

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]

再処理プロセス高度化に関する研究

—ピュアレックスプロセスにおけるNpの回収と除去—

1993年11月

動力炉・核燃料開発事業団
東海事業所

も
洩
意

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

開示する
ま内容漏
う特に注

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

再処理プロセス高度化に関する研究

—ピュアレックスプロセスにおけるNpの回収と除去—

実施責任者 富樫 昭夫

報告者 根本 慎一, 算用子 裕孝, 駒 義和

坂井 敏幸*, 岡本 隆*



要 旨

ピュアレックス再処理プロセスでNpをPu・Uと共に安定にかつ高効率で回収する方法について検討した。この検討結果をもとにC P Fで予備試験を実施し、一つの方向を見出すに至った。

検討および予備試験で得られた主要ポイントを以下に示す。

- (1) 共存する亜硝酸は第一サイクルの洗浄部でNp (VI) を抽出性の低いNp (V) に還元させ、回収率の低下をまねく。
 - (2) 亜硝酸は条件によりNp (VI) の還元剤として、または、Np (V) の酸化促進剤としての役割を果たす。
 - (3) 高率で安定にNpを回収するには、亜硝酸の影響を無視できるプロセス開発が重要である。
- 一方、C P Fのデータから、
- (4) 溶解液中に存在する多量のPuは、加温条件下においてNpの酸化に効果的役割を示すことが期待できる。
 - (5) Pu (VI) の存在はNp (VI) の安定剂的効果を示すことが期待される。これは、Pu (VI) 共存系でNpはほぼ全量がPu・Uと共に抽出回収され、抽出器内での亜硝酸との反応に起因するNpのアキュムレーションも観察されなかったことによる。

以上、現段階ではメカニズムまで論ずるに十分なデータは確保していないが、高度化ピュアレックスプロセス技術開発の一環としてのNp共抽出について一つの開発方向を見出すことができた。すなわち、現状のピュアレックスプロセスではPuをUと共に抽出するためその原子価を最も抽出性の高い4価としてきたが、本研究ではPuの原子価を6価もしくは4価との混合系とすることによりNp (VI) と亜硝酸との反応を阻止し、安定に高率でNpを共抽出できる可能性があることを明らかにするとともに、C P Fで予備的試験を行い、その見通しを実験的に確認した。

再処理技術開発部 プロセス・分析開発室

*常陽産業(株)

目 次

1. まえがき	1
2. 分離対象核種と必要回収率	3
3. 動燃におけるNp回収技術開発の過去の実績	5
3.1 亜硝酸濃度コントロール法によるNpの回収 (Npの酸化回収法)	5
3.2 硝酸ヒドロキサミン (HAN) によるNpの還元回収法	7
4. 調査結果を基にしたNpの回収方法についての考察	9
4.1 主工程側 (Pu・Uストリーム側) からの回収	9
4.1.1 抽出工程内での酸化反応の利用	9
4.1.2 調整工程であらかじめ酸化する方法	11
4.2 高レベル廃液からのNpの回収	12
5. C P F におけるNpの抽出挙動調査	15
5.1 F B R 燃料再処理フローシートにおけるNpの物質収支	15
5.2 F B R 燃料再処理におけるNp回収法の検討	15
5.2.1 溶解液中におけるNpの原子価	16
5.2.2 抽出工程におけるNpの挙動	19
6. まとめ	21
7. 引用文献	23

1. ま え が き

使用済燃料中にはPuを始め、Np, Am, Cm等の超ウラン元素 (MA : Minor Actinides)が含まれている。このうち、核燃料物質であるUおよびPuは再処理工程で回収され、他のMAは核分裂生成物と共に高レベル廃液として管理されてきている。

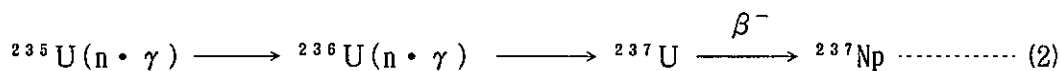
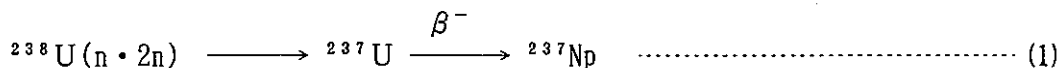
最近、共存するMAについても他の核分裂生成物から分離し、Puと共に高速炉等で燃焼、もしくはより短半減期核種へ変換することの必要性が論じられてきている。

