によっては Purex溶媒によりマクロ成分である4価、6価の TRUを除去、回収した廃液に TRUEX法を適用することも考えられる。

Table 7 処理すべきα-液体廃棄物 (イタリア)

Table 8 Table 8 Casaccia Pu パイロットプラントで生成した高レベル廃液の容積とU, Pu濃度

3.1.2 TRUEXプロセスフローシート

Fig. 1 基本 TRUEXプロセス分離スキーム

Fig. 2 一般 TRUEXプロセスフローシート

3.2 TRUEXプロセスのフローシートの特徴と溶媒

Table 9 TRUEXプロセスシートの特徴

Table 10 TRUEXプロセスの溶媒

3.3 溶媒のローディングと第3相生成

Table 11 CMPO抽出剤の最大ローディング、Nd(III) - 0.2MCMPO - 1.2MTBP
-Norpar-12, 3 MHN₃, 25°C

Table 12 0 φ (IB) CMPO, EH φ D (IB) CMPOおよび TBPの分配比 0.2MCMPO
- 1.2MTBP -Norpar-12

Table 13 0' D (IB) CMPO溶媒のローディング容量に及ぼす希釈剤の鎖の長さの
影響

有機相 0.2M 0' D (IB) CMPO - 1.2MTBP --NPH

水相 Nd(III) / 1 Mおよび 3 MHN₃, T=25°C

Table 14 種々のCMPO濃度の 1.2M TBP-Norpar-12溶媒のローディング容量
水相 Nd(III) - 3 MHN₃, T=25°C

Table 15 種々の TBP濃度の 0.2M 0 φ D (IB) CMPO-Conoco (C₁₂-C₁₄) 溶
媒のローディング容量, T=25°C

3.4 Diluentの組成

Table 16 NPHの組成 (重量%)

3.5 TRUEXプロセスにおける分配データ

3.5.1 TRUEXプロセスにおける Am(III)の分配データ

Fig. 3 水相HN₃濃度を函数とする代表的なアクチナイドイオンの分配比
0.2MCMPO - 1.2MTBP -dodecane. 25°C

Fig. 4 低硝酸濃度における代表的なアクチナイドイオンの分配比 0.2M
CMPO - 1.2MTBP -dodecane. 25°C

Fig. 5 0.2MCMPO - 1.2MTBP -Norpar-12による Am(III) の抽出に対する

酸濃度依存性

- Fig. 6 0.2MCMPO-0 φ (IB) CMPO- 1.4MTBP - Conoco(C₁₂-C₁₄) を用いたD_{Am}の酸依存性に及ぼす温度の影響
- Fig. 7 0.2MCMPO- 0.8MTBP -Dodecaneによる Am(III) の抽出の酸依存性 25°C
- Table 17 HNO₃/NaHO₃ 溶液からの0.25MCMPO/TCE によるAmの抽出、25°C
- Fig. 8 Amの分配比の酸濃度依存性、0.25MCMPO-0.75MTBP /TCE -HNO₃系
- Table 18 HNO₃/CMPO/TBP /NPH 系におけるAmイオンの分配データーリスト
D_{Am} - [HNO₃]_{aq} (0~10M) 試験条件リスト

3.5.2 TRUEXプロセスにおけるFP, FPREの分配データー

- Table 19 酸性高レベル廃液からの分配比 (0.15MH₂C₂O₄) 有機相 0.2MCMPO-1.4MTBP - Conoco C₁₂-C₁₄ O/A=0.5, T=40°C
- Table 20 Puスクラップ廃液からの分配比 有機相0.25MCMPO-0.75MTBP - CCl₄O/A =0.33, T=30°C
- Table 21 供給液中の蓚酸濃度の函数とした DSW成分の分配比 有機相 0.2MCMPO- 1.4MTBP - Conoco, 40°C O/A=0.5
- Table 22 選択性に及ぼす硝酸濃度の効果 有機相 0.2M 0 φ (IB) CMPO- 1.4MTBP - Conoco 水相 SFP - 0.1MH₂C₂O₄, O/A=0.5, T=40°C
- Table 23 TRUEXプロセスにおけるU, TRU, FP, FPLnおよび金属イオンの分配データーリスト (試験条件一覧)
- Table 24 供給液中の種々の成分の分配比に及ぼす供給液組成の影響
- Table 24-2 供給液中の蓚酸濃度を函数とした供給液成分の分配比
有機相 0.2MCMPO- 1.4MTBP - Conoco, 40°C O/A=0.5

Feed Solution の特徴

	AW	DSW	SFP
Non FP Cation (<u>M</u>)	1.12	0.35	5×10^{-3}
Anions (<u>M</u>)	0.35	0.02	—
FP Mo		Aw, SFP の1/10	

- ・ Non FP CationおよびAnionsは塩折剤として金属イオンの分配比を大きくする。
- ・ DSWでMoが低いのは中和したスラッジを溶かした時に溶け残ったためと考えられる。
- ・ SFPには NonFP CationsやAnionsはほとんど含まれない。

 D_M の $H_2C_2O_4$ 濃度依存性

$H_2C_2O_4$ 濃度上昇が D_M の変化のあまりないもの (2倍～ 1/2倍の範囲内)

Sr, Y, Ru, Rh, Pd, Cd, Ba, La, Ce, Pv, Nd, Sm, Eu, Am, Mn, Fe

$H_2C_2O_4$ 濃度上昇で D_M が急激に小さくなるもの(1/2倍以下になるもの)

Zr, Mo, Al, Cu

$H_2C_2O_4$ 濃度依存がはっきりしないもの (データなし)

Tc

塩濃度の影響について

Non FP Cation およびAnionsを含まない SFPと DSWの D_M をくらべるとAmは1.4、ランタニドは 1.6倍～2倍、FPは 1.4～3倍あるいは更に大きく変化する金属イオンもある。

3.5.3 合成模擬 DSWに適当な放射性核種をスパイクした溶解を用いたバッチ向流抽出

分離試験データ

Table 25 合成模擬スパイク廃液組成(DSW&CAW)

Fig. 9 DSW廃液フローシート

Fig. 10 CAW廃液フローシート

Table 26 CMPO- TRUEXプロセス溶媒を用いた種々の DSW成分の分配係数 40℃

Table 27 CMPO- TRUEXプロセス溶媒を用いた種々の CAW成分の分配係数 40℃

Table 27-2 種々の DSWおよび CAW成分のCMPO- TRUEX溶媒を用いた時の分配係数の比較 温度: 40℃

DSWおよび CAW成分の分配比の比較についての考察

抽出セクション

FP, FPRE, An CAWは DSWの 1.2倍 これはCAW中のAmが0.71M/lであるのに DSWでは 0.046M/l、NO₃⁻ イオンも 3.0M/lに対して1.9 M/lとなっており、これらのイオンの塩折効果によるものと考えられる。

Am フィード段で 5.4 (他の段の45%) フィード段の隣の段で10 (他の段の83%) 他の段で12 (DSW, CAWはそれぞれ DSWの 1.2部) となっておりFPRE (0.07M/l) のローディングによりAmの分配比が影響を受けたものと思われる。(1.7×10⁻⁴M/l)

FPREもAmと同じ傾向にある。尚、供給液中のUは 1.3×10⁻⁴M/lでローディングの影響は無視できる。

FP 抽出されやすいFPはフィード段の方が高いイオンと逆に低いイオンがありそれぞれ特異な抽出挙動を示している。

洗浄セクション

第1洗浄および第2洗浄で同じ洗浄液を使用しており DSWと CAWの場合に金属イオンの分配比はそれぞれ同じ値を示している。

Fig. 11 向流抽出試験における定常状態のバンク内各段の水相および有機相中のAmの濃度

Fig. 12 同Puの濃度

Table 28 向流抽出試験における各段のアクチナイドの分配比

Table 29 模擬 DSWの TRU元素およびUの定常除染係数

Table 30 向流抽出試験における各段の Non-FPの分配比

Table 31 同FPの分配比

3.5.4 TRUEXプロセスにおける硝酸、砒酸およびTcの分配データ

Fig. 13 硝酸、砒酸およびTcの抽出 vs 硝酸濃度

溶媒0.2M 0 ϕ D[iB]CMPO - 1.4M TBP-Conoco (C₁₂-C₁₄),
DH₂C₂O₄とD_{Tc}は40°C, [HNO₃] org は25°C

Table 32 TRUEX - NPH溶媒によるHNO₃の抽出に及ぼす NaNO₃の効果 有機相

0.2 MCMPO - 1.4MTBP - Conoco C₁₂ - C₁₄ (平均13.4)

Fig. 14 砒酸の抽出平衡曲線

0.2 MCMPO - 1.4MTBP in Conoco C₁₂ - C₁₄ (平均13.4)

Table 33 HNO₃、砒酸およびTcの分配比データリスト

3.5.5 実廃液による初期 TRUEXプロセス試験

Table 34 初期 TRUEXプロセスの実廃液による試験

3.6 ICPP Fluorinel 抽出廃液を用いた TRUEXプロセス試験データファイル

Fig. 15 Amの分配比 vs HNO₃濃度

Table 35 ICPP Fluorinel抽出廃液のマクロ組成

Table 36 0.1MCMPO / 1.4MTBP / Dodecaneを用いた Fluorinel抽出廃液からの種々の元素の分配比

Fig. 16 Amとランタニドの分配 vs NO₃濃度 0.1MCMPO / 1.4MTBP / Dodecane
硝酸塩はAl(NO₃)₃として添加

Fig. 17 UとPuの分配 vs NO₃濃度 0.1MCMPO / 1.4MTBP / Dodecane

Fig. 18 Tc とZrの分配 vs NO₃濃度 0.1MCMPO / 1.4MTBP / Dodecane

3.7 CMP0の物性と安全性等

CMP0の物性

密度	1 (0.97~1.02)g/ml*
純度	CMP0% 95(min)by HPLG, 97(min)by P31 NMR
粘度	10 ⁴ ~ 10 ⁵ cp (不純物を含んだ oil-蜂蜜の粘度に近い)*
分子量	407.58 g/mol
界面張力	
拡散係数	
溶解度	水に不溶、アルコールに少し溶ける。0.25NHNO ₃ 6.94×10 ⁻⁶ M(2.8mg/l) (ドデカン)
蒸気圧	N/A
蒸気密度	N/A
蒸気速度	N/A
融点	40~42°C、44~45°C >99%で固体、 <u>≤98%</u> 粘調な Oil 長時間放置すると 結晶化*
凝固点	N/A
沸点	~95% ~ 210°C ~0.02torr (~ 220°C ~0.001 torr)*

安全性&産業衛生

- ・毒性については完全に解明されていない。
- ・手袋をはめ、作業衣を着て、保護めがねをはめる。
- ・適切な換気が行われている所で使用する。

推奨される応急処置

- ・CMP0にさらされた場合、汚染されていないエリアに退避し、医師に相談する。
- ・皮膚についた場合、石鹼水で完全に洗う。ひりひりして来たら医師に相談する。
- ・汚れた衣服は洗浄する。
- ・眼に入った場合、直ちに多量の水で15分間洗浄し、医師の指示を受ける。

火災、爆発

- ・flash point 高い (蒸気圧が低く、分子量が大- TBPより53%大)
- ・自然発火温度 N/A
- ・消火剤 泡沫, ドライケミカル, CO₂

消火に対する注意

- ・眼と皮膚への接触を避ける。
- ・ヒュームまたは蒸気を吸入しない。
- ・異常火災、爆発災害は報告されていない。

輸 送

- ・ DOT Proper Shipping Name
Hazard Class
Label
ID#

いずれも規定なし。

特別保護情報

- ・ 換 気 局所換気を推薦。
- ・ 呼吸保護具 NIOSH有機蒸気カートリッジ付許可化学ガートリッジ保護具使用
- ・ その他の保護衣、器具 ブチルまたはニトリル手袋

特別な注意

- ・ 眼に入ると激しい痛みを感じる。
- ・ 皮膚につくとゆるやかな痛みを伴う。
- ・ 取扱い後は完全に洗う。

貯蔵と取扱い

- ・ 通常倉庫の冷暗所に貯蔵。

0.2M 0φ [IB]CMPO / 1.4MTBP / Conoco C₁₂-C₁₄の物性*

- ・ Flash Point 114°C
- ・ 比 較 0.854
- ・ 粘 度 7 cp

0.2M 0φ [IB] CMPO - 1.4MTBP / Conoco C₁₂-C₁₄の物性*

- ・ Flash Point 114°C
- ・ 比 重 0.854
- ・ 粘 度 7 cp

* G. F. Vandegrift et a ; ANL-84-45 July(1984)

その他のデータはM&T社の製品パンフレットならびにMaterial Safety Data Sheetによる。

3. 参考文献

- 1) E. P. Horwitz et al Solv. Extraction and Ion Exchange 3, (1 & 2) 75 (1985)
- 2) E. P. Horwitz et al "Solvent Extraction and Ion Exchange in the Nuclear Feed Cycle," Eds. D. H. Logsdail and A. L. Mills, Ellis Horwood Limited Chichester, England, September p.137 (1985)
- 3) W. W. Schulz Sep. Sci. and Tech., No. 23, 1191 (1988)
- 4) G. F. Vandegrift et al ANL-84-45 July (1984)
- 5) 佐々木ら PNC SW 8410 86-43 (1986)
- 6) 根本ら PNCT N 8410 87-08 (1987)
- 7) M. Casarci et al Proc. of ISEC '88 p.219 (1988)
- 8) M. Casarci et al IAEA-SM-305/50 p.109 (1989)
- 9) D. J. Chaiko et al CONF 871016 . . . 1 DE88 006006 (1987)
- 10) J. D. Baker et al Solv. Extraction and Ion Exchange 6 (6), 1049(1988)
- 11) W. W. Schulz et al Proc. of the Workshop on Partitioning and Transmutation of Minor Actinides, 16-18 October 1989, CEC Institute for Transuranium Elements, p.54 (1989)

3.1 ~ 3.5 図表集

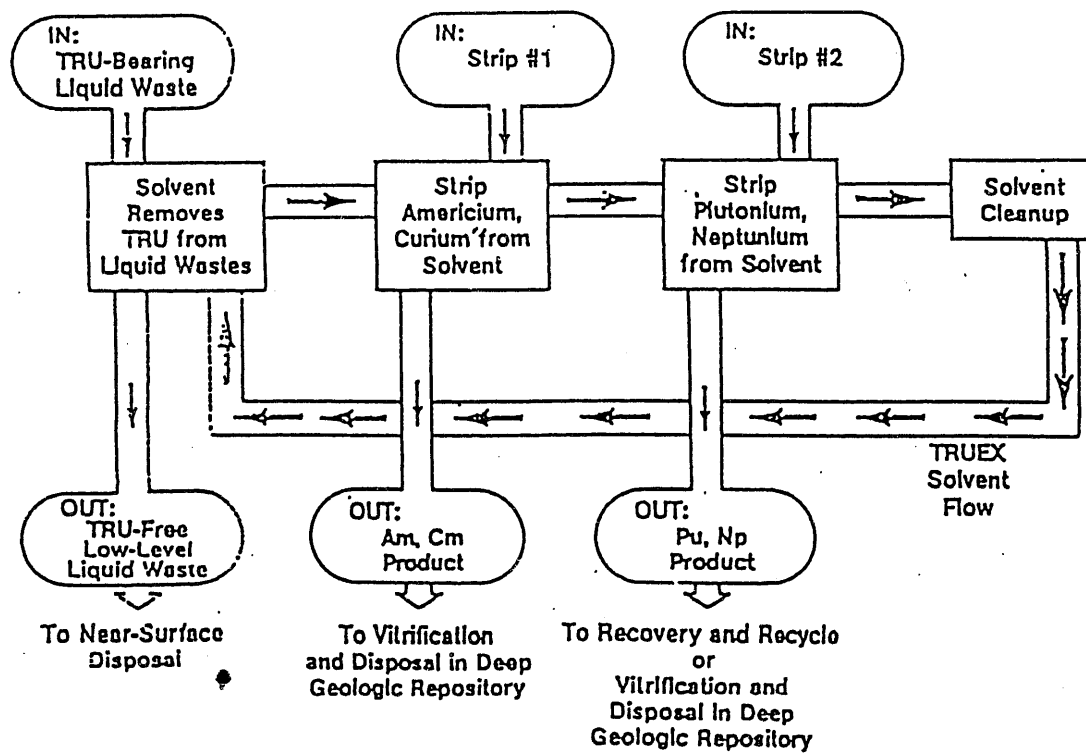
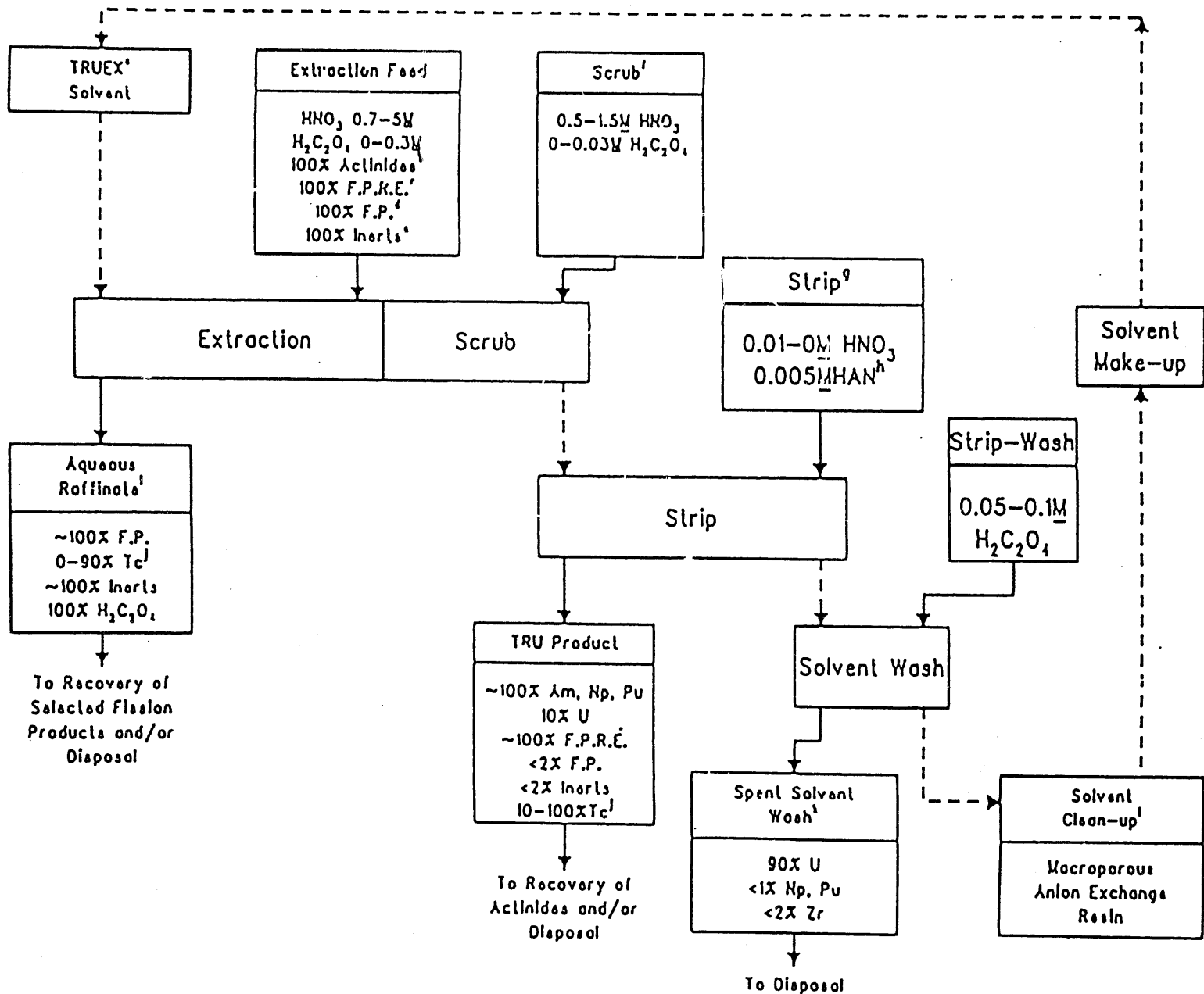


Fig. 1 Basic TRUEX process separation scheme¹¹⁾



-46-

Fig. 2 . Generic TRUEX Process Flowsheet⁴⁾
(footnotes to figure are on page 47)

Footnotes

^aEither 0.1-0.3M O+D(IB)CHPO/1.0-1.4M TBP/NPH or 0.4-0.5M DHDECHP/1.2-1.4M TBP/NPH. Ranges of the bifunctional organophosphorus extractants and TBP are functions of the diluent. An NPH mixture with a lower average carbon chain length will allow the use of higher concentrations of extractant and lower concentrations of TBP without third-phase formation problems.

^bActinides - soluble species of U, Np, Pu, and Am.

^cF.P.R.E. - fission product rare earths.

^dF.P. - fission products (except F.P.R.E.).

^eFor example, Na⁺, Al³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, SO₄²⁻, F⁻.

^fLower HNO₃ concentration for the CHPO-TRUEX process; higher concentrations for the CHP-TRUEX process. Oxalic acid only required when fission products are in the feed.

^gLower concentrations of HNO₃ for CHPO-TRUEX processes; higher ones for CHP-TRUEX processes.

^hHydroxylammonium nitrate.

ⁱThe actinide activity level in this stream is less than 100 nCi/g of solidified waste form.

^jThe solvent extraction behavior of technetium is greatly dependent on the TRUEX process solvent and the relative stream flows.

^kNon-TRU waste stream.

^lAn optional operation where resin would be removed for recycle or disposal.

