

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。2001. 6. 6

[技術情報室]

湿式核種分離技術研究

—平成三年度成果概要及び今後の計画—

1992年6月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

も
洩
れ
意

ト
る
事
漏
れ
こ
注

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

(A)



湿式核種分離技術研究

—平成三年度成果概要及び今後の計画—

湿式核種分離ワーキンググループ^{*1}

要　旨

高レベル廃液からTRU核種を分離する技術の成立性についての見通しを得ることを目的として、平成2年度より再処理技術開発部では東海再処理工場の支援を得て、基礎的な研究に着手している。分離法としては、数種の湿式群分離法の中から米国アルゴンヌ国立研究所で開発された“TRUEX”法を候補として一次選定した。TRUEX法は、“CMPO”^{*2}とTBPの混合溶媒を抽出剤とする方法で、仏国フォンテネオローズ研究所で開発中の“DIAMIDE”^{*3}法と共に現在最も注目を集めている方法である。

今年度（平成3年度）は前年度に見出された課題解決のために、基礎試験及び改良型フローシートによるホット連続試験を実施した。また各大学、メーカーの協力を得て、新抽出剤の合成研究や溶媒劣化、洗浄に関する試験と幅広い観点からの研究に取り組んできた。さらに、前述のDIAMIDEを抽出剤として同種の研究を実施しているフランスCEAとの国際協力も進め、専門家会議においてお互いの成果について議論し、人的交流を含めた協力の進め方等の検討も行ってきた。

以下に、これまでに得られた成果の概要をまとめる。

- (1) 高レベル廃液として、FBR再処理試験で発生した高レベルラフィネット（これを蒸発濃縮し、貯蔵しているものが一般的に言う再処理高レベル廃液）を用いた連続抽出試験

*1 本社 核燃料サイクル部 及び 東海事業所 再処理技術開発部、再処理工場、技術開発推進部の関係者を中心に平成2年度に発足した。

*2 CMPO : O₂D[iB]CMPO, C₂₄H₃₇NO₂P, (Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoyl-methylphosphine Oxide)

*3 DIAMIDE : DMDBMA, (C₄H₉CH₃NCO)₂CHC₄H₉OC₆H₁₃, (N,N-dimethyl dibutylmalonamide)

の結果、含有TRUは99.9%（分析限界値以下）以上で除去可能であることが分かった。

（CPF第1，2回ランの結果）

- (2) FP核種のうち、Ruについては約10%が抽出性で、このRuは高酸濃度ゾーンを設けたダブル洗浄法でも難しく、かつ希硝酸による逆抽出操作でも水相への逆抽出が困難な挙動をすることが分かった。
- (3) 高レベル廃液中のRu以外の主要核分裂生成物は、ほぼ完全に高レベル廃液中に留まる。
- (4) Npを定量抽出するには原子価を6価または4価とし、その逆抽出には5価とする必要があることが分かった。我々の方針としては、還元逆抽出法の提案を行っており、そのためには、フィード液中のNpを6価にする必要がある。
- (5) これまでの基礎研究の成果を反映させ、逆抽出法として含有TRUの選択的逆抽出の基礎的フローシートを作成し、ホット試験を実施した。（CPF第3回ラン）
- (6) CMPO/TBP/n-dodecane抽出剤は、ある濃度以上の金属イオンを抽出すると第三相を生成し、安定な抽出操作条件の維持に支障をきたす。この生成条件は、金属の種類、濃度、系の温度、硝酸濃度及びTBP濃度によって異なり、TBPが十分に存在する(1.4M)系では、CMPOに対してほぼ理論値に近い濃度の金属を抽出した場合に生ずることを確認した。フローシート条件の決定には、これらを慎重に考慮する必要があることが分かった。
- (7) 遠心抽出器は滞留時間が短く、溶媒劣化の軽減の観点から、高放射性物質を含有する溶液を対象とした溶媒抽出法では好ましい抽出器であるとされている。長期的には、湿式分離工程にも採用すべき抽出器として取り上げ、本年度、試験用小型遠心抽出器を3パンク(10段/パンク)試作を行い、次年度の各種試験に備えた。
- (8) CMPO単独では極めて耐放射線性が良いが、 10^7 Rを超える線量条件で溶媒分解が顕著になることが判明した。また、従来のアルカリ洗浄法でもTBPからの劣化物については効果があるものの、CMPOの劣化と思われる不純物については、一部洗浄困難なものがある。しかしながら、界面クラッドの生成および防止法についていくつかの課題が明らかにされた。
- (9) リン酸を含まない化合物である新抽出剤について、合成研究を国内数大学の協力のもと実施した。数十種の化合物を合成し抽出性能を検討した結果、アクチニドとランタニ

ドについて選択性の良い抽出剤の合成法を見出すに至ったが、抽出条件として十分な抽出性を得るためにpH領域とする必要があり、我々の目的とする高硝酸条件からの抽出には、さらに試験・研究が必要であることが分かった。

(10) 電気化学法を利用する、廃CMPO、TBP分解基礎試験に着手した。

本年度実施してきた各種試験の結果、本抽出剤を用いることにより高レベル廃液中に含有されるTRUが直接、高除染係数で除去可能であることが判明した。これにより、本研究を開始するに当たり、TRU分離が技術的に達成可能かどうかを見極めることとした当面の目標に対して、プロセス上いくつかの課題を残すものの、ベンチスケールでは十分に達成可能であることが判明した。

ANNUAL REPORT 1991
on
Partitioning of Actinide and Fission Product elements
in High Active Liquid Waste by TRUEX process

S. NEMOTO, K. NOMURA, Y. KOMA, Y. KUNO, M. OZAWA

ABSTRACT

Basic distribution studies and counter-current flowsheet experiments employing a mixture of CMPO with TBP as a reference solvent were conducted to evaluate the applicability of the TRUEX process to high level liquid wastes(HLLW) generated from the PUREX reprocessing process. Real highly active raffinate (HAR) solutions were used for these experiments. Concerning the major nuclide components of HLLW, various effecting factors on D values such as acidity, temperature, the ratios of CMPO/TBP and components concentration were investigated, respectively.

Earlier(the first and second) counter-current flowsheet runs with laboratory scale mixer-settlers have shown excellent capability of the TRUEX process for actinides separation from real HAR solution. However, these tests showed unexpected significant retention of ruthenium and plutonium in the solvent. In the successive third run, some improvements to increase separation factor of these two nuclides and neptunium were demonstrated.

This annual report summarizes results derived from the counter-current runs and basic study that treat the distribution of Np(IV, V, VI), other actinides and fission products, and the solubilities of extracted complexes to clarify the third phase split conditions. The results from supporting study which will cover solvent degradation and cleanup, and innovating new extractant, etc. are also included.

目 次

1. はじめに	1
2. 平成3年度湿式分離研究の概要	4
3. 湿式分離技術開発ステップ及び必要な確認項目	6
4. CMPO-TBP-n-dodecane-HNO ₃ 系における第三相の生成と消滅挙動	19
5. Np(IV), (V) 及び (VI) の抽出・逆抽出特性	37
6. Pu, Np, AmのCMPO-TBP溶媒に対する分配比の確認および 再処理工場高レベル廃液におけるTRU分配特性	50
7. 連続抽出ホット試験(第2回, 第3回試験)	66
8. 湿式分離試験用小型遠心抽出器の試作	86
9. 外部委託研究概要	92
9.1 アクチニド金属イオン抽出に有効な有機溶媒合成の研究	93
9.2 廃溶媒処理の容易な抽出剤の開発	94
9.3 CMPOによる抽出プロセスにおける錯化挙動メカニズムに関する 基礎化学的研究	95
9.4 CMPO溶媒洗浄特性等に係わる研究	95
9.5 TRUEXプロセスに関する技術調査支援に関する作業	97
10. 平成4年度実施スケジュール	98
11. 終わりに	101
12. 参考文献	103
13. 成果物リスト	104

1. はじめに

動燃における湿式核種分離研究は、平成2年10月よりホット試験が加わり本格的になつた。これに伴い、東海事業所内には湿式ワーキンググループ（表1-1）が設置され、同年10月29日に第1回会合が開催された。

本ワーキンググループは、外部情勢や種々の技術情報、知見等をもとに動燃内の湿式核種分離研究の進め方、目的、方針などの審議と決定、更には得られた成果の評価などをを行うことを目的として設けられた。その後、定期的に開催され、現在では第18回を迎えるに至った。

第1回会合から約1.5年間が経過したが、この間に得られた成果については、本報告書及び平成2年度報告書¹⁾に述べるとおりである。以下にその概要を挙げる。

- 1) 高レベル廃液中の主要金属イオンについて、単味あるいは混合状態からの分配比の硝酸濃度依存性を明らかにし、TRUEX溶媒の能力を確認した。特にAmについては、文献と一致する分配比を示すことが確認できた。
- 2) 高レベル廃液中のTRU核種（Am, Pu, Cm）はCMPO-TRUEX法により、所定の抽出段数（6段）でほぼ完全（除去率99.7%:第1回ラン）に除去可能である。
- 3) 高レベル廃液中の主要核分裂生成物のうち、Cs, Sbについてはほぼ完全に高レベル廃液中に留まる。
- 4) 高レベル廃液中の主要核分裂生成物のうち、Zr, MoについてはCMPO抽出性が高いが、ショウ酸の添加により、非抽出性とすることが可能である。
- 5) TRU核種のうち、PuについてはPu(III)およびPu(IV)とも、希硝酸での逆抽出が困難であることから逆抽出法を開発する必要がある。
- 6) 希土類元素はTRUと共に抽出されるため、将来的には相互分離法の開発が必要となる。
- 7) Ruについては高レベル廃液中で一部が抽出性となっている。したがって、フィード液前処理法の検討を含め、逆抽出法および溶媒洗浄法などを工夫する必要がある。
- 8) TRUEX溶媒は金属イオン抽出による第三相生成に対し感受性が高い。適正フローシートを確立するためには詳細な生成領域図を作成する必要がある。

9) Npは4価の状態では良好な分配特性を示すと言われているが、原子価未調整の場合の実験では、約10の分配比にとどまることが分かった。Np抽出性の改善、およびTcについては今後も研究を継続していく必要がある。

また、OECD/NEA主催の国際会議への参加、発表、同テーマに関する日仏技術協力のスタート及び、第1回専門家会議の開催、日本原子力学会への報告など、同期間内には動燃における研究開発状況が内外に浸透しつつ、また注目されてきたといった変化があった。

表 1-1 濡式分離検討ワーキンググループ構成員

平成 2 年度		平成 3 年度	
リーダー	河田 東海夫 (再処理技術開発部) 小沢 正基 (再処理技術開発部) 大内 義房 (再処理技術開発部) 根本 慎一 (再処理技術開発部) 山名 元 (再処理工場) 久野 祐輔 (再処理工場) 大島 博文 (技術開発推進部) 明珍 宗孝 (技術開発推進部)	リーダー	河田 東海夫 (再処理技術開発部) 小沢 正基 (再処理技術開発部) 大内 義房 (再処理技術開発部) 根本 慎一 (再処理技術開発部) 久野 祐輔 (再処理工場) 大島 博文 (技術開発推進部) 明珍 宗孝 (核燃料技術開発部)
常時出席者	大西 紘一 (本社核燃料サイクル技術開発部) 斎藤 信一 (副所長) 岸本 洋一郎 (技術開発推進部) 林 正太郎 (再処理技術開発部) 山村 修 (再処理工場)	常時出席者	大西 紘一 (再処理技術開発部) 山村 修 (再処理工場) 林 正太郎 (再処理工場) 谷 賢 (本社核燃料サイクル技術開発部)
事務局	小沢 正基 (再処理技術開発部) 明珍 宗孝 (技術開発推進部) 平野 弘康 (再処理技術開発部)	事務局	小沢 鈴木 徹 (再処理技術開発部) 根本 慎一 (技術開発推進部)

2. 平成3年度 湿式分離研究の概要

再処理高レベル廃液中のアクチニド元素湿式分離研究を開始し、約1.5年が経過した。この間、CPF高レベル廃液を用いたホット試験（バッチ法及び小型ミキサ・サトラによる連続試験）、再処理工場及びB棟でのPu、Np等アクチニド元素抽出基礎試験、EDF-Iを利用したコールド、ウラン試験等を進めてきた。これらの試験を通し、主要核種の挙動が明らかになりつつあり、いくつかの基本的な課題を残すものの、高レベル廃液中に存在するアクチニド元素を直接除去可能であることが工学的に判明しつつある。しかしながら一方では、CMPOからのTRU逆抽出、第3相発生領域の把握、RE/Amの分離技術開発の必要性が更に高まってきた。

これまでの試験は主に、TRUEX法を実際の高レベル廃液処理への適用性評価を目的としていたため、課題摘出とその解決を基本方針としていた。よって今後は、シミュレーションコード化等に反映できるような基本的なデータ採取も含め、より工程範囲を拡げた開発試験が必要となる。

以下に本年度実施した試験研究の成果概要を示す。

(1) 第3相生成領域の把握

CMPO-TBP-n-dodecane抽出剤は、ある濃度以上の金属イオンを抽出すると第三相を生成し、安定な抽出操作条件の維持に支障をきたす。この生成条件は金属の種類、系の温度、共存TBP濃度、硝酸濃度によって異なり、1MのTBPが共存する0.2M CMPO系（ $[HNO_3]_{aq} \approx 3\text{ M}$ ）では、抽出反応から求められる理論濃度の約1/3で第3相が生ずる。また、1.4M TBP共存系では、ほぼ理論値に近い濃度で生ずることを確認した。したがって、フローシート条件の決定には対象液中の被抽出元素濃度、流量条件等を慎重に考慮する必要がある。

(2) 抽出及び逆抽出

CMPOは硝酸溶液（0.5～6M HNO₃）中に存在する3価、4価及び6価のアクチニドに対して優れた抽出性を示すことを確認した。また、FPとして共存する希土類元素に対してもAm(III)等と同じ挙動をとる。一方、他のFP(CsやSb等)に対しては $10^{-3} \sim 10^{-4}$ オーダーの低分配比を示し、ほとんど水相に留めておくことが可能である。Ruについて

は0.2~10の分配比を示し、特に抽出されたRuの洗浄は非常に難しく、アクチニドから分離するにはRu錯体の化学形の調整に関する開発が必要であることが明らかになった。

逆抽出については、3価のアクチニド(Am, Cm)及び希土類元素は系の硝酸濃度を低くすることにより逆抽出可能なレベルまで分配比が低くなるのに対し、Np(IV), Pu(IV), U(VI)については高い分配比を維持しており、逆抽出性が悪い。本研究の中では、Npの選択的分離を目指してNp(VI)として抽出し、HANによる逆抽出還元法を応用した結果、有機相中のNp(VI)は約1.5分の半減期で逆抽出し、Np(V)に落ち着くことが確認できた。一方、Pu(IV)についてもPu(III)への還元は考えられるが、Pu(III)の分配比が高く、Npを水相に、Puを有機相に分配可能と判った。

(3) 連続抽出ホット試験

抽出-洗浄特性

- F再高レベルラフィネート中に含むAm, Cm及びPuを直接抽出分離でき、 10^3 以上のDFを確認した。
- 共存する希土類元素もAm, Cmと同じ挙動をとり、同伴する。
- Cs及びSbは抽出されずに水相に留まり、 10^4 以上のDFでAm等から分離できる。
- Ruについては洗浄部の硝酸濃度を変えたシングル及びダブルスクラブにおいても大きな洗浄効果は期待できず、結果としてフィード液中の10~15%のRuがAm側へ同伴する。

逆抽出特性

- 希硝酸による逆抽出はAm, Cmに対して効果的で、他のアクチニドを含む有機相から選択的に逆抽出できる。
- Pu及びRuは希硝酸条件下でも十分に高い分配比を示し、逆抽出性が悪い。

(4) 溶媒洗浄、劣化

劣化は 10^7 Rを越える線量で顕著になること、溶媒中に硝酸が無い状態では劣化は進行しないことが判った。劣化物はアルカリ洗浄で容易に除去されることも判明した。

以上の試験により、抽出剤としてCMPO-TBP-n-dodecaneを用いることにより高レベル廃液中のアクチニドを直接除去可能であることが判った。しかしながら、抽出された核種のうち、PuやUの逆抽出、希土類/Am, Cmの分離技術、更にはRuのDF向上のための化学形調整に関する課題点も明らかとなった。

3. 湿式分離技術開発ステップ及び必要な確認項目

湿式分離開発に必要な開発ステップを図3-1に示す。なお、図中、実線枠で示した項目は既に実施した、もしくは実施中であり、点線枠で示した項目は未実施の項目である。

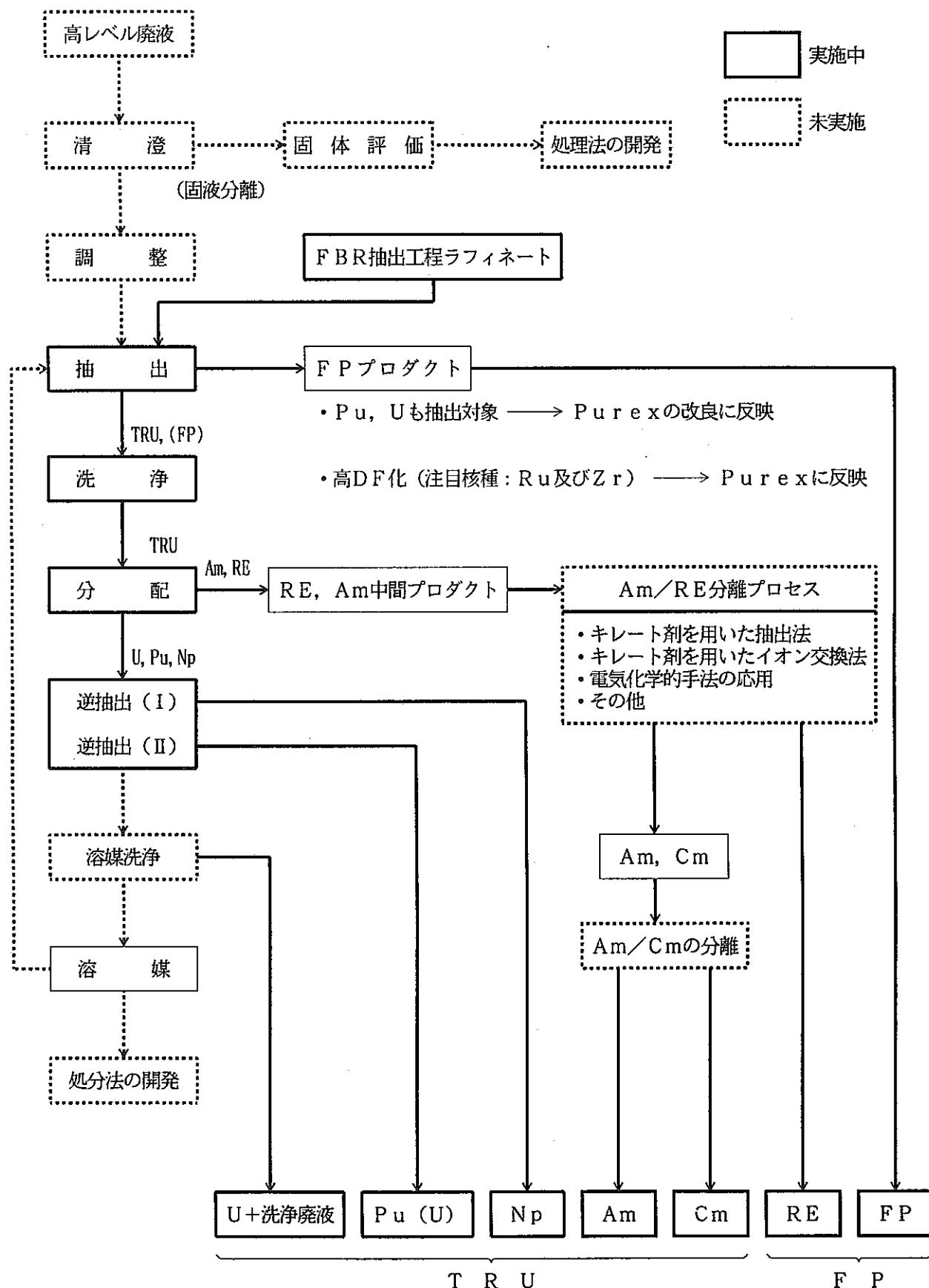


図 3-1 TRU湿式分離工程の開発ステップ

各項目の説明

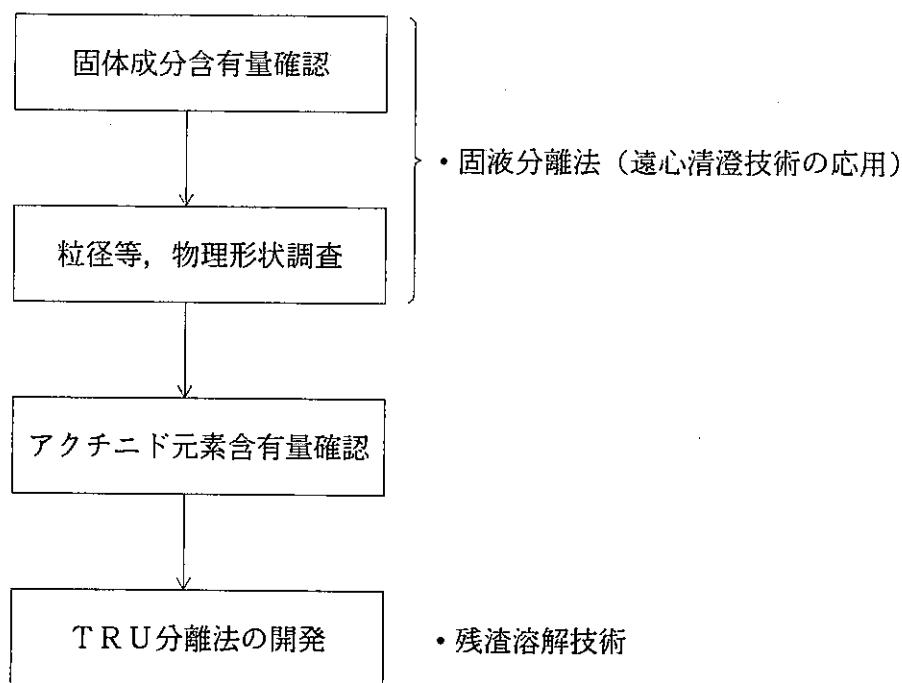
以下、図-1のステップに従い必要な開発、または確認項目について述べる。

この中で平成4年度に実施予定の項目について [] で示す。

(1) 清 澄（未実施）

高レベル廃液中には不溶解残渣をはじめ、蒸発濃縮操作や貯蔵期間中に生成した固体成分を含むと考えられる。このため抽出工程に供給する前段階で、固液分離操作が必要となる。又、分離した固体中のアクチニド元素含有量の確認も行う必要がある。含有量によってはアクチニド元素分離の操作が必要となる。

<必要な開発又は確認項目>

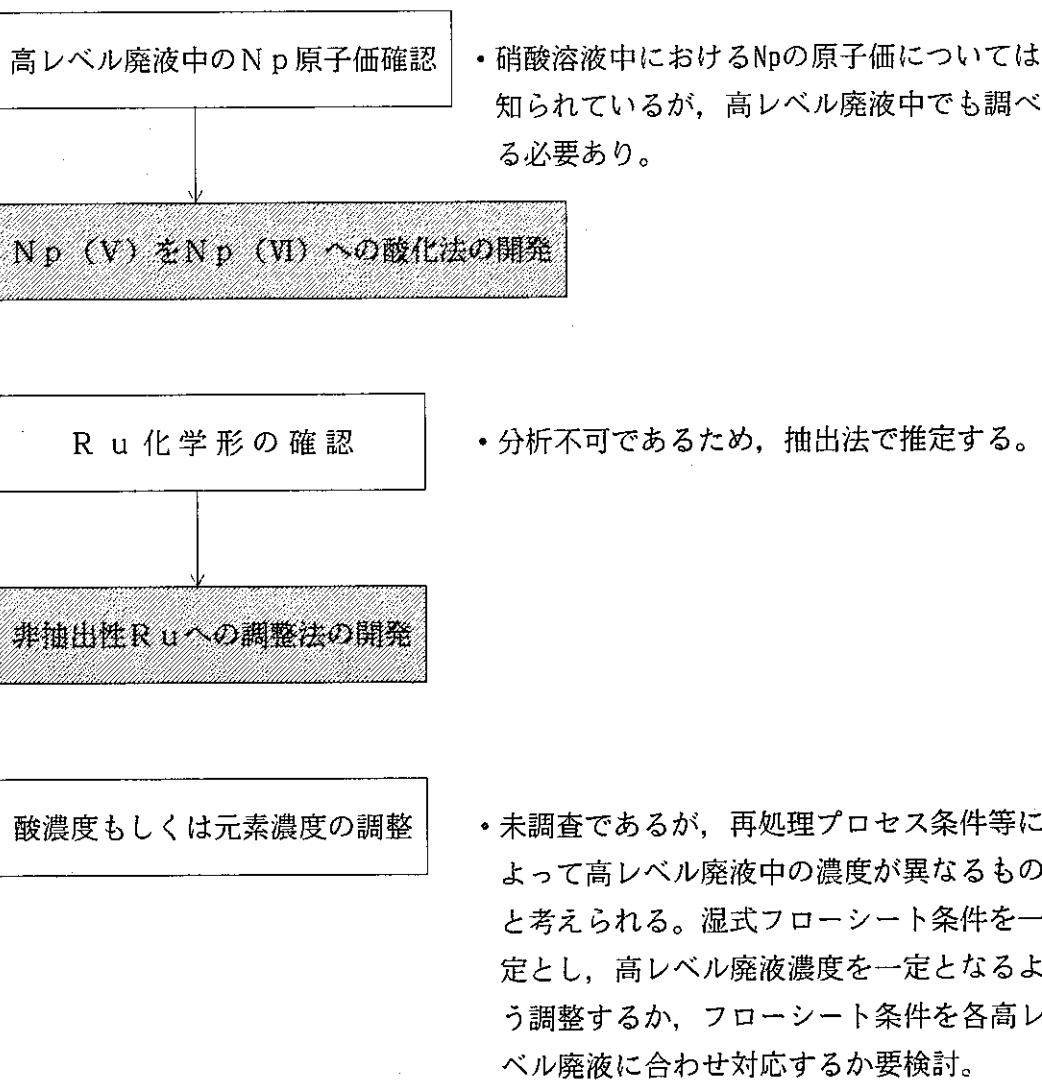


(2) 調 整（未実施）

高レベル廃液中に存在する核種で原子価調整上重要なものは、NpとRuである。これは硝酸溶液中でかなりの割合を占めるNp(V)がCMPOに非抽出性で、Pu(III)やAm(III)に比べ極めて低いことと、Ruの一部（約10～15%：トリニトラトニトロシルルテニウム）がCMPOに抽出性の化学形を有しており、抽出操作の中で非抽出性への化学形に変換することは困難と考えられることによる。

よって、抽出操作の前に硝酸溶液中に含まれるこれらの核種を対象とした原子価調整が必要となる。

<必要な開発又は確認項目>

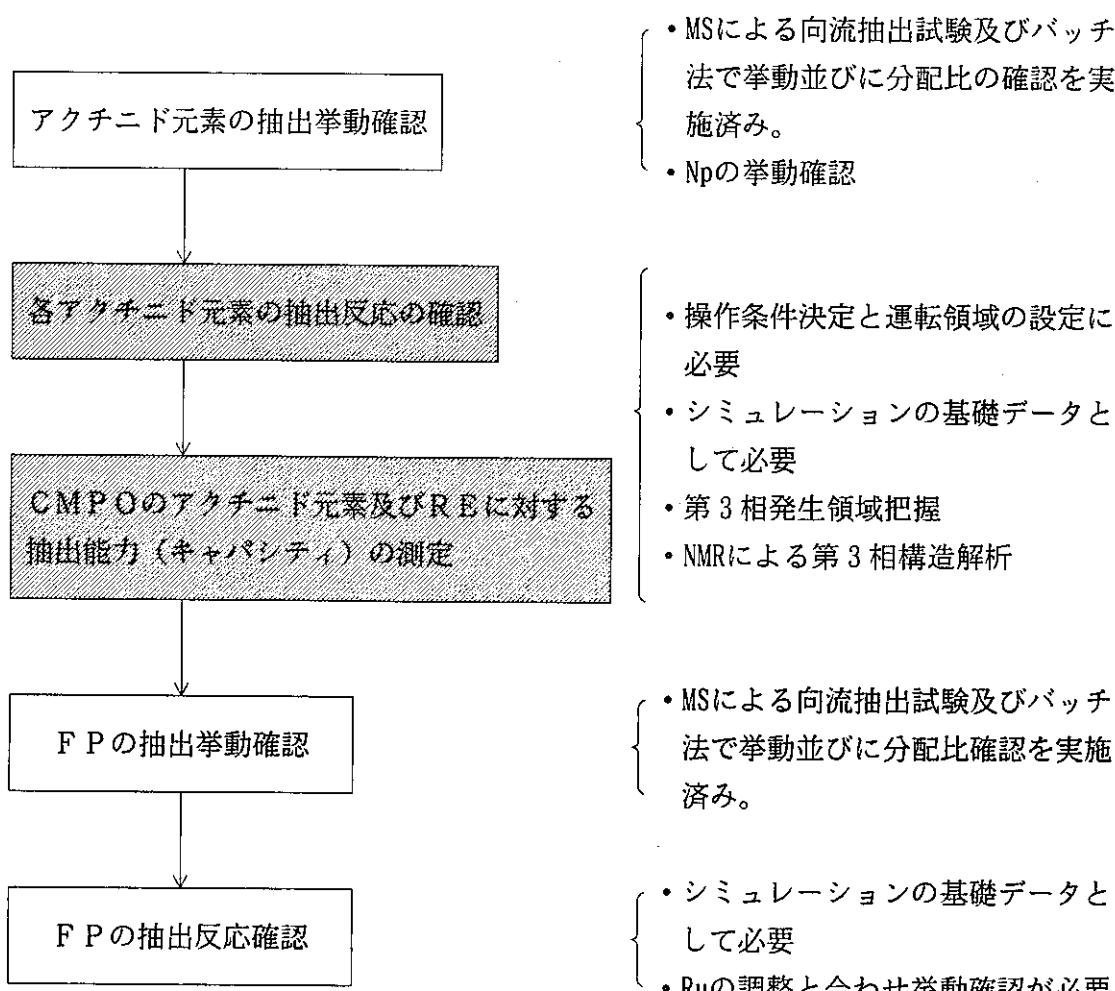


(3) 抽出(実施中)

本操作では高レベル廃液中のアクチニド元素を必要な除去率で抽出し、FPから分離できることが要求される。これまでの試験ではNp(V)を除くアクチニド(U(VI), Pu(III), Pu(IV), Np(IV), Np(VI), Am(III), Cm(III))はCMPOに対し抽出性が高く、 10^3 以上のDFで除去できること、及びNp(V)については、前項の原子価調整でNp(VI)とすることにより容易に抽出できることが判った。

一方、FPの中ではZrとRuの一部がCMPOに抽出され、特にRuは抽出された後、逆抽出することが困難である。

<必要な開発又は確認項目>



問題点：含有Np, Pu, Uの濃度が低く、分析上、挙動確認（濃度プロフィル）が困難で、新たにPu等の添加を必要とする。

(4) 洗浄（実施中）

本操作では抽出操作で抽出されたアクチニド元素を極力溶媒中に残し、アクチニド元素以外のFP核種を溶媒から洗浄し、水相に移すことを目的とする。

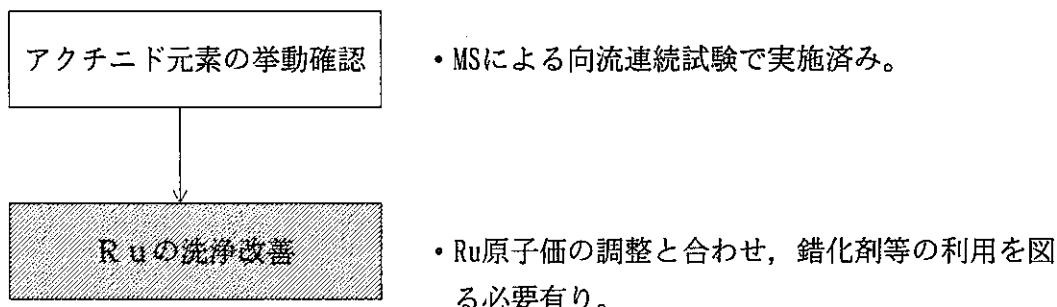
FPのうちCs, Sb等（たぶんSrも含む）は抽出性が極めて低く、洗浄部ではほぼ完全に逆抽出できることが判った。（ γ 測定上のバックグラウンドレベルが問題となる程度のレベル）