高レベル廃液中のMAに関する分離研究は、1970年代に主に米国において活発に進められた経緯がある¹⁾。これは高レベル廃液から長寿命核種 (主にアクチノイド) を分離し、高レベル廃液の固化体中の長寿命核種を低減し、固化体の貯蔵に必要なサイト条件や固化体マトリックス等について要求される貯蔵管理条件を低減することとされていたためである。

一方、同時期にはMA元素の有効利用の観点から、Np等の回収にも注目され、各国の再処理プラントにおいてU、Puの回収対象核種と共にNpの挙動についても調べられてきた²⁾。これは、²³⁷Npは再び中性子を照射することにより良質の²³⁸Puに変換できるためである。

この²³⁸Puは表1³⁾に示すように87.74年の半減期を有し、 α 崩壊に伴って生ずる γ 線の割合が非常に低く、かつそのエネルギーが極めて低い。さらに²³⁸Puは0.5w/gという比較的高い比出力⁴⁾を持つことも他の核種にない特徴である。これゆえに γ 遮蔽の不要な熱源やアイソトープ電池、医療用電池 (心臓ペースメーカーの電源) への応用の面より、再処理工程から²³⁸Puの親元素である²³⁷Npの回収に力が注がれていた。

ところで、²³⁷Npは原子炉内で次に示す2種の核反応により生成する⁵⁾。



このうち、高速炉においては(1)の反応が、熱中性子炉では(2)の反応が支配的となる。燃料1 t当たりの収率⁴⁾についても炉によって異なり、熱中性子炉で794g、高速炉では294g程度である。CPFでこれまで使用してきたFBR照射済燃料中に存在するNp量は1 t当たり200g~300gに相当する。このようにNpはPuに次いで含有量の高い核種 (高速炉の場合は

Amの方が高い)であり、その半減期も 2.14×10^6 年と長く、高レベル廃棄物管理に与える負担も大きい。

以上のように、使用済燃料中に共存するMA元素の分離・回収は有効利用と高レベル廃棄物の管理の2つの目的から、当時の技術開発が進められていた。

最近では前述したMA核種の分離技術開発に加え、ピューレックスプロセスの高度化の一環としての開発に目が向けられてきている。つまり、比較的原子価調整し易いNpはピューレックス法の改善によりU・Puと共に分離し、消滅もしくはより短半減期核種への変換を目的にPuと共に高速炉へリサイクルする方向で、また高レベル廃液中に共存するAmやCmはより抽出性の優れた2座配位型抽出剤等⁶⁾により他のFPから分離回収し、上記のNpと同様にPuと共に高速炉へリサイクルするといった技術開発に移行してきている。

このような技術開発の動きは仏国⁷⁾においても見られ、スピン計画と称してピューレックスプロセス改良の観点からの“PURETEX”と高レベル廃液中のMA分離のための“ACTINEX”の両プログラムをすでにスタートさせている。

本報告書は、動燃ですでに着手してきたピューレックスプロセスの高度化技術開発の一環としてNpをU・Puと共に抽出するために実施した予備試験結果の概要ならびに有効利用との観点から過去に実施したNp回収試験などの調査結果をまとめたものである。

2. 分離対象核種と必要回収率

1974年から5年間にわたり動燃で実施してきた高レベル廃液中のMA核種の分離技術開発（当時群分離研究と称していた）⁸⁾の中で、ORNLおよびHanfordでの評価をもとに目標回収率と対象核種を述べている。基本的には軽水炉燃料（燃焼度：33,000MWd/t，冷却期間：90日，U・Puの回収率：99.5%）を対象としORIGEN CODEによって計算された結果（表2）をもとに検討されている。この表の中で、危険性のランクを定めるうえで対象になると考えられる核種は、アクチノイド（U, Np, Pu, Am, Cm），I-129, Tc-99, Sn-126, Zr-93, Cs-135, Sm-151およびNi-59とされている。これらはいずれも、表2に示すように約100年以上の長半減期をもつ核種である。さらに回収率を定めるにはORNL⁹⁾ではその固化体の単位体積当たりの放射性物質濃度を（MPC）wレベルまで希釈するに要する水の体積を危険性指数（Hazard Index）として評価した。また、Hanford¹⁰⁾では固化体の比放射能を危険性指数として評価している。