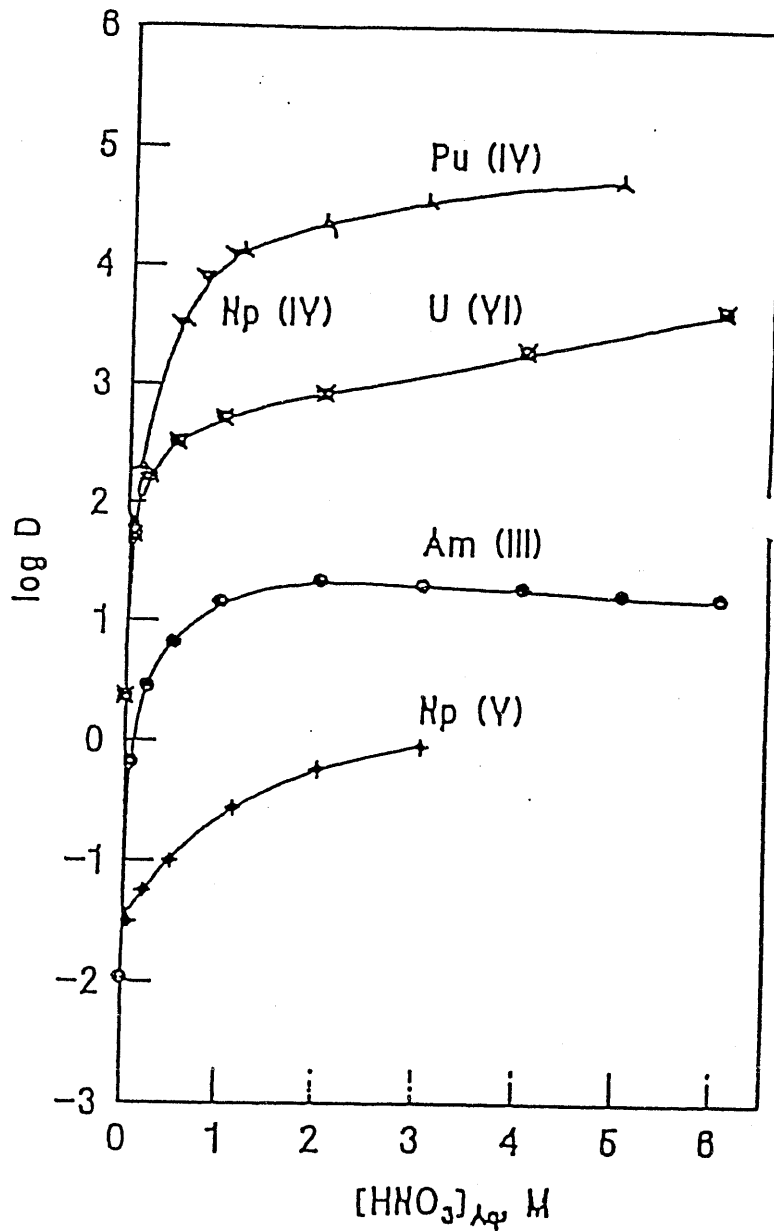


Fig. 3. Distribution ratios of selected actinide ions as a function of the aqueous nitric acid concentration. 0.20 M CHPO - 1.2 M TBP-dodecane. 25°C²³⁾

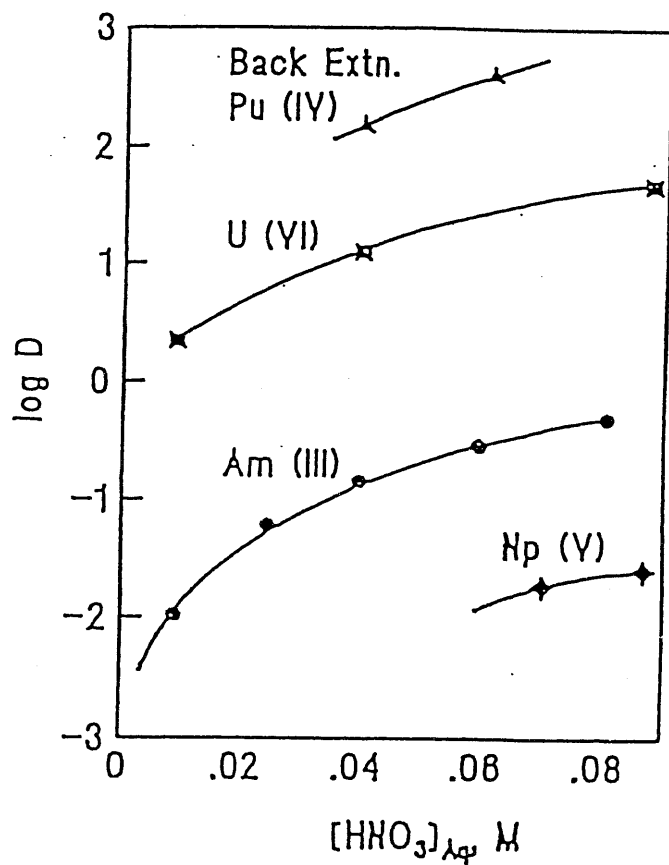


Fig. 4. Distribution ratios of selected actinide ions from low nitric acid concentration. 0.20 M CMPO - 1.2 M TBP-dodecane. 25°C³⁾

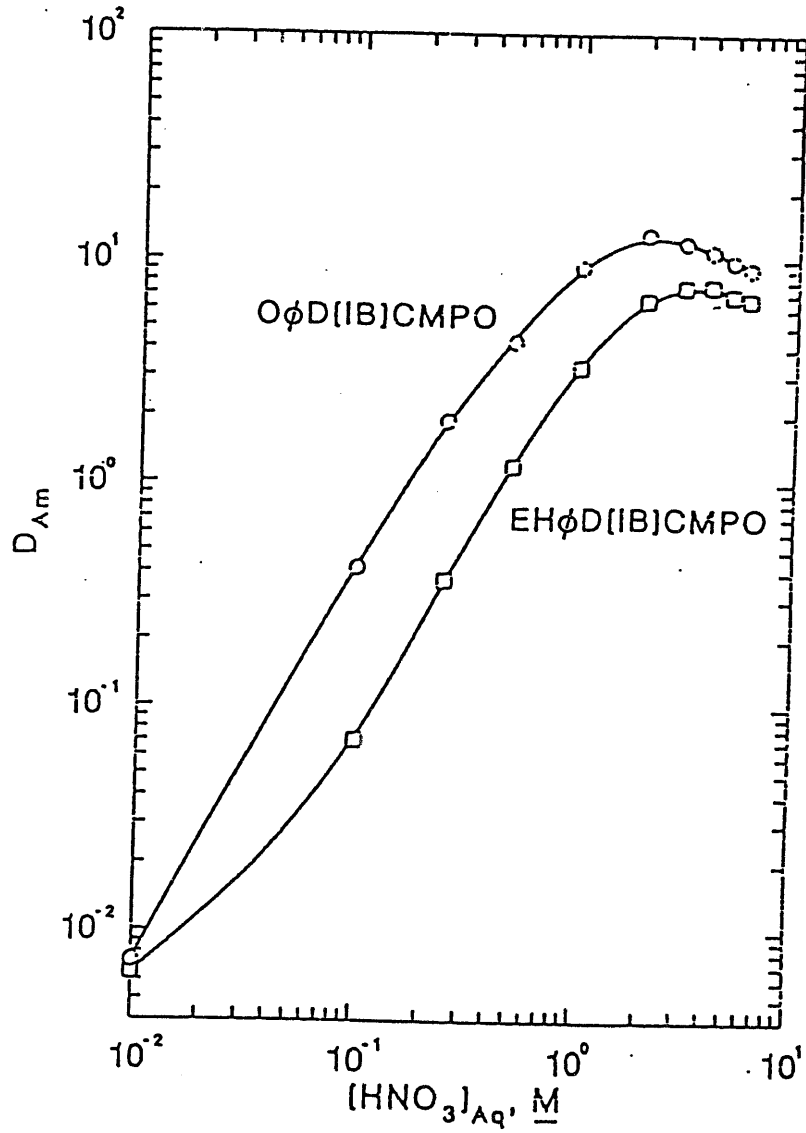


Fig. 5 . Acid Dependency for the Extraction of Am(III) by 0.20 M CMPO - 1.2 M TBP-Norpar -12, 40°C.¹³

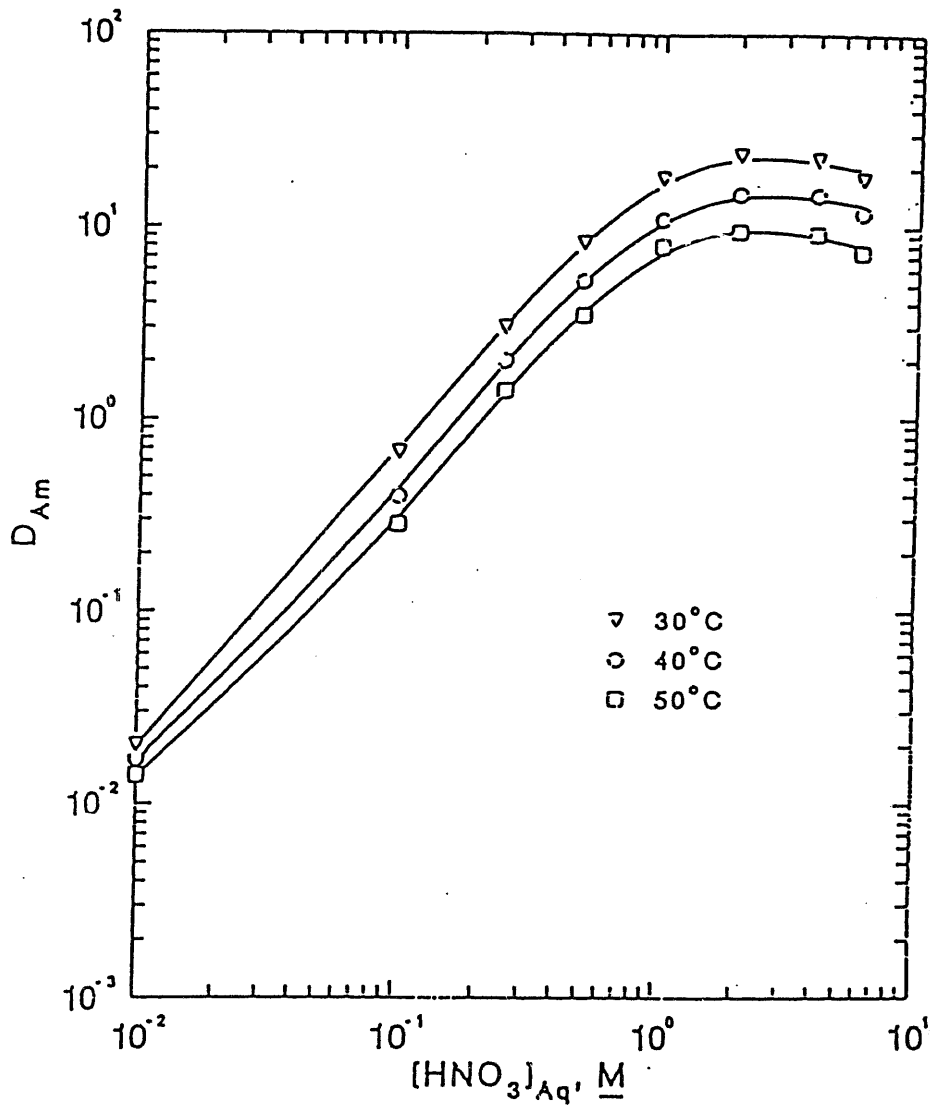


Fig. 6. Influence of Temperature on the Acid Dependency of D_{Am} using 0.20 M $O\phi D(iB)CMPO$ - 1.4 M TBP-Conoco($C_{12}-C_{14}$).¹³

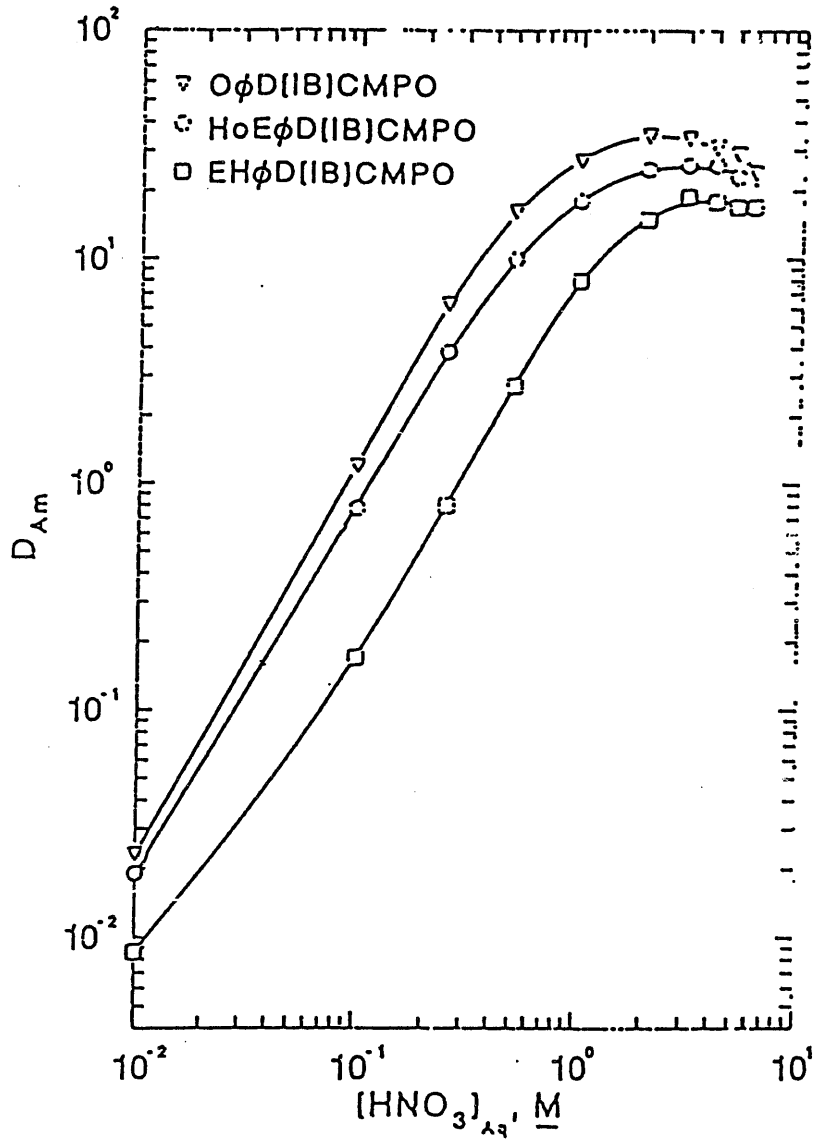


Fig. 7. Acid Dependency for the Extraction of Am(III) by 0.20 M CMPO - 0.80 M TBP-Dodecane, 25°C. "

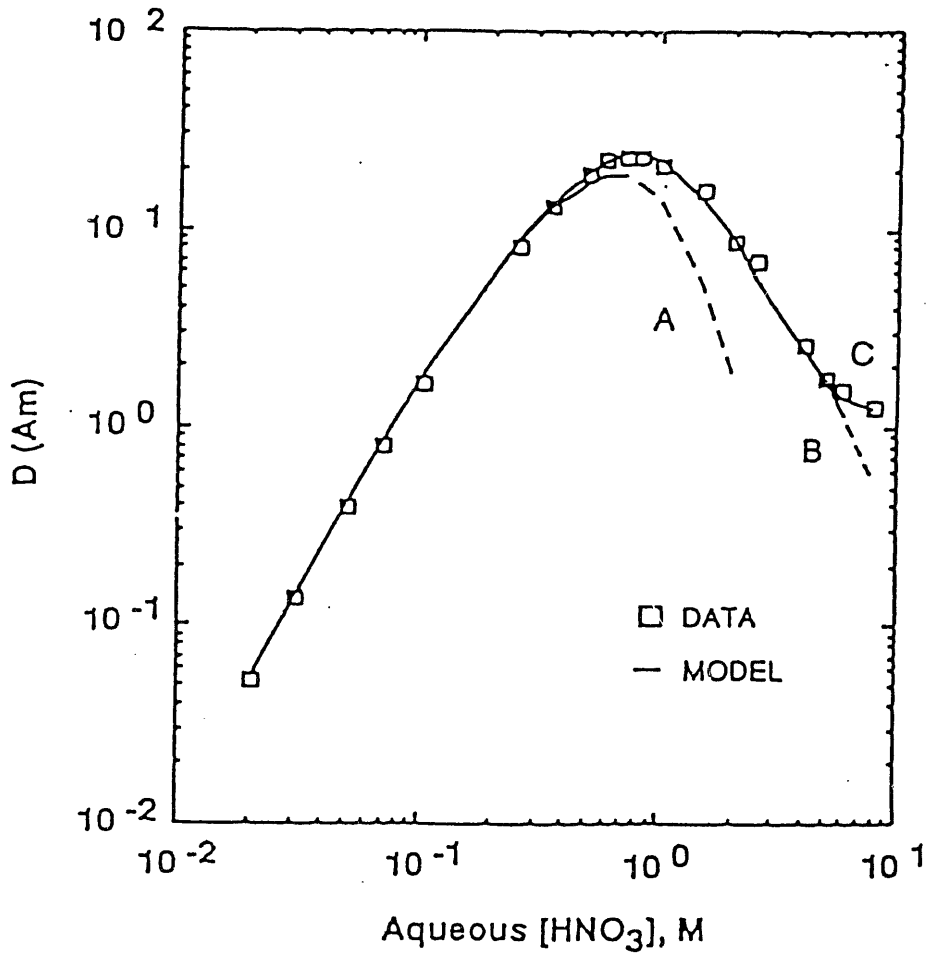
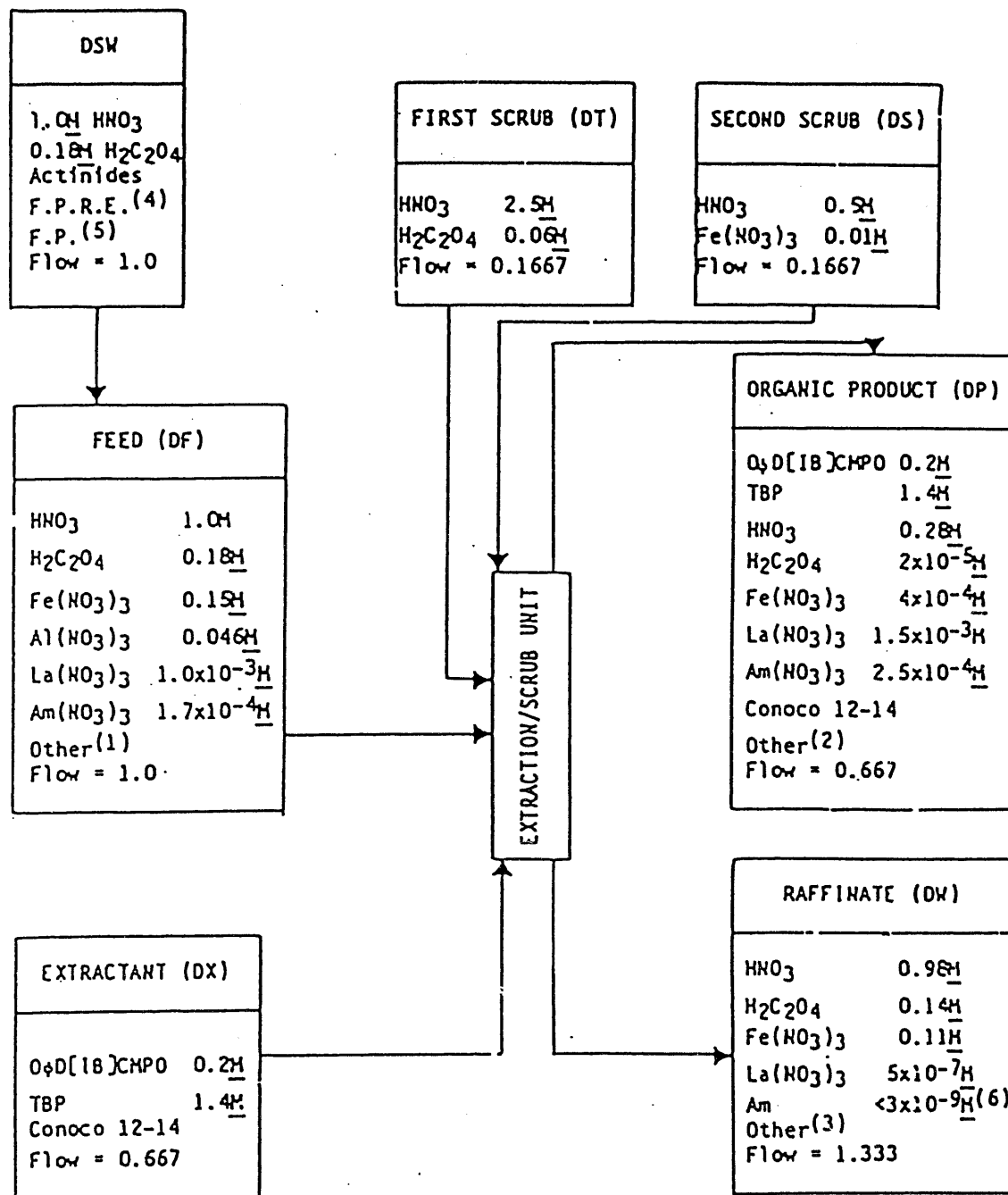


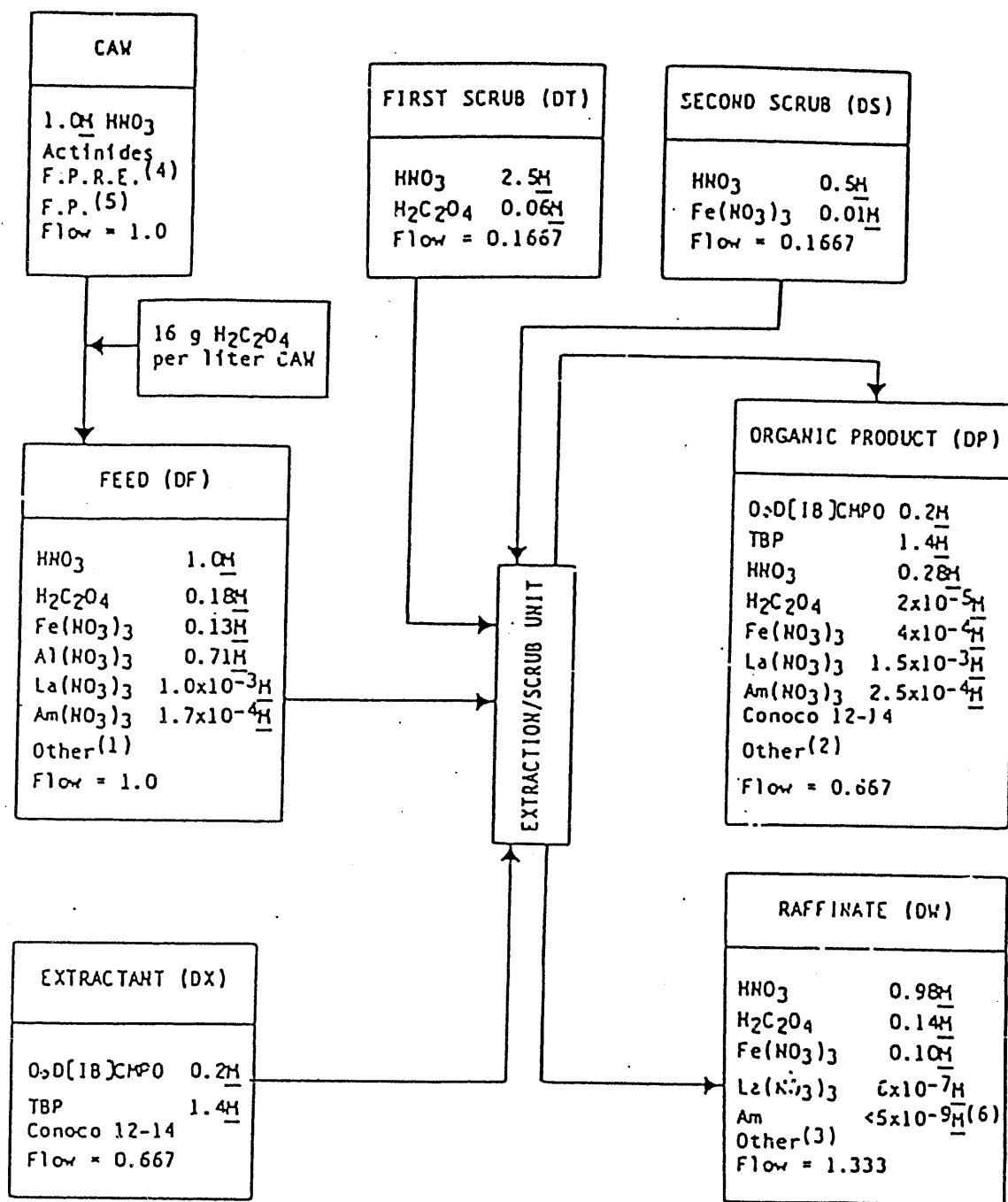
Fig. 8 Amの分配比の酸濃度依存性、0.25MCMPO-0.75MTBP
 /TCE - HNO₃系 25°C⁹⁾



NOTES

1. Other cations and anions from fuel, cladding, and fission products in DSW as listed in Table IV-7.
2. All other lanthanides, actinides, technetium, and yttrium, as listed in Table IV-7.
3. All metal ions not in organic effluent including almost all the non-rare earth fission products (see Table IV-7). Low americium concentration is based on having seven extraction stages.
4. Fission Product Rare Earths.
5. Fission Products
6. Equivalent to <100 nCi/g solidified raffinate as metal oxides.

Fig. 9. CHPO-TRUEX Process Flowsheet for Extraction of TRU Elements from DSW Solution⁽⁴⁾



NOTES

1. Other cations and anions from fuel, cladding, and fission products in CAW as listed in Table IV-9.
2. All other lanthanides, actinides, technetium, and yttrium, as listed in Table IV-9.
3. All metal ions not in organic effluent including almost all the non-rare earth fission products (see Table IV-9). Low americium concentration is based on having six extraction stages.
4. Fission Product Rare Earths.
5. Fission Products.
6. Equivalent to <100 nCi/g solidified raffinate as metal oxides.

Fig. 10. CMPO-TRUOX Process Flowsheet for Extraction of TRU Elements from CAW Solution⁽⁴⁾

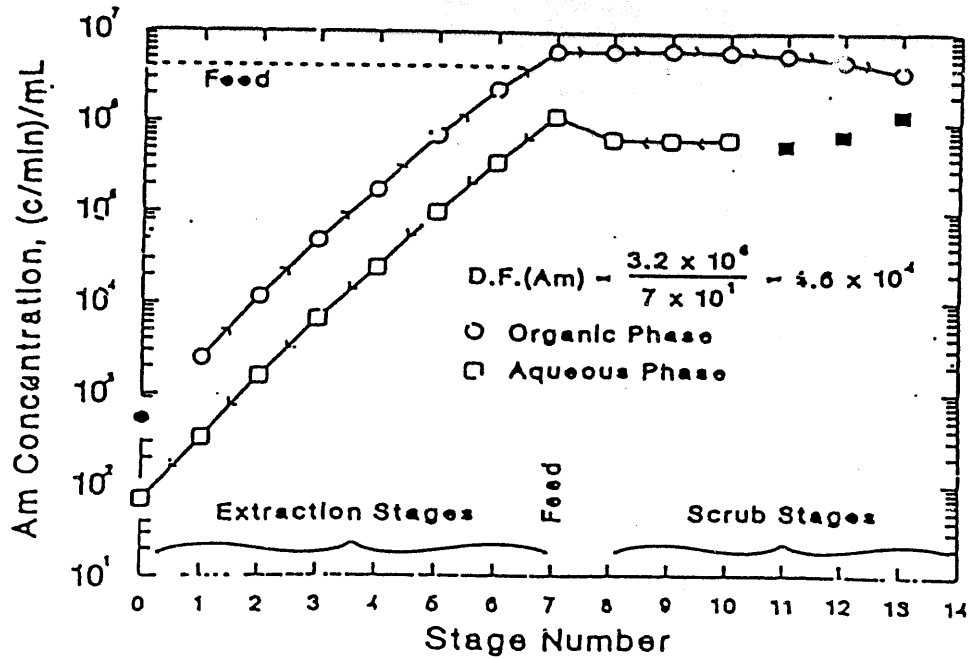


Fig. 11 . The Americium Concentration in the Organic and Aqueous Phases of Each Stage of the Countercurrent Experiment at Near-Steady-State. (Darkened symbols, not connected by line, were batch contacts.)