Zrについてはシュウ酸添加により抽出性を低下させることができるが、CPFで用いている高レベル廃液中の ^{95}Zr は既に減衰し、挙動を確認できない。

このシュウ酸を必要以上に添加すると、アクチニド元素のシュウ酸沈殿が抽出器内で生じ、連続操作に支障をきたすことも確認できている。

これまでの試験で最大の問題はRuの挙動である。Ruのうち10～15%が抽出部で抽出され、洗浄部ではシュウ酸添加、高濃度硝酸を用いたダブルスクラブ法でも大幅な改善ができない。

<必要な開発又は確認項目>

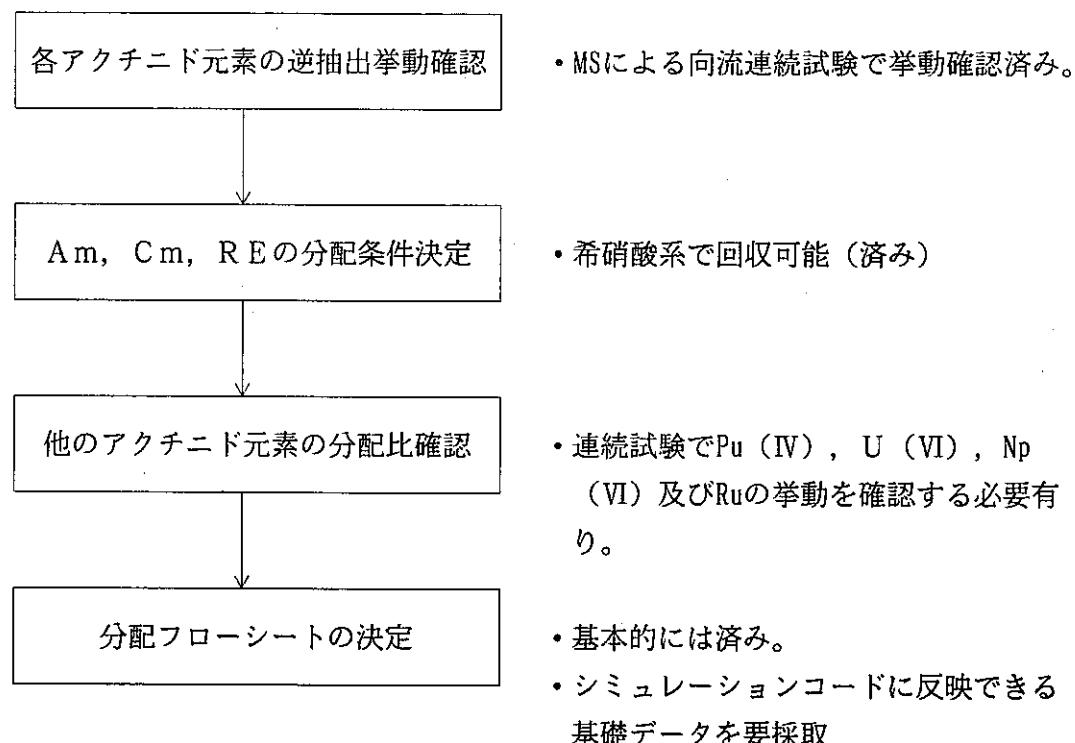


(5) 分配(実施中)

本操作は抽出されているアクチニド元素及びREのうち、化学的性質の似ているAm, Cm／REを選択的に溶媒から逆抽出し、他のアクチニド元素(U, Pu, Np)を溶媒に残しておくことを目的とする。

これまでの試験では、アクチニド元素の中のこれらの元素(Am, Cm, RE)は硝酸濃度の低い系で分配比が低下し、容易に逆抽出できることが判った。また、同条件下におけるUを含む他のアクチニド元素は分配比が高く、CMPOに保持できる。一方、抽出部で抽出されたRuも本条件下で十分に高い分配比を示しており、Ru／Am, RE分離効率をより上げることは可能である。

<必要な開発又は確認項目>

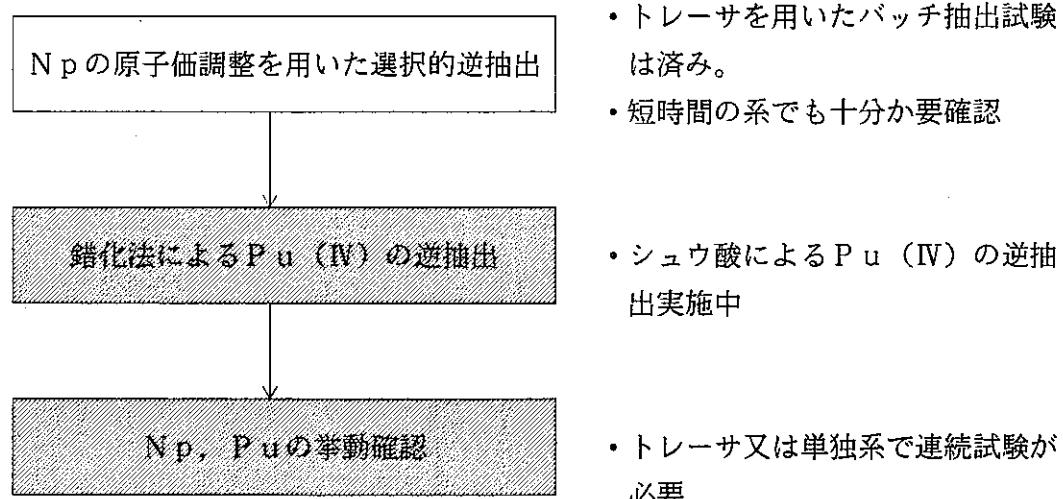


(6) 逆抽出（I）（II）（実施中）

本操作は溶媒中に残っている抽出性の高い、U(VI), Np(VI) 及びPu(IV)を溶媒から逆抽出することを目的とする。いずれの核種も高レベル廃液中の濃度が低く、詳細な挙動を調べるにはトレーサを含む単独系での試験を必要とする。

CPF, B棟、再処理工場及びEDF-Iで実施してきた試験から、U(VI)及びPu(IV)は分配比が極めて高く逆抽出が困難であること、及びNp(VI)も希硝酸では同様の問題があるが、HANやH₂O₂でNp(V)に還元すれば溶媒から逆抽出できることが判った。よって、本工程を2種に分け進めてきた。

<必要な開発又は確認項目>



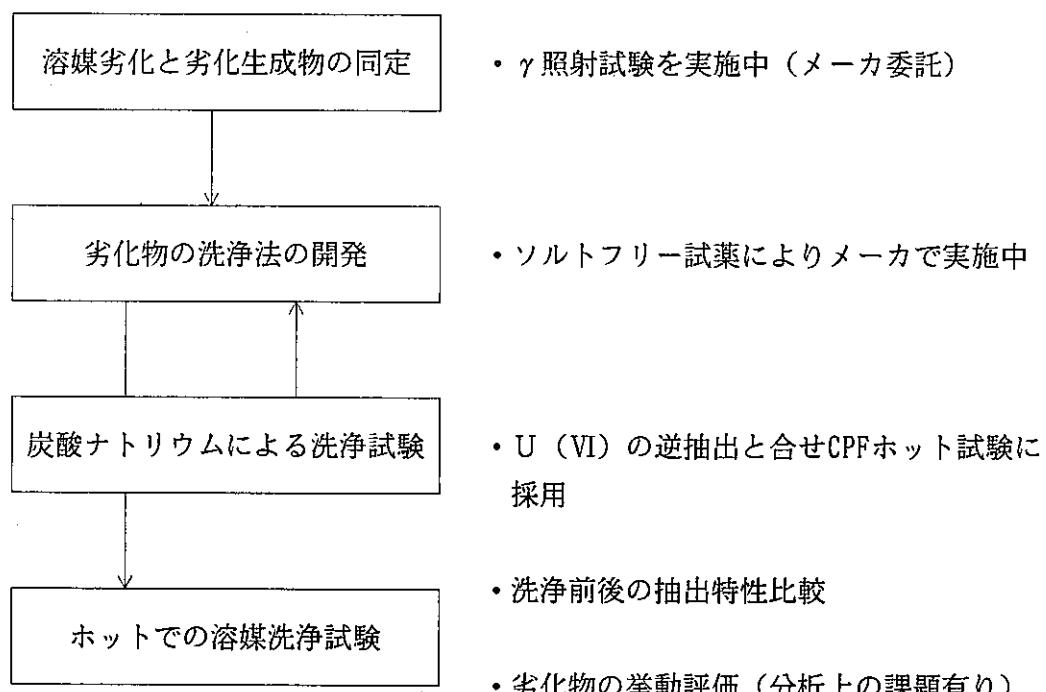
(7) 溶媒洗浄（一部実施中、メーカー委託も含む）

本工程は溶媒をリサイクルするために必要な工程である。

抽出操作等で劣化した溶媒並びに、溶媒と非常に強く化合した元素を除去し、その後、必要ならば濃度調整を行い再利用を図れるようにする。

なお、洗浄剤は廃棄物減容の観点からソルトフリー試薬を用いる。

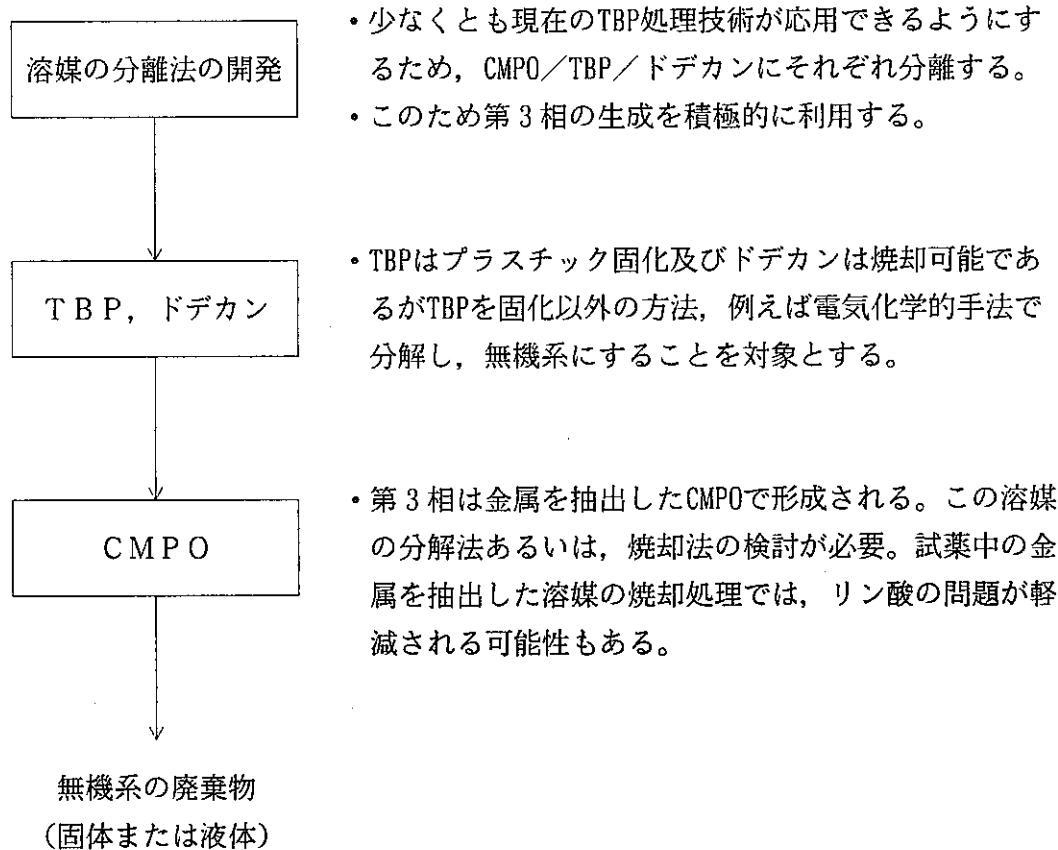
<必要な開発又は確認項目>



(8) 使用済溶媒処分法の開発（未実施）

湿式分離工程で用いた抽出剤は、最終的には廃棄物として処理処分しなければならない。なお、開発に当たっては今までに開発してきた技術を応用しつつ新しい処理、処分法を対象とすべきである。

<必要な開発又は確認項目>

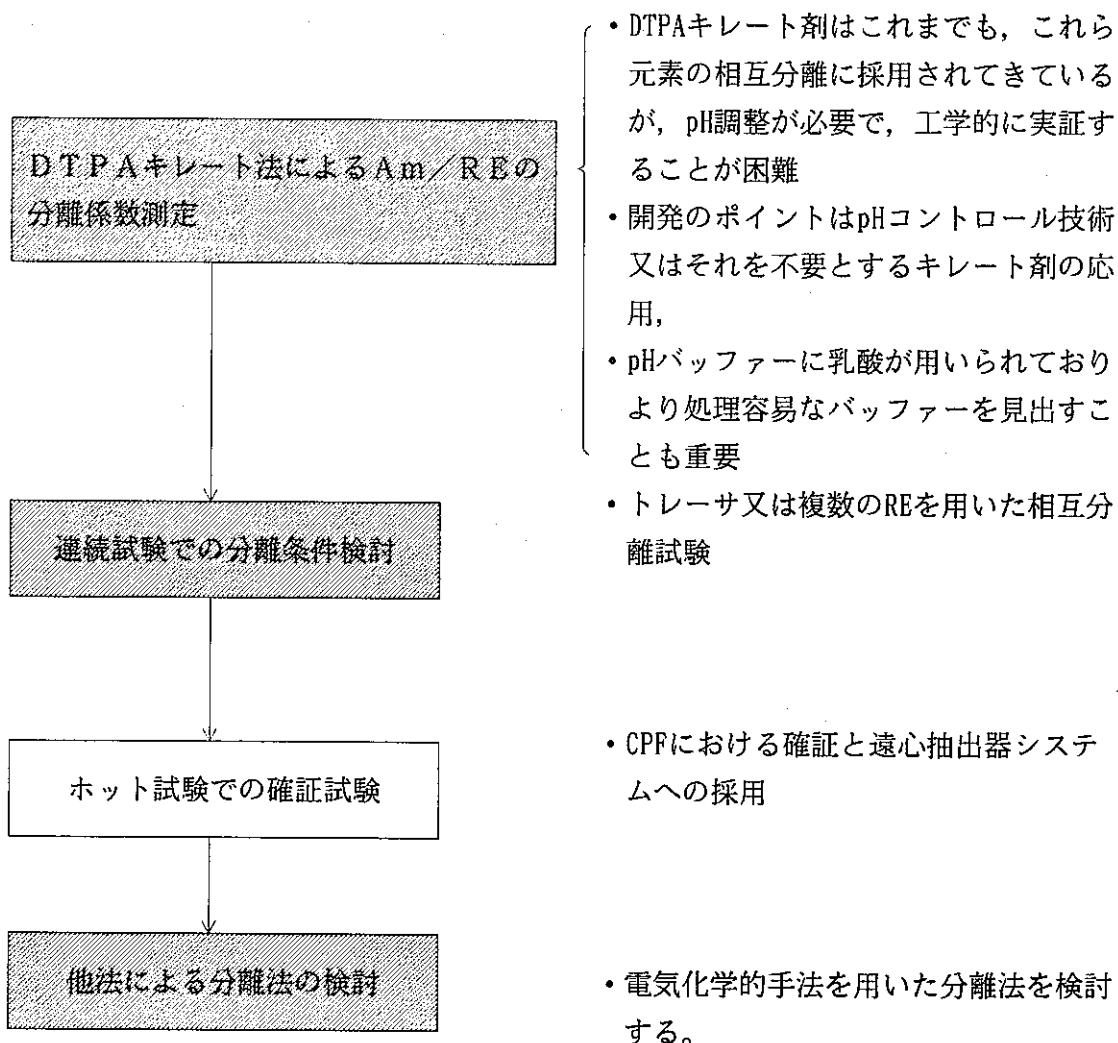


(9) Am/RE分離プロセス（未実施）

Am, Cm及びREは硝酸溶液中で3価の原子価を取り、化学的挙動が酷似している。従って、これまでの工程では同じ流れをとり、ホット試験、トレーサ試験でも確認されている。REはAm, Cmに比べ量的に多く、Am, Cmの処分上も問題となる。

よって、本項ではAm, CmとREの分離に関する開発を行う。

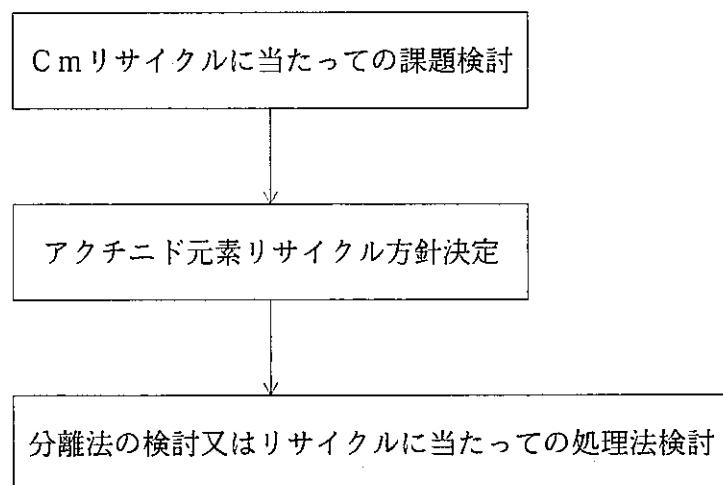
<必要な開発又は確認項目>



(10) Am/Cmの分離（未実施）

炉内で消滅させるうえで、Cmは問題核種となり得る。このため、仏国等ではAm/Cmの分離検討を進めている。この中でAm(III)をAm(VI)へ酸化する手法の開発が進められている。湿式分離とアクチニド元素のリサイクルを行ううえで、Am/Cmの分離開発は今後必要となる項目と考えられる。

<必要な開発又は確認項目>



(1) その他関連項目

新抽出剤の開発

- 過分容易な抽出剤の開発
- 単独形でも使用可能な抽出剤
(第3相発生のない抽出剤)
- アミド系抽出剤の開発

抽出器評価用 シミュレーションコード

- CMPO系抽出反応へのMIXSETの応用
- 各アクチニド元素、FP元素のシミュレーション

長半減期 FP の分離技術開発

- ^{99}Tc , ^{129}I 等

機 器 の 開 発

- 連続清澄技術
- 還心抽出システム
- 溶媒分離用の3相連続分離装置
- アクチニド元素モニター

低濃度核種の化学的濃縮技術

- 高レベル廃液中の目的元素は、ほとんどが極低濃度であり、溶媒抽出フローの合理化には高濃度化することが重要

非溶媒抽出法による分離技術開発

- 電気化学、無機イオン交換、沈殿分離法、結晶化分離法等の応用

4. CMPO-TBP-n-dodecane-HNO₃系における第三相の生成と消滅挙動

実施場所 : 再処理技術開発部 第1応用試験棟

- 4.1 序論
- 4.2 硝酸抽出時の挙動
- 4.3 Nd抽出時の挙動
- 4.4 UとNdが共存する状態での挙動
- 4.5 試験結果

4. CMPO-TBP-n-dodecane-HNO₃系における 第三相の生成と消滅挙動

4.1 序論

Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine Oxide (以下, CMPO) は, III価のアクチニドを抽出するために開発された抽出剤であり, 高レベル放射性廃液からAmやCmを効果的に回収できる。しかし, CMPOは単独で用いることはできず, n-パラフィンなどの希釈剤, およびTBPなどの相改質剤と混合して用いる必要がある。これは, CMPOそれ自体が粘性が高く, また, 希釈した場合でも容易に第二有機相（以下, 第三相という）を生成するためである。特に, 被抽出化学種の装荷量を上げるためには第三相の生成を抑制することが不可欠である。

湿式核種分離研究では, 現行のPurexプロセスの溶媒組成 (30% TBP in n-dodecane)との両立性を考慮して, 0.2M CMPO+1.0M TBP in n-dodecaneを中心に実験を進めている（以下, CMPO溶媒という）。この組成は, 比較的TBP濃度が低いため, 第三相の生成に対してより厳しい条件が要求されることが予想される。

本研究は, 第三相の生成条件を現象的に捉え, 生成機構を理論的に解明することが望まれる以上のような背景のもとに, 第三相の生成を回避する方法の開発, さらに, 第三相の積極的な分離プロセスへの適用の可能性の有無を検討すること目的として行うものである。

4.2 硝酸抽出時の挙動

4.2.1 目的

CMPO溶媒では, 硝酸濃度と温度により, 金属を含む化学種を抽出しない場合でも第三相を生成することがある。これはPurexで用いられている30% TBP in n-dodecane（以下, TBP溶媒という）では見られない現象であるが, 第三相の生成に対して硝酸が果たす役割を考察する上で基礎的な事象であると考えられる。また, TBPがIII価の金属の抽出に寄与する割合は無視できるものとみなされているが, 硝酸の抽出に対する寄与はTBPの方が大きい。これらの点から硝酸を抽出する場合の第三相生成の検討

は有用であると思われる。

本実験では、種々の濃度の硝酸溶液とCMPO溶媒を平衡させ、第三相の生成に対する温度の効果を調べるとともに、生成時の重有機相（第三相）と軽有機相中の組成を分析した。

4.2.2 実験

溶媒は、0.2M CMPO+1.0M TBP in n-dodecaneに調製し、0.5M CaCO₃および0.02M HNO₃で洗浄した。抽出操作を行う前に、被抽出溶液と同濃度の硝酸溶液と平衡させる処理を行った。溶媒を所定の濃度の硝酸溶液と混合し、5分間振とうを行う。この操作を3回繰り返して平衡にさせた。

室温（22±2°C）において、分液ろうとに溶媒と硝酸溶液をそれぞれ10から15cm³入れ、5分間振とうして硝酸を抽出した。振とう後は、静置により分相し、分液を行った。

4.2.3 結果と考察

4.2.3.1 第三相生成の可逆性の確認

水相の硝酸濃度は1から8.6Mまでを対象とし、これらの濃度の硝酸溶液と平衡させた溶媒について第三相の生成状況を観察した。前述の抽出操作の後、有機相を10cm³分取しメスシリンダに移し換え、これを恒温槽中で溶媒の温度を変化させ、10～15分程度静置した後、その状況を目視により観察した。

まず初めに、常温において硝酸を抽出した溶媒を室温から-10°C程度まで冷却して、第三相が生成することを確認し、さらに、温度を変化させることにより第三相の生成が可逆的であるかを確認した。以上の操作において、温度を変化させた後にはかくはんは行わず、目的とする温度になってから15から30分程度経過してから第三相の有無を確認した。0.1および0.5Mの硝酸抽出では、第三相は生成しなかった。

4.2.3.2 温度の効果

第三相の生成が確認できた、1.0M以上の濃度の硝酸と平衡させた溶媒について、第三相が生成する温度近傍での体積変化を調べた。溶媒の温度は室温から下降させて、第三相が生成する時の体積変化を観察した。

第三相の体積変化の様子を図4-1に示す。ここで分かるように、第三相は、あ

る一定の温度に達すると生成することが確認できた。

第三相が生成する温度に近づくと、溶媒にもやのようなものが現れ、その後全体が白く濁り、やがて分相する。そのため、明確に相が分離するまでに非常に時間がかかった。今回は、10～30分程度の時間保持した後に観察したが、分相に数時間以上の時間をかけば第三相が生成することも十分に考えられる。さらに正確な生成温度の測定には、実験操作として遠心分離等の積極的な相分離操作を行うなど、相分離に十分留意する必要がある。

第三相が生成する温度を水相の硝酸濃度に対してプロットした様子を図4-2に示す。3M付近に極大点が、5M付近に極小点があることが分かる。有機相中の硝酸の濃度は水相の硝酸濃度と共に単調に増加することから、3M以上の領域では、抽出機構が低硝酸濃度の領域とは異なっているものと考えられる。

4.2.3.3 第三相生成時の組成

1から6M硝酸と平衡させた溶媒について、CMPO、TBP、n-dodecane、酸の各成分の定量を行なった。分析の結果を図4-3に示す。顕著な変化が見られるのは、酸、CMPO、TBPであった。CMPOとTBPは軽有機相よりは重有機相中に多く分布しており、それらの濃度は水相中の硝酸濃度に依存している。水相中の酸濃度が3M程度までは、有機相間での移動が観察されるが、それ以上の濃度になるといずれもほぼ一定値となる。有機相中の酸濃度は、軽および重有機相のいずれも水相の酸濃度の上昇と共に高くなっていく。これは、CMPOおよびTBPと硝酸との錯体の構造が水相の濃度により変化していることを明らかに示すものである。特に、重有機相中のCMPOとTBPの濃度がほぼ一定となる3M以上の酸濃度においても両有機相中の酸濃度が上昇していることにより、この領域では主にTBPが酸の抽出に寄与しているものと考えられる。図4-3に見られるように、CMPO、TBP、硝酸のそれぞれの組成は一定ではなく、それぞれの硝酸濃度で異なる構造の種々の錯体が混合していることが分かる。また、n-dodecaneの濃度が顕著に異なっていることが分かる。

4.3 Nd抽出時の挙動

4.3.1 目的

Ndは核分裂生成物の中に含まれる代表的な希土類元素の一つであり、高レベル放射性廃液を構成する主要な元素でもある。また、Amと同様に水溶液中では主にⅢ価で存在し、CMPO溶媒に抽出される挙動は非常に似ている。そのため、Ndについての第三相生成挙動に関する情報は、CMPO溶媒を高レベル放射性廃液に適用したときの生成挙動の予測に非常に有益であるものと思われる。

4.3.2 実験

CMPO等の溶媒は硝酸での実験と同様である。Ndは硝酸塩 ($\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を硝酸溶液で溶解して用いた。水溶液中のNdの濃度分析はICPを行った。

4.3.3.2 Nd抽出溶媒の第三相生成の温度効果

硝酸抽出の実験方法に準じ、有機相が分相していない状態から、温度を低下させ、第三相が生成していく挙動を調べた。水相の硝酸濃度は3.0Mとし、初期の水相中のNd濃度は、0.0054から0.042Mとした。Nd濃度によっては、室温で第三相を生成するものがあるが、その場合には、約50°Cにおいて第三相が消失しているのを確認した後、以後の操作を行った。

実験の結果を図4-4に示す。水相中のNdの濃度が高くなると、第三相が生成するときの体積変化が緩やかになっている。この現象は、硝酸のみの抽出とは異なっている。

第三相が生成する温度と初期の水相中のNd濃度との相関を図4-5に示す。水相中のNdの初期濃度が0のときのデータは、硝酸抽出時のものである。図から分かるように、生成温度は単調な増加を示している。

また、図4-6には、Ndの初期濃度に対する第三相の体積の変化の様子を表す。Ndの濃度が高くなるにつれ、第三相の体積が減少していく様子が分かる。同時に、第三相の色がNdの濃度と共に濃くなっていくことが、定性的にではあるが観察された。

4.3.3.3 Nd抽出時の第三相生成領域

Ndの3M硝酸溶液に対して、常温での第三相生成領域を把握する実験を行った。溶媒には0.7から1.4MのTBP濃度の溶媒を用いている。

実験の流れを図4-7に示す。水相中の初期濃度は、初期濃度を C_0 、添加濃度を ΔC 、初期体積を V_0 、添加体積を ΔV として、

$$C_0 = \frac{\Delta C \sum \Delta V}{V_0 + \sum \Delta V}$$

の式から求めた。振とう時の体積比は1である。分相は遠心分離により行った。本実験では、第三相が生成したときのNdの濃度は測定しておらず、結果はすべて水相中の初期の濃度で示してある。

結果を図4-8に示す。それぞれのTBP濃度の曲線の上側が第三相が生成する領域である。TBP濃度が0.7から1.4と2倍にすることで、第三相の生成境界の濃度は約1桁上昇している。

4.4 UとNdが共存する状態での挙動

4.4.1 目的

CMPO溶媒を用いる対象である高レベル放射性廃液やラフィネートには、U(VI)やPu(VI)のVI価の化学種も含有されているが、CMPO溶媒はこれらをIII価のものよりもはるかに高い分配比で抽出する。そのため、VI価の化学種の存在が第三相の生成に影響することが考えられ、この影響の評価を行う必要がある。

4.4.2 実験

U硝酸溶液に対し第三相を生成することなく通常の抽出操作を行った有機相-水相の系に、Nd溶液を小量ずつ添加し第三相を生成させ、その時の添加量から初期の水相濃度を計算から求めた。

Uは硝酸溶液として保存してあったものを希釈して用いた。溶媒、Nd等については前述のとおりである。

0から $10^{-2}M$ のUを含む硝酸溶液と0.1および0.04MのNdの硝酸溶液を調製する。硝

酸濃度は、いずれも2.9Mである。このU溶液2cm³を分取し、CMPO溶媒2cm³と混合し、10分間振とうする。その後、30から40°Cの温度で温浴し、3000rpmで3分間遠心分離を行う。有機相が二相に分離していないことを確認した後、25°Cに冷却、5~10分程度保持し、第三相の生成を目視により確認する。

4.4.3 結果と考察

実験の結果は図4-9に示すとおりである。第三相が生成する領域はそれぞれの点の上側であり、境界はほぼ直線となっている。UおよびNdが単独で存在する場合の第三相の生成濃度はそれぞれ約0.012, 0.02Mであるが、このことから6価であるUO₂²⁺の方が、3価のNd³⁺よりも第三相を生成しやすいことが分かる。さらに、2つの元素が混在する領域では、生成の境界は直線であるが、このことは、それぞれの金属錯体の間に相互作用がないことを示唆するものである。

小型ミキサセトラの連続試験装置により高レベル放射性廃液（FBR燃料再処理ラフィネート）を用いた試験を行ったが、そのラフィネートでは、全ての希土類元素とAm, Cmの合計の濃度は約0.05M程度であり、アクチニド元素でもっとも高濃度であるUの濃度は0.0007M程度であった。この2つの濃度は図4-9では第三相が生成しない領域にある。このことは、連続試験で第三相の生成が見られなかったことを裏付けるものである。しかし、濃縮高レベル廃液では、Ndの濃度が既に生成領域に入っている、0.2M CMPO - 1.0M TBPの組成の溶媒を適用することは困難であると予想される。そのため、TBP濃度および温度を上げる、対象液を希釈するなどの操作を検討する必要がある。

4.5 試験結果

本実験では、CMPOを抽出剤として使用する系での第三相の生成挙動の基礎的な実験を行った。CMPO溶媒は硝酸のみの抽出でも第三相が生成し、その過程は可逆的であることが分かった。第三相はある温度で生成し、その体積は硝酸濃度に依存することを示すことができた。

また、NdおよびUを抽出するときの温度および濃度に対する特性を調べ、温度もしくはTBP濃度を上げることにより、より高濃度の溶液を処理の対象とできる可能性を示す

ことができた。体積変化の点では被抽出化学種の濃度が高くなると体積が減少する様子が観察された。さらに、複数の元素を抽出する場合、それぞれの錯体間の相互作用は無視できることなどが判明した。