これらはいずれも1000年後における固化体の危険性を天然に存在するウラン鉱石に匹敵するレベルに下げるにはどの核種をどの程度の回収率で除去すれば良いかを決めている。表3は、LWR再処理工程の前提をU・Pu回収率：99.5%，ヨウ素回収率：99.9%，H³，希ガスは100%揮発すると仮定し、高レベル廃液中に含まれる成分の危険性の割合を示したものである。アクチノイドの中ではAm, Cmが1000年程度まで影響をもたらす、それ以降は²³⁷Npが支配的となる。表4には、1000年後の危険性指数をウランのピッチブレンドの5%に減少させるに必要な再処理工程を含めた総回収率として、ORNLで評価された値を示した。10³以上の除染係数が必要な核種はPu, AmおよびCmである。図1には上記除染率で処理した高レベル固化体の危険性指数の時間変化を示した。1000年以内は主にFP（Sr-90，Cs-137）の崩壊に基づき減少するが、その後はピッチブレンドの5%を保ち、アクチノイドの除去効果が認められる。

これらは主に1970年ごろに評価されたものであるが、現在でも高レベル廃液中のMA含有量に対する考え方は変わっていないとし、本研究でも同じ目標値を設定し技術開発を進めている。なお、²³⁷Npについては比放射能が低いため、他のMAに比べると95%（FBRで70%）の除去率で十分であると評価されているが、本研究ではAm, Cmと同等の10³の

除染係数を目標としている。

また、Npについてはその化学的性質を利用し高レベル廃液側には排出せず、U・Puと共にピューレックスプロセスで回収することを前提としている。つまりピューレックスプロセスの高度化に関する技術開発の1ステップと捉えている。

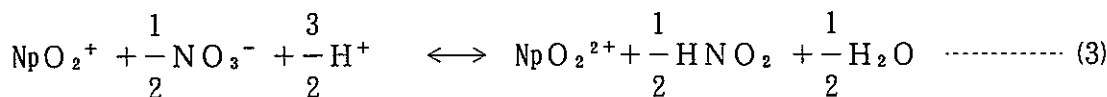
3. 動燃におけるNp回収技術開発の過去の実績

動燃におけるNp回収技術開発は前述したように有効利用の観点から坪谷らによって進められ、1971年に報告^{11, 12, 13, 14)}されている。当時は、東海再処理工場の抽出フローシートを対象とし、U・Puの回収に影響を与えずにNpを抽出することを前提とした開発方針をとっていた。この方針は高レベルラフィネートのような高放射性系での取扱いを避け、精製コストの上昇を抑えるためでもあった。技術開発は再処理工程の主要なポイントに着目してシステムティックに進められてきており、現在でもこれらの知見は貴重である。以下に坪谷らから報告されている内容の概要をまとめた。

3.1 亜硝酸濃度コントロール法によるNpの回収 (Npの酸化回収法)

Npはピューレックスプロセス内で4価、5価および6価の原子価をとり得るが、共除染工程の基礎研究においてはNp(V)とNp(VI)の平衡関係および共存するNO₂に着目し、平衡定数および酸化還元速度を実験的に求めている。

硝酸溶液中におけるNpは、



によりNp(V)とNp(VI)の平衡関係が成立する。

(3)式よりみかけの平衡定数(K)は、

$$K = \frac{[\text{Np(VI)}] [\text{NO}_2]^{1/2}}{[\text{Np(V)}] [\text{HNO}_3]^2} \quad \text{----- (4)}$$

で示すことができる。坪谷らは(4)式を下式に変形して、

$$\frac{[\text{Np(VI)}]_{\text{eq}}}{[\text{Np(V)}]_{\text{eq}}} = K \cdot [\text{HNO}_3]^n [\text{NO}_2]^m \quad \text{----- (5)}$$

実験パラメータとして[HNO₃]濃度を取りnを、また[NO₂]濃度をパラメータとしmをそれぞれ求め、平衡定数(K)を算出した。結果を図2、図3に示す。これらの結果から、

$$\frac{[Np(VI)]_{eq}}{[Np(V)]_{eq}} = K \cdot [HNO_3]^3 [NO_2]^{1/3} \quad \text{..... (6)}$$

$$K = \frac{[Np(VI)]_{eq} [NO_2]^{-1/3}}{[Np(V)]_{eq} [HNO_3]^3} = 1.2 \times 10^{-3} \quad \text{..... (7)}$$