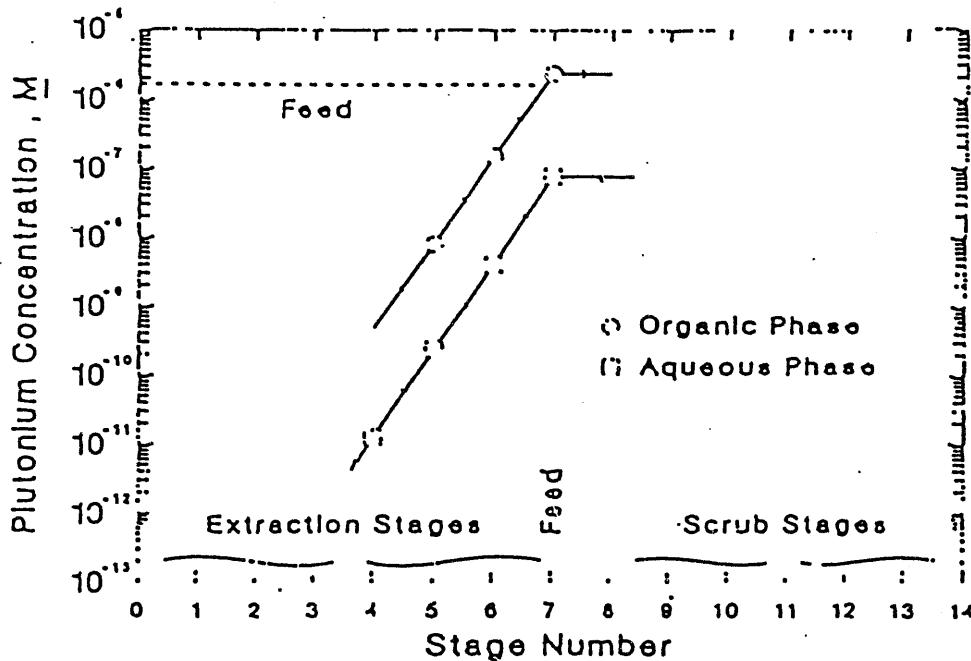


Fig. 12 . The Plutonium Concentration in the Organic and Aqueous Phases of Each Stage of the Countercurrent Experiment at Near-Steady-State ⁴⁾

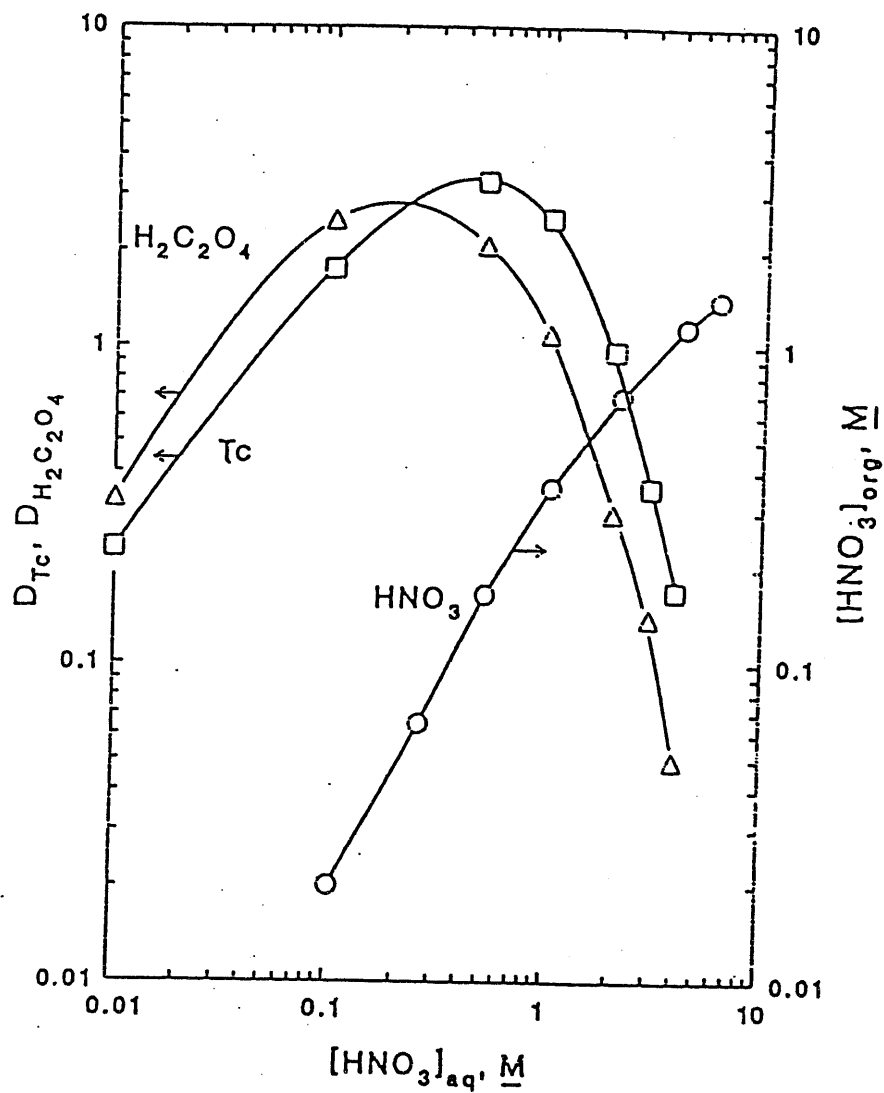


Fig. 13. Extraction of Nitric Acid, Oxalic Acid, and Technetium versus Aqueous Nitric Acid Concentration using 0.20 M $O\phi D(iB)CMPO - 1.4$ M TBP-Conoco($C_{12}-C_{14}$), $D_{H_2C_2O_4}$ and D_{Tc} at 40°C, $[HNO_3]_{org}$ at 25°C.¹⁾

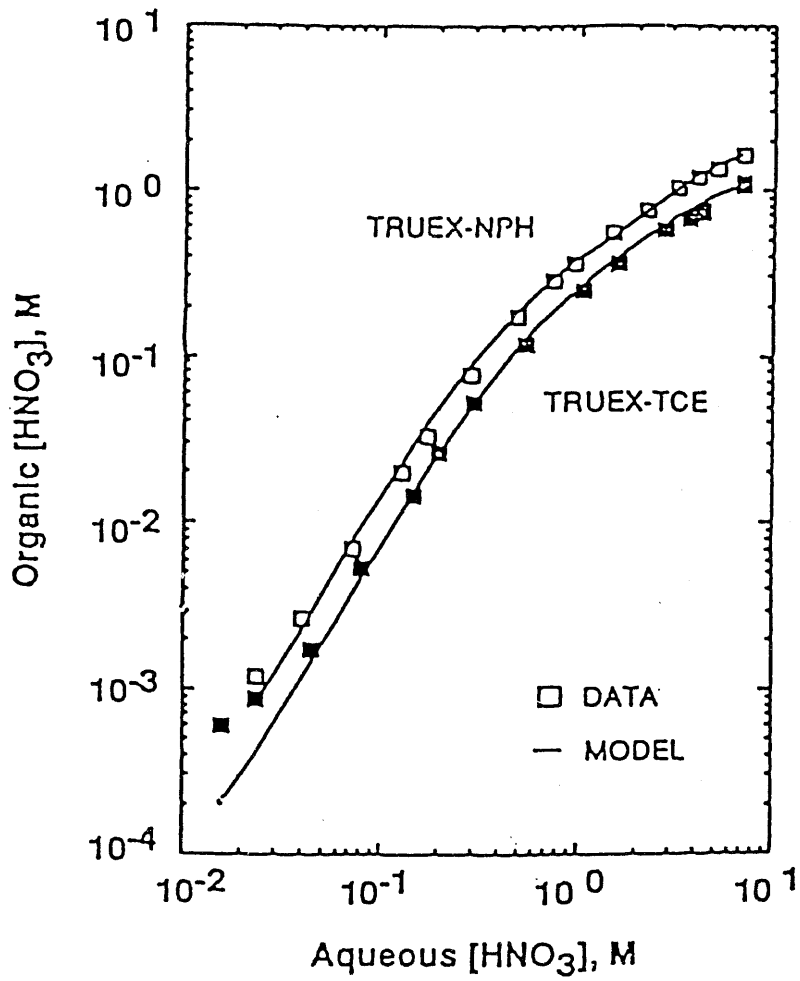


Fig.14 蔞酸の抽出平衡曲線

0.2 MCMPO- 1.4MTBP in Conoco C₁₂-C₁₄ (平均13.4)

Table 1. Composition of Synthetic Waste Solutions.'')

	Concentration, mol/L		
	AW	DSW	SFP
Acids			
HNO ₃	1.0	1.0	(1.0-6.0) ^a
H ₂ C ₂ O ₄	(0.10-0.20) ^a	(0.05-0.20) ^a	0.1
Non-Fission Product Cations			
Na	0.20	0.15	-
Mg	-	0.0016	-
Al	0.60	0.046	-
Ca	-	0.0014	-
Cr	0.015	0.014	-
Mn	-	0.0045	-
Fe	0.15	0.15	5x10 ⁻³
Ni	0.007	0.0080	-
Cu	-	0.0018	-
Anions			
F ⁻	0.15	0.008	-
SO ₄ ²⁻	0.20	0.012	-
NO ₂ ⁻	-	0.005	-

a - concentrations were varied within this range.

Table 1. Composition of Synthetic Waste Solutions.¹⁾ (Cont.)

	Concentration, mol/L		
	AW	DSW	SFP
Fission Products			
Se	4.2×10^{-5}	9.5×10^{-5}	4.3×10^{-5}
Rb	2.6×10^{-4}	-	2.7×10^{-4}
Sr	6.2×10^{-4}	1.4×10^{-3}	6.4×10^{-4}
Y	3.5×10^{-4}	7.0×10^{-4}	3.6×10^{-4}
Zr	2.6×10^{-3}	6.2×10^{-3}	2.7×10^{-3}
Mo	2.4×10^{-3}	1.6×10^{-4}	2.2×10^{-3}
Ru	9.9×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}
Rh	2.5×10^{-4}	5.7×10^{-4}	2.6×10^{-4}
Pd	8.8×10^{-4}	6.6×10^{-4}	9.1×10^{-4}
Ag	3.7×10^{-5}	3.0×10^{-5}	3.8×10^{-5}
Cd	5.0×10^{-5}	4.4×10^{-5}	5.2×10^{-5}
Te	2.9×10^{-4}	3.3×10^{-4}	3.0×10^{-4}
Cs	1.2×10^{-3}	-	1.2×10^{-3}
Ba	8.1×10^{-4}	2.1×10^{-4}	8.4×10^{-4}
Fission Product Rare Earths			
La	6.1×10^{-3}	1.0×10^{-3}	6.3×10^{-4}
Ce	1.2×10^{-3}	2.4×10^{-3}	1.2×10^{-3}
Pr	5.7×10^{-4}	9.2×10^{-4}	5.8×10^{-4}
Nd	1.9×10^{-3}	2.7×10^{-3}	2.0×10^{-3}
Sm	3.9×10^{-4}	3.9×10^{-4}	4.1×10^{-4}
Eu	7.5×10^{-5}	4.8×10^{-5}	7.7×10^{-5}
Gd	-	-	1.2×10^{-5}

Table 2 Typical Composition of Acidic High-Level Waste²⁾

Component	Concentration, <u>M</u>	Component	Concentration, <u>M</u>
HNO ₃	1.0	Rh	2.5x10 ⁻⁴
Na	0.20	Pd	8.8x10 ⁻⁴
Al	0.60	Ag	3.7x10 ⁻⁵
Cr	0.015	Cd	5.0x10 ⁻⁵
Fe	0.15	Te	2.9x10 ⁻⁴
Ni	0.007	Cs	1.2x10 ⁻³
		Ba	8.1x10 ⁻⁴
F ⁻	0.15	La	6.1x10 ⁻³
SO ₄ ²⁻	0.20	Ce	1.2x10 ⁻³
NO ₂ ⁻	0.005	Pr	5.7x10 ⁻⁴
Se	4.2x10 ⁻⁵	Nd	1.9x10 ⁻³
Rb	2.6x10 ⁻⁴	Sm	3.9x10 ⁻⁴
Sr	6.2x10 ⁻⁴	Eu	7.5x10 ⁻⁵
Y	3.5x10 ⁻⁴	Gd	1.2x10 ⁻⁵
Zr	2.6x10 ⁻³	U	12-48 mg/L
Mo	2.4x10 ⁻³	Np	25-50 mg/L
Tc	1.0x10 ⁻⁵	Pu	0.2-0.4 mg/L
Ru	9.9x10 ⁻⁴	Am	0.005-0.05 mg/L

Table 3. Typical Composition of Plutonium Scrap Waste

Component	Concentration, <u>M</u>	Component	Concentration, <u>M</u>
HNO ₃	1.5	Mn	0.003
F	0.09	Fe	0.03
Be	7x10 ⁻⁵	Ni	4x10 ⁻⁴
Na	0.04	Cu	3x10 ⁻⁴
Mg	0.06	Zn	6x10 ⁻⁴
Al	0.43	Pb	5x10 ⁻⁴
K	0.003	U	0.7-700 mg/L
Ca	0.06	Pu	3-14 mg/L
Cr	4x10 ⁻⁴	Am	1-3 mg/L

TABLE 4. Composition of Candidate TRUEX Process Feeds at the U.S. DOE Hanford Site³⁾

PFP ^a Waste		CC ^b Liquid Waste	
Constituent ^c	Concentration, <u>M</u>	Constituent ^d	Concentration
NO ₃ ⁻	3.0	Na	9.9 <u>M</u>
HNO ₃	1.5	NO ₃ ⁻	3.6
Al	0.43	NO ₂ ⁻	1.1
F ⁻	0.09	CO ₃ ²⁻	1.1
U	0 to 0.02	Al(OH) ₄ ⁻	0.37
Pu	10 ⁻⁵ to 10 ⁻⁴	OH ⁻	0.18
²⁴¹ Am	10 ⁻⁶ to 10 ⁻⁵	TOC ^e	0.039 kG L ⁻¹
		¹³⁷ Cs	1.4x10 ⁶ Bq mL ⁻¹
		^{89, 90} Sr	6.4x10 ⁵
		²⁴¹ Am	1.9x10 ³
		^{239, 240} Pu	2.1x10 ²

^aPlutonium Finishing Plant.

^bComplexant Concentrate.

^cConcentrations of Be, Cr, Ni, Cu, Zn, and Pb all <6x10⁻⁴ M.

^dSmall (<10⁻² M) concentrations of Mg, Mo, Cr, Zn, Cd, Ca, Cu, Pb, Zr, Ba, La, Ni, and Nd also present.

^eTOC - Total Organic Carbon.

Table 5 . Waste Feed Solutions

	Concentration, M		
	DSW ^a	Modified DSW ^a	CAW
Acids			
HNO ₃	1.0	1.0	1.0
H ₂ C ₂ O ₄	0.2	0.2	0.18
Non-Fission Product Cations			
Fe	0.15	0.136	0.13
Al	0.046	0.070	0.071
Na	0.15	0.136	0.18
Others ^b (C, U, Be, Ca, Cu, Hg, Mn, Si, Ti)	0.031	0.028	0.036
Anions			
NO ₃ ^{-d}	1.9	3.8	3.0
F ⁻	0.008	0.007	0.15
Others ^b (SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻)	0.012	0.011	0.27
Fission Products			
Zr	5.6E-3	5.1E-3	5.6E-3
Hf	1.8E-4	1.6E-4	1.8E-4
Y	7.3E-4	6.6E-4	7.3E-4
Ru	2.1E-3	1.9E-3	2.1E-3
Pd	5.4E-4	4.9E-4	5.4E-4
Tc ^c	0.0	0.0	9.8E-4
Others ^b (Cd, Nb, Se, Rb, Sr, Rh, Ag, Sn, Sb, Te, Cs, Ba)	3.6E-3	3.3E-3	6.5E-3
Fission Product Rare Earths			
La	1.0E-3	9.1E-4	1.0E-3
Ce	2.4E-3	2.2E-3	2.4E-3
Pr	9.2E-4	8.4E-4	9.2E-4
Nd	2.7E-3	2.5E-3	2.7E-3
Others ^b (Pm, Sm, Eu, Gd)	7.4E-4	6.7E-4	7.4E-4
Actinides Including TRU			
Am	1.7E-4	1.5E-4	1.7E-4
Others ^b (U, Np, Pu)	3.4E-4	3.1E-4	3.4E-4

^aAl(NO₃)₃·9H₂O added when processing DSW with DHDECHP extractant.

^bThe sum of the concentrations of all constituents in this category.

^cThis constituent is not found in DSW waste feed solutions.

^dIncludes nitrate from nitric acid.

Table 6 供給液組成比較^{1,2)}

	AW	DSW	SFP	TVF	TRPHAW	備考
酸						
NHO ₃	1.0 M/ℓ	1.0 M/ℓ	1.0~6.0 M/ℓ	5.0 M/ℓ	2.0M/ℓ	TVP, TRPHAWは高い。
H ₂ C ₂ O ₄	0.1~0.2	0.05~0.2	0.1			
Non FP カチオン						
Na	0.20	0.15		1.94	0.97	TVP, TRPHAWはAWの 10~5倍。 Alは含まれない。
Al	0.60	0.064				
Cr	0.015	0.014		0.004	0.0074	
Fe	0.15	0.15	5×10 ⁻³	0.15	0.04	TRPHAWが約1/4 他 は同じ。
Ni	0.07	0.008		0.04	0.0051	
Non FP アニオン						
F ⁻	0.15	0.008				TVP, TRPHAWには含ま れない。
SO ₄ ²⁻	0.20	0.012				同 上
NO ₂ ⁻		0.005				
FP						TVP, TRPHAWはAW, DSW に比して1オ ーダー濃度が高い。
Rb	2.6×10 ⁻⁴	—	2.7×10 ⁻⁴	7.4×10 ⁻³	7.1×10 ⁻³	
Sr	6.2×10 ⁻⁴	1.4×10 ⁻³	6.4×10 ⁻⁴	1.76×10 ⁻²	1.7×10 ⁻²	
Y	3.5×10 ⁻⁴	7.0×10 ⁻⁴	3.6×10 ⁻⁴	9.82×10 ⁻³	9.8×10 ⁻³	
Zr	2.6×10 ⁻³	6.2×10 ⁻³	2.7×10 ⁻³	7.04×10 ⁻²	7.1×10 ⁻²	
Mo	2.4×10 ⁻³	1.6×10 ⁻⁴	2.2×10 ⁻³	6.04×10 ⁻²	6.1×10 ⁻²	
Ru	9.9×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	3.38×10 ⁻³	3.4×10 ⁻³	
Rh	2.5×10 ⁻⁴	5.7×10 ⁻⁴	2.6×10 ⁻⁴	7.78×10 ⁻³	6.8×10 ⁻³	
Pd	8.8×10 ⁻⁴	6.6×10 ⁻⁴	9.1×10 ⁻⁴	1.75×10 ⁻²	1.7×10 ⁻²	2オーダー高い。
Tc	2.9×10 ⁻⁴	3.3×10 ⁻⁴	3.0×10 ⁻⁴	1.48×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	同 上
Cs	1.2×10 ⁻³	—	1.2×10 ⁻³	3.26×10 ⁻²	3.2×10 ⁻²	
Ba	8.1×10 ⁻⁴	2.1×10 ⁻⁴	8.4×10 ⁻⁴	2.10×10 ⁻²	1.9×10 ⁻²	同 上
FP RE						1オーダー高い。
La	6.1×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	6.3×10 ⁻⁴	1.55×10 ⁻²	1.6×10 ⁻²	
Ce	1.2×10 ⁻³	2.4×10 ⁻³	1.2×10 ⁻³	3.00×10 ⁻²	3.2×10 ⁻²	
Pr	5.7×10 ⁻⁴	9.2×10 ⁻⁴	5.8×10 ⁻⁴	1.41×10 ⁻²	1.5×10 ⁻²	2オーダー高い。
Nd	1.9×10 ⁻³	2.7×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴	4.92×10 ⁻³	4.9×10 ⁻²	
Sm	3.9×10 ⁻⁴	3.9×10 ⁻⁴	4.1×10 ⁻⁴	9.90×10 ⁻³	1.0×10 ⁻²	1~2オーダー高い
Actinidss						
U	12-48mg/ℓ			11.6 g/ℓ	1.2 g/ℓ	TVP10 ³ ~240倍 TRPHAW 10 ² ~25倍
Np	25-50			0.758	0.758	30~125倍
Pu	0.2-0.4			51 mg/ℓ	52 mg/ℓ	250~125倍
Am	0.005~0.05	41 mg/ℓ		120	120	DSW に比し3倍
Cm						
その他 (Am以外)	82	82				

Table 7 ALPHA LIQUID WASTES TO BE TREATED ⁷⁾

acidic waste		oxalic waste		alkal. waste		analytical wastes			
Type 1		Type 2		Type 3		Type 4a		Type 4b	
HNO ₃	3-7 M	Oxalic Ac.	0.6 M	NH ₄ OH	11M	HSCN	0.02M	AgNO ₃	20g/l
Pu	24	HNO ₃	1M	NH ₄ NO ₃	0.5M	Fe(SO ₄) ₃	0.03M	Fe(SO ₄) ₃	0.01M
U	43.3 g	Pu	50.1g	CCl ₄	traces	H ₂ SO ₄	0.7M	U	1017 g
		U	9.14g	THFA(*)	0.5M	H ₃ PO ₄	2M	Pu	12.56 g
				Pu	14g	HNO ₃	0.06M	others(*)	traces
						U	815g		
						Pu	20g		
						others(**)	traces		
Volume	934 L	Volume	153 L	Volume	15.1 L	Volume	50 L	Volume	36 L

(*) tetrahydrofurfurylic alcohol; (**) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·24H₂O, (C₆H₅NHC₆H₄SO₃)₂Ba, K₂CrO₇
 (*) Al(NO₃)₃, HSCN, Ce₂(SO₄)₃

TABLE 8 VOLUMES AND U AND Pu CONCENTRATIONS OF HIGH LEVEL LIQUID WASTES PRODUCED BY THE CASACCIA PLUTONIUM PILOT PLANT ⁸⁾

Waste type	Volume (L)	Pu (g)	Enriched U (g)
Nitric wastes	952	244	63
Oxalic wastes	154	51	9.2
Analytical wastes	86	33	1885 (U _{nat})
Sol-gel wastes	15	14	—
<i>Other solutions stored in the plant</i>			
Pu in nitric soln	6.5	21	—
Pu and U in nitric soln	27	3.2	5.7
U in nitric soln	4	—	0.7
Organic wastes	21	3.1	—
Total	1265.5	369.3	1963.6 (U _{tot}) 78.6

TABLE 9. TRUEX Flowsheet Features³⁾

Application	Scrub	Strip	Concentration Factor*
HLW	Dilute HNO₃ or	Dilute HNO₃ (Am, Cm)	TRU (III) - 3
	HNO ₃ -oxalic acid	HF or H ₂ C ₂ O ₄ (Pu, Np)	TRU's (III, IV) - 10 to 25
Pu Scrap	Dilute HNO ₃	Dilute HNO ₃ (Am)	Am (III) - 3
Waste		Dilute HNO ₃ -HF (Pu)	Pu (IV) - 6
Chloride	6 <u>M</u> HCl	1 to 2 <u>M</u> HCl (Am, Th)	Am - 5 to 10
Salt Waste		HF or H ₂ C ₂ O ₄ (Pu, Np, U) or Reductant (Pu, Np)	Pu, Np - 5 to 10

*Conc. Factor = [TRU] in Strip/[TRU] in Feed

TABLE 10 TRUEX Process Solvents³⁾

CMPO, <u>M</u>	TBP, <u>M</u>	Diluent	Use
0.20	1.2 to 1.4	Normal Paraffinic Hydrocarbon C ₁₂ -C ₁₃	HLW
0.25	1.2	Iso-Paraffinic Hydrocarbon C ₁₂	HLW
0.25	0.75 to 1.0	CCl ₄ , TCE*	Pu Scrap Waste
0.50	0 to 1.0	TCE*	Chloride Salt Waste

*TCE = tetrachloroethylene

Table 11 Maximum Loading of CMPO Extractants with Nd(III) 0.2 M CMPO-1.2 M TBP - Norpar -12, 3 M HNO₃, 25°C.¹⁾

Extractant	% Loading
TMPEφD(iB)CMPO	50
EHφD(iB)CMPO	60
OφD(iB)CMPO	70

Table 12 Distribution Ratios of OφD(iB)CMPO, EHφD(iB)CMPO, and TBP 0.2 M CMPO - 1.2 M TBP - Norpar -12. 0

Extractant	Aqueous Phase	Temperature °C	D _{CMPO}	D _{TBP}
OφD(iB)CMPO	1 <u>M</u> HNO ₃	25	6.1×10 ³	1.6×10 ³
EHφD(iB)CMPO	1 <u>M</u> HNO ₃	25	6.7×10 ³	1.3×10 ³
EHφD(iB)CMPO	1 <u>M</u> HNO ₃	50°C	1.0×10 ⁴	1.9×10 ³
EHφD(iB)CMPO	0.25 <u>M</u> Na ₂ CO ₃	25°C	2.0×10 ⁴	2.8×10 ³

Table 13 The Influence of Chain Length of the Diluent on Loading Capacity of O'D(iB)CMPO Solutions.¹⁾

Org. Phase 0.2 M O'D(iB)CMPO - 1.2 M TBP - NPH

Ag. Phase Nd(III) in 1 M and 3 M HNO₃, T=25°C

Diluent (NPH)	% Loading	
	1 <u>M</u> HNO ₃	3 <u>M</u> HNO ₃
Decane	100	100
Dodecane	100	70-75
Tridecane	55-60	30-35
Tetradecane	30-35	*
Hexadecane	<5	*
100% C ₁₂ /0% C ₁₃	-	70-75
75% C ₁₂ /25% C ₁₃	-	50-55
50% C ₁₂ /50% C ₁₃	-	45-50
25% C ₁₂ /75% C ₁₃	-	30-35
0% C ₁₂ /100% C ₁₃	-	30-35
Norpar-12	100	70-75
Conoco(C ₁₂ -C ₁₄)	50-55	25-30
SRP Solvent	45-55	20-25

*Second organic phase forms with 3 M HNO₃ in the absence of Nd(III).