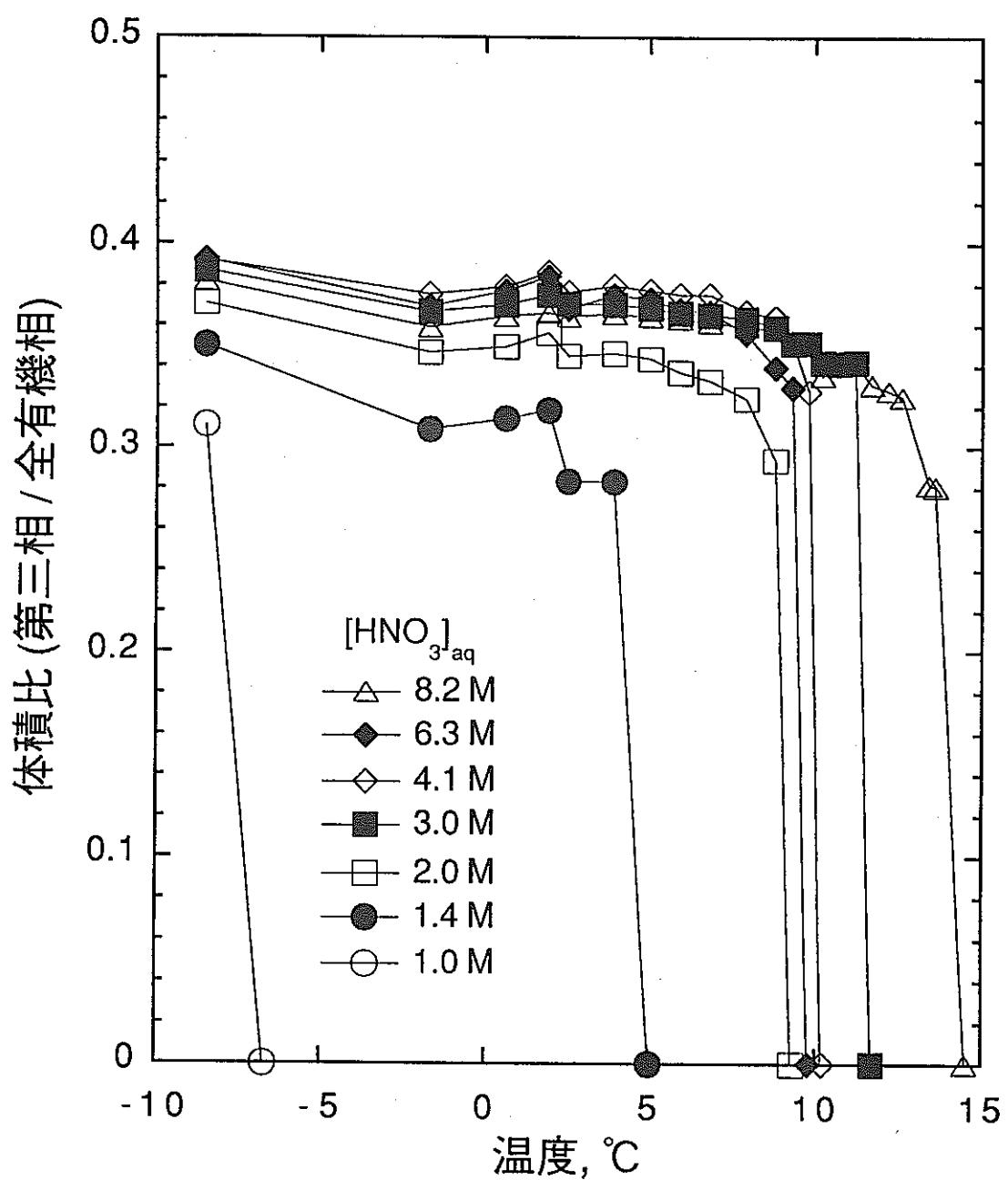


図 4-1 硝酸を抽出した溶媒の温度変化による第三相の生成とその体積変化

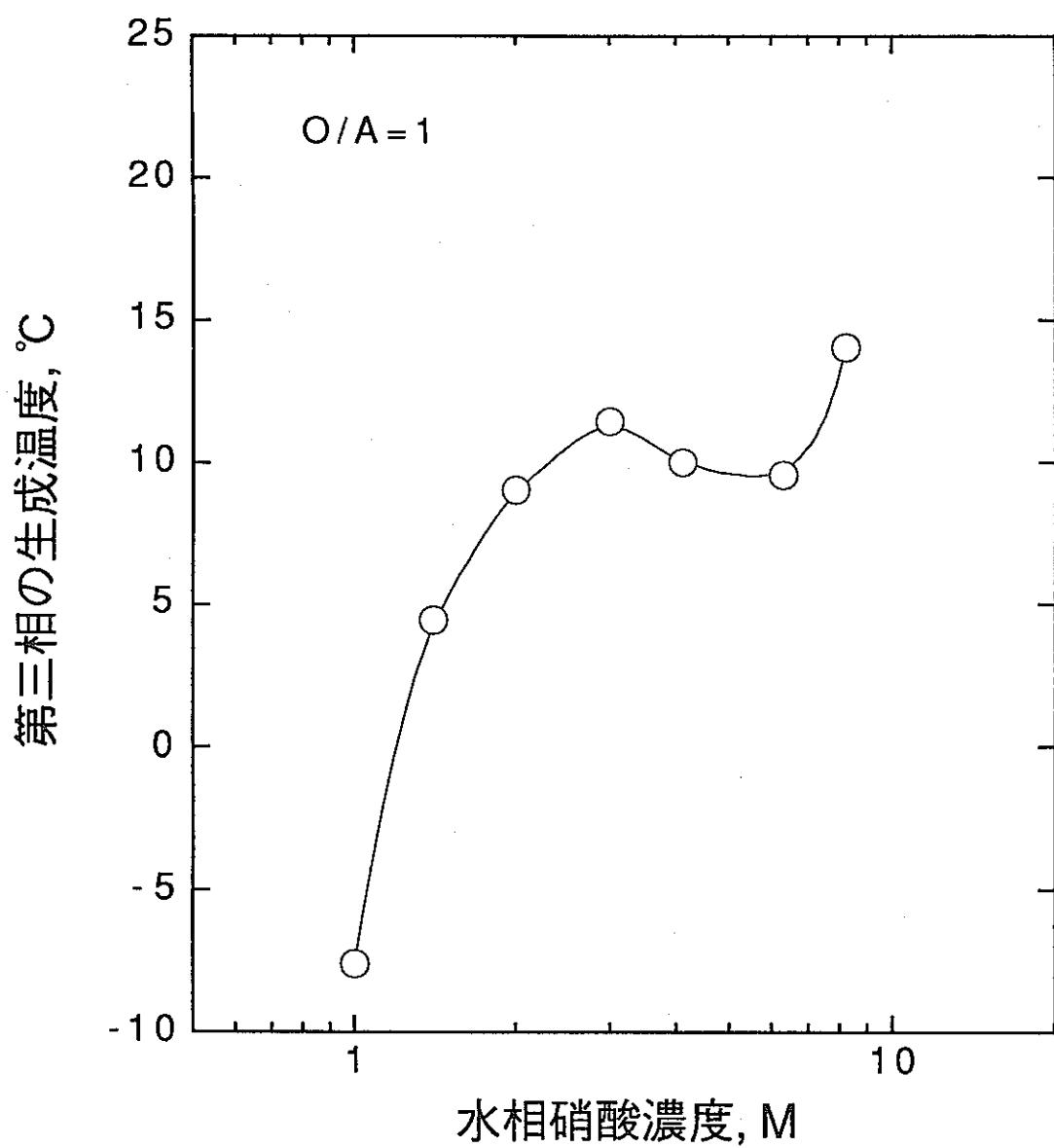


図 4-2 硝酸濃度に対する第三相生成温度の変化

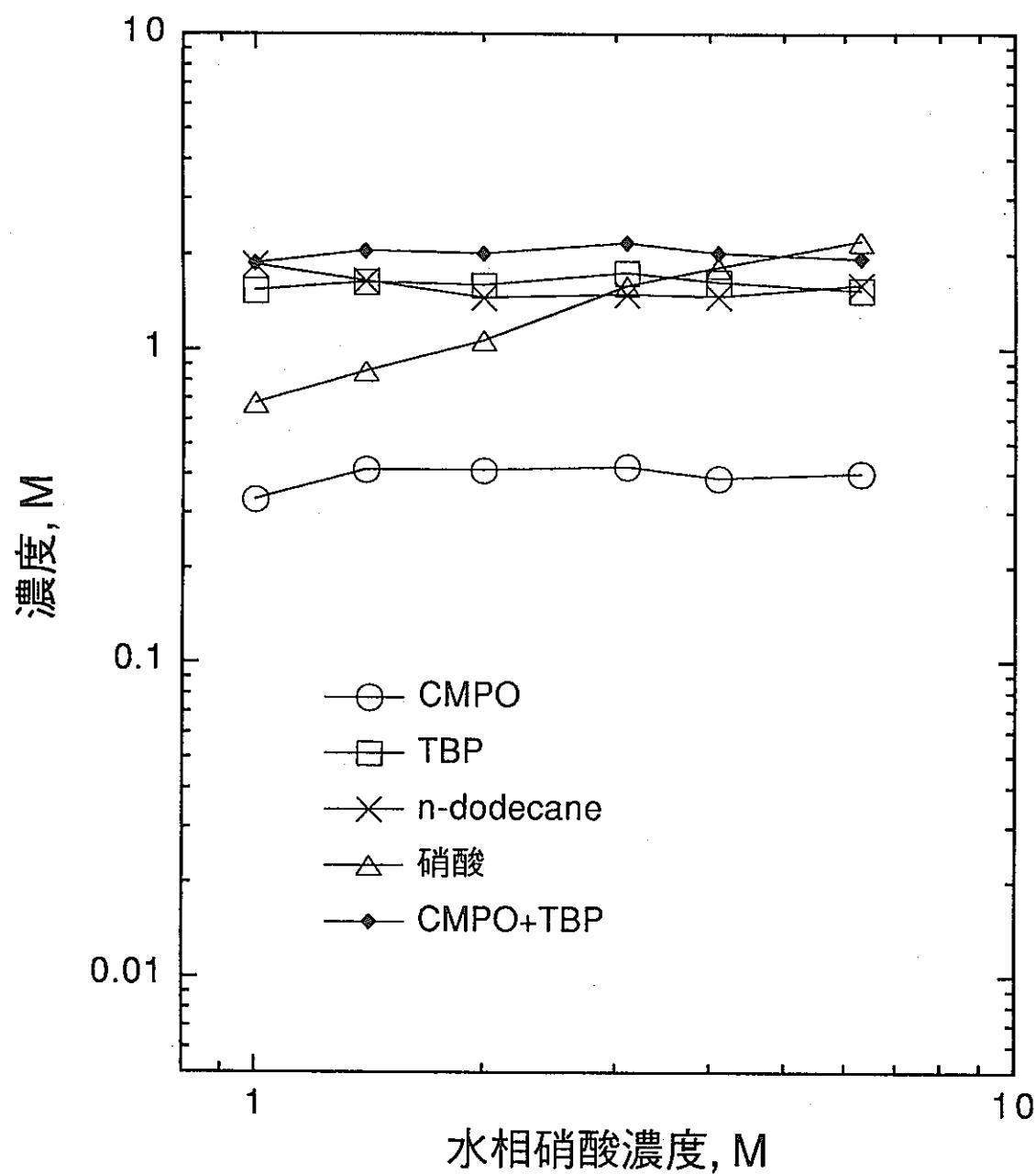


図 4 - 3 (a) 硝酸抽出時の重有機相（第三相）中の各成分の濃度の変化

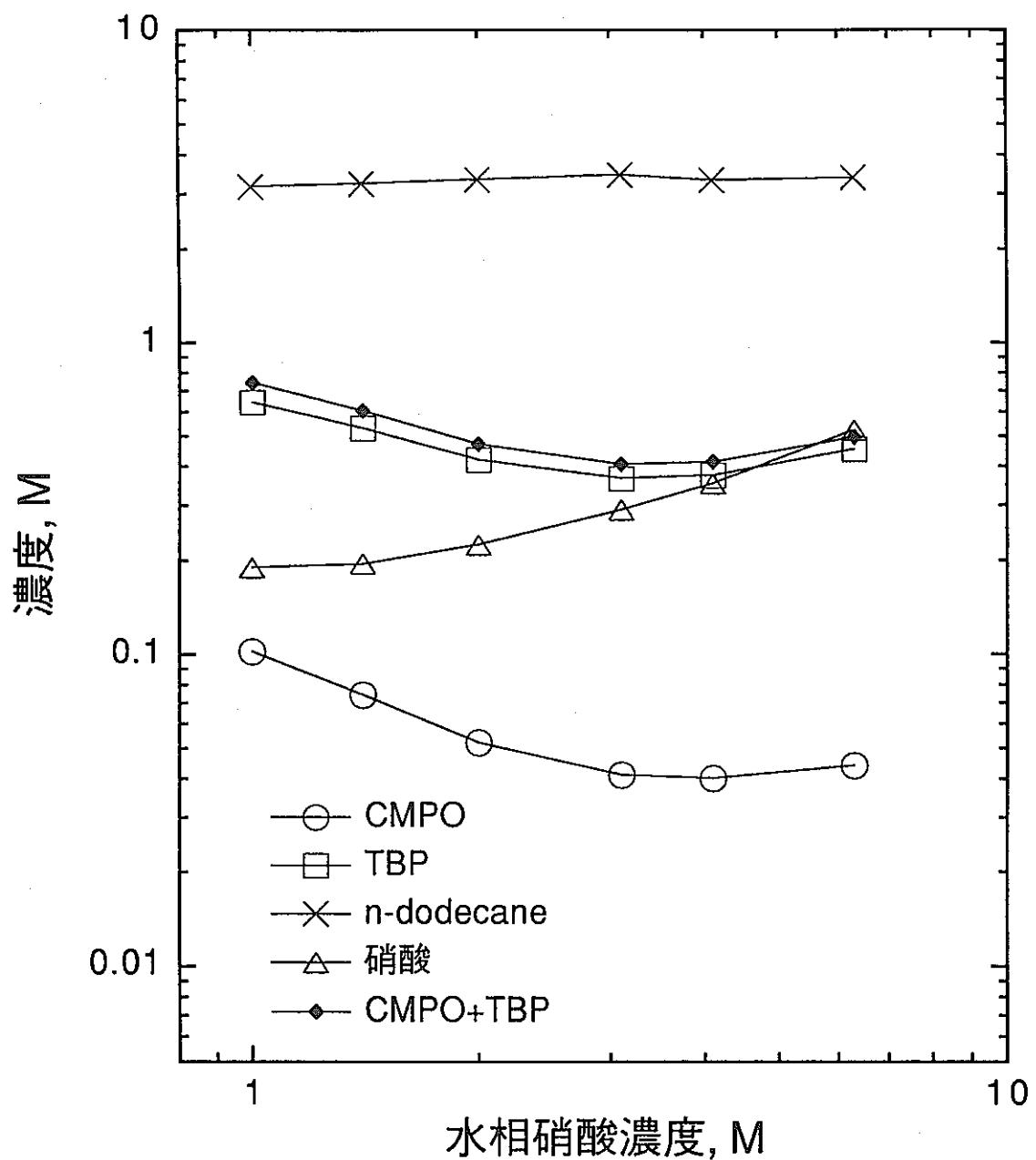


図4-3(b) 硝酸抽出時の軽有機相中の各成分の濃度の変化

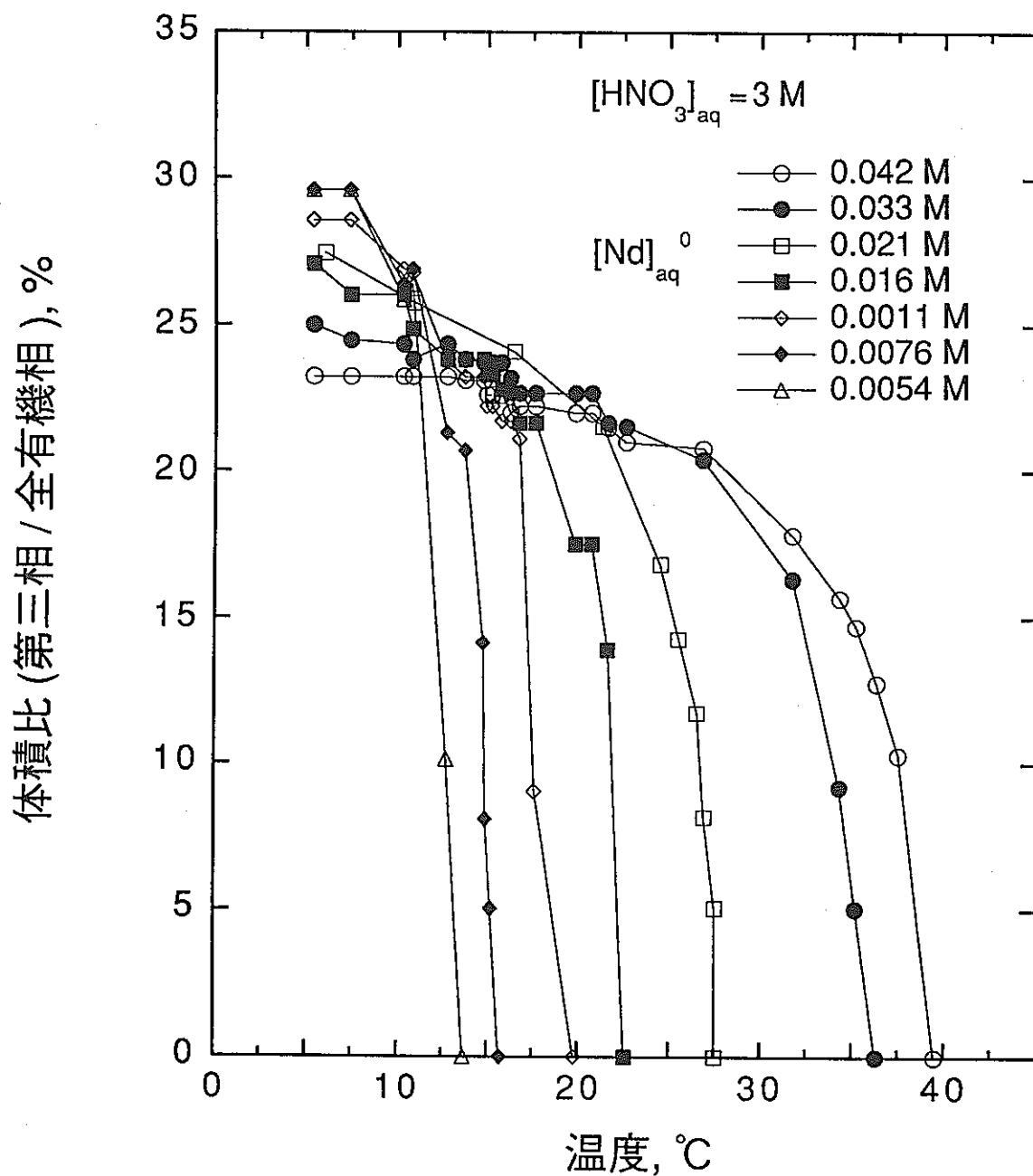


図 4-4 Nbを抽出した溶媒の温度変化による第三相の生成とその体積比
抽出時の有機相と水相の体積比 (O/A) = 1

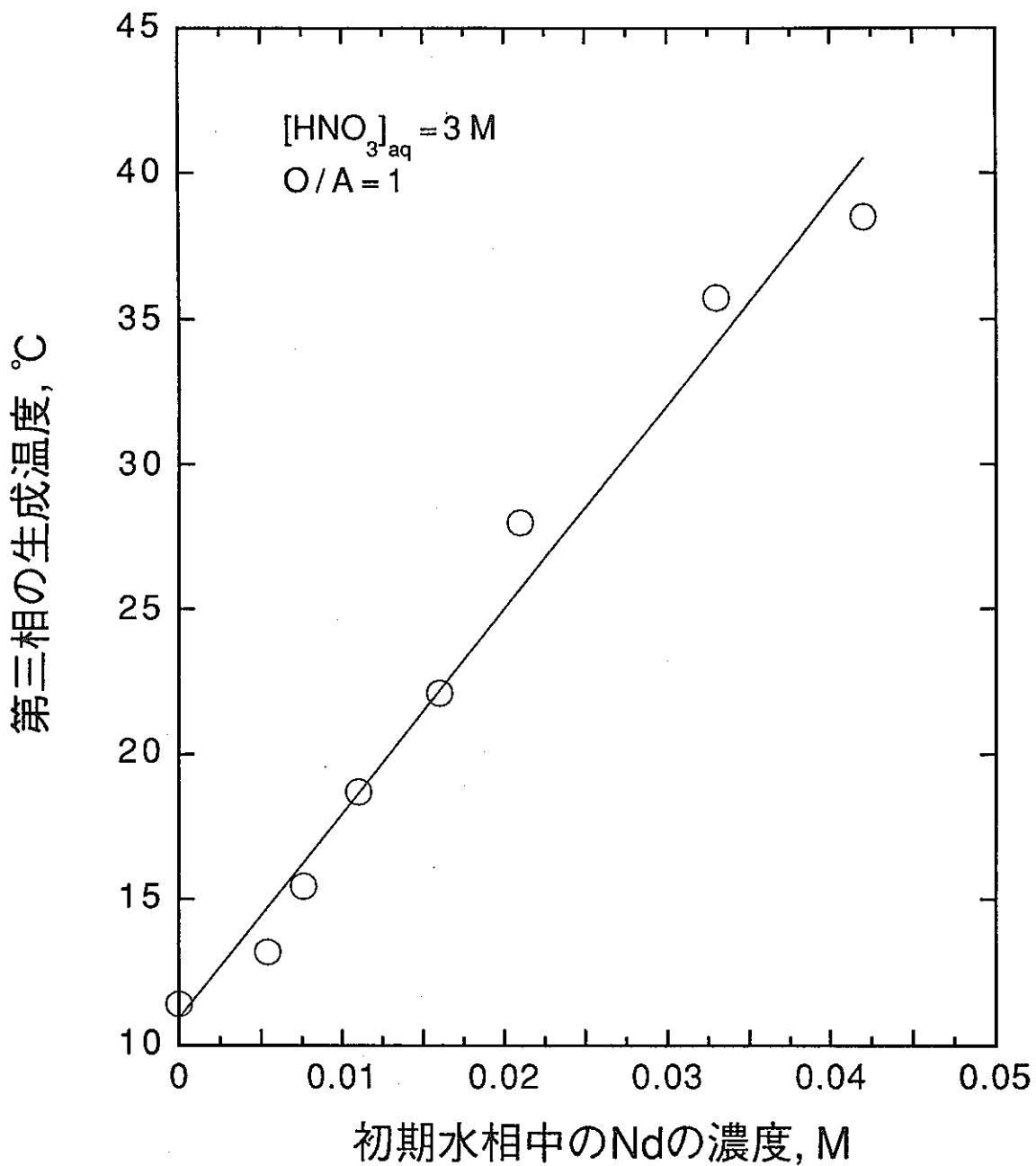


図 4-5 初期硝酸溶液中のNdの濃度に対する第三相の生成温度の変化

体積比(第三相 / 全有機相), %

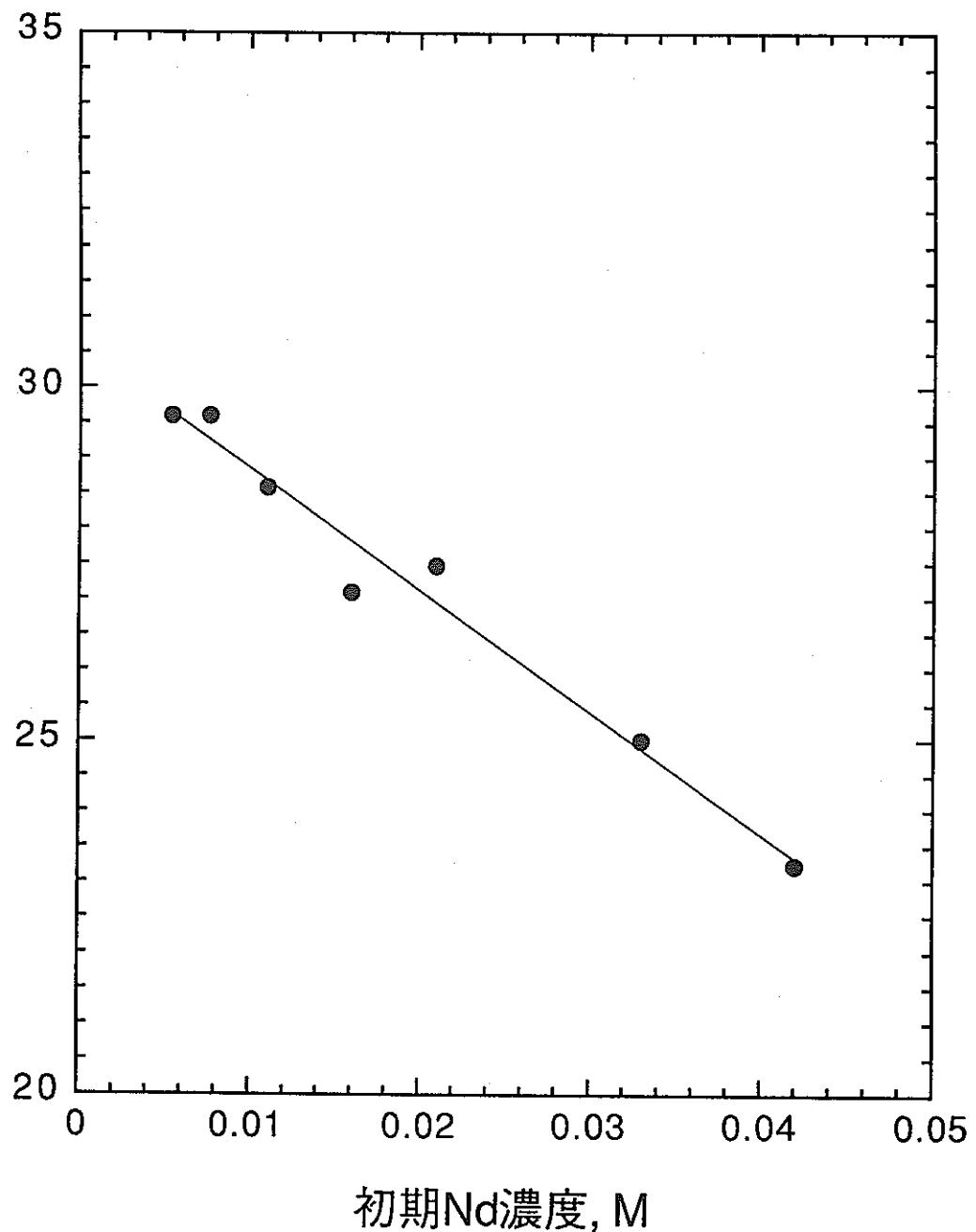


図 4 - 6 初期のNd濃度に対する第三相の体積変化

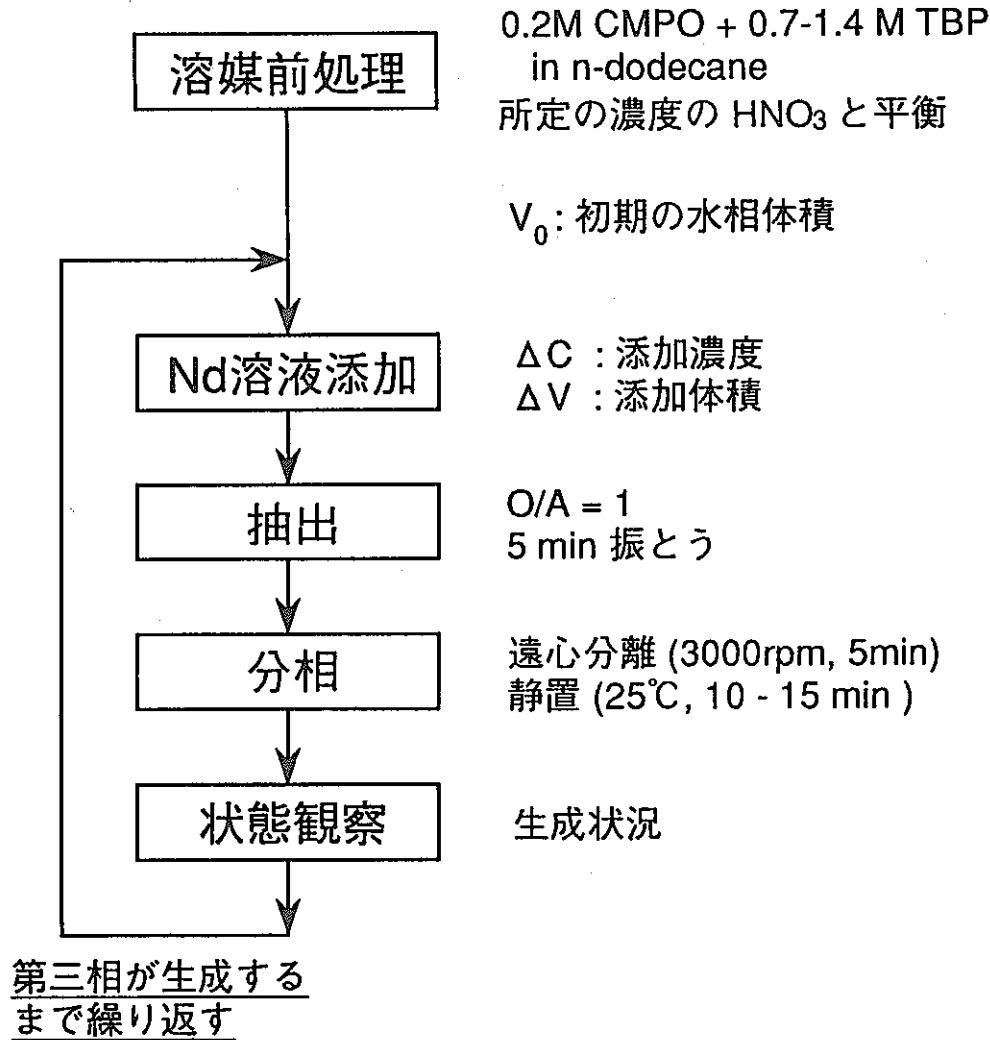


図4-7 実験方法 (Nd抽出時の生成境界)

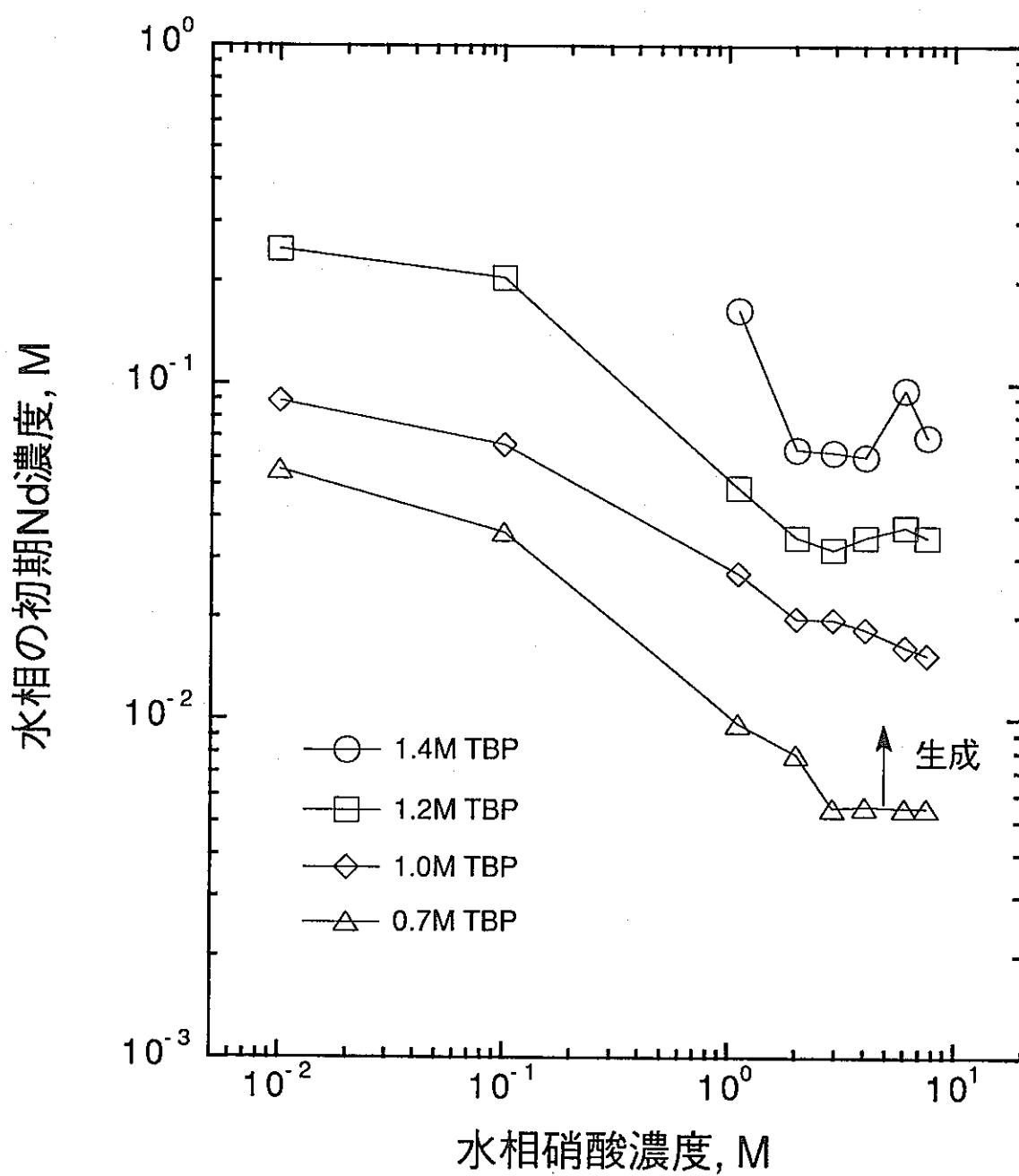


図 4-8 Ndの抽出による第三相生成濃度の境界
0.2M CMPO + xM TBP in n-dodecane, O/A = 1

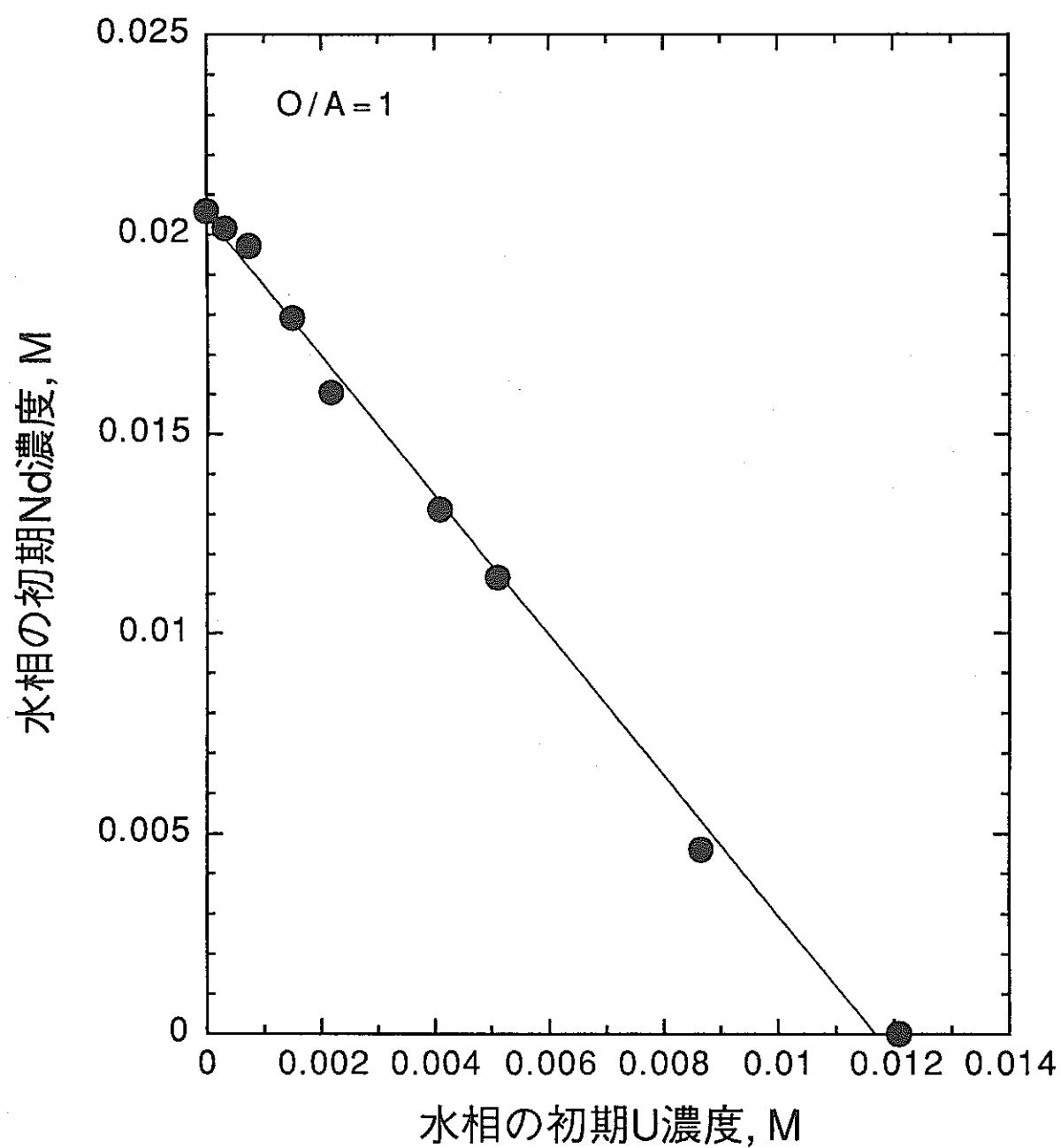


図 4 - 9 U と Nd の抽出による第三相の生成濃度

5. Np (IV) , (V) 及び (VI) の抽出・逆抽出特性

実施場所 : 再処理技術開発部 B棟

5.1 目的

5.2 試験方法

5.3 結果及び考察

5.4 試験結果

5. Np (IV), (V) 及び (VI) の抽出・逆抽出特性

5.1 目的

高レベル放射性物質研究施設 (CPF) における高速増殖炉 (FBR) 使用済燃料再処理試験で発生した高レベル廃液を用いて、CMPOによるTRU分離研究を進めてきた。これまで Pu, Am, 希土類元素, Ru等、高レベル廃液中に含まれる主要元素の抽出挙動について数多くの知見を得てきたが、Npについては高レベル廃液中の濃度が低く、また分析上の問題からその挙動を追跡することが困難であった。