を報告している。さらに、酸化還元速度を求めるために t 時間後における Np (V) 濃度を X_t, 酸化還元平衡時の Np (V) 濃度を X_{eq} とした。この関係から、

$$X_t = T \cdot A_t$$

$$X_{eq} = T \cdot A_{eq}$$

ここで、Tは980.5nm におけるNp (V) の分子吸光係数、A_t , A_{eq} は時間 t, 平衡時の吸光度である。結果を図4 および図5 に示す。HNO₃ - NO₂ - Np水溶液系で、log | X_t - X_{eq} | 間に対して直線的に減少しており、Npの初期原子価が5価の場合は A_t > A_{eq} , 6価の場合は A_t < A_{eq} であるから、反応速度式は次式で示されるとしている。

$$\frac{d [Np(V)]}{dt} = -K ([Np(V)] - [Np(V)]_{eq}) \quad \text{..... (8)}$$

K = 8.9 (M · min⁻¹) 23 ~ 25 °C

図6, 図7はピューレックスプロセスの第一サイクル条件下での連続試験条件と結果の濃度プロファイルであるが、NO₂ 供給量によってNpの製品流側(有機相側)への回収率が変化し、4.2×10⁻¹MのNaNO₂の供給で11%のみしか回収されない。供給液中のNpは(3)式の平衡関係が成立しているためNpは5価と6価が共存している。これが連続抽出器内の抽出部では、Np(VI)がTBPに抽出されるため(3)式は右側へ進行する。つまり、抽出部では酸化反応が主に起こる。これに対して、洗浄部ではTBPに抽出されたNp(VI)とNO₂が共存する系となり、抽出部とは逆に(3)式が左向きに反応が進行し還元反応が主に起こる系となる。このため抽出部ではNpの抽出が、洗浄部では逆抽出が生じ、図7のように抽出器内でNpのアクキュレーションが起こる。結果として、フィードされたNpはU・Puストリーム側と高レベルラフィネート側へ分散する。

坪谷らの研究の中で注目されることは、Npの回収率を向上させる上での最重要点は洗浄部におけるNO₂によるNp(VI)の還元反応とし、洗浄部でのNO₂分解法を検討したことである。

図8は、洗浄部でのNO₂による還元反応を防止するためにフィード段からNO₂の分解剤としてヒドラジンを供給した結果得られた濃度プロファイルである。

ヒドラジンによるNO₂分解効果が認められ、これに伴いU・Puストリーム側への回収率を90%に上昇させている。しかしながら本法は条件によって含有量の異なるNO₂を安定に、かつヒドラジン過剰にならないような条件で確実に分解することが要求される。つまり、大過剰にヒドラジンを添加するとNO₂分解後も水相系に残り、それによるPuの還元（速度が遅い）をはじめ、高レベル廃液への混入などの課題を残すこととなる。

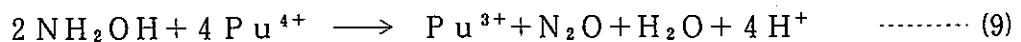
3.2 硝酸ヒドロキシルアミン（HAN）によるNpの還元回収法

本項では、高レベル廃液中に共存するNpの分離回収法として角田^{15, 16)}らによって実施された結果についてまとめた。

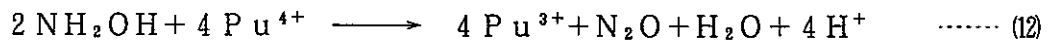
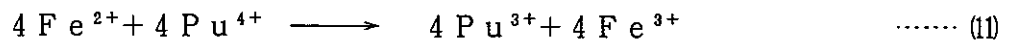
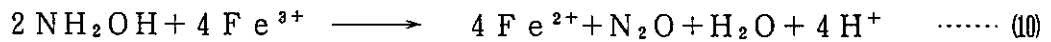
角田らは抽出剤としてDBBP (Di-butyl-butyl-phosphonate)を選択し、表5に示す組成の模擬高レベル廃液からのNpの回収試験を実施した。

硝酸溶液中におけるNpのDBBPに対する抽出性は図9に示すように原子価によって異なり、Np(IV) > Np(VI) >> Np(V)の順である。この研究の中で注目されることは高レベル廃液中に含まれるPuやNpの還元法である。つまり、ある還元条件を与えることによりMAのうちPuを3価、Npを4価に還元し、選択的に抽出分離を試みていることである。