Table 14. Loading Capacity of Variable Concentrations of O ϕ D(iB)CMPO in 1.2 M TBP - Norpar -12. ¹⁾
Aq. Phase Nd(III) in 3 M HNO₃, T=25°C.

O ϕ D(iB)CMPO	TBP/CMPO	% Loading	Total Capacity <u>M</u> of Nd ³⁺
0.20	6.0	70-75	0.046
0.25	4.8	55-60	0.046
0.30	4.0	45-50	0.045

Table 15. Loading Capacity of 0.20 M O ϕ D(iB)CMPO in Conoco (C₁₂-C₁₄) Containing Variable Quantities of TBP.
25°C ¹⁾

[TBP] <u>M</u>	% Loading	
	1.0 <u>M</u> HNO ₃	3.0 <u>M</u> HNO ₃
1.20	50-55	25-30
1.40	100	50-55

Table 16. Composition (in weight percent) of NPH Diluents.¹⁾

Carbon Chain Length	Norpar -12	Conoco C ₁₂₋₁₄	SRP
10	13	1	-
11	36	2	0.5
12	44	12	9.5
13	7	56	48
14	-	28	40
15	-	1	2

Table 17. Americium Extraction by 0.25M CMPO in TCE from HNO₃/NaNO₃ Solutions, 25°C⁹⁾

[HNO ₃], M	[NaNO ₃], M	D _{Am}	
		Measured	Calculated
0.5	1	63.3	63.0
1.0	1	30.1	30.6
2.0	1	8.6	9.7
4.0	1	2.2	2.8

0.25MCMPO-0.75MTBP /TCE -HNO₃系

Table 18 HNO₃/CMPO/TBP/HPH 系における Am イオンの分配データリストD_{Am} - [HNO₃] aq (0~10M) 試験条件リスト

Ref・No.	[HNO ₃] aq (M)	[H ₂ C ₂ O ₄] aq (M)	その他試薬等	TRUEX solv. 組成 CMPO / TBP / NPH (M) (M)	温 度 (°C)	Fig. または Table	備 考
3)	0 - 6	-	-	0.2 / 1.2 / Dodecane	25	Fig. 3	Pu(IV), Np(IV), U(VI) Np(V) 曲線あり
	0 - 0.08	-	-	0.2 / 1.2 / Dodecane	25	Fig. 4	Pu(IV), U(VI), Np(V) 曲線あり
1)	0.01 ~10	-	-	0.2 / 1.2 / Norpar-12	40	Fig. 5	EHφD [IB] CMPO 曲線あり
1)	0.01 ~10	-	-	0.2 / 1.4 / Conoco (C ₁₂ -C ₁₄)	30, 40 & 50	Fig. 6	温度の影響
1)	0.01 ~10	-	-	0.2 / 0.8 / Dodecane	25	Fig. 7	HOEφD [IB] CMPO, EHφD [IB] CMPO のデータあり

上記以外のデータは CMPO 濃度が 0.25, 0.5M または 0.1M で TBP が 0.75M とか 0M Diluent が TCE, CCL₄, デカリン, O-キシレン, DEB 等で NPH ではないので省略した。

Table 19. Distribution ratios from an acid high-level waste
 (0.15 M H₂C₂O₄)⁻²
 Organic Phase 0.2 M CMPO - 1.4 M TBP-Conoco C₁₂-C₁₄
 O/A = 0.5, T = 40°C

Component	D	Component	D
HNO ₃	0.3	Rh	<10 ⁻¹
Na	<10 ⁻²	Pd	0.4
Al	<10 ⁻²	Ag	<10 ⁻¹
Cr	<10 ⁻²	Cd	<10 ⁻¹
Fe	0.05	Te	<10 ⁻¹
Ni	<10 ⁻²	Cs	<10 ⁻²
		Ba	<10 ⁻²
F ⁻	-	La	4
SO ₄ ²⁻	-	Ce	6
NO ₂ ⁻	-	Pr	6
Se	<10 ⁻²	Nd	6
Rb	<10 ⁻²	Sm	6
Sr	<10 ⁻²	Eu	5
Y	2	Gd	4
Zr	0.04	U(VI)	>10 ²
Mo	0.2	Np(IV), Np(V)	>10 ³ , <0.5
Tc	3	Pu(IV)	>10 ³
Ru	0.4	Am(III)	7

Table 20 Distribution ratios from a Pu scrap waste solution
 Organic Phase 0.25 M CMPO - 0.75 M TBP-CCl₄⁻²
 O/A = 0.33, T = 30°C

Component	D	Component	D
HNO ₃	0.2	Mn	<0.01
F	-	Fe	0.06
Be	<0.04	Bu	<0.01
Na	<0.01	Cu	<0.01
Mg	<0.001	Zn	<0.01
Al	<0.0001	Pb	<0.01
K	<0.01	U(VI)	>10 ²
Ca	<0.01	Pu(IV)	>10 ³
Cr	<0.001	Am(III)	17

Table 21: Distribution Ratios of DSW Constituents as a Function of Oxalic Acid Concentration in the Feed.¹⁾

Organic Phase 0.2 M O₂D(iB)CMPO - 1.4 M TBP-Conoco
40°C, O/A = 0.5.

Element	Distribution Ratio		
	0.05 M	0.10 M	0.20 M
Sr	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²
Y	1.5	1.5	1.1
Zr	0.58	0.13	0.013
Mo	0.80	0.31	0.11
Tc	NA	NA	3.0
Ru	0.39	0.38	0.30
Rh	0.078	0.080	0.11
Pd	0.71	0.65	0.44
Cd	<0.04	<0.04	<0.05
Ba	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²
La	5.2	5.0	3.4
Ce	8.2	8.2	5.4
Pr	9.1	8.0	5.7
Nd	9.0	8.6	5.6
Sm	7.9	7.8	5.1
Eu	6.8	6.8	4.4
Am	10.0	10.0	7.1
Al	0.012	0.0097	<0.006
Mn	8.5×10 ⁻³	9.5×10 ⁻³	10 ⁻²
Fe	0.057	0.057	0.041
Cu	0.014	0.014	<0.007

NA - not analyzed.

Table 22. The Effect of Nitric Acid Concentration on Selectivity
 Organic Phase 0.2 M O ϕ D(iB)CMPO - 1.4 M TBP-Conoco⁽¹⁾
 Aqueous Phase SFP - 0.1 M H₂C₂O₄
 O/A = 0.5, T = 40°C

Element	Distribution Ratios		
	1 M HNO ₃	3 M HNO ₃	6 M HNO ₃
Am	7.2	11	8.3
Sr	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²
Y	0.74	1.6	3.0
Zr	0.005	0.039	2.7
Mo	0.08	0.15	1.1
Tc	3.0	0.78	0.27
Ru	0.22	1.1	0.38
Rh	<0.2	<0.2	<0.2
Pd	0.23	0.22	0.21
Cd	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹
Ba	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²
La	3.2	3.8	2.3
Ce	4.7	6.4	4.6
Nd	4.3	6.9	5.8
Sm	4.7	7.9	8.1
Eu	4.5	7.1	7.8
Fe	0.017	0.077	2.3

Table 23 TRUEXプロセスにおけるU, TRU, FP, FPLn および
金属イオンの分配データリスト (試験条件一覧)

HNO_3 M \ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ M	0.05	0.10	0.15	0.20
1	DSW	DSW SFP	HAW	DSW
3	—	SFP	—	—
6	—	SFP	—	—

Solv. 0.2MCMPO / 1.4MTBP / Conoco (C₁₂-C₁₄)

温度 40 °C, O/A = 0.5

DSW Dissolved Sludge Waste

SFP Synthetic Fission Products Solution

HAW High Active Waste

Table 24 The Effect of Feed Composition on Distribution Ratio of Various Constituents in the Feed Solutions Aqueous Feeds : DSW, SFP, HAW (HNO₃, 1 M H₂C₂O₄ 0.1M, 0.15M & 0.2M), Organic Phase 0.2 MCMPO/1.4MTBP/Conoco 40°C, O/A=0.5

PNC Tj8409 91-001

Element	Distribution Ratio			
	0.1MH ₂ C ₂ O ₄ DSW	0.1MH ₂ C ₂ O ₄ SFP	0.15MH ₂ C ₂ O ₄ HAW	0.2MH ₂ C ₂ O ₄ DSW
Am	10.0	7.2	7.0	7.1
Sr	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²
Y	1.5	0.74	2.0	1.1
Zr	0.13	0.005	0.04	0.013
Mo	0.31	0.08	0.2	0.11
Tc	NA	3.0	3.0	3.0
Ru	0.38	0.22	0.4	0.30
Rh	0.080	<0.2	<10 ⁻¹	0.11
Pd	0.65	0.23	0.4	0.44
Cd	<0.04	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹	<0.05
Ba	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²
La	5.0	3.2	4	3.4
Ce	8.2	4.7	6	5.4
Nd	8.6	4.3	6	5.6
Sm	7.8	4.7	6	5.1
Bu	6.8	4.5	5	4.4
Fe	0.057	0.017	0.05	<0.041

Table 24-2 Distribution Ratio of Feed Constituents as a Function of Oxalic Acid Concentration in the Feed.
Organic Phase 0.2MCMPO-1.4 M TBP-Conoco, 40°C O/A = 0.5

Element	H ₂ C ₂ O ₄ Feed	Distribution Ratio					Note
		0.05M D S W	0.10M D S W	0.10M S F P	0.15M A W*	0.20M D S W	
Sr		<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	
Y		1.5	1.5	0.74	2	1.1	
Zr		0.58	0.13	0.005	0.04	0.013	
Mo		0.80	0.31	0.08	0.2	0.11	
Tc		NA	NA	3.0	3.0	3.0	
Ru		0.39	0.38	0.22	0.4	0.30	
Rh		0.078	0.080	<0.2	<10 ⁻¹	0.11	
Pd		0.71	0.65	0.23	0.4	0.44	
Cd		<0.04	<0.04	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹	<0.05	
Ba		<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	
La		5.2	5.0	3.2	4	3.4	
Ce		8.2	8.2	4.7	6	5.4	
Pr		9.1	8.0	—	6	5.7	
Nd		9.0	8.6	4.3	6	5.6	
Sm		7.9	7.8	4.7	6	5.1	
Eu		6.8	6.8	4.5	4	4.4	
Am		10.0	10.0	7.2	7	7.1	*AWについて
Al		0.012	0.0097		10 ⁻²	<0.006	TRU分配比
Mn		8.5 × 10 ⁻³	9.5 × 10 ⁻³		—	10 ⁻²	U (VI) >10 ²
Fe		0.057	0.057		0.05	0.041	Np (VI) >10 ³
Cu		0.014	0.014			<0.007	Np (VI) <0.5 Pu (VI) >10 ³

NA— not analyzed

Table 25 Waste Feed Solutions⁴⁾

	Concentration, <u>M</u>		
	AW	DSW	SFP
Acids			
HNO ₃	1.0	1.0	1.0
H ₂ C ₂ O ₄	0.15	0.05~0.10 0.20	0.10
Non-Fission Product Cations			
Fe	0.15	0.15	5 × 10 ⁻³
Al	0.60	0.046	—
Na	0.20	0.15	—
Others (Cr, Ni, Be, Cd, Cu, Mg, Mn, Si, Ti)	0.165	0.023	—
Anions			
No ₃ ⁻			
F ⁻	0.15	0.008	—
Others (SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻)	0.20	0.012	—
Fission Products			
Zr	2.6 × 10 ⁻³	6.2 × 10 ⁻³	2.7 × 10 ⁻³
Mo	2.4 × 10 ⁻³	1.6 × 10 ⁻⁴	2.2 × 10 ⁻³
Y	3.5 × 10 ⁻⁴	7.0 × 10 ⁻⁴	3.6 × 10 ⁻⁴
Ru	9.9 × 10 ⁻⁴	2.0 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻³
Pd	8.8 × 10 ⁻⁴	6.6 × 10 ⁻⁴	9.1 × 10 ⁻⁴
Tc			
Others (Cd, Nb, Se, Rb, Sr, Rh, Ag, Sn, Sb, Te, Cs, Ba)	3.56 × 10 ⁻³	2.68 × 10 ⁻³	3.64 × 10 ⁻³
Fission Product Rare Earths			
La	6.1 × 10 ⁻³	1.0 × 10 ⁻³	6.3 × 10 ⁻⁴
Ce	1.2 × 10 ⁻³	2.4 × 10 ⁻³	1.2 × 10 ⁻³
Pr	5.7 × 10 ⁻⁴	9.2 × 10 ⁻⁴	5.8 × 10 ⁻⁴
Nd	1.9 × 10 ⁻³	2.7 × 10 ⁻³	2.0 × 10 ⁻³
Others (Pm, Sm, Eu, Cd)	4.65 × 10 ⁻⁴	4.38 × 10 ⁻⁴	5.0 × 10 ⁻⁴
Actinides Including TRU			
Am	1.7 × 10 ⁻⁴	1.7 × 10 ⁻⁴	
Others (U, Np, Pu)	3.4 × 10 ⁻⁴	3.4 × 10 ⁻⁴	

Table 26 Distribution Coefficients for Various DSW Constituents Using CMPO-TRUEX Process Solvent at 40°C^{a)}

	Distribution Coefficients ^{a)}				
	Extraction			Scrub	
	Other Stages	Next to Feed Stage	Feed Stage	First	Second
Acids					
HNO ₃			0.3		
H ₂ C ₂ O ₄			0.06		
Non-Fission Product Cations					
Fe			0.04		
Cr			<0.001		
Ni			<0.001		
Al			<0.01		
Na			<0.001		
Ca			<0.01		
Cu			<0.01		
Hg			(<0.01) ^b		
Mn			<0.01		
Ti			(<0.01) ^b		
Fission Products					
Zr			0.04		
Cd			<0.1		
Hb			(0.04) ^b		
Mo			0.28		
Se			(<0.01) ^b		
Sr			<0.01		
Y	4.0	3.3	1.8	1.97	1.0
Ru	0.10	0.15	0.3	4	4
Rh			<0.1		
Pd	0.40	0.40	0.50	0.5	0.5
Ag			<0.1		
Sn			(<0.01) ^b		
Sb			(<0.01) ^b		
Tc			(<0.01) ^b		
Ba			<0.01		
Tc	2.5	2.5	3.0	3.0	3.3
Fission Product Rare Earths					
La	6.4	5.4	2.9	3.3	1.7
Ce	11	8.8	4.8	5.2	2.6
Pr	12	10	5.4	5.9	3.0
Nd	10.3	8.6	4.6	5.1	2.5
Pm	(8.8) ^b	(8.6) ^b	(4.6) ^b	(5.1) ^b	(2.5) ^b
Sm	7.5	8.6	4.6	5.1	2.5
Eu	9.0	7.5	4.1	4.5	2.2
Gd	5.8	4.8	2.6	2.9	1.5
Actinides Including TRU					
U			>100		
Np			>100		
Pu			>100		
Am	12	10	5.4	6.2	3

^{a)} If one value applies to all stages, this value is shown in the feed stage column.

^{b)} Estimated.

Table 27 Distribution Coefficients for Various CAW Constituents Using CHPO-TRUOX Solvent at 40°C^{a)}

	Distribution Coefficients ^{a)}				
	Extraction			Scrub	
	Other Stages	Next to Feed Stage	Feed Stage	First	Second
Acids					
HNO ₃			0.3		
H ₂ C ₂ O ₄			0.06		
Non-Fission Product Cations					
Fe			0.048		
Cr			<0.001		
Ni			<0.001		
Al			<0.01		
Be			(<0.01) ^b		
Na			<0.001		
Ca			<0.01		
Cu			<0.01		
Hg			(<0.01) ^b		
Mn			<0.01		
Si			(<0.01) ^b		
Tl			(<0.01) ^b		
Fission Products					
Zr			0.048		
Cd			<0.1		
Nb			(0.048) ^b		
Mo	0.34	0.34	0.048	0.28	0.28
Se			(<0.01) ^b		
Rb			(<0.01) ^b		
Sr			<0.01		
Y	4.8	3.96	1.6	1.97	1.0
Ru	0.12	0.18	0.36	4	2
Rh			<0.1		
Pd	0.46	0.48	0.60	0.5	0.5
Ag			<0.1		
Sn			(<0.01) ^b		
Sb			(<0.01) ^b		
Te			(<0.01) ^b		
Cs			(<0.01) ^b		
Ba			<0.01		
Tc	3.0	3.0	0.6	3.0	3.3
Fission Product Rare Earths					
La	7.7	6.3	3.3	3.3	1.7
Ce	13.2	10.6	15.8	5.2	2.6
Pr	14.4	12.0	6.3	3.9	3.0
Nd	12.4	10.3	3.3	3.1	2.3
Pm	(10.6) ^b	(10.3) ^b	(3.3) ^b	(3.1) ^b	(2.3) ^b
Sm	9.0	10.3	3.3	3.1	2.3
Eu	10.8	9.0	6.9	4.3	2.2
Gd	7.0	3.8	3.1	2.9	1.3
Actinides Including TRU					
U			>100		
Np			>100		
Pu			>100		
Am	14.4	12.0	6.3	6.0	3

^{a)}If one value applies to all stages, this value is shown in the feed stage column.

^{b)}Estimated.

Table27-2 種々の DSWおよび CAW成分のCMPO-TRUEX溶媒を用いた時の分配係数の比較 温度：40°C (1/2)

	分配係数 ^{a)}									
	他のステージ		フィード次のステージ		フィードステージ		洗浄第1		洗浄第2	
	DSW	CAW	DSW	CAW	DSW	CAW	DSW	CAW	DSW	CAW
Acid										
HNO ₃					0.3	0.3				
H ₂ C ₂ O ₄					0.06	0.06				
Non FP cations										
Fe					0.04	0.048				
Cr					<0.001	<0.001				
Ni					<0.001	<0.001				
Al					<0.01	<0.01				
Na					<0.001	<0.001				
Ca					<0.01	<0.01				
Cu					<0.01	<0.01				
Mg					(<0.01)	(<0.01)				
Mn					<0.01	<0.01				
Ti					(<0.01)	(<0.01)				
FPS										
Zr					0.04	0.048				
Cd					<0.1	<0.1				
Nb					(0.04)	(0.048)				
Mo		0.34		0.34	0.28	0.34		0.28		0.28
Se					(<0.01)	(<0.01)				
Sr					<0.01	<0.01				
Y	4.0	4.8	3.3	3.96	1.8	2.16	1.97	1.97	1.0	1.0
Ru	0.10	0.12	0.15	0.18	0.3	0.36	4.0	4.0	4.0	4.0
Rh					<0.1	<0.1				

Table27-2 種々の DSWおよび CAW成分のCMPO-TRUEX溶媒を用いた時の分配係数の比較 温度：40°C (2/2)

	分配係数 ^{a)}									
	他の ステージ		フィード 次のステージ		フィード ステージ		洗 浄 第 1		洗 浄 第 2	
	DSW	CAW	DSW	CAW	DSW	CAW	DSW	CAW	DSW	CAW
Pd	0.40	0.48	0.40	0.48	0.50	0.60	0.5	0.5	0.5	0.5
Ag					<0.1	<0.1				
Sn					(<0.01)	(<0.01)				
Sb					(<0.01)	(<0.01)				
Te					(<0.01)	(<0.01)				
Ba					<0.01	<0.01				
Tc	2.5	3.0	2.5	3.0	3.0	3.6	3.0	3.0	3.3	3.3
FPREs										
La	6.4	7.7	5.4	6.5	2.9	3.5	3.3	3.3	1.7	1.7
Ce	11.0	13.2	8.8	10.6	4.8	5.8	5.2	5.2	2.6	2.6
Pr	12.0	14.4	10.0	12.0	5.4	6.5	5.9	5.9	3.0	3.0
Nd	10.3	12.4	8.6	10.3	4.6	5.5	5.1	5.1	2.5	2.5
Pm	(8.8)	(10.6)	(8.6)	(10.3)	(4.6)	(5.5)	(5.1)	(5.1)	(2.5)	(2.5)
Sm	7.5	9.0	8.6	10.3	4.6	5.5	5.1	5.1	2.5	2.5
Eu	9.0	10.8	7.5	9.0	4.1	4.9	4.5	4.5	2.2	2.2
Cd	5.8	7.0	4.8	5.8	2.6	3.1	2.9	2.9	1.5	1.5
Actinides Including TRU										
U					>100	>100				
Np					>100	>100				
Pu					>100	>100				
Am	12.0	14.4	10.0	12.0	5.4	6.5	6.0	6.0	3.0	3.0

^{a)} 全ステージに亘り1つの値の場合これをフィードステージ欄に示した。

() 推定値

Table 28 Distribution Ratios of Actinide Elements in Each Stage of the Countercurrent Experiment ^{a)}

Stage ^a	Distribution Ratio			
	U ^b	Np	Pu ^b	Am
0	NA ^c	NA	NA	7.6
1	NA	0.36	NA	7.5
2	NA	0.68	NA	7.4
3	NA	0.96	NA	7.3
4	NA	1.2	NA	7.2
5	NA	1.7	34	7.1
6	<10 ²	1.9	39	6.5
7	2.6 × 10 ²	3.3	32	5.2
8	5.1 × 10 ²	4.2	NA	9.4
9	6.1 × 10 ²	2.3	NA	9.7
10	6.5 × 10 ²	4.1	NA	9.1
11	6.5 × 10 ²	3.1	NA	10.0
12	NA	2.3	NA	6.7
13	NA	2.3	NA	3.0

^aStage 7 is the feed stage; stages 0-7 are extraction stages; stages 8 and 9 are scrub one stages; and stages 10-13 are scrub two stages.

^bOrganic phase concentrations were not measured; distribution ratios were estimated by material balance.

^cNA means not analyzed.

Table 29 Steady-State Decontamination Factors of TRU Elements and Uranium from Simulated DSW ^{a)}

Element	Number of Extraction Stages to Measured D.F.	Measured D.F.	D.F. Calculated or Measured after Seven Extraction Stages
U	2	1.3 × 10 ⁴	1.0 × 10 ¹⁶ ^a
Np	7	6	6
Pu	4	1.0 × 10 ⁵	5.0 × 10 ¹⁴ ^a
Am	8	4.6 × 10 ⁴	1.0 × 10 ⁴

^aBecause stripping of solvent is never perfect, some residual concentration of these species will be in the recycled solvent; therefore, these values would not be achieved in actual practice.

Table 30 Distribution Ratios of Nonfission Products in Each Stage of the Countercurrent Experiment^{a)}

Stage No. ^c	Distribution Ratio a, b								
	H ₂ Ox ^d	Hg	Al	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
1	1.1×10^{-1}	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻³	1.1×10^{-2}	3.7×10^{-2}	<10 ⁻²	<10 ⁻²
2	1.0×10^{-1}	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻³	1.2×10^{-2}	4.2×10^{-2}	<10 ⁻²	<10 ⁻²
3	NA ^e	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻³	1.2×10^{-2}	4.4×10^{-2}	<10 ⁻²	<10 ⁻²
4	NA	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻³	1.2×10^{-2}	4.3×10^{-2}	<10 ⁻²	<10 ⁻²
5	1.1×10^{-1}	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻³	1.3×10^{-2}	4.4×10^{-2}	<10 ⁻²	<10 ⁻²
6	1.0×10^{-1}	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻³	1.2×10^{-2}	4.2×10^{-2}	<10 ⁻²	<10 ⁻²
7	9.0×10^{-2}	<10 ⁻²	1.6×10^{-2}	<10 ⁻²	<10 ⁻³	8.9×10^{-3}	3.8×10^{-2}	<10 ⁻²	<10 ⁻²
8	2.1×10^{-1}	NH	NH	NH	NH	NH	4.7×10^{-2}	NH	NH
9	2.2×10^{-1}	NH	NH	NH	NH	NH	5.3×10^{-2}	NH	NH
10	2.4×10^{-1}	NH	NH	NH	NH	NH	4.2×10^{-2}	NH	NH
11	1.7×10^{-1}	NH	NH	NH	NH	NH	4.8×10^{-2}	NH	NH

^{a)}A number written with "<" prefix means that the concentration of that species in the organic phase was below its detection limit. The number given is the detection limit divided by its aqueous phase concentration.