Np (特に、半減期 2.1×10^6 年のNp-237) は、高レベル廃液中に含まれるTRUのうち特に長期にわたり全放射能に対して影響を及ぼす核種で、廃棄物管理を長期化させる要因の一つとなっており、公共に対するPA上も大きなマイナスとなっている。しかしながら、硝酸溶液中に含まれるNpは原子価が不安定で、特に取扱い上、その技術は確立されていない。

本試験では、高レベル廃液からのNp分離を目的として、Np単味系でのバッチ法による分配基礎試験を実施し、CMPO-硝酸系におけるNp抽出・逆抽出特性の調査を行った。

5.2 試験方法

試験を効率的に実施するため、本試験ではAm-243よりミルキングしたNp-239をトレーサーとして利用した。図5-1にミルキングフローシートを示す。Np-239はNp-237に比べ半減期が非常に短い(2.33日)ため取扱いが容易である。またNp-237が α 核種であるのに対し、Np-239は β 、 γ 核種であるので放射能測定を容易に行うことができるといった特長を有する。

本試験は図5-2に示したフローシートに従い、抽出分配試験及び逆抽出分配試験を実施した。

ミルキングしたNp-239の硝酸溶液にスルファミン酸第一鉄 [$(H_2SO_3)_2Fe$] を添加して4価に、硝酸ヒドロキシルアミン [$NH_2OH \cdot HNO_3 : HAN$] で5価に、重クロム酸カリウム [$KMnO_4$] で6価に調整した。これらと抽出剤 ($0.2\text{M}-CMPO / 1\text{M}-TBP$ となるようn-dodecaneで希釈した混合溶媒) を混合・攪拌し抽出操作を行った。次に相分離した

有機相／水相のサンプルを採り、NaI(Tl)検出器で²³⁹Np(半減期2.33日)のγスペクトルを測定し、抽出分配データを採取した。同様の操作により(IV), (VI)を抽出し、相分離して得たNp含有溶媒と、錯化剤(シュウ酸)又は還元剤(HAN, 過酸化水素)を含む硝酸溶液を混合して逆抽出操作を行い、逆抽出分配データを採取した。

なお、Npの分配比Dは下式より求めた。

$$\text{分配比 } D = \frac{[\text{有機相中のNp濃度}]}{[\text{水相中のNp濃度}]}$$

5.3 結果及び考察

5.3.1 抽出分配試験

Npは水溶液中でⅢ～Ⅶの原子価をとりうる²⁾。このうちNp(Ⅲ)は、空気中の酸素でたやすく酸化され、Np(Ⅶ)はアルカリ溶液中で存在する。したがって、我々が対象としている硝酸溶液中ではNp(IV), (V)及び(VI)が安定な酸化状態で存在する。ただしNp(IV)は空気中の酸素で徐々に(数%／週)Np(V)に酸化される。

これまで動燃で実施してきたNpに関する湿式分離研究から、硝酸濃度の高い領域でNpは抽出剤(TBP, DBBP等)に対してNp(IV), (VI)は抽出性、Np(V)は非抽出性の核種であった^{3, 4)}。CMPOに対しても同様の抽出特性を示すことが予想された。図5-3に抽出分配試験の結果を示す。また、参考としてアルゴンヌ国立研究所(ANL)における分配データも示した⁵⁾。これよりNp(IV)及び(VI)は幅広い硝酸濃度条件で分配比10以上の高い抽出性を示している。一方、Np(V)は同条件下のNp(IV), (VI)に比べ10²～10³程度低い分配比を示した。したがって高レベル廃液から他のTRUと共に抽出するためには、予めNpの原子価を4価または6価に調整しておく必要がある。また、前述したとおりNp(V)は溶媒に対して非抽出性であり本試験結果からCMPOに対しても非抽出性であることが明らかとなった。この分配特性は、装荷溶媒からの有効なNp逆抽出法の1つとなる可能性がある。

ところでNp(IV)の分配比についてANLのデータと比較すると2桁程度低い値とな

っている。本試験及びANLでの試験条件は原子価調整剤も含め、ほぼ同じ条件で実施しているが、ANLではNp(IV)の分配データを逆抽出系で採取している⁶⁾。この理由として、

① Pu(IV)の分配比が $10^3 \sim 10^5$ と極めて高いことが判っている。

② 一般にNp(V)は非抽出性の核種である。

の2つが考えられる。つまり、①Np(IV)の分配比がPu(IV)と同様の大きさを持つとすれば、②少しでも還元されなかったNp(V)が存在することにより、見掛けのNp(IV)の分配比は真の分配比よりも低くなることになる。計算した結果によると、Horwitzらによれば85~99%のNpが4価になったにもかかわらず、抽出試験では本試験に近づいた分配比を示している⁶⁾。そこで、ANLでは抽出操作を行うことによりNp(IV)とNp(V)を分離し、あらためてFe²⁺を含む硝酸溶液で逆抽出操作を行うことで系の中からNp(V)を除き、Np(IV)の分配データとしたものと考えられる。参考としてANLのデータを示す。

ANLデータ及び本試験結果によるNp(IV)分配比の比較

硝酸濃度 [M]	抽出		逆抽出 ANL
	PNC	ANL	
0.05	0.75	5.5	66
0.1	1.41	10.7	275
0.5	3.71	190	4200
5.0*	341	969	51000

* : 本試験では6.0

上表から、ANLの逆抽出系の分配比に対して、PNC、ANL双方の抽出系での分配比はかなり低いことがわかる。しかしながら、抽出系における分配比もPNCとANLでは1桁近い違いがある。以上の結果を踏まえ、今後Np(IV)調整法の検討並びにトレーサー濃度のNp(及び他のTRU)の原子価測定法の調査をする必要がある。

5.3.2 逆抽出分配試験

抽出分配試験の結果を考慮し、逆抽出分配試験では4価又は6価で抽出した溶媒からNpを逆抽出する試験を実施した。逆抽出法としては、

- (1) 錯化法：錯化剤（シュウ酸： $H_2C_2O_4$ ）の添加により、Npを非抽出性の化学形（錯体）とし、溶媒から逆抽出する。
- (2) 還元法：Np(VI)として抽出した場合を対象とし、Npを非抽出性の5価に還元（HAN又は過酸化水素）して溶媒から逆抽出する。

の2法を採用した。なお、比較のため4価又は6価で抽出した場合のいずれに対しても2法による逆抽出操作を行った。図5-4に逆抽出分配試験の結果を示す。

Np(IV)として抽出した場合の結果をみると、シュウ酸による逆抽出効果の大きいことがわかる。これは前述したように、Np(IV)とシュウ酸が錯体を形成し、これが非抽出性となっているためと考えられる。Np(IV)はNp(V), (VI)に比べ錯生成作用が大きいが、Puイオンの錯生成作用はNpイオンよりも大きい傾向がある²⁾。したがって高レベル廃液中のNpを4価に調整して抽出し、シュウ酸を用いて逆抽出を行うと、共存するPuもまた逆抽出される。Np(VI)として抽出した場合もシュウ酸による逆抽出効果が認められたが、この場合もPuと共に逆抽出される。還元法による逆抽出の場合、Np(IV)として抽出した溶媒からはほとんど逆抽出効果は認められなかつたが、Np(VI)に対しては顕著に現れている。これを高レベル廃液に適用すると、逆抽出工程において共存するPuはPu(III)に還元される。Pu(III)のCMPO混合溶媒に対する抽出特性については、東海再処理工場からの報告がある⁷⁾。それによればPu(III)は硝酸濃度の低い領域においても充分に高い分配比を示す。したがって高レベル廃液中のNpを6価に調整して抽出した場合、還元法によりNpは逆抽出されるが、共存するPuは溶媒中に留まると考えられる。すなわち、NpとPuの分配が可能となる。

5.3.3 TRU選択的分離フロー

抽出分配試験及び逆抽出分配試験の結果から、高レベル廃液からのNpの抽出・逆抽出について、図5-5に示す2つの流れが考えられる。

抽出分配試験の結果から、高レベル廃液中のNpを4価または6価に原子価調整することにより、CMPO/TBP混合溶媒で抽出することができる。4価で抽出した場合、逆

抽出分配試験の結果からシュウ酸で逆抽出できることが判った。一方、Npを6価として抽出した場合、還元法による逆抽出効果が顕著に認められた。シュウ酸による逆抽出を行った場合はPuの共回収が、6価還元法による逆抽出を行った場合はPuとの分配、すなわちNpの選択的逆抽出が期待できることは、前項5.3.2で述べたとおりである。

そこで報告者らは、これまで実施してきた2回の連続ホット試験の実績（Am, Cm, 希土類元素/U, Pu [Np] 分配）と本試験結果から、図5-6に示したようなTRU選択的分離のための連続フローを提案した。まず、高レベル廃液を濃縮し硝酸濃度を高くすることにより、含まれるNpの原子価を6価リッチなものに調整する。これとCMPO/TBP混合溶媒を向流接触させると、これまでの実績から、U, Pu, Am, Cm及び希土類元素と、本試験結果からNpが抽出できる。これらを装荷した溶媒に対し、Am, Cm, 希土類元素とU, Puの分配は希硝酸で容易に行うことができる（連続ホット試験結果より）。Np(VI)は、本試験結果から、希硝酸領域においても高い抽出性を有しているので、有機相側に留まる。次に、Np(VI)還元法によりNpとU, Puを分配する。さらに、Np(IV)を対象とした逆抽出試験結果を参考とし、シュウ酸によるPuの逆抽出を行う。最後に溶媒に残ったUは、アルカリ洗浄と同時に逆抽出する。

以上の流れで更に詳細な試験条件を選定し、第3回小型ミキサ・セトラによる連続試験を実施した。

5.4 試験結果

CMPO-硝酸系におけるNpの抽出・逆抽出特性を調査するため、Np単味系でのバッチ法による分配基礎試験を実施した。結果として、原子価調整及び還元法または錯化法を用いることにより、高レベル廃液からNpを分離・回収することが可能であることが判った。本試験結果を以下に示す。

- (1) Np(IV)及び(VI)はCMPO/TBP混合溶媒に対して抽出性が高く、抽出操作条件の硝酸濃度領域($\geq 3\text{ M}$)で50以上の高い分配比を有する。
- (2) 一方、Np(V)は非抽出性の核種であることが判った。
- (3) 逆抽出法としては、Np(IV)で抽出した場合、錯化法（シュウ酸添加）により逆抽出できることが判った。Np(VI)で抽出した場合、錯化法（シュウ酸添加）及び還元

法により逆抽出できる。これより、Puが共存する系では、錯化法（シュウ酸添加）ではPu-Npの共回収が、Np(VI)還元法ではNpの選択的逆抽出が期待される。

また、これまでの実績と本試験結果から、U及びTRU選択的分離のための連続試験フローを提案することができた。

今後の課題として、Npも含め、TRUのトレーサー濃度での原子価調整法及び原子価測定法について検討する必要がある。また、高レベル廃液系での原子価調整法の調査、最適試薬（酸化還元剤、錯化剤等）の選定、Am/RE分離等についても検討していく。

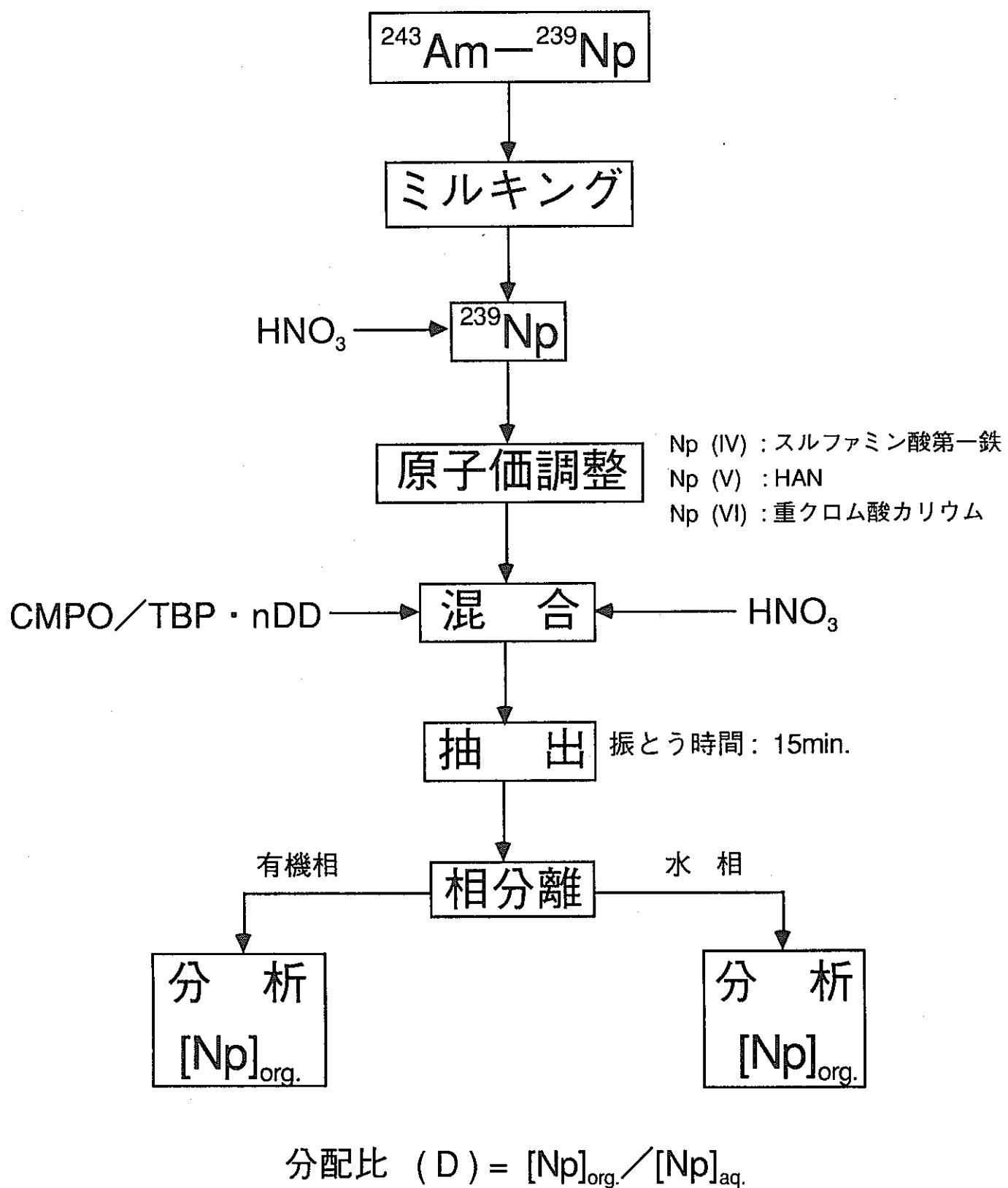
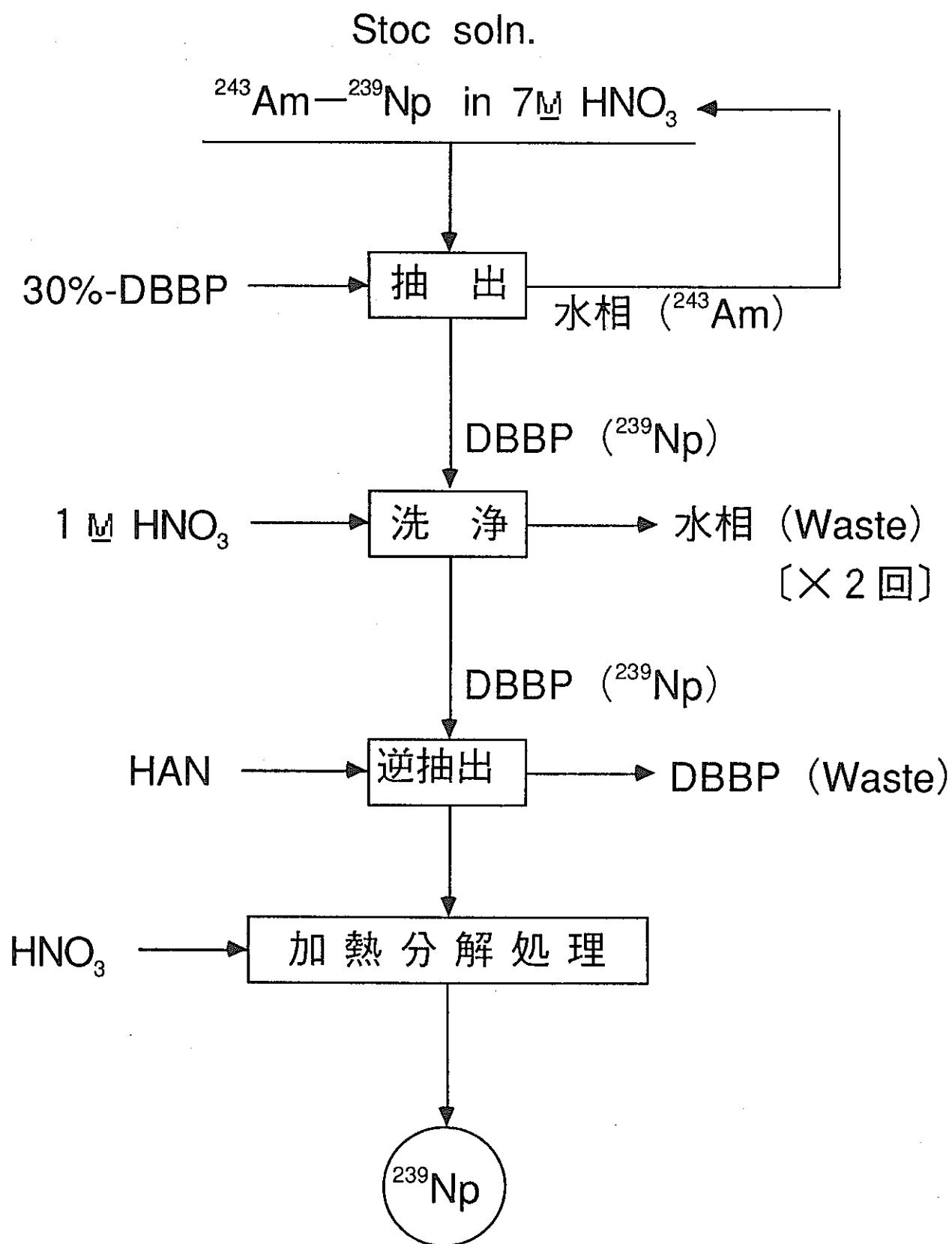
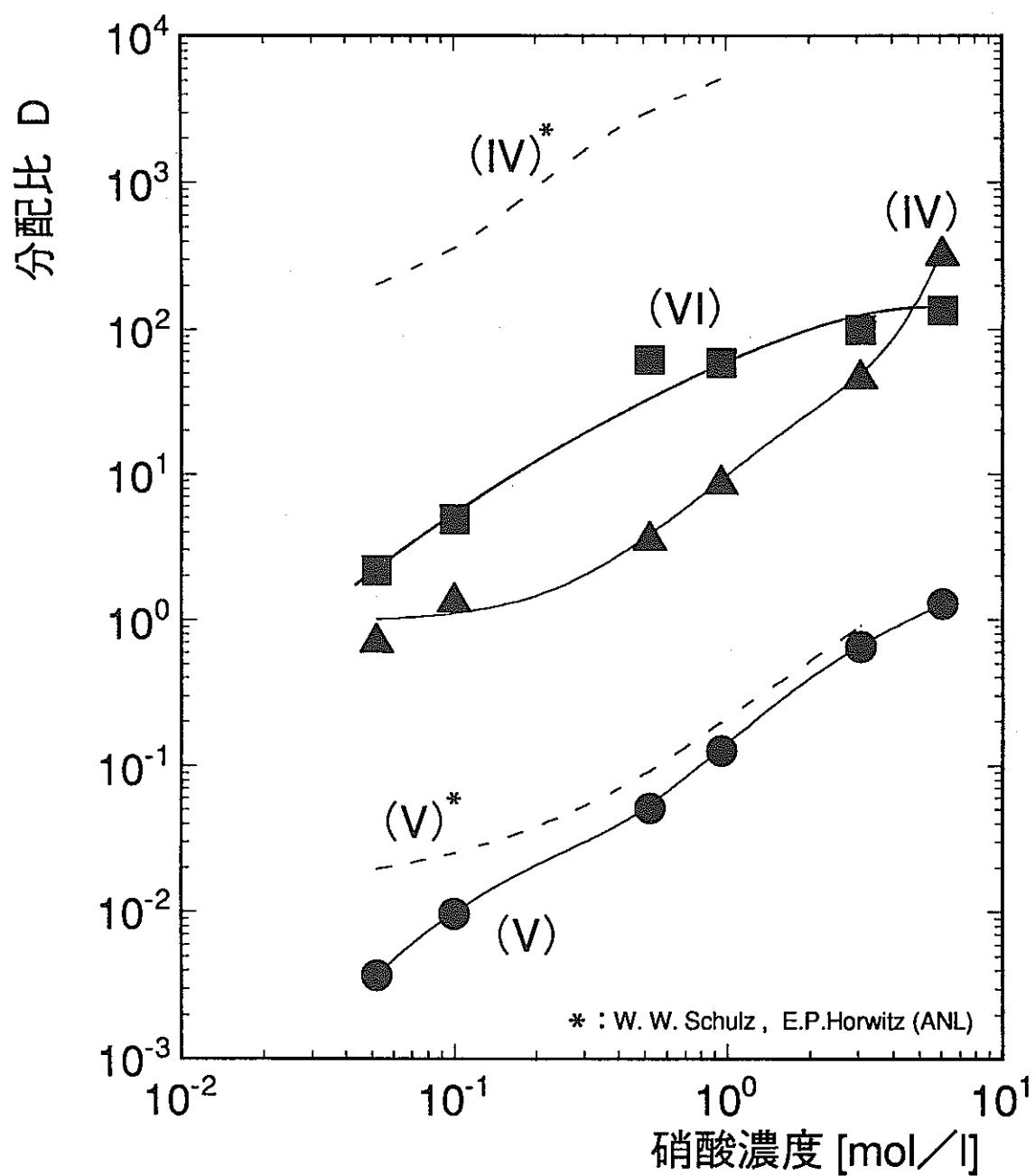


図 5-1 Np分配基礎試験フロー

図 5-2 ^{239}Np のミルキングフローシート



PNC : 0.2M-CMPO/1.0M-TBP in n-Dodecane at Room Temp.
 * ANL : 0.2M-CMPO/1.2M-TBP in n-Dodecane at 25C