これは、J. M. McKibbenらの報告¹⁷⁾に基づき検討されたもので、硝酸溶液中におけるPu⁴⁺は硝酸ヒドロキシルアミン（HAN）で下式に基づき還元される。



その還元速度は図10に示すように、硝酸濃度に支配され高濃度ほど遅くなる。2.4N程度の硝酸濃度では60%還元するのに約10時間も要す。ところが、この系に硝酸第2鉄 [Fe(NO₃)₂]が加わると、図11に示すように、ほぼ同条件下で30倍以上の速度で還元される（60%のPu還元約18分で達する）。J. M. McKibbenらはこの理由として触媒効果を挙げ、以下のように説明している。

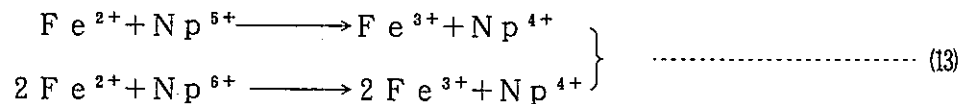


共存する Fe^{3+} を(10)式に基づきHANで還元し、得られた Fe^{2+} で Pu^{4+} を(11)式に基づき還元する。結果として、見かけ上(12)式が成立する。 Fe の存在は(12)式にはあらわれないため触媒的效果と理解できる。

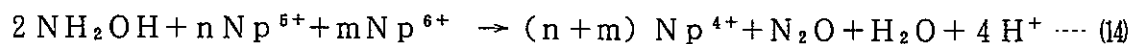
角田らは、表5に示すように高レベル廃液中にはプロセス構成材料の腐食生成物としてすでに Fe が含まれていることに注目し、上述の触媒効果を Pu および Np の還元反応へ応用した。

図12は Np を含む模擬高レベル廃液中にHANを添加して調べた Np のDBBPへの分配比の経時変化である。 Np の初期分配比は、6価と5価が共存している状態であるため約1と低い。しかしながら、その値は時間と共に上昇し、約15分後には4価の分配比に到達する。

このことは、前述したように Np が共存する Fe イオンの触媒効果により4価に還元されるためと判断できる。つまり、(11)式は以下に示すように、



2つの反応式で示され、これによって Np の還元反応が進む。結果として、(12)式は Np の場合も、J.M. Mckibbenらの報告と同様に以下のように示すことができる。



この反応をミキサ・セトラによる連続抽出操作に応用し99.7%の回収率を達成している。図13はミキサ・セトラの各段の Np および U の濃度プロファイルである。

以上のように角田らは、高レベル廃液中の Np および Pu が共存する Fe イオンの触媒効果を利用して、HANで還元することに着目した。連続抽出試験ではHANを洗浄液中に添加し供給することによって抽出器内で Np の還元抽出を達成している。

4. 調査結果を基にしたNpの回収方法についての考察

星野らによって当時調査された「各国のプューレックス再処理におけるNpの回収現状」¹⁸⁾を表6にまとめた。Npの回収は、大別して主工程側つまりU・Puストリーム側からの回収と高レベル廃液側からの回収に分けられる。

また、再処理工程内におけるNpは、プラントにより高レベル廃液側またはPu・Uストリーム側へとその分配が異なることが分かる。これは運転条件によりNpの原子価の割合（Np(VI) / Np(V)）や共除染工程の運転条件が異なるためと考えられる。

本項では主工程側（Pu・Uストリーム側）への回収法と、高レベル廃液からの回収に着目し、これまでの調査、動燃内での過去の実績等をもとに考察を加えた。

4.1 主工程側（Pu・Uストリーム側）からの回収

抽出剤としてTBPを用い、かつPu、Uを共に回収することを前提とする限り、Npは6価の原子価に調整し抽出する必要がある。これは図14に示すようにTBPに最も抽出され易いNp(VI)であっても、TBPへのPu・Uローディング率が高くなることによるNpの分配比の低下^{11・19・20)}が起こるためである。Npの6価への原子価調整法としては、あらかじめ“調整したのち抽出工程にフィードする（調整工程で行う）方法”と、調整せずにフィードし“抽出操作中に酸化調整する方法”の2種がある。