^{b)}NH means that the concentration of a species was below the detection limit in both phases.

^{c)}Stage 7 is the feed stage; stages 1-7 are extraction stages; stages 8 and 9 are scrub one stages; and stages 10 and 11 are scrub two stages.

^{d)}H₂Ox - oxalic acid. The distribution ratio was measured by adding ¹⁴C labeled oxalic acid to the near-steady-state solutions of the cold countercurrent run and equilibrating them at 40°C.

^{e)}NA means not analyzed.

Table 31 Distribution Ratios of Fission Products in Each Stage of the Countercurrent Experiment ⁴⁾

Stage No.	Distribution Ratio ^{a, b}								
	Sr	Y	Zr	Mo	Tc ^c	Ru	Rh	Pd	Ag
1	<10 ⁻²	1.4	3.3 x 10 ⁻³	<10 ⁻¹	2.7	3.4 x 10 ⁻²	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹
2	<10 ⁻²	1.4	7.1 x 10 ⁻³	<10 ⁻¹	2.2	3.4 x 10 ⁻²	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹
3	<10 ⁻²	1.4	1.2 x 10 ⁻²	<10 ⁻¹	NA ^d	3.4 x 10 ⁻²	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹
4	<10 ⁻²	1.4	1.2 x 10 ⁻²	<10 ⁻¹	NA	3.3 x 10 ⁻²	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹
5	<10 ⁻²	1.4	1.7 x 10 ⁻²	<10 ⁻¹	2.6	6.8 x 10 ⁻²	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹	<10 ⁻¹
6	<10 ⁻²	1.3	1.6 x 10 ⁻²	1.0 x 10 ⁻¹	2.9	1.1 x 10 ⁻¹	<10 ⁻¹	1.7 x 10 ⁻¹	<10 ⁻¹
7	<10 ⁻²	1.1	1.1 x 10 ⁻²	1.1 x 10 ⁻¹	3.6	3.5 x 10 ⁻¹	1.1 x 10 ⁻¹	2.6 x 10 ⁻¹	<10 ⁻¹
8	NH	1.2	1.6 x 10 ⁻¹	NH	2.3	1.2	NH	5.4 x 10 ⁻¹	NH
9	NH	1.3	NH	NH	2.0	2.3	NH	1.0	NH
10	NH	1.2	NH	NH	7.0 ^e	3.0	NH	1.0	NH
11	NH	1.0	NH	NH	NA	3.0	NH	1.0	NH

(Contd)

Table 31 (Contd)⁴⁾

Stage No.	Distribution Ratio ^{a, b}								
	Cd	Tc	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
1	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	NH	NH	NH	NH	NH	NH
2	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	NH	NH	NH	NH	NH	NH
3	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	3.2	NH	NH	NH	NH	NH
4	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	3.4	NH	NH	NH	NH	NH
5	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	3.7	4.6	NH	NH	5.3	4.0
6	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	3.5	5.1	6.4 ^f	4.4 ^f	5.8	4.2
7	<10 ⁻²	<10 ⁻²	<10 ⁻²	2.9	4.5	5.2 ^f	4.7 ^f	5.1	4.2
8	NH	NH	NH	3.7	6.3	7.0	7.0	7.0	5.6
9	NH	NH	NH	4.2	7.3	8.1	8.3	8.2	7.0
10	NH	NH	NH	4.2	8.7	9.6	9.5	9.5	7.7
11	NH	NH	NH	4.8	7.7	8.1	7.8	7.8	6.2

^aA number written with "<" prefix means that the concentration of that species in the organic phase was below its detection limit. The number given is the detection limit divided by its aqueous phase concentration.

^bNH means that the concentration of a species was below the detection limit in both phases.

^cTc distribution ratio analysis was performed by taking the near-steady-state solutions from the cold countercurrent run, spiking them with ⁹⁹Tc and equilibrating them at 40°C.

^dNA means not analyzed.

^eA second contact of the organic with unspiked, fresh aqueous phase gave a Tc distribution ratio of 11.7.

^fThere was an interference in the atomic emission lines for these elements that puts these values in doubt.

TABLE 32 Effect of NaNO_3 on the Extraction of HNO_3 by the TRUEX-NPH Solvent, 25°C ^{a)}

$[\text{HNO}_3],$ <u>M</u>	$[\text{NaNO}_3],$ <u>M</u>	$[\text{NO}_3^-],$ <u>M</u>	Organic $[\text{HNO}_3],$ <u>M</u>	
			Measured	Calculated
1	4	5	0.82	0.81
2	3	5	1.04	1.08
3	2	5	1.19	1.23
4	1	5	1.27	1.35

0.2 MCMPO— 1.4MTBP —Conoco C_{12} — C_{14} (平均13.4)

Table 33 NH_3 . 硝酸およびTcの分配比データリスト (実験条件リスト)• D_{Tc} - $[\text{HNO}_3]$ aq (0~10M)

Ref. No.	$[\text{HNO}_3]$ aq (M)	CMPO / TBP / NPH (M)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	Fig. または Table	D_{Tc}	備考
1)	0~10	0.2 / 1.4 / Conoco	40	Fig. 4	0.3~3.5 ~0.17	

• $\text{DH}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - $[\text{HNO}_3]$ aq (0~10M)

Ref. No.	$[\text{HNO}_3]$ aq (M)	CMPO / TBP / NPH (M)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	Fig. または Table	$\text{DH}_2\text{C}_2\text{O}_4$	備考
1)	0~10	0.2 / 1.4 / Conoco	40	Fig. 4	0.25~3 ~0.04	

• $[\text{HNO}_3]$ aq - $[\text{HNO}_3]$ org

Ref. No.	$[\text{HNO}_3]$ aq (M)	CMPO / TBP / NPH (M)	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	Fig. または Table	$[\text{HNO}_3]$ org	備考
1)	0~10	0.2 / 1.4 / Conoco	30	Fig. 4	0.03~1.4	

TABLE 34 Initial TRUEX Process Tests with Actual PFP Waste³⁾

Feed: Clarified PFP Waste Containing 603 uCi/L
Pu + ²⁴¹Am

Solvent: 0.25 M CMPO - 0.75 M TBP-TCE

Scrub: 0.1 M HNO₃

Stages^a: 5 Extraction, 3 Scrub

Flows: Feed/Scrub/Solvent = 250/50/100

Aqueous Raffinate: _____ TRU uCi/L

Run 1

1.1

Run 2

3.2

3.6 図表集

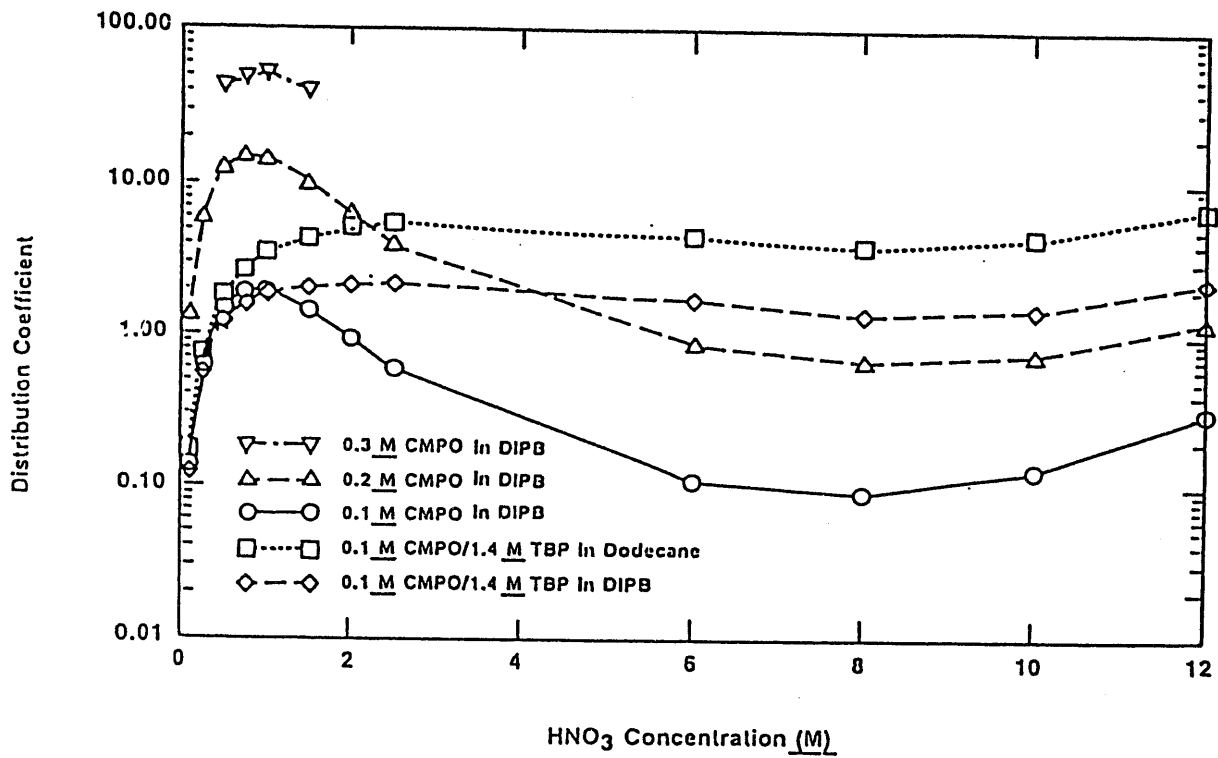


FIGURE 15 Am Distribution Versus HNO₃ Concentration.¹⁰⁾

Table 35

MACRO COMPOSITION OF ICPP FLUORINEL RAFFINATE¹⁰⁾

<u>Component</u>	<u>Molarity</u>
Zr	0.55
Al	0.31
F	4.2
Cd	0.13
B	0.37
Fe	0.001
HNO ₃	1.2

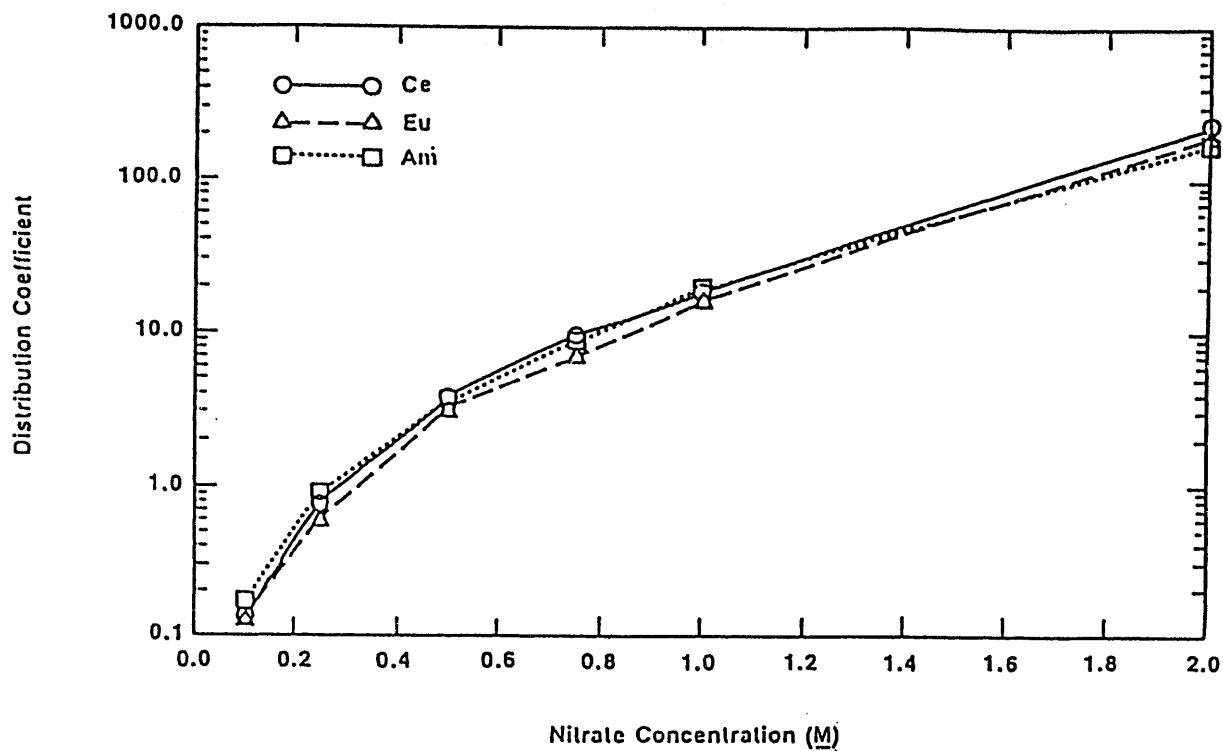


FIGURE 16 Am and Lanthanide Distribution Versus NO_3 Concentration. 1.0 M CMPO/1.4 M TBP in Dodecane. Nitrate added as $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

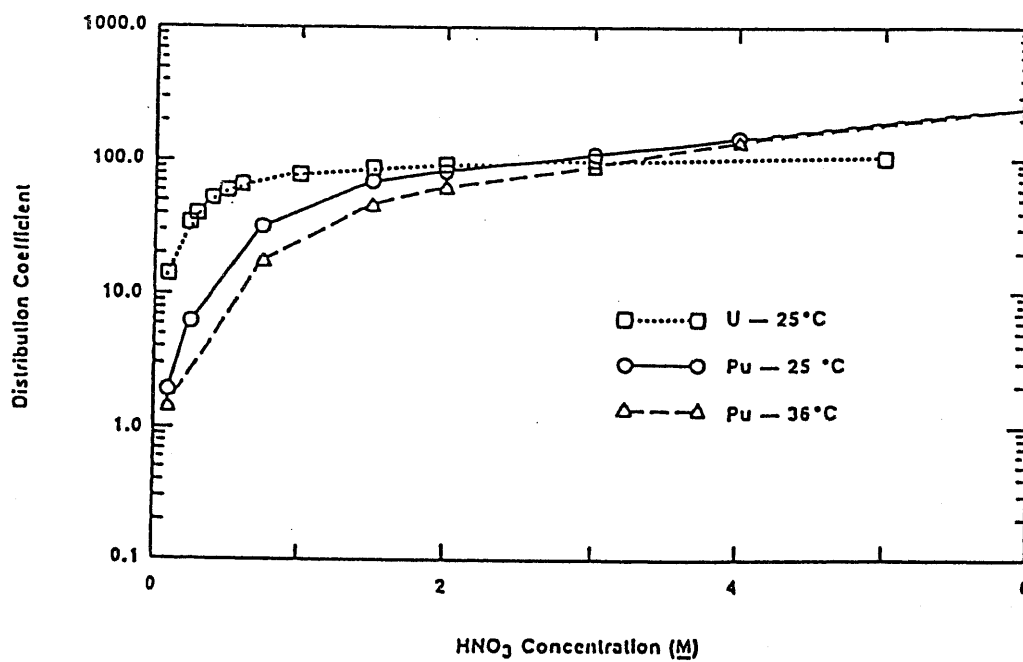


FIGURE 17 U and Pu Distribution Versus HNO_3 Concentration. 0.1 M CMPO, 1.4 M TBP in Dodecane.

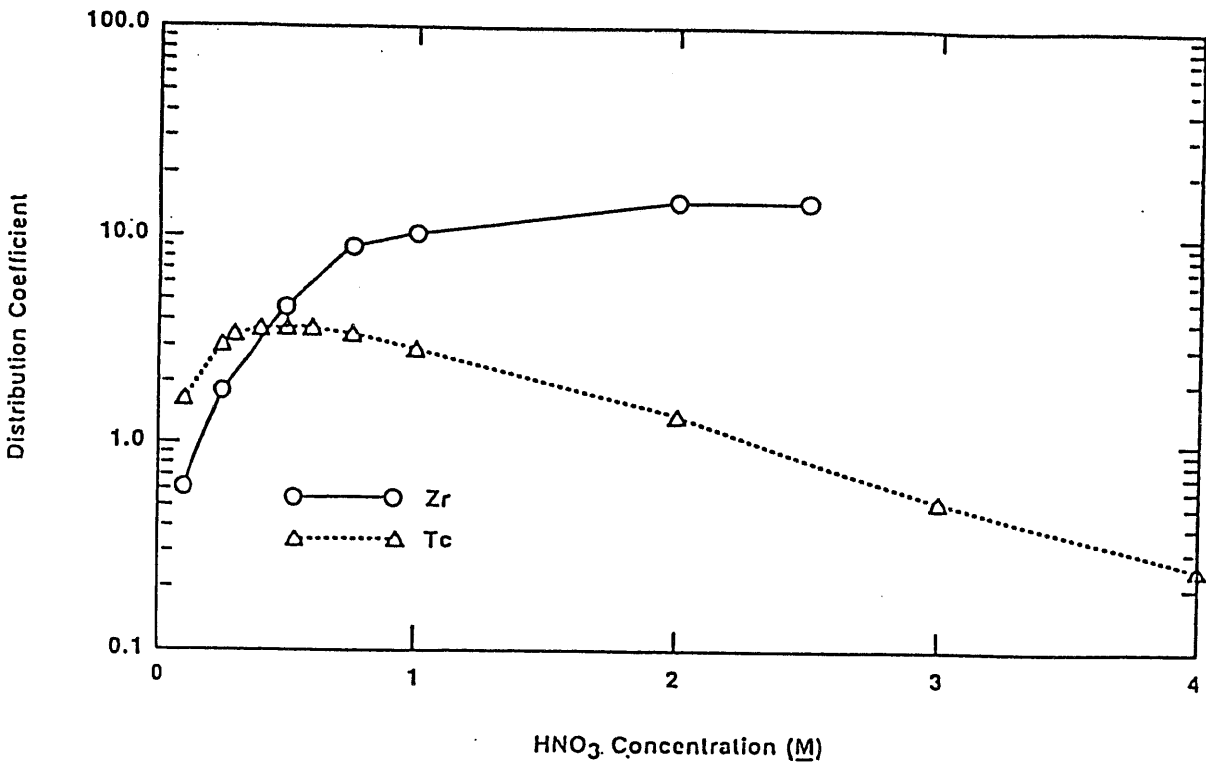


FIGURE 18 Tc and Zr Distribution Versus HNO₃ Concentration.
 0.1 M Cl₁PO/1.4 M TBP in Dodecane.

Table 36

Distribution Coefficients for Various Elements from Fluorinel
Raffinate Using 0.1 M CMPO/1.4 M TBP in Dodecane^(a)

<u>Element</u>	<u>Extraction</u>	<u>Scrub</u> ^a	<u>Strip - 1</u> ^b	<u>Strip - 2</u> ^c	<u>Strip - 3</u> ^d
Am	6.4	8.0	1.2	0.007	0.001
U	90.7	130	34	0.024	<0.001
Pu	72.1	66	32	<0.001	<0.001
Ce	4.4	7.0	1.3	0.01	0.02
Eu	3.6	6.0	1.0	0.01	0.02
Cs	0.001				
Cd	0.004				
Al	0.01				
Zr	0.07				
Sn	<0.005				
Se	0.08				
Sr	0.002				
Tc	1.3	1.9	10.4	0.6	0.09
Mo	2.7	1.7	2.6	0.03	<0.001

^a0.4 M Al(NO₃)₃/0.4 M NH₄OH (1/3 volume)

^b0.01 M HNO₃

^c0.05 M H₂C₂O₄

^d0.5 M Na₂CO₃

4. 他のプロセスとの比較

4.1 DIDPAプロセスの概要

原研における群分離の研究の一環として、高レベル廃液から TRUを分離するのに DIDPAを用いるプロセスが開発されている。DIDPAは酸性有機リン酸化合物系の抽出剤で TRU元素およびRE元素を抽出、分離する試薬として最もよく研究されており、実廃液を用いた超ウラン元素のプロセス試験が行われている。¹⁻³⁾ (Figs 1 - 3 参照)

4.1.1 DIDPAプロセスの特徴

DIDPAプロセスに用いられる抽出剤の DIDPAは対放射線性が比較的よく、また直鎖炭化水素希釈剤を用いることに問題がないという点がこの抽出剤の大きな長所である。この抽出剤は HDEHPより高い酸濃度の廃液から 3 価の元素を抽出することができる。また Np(V)も抽出できるとされている。Nd(III) および Am(III) の分配比を Figs 4-7 に示す。^{4, 5)} またRE元素の分配比を Fig. 8 に示す。⁴⁾ 4 価および 6 価のアクチナイドの分配比も大きく⁷⁾、分離に際して原子価調整の必要がない。(Table 1 参照)

高い酸 (例えば 4 M HNO_3) で Am および Cm を、蔞酸で Np および Pu を逆抽出することができる。第 3 相形成を抑え、分相をよくするため TBP が添加される。Fe の濃度が高くなると第 3 相が生成する。

4.1.2 TRPの高レベル廃液への適用

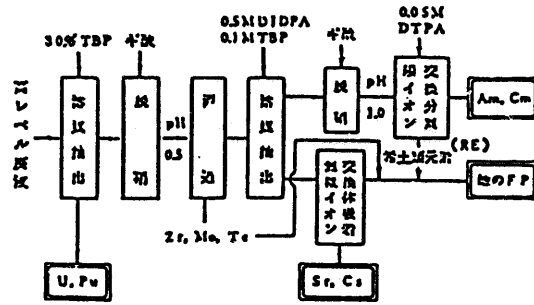
DIDPAは 3 価のアクチナイドの分配比が低酸濃度で大きく、高酸濃度で小さいので、高レベル廃液から 3 価のアクチナイドを効率よく抽出するためには、原研が提案しているように、高レベル廃液中の硝酸を分解し 0.5 M HNO_3 とする必要があり、生成した沈澱はろ過し、清澄な供給液としなければならない。¹⁻³⁾ (Figs 1 - 3 参照)

最近 Np(V) を効率よく (99.94%以上) 除去するため H_2O_2 を用いるプロセスが開発されている。⁶⁾

4.1. 参考文献

- 1) M・Kubota et al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 26, 551 (1981)
- 2) 久保田ら、JAERI-M 85-066 (1985)
- 3) 久保田、日本原子力学会誌 29, No.9 775 (1987)
- 4) 久保田ら、JAERI-M 88-002 (1988)
- 5) Y・Morita et al, Proc. of the Work Shop on Partitioning and Transmutation of Minor Actinides, Karlsruhe, 16-18 Oct. 1989 (Session III) 40(1989)
- 6) 谷ら、JAERI-M 90-23 (1990)
- 7) 群分離および有用金属回収の技術開発；日本原子力情報センター P.50 (1990)

4.1 図表集



第1図 原研で開発された研分産フロー³⁾

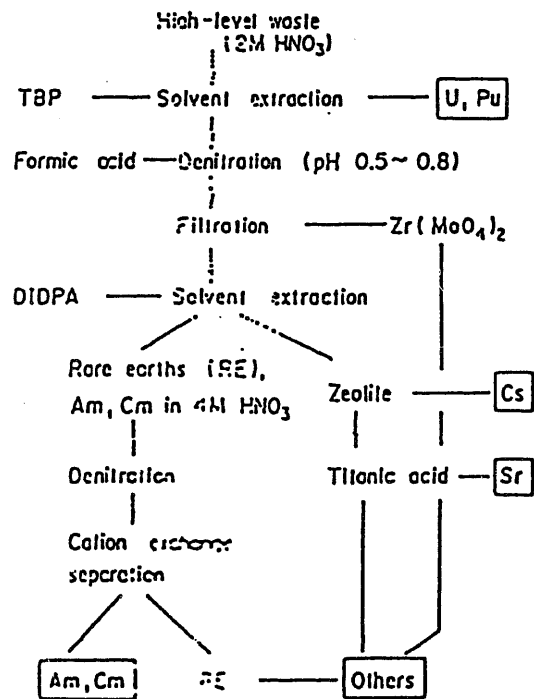


Fig.2 Conceptual flow scheme of the previously developed partitioning process, tested with actual high-level waste in 1983^{*)}