図 5 - 3 Np分配比 - 硝酸濃度依存性

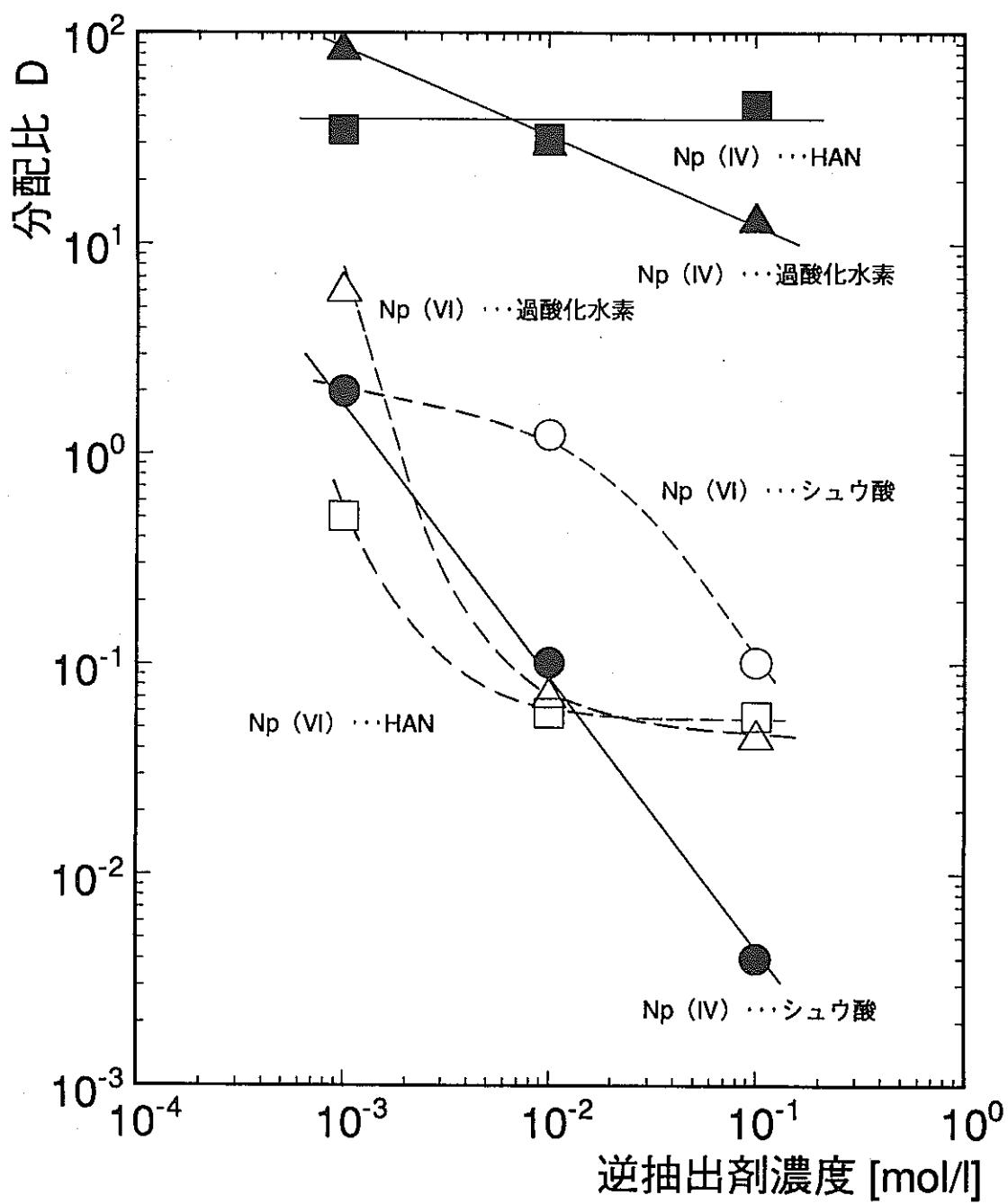


図 5-4 Npの逆抽出試験

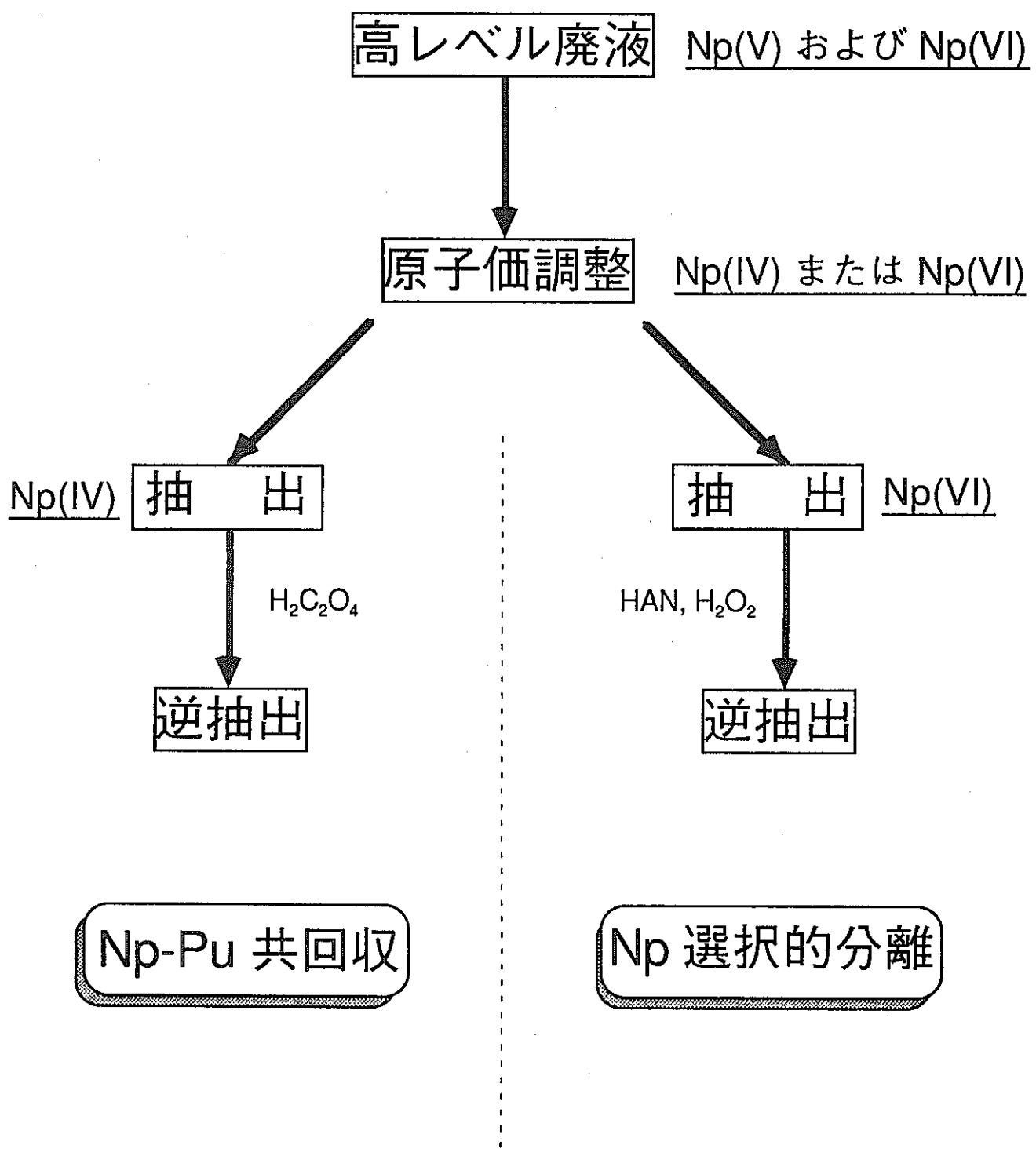


図 5-5 Np回収フロー

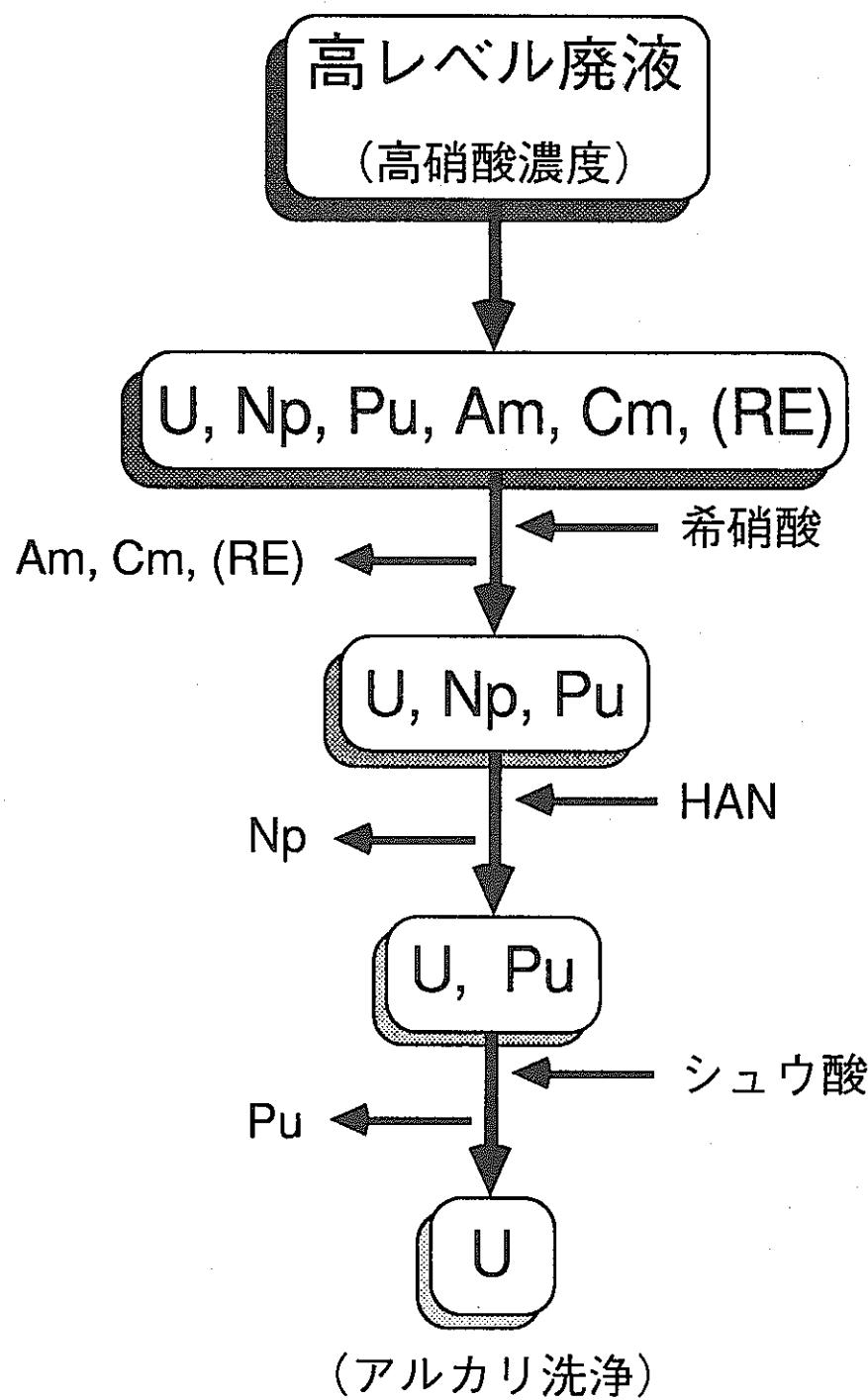


図 5 - 6 U及びTRUの選択的分離

6. Pu, Np, AmのCMPO-TBP溶媒に対する分配比の確認および
再処理工場高レベル廃液におけるTRU分配特性

実施場所 : 再処理工場 分析課

- 6.1 概 要
- 6.2 実験方法
- 6.3 結 果
- 6.4 試験結果

6. Pu, Np, AmのCMPO-TBP溶媒に対する分配比の確認および 再処理工場高レベル廃液におけるTRU分配特性

6.1 概要

再処理工程から発生する高レベル放射性廃液（HLLW）中に含まれるTRU元素等への湿式分離法の適用性の検討として、CMPO-TBP溶媒を用いたTRUEX法の検討をおこなった。本検討では、Pu, Np, AmそれぞれについてCMPO-TBP溶媒系へのバッチ抽出特性を溶媒組成濃度、硝酸濃度、温度等を変化させ調べたのでその結果について報告する。また、実液の性状が、先の調製液と異なることも予想されるため、東海工場高レベル廃液を用い、バッチ分配特性の確認試験を行ったので併せて報告する。

6.2 実験方法

6.2.1 試料の調製

1) Pu (IV) の調製

金属プルトニウム (Pu-239 : 97.9%) を硝酸 8 M に浸漬し、塩酸 0.1M を数滴添加、加熱し溶解した。乾固寸前まで濃縮し、硝酸 1 M で溶解し主電位電解装置で価数を IV 価に調整した。これを、目的の Pu 濃度および酸濃度まで希釈した。

2) Am (III) の調製

東海再処理工場のプルトニウム製品溶液をイオン交換することにより、Amを回収した。

これを、目的の Am 濃度および酸濃度まで希釈した。

3) Npの調製

Np-237 の標準試料 (40000Bq/ml) を、目的の濃度とした。

又、NpのVI価への価数調整は、硝酸 2 アンモニウムセリウムを 0.01M 添加しおこなった。

4) Pu (III) の調製

1) に示した Pu (IV) 溶液に硝酸ヒドロキシルアミン 0.4M ($H^+ 0.065M$) およびヒドラジン 0.02M を添加し、Puの酸化状態を IV 価から III 価に調整し目的の濃度まで

希釈した。

5) 高放射性廃液

東海再処理工場 高放射性廃液を原液、又は、硝酸3Mで1/10, 1/100に希釈し使用した。

6) その他

その他、実験には、分析試薬一級を使用した。

6.2.2 方 法

水溶液中の核種濃度および硝酸濃度、溶媒の濃度を下記に示す実験パラメータに調製し、水溶液及び溶媒を各々5mlづつ抽出瓶に採取した。抽出は、30分で行った。

(15分攪はんすることにより平衡に達することがPuを用い確認されている。) 抽出後は、遠心分離器にて5分間遠心分離を行い、有機相と水相を完全に分離した。両相よりそれぞれサンプリングを行い、試料皿に水相は50μl、有機相は、10μl焼き付けて、キャンベラ社製のα-スペクトロメトリーにて、それぞれの濃度を測定した。なお、実験は、Pu(IV)とAm(III)に関しては、同時(混合試薬からの抽出)を行い、その他は、単体で行った。実験概要図を図6-1に、使用した核種濃度、実験パラメータを以下に示す。

1) 核種の濃度

Pu(IV) 4000Bq/ml

Pu(III) 4000Bq/ml

Am(III) 4000Bq/ml

Np 1000Bq/ml

2) 実験パラメータ

硝酸濃度: 0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.5M, 1.0M, 3.0M, 5.0M

溶媒組成: CMPO; 0.05M, 0.2M, 0.4M

TBP; 0M, 0.7M, 1.4M

抽出温度: 25°C, 50°C, 70°C (Npの検討のみ)

6.3 結 果

1) 有機相中のTBP濃度の影響について

有機相中のTBP濃度の影響を調べるために、CMPO濃度を0.2Mと一定にし、TBP濃度のみを下記のように変化させ、分配比を求めた。なお、水相における初期酸濃度3.0Mとした。（初期酸濃度とは、初期調製時の水相の酸濃度を意味する。）Npに関しては、3.0Mの硝酸水溶液中に24時間放置したもの用いた。（Np（V）とNp（VI）が混在する状態のものである。）

TBP濃度：0 M, 0.7M, 1.0M, 1.4M

この結果を図6-2に示す。

この結果より、Am（Ⅲ）に関しては、TBP濃度が増加するに従い、分配比は上昇する傾向を示した。Pu（IV）に関しては、TBP濃度1.0Mまでは、TBP濃度を高くすることにより、分配比は、上昇するが、1.0M以上では、分配比は、ほぼ一定となる。また、Npに関しては、TBP濃度を高くすることによる効果はみられなかった。なお、TBP0Mに関しては、第3相を形成した。

2) 有機相中のCMPO濃度の影響について

有機相中のCMPO濃度の影響を調べるために、TBP濃度を1.0Mと一定にし、CMPO濃度のみを下記のように変化させ分配比を求めた。なお、初期酸濃度を3.0Mとして実験をおこなった。

また、Npに関しては、1)の検討と同様3.0M硝酸に24時間放置したものを使用した。（Np（V）とNp（VI）が混在する状態のものである。）

有機相；CMPO濃度：0.05M, 0.20M, 0.40M

この結果を図6-3に示す。

この結果からPu（IV）、Am（Ⅲ）、NpともCMPO濃度が高くなるに従い分配比は、上昇していく傾向を示しているが、Pu（IV）、Npに関しては、0.2M以上で、分配比は、ほぼ横ばいとなり、CMPO濃度を高くすることによる効果はみられなくなる。また、Am（Ⅲ）に関しては、CMPO濃度の上昇に伴い、分配比は上昇し、0.4Mでもまだ上昇する傾向を示している。

以上1), 2)の検討結果、有機相中のCMPO、TBPの濃度は、0.2M, 1.0Mが適当と考

えられるため、以下の検討においては、上記組成を用いることとした。

3) 水相中の硝酸濃度による影響について

CMPO濃度0.2M、TBP濃度1.0Mと一定にし、酸濃度を下記に示すように変化させ、分配比を求めた。Npについては、前節の検討において良好な分配比が得られなかったため、ここでは、VI価にあらかじめ酸化したのち、検討を行った。

酸濃度；0.01M, 0.05M, 0.1M, 0.5M, 1.0M, 3.0M, 5.0M

0.01M～5.0Mまで変化させた時の分配比の結果を図6-4に示す。

Pu(IV)に関しては、1M以上で分配比 10^2 以上を示した。しかし、低硝酸濃度(0.05M)においても、その分配比は、 10^1 程度と依然として、高い値を示した。

Pu(III)に関しては、硝酸濃度0.01Mで分配比5程度とやはり高い値を示した。

Am(III)に関しては、硝酸濃度1M以上で分配比 10^1 以上を示し、硝酸濃度0.01Mで分配比 10^{-1} という結果が得られた。

Np(VI)に関しては、0.5M以上で分配比 10^2 以上を示し、また、硝酸濃度0.05Mにおいても、 10^1 程度と高い値を示した。

以上のことから、Pu, Am, Npとも良好に抽出できることが確認できたが、逆抽出に関しては、Puは、III価に還元した場合においても容易ではない。また、Npについては、分配比の低いV価への還元が必要であることがわかった。

4) 加温によるNpの酸化

前節においては、Ce(IV)により、Npを酸化したが、プロセスへの適用を考えた場合、酸化剤等の試薬の添加は好ましくない。そのため、フランスCEAが提案する溶液の加温によるNpの酸化方法の適用性について検討した。

a) 水溶液(単相)中でのNpの酸化状態の変化

Npを加温することにより、酸化させる方法について、検討をおこなった。

硝酸3Mの水溶液を50°C, 70°Cで加温し、その時のNpの酸化状態の変化を吸光光度計にて調べた。この酸化状態の経時変化を図6-5, 図6-6に示す。

図6-5に示すように50°Cでの加温による酸化では、酸化状態の変化はほとんどみられなかった。しかし、図6-6に示すように、70°Cに加温した場合には、酸化が進行することがわかる。その酸化状態の変化は、ゆるやかで90分後でも10%程度

しか酸化されておらず平衡に達するまでにはかなりの時間を要することがわかった。

b) 2相系(有機相・水相)における検討

① 水相のみを加温した場合

Npを含む3Mの硝酸溶液を90分加温し、その後、CMPO濃度0.2M TBP濃度1.0Mの溶媒を加え30分抽出をおこなった。

その結果、分配比は、20程度と若干上昇した。

② 水相および有機相を加温しながら抽出した場合

Npを含む3Mの硝酸溶液とCMPO濃度0.2M TBP濃度1.0Mの溶媒を混合し、分配比の経時変化を調べた。

その結果を図6-7に示す。

ほぼ、30分で分配比は、平衡に達した。また、分配比 10^2 という値は、硝酸2アンモニウムセリウムを添加し、Np(VI)に酸化し、抽出した時と同じ値であり、Np(VI)として、抽出されたものと思われる。

③ 抽出後の温度低下について

水溶液のみの場合は、常温にもどせば、数分以内に初期の酸化状態に戻ることが確認された。一度加温し、抽出した溶液(2相)を常温に下げ、60分攪拌をおこなった。その結果は、依然として 10^2 と高い分配比を示すことがわかった。このことより、一度有機相中にVI価として抽出されたものは、Np(VI)の状態で安定に存在すると考えられる。

5) 高放射性廃液を用いた検討結果について

実際の高放射性廃液には、核分裂生成物(FP)、ウラン及び微粒子等が多量に含まれており、液性状が単体実験で用いた液と異なる。そのため、単体実験での結果が、実際に高放射性廃液を用いた場合の結果と異なることが予想される。よって、実高放射性廃液を用いて、その有効性を確認する必要がある。その検討のために、溶液の希釈、濾過等調製の必要の有無について行うとともに、分配比の確認をおこなった。

a) 高放射性廃液を原液のまま抽出した場合

写真(図6-8)に示すように明らかに第3相を生成した。

b) 高放射性廃液を $1/10$ に希釈し抽出した場合

写真（図 6 - 9）に示すように明らかに第 3 相を生成した。

c) 高放射性廃液の原液を $1/100$ に希釈した場合

抽出後の有機相中の各元素の量と水相中の各元素の量の合計が、高放射性廃液を $1/100$ に希釈したときに含まれる各元素の量の $1/10$ という結果であった。

これは、第 3 相が形成され、そこに、各元素が集約されたため、収支があわなくなったと思われる。

d) 高放射性廃液を $1/100$ に希釈濾過（JIS5C濾紙を使用）を行い抽出した場合

その時の、Pu, Am, Np の分配比を表 6 - 1 に示す。

表 6 - 1 高放射性廃液を $1/100$ に希釈し抽出した場合の分配比

	P u	A m	N p
分配比	1 0 5	1 1	9 5

c), d) に示すように、高放射性廃液を $1/100$ に希釈し、濾過を行わずそのまま抽出した場合、抽出できず、濾過を行った場合は、抽出ができたという結果から高放射性廃液から TRU 核種を抽出する場合には、高放射性廃液中に含まれる微粒子を除去する必要があることが明らかになった。本原液を直接抽出する場合には、他報告⁸⁾ から考察すれば、第 3 相領域であることが推定できる。よって、上記濾過以外にも希釈が必要であると考えられる。しかし、その場合必要となる希釈率は、3 倍程度であり、10 倍希釈すれば十分であると考えられる。今回の検討では、10 倍希釈し濾過をおこなったが、抽出はできていない。これについては、濾紙に JIS5C を使用したため、微粒子の除去が十分でなかったためと考えられる。

6.4 試験結果

1. 有機相中のTBP濃度の分配比への影響

Pu (IV), Amに関しては、有機相中のTBP濃度を増加させることにより、分配比は、高くなることがわかった。しかし、Pu (IV) に関して、TBP濃度1.0M以上では、増加させることによる分配比の上昇の効果は、ほとんどなくなる。また、Npに関しては、TBP濃度を上昇させることによる効果は、みられなかった。よって、Pu (IV), Npに着目すれば、TBP濃度を1.0Mとし、抽出段数を増加させた方が、より経済的であると思われる。Amに着目すれば、TBP濃度の上昇に伴い（少なくとも1.4Mまで）、分配比は上昇する。

2. 有機相中のCMPOの濃度による分配比への影響

Pu (IV), Am (III), Npとも、CMPO濃度を増加させることにより、分配比は上昇する。しかし、Pu (IV) Npに関しては、CMPO 0.2M以上では、濃度を高くすることによる効果はなくなる。また、Am (III) に関しては、CMPO濃度の上昇に伴い（CMPO 0.4Mまで）、分配比は上昇する。

3. 水相中の硝酸濃度による分配比への影響

Puに関しては、硝酸1M以上で分配比 10^2 以上を示した。しかし、硝酸0.01MでPu (III) に還元した場合においても、その分配比は、依然として5程度と高い値を示した。

Amに関しては、硝酸1M以上で分配比 10^1 程度を示し、硝酸0.01Mで分配比 10^{-1} を示した。

Npに関しては、VI価に酸化することにより、硝酸1M以上で分配比 10^2 を示すことがわかった。

よって、Pu, Am, Npとも抽出は、容易であると思われる。しかし、Puの逆抽出に関しては、PuをIII価への還元以外に何らかの方法を検討する必要があることがわかる。Npについては、VI価で抽出した後、V価への還元による逆抽出を検討する必要がある。

4. 加温によるNpの酸化

70°Cに加温することにより、Np (VI) として、抽出できることがわかった。

また、その抽出時間は、30分程度である。

5. 実高放射性廃液への適用

微粒子の除去および希釈をおこなえば、単元素での結果と同様な結果が得られることがわかった。よって、実高放射性廃液へ適用する場合は、液中に含まれる微粒子を除去する必要がある。また、東海再処理工場の高放射性廃液の場合、約10倍程度の希釈が必要であると考えられる。

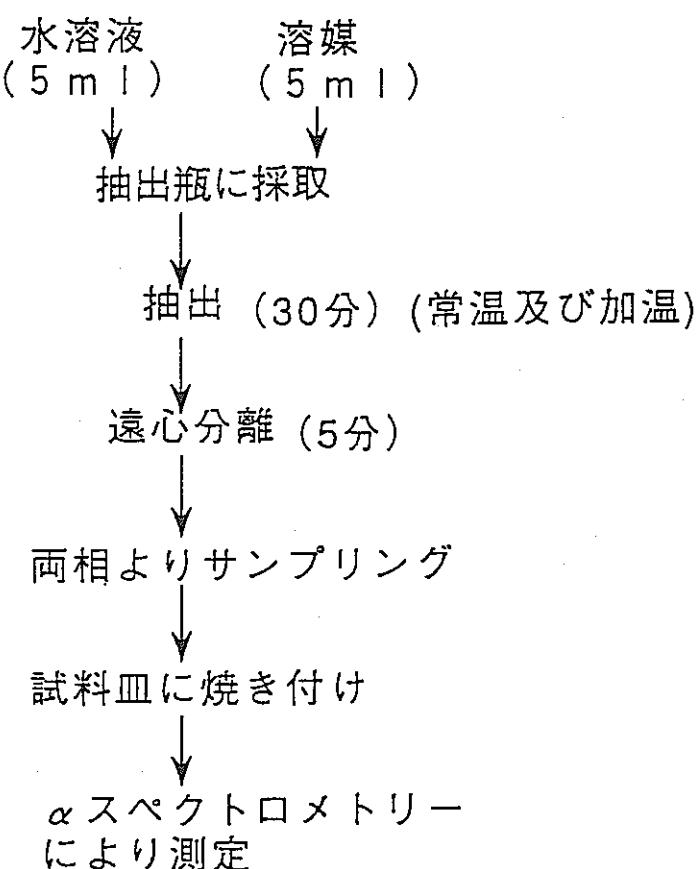


図 6-1 実験方法概要

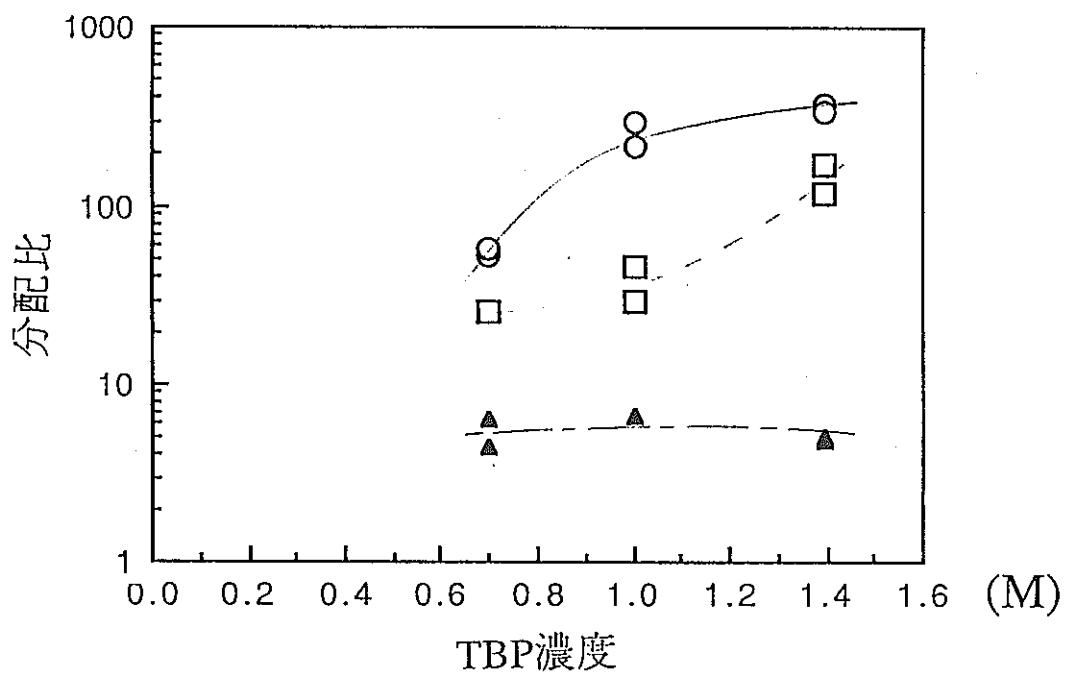


図 6 - 2 T B P 濃度を変化させた場合の分配比

CMPO:0.2M ○ Pu(IV)(4000Bq/ml)
HNO₃:3M □ Am(III)(4000Bq/ml)
 ▲ Np (1000Bq/ml)

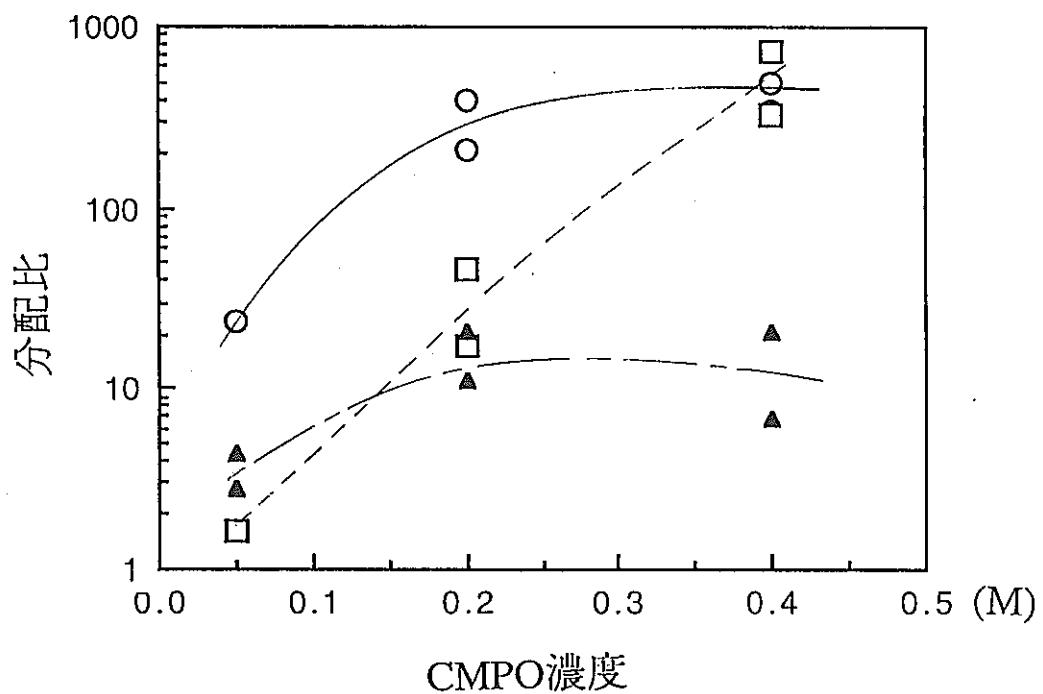


図 6 - 3 CMPO濃度を変化させた場合の分配比

TBP:1M

○ Pu(IV)(4000Bq/ml)

HNO₃:3M

□ Am(III)(4000Bq/ml)

▲ Np (1000Bq/ml)

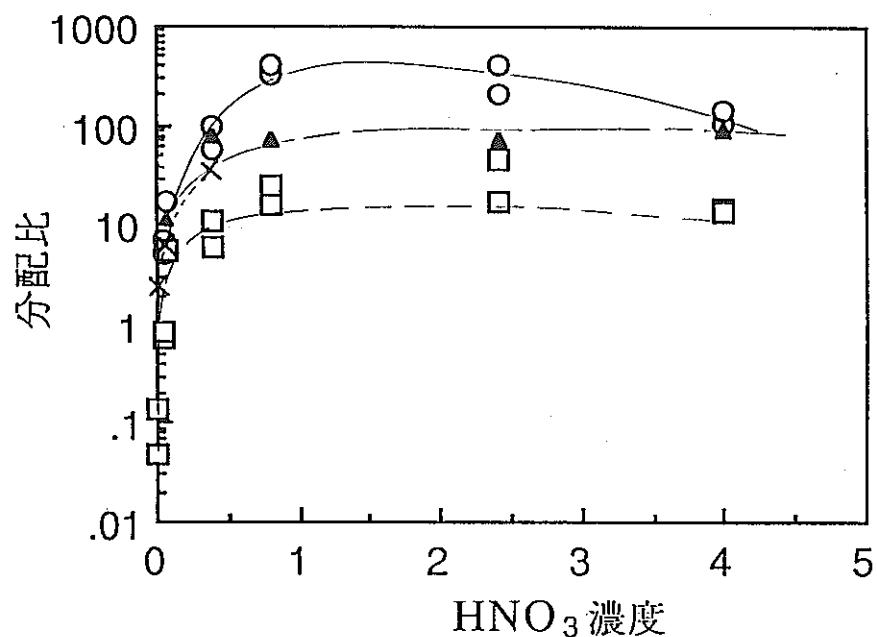


図 6-4 硝酸濃度を変化させた場合の分配比

CMPO:0.2M

○ Pu(IV) (4000Bq/ml)

TBP:1.0M

□ Am(III)(4000Bq/ml)

▲ Np(VI)(1000Bq/ml)

× Pu(III)(4000Bq/ml)

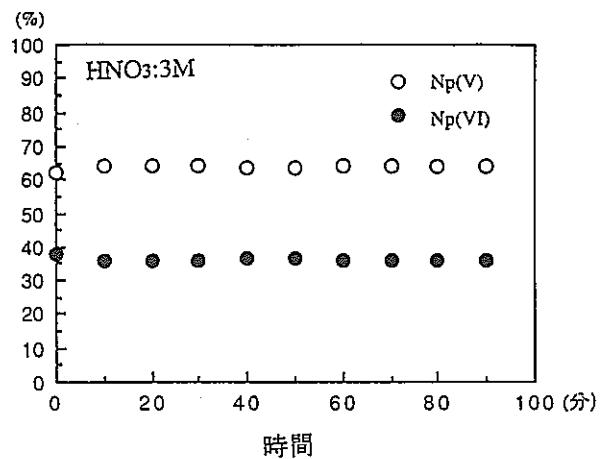


図 6-5 50°Cにおける水相(単相)中のNp酸化状態の経時変化

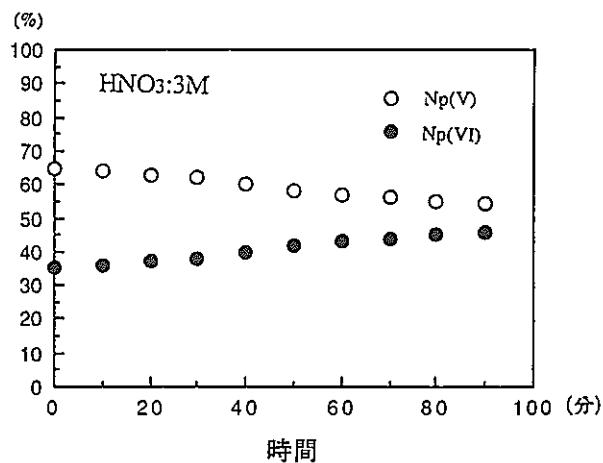


図 6-6 70°Cにおける水相(単相)中のNp酸化状態の経時変化

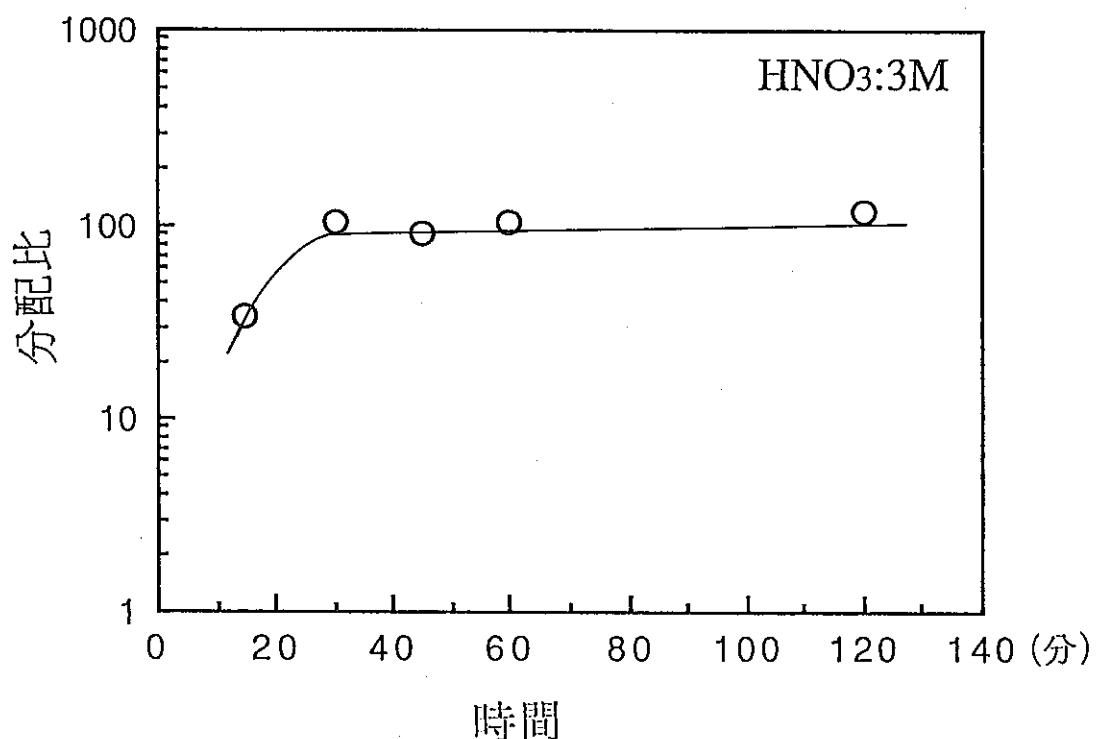


図 6-7 70°Cで抽出した時の分配比の経時変化

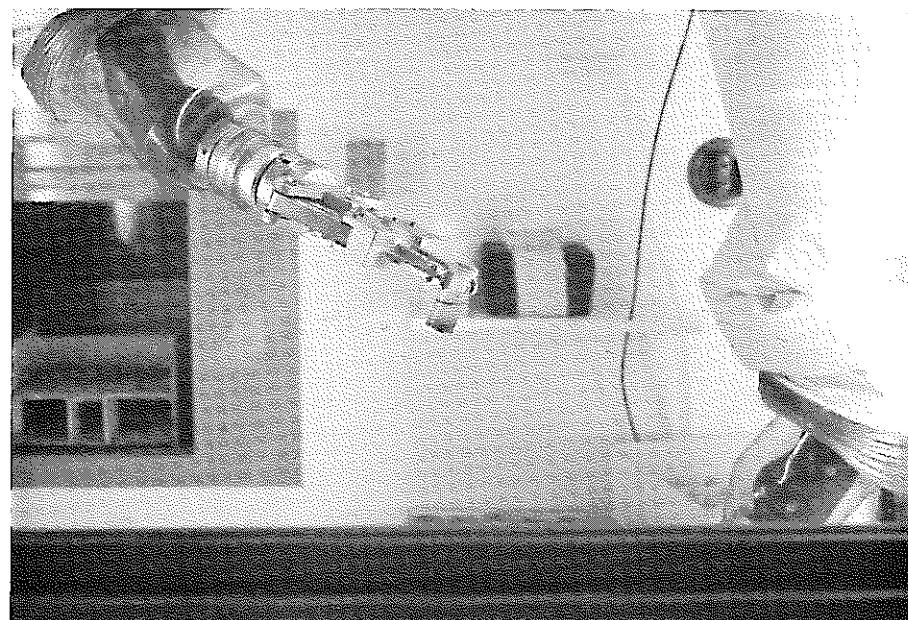


図 6－8 高放射性廃液を直接抽出した場合の第 3 相

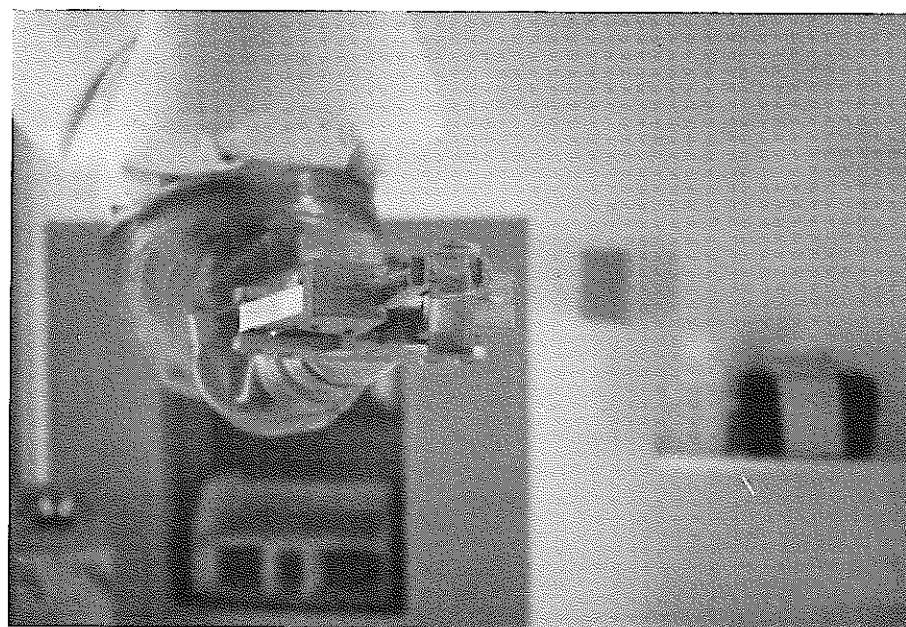


図 6－9 高放射性廃液を 1/10に希釈し抽出した場合

7. 連続抽出ホット試験（第2回，第3回試験）

実施場所 : 再処理技術開発部 C P F

7.1 目的

7.2 試験方法

7.3 結果及び考察

7.4 試験結果

7. 連続抽出ホット試験（第2回，第3回試験）

7.1 目的

FP元素を含むFBR使用済燃料再処理基礎試験で発生した高レベルラフィネートをFeedとし，TRUEX PROCESSフローシートの基本的な評価を行うことを目的として，小型ミキサセトラによる第2回及び第3回連続抽出ホット試験をCPFにて実施した。試験に供したフローシートを図7-1及び図7-2に示す。