4.1.1 抽出工程内での酸化反応の利用

これまでの開発の主流は後者である。坪谷^{11・12・13)}らは抽出部での酸化反応を維持し、洗浄部でのNO₂によるNp(VI)の還元を亜硝酸分解剤を用い防止することによってNp回収率の向上を図った。また、Swansonら²¹⁾はNp(V)の酸化促進剤としてRAM (Rate Accelerating Materials)を開発している。RAMは図15に示す方法で調整し、Npの酸化反応にはNO₂の存在がより効果的であるとされている。この方法はいずれも(3)式に示されているように、Npの6価と5価の平衡関係はその系のHNO₃濃度とNO₂濃度に支配され、特にNp(VI)がNO₂によって還元されることを重視したものである。しかも硝酸溶液中におけるNO₂は上述の還元反応のみでなく、星野¹⁸⁾らの報告書の中で紹介されているL. Salomon²²⁾らは硝酸溶液中でNO₂はNp

(V) の酸化にも重要な役割をもつことを報告している。

つまり、 HNO_3 - HNO_2 系におけるNp(V)の酸化は共存する NO_2 濃度によって異なり、最もNp(VI)の存在率の高い条件は4N硝酸条件下において $1.25 \times 10^{-4} \text{M}$ の NO_2 濃度であり、これよりも低いもしくは高い濃度ではNp(VI)の存在比が逆に低下することを表7は示している。また、D. Gourisse²⁰⁾らは NO_2 による触媒反応の存在を説明しており、(3)式の数値定数は図16に示すように HNO_2 とNp(V)の比“ β ”と関係している。 β が2以上の場合、速度定数は一定となり、 β が1以下の条件において速度定数は β に比例して上昇する。また、速度定数は硝酸濃度および温度の上昇によりさらに高くなる。

以上、動燃におけるNp回収に関する過去の研究成果および他の調査結果をまとめると、

(1) NO_2 はNp(VI)を還元する。

反応式から NO_2 は極力低い方が有利であるが、Np(VI)の存在率を高くするにはある一定量の微濃度の存在が必要。

(2) NO_2 はNp(V)の酸化速度を上昇させる。

還元剤である NO_2 はある条件下($1 > \beta$)において、酸化速度を上昇させる効果(触媒効果)を有する。

(3) NO_3 はNp(V)を酸化する。

(4) HNO_3 の濃度上昇は酸化速度を上昇させる。

(5) 温度の上昇は酸化速度を上昇させる。

これらの特性を十分に考慮した上で、抽出工程内での酸化反応を考える必要がある。系の温度を高くし、かつ高硝酸条件下での操作はNpの高回収率を達成する上で必要条件となる。しかしながら、結果としては NO_2 による抽出部での酸化促進効果と洗浄部での還元と酸化(NO_2 濃度とNp(VI)/Np(V)の比によって変わる)が生ずる系であるかぎりには高除去率(回収率99.9%以上)を安定に確保することは、これまでの技術開発成果から困難を伴うと予想される。

4.1.2 調整工程であらかじめ酸化する方法

抽出工程にフィードする前段階で調整する本法はPuの原子価調整にも注意しているためか、 NaNO_2 による方法が多い。例えば、Hanford²³⁾及びWinscale²⁴⁾からは溶解液中のNpやPuの原子価調整を NaNO_2 の添加により実施し、Np(VI)をPu(IV)・U(VI)ストリーム側から回収するフローシートが報告されている。

一方、ICPP²⁵⁾からは溶解液中のNp、Puの原子価調整剤としてより強力なCr(VI)を用いたフローシートが報告されている。Cr(VI)の場合、その酸化還元電位からしてNpのみでなくPuまでも酸化する。よって抽出条件としてはNp(VI)、Pu(VI)の抽出特性を考慮したフローシート条件となるはずである。

また、坪谷¹¹⁾らは亜硝酸濃度コントロール法の研究においてNp(VI)の抽出挙動を把握するため酸化剤としてCr(VI)を用いた抽出試験を実施してきた。図17にそのフローシート条件を示す。図18、19は抽出器内の濃度プロファイル(U, Np, HNO_3)であり、抽出-洗浄および逆抽出部の結果を示している。この結果によるとCr(VI)で酸化されたNpはUとほぼ同じ抽出-洗浄挙動を示し、逆抽出部においても希硝酸で容易にストリップされていることが確認できる。

以上、調整工程であらかじめNpの原子価を6価とする方法についてまとめると、

- (1) NO_2 による酸化は前項で述べたようにNpに対しては非常に複雑な系であり、全量酸化することは困難と予想される。これは NO_2 によるPuの原子価調整〔Pu(VI)→Pu(IV)