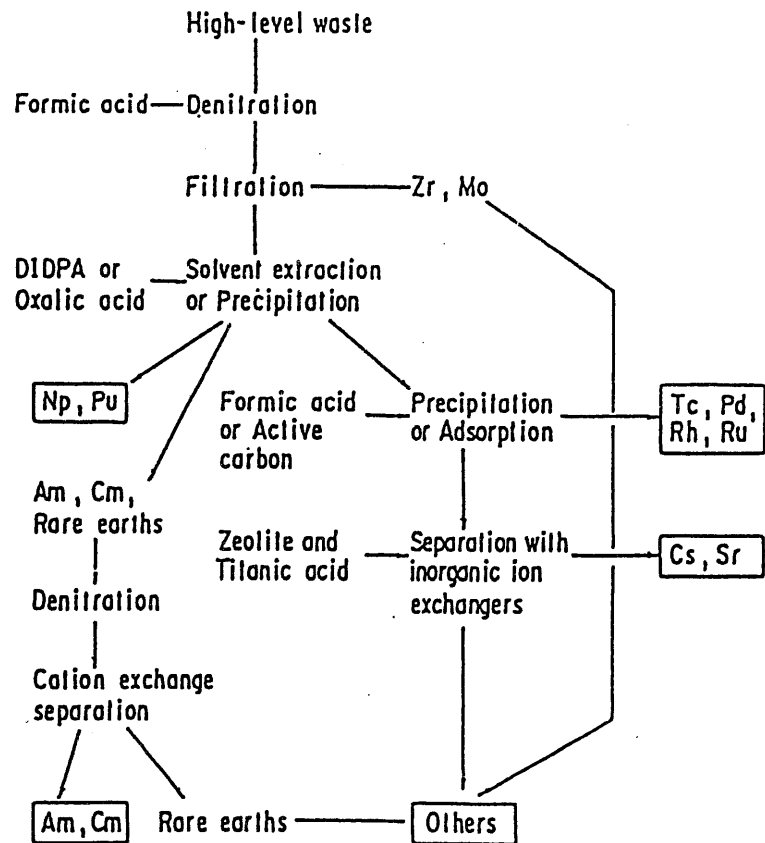
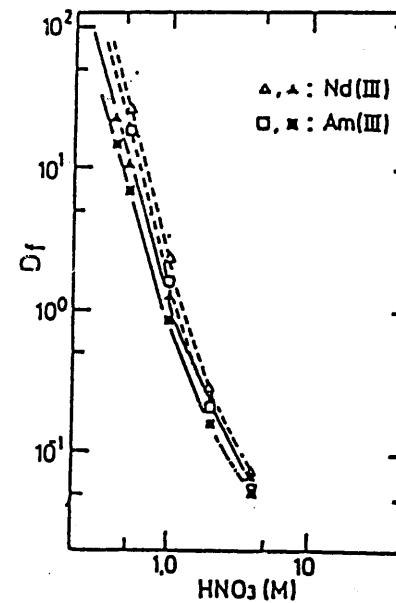


Fig. 3 Conceptual flow scheme of the advanced partitioning process²⁾



Organic phase: 0.5 M DIDPA-NPH (Δ, □), 0.5 M DiDPA-0.1 M TBP-NPH (▲, ■)
 Fig. 4 Acid dependence of D_f of Nd(III) and Am(III)⁴⁾

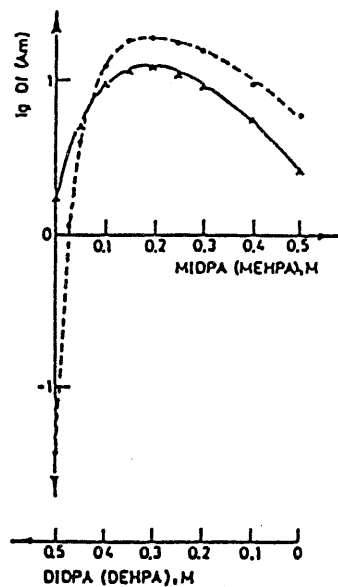


Fig. 5 Synergistic extraction of Am(III) with MIDPA - DIDPA mixed solvent. Organic phase: 0.5M mixed solvent, MIDPA - DIDPA (Δ), MEHPA - DEHPA (\circ) Aqueous phase: 1M HNO_3

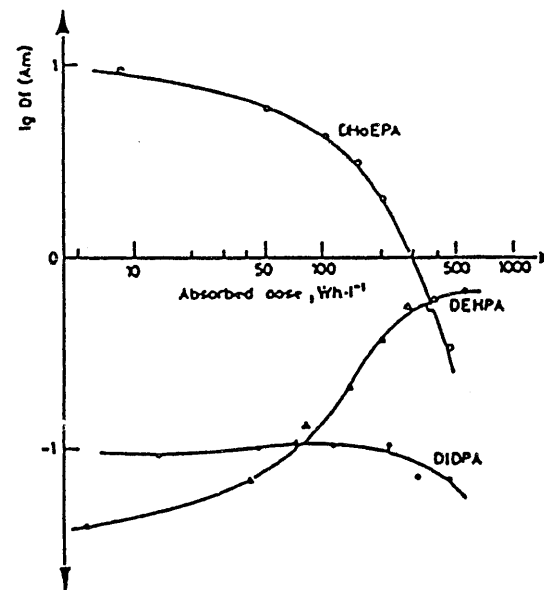


Fig. 6 Effect of γ -irradiation of the extractants in the presence of a diluent on the extraction of Am(III). Organic phase: 0.1M DIDPA (Δ), 0.1M DHoEPA (\circ) and 0.5M DEHPA (\square) in NPH. Aqueous phase: 1M HNO_3

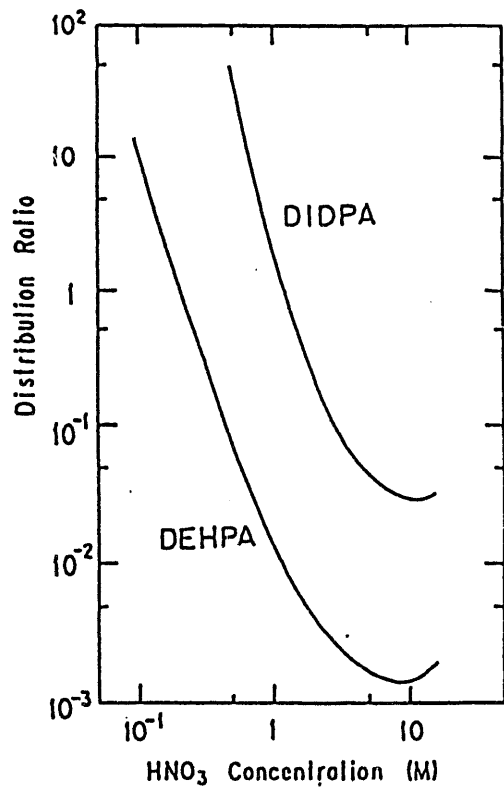
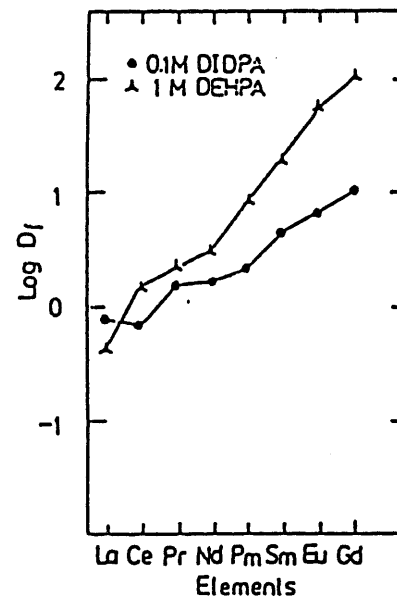


Fig. 7 Distribution ratio of neodymium in the extraction with DIDPA and DEHPA. 0.5M extractant in n-dodecane²³⁾



Organic phase: 0.1 M DIDPA or 1.0 M DEHPA in benzene
 Aqueous phase: 0.1 M (HNO₃) solution

Fig. 8 log D_f vs. Z curves for lanthanoids (III) in light region²⁴⁾

表-1 超ウラン元素の抽出におけるDIDPAとTBPの比較⁷⁾

	0.5M DIDPA		1.1M TBP (30%)	
	0.5M HNO ₃	3M HNO ₃	0.5M HNO ₃	3M HNO ₃
Np(IV)	>1000	>1000	0.2	3.3
Np(V)※	0.4	0.3	~0.001	~0.1
Np(VI)	>1000	>1000	2.2	15
Am(III)	20	0.1	<0.01	0.03
Cm(III)	20	0.1	<0.01	0.03
Pu(III)	20	0.1	<0.01	0.03
Pu(IV)	>1000	>1000	0.5	15
U(VI)	>1000	>1000	2.7	30

※) Np(V)の分配比については15分抽出後の値。DIDPAにおいては、TBPと異なり、抽出を継続すれば分配比は増加し、30分後では0.5M硝酸溶液系で分配比が0.8となる。

- TBPは、3M硝酸溶液系で、Np(VI)、Pu(IV)及びU(VI)に対して高い抽出能力を示すものの、一般に硝酸溶液中で安定なNp(V)、Am(III)及びCm(III)についての抽出能力がない。
- DIDPAは、0.5M硝酸溶液系でNp(VI)、Pu(IV)、U(VI)は勿論のことNp(IV)、Am(III)、Cm(III)及びPu(III)に対して高い抽出能力を示す。さらにNp(V)についても、TBPの場合に比べれば、より高い抽出能力を示し、時間の経過と共に分配比が増加する。
- これらのことからDIDPAは、0.5M硝酸溶液から、原子価状態に無関係に、すべての超ウラン元素を抽出できる可能性を持っている。

4.2 Malonamidesプロセスの概要

4.2.1 Diamidesによるアクチナイドの分離のみが3価のAmとランタニドを抽出する。Am (Diamidesの中でmalonamides($(RR'NCO)_2CHR''$)が3種のアクチナイドとランタニドを抽出する。また、高いAm(III)の分配比を得るためにR, R'およびR''の選択が行われ、RかR'はCH₃基でなければならず、R''は長鎖アルキルまたはオキシアルキル基がより良い結果を得ることがわかった。^{2, 4, 5)} (Fig.1 およびTables 1~4 参照)

Tetraalkyle malonamidesの置換体で高い分配比が得られるのは、それらの低い塩基性と関係がある。これはDiamidesの共有結合サイトに対するAm(III)とHNO₃の競争によるものと考えることができる。Am(III)以外の金属イオンの抽出についてはTable 4およびFig. 2にそれらの分配比のHNO₃依存性が示されている。^{2, 4, 6)} HNO₃ 5 MでEu³⁺, Pu(IV), U(VI), Zr(IV) および Fe(III) はよく抽出されることがわかる。Zr(IV)は少量の酢酸の添加により抽出を抑えることができる。これらの結果を考慮して、N, N'-dibutyldimethyl 2(3-oxanonyl)-propane diamide (C₄H₉CH₂CO)₂CHC₂H₄O C₈H₁₇) DBM3-ONPDAを用いて、Table 5にその組成を示した実廃液に含まれるアクチナイドのベンチスケールの分離試験を行った。^{1, 5, 6)}

フローシートをFig. 3に、試験結果をTables 6および7に示した。^{1, 5-7)} このプロセスは廃液から α -放射能を除くのに有効であることがわかる。この試験中にAm(III)が合成溶液で測定されたD_{Am} | から期待される程容易に逆抽出されないことがわかった。Am(III)-TcO₄⁻の共抽出の研究結果によれば、低硝酸濃度(C_{HNO₃}; 1 N)においてAm(III)が有機相に保持されるのは、TcO₄⁻の存在によると考えられる。⁵⁾ (Fig. 4 参照)

5 N硝酸または0.5 N硝酸と水相の存在下でCo-60の γ 線照射した1 M Diamide/t-butylbenzeneとの間のPu(IV)とAm(III)の分配比を溶媒の照射線量の函数としてFig. 5にプロットした。^{1, 6)} 分配比は照射によって僅かに変化するが、溶媒の劣化生成物によるアクチナイドの強力な保持または反相乗作用は見られない。このような振る舞いは、照射により低酸濃度で有機相に金属イオンを保持する劣化生成物を生ずる有機リン化合物(TBP, CMPO)と比べた場合、特に有利なものである。

4.2.2 TRPの高レベル廃液への適用

Malonamideは高酸濃度でD_{Am}が大きくなり、HNO₃ 5 Mが最適濃度とされるので、そのまま酸濃度の調整をしないか或いは硝酸を添加することで抽出にかけることができる。

TRPの高レベル廃液はアメリカで処理対象とされる高レベル廃液に比べてTRUの濃度が

高く、ランタニドFPの濃度も高くCMP0の場合、溶媒のローディング効果や第3相生成についてさらに検討が必要と考えるが、Malonamideの場合 0.5Mと抽出剤の濃度が高いので、ローディング効果は考えなくてもよいと思われるがやはり実験で確認が必要であろう。

MalonamideによるFP、ランタニドの抽出挙動についてはこれまであまり報告がないようであるが、3価のアクチナイドの抽出機構から、ランタニドについても同じような抽出機構で抽出されると思われる。しかしながら供給液の硝酸濃度がCMP0の2 M前後からMalonamideの場合はHNO₃ 5 Mと高いこともあり、核種によっては分配比がCMP0の場合と比べ、大巾に変わることも考えられる。また TRUEX法で問題になる Np(V), Ru, Tc の抽出挙動についても更に実験が必要と思われる。

4.2.3 Diamidesの抽出データ⁵⁾

1) 抽出分子の選択

Fig.(1) 硝酸中のAm³⁺の抽出

Fig.(2) D_{Am³⁺}に及ぼす抽出剤 (R" = C₆H₁₃)濃度の影響; 水相: HNO₃ 5 M,
有機相: t-butylbenzene, 10% decanol, 抽出剤

Table (1) 硝酸中のAmの分配比 (D_{Am³⁺}) に及ぼす溶媒の構造の影響

Table (2) 溶媒の塩基度に及ぼす構造の影響

2) 酸の抽出

Table (3) H₂C₂O₄の抽出—溶媒 R" = C₂H₄-O-C₆H₁₃ 0.5M/t-butylbenzene—初期
H₂C₂O₄ 0.3M

3) 金属の抽出

Fig.(3) Amの抽出に及ぼすTcの影響

Table (4) 硝酸中の種々の金属の分配比

0/A = 1, t = 25°C, 溶媒 0.5M/t-butylbenzene, R" = C₂H₄-O-C₆H₁₃

Table (5) Puポリマーの抽出と逆抽出

4) ZrとFeの抽出

Table (6) a) 蔘酸存在下におけるFe³⁺-Am³⁺の分離; 溶媒 R" = C₂H₄-O-C₆H₁₃ 0.5M
/t-butylbenzene; 水相HNO₃ 3 M

Table (6) b) 蔘酸存在下におけるZr (IV) の分配比; 溶媒 R" = C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₆H₁₃
0.5/t-butylbenzene

5) 抽出剤の加水分解と放射線分解

Fig. (4) 溶媒の C=O領域の NMRスペクトル (加水分解前後)

Table (7) 溶媒の加水分解下の損傷結果 ($R'' = C_2H_4-O-C_8H_{17}$ 1.044M/benzene
5 M HNO_3 と接触)

Table (8) 損傷溶媒中のいくつかの金属の分配比 (D_M) $R'' = C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_6H_{13}$
0.5/t-butylbenzene $t=40^\circ C$ 照射線量71.3MRad

6) ミキサーセトラーによる廃液中のアクチナイドの分離

Fig. (5) アクチナイドのベンチスケール分離試験のフローシート

Fig. (6) 計算結果と比較した抽出バンク内のAmの分配

Table (9) ベンチスケールミキサーセトラー分離に用いた供給液の組成

Table (10) ミキサーセトラーバンクで得られた除染係数

4.2 参考文献

- 1) C. Musicas et al. ISEC'90 Kyoto (1990)
- 2) C. Musicas Inorg. Chim. Acta 140, 197 (1987)
- 3) C. Musicas Separation Science and Technology, 23(12&13) 1211 (1988)
- 4) C. Cuillerdier et al. "Extraction des Actinides par des Amides ou des Diamides Substitués des Acides Carboxyliques" Summer School on Extraction Toulouse (France) 7-11 Sept. (1987)
- 5) C. Cuillerdier et al. "Malonamides as New Extractants for Nuclear Waste Solution" Sep. Sci and Tech. (in press)
- 6) C. Musicas Proc. of the Workshop on Partitioning and Transmutation of Minor Actinides, Karlsruhe, 16-18 Oct. (Session III) 44 (1989)
- 7) J. Bourges et al. "Status of CEA Experience on the Minor Actinides Separations, First OECD/NEA Information Exchange Meeting on Separation and Transmutation of Actinides and Fission Products November 5-9, 1990, Mito Japan (1990)

4.2 図表集

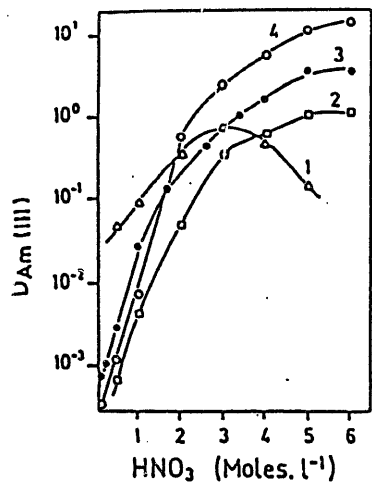


Fig. 1 Distribution ratios of Am(III) between 0.5 M malonamide solutions into *t*-butylbenzene and HNO_3 solutions as a function of aqueous HNO_3 :²¹

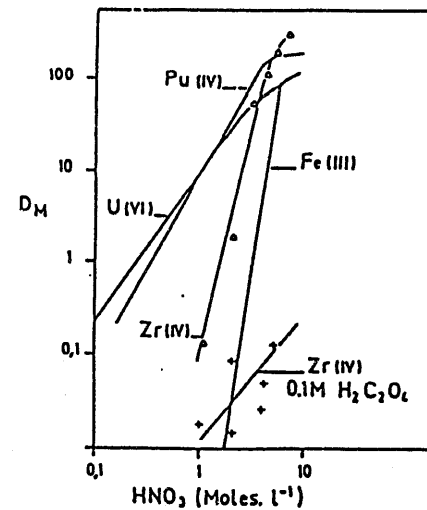
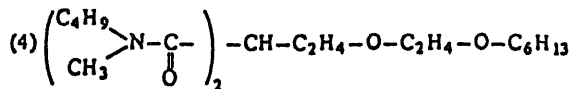
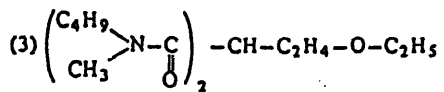
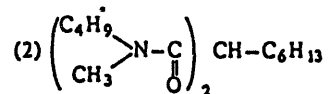
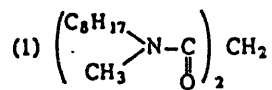


Fig. 2 Distribution ratios of metallic ions between 0.5 M $\left(\begin{array}{c} C_4H_9 \\ CH_3 \end{array} \right) N-C(=O)_2 -CH-C_2H_4OC_2H_4OC_6H_{13}$ into *t*-butylbenzene and aqueous nitric acid solutions as a function of nitric acid concentration:²²

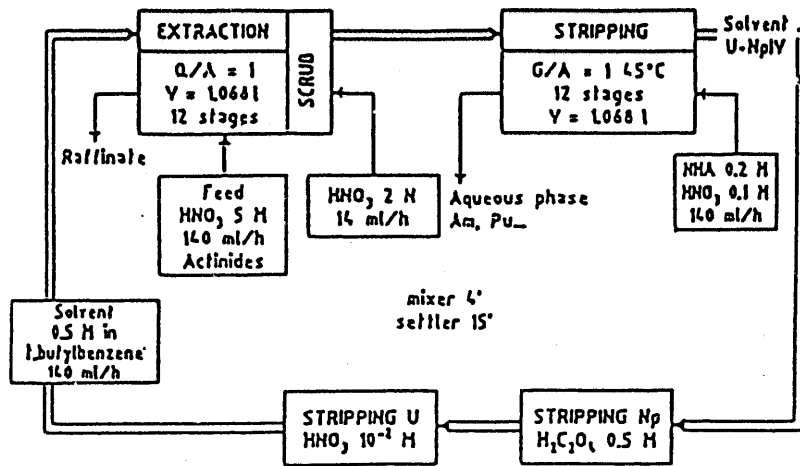


Figure 3 - Flow sheet for the counter current separation of actinide using DBDM 3-ONPDA.¹¹

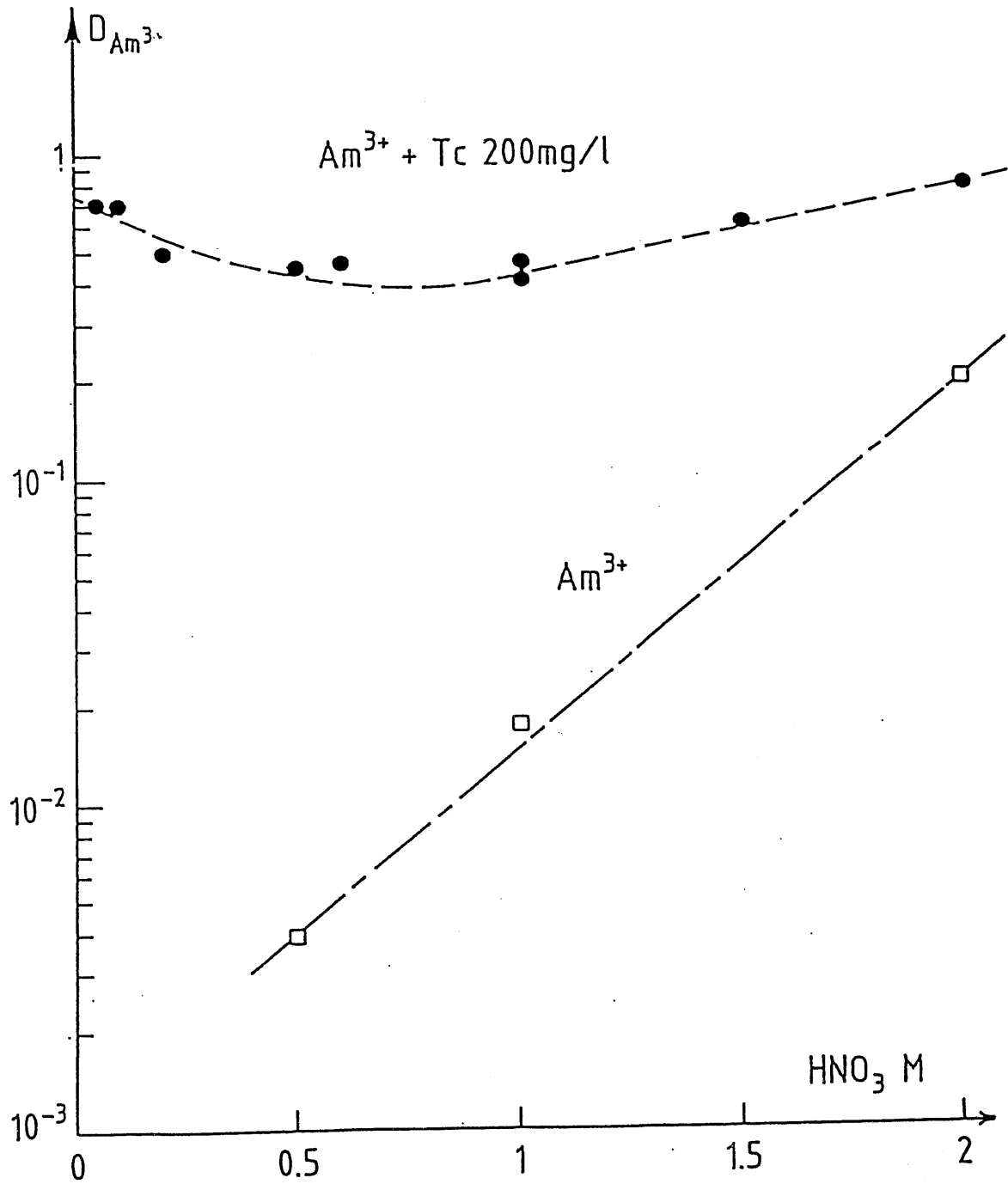


Fig. 4 - Influence of Tc on Am extraction."

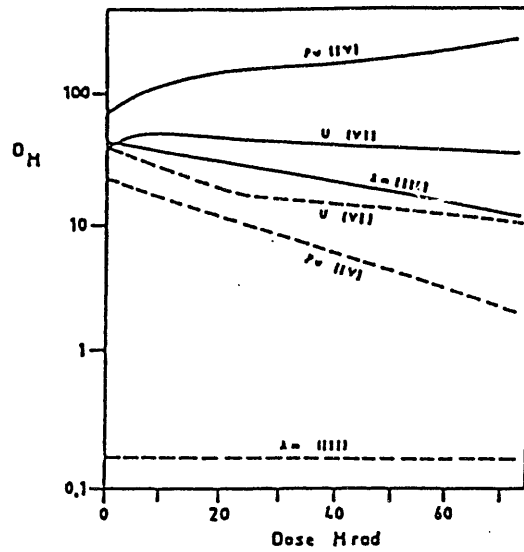


Figure 5 Effect of the ^{60}Co γ dose upon the distribution ratios of U, Pu, Am between 1M DMDB3, 60DPDA into t-butylbenzene irradiated and 5 N — or 0.5N --- aqueous HNO_3 .¹⁾

TABLE I Influence of the Substituents R, R' upon Am(III) Distribution Ratios between HNO₃ Solutions and 0.5 M

Malonamide $\left(\begin{array}{c} R \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ R' \end{array} \right) - C(=O) - CH_2 - C(=O) - N \left(\begin{array}{c} R \\ \diagup \\ \\ \diagdown \\ R' \end{array} \right)$ into Benzene^{a, b}

Malonamide acronym	R	R'	$D_{Am(III)}^a$
DCHDEMA	C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	0.11
TBMA	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	0.18
DPDOMA	C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₇	0.45
DMDBMA	CH ₃	C ₄ H ₉	0.55
DMDOMA	CH ₃	C ₈ H ₁₇	1.18

^aDistribution ratios at the maximum of the curve $D_{Am(III)}$ as a function of aqueous HNO₃.