各試験において選定したフローシートの主な特徴を，以下に記す。

(1) 第2回試験

- ① Feedとして，FP元素を含む4MのFBR燃料再処理第1サイクルラフィネートを用いた。
- ② Zrの洗浄を考慮し，Feed及び洗浄液-1に少量のシュウ酸を添加した。
- ③ Ruに対する高DF化を計り，ダブルスクラブを採用した。

(2) 第3回試験

- ① TRU元素の選択的逆抽出(Am , Cm/RE , Np , Pu , U)を目的とし，逆抽出部を4つに分割した。
- ② Feedには，Npの原子価をVI価リッチなものに調整するためFBR燃料再処理第1サイクルラフィネートを濃縮し，硝酸濃度7Mのものを用いた。
- ③ Uの逆抽出には，炭酸塩での逆抽出法を確認するべく Na_2CO_3 を用いた。また，Npの逆抽出にはHANを，Puの逆抽出には $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ をそれぞれ用いた。

7.2 試験方法

連続試験には，実験室用小型ミキサセトラ（段数19/16段，ミキサ部6ml/段，セトラ部17ml/段）をCPFのCA-3セル及びCA-4セルに設置し，使用した。抽出溶媒及びFeedはCA-3セル内に設置した小型微量定量ポンプでミキサセトラに所定の流量で供給した。また，逆抽出液及び洗浄液については，実験室AからCA-3, 4セル内のミキサセトラの所定の位置に各々供給した。

なお，第3回試験においては選択的に逆抽出を行うため，19段の逆抽出バンクを4ブ

ロックに区分けしてそれぞれ専用の逆抽出部とし、各逆抽出部からの液回収には専用ポンプを用いた。

試験は先ず、Feedに硝酸溶液を用いて流量及び界面の調整を行った後、高レベルラフィネートに切り換えてホット試験に入った。また、ミキサセトラ各出口からの排出液の γ 分析により、ほぼ平衡に到達したことを確認後ホット運転を終了した。

7.3 結果及び考察

7.3.1 第2回試験

(1) 抽出及び洗浄部における各元素の抽出挙動

図7-3, 4及び5にTRU核種を代表して ^{241}Am , ^{239}Pu , 希土類元素を代表して ^{144}Ce , その他FPを代表して ^{106}Ru , ^{137}Cs 及び ^{125}Sb のミキサセトラ内濃度プロファイルを示す。

Feed溶液中の ^{241}Am 及び ^{144}Ce はミキサセトラの8段目に供給されたのち、数段の抽出段で定量的に有機相に抽出され、水相から容易に除去される。また、洗浄部においても有機相中の両元素濃度は低下することなく19段目より回収されている。一方、 ^{239}Pu については洗浄部において有機相のみが検出され、水相中の濃度は抽出部、洗浄部共検出限界以下であり、Puの高い分配比を示す結果となった。

Feed並びに洗浄液-1にはシュウ酸を添加した。この理由はZrを難抽出性のシュウ酸ジルコニウム錯体とするためと、一部抽出されたZrを洗浄部で同錯体とすることにより、洗浄効果を向上させるためである。今回使用した高レベルラフィネート中の ^{85}Zr は既に冷却期間中に減衰しているため本論ではその抽出挙動については言及しないが、シュウ酸添加はPuやAm $^{3+}$, RE $^{3+}$ と反応し、硝酸溶液中でシュウ酸塩沈殿を形成する。このため、過剰のシュウ酸添加は目的核種(Pu, Am, Cm等)をも難抽出性の化学形としたり、沈殿を形成したりし、連続抽出操作に支障をもたらすためその添加量には注意を必要とする。

図7-5には、 ^{106}Ru , ^{137}Cs 及び ^{125}Sb の同ミキサセトラ内濃度プロファイルを示したが、いずれも抽出部においてそのほとんどが水相に留まっており、1段目から水相流として排出されている。これらのうち、 ^{137}Cs 及び ^{125}Sb の有機相中の濃度

については、水相濃度に対し¹³⁷Csで約10⁻⁴、¹²⁵Sbで約10⁻³と低く、ほとんど抽出されていない。洗浄部においても数段で検出限界以下に低下しており、TRU元素との分離は容易であることが確認された。

一方、¹⁰⁶Ruの挙動については他のFPと大きく異なり、抽出部での分配比が比較的低い（約0.3）にもかかわらず、有機相に抽出された¹⁰⁶Ruは洗浄部で大きな分配比を呈する。このためダブルスクラブの採用においても十分な洗浄ができない、Feed中の¹⁰⁶Ruに対して10～15%が²⁴¹Am等のストリームである有機相に同伴することになった。この結果は、有機相中の¹⁰⁶Ruが非常に洗浄しがたい化学形をとっていることを示すとも解釈できる。このようにRuは他の核種と異なり、複雑な挙動をとり、極めて特異である。

以上、第2回試験での抽出一洗浄部における各元素についてまとめると、

- ① 0.2M-CMPO／1.0M-TBP／n-dodecaneを抽出剤とすることにより、実高レベル廃液中に存在するAm、Cm及びPuを直接抽出分離できる（本条件下では10³以上のDF）。
 - ② 共存する希土類元素（¹⁴⁴Ce）も²⁴¹Amと同じ挙動をとり、同伴する。
 - ③ FPの代表とされる¹³⁷Csは分配比が非常に低い。したがって、溶媒中には抽出されずに水相中にとどまり、10⁴以上のDFで²⁴¹Am等から分離できる。
 - ④ ¹⁰⁶Ruについては、他のFPと異なり複雑な挙動をとる。ダブルスクラブでの洗浄においても大きな洗浄効果は期待できず、結果としてFeed液中の10～15%の¹⁰⁶Ruが²⁴¹Amストリーム側へ同伴する。
- などが明らかとなった。

(2) 逆抽出部における各元素の挙動

逆抽出部に送られた有機相には、Am、Cm、Pu及びCe等のすべての希土類元素とRuの一部が共存している。

図7-6に、0.01Mの希硝酸による逆抽出ミキサセトラ内のAm、Cm及びPuの濃度プロファイルを示す。

各段におけるAm、Cmの濃度は4～6段を、ピークにそれ以後は急激に減少し、10段目でほぼ検出限界に達している。一方、¹⁴⁴Ceの同濃度プロファイルを図7-7

に示しているが、その挙動はAm, Cmと同じ傾向にある。これらの元素については、希硝酸の条件下では逆抽出性が高く、分配比も0.1以下となる。しかしながら、逆抽出部の初段における分配比は約10であるのに対して、5段目以降ではその値が急激に低下している。これは、抽出剤中のTBPの効果と考えられる。このTBPについてほとんどフリーな状態で操作されるため、十分な濃度の硝酸が抽出部でTRUと共に抽出され、逆抽出部へ供給されることになる。結果として、約0.55Mの $[HNO_3]_{org}$ がTRUと共に有機相として供給された。この $[HNO_3]_{org}$ が逆抽出液により逆抽出され、初段近辺の硝酸濃度を上昇させ、水相出口段で約0.7~0.8Mとなった。初段近辺のAm, Cm及び ^{144}Ce の高分配比も以上の理由によるものと考えられる。

結果として、本試験条件下では逆抽出部に抽出条件（初段近辺）と逆抽出条件（5段目以降）が生まれ、アキュームレーションを発生させることになった。しかし、これは洗浄部に改良を施し、抽出剤中の硝酸濃度を低下させることにより対処できるものと考える。

図7-6には、Puの濃度プロファイルも示されている。初段近辺においては、ほぼ同じエネルギーを持つ ^{241}Am (^{241}Am : 5.84MeV, ^{238}Pu : 5.45MeV) の影響のため、 α スペクトルによる分別検出が困難であったが、 ^{241}Am 等が逆抽出された10段目以降についてはPuが検出されている。Puの分配比は0.01Mの希硝酸条件においても約10であり、希硝酸による逆抽出はかなり困難であることが認められる。

また、図7-7には ^{106}Ru の濃度プロファイルも示したが、有機相中のRuは全段でほぼ一定濃度であり、Puと同様に希硝酸では逆抽出されない安定な錯体を有機相中で形成していると判断される。

以上、逆抽出部における各元素についてのまとめとしては、

- ① 希硝酸による逆抽出はAm, Cm等のマイナーアクチニドに対して効果的で、容易に有機相から逆抽出できる。
- ② Puは逆抽出条件下においても充分に高い分配比を有し、逆抽出性が極めて悪い。
- ③ 抽出-洗浄部で有機相に残ったRuは逆抽出性が悪く、希硝酸による逆抽出がほとんどできない。

などが第2回試験を通して明らかになった。

7.3.2 第3回試験

第3回試験については、現在試験試料を分析中であるため、本論ではその概要について報告する。

(1) 抽出及び洗浄部における各元素の挙動

図7-8にFPとして¹⁰⁶Ru及び¹³⁷Cs、希土類元素として¹⁴⁴Ceのミキサセトラ内濃度プロファイルを示す。

実高レベル廃液中の¹⁴⁴Ceはミキサセトラの6段目に供給されたのち、数段の抽出段で定量的に抽出され、水相から容易に除去される。また、洗浄部においては有機相中¹⁴⁴Ce濃度は徐々に低下しているが、そのほとんどは19段目より回収されている。

FPである¹⁰⁶Ru及び¹³⁷Csについては、いずれも抽出部においてそのほとんどが水相にとどまっており、1段目から水相流として排出されている。¹³⁷Csについては、洗浄部の有機相濃度は検出限界以下であり、水相濃度も洗浄部において数段で検出限界以下に低下しており、TRU元素との分離は容易であることが再確認された。

一方、¹⁰⁶Ruについては、抽出部での分配比は低い(0.3程度)にもかかわらず、洗浄部では3から30程度まで徐々に上昇している。この傾向は第2回試験の結果とほぼ同様である。本試験においても洗浄液にはシュウ酸を添加している。しかし、これまでのPNC内の基礎研究より、シュウ酸はRuに対して充分な錯化効果が期待できることや過剰に添加することにより希土類元素やTRU元素を抽出器内で沈殿させるなどの問題点^⑨が明らかとなっている。これに対して、クエン酸はRuに対して効果的であり、基礎試験において実高レベル廃液中のRuの分配比を0.1程度まで低下させることができることが判っている。したがって、Ruの高DF化についてはクエン酸を含めた錯化法のさらなる検討が必要となる。

Ruの高DF化を図るもう1つの方法としては、温度効果がある。硝酸溶液中のRuは複雑な化学形を有し、3MのHNO₃中ではTBPに対しある程度の抽出性を示すトリニトロシルルテニウムが全体の約15%を占め、その他は抽出性の低いジニトロトリシルルテニウムやモノニトロトリシルルテニウムが占めると報告されている^⑩。TBP系の場合、トリニトロシルルテニウムがDFを決定するRuと考えられ、SRL(Savannah River Laboratory)では温度上昇に

伴うトリニトロシルテニウムからジニトロニトロシルテニウムへの変換速度が調べられた。この結果を反映したミキサセトラ試験では、RuのDFは600から 10^4 に改善されている。したがって、上記の錯化法の検討と併せて温度効果の確認も進めていく。

以上、第3回試験の抽出－洗浄部における各元素についてまとめると、

- ① ^{106}Ru はその複雑な化学形より、シュウ酸では充分な洗浄効果は期待できない。よって、シュウ酸以外の錯化法あるいは洗浄部の温度制御法等の検討が必要である。
 - ② ^{137}Cs については分配比が非常に低く、ほとんどが水相にとどまる。よって、TRU元素やREから容易に分離できる。
 - ③ ^{144}Ce はCMPO溶媒により、効率良く抽出される。
- などが現時点で判明している。

(2) 逆抽出部における各元素の挙動

今回の試験ではTRU元素の選択的分離を目的として、図7-2に示すように逆抽出部に使用する19段のミキサセトラを4ブロックに区分けしてそれぞれ専用の逆抽出とした。

ミキサセトラの1～5段目がⅢ価のTRU元素の逆抽出部であり、溶媒中に共存するAm、Cm及びREを希硝酸により逆抽出する。次に6～10段目において、VI価として存在するNpをHANによりNp(V)へ還元逆抽出する。Puについては11～15段目においてシュウ酸によりPu(IV)を選択的に逆抽出し、VI価のTRU元素から分離する。最後に、溶媒洗浄法として知られている Na_2CO_3 によるU(VI)の逆抽出を、16～19段の4段で行う。ここでは炭酸塩での逆抽出法を確認し、ソルトフリー化図るプロセス検討に関する基礎データの採取を目的とする。

図7-9に0.01Mの希硝酸による逆抽出ミキサセトラ内のCmの濃度プロファイルを、図7-10にはPu及びAmの濃度プロファイルを示す。また、図7-11にPu及びAmの分配比を示す。

Cmは、Am、Cm/RE逆抽出部として設けた5段でほぼ全量が逆抽出されており、分配比も1以下と低い(Am及びREについても同様と推測される)。また、本試験では0.3M-HNO₃による洗浄部を前回試験より多く7段としたことにより、逆抽出部に

におけるCmのアキュームレーションの発生を防止できた。

逆抽出ミキサセトラ内のPuの分配比はAm, Cm/RE逆抽出部において500~70程度, Np逆抽出部においても約20と高く, Puは有機相に保持されている。更にPu逆抽出部においてもその分配比は5~2程度であり、シュウ酸では充分にPuを逆抽出することができない。これはCMPOの特徴の一つであり、原子価がIV及びVI価のTRU元素に対して低逆抽出性を示す。米国のPPP(Plutonium Finishing Plant)ではPuの逆抽出にフッ酸を使用しているが¹¹⁾、プロセスを構成する材料の腐食を考慮するとフッ酸の使用は得策ではない。しかし、次のU逆抽出部では逆抽出液としてNa₂CO₃を用いた結果、Puを容易に逆抽出することができた。したがって、Np及びUについては分析結果待ちではあるが、これまで逆抽出が困難とされてきた原子価がIV及びVI価のTRU元素についても炭酸化合物によりCMPO溶媒からの逆抽出が可能であることが見出された。

Np及びUの挙動についてはまだ分析結果が得られていないため、次の機会に報告することとする。

以上、逆抽出部における各元素についてのまとめとしては、

- ① Cmは希硝酸により有機相から容易に逆抽出できる(AmおよびREについても同様と推測)。
 - ② CMPO溶媒から逆抽出が困難とされていたPuについても、炭酸化合物(Na₂CO₃)により容易に逆抽出できる。
- ことなどが本試験より判明した。

7.4 試験結果

本年度はCPFにおいてFBR燃料再処理第一サイクルラフィネットをFeedとし、CMPOを抽出溶媒とした小型ミキサセトラによる連続抽出ホット試験を計2回(第2回及び第3回)実施した。また、第3回試験においてはTRU元素の選択的逆抽出(Am, Cm/RE, Np, Pu, U)を目的とし、逆抽出部を4つに分割して試験を実施した。これらの試験結果を以下に示す。

- (1) 0.2M-CMPO/1.0M-TBP/n-dodecaneを抽出剤とすることにより、実高レベル廃液中に存在するⅢ価の希土類元素及びⅣ、VI価のTRU元素を直接抽出分離できる。
- (2) FPはそのほとんどが溶媒には抽出されずに水相中にとどまり、REやTRU元素から容易に分離できる。FPの代表とされる¹³⁷Csについては分配比は非常に低く、10⁴以上のDFでAm等から分離できる。
- (3) ¹⁰⁶Ruについては、他のFPと異なり複雑な挙動をとる。その複雑な化学形によりシュウ酸を用いたダブルスクラブの洗浄においても充分な洗浄効果は得られず、クエン酸等の他の錯化剤あるいは洗浄部の温度制御等の検討が必要である。
- (4) 希土類元素やマイナーアクチニド(Am, Cm)に対する逆抽出には希硝酸が効果的であり、容易に有機相から逆抽出できる。
- (5) 逆抽出が困難であったPuについては、Na₂CO₃により容易に逆抽出できることが判った。したがって、これまで逆抽出が困難とされてきた原子価がⅣ価及びVI価のTRU元素についても炭酸化合物により逆抽出が可能であることが見出された。
これらの試験結果より、現時点では第3回試験の多分の分析結果が不明ではあるものの、TRU元素の選択的分離が可能であることが明らかになりつつある。
今後の課題としては、Ruの高DF化を目指した錯化法あるいは温度効果に関するさらなる検討が必要である。また、実高レベル廃液系での原子価調整法及びAm/RE分離法等についても検討を進めていく。

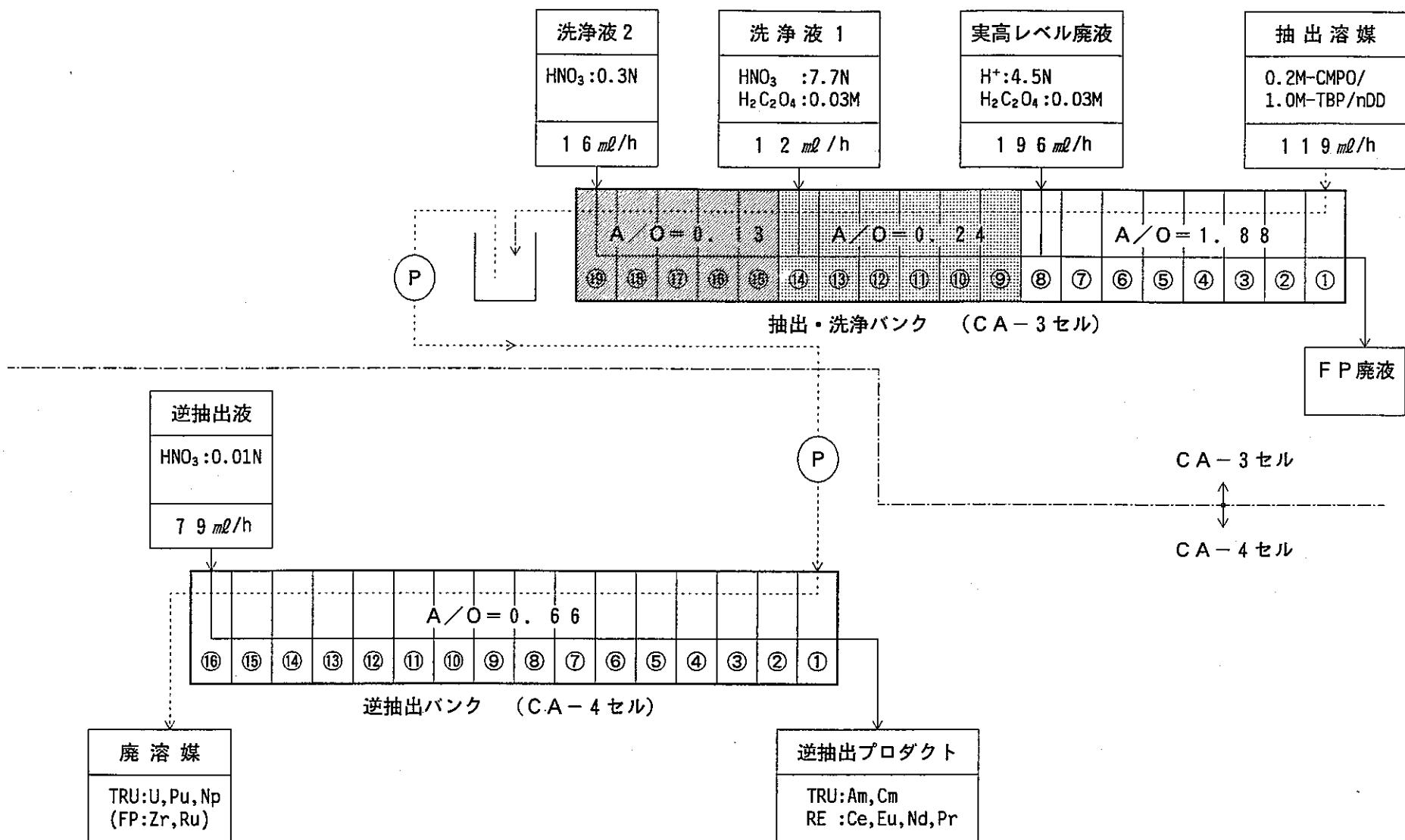


図 7-1 第2回連続抽出ホット試験フローシート

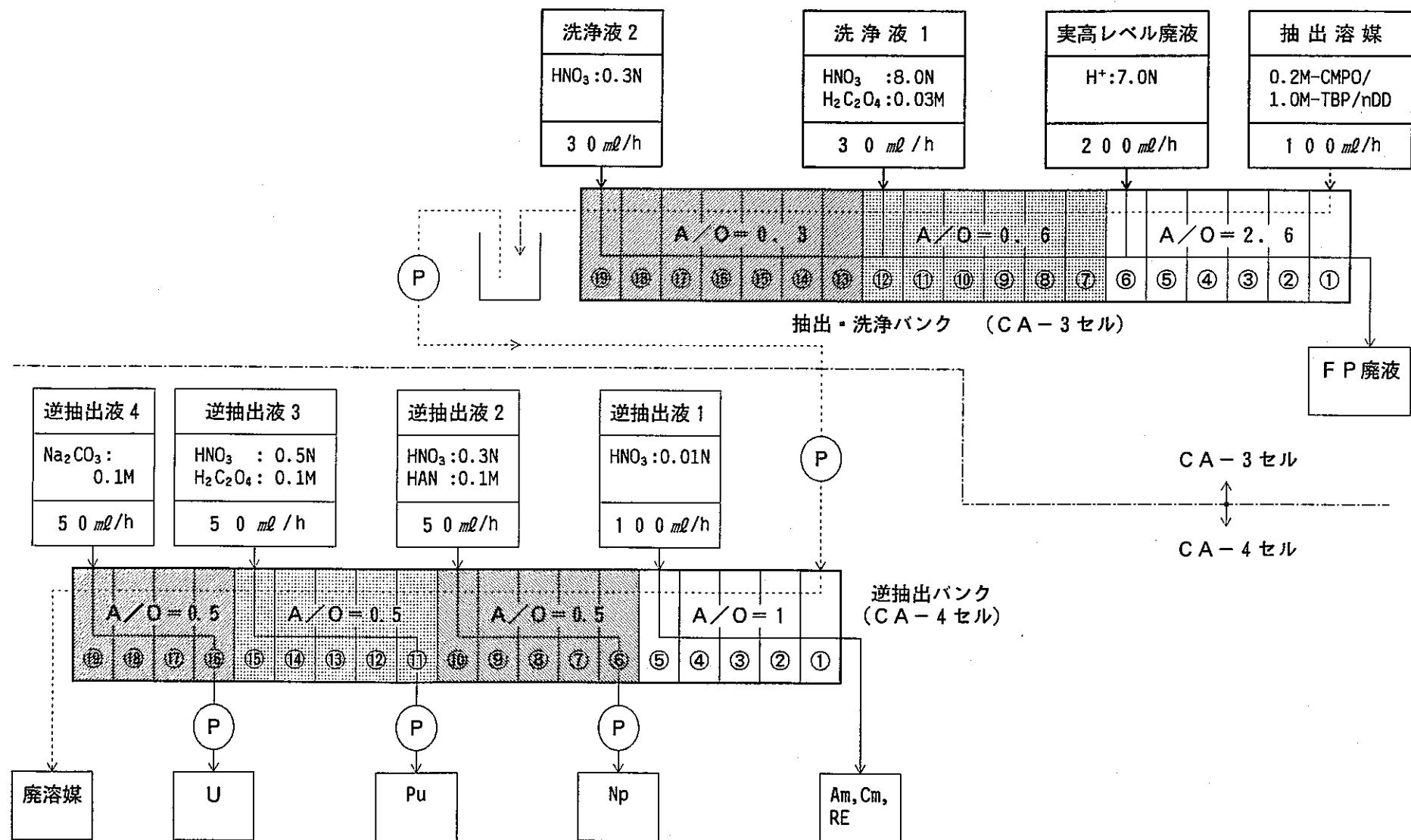


図 7-2 第3回連続抽出ホット試験フローシート

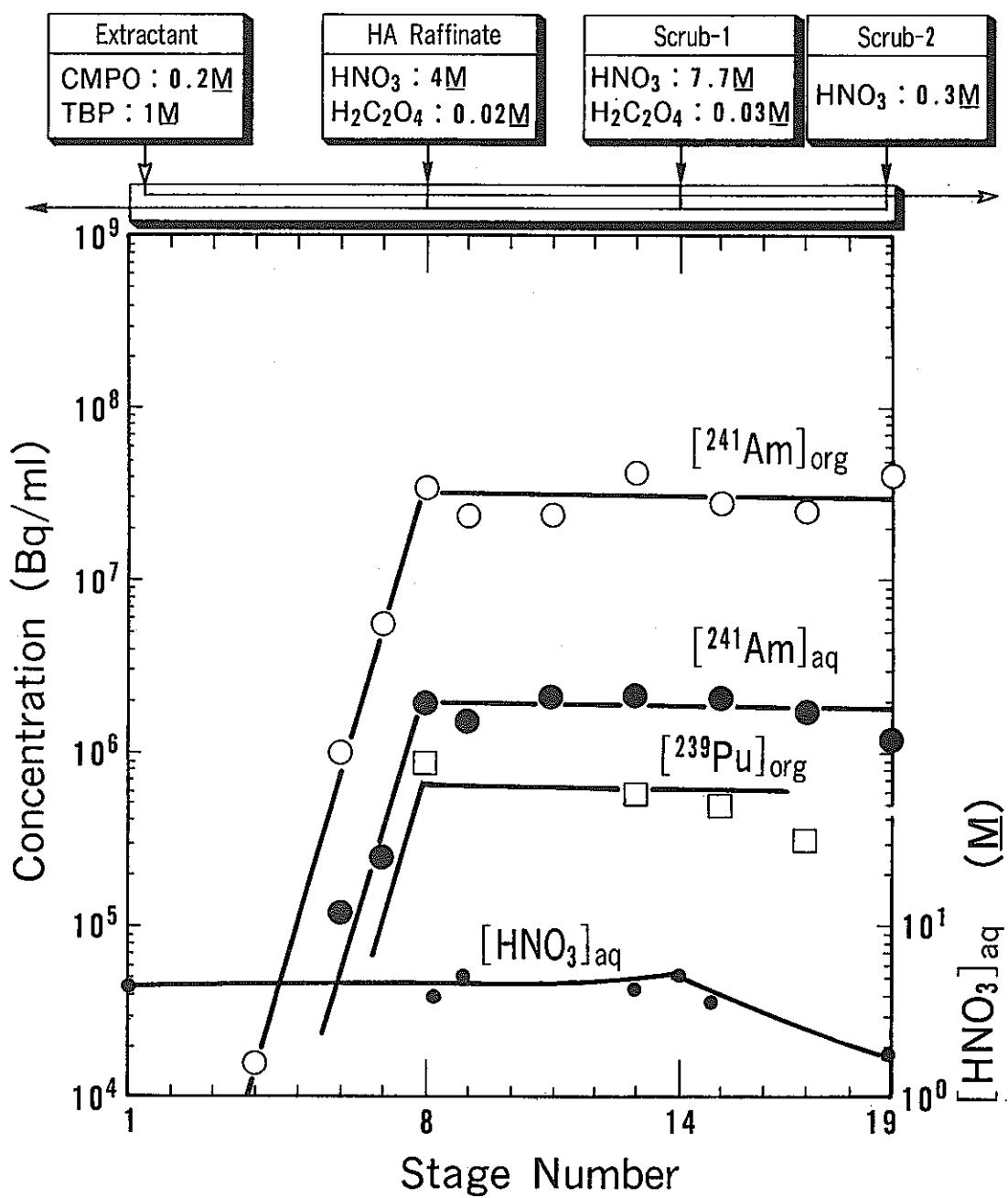
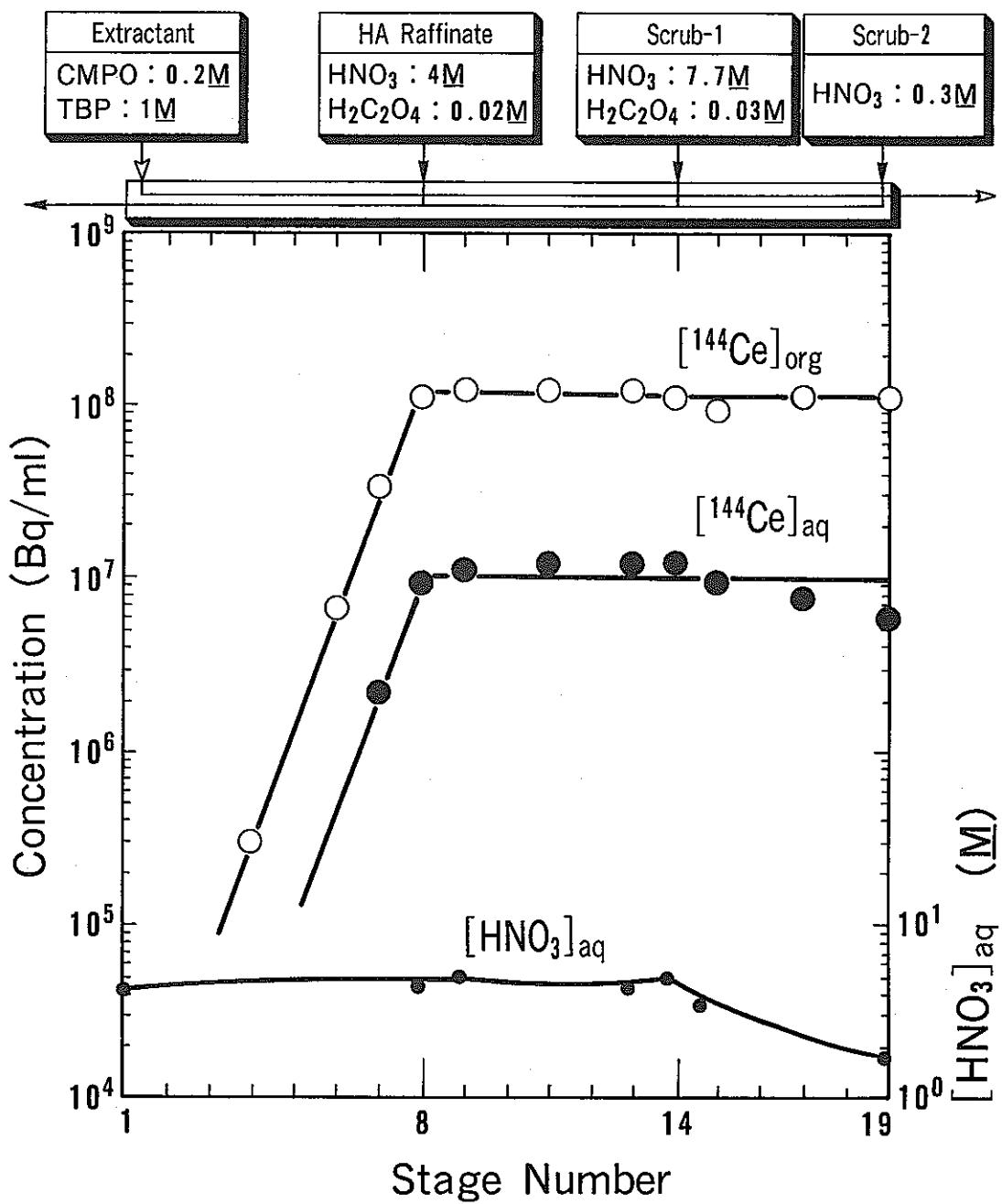


図 7-3 抽出・洗浄バンクにおけるアクチニド核種の濃度プロファイル（第2回試験）

図 7-4 抽出・洗浄バンクにおける ${}^{144}\text{Ce}$ の濃度プロファイル（第2回試験）

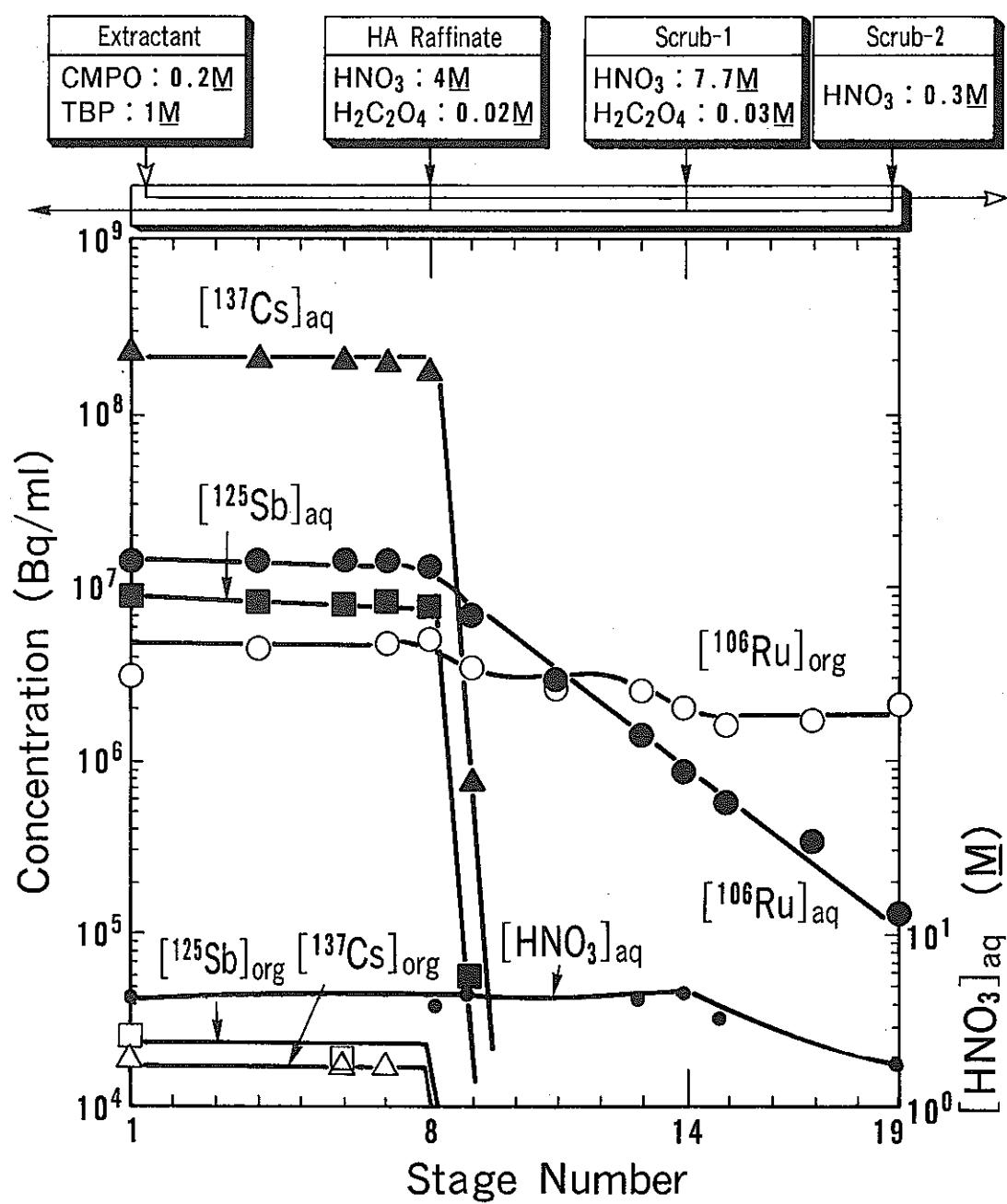


図 7-5 抽出・洗浄バンクにおける¹³⁷Cs, ¹²⁵Sbおよび¹⁰⁶Ruの濃度プロファイル
(第2回試験)

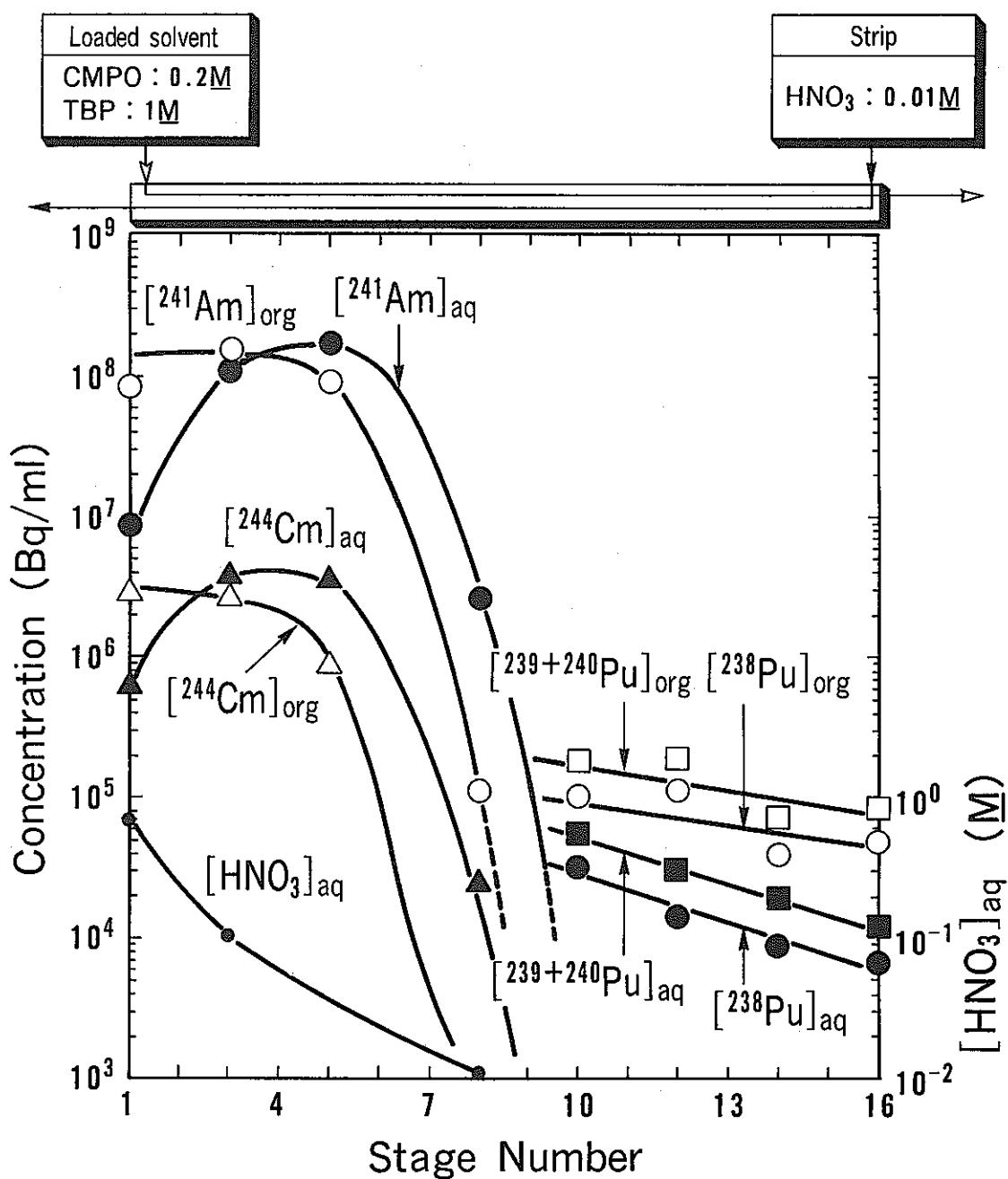
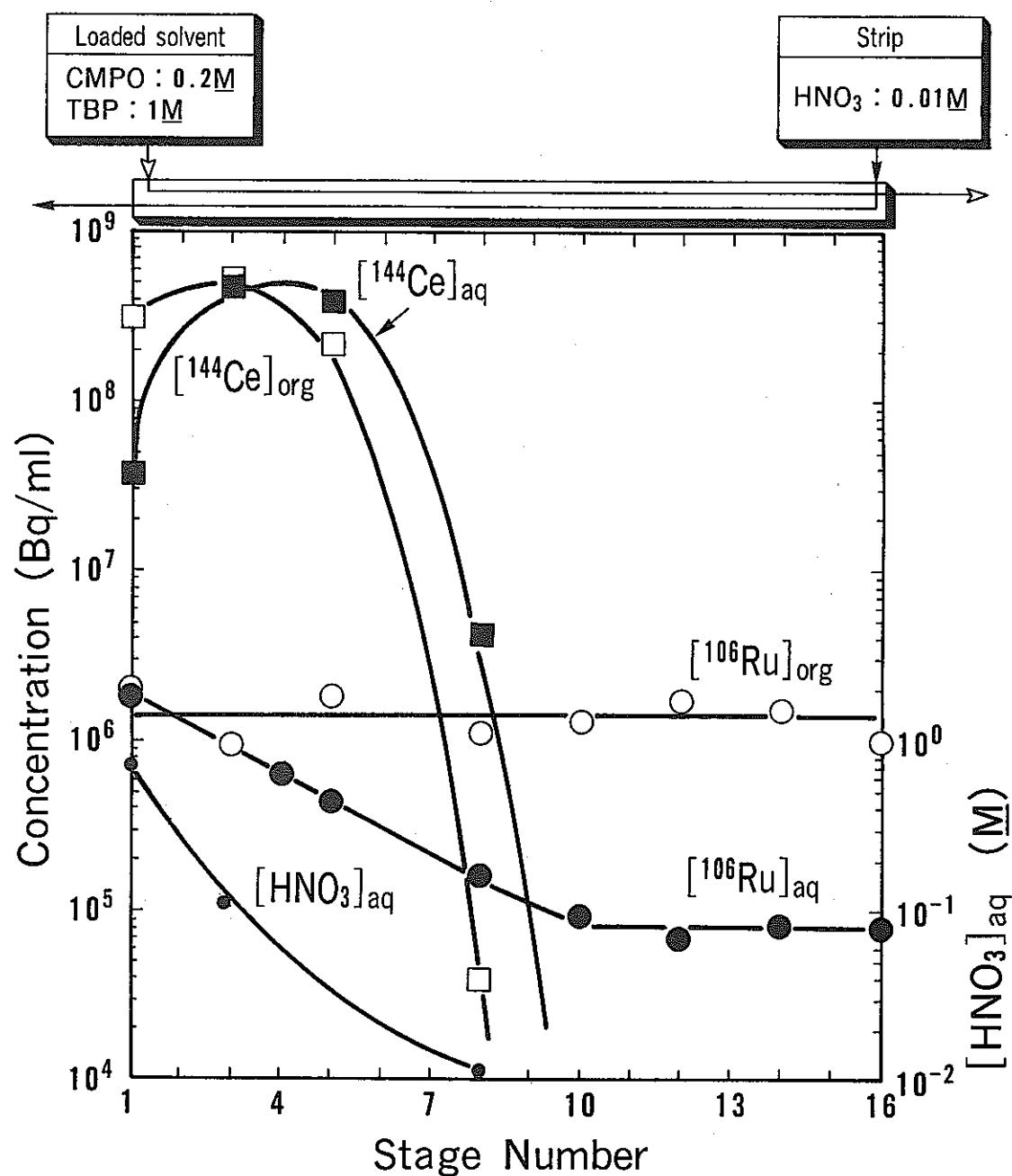


図 7-6 逆抽出バンクにおけるAm, CmおよびPuの濃度プロファイル（第2回試験）

図 7-7 逆抽出バンクにおける ^{144}Ce , ^{106}Ru の濃度プロファイル (第 2 回試験)

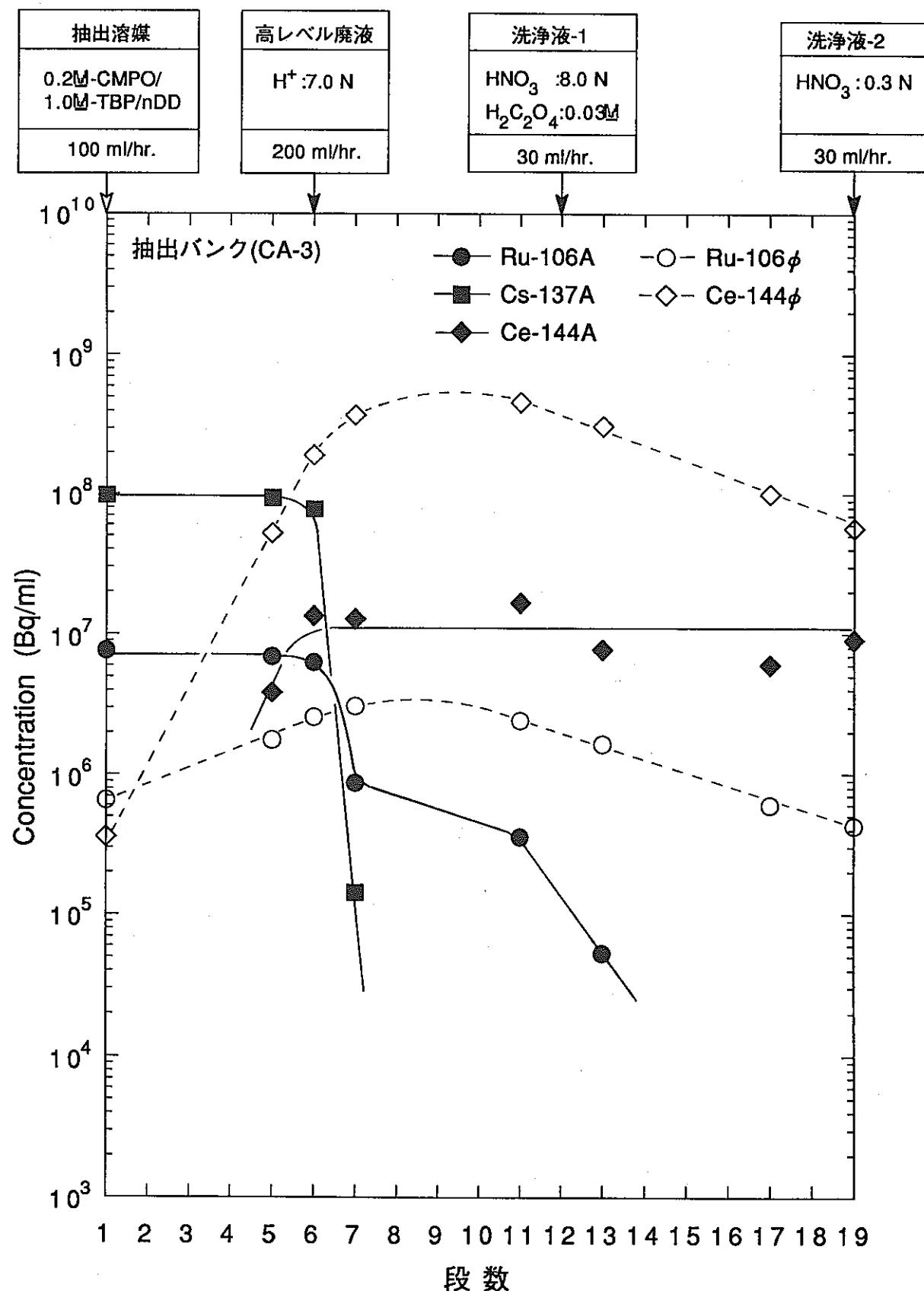


図 7-8 抽出・洗浄バンクにおける ^{106}Ru , ^{137}Cs および ^{144}Ce の濃度プロファイル
(第3回試験)

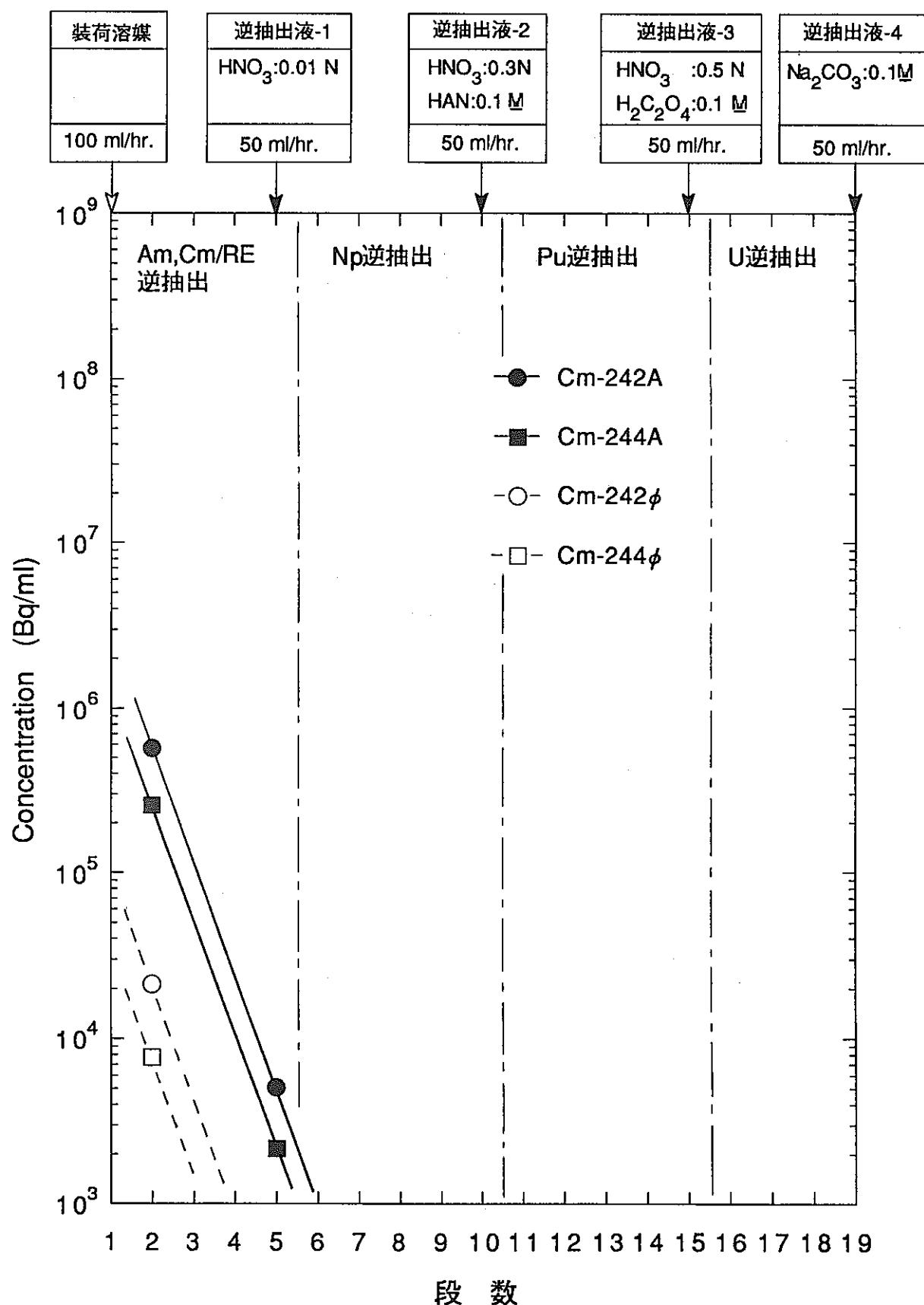


図 7-9 逆抽出バンクにおけるCmの濃度プロファイル（第3回試験）

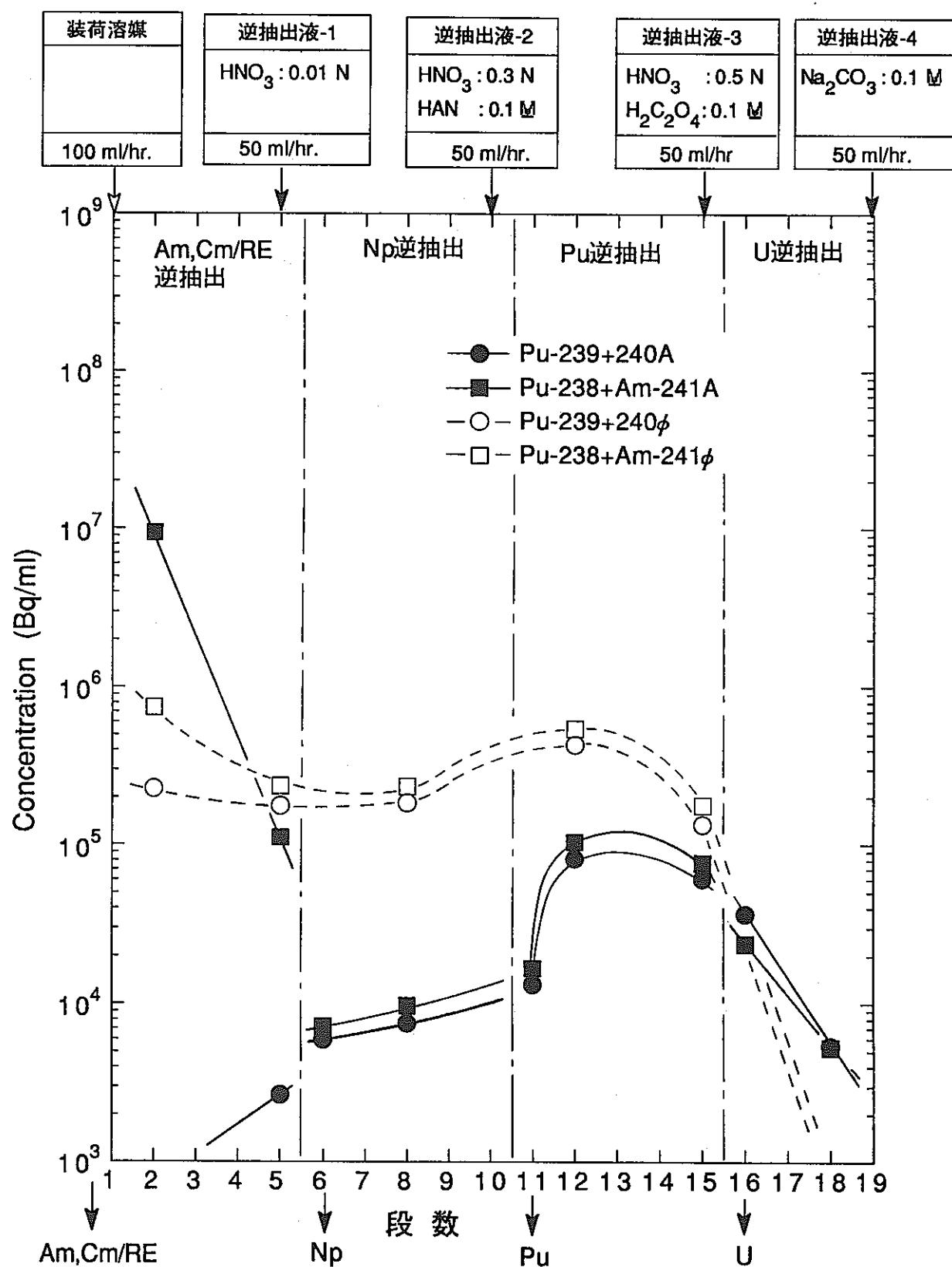


図 7-10 逆抽出バンクにおけるAmおよびPuの濃度プロファイル（第3回試験）

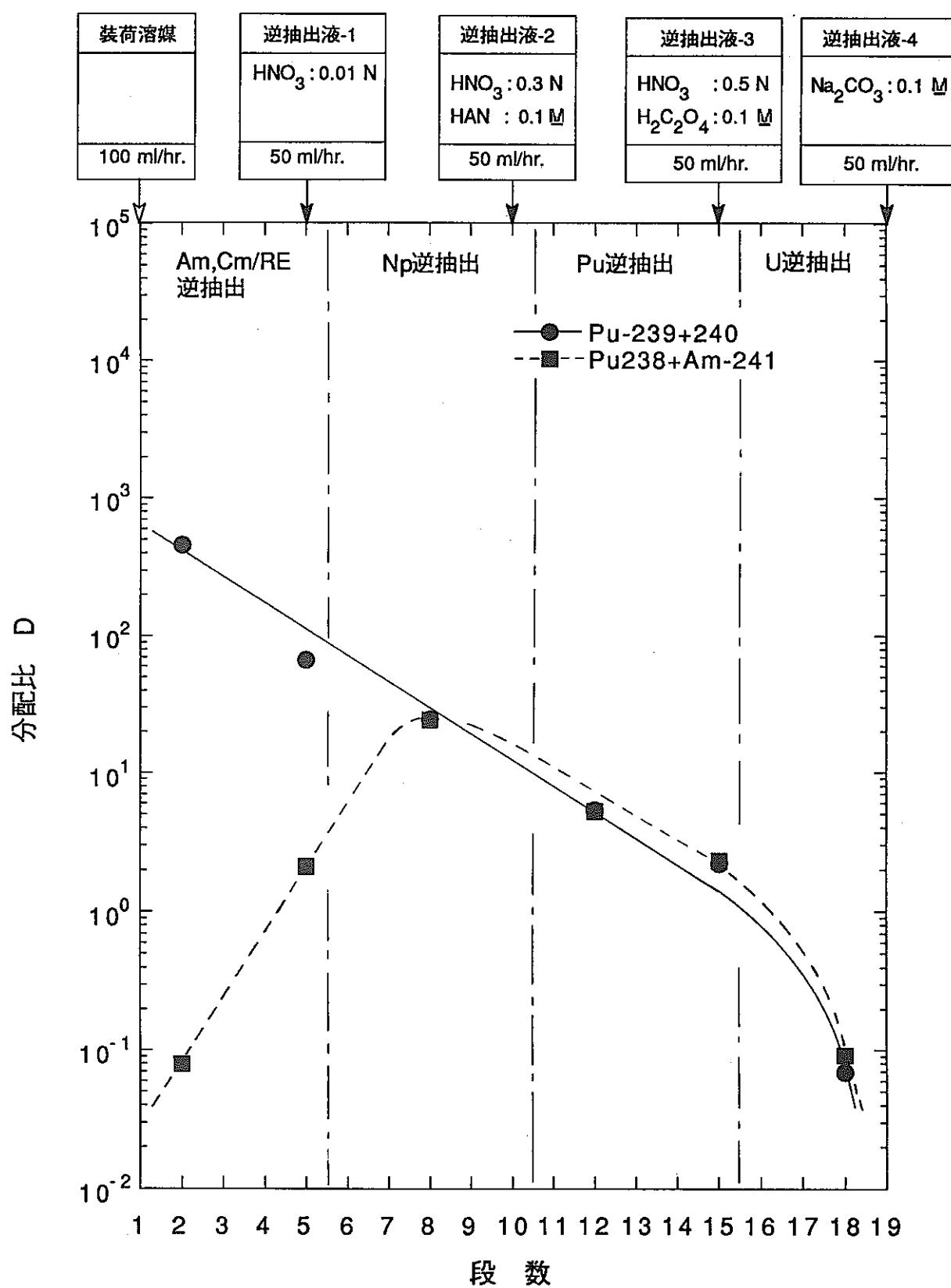


図 7-11 逆抽出バンクにおけるAmおよびPuの分配比（第3回試験）

8. 濡式分離試験用小型遠心抽出器の試作

実施場所 : 再処理技術開発部 CMS／PAS

8.1 まえがき

8.2 小型遠心抽出器の概要

8.3 今後の予定

8. 湿式分離試験用小型遠心抽出器の試作

8.1 まえがき

溶媒抽出法によるTRU分離基礎研究を進めている。本基礎研究では、各対象核種の分配特性を把握するため、バッチ抽出器及びフローシートの評価試験に小型ミキサ・セトラ（23cc／段；抽出部6ml, 分離部17ml, 16及び17段構成）を用いてきた。長期的には湿式分離工程に採用すべき抽出器として含有放射能及び再処理プロセスとの整合性、コンパクト性などの観点から現在までに開発してきた抽出器のうち、遠心抽出器が最も望ましいとされてきた。

平成3年度は、これらを受け湿式分離工程に遠心抽出器を採用するに当たっての課題を検討するため、多段から成る小型遠心抽出器の製作を行った。

8.2 小型遠心抽出器の概要

製作図を図8-1に示す。本遠心抽出器は、10段から成る向流連続抽出試験装置であり、最大流量6l/hの能力を有する。分離ロータは直径約30mm、長さ約80mmであり、混合部をロータとケーシングの間で行うアニュラータイプである。基本的にはANL (Algonne National Laboratory) で開発された遠心抽出器、PNCで開発されたRETF用遠心抽出器と同じ原理であるが、小型ロータを直列に10段組み合わせたもので、以下に示すような特長を有する。

- (1) 直列多段構造を有し、かつ同一パターンを採っているため、段数の増減は設計上極めて容易である。
- (2) 多段ロータの駆動は、1基の駆動モータを用い、ギヤボックスで各ロータに駆動力を分配できるようにした。かつ、各ロータは同じ回転方向が採れるギヤ配置とした。
- (3) ケーシングは多層構造とし、製作性を向上させた。
- (4) ロータ及びロータ軸受けアッセンブリーを一体として、ケーシングから容易に取り外せる構造とした。
- (5) 駆動モータ、ギヤボックス及びケーシングをそれぞれ独立させ、必要に応じ個別のメインテナンスが採れるようにした。

8.3 今後の予定

平成4年度より本小型遠心抽出器を用いた連続試験に入る。最終的には、ホットでの確証試験に応用する予定であるが、当面は模擬廃液を用い共存希土類元素の抽出、洗浄及びキレート法による相互分離、逆抽出試験と進める。本試験を通し、ホットセル内の試験にも採用できるよう、遠隔メインテナンス性、材料、ステージサンプリング性などの改良作業もコールド試験と合わせ進める。