Table 2 - Influence of solvent structure on the distribution coefficient of americium ($D_{Am^{3+}}$) in HNO₃^{c, d}

R''	R	R'	$D_{Am^{3+}}$	Conditions
H	C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	0.11	Solvent 0.5M
H	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	0.18	In benzene
H	C ₃ H ₇	C ₈ H ₁₇	0.45	D maximum
H	CH ₃	C ₄ H ₉	0.55	HNO ₃ 2 to 4M
H	CH ₃	C ₈ H ₁₇	1.18	
C ₆ H ₁₁	C ₄ H ₉	CH ₃	1.16	Solvent 0.5M
C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₅	C ₄ H ₉	CH ₃	3.28	in
C ₂ H ₄ -O-C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	CH ₃	7.55	t.butylbenzene
C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₆ H ₁₇	C ₄ H ₉	CH ₃	9.43	HNO ₃ 5M
C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -C(CH ₂ CH ₃) ₂ -C(CH ₃) ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	10.38	
C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₆ H ₁₃	C ₄ H ₉	CH ₃	11.48	

Table 3 - Influence of the structure on solvent basicity ⁵¹

R = C ₄ H ₉ , R' = CH ₃ Radicals R''	pK _A - pK _{AR}	R = C ₄ H ₉ , R' = C ₇ H ₅ Radicals R''	pK _A - pK _{AR}
H	3.43		
CH ₃	3.10	C ₂ H ₄ -O-C ₆ H ₁₃	2.74
C ₂ H ₅	3.06	l C ₂ H ₄ -O-C ₈ H ₁₇	2.67
C ₆ H ₁₃	3.17	r C ₂ H ₄ -O-C ₈ H ₁₇	2.66
l C ₂ H ₄ -O-C ₈ H ₁₇	2.66	l : linear	
r C ₂ H ₄ -O-C ₈ H ₁₇	2.56	r : with branched carbon chain	
l C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₈ H ₁₇	2.77		
r C ₂ H ₄ -O-C ₂ H ₄ -O-C ₈ H ₁₇	2.76		

[H ⁺] M ion+	0,06	0,5	1	3	4	5
Am ³⁺		0,0012	0,0071	2,45	5,65	11,14
Eu ³⁺		0,0015	0,0043	1,19	3,14	6,73
Pu(IV)	0,09	1,89	8,16		184	
U(VI)	0,1	3,75	9,09	55,3		111
Zr(IV)			0,092	7,86		170,2
Zr(IV) +H ₂ C ₂ O ₄ 0,1 M			0,020	0,10		1,46
Fe ³⁺		0,0062	0,01	0,35		66,2

TABLEAU 4 - EXTRACTION DE DIVERS METAUX EN MILIEU NITRIQUE - SOLVANT 0,5 M DANS LE TERTIOBUTYLBENZENE
T = 20° C - O/A = 1 - R'' --C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₆H₁₃ ⁴³

TABLE 5
Composition of aqueous phase used in the bench-scale mixer-settler separation¹⁾

Element	Content	Element	Content
H ⁺	5M	Fe	500 mg/l
NO ₃ ⁻	5.5M	P _{Total}	270 mg/l
Pu	110 mg/l	Np ²³⁷⁺²³⁹	50 mg/l
Am	0.91 mg/l	¹⁵² Eu	traces
U	5.9 g/l	α _{activity}	50 mCi/l
Tc	134 mg/l		

TABLE 6
Decontamination factors obtained in mixer-settler batteries for a waste treatment with DBDM 3-ONPDA compared with TRUEX process one¹⁾

Element	DF extraction	DF stripping
Am	1.26 10 ⁴ - 5 10 ⁴ *	800
Eu	6.7 10 ³	250
α _{tot}	1.1 10 ⁴	125
Pu	> 10 ⁵ - > 10 ⁵ *	274
Np	144	400
U(VI)	> 1000 - > 10 ⁵ *	
Fe	> 1000	

Tab. 7 Decontamination factors for the bench scale separation of the actinides using DIAMIDE - Comparison with the TRUEX process¹⁾

Element	TRUEX	DIAMIDE
UO ₂ ²⁺	>10 ⁵	>10 ⁵
Pu ⁴⁺	>10 ⁵	>10 ⁵
Am ³⁺	5x10 ⁴	1.2x10 ⁴
Eu ³⁺ (Cm ³⁺)		6.7x10 ³
Np	6	144

DIAMIDE 0.5l in t-butylbenzene
(C₄H₉CH₃NCO)₂ CHC₄H₉OC₆H₁₃

4.2.3 図表集⁵⁾

Captions of the figures

Fig. (1) - Extraction of Am^{3+} in nitric acid.

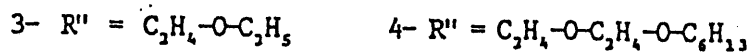
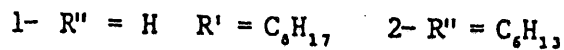


Fig. (2) - Influence of the extractant ($R'' = C_6H_{13}$) concentration on $D_{Am^{3+}}$; Aqueous phase : HNO_3 , 5M, organic : t-butylbenzene, 10 % decanol, extractant.

Fig. (3) - Influence of Tc on Am extraction.

Fig. (4) - C = 0 region of the NMR spectrum of the solvent.

Fig. (5) - Schematic flow sheet for the bench scale separation of actinides.

Fig. (6) - Am repartition in the extraction battery compared to calculation.

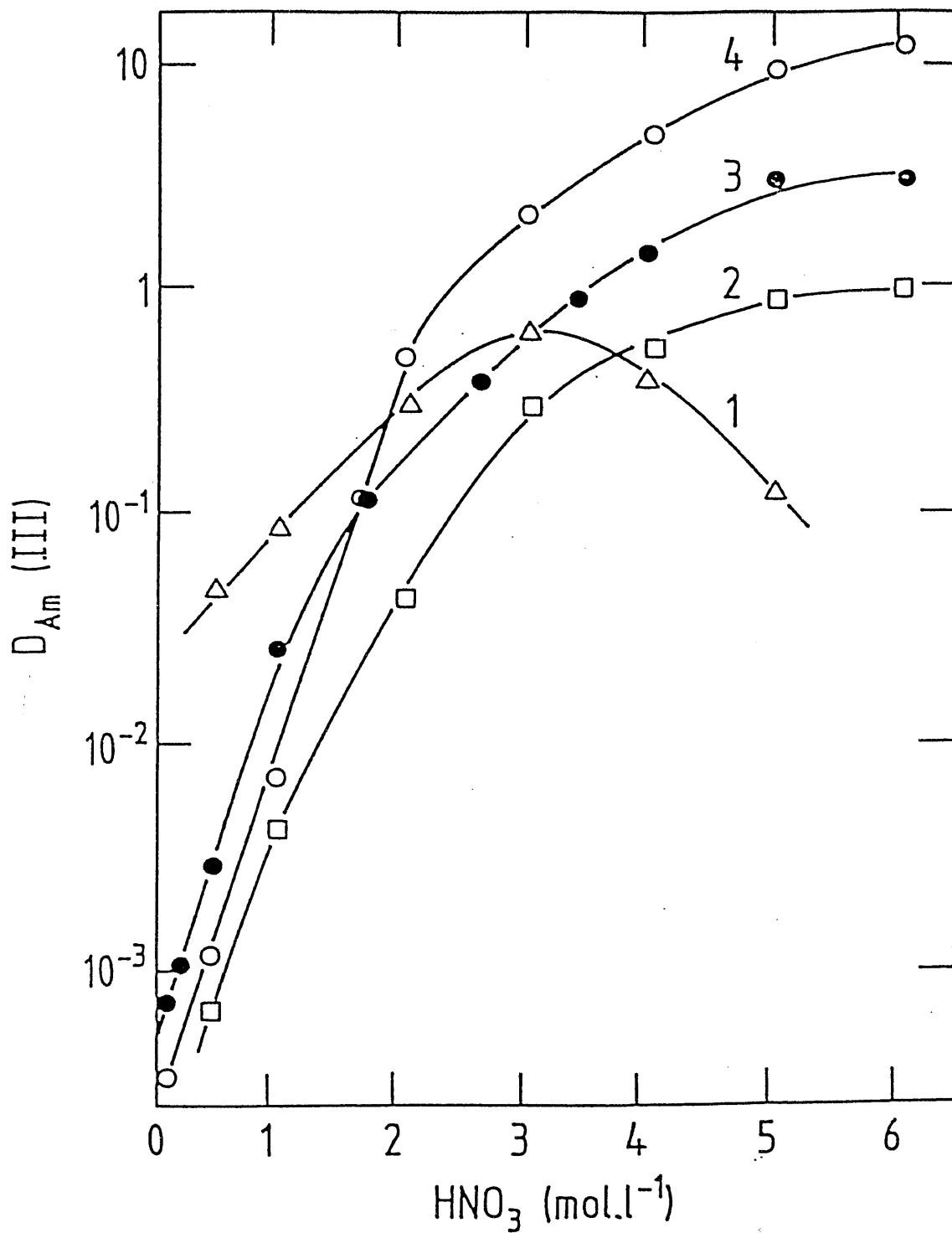


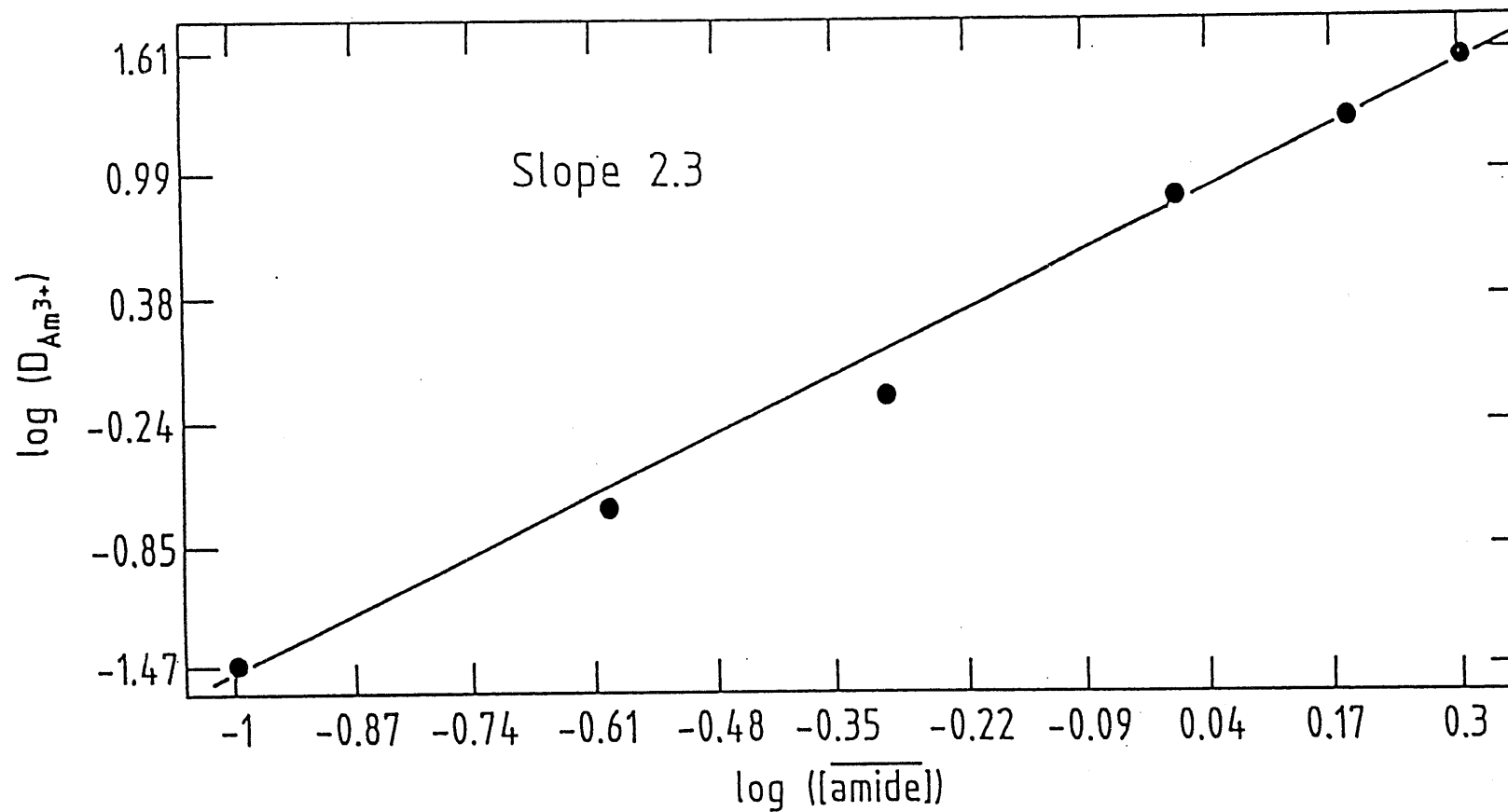
Fig. (1) - Extraction of Am³⁺ in nitric acid.

1- R'' = H R' = C₈H₁₇

2- R'' = C₆H₁₃

3- R'' = C₂H₄-O-C₂H₅

4- R'' = C₂H₄-O-C₂H₄-O-C₆H₁₃



$\log([\text{amide}])$ with $[\text{amide}]$ in mol.l^{-1} in organic phase.

Fig. (2) - Influence of the extractant ($\text{R}'' = \text{C}_6\text{H}_{13}$) concentration on $D_{\text{Am}^{3+}}$; Aqueous phase : HNO_3 , 5M, organic : t-butyulbenzene, 10 % decanol, extractant.

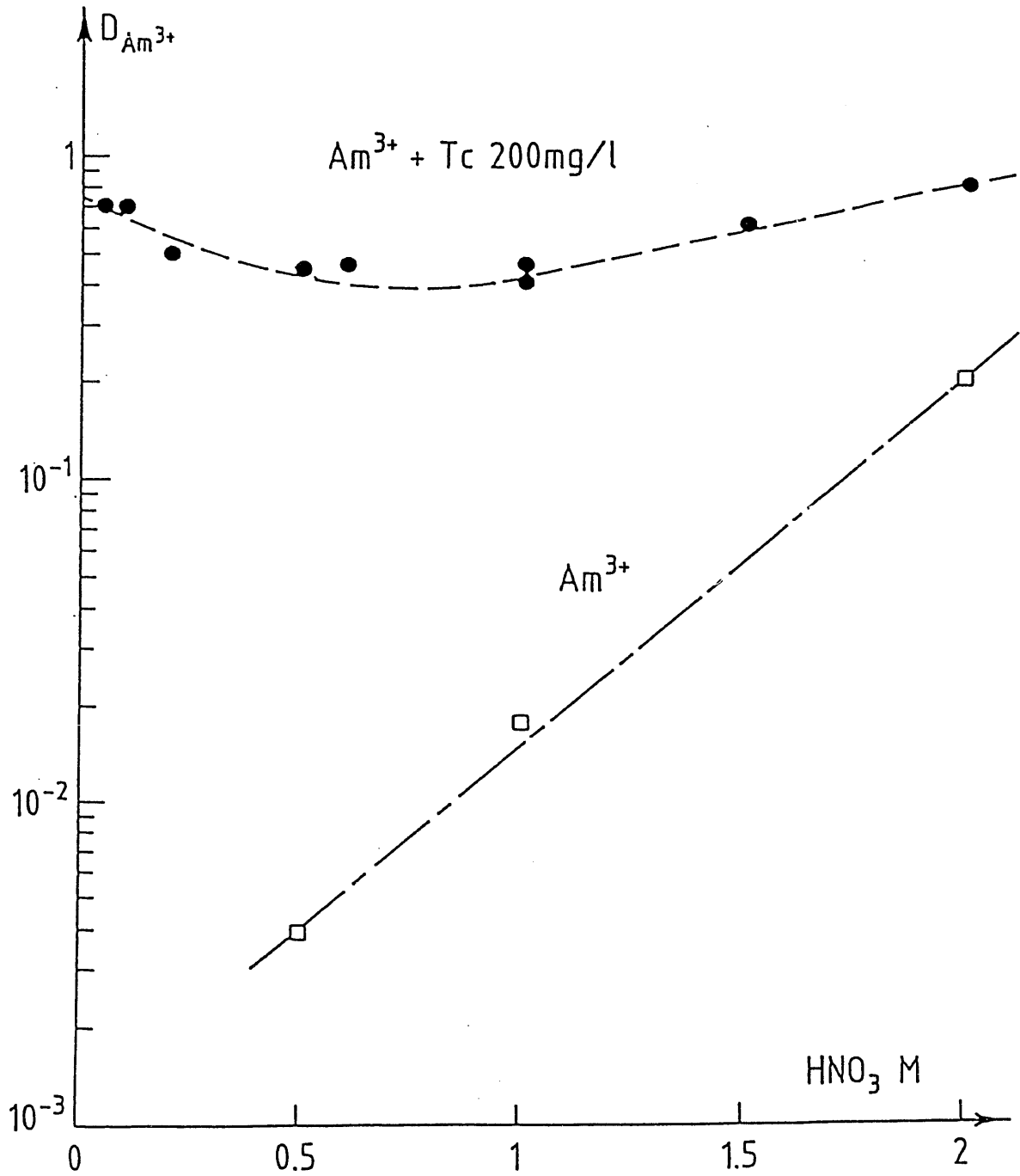


Fig. (3) - Influence of Tc on Am extraction.

-121-

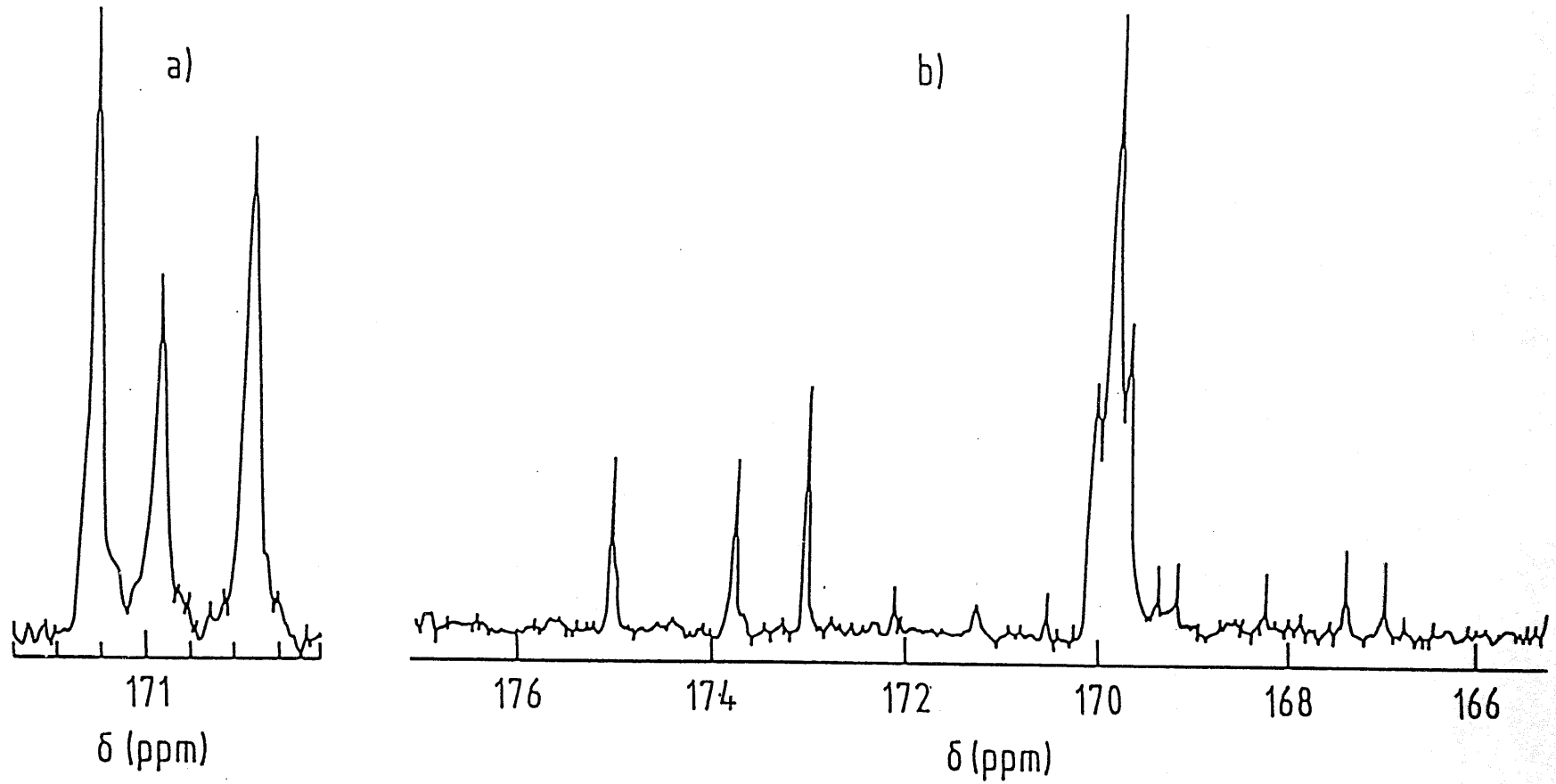
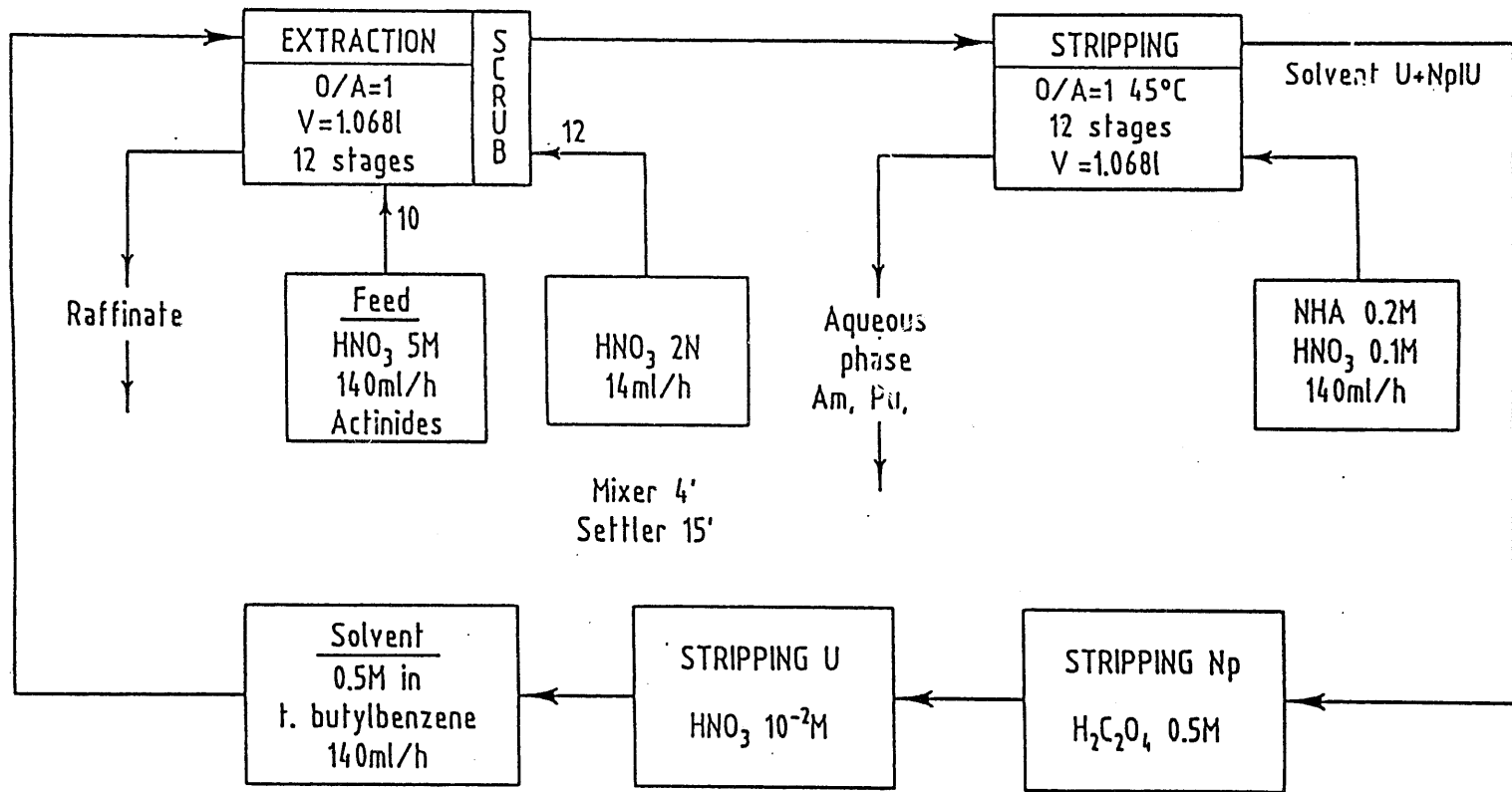


Fig. (4) - C = O region of the NMR spectrum of the solvent.



SCHEME OF THE EXPERIMENT

Fig. (5) - Schematic flow sheet for the bench scale separation of actinides.