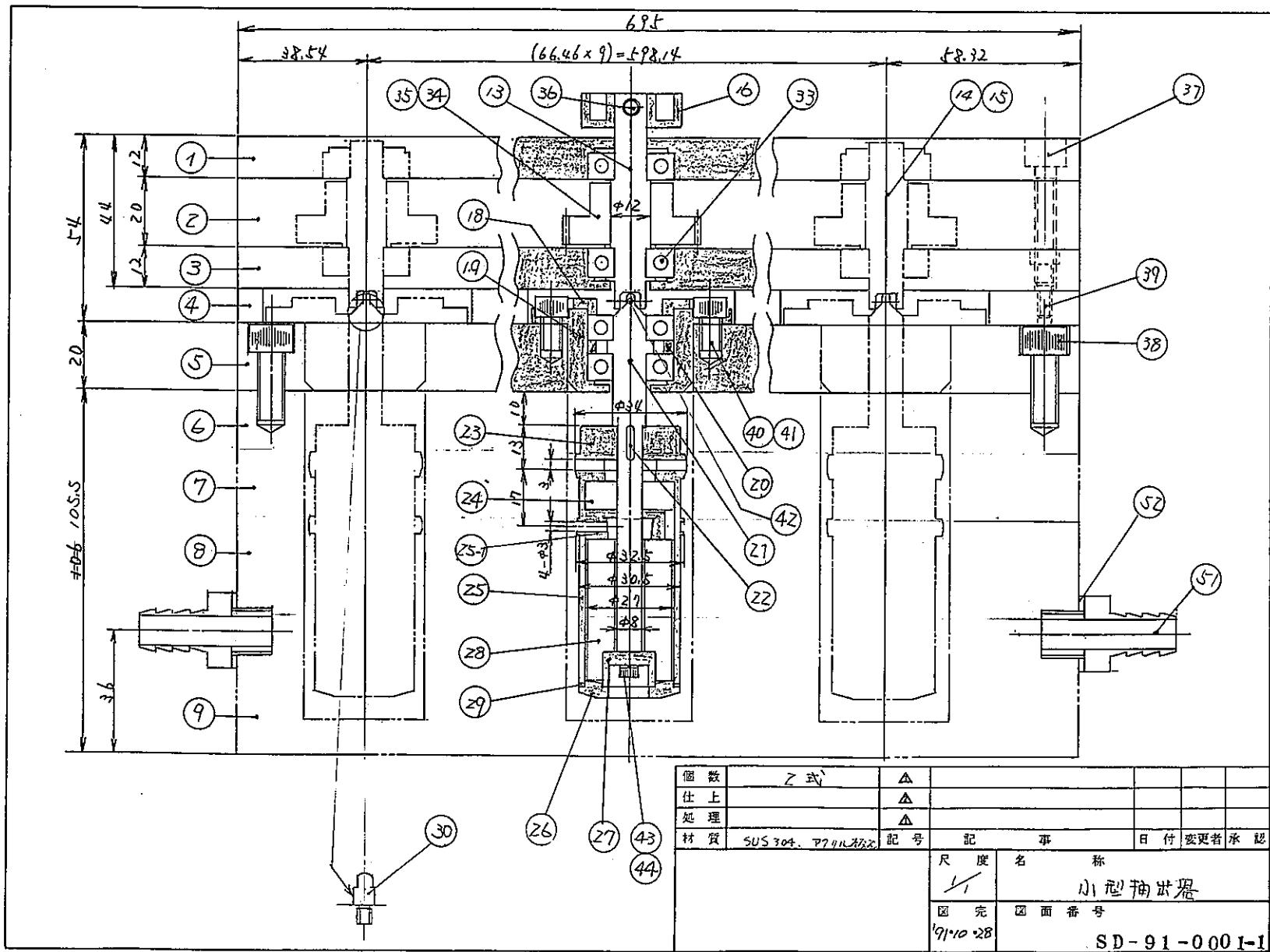


図 8-1 小型遠心抽出器製作図

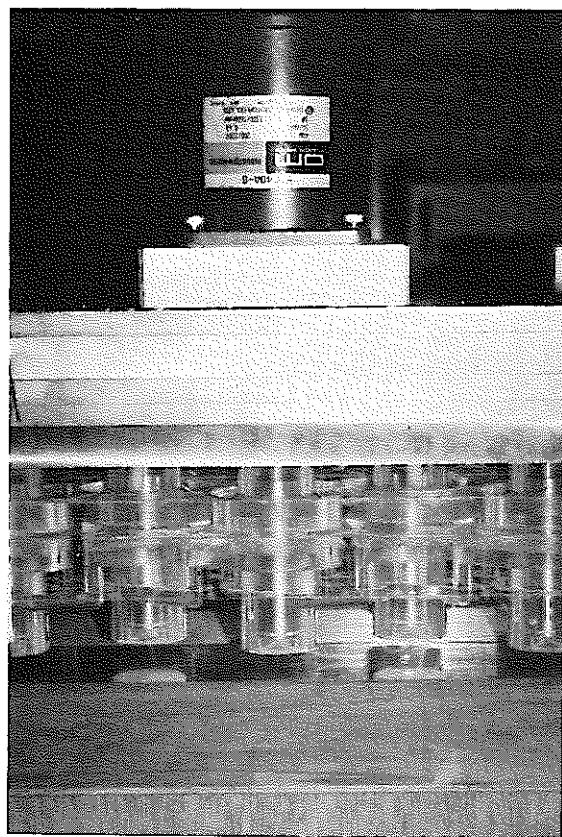
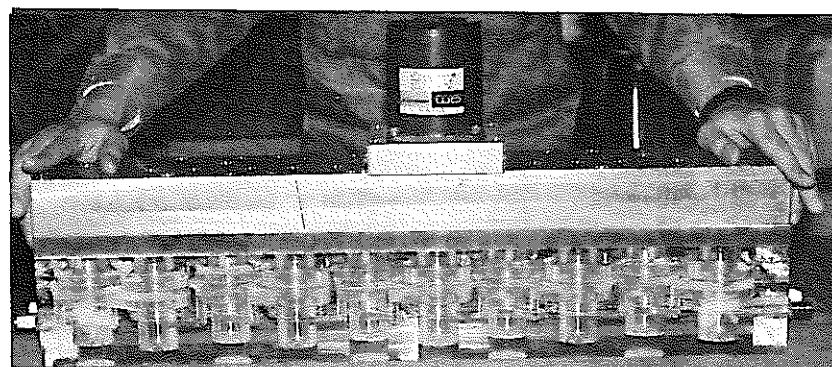


写真 8 - 1 小型遠心抽出器(1)

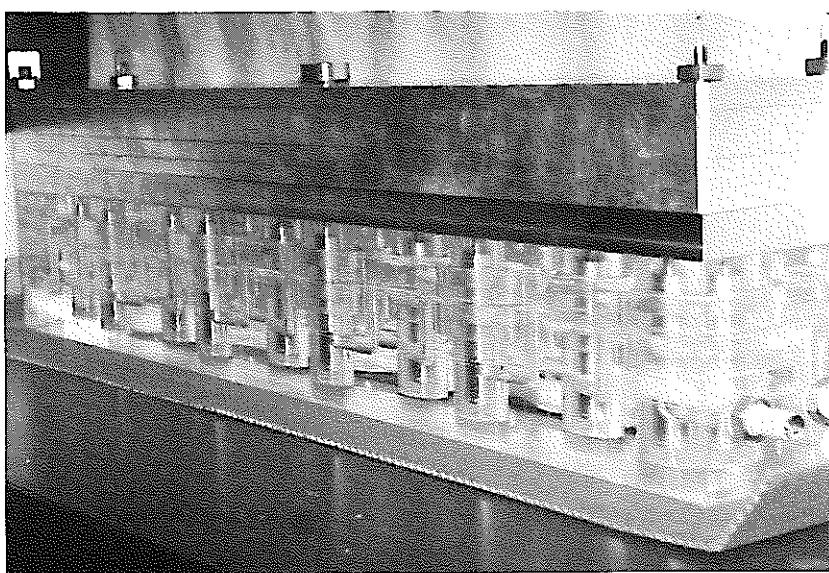
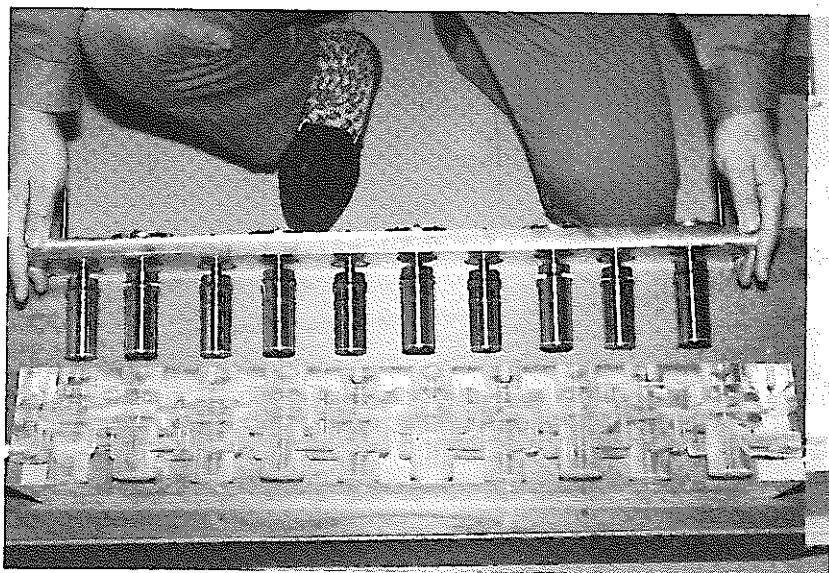


写真 8 - 2 小型遠心抽出器(2)

9. 外部委託研究概要

- 9.1 アクチニド金属イオン抽出に有効な有機溶媒合成の研究
- 9.2 廃溶媒処理の容易な抽出剤の開発
- 9.3 CMPOによる抽出プロセスにおける錯化挙動メカニズムに関する基礎化学的研究
- 9.4 CMPO溶媒洗浄特性等に係わる研究
- 9.5 TRUEXプロセスに関する技術調査支援に関する作業

9. 外部委託研究概要

9.1 アクチニド金属イオン抽出に有効な有機溶媒合成の研究

本研究では、核燃料サイクルを確立する上で最も重要と考えられるアクチニド金属イオン、及びその化学的挙動が多くの点で類似しているランタニド金属イオンの捕捉を可能にする配位子を合成し、ウラン、プルトニウムの抽出とその相互分離、超ウラン金属イオンの抽出及び希土類金属イオンの抽出・分離を達成することを第1課題とする。これらの金属イオン種について得られた速度、平衡に関する情報に基づいて、それ以外のグループに属する金属イオン種に対するアプローチを考え、第2段階の研究課題に取り入れることを目的とする。

平成3年度は配位子の合成探索を中心とし、広範な合成の可能性について検討した。まず、イソオキサゾール経由ルートが広範に利用できることを既に見出しているが、更に新しく1, 3-双極子付加を用いて、一段階で中間体ハロメチルイソオキサゾールを合成する方法を開発した。

カテコール型配位子については、カテコールから1ないし2個のカルボキシル基を位置選択的に一段階で導入する一般的な合成法を確立した。

オキシンについてもカルボン酸を導入することに成功し、これからエステル、またその還元により、容易にヒドロキシルメチル基に変換することを見出し、官能基導入へのルート開発を行うことができた。

一方連結ユニット、特に3次元連結ユニットとしては、トリス(ヒドロキシメチル)エタン、Cramが報告した^{1,2)}フェノール3量体についてオキシエチレン基の導入を試み、前者については合成法を確立した。後者については更に今後の検討が必要である。今後更に抽出剤としての機能を高めるために、水-抽出剤間の分配率を高めるために疎水性を高めた連結ユニット、また錯体平衡定数の向上を図るために空間的組織性の高い連結ユニットを検討する予定である。

合成法の探索、展開が中心であることから、金属イオンの抽出能についてはあまり検討していない。特にランタニド、アクチニド金属イオンに対する最適リガンドの合成には至っていないので、予備的な検討ではあるが、 β -ジケトンを有する協同的イオン捕

捉剤の合成を行い、ビス（ β -ジケトン）ポリエーテルについて抽出能を検討した。これはアルカリ金属イオンを水層から有機層に抽出する能力を有し、また2価の正電荷を有するアルカリ土類金属イオンに対しても有効であることを見出した。特に非常に長い半減期を有する核種を含むストロンチウムの抽出に最大抽出能を示したのは興味深い。さらに3価のランタニドイオンに対してもわずかながら抽出能を示した。さらに均一溶液中の蛍光消光能から、相互作用していることが見出され、今後価数を合わせた抽出剤を合成することにより、有力な抽出剤の開発が期待される示唆が得られた。

9.2 廃溶媒処理の容易な抽出剤の開発

現在Purex法による再処理プロセスで使用されているTBP、また高レベル放射性廃液中の超ウラン元素（TRU）の分離への適用が開発されているCMPOは、いずれもリン酸残基を含む抽出剤であり、またCMPOについてはアクチニドとランタニドの選択性を改善する必要がある。本研究では、アクチニドに対して選択性が高く、更にリン、硫黄、ハロゲンを含まず廃溶媒処理が容易である抽出剤を開発することを目的とする。

溶媒として7系列30種類の化合物を合成した。それらの金属イオン捕捉剤としての特性を主にアルカリ金属イオンを対象に検討し、ほぼ合成したすべての系列の化合物に良好な性質を認めた。そこでさらにランタニドとしてLa, Nd, Sm, Ybを対象にその抽出能を検討し、数種の化合物に良好な性質を示すことが認められた。ランタニドイオン抽出に対する酸性度の影響を検討したところ、どれも高酸性条件では良い性質を示さず、さらに置換基を換えた検討を必要とすることが明らかになった。ランタニドに対して良い性質を示したものについて代表的なアクチニドとしてウラニルイオンの抽出を試みたところ、pH4.2で約10%の抽出能を示すものが認められた。これらについても置換基を換えた検討を必要とすることが結論された。

DIAMIDE関連物質も平成3年度の研究で提案し、検討を加えたが、今までのところ目ざましい結果は得ていない。ただ官能基変換で得られる溶媒や、配位部位の組織化の方法で錯形成部位を組織化することについて、これらの今後の検討に大きな期待が寄せられている。

9.3 CMPOによる抽出プロセスにおける錯化挙動メカニズムに関する基礎化学的研究

平成2年度は、UやNdなどの錯体構造の解析を行ったが、本年度はCMPOのラントニド(III)に対する抽出挙動を、振とう時間、抽出剤濃度、硝酸濃度及び温度等に対する依存性についての研究を行った。

Pr(III), Nd(III), Eu(III)をラントニド元素の中から選び、それぞれの分配特性をバッチ法により解析した。

振とう時間依存性は、30, 45, 60℃の温度条件下においてほぼ10分で抽出平衡に達していると考えられる。そのため、実験の範囲内では抽出速度を算出するには至らなかった。抽出剤濃度依存性では、TBP-n-dodecane溶媒、CMPO-TBP-n-dodecane溶媒及び純粋なCMPOによる抽出の3種の溶媒で硝酸抽出とラントニド抽出について試験を行い、ラントニドの抽出の反応次数を検討した結果、抽出錯体の型は $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{CMPO}$ であると考えられることが分かった。

9.4 CMPO溶媒洗浄特性等に係わる研究

プロセス構築に必要な周辺技術として、溶媒洗浄、希釈剤洗浄に着目し、挙動把握ならびに機構解明のための基礎的な試験を実施した。

9.4.1 CMPO溶媒の放射線分解による生成物の同定

0.2M CMPOと1.0M TBPをn-dodecaneで希釈した溶媒を3M HNO_3 と接触させ、 ^{60}Co 線源を用いて 1.0×10^5 , 1.2×10^6 , 1.1×10^7 の線量で照射した。また、比較のため純粋なCMPOも液体の状態で 1.1×10^7 の線量で照射した。劣化溶媒の分析にはGC（ガスクロマトグラフィー）、FT-IR（フーリエ変換赤外分光光度法）およびGC-MS（ガスクロマトグラフィー質量分析）を用いた。GCによる分析で、劣化の進行は 10^7 程度の線量から顕著になり、CMPO単独では放射線分解はほとんど進行しないことが分かった。FT-IRでの分析により、アルカリ洗浄で除去が可能であるカルボン酸と思われる生成物が確認できた。GC-MSによる分析では、30種類もの不純物や劣化物が観察され、メチル(n-オクチル)(フェニル)ホスフィンオキシドとn-オクチル(フェニル)イソブチルカルバモイルホスフィンオキシドを同定した。

また、NaOHによる洗浄液をイオンクロマトグラフィにより分析した。いずれの照射

線量の試料においても、不純物と考えられるDBP, MBPが同定でき、 10^7 の線量ではさらに4種類の成分が観察された。

9.4.2 劣化溶媒に対する抽出・逆抽出挙動の把握

代表的なFP元素であるZr, Ru, Ce, Euを対象とし、劣化溶媒を用いて抽出および逆抽出の試験を行った。CeおよびEuの抽出率は約90%であり、シュウ酸存在下では、若干増加する傾向が見られた。Ruの抽出率は約60%程度であったが、シュウ酸を添加した場合にはZrの抽出率も同レベルまで低下する。照射線量が増加すると、CeとEuの抽出率はやや減少するが、Ruは増加する傾向がある。逆抽出は0.01M HNO₃で3回行った。CeとEuは容易に逆抽出されたが、RuとZrは逆抽出の回数を重ねるごとに、逆抽出はされるもののその効率は非常に低い。

9.4.3 溶媒洗浄挙動の把握

シュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、炭酸ナトリウムを洗浄剤として用い、劣化溶媒に対する洗浄試験を行った。劣化溶媒中の不純物および劣化生成物を最も効率良く洗浄できたのはTMAHであったが、多くの不純物/劣化生成物が除去できなかった。より有効な方法の開発が必要である。

EuとCeは容易に逆抽出されることから、いずれの洗浄剤でも洗浄効果は高いが、特にTMAHとシュウ酸ヒドラジンが効率的であった。RuおよびZrに対してもTMAHが有効であるが、洗浄剤濃度の低下に伴う効率の低下が顕著であった。

洗浄時のクラッドの生成も観察され、照射線量が高いものほど生成量が多くなる傾向が認められた。

9.4.4 希釀剤洗浄技術の検討

3Mおよび0.01M HNO₃に対してドデカンを用いた希釀剤洗浄を行い、振とう時間依存性等を調べた。水相中に溶解した溶媒成分をヘプタン抽出法により分析した。その結果、TBPとCMPOは硝酸濃度が低い方が溶解しやすいこと、CMPOの溶解量はTBPに比較して著しく小さいことが分かった。また、洗浄時間依存性は確認されず、5分以下の洗浄時間でほぼ平衡に達すると考えられる。CMPOの残留濃度は少なくともppbオーダーであり、ほとんど無視できるものと考えられる。

9.5 TRUEXプロセスに関する技術調査支援に関する作業

本年度は、TRUEX溶媒の劣化、抽出反応の数式化、アクチニドとランタニドとの分離、TRUEX法の実験方法に関する文献調査および整理作業を行った。以下にその概要を示す。

i) TRUEX溶媒の劣化

CMPO混合溶媒劣化について、主にANLの文献を中心に調査した。溶媒劣化は加水分解と放射線損傷の両面から研究されており、分解生成物の増加によりAmの分配比に及ぼす影響が調べられていた。

ii) 抽出反応の数式化

CMPO混合溶媒を用いたシミュレーションコード作成のための予備調査として、ANLの文献を中心に提案されている抽出反応をサーベイした。

対象とされていた化学種はHNO₃とAmやNdのⅢ価の元素が主であった。CMPOおよびTBPの濃度、活動度係数をパラメータとして理論的に求める方法と、実験データから直接実験式として求める方法の2種類のみを整理した。

また、硝酸の抽出では、SEPHISやMIXSETの抽出式の適用も選択肢の一つとして取り上げた。

iii) アクチニドとランタニドとの分離

Talspeak法やチオシアノ酸アンモニウムとDHDECMPを併用する方法、TPTZとジノニルナフタレンスルホン酸を併用する方法などについて調査した。

iv) TRUEX法の実験方法

主にバッチ法による分配比の測定、溶媒・試薬等、分析方法等の実験方法を整理した。

10. 平成 4 年度実施スケジュール

表10-1に平成4年度の湿式分離研究実施スケジュール及び表10-2に長期スケジュールを示す。長期的には、平成8年度を目標に基礎的研究に見通しをつけ、以降工学レベルの試験に移行する計画である。

表10-1 平成4年度湿式分離試験計画

項目	月	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
1. MSホット試験 (CPF)													第4回ホット試験 データ解析/レポート化
2. Np, Ruの化学形及び 原子価調整 (CPF)								HAW中のNp原子価調整					HAW中のRu化学形調査
3. 抽出 (EDF-1)													運転領域
4. 洗浄 (CPF)													
5. 逆抽出 (CPF)													
6. 実HAW分配試験 (CPF)													
7. Am/RE分離 (B棟/EDF-1*)													pH調整法検討*
8. 溶媒洗浄 (株日立製作所)													
9. 大学委託基礎研究													
10. 小型遠心抽出試験システム 準備 (EDF-1)													
11. TRUEXプロセス技術 調査 (ペスコ)													
12. 他抽出剤 (EDF-1)													
13. その他													

第3回試験データ解析/レポート化

HAW中のCe, Eu, Nd抽出反応確認 第3相生成及び構造解析 (NMR)
(抽出キャパシティの確認)

Ru洗浄法の改善

溶媒中のPu, U, Np酸化還元特性及び逆抽出法検討

バッチ抽出試験

非放射性希土類-DTPA
キレート剤による分離係数測定 Ce, Eu, Ndトレーサ分離試験 Am/Euトレーサ分離試験 pH調整法検討*

他法による分離法の検討 (電気化学/TP TZ他)

仕様書作成 起案 契約 メーカー委託

仕様書作成 起案 契約 (CMPO錯化機構/阪大, アクチニド抽出溶媒の合成/静岡大, 新抽出剤の合成/群馬大)

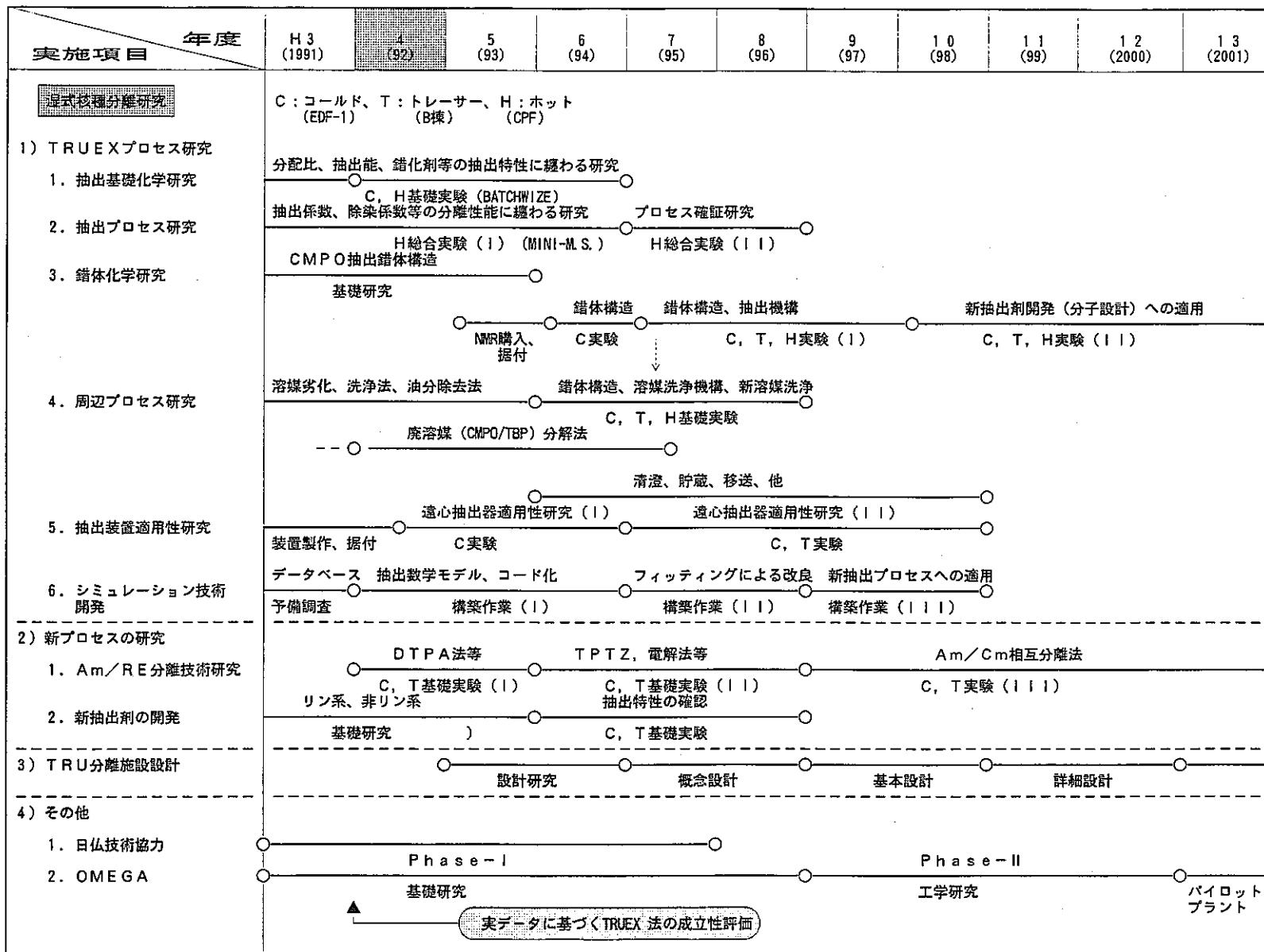
仕様検討 起案 契約 小型遠心抽出試験設備の自動化 モックアップ RE分離連続試験 (コールド) データ解析

仕様書作成 契約 メーカー委託

アミド抽出剤 他抽出剤合成 ウラン, コールド試験 合成 ウラン, コールド試験 他抽出剤検討

日仏会議 秋学会予稿 F再懇 秋学会 ISEC'93 論文提出 春学会予稿 春学会

表10-2 R & Dの今後の展開



11. 終わりに

本年度（平成3年度）実施してきた以上の各種試験の結果、CMPO抽出剤を用いることにより、高レベル廃液中に含有するTRUを硝酸濃度の調整をすることなくして直接、高除染係数で除去可能であることが判明した。これにより、本研究を開始するに当たり、TRU分離が技術的に達成可能かどうかを見極めることとした当面の目標に対して、プロセス化学上いくつかの課題を残すものの、ベンチスケールでは十分に達成可能であることが判明した。

以下にこれまでに明らかにされた事実を示す。

- (1) 高レベル廃液として、PBR再処理試験で発生した高レベルラフィネート（これを蒸発濃縮し、貯蔵しているものが一般的に言う再処理高レベル廃液）を用いた連続抽出試験の結果、含有TRUは99.9%（分析限界値以下）以上で除去可能であることが分かった。
(CPF第1, 2回ランの結果)
- (2) FP核種のうち、Ruについては約10%が抽出性で、このRuは高酸濃度ゾーンを設けたダブル洗浄法でも難しく、かつ希硝酸による逆抽出操作でも水相への逆抽出が困難な挙動をすることが分かった。
- (3) 高レベル廃液中のRu以外の主要核分裂生成物は、ほぼ完全に高レベル廃液中に留まる。
- (4) Npを定量抽出するには原子価を6価または4価とし、その逆抽出には5価とする必要があることが分かった。我々の方針としては、還元逆抽出法の提案を行っており、そのためには、フィード液中のNpを6価にする必要がある。
- (5) これまでの基礎研究の成果を反映させ、逆抽出法として含有TRUの選択的逆抽出の基礎的フローシートを作成し、ホット試験を実施した。（CPF第3回ラン）
- (6) CMPO/TBP/n-dodecane抽出剤は、ある濃度以上の金属イオンを抽出すると第三相を生成し、安定な抽出操作条件の維持に支障をきたす。この生成条件は、金属の種類、濃度、系の温度、硝酸濃度及びTBP濃度によって異なり、TBPが十分に存在する(1.4M)系では、CMPOに対してほぼ理論値に近い濃度の金属を抽出した場合に生ずることを確認した。フローシート条件の決定には、これらを慎重に考慮する必要があることが分かった。

- (7) 遠心抽出器は滞留時間が短く、溶媒劣化の軽減の観点から、高放射性物質を含有する溶液を対象とした溶媒抽出法では好ましい抽出器であるとされている。長期的には、湿式分離工程にも採用すべき抽出器として取り上げ、本年度、試験用小型遠心抽出器を3バンク（10段／バンク）試作を行い、次年度の各種試験に備えた。
- (8) 溶媒の劣化、洗浄に関する研究ではCMPO単独では極めて耐放射線性が良いが、 10^7 Rを超える線量条件で溶媒分解が顕著になることが判明した。また、従来のアルカリ洗浄法でもTBPからの劣化物については効果があるものの、CMPOの劣化と思われる不純物については、一部洗浄困難なものがある。しかしながら、界面クラッドの生成および防止法についていくつかの課題が明らかにされた。
- また、リン酸を含まない化合物である新抽出剤についても合成研究を各種大学の協力のもと、実施してきた結果、数十種の化合物を合成し、アクチニドとランタニドについて選択性の良い抽出剤の合成法を見出すに至ったが、抽出条件としてpH領域からしか十分な抽出性を示さず、我々の目的とする高硝酸条件からの抽出には、さらに試験・研究が必要であることが分かった。
- (9) 電気化学法を利用する、廃CMPO、TBP分解基礎試験に着手した。

12. 参考文献

- 1) 河田ら, 「湿式核種分離技術研究 -平成二年度実施概要及び今後の計画-」, 1991,
PNC ZN8410 91-171
- 2) 柴田雄次・木村健二郎監修 「無機化学全書XVII-3 放射性元素」, 1974, 丸善株
式会社
- 3) 角田ら, 「高レベル放射性廃液の群分離に関する研究 Dibutylbutylphosphonate
(DBBP) によるネプツニウムの抽出試験」, 1979, PNC SN841-78-07
- 4) 小山ら, 「東海再処理工場抽出工程での超ウラン核種 (^{237}Np , ^{241}Am , ^{244}Cm) の挙動」,
1985, PNC ZN841 85-58
- 5) W. W. Schulz et al., CMPOパンフレット
- 6) M. J. Steindler et al., "NUCLEAR TECHNOLOGY PROGRAMS SEMIANNUAL PROGRESS
REPORT", 1990, ANL-90/15
- 7) 西田ら, 「TRU湿式核種分離報告書」, 1991, PNC ZN8410 91-252
- 8) 駒ら, 「高レベル廃液からの湿式分離研究(V)」, 日本原子力学会 1992年春の年
会 C49
- 9) 根本ら, 「再処理高レベル廃液中のTRU元素の湿式分離研究 CMPOに対する高レベル
廃液中のFP, TRU元素の分配及び小型ミキサセトラによるフローシート評価試験[1]」,
1991, PNC ZN8410 91-180
- 10) 根本ら, 「動燃における遠心抽出器開発-ウラン試験」, 1988, PNC ZN9410 88-051
- 11) W. W. Schulz, E. P. Horwitz, "THE TRUEX PROCESS: REMOVAL/RECOVERY OF TRU ELEMENTS
FROM ACIDIC SOLUTIONS", I. CHEM. E. SYMPOSIUM SERIES No. 103
- 12) D. J. Cram, Angew. Chem. Int. Ed., 25 (1986) 1039

13. 成果物リスト

1. 技術報告書

- (1) 湿式核種分離研究－平成二年度実施概要及び今後の計画－, PNC ZN8410 90-171
- (2) 再処理高レベル廃液中のFP, TRU元素の湿式分離研究－CMPOに対する高レベル廃液中のFP, TRU元素の分配及び小型ミキサセトラによるフローシート評価試験〔I〕－, PNC ZN8410 91-180
- (3) 湿式核種分離研究－平成二年度コールド試験報告書－, PNC ZN8410 91-189
- (4) CMPOによる再処理高レベル廃液中のアクチニド元素の湿式分離研究, 動燃技報
- (5) PNC/CEA技術協力(湿式核種分離)第1回専門家会議報告, PNC ZN8600 92-002, PNC/CEA(FC)-P-001.
- (6) TRU湿式核種分離報告書－Pu(Ⅲ), Pu(IV), Np, AmのCMPO-TBP系溶媒による抽出特性－, PNC ZN8410 91-252

2. 外部発表

- (1) 高レベル廃液からのTRU元素の湿式分離研究(Ⅰ)－連続抽出試験におけるTRU及び希土類系FP元素の抽出挙動－, 原子力学会 1991年秋
- (2) 高レベル廃液からのTRU元素の湿式分離研究(Ⅱ)－連続抽出試験における非希土類FP元素の抽出挙動－, 原子力学会 1991年秋
- (3) 高レベル廃液からのTRU元素の湿式分離研究(Ⅲ)－アクチニド元素(Pu, Np, Am)の分配基礎試験結果及び東海再処理工場高レベル廃液における分配特性－, 原子力学会 1992年春
- (4) 高レベル廃液からのTRU元素の湿式分離研究(Ⅳ)－CMPO-硝酸系におけるNpの抽出挙動－, 原子力学会 1992年春
- (5) 高レベル廃液からのTRU元素の湿式分離研究(Ⅴ)－CMPO-TBP-n-dodecane溶媒における第三相生成, 消滅挙動－, 原子力学会 1992年春
- (6) Status of Actinides Partitioning Study in PNC, OECD/NEA国際会議'91

- (7) Some Modifications of the Purex Process for the Np Recovery , OECD/NEA国際会議 '91
- (8) Status of Actinides Partitioning Study Using TRUEX Process in PNC , 第一回日仏専門家会議
- (9) Studies on the Partitioning of TRU Elements in HAW at PNC , 第一回日仏専門家会議
- (10) Actinides and Fission Products Partitioning in Highly Active Raffinate from Purex Process by Mixer-settlers, 投稿論文 (Solvent Extraction and Ion Exchange)
- (11) 抽出技術の高度化とアクチニドの分離, 投稿論文 (原子力学会誌特集号)
- (12) 湿式分離研究の成果と課題, 高速炉燃料再処理懇談会(1)
- (13) 湿式分離研究の現状と成果について, 高速炉燃料再処理懇談会(2) (ZN1440 92-003)
- (14) Overview of R&D Program on Nuclide Partitioning and Transmutation (OMEGA) in Japan, NRC Symposium