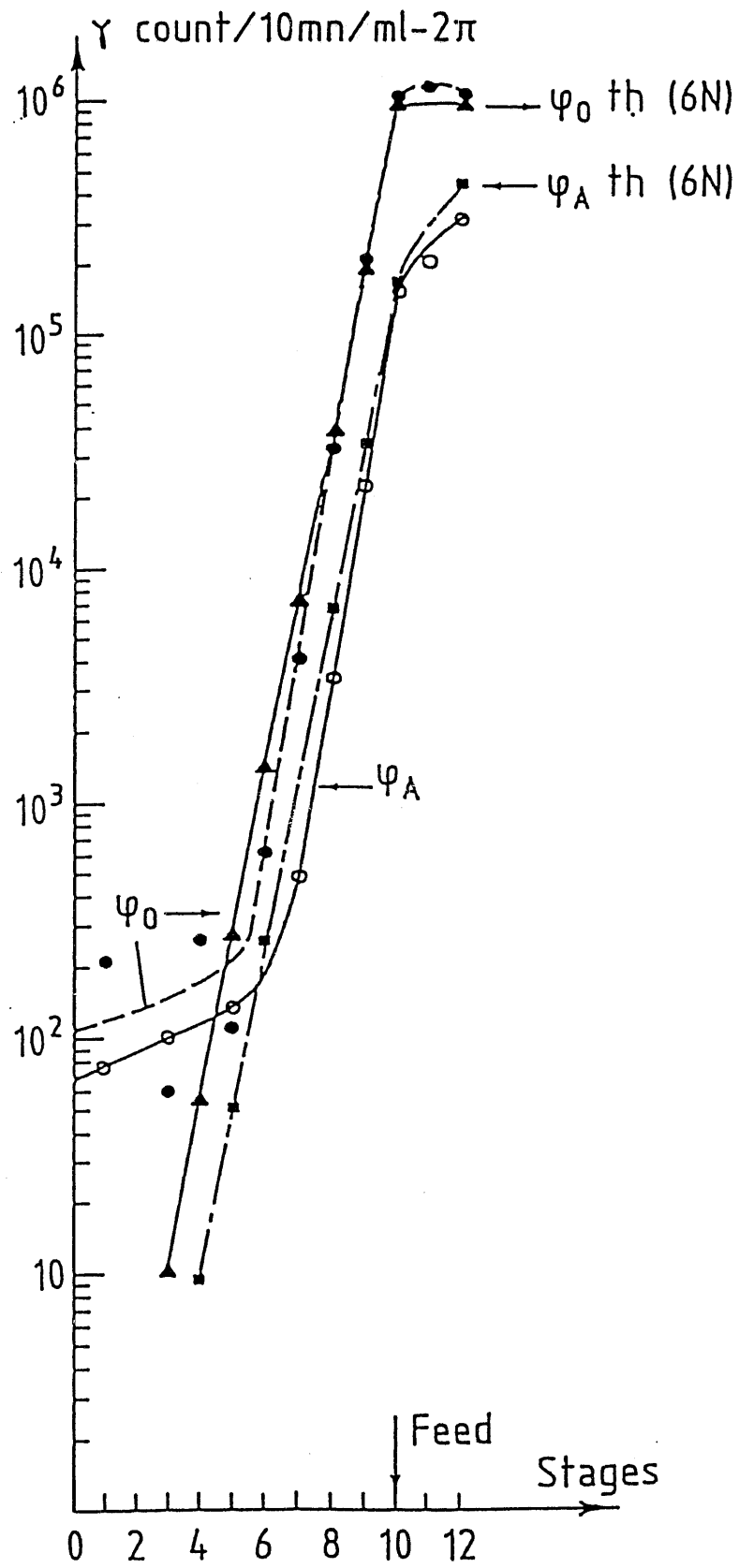


Fig. (6) - An repartition in the extraction battery compared to calculation.

Table (1) - Influence of solvent structure on the distribution coefficient of americium ($D_{Am^{3+}}$) in HNO_3

R''	R	R'	$D_{Am^{3+}}$	Conditions
H	C_6H_{11}	C_2H_5	0.11	Solvent 0.5M
H	C_4H_9	C_4H_9	0.18	In benzene
H	C_3H_7	C_8H_{17}	0.45	D maximum
H	CH_3	C_4H_9	0.55	HNO_3 2 to 4M
H	CH_3	C_8H_{17}	1.18	
C_6H_{13}	C_4H_9	CH_3	1.16	Solvent 0.5M
$C_2H_4-O-C_2H_5$	C_4H_9	CH_3	3.28	in
$C_2H_4-O-C_6H_{13}$	C_4H_9	CH_3	7.55	t.butylbenzene
$C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_8H_{17}$	C_4H_9	CH_3	9.43	HNO_3 5M
$C_2H_4-O-C_2H_4-O-CH(CH_3)-C(CH_3)_3$ C_2H_5	C_4H_9	CH_3	10.38	
$C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_6H_{13}$	C_4H_9	CH_3	11.48	

Table (2) - Influence of the structure on solvent basicity

R = C_4H_9 , R' = CH_3 Radicals R''	$pK_A - pK_{AR}$	R = C_4H_9 , R' = C_2H_5 Radicals R''	$pK_A - pK_{AR}$
H	3.43		
CH_3	3.10	$C_2H_4-O-C_6H_{13}$	2.74
C_2H_5	3.06	l $C_2H_4-O-C_8H_{17}$	2.67
C_6H_{13}	3.17	r $C_2H_4-O-C_8H_{17}$	2.66
l $C_2H_4-O-C_8H_{17}$	2.66	l : linear	
r $C_2H_4-O-C_8H_{17}$	2.56	r : with branched	
l $C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_6H_{13}$	2.77	carbon chain	
r $C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_6H_{13}$	2.76		

Table (3) - Extraction of $H_2C_2O_4$ - solvent with $R'' = C_2H_5-O-C_6H_5$, 0.5M
in t-butylbenzene - initial $H_2C_2O_4$ 0.3M

HNO_3 M	$D_{H_2C_2O_4}$
0.05	0.08
0.1	0.14
1	0.04
6	0.06

Table (4) - Distribution coefficients of various metals in HNO_3 , O/A = 1 ;
t = 25°C ; solvent 0.5M in t-butylbenzene $R'' = C_2H_5-O-C_6H_5$,

Metal	$[HNO_3]$ M							
	0.5	1	2	3	4	5	6	7
Tc(VII)	0.72	1.09		0.88	0.77	0.75		
Np(VI)	3.81	5.20	7.91	15.11	73.0	81.6	131	26.5
Np(V)	0.019	0.029	0.430					
Np(IV)	5.12	15.03	55.2	58.5	67	266	151	113
Am(III)	0.0026	0.020	0.268	1.30	3.94	5.82	7.13	7.37
Cm(III)	0.0019	0.012	0.147	0.706	0.249	3.91	5.51	5.0
Fe(III)	0.0016	0.002	0.027	0.682	7.93	47.79	203	353
Pu(IV)	7.0	11.5	29.2	47.1	50	54	94	
U(VI)	5.5	7.3	37	67	69	72	75	

Table (5) - Extraction and stripping of Pu polymer

a) Extraction

$[HNO_3]$	D_{Pu} Fresh polymer	D_{Pu} Old polymer
1	11.4	1.1
2	49.2	9.6
3	113	113
4	108	472
5	122	369

b) Stripping

Stripping conditions	D_{Pu}
0.2 M NHA *	0.8
0.1M HNO_3 , 45°C	
0.2 to 0.5M $H_2C_2O_4$	0.01
0.1M HF	0.01
0.05M HNO_3	

* NHA : hydroxylamine nitrate

Table (6) a) Separation Fe^{3+} - Am^{3+} in the presence of oxalic acid ; solvent with $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_{13}$, 0.5M in t-butylbenzene ; aqueous HNO_3 , 3M

$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{M}$	$[\text{Fe}^{3+}]\text{M}$	D_{Am}	D_{Fe}
0.213	0.05	0.93	0.04
0.213	0.1	1.06	0.09
0.213	0.2	1.05	0.23
0.5	0.2	1.2	0.12

b) Distribution ratios of Zr(IV) in the presence of oxalic acid ; solvent with $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_{13}$, 0.5M in t-butylbenzene

$[\text{HNO}_3]\text{M}$	$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]\text{M}$	$D_{\text{Zr(IV)}}$
1	0	0.092
1	0.1	0.02
2	0	7.86
2	0.1	0.12
3	0	170.2
3	0.1	1.46

Table (7) - Results of degradation under hydrolysis of solvent ($\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_{17}$) 1,044M in benzene contacted with 5M HNO_3

Time	T°C	Potentiometry	13C NMR
6 days	40	diamide 1M monoamide $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$	octanol only 0.1M
10 hours	103	diamide 0.634M monoamide $5.8 \cdot 10^{-2}\text{M}$	octanol 0.355M monoamide 0.155M diamide 0.525M

Table (8) - Distribution coefficients of some metals (D_M) in degraded solvent ($\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_{13}$) 0.5M in t-butylbenzene $t = 40^\circ\text{C}$ - dose 71.3M Rad

Aqueous HNO_3	D_{Am}	D_{Eu}	D_{Pu}	D_{U}
5M	9.6	5.8	209	30
0.5M	0.16	0.07	-	-

Table (9) - Composition of aqueous phase used in the bench-scale mixer-settler separation

Element	Content	Element	Content
H ⁺	5M	Fe	500 mg/l
NO ₃ ⁻	5.5M	P _{Total}	270 ng/l
Pu	110 mg/l	Np ²³⁷⁺²³⁹	50 mg/l
Am	0.91 mg/l	¹⁵² Eu	traces stit
U	5.9 g/l	α _{activity}	50 mCi/l
Tc	134 mg/l		

Table (10) - Decontamination factors obtained in the mixer-settler batteries

Element	DF extraction	DF stripping
Am	1.26.10 ⁴ 5.10 ⁴ *	800
Eu	6.7.10 ³	250
α _{tot}	1.1.10 ⁴	125
Pu	> 10 ⁵ > 10 ⁵ *	274
Np	144	400
U(VI)	> 1000 > 10 ⁵ *	
Fe	> 1000	

* from TRUEX literature [1] and [2]

4.3 DIDPA法, TRUEX法, Malonamide法の比較

これまでに述べたそれぞれのプロセスの概要をベースに、TRPのHLWからTRUを除去するためにこれらの方法を比較した。結果をまとめてTable 4.3.1に示す。この表はMusicasらの報告にあるものをもとに項目を補足して比較したものである。

3つのプロセスを比較した場合、最もよく研究されているのがTRUEXプロセスで、周辺技術についても一通りのR&Dが行われている。アメリカで処理対象廃液と考えられているものについて、基礎データはほぼ揃っており、パイロット規模の実証試験と実規模の実証試験が残っているものと考えられる。

MalonamidesプロセスではFPランタニドのデータが、分配比や連続抽出分離試験におけるDF等、TRUEXプロセス程のデータが揃っていない。溶媒再生等の周辺技術についても同様である。

DIDPAプロセスについてはFPランタニドの分配比や連続抽出分離試験のDF等のデータは更に少なくなり、周辺技術例えば溶媒損傷や溶媒再生については殆どデータがないように思われる。

処理対象廃液の組成が変わった場合に、これまでに得られたアメリカの処理対象廃液でのデータがそのまま利用できるかどうかは、そのような条件で、同じデータを測定して比較、検討した結果にかかっていると考えられる。

Table 4.3.1 DIDPA, CMPO および Malonamidesプロセスの比較 (1/3)

項目	DIDPA	CMPO	Malonamides
抽出剤の合成および精製		複雑	容易
価格	高価ではない	500 \$/kg	40 \$/kg
溶媒損傷 加水分解 放射線分解 溶媒再生 廃溶媒処理	HDEHPより安定 固体リン化合物が残る	TRU保持 安定 G~6 Na ₂ CO ₃ , イオン交換樹脂, 活性炭 固体リン化合物が残る	影響小 CMPO > Malonamides G~5 有害な生成物はない。Purex法と同じ 完全焼却可能
供給液調製	脱硝して 0.5MHNO ₃ , Mo, Zrの沈殿が生成、ろ過、清澄工程が必要	1~3 MHNO ₃ に調整	5 MHNO ₃ に調整
抽出化学 抽出錯体 HNO ₃ Am ³⁺ (Eu ³⁺) D _M Am ³⁺ UO ₂ ²⁺ Pu ⁴⁺ PuO ₂ ²⁺ Pu ³⁺ Np ³⁺ Np ⁴⁺ NpO ₂ ²⁺ 連続抽出試験のDF U, Pu Am(III) Eu ³⁺ Np ³⁺ アクチナイドと一緒に抽出される核種 逆抽出	Am(HE ₂) ₃ Table & Fig. より 7 >10 ³ >10 ³ >10 ³ 20 0.4 >10 ³ >10 ³ >10 ⁴ >10 ⁴ >10 ⁴ 10 ⁴ (H ₂ O ₂ 添加) Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd (D _M 1以上) Am, Cm (DTPA-乳酸) Np, Pu (蔞酸)	mHNO ₃ E m=1~3 Am(NO ₃) ₃ E ₃ (HNO ₃) _m m=0~3 Fig. より 15 >10 ³ >10 ⁴ - - 0.4 >10 ⁴ - >10 ⁵ 5×10 ⁴ 6 Tc, Zr, Pd, Mo(VI), Fe(III), Y, La, Ce Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Am, Cm (D _M 1~20) Pu, Np (HF), U, Tc (Na ₂ CO ₃) Am, Cm, Ln (HNO ₃ -H ₂ O ₂) Am, Np, Pu, Ln (HAN) Am, Cm(HNO ₃), Np, Pu (HF)	HNO ₃ ·E ₂ , HNO ₃ ·E, HE ⁺⁺ ·NO ₃ ·HNO ₃ (Am(NO ₃) ₃ , E ₂) E ₂ Table より 11 111 184 (4 MHNO ₃) - 266 0.43 (2 MHNO ₃) 82 - >10 ⁵ 1.2 × 10 ⁴ 6.7 × 10 ³ 144 Tc(VI) D=0.75, Cm Fe(III) Am, Pu (HAN), Np (蔞酸) U (HNO ₃)
溶媒組成	0.5M DIDPA/n-ドデカン 0.5M DIDPA-0.1MTBP /n-ドデカン	0.2MCMPO-1.4MTBP /NPH	0.5M Malonamides/t-butylbenzene

Table 4.3.1 DIDPA, CMPO および Malonamides プロセスの比較 (2/3)

項目	DIDPA	CMPO	Malonamides
第3相生成防止	TBP添加	TBP添加	
抽出分離方式			
実証レベル 実施機関	ベンチスケール-実廃液 JAERI (日本)	パイロットスケール-実廃液 ANL, Hanford, Idaho, Los Alamos (アメリカ) ベンチスケール-実廃液 実規模コールド試験 Casaccia (イタリア)	ベンチスケール-実廃液 CENFAR (フランス)
設備	ミニ・ミキサーセトラ 供給調製にろ過、清澄装置が必要 ホットセル内で実施	実験室用遠心抽出機バンク ホットセル内で実施	ミニ・ミキサーセトラ ホットセル内で実証
規模 (TRP実廃液を対象 とする場合) 抽出, 洗浄	DIDPAの場合供給液調製でろ過、清澄 工程が入るため廃液量がふえる。 Total flowはCMPOプロセスと大差なし。	抽出セクションの溶媒のflowは抽出剤のモ ル数に逆比例するのでCMPOの場合が大 きい。	他の2プロセスに比して供給液と溶媒の容量 がふえるfactorがないのでtotal flowは最小 となる。

Table 4.3.1 DIDPA, CMPO および Malonamides プロセスの比較 (3/3)

項 目	D I D P A	C M P O	Malonamides
抽出, 洗浄	非常に粗い比較としてはもとの Purex プロセスとはほぼ同じ規模と考えられ 3 プロセス 共ほぼ同じ規模となる。	Total flowはD I D P Aプロセスと大差なし。 同 左	同 左
逆 抽 出	Total flowは溶媒のflowに比例する。また溶媒のflowは溶媒のローディングキャパシティに反比例する。 従ってTotal flowは Malonamedes プロセス とほぼ同じ。	Total flowは他の 2 プロセスより大。	Total flowはD I D P Aプロセスとほぼ同じ。
給液調製	脱硝, ろ過, 洗浄, 清澄工程が必要。	必要なし。	必要なし。
保守性	Purexプロセスの共除染サイクルの保守と同様。	同 左	同 左
操作性	酸濃度の変動による D_M の変動大 供給液酸濃度に対するflexibility 小	酸濃度の変化に対して D_M はあまり変化ない。 大	供給液の硝酸 5 M前後で D_M の変化は大きくない。 中

5. TRUEXプロセスのR&D

これまでに調査した TRUEX法の技術情報をもとに、動燃団殿の TRPの高レベル廃液へのこのプロセスの適用性を確認するためのR&Dとして次のような項目、内容が考えられる。

1. 一般フローシート系における各元素の分配比の確認 (U&トレーサー試験)

1) 抽出セクションのプロセス条件における分配比の測定

- i) TRU元素模擬廃液 (Uは実レベル他はダミー+トレーサー)
- ii) FP, inactive元素模擬廃液 (FPは模擬FP+トレーサー)
- iii) 完全模擬廃液 (i) + ii) の組成とする)

を用いてバッチ抽出で各抽出段について主要元素の分配比を測定する。

2) 洗浄セクションのプロセス条件における分配比の測定

上記 i) - iii) で得られた抽出溶媒についてバッチ洗浄で各洗浄段について主要元素の分配比を測定する。

3) 逆抽出セクションのプロセス条件における分配比の測定

上記2)で得られた i) - iii) の洗浄済溶媒についてバッチ逆抽出で各逆抽出段について主要元素の分配比を測定する。

4) 上記の抽出、洗浄、逆抽出の各セクションで錯化剤等 (蔞酸, HF, HAN, H₂O₂等) を使用する場合は、それぞれのプロセス条件に合わせてそれらを添加した場合を想定した主要元素の分配比を測定する。

5) プロセス条件最適化のための試験

1) - 4) までの試験結果およびこれまでにアメリカで得られている情報をもとにプロセス条件の最適化のため、同じような抽出、洗浄、逆抽出試験をバッチで行い主要元素の分配比を測定する。

6) 第3相および沈殿の生成

上記1) - 5) の試験で第3相および沈殿が生成しないことを確認する。

以上の結果を総合して、TRPの高レベル廃液を対象とした場合の最適プロセス条件を決める。

2. 最適化フローシート系における各元素の分配比の確認 (ホット試験)

1) 抽出セクションのプロセス条件における分配比の測定

- i) TRU元素合成廃液 (TRU実レベル)
- ii) 実廃液 (TRPで発生した実廃液)

を用いてバッチ抽出で、各抽出段について主要元素の分配比を測定する。

2) 洗浄セクションのプロセス条件における分配比の測定

上記 i) および ii) で得られた抽出溶媒についてバッチ洗浄で各洗浄段について主要元素の分配比を測定する。

3) 逆抽出セクションのプロセス条件における分配比の測定

上記2)で得られた i) および ii) の洗浄済溶媒についてバッチ逆抽出で各逆抽出段について主要元素の分配比を測定する。

以上の結果を総合して最適プロセス条件を決める。必要なら実廃液を用いて最適プロセス条件で、バッチ抽出、洗浄、逆抽出セクションの主要元素の分配比を測定する。

3. ミニ・ミキサーセトラを用いる連続抽出分離試験 (U&トレーサー試験)

i) TRU元素模擬廃液 (Uは実レベル他はダミー+トレーサー)

ii) FP, inactive元素模擬廃液 (FPは模擬FP+トレーサー)

iii) 完全模擬廃液 (i) + ii) の組成とする)

を用いて連続抽出分離試験を実施し、主要元素の物質収支、回収率、除去率、DF等必要なデータを得る。これらの結果をもとにプロセス条件の最適化をはかり、最適化フローシートで試験を行い、これを確認する。

4. ミニ・ミキサーセトラを用いる連続抽出分離試験 (ホット試験)

i) TRU元素合成廃液 (TRU実レベル)

ii) 実廃液 (TRPで発生した実廃液)

を用いて連続抽出分離試験を実施し、主要元素の物質収支、回収率、除去率、DF等必要なデータを得る。これらの結果をもとにプロセス条件の最適化をはかり、最適フローシートで試験を行い、これを確認しプロセス条件を最終的に決める。

5. OTLのミキサーセトラによるフローシートの確認試験

6. ミニ遠心抽出機による連続抽出洗浄、逆抽出試験

以上の連続抽出試験で予想されない抽出挙動が見られた場合は、バッチ抽出試験等で原因をはっきりさせプロセス条件の最適化をはかる。

OTLのミキサーセトラによる連続試験で TRU元素について目標値を達成できれば、パイロット規模で実証されていたものと考えることができる。次のステップは実規模実証試

験である。

ミニ遠心抽出機による試験が予想される分離性能を示せば、パイロット規模、実規模の実証試験とステップを追ってプロセスの実証を完成することができる。

7. 関連技術の実証試験

以上の1-6までの試験で、溶媒劣化、溶媒再生の試験を併せて行う。また抽出廃液の希釈剤洗浄についても試験を行う。

8. TRU分配基礎データの測定

- 1) 各 TRU 元素について TRU-HNO₃-TRUEX solvent 系における各 TRU イオン種の抽出平衡曲線を求める。

UO₂²⁺, Pu⁴⁺, PuO₂²⁺, Am³⁺, Np⁴⁺, NpO₂²⁺, Np⁵⁺それぞれ単独の場合について HNO₃ 濃度をパラメーターとする。

(TRUEX フローシートの抽出、洗浄、逆抽出セクションにおける各バンク内の水相中の HNO₃ 濃度をカバーする)。

- 2) TRU 合成実廃液を用いて UO₂²⁺, PuO₂²⁺, Pu⁴⁺, Am³⁺等の共存系で TRU-HNO₃ TRUEX solvent 系の各 TRU イオン種の抽出平衡曲線を HNO₃ 濃度をパラメーターとして求める。HNO₃ の濃度範囲は1)の場合と同様とする。

これまで述べた TRUEX プロセスの概略のタイムスケジュールは次のようになるものと考えられる。

TRUEXプロセスの適用性実証試験

試験項目	1	6	7	12	1	6	7	12
1. フローシートバッチ U&トレーサー試験								
2. フローシートバッチ ホット試験 (CPF)								
3. フローシート連続 U&トレーサー試験								
4. フローシート連続 ホット試験 (CPF)								
5. OTLミキサーセトラ ホット連続試験								
6. ミニ遠心抽出機 コールド連続試験								
7. 関連技術実証試験								
8. TRU基礎抽出データ測定								

6. あとがき

TRUEXプロセスについて、動燃団殿所有の文献をもとに調査を行った。各文献に引用されている参考文献のリストを見ると、必ずしも引用文献の全てが集められているわけではなく、平均して25%近くが不足しているように思われる。しかしながら、主要なデータについては殆ど入手できたものと推定される。

一方得られたデータは現在アメリカで貯蔵されている高レベル廃液（Pu生産炉の燃焼度のあまり高くない燃料を処理した時に発生する廃液等）や中和廃液スラッジを再溶解した廃液、Pu精製プラントの TRU廃液等、動燃団殿の処理対象高レベル廃液と比べるとUやTRU濃度も低く、FP濃度も数十分の1と低く、AlやZrの濃度は特殊燃料の化学的脱被覆によるものやF⁻を錯化するために加える等、TRPの高レベル廃液中には含まれていない元素を多量に含んでいる。

このように対象とする廃液の組成が異なるため、測定された分配比も、アメリカの処理対象廃液の組成をもとにしたものが多く、利用の際には十分な注意が必要である。

前述の通り25%近くの未調査の文献があることを踏まえて、TRUEX法に関する技術調査（Ⅱ）および（Ⅲ）として、引続き文献調査を行う場合の調査項目その他についての提案を次に示す。

- ・ TRUEXプロセスに関する技術調査（Ⅱ）
 1. TRUEXプロセス抽出分離データ（新規）調査、整理
 2. TRUEXプロセス抽出データの数式化の検討
 3. 周辺技術の調査
 - 1) 溶媒洗浄法の調査
 - 2) 抽出廃液の希釈剤洗浄法の調査
 - 3) 稀酸の抽出データおよび分解方法の調査
 - 4) TRUEXプロセスに関する実験方法の調査、整理
 - 5) その他周辺技術の調査
- ・ TRUEXプロセスに関する技術調査（Ⅲ）
 1. TRUEXプロセスの改良に関する技術調査
 2. TRUEXプロセス抽出データの数式化および計算コード化
 3. TRUEXプロセスにおけるNp、Tc、Ruの抽出挙動調査
 4. アクチナイドとランタニドの分離法の調査

5. TRPのHLWを対象とするTRUEXフローシートの検討

6. その他周辺技術の調査

実施場所、方法は今回実施の技術調査と同様とし、実施期間は技術調査（Ⅱ）および（Ⅲ）についてそれぞれ6ヶ月とする。

本調査の実施に当たり、貴重な御意見、御指導をいただいた再処理技術開発部 CMS河田室長、小沢主査および平野研究員に深甚なる謝意を表すると共に、御協力、御支援いただいた再処理技術開発部および CMSの関係者の皆様に対して心から御礼を申し上げる次第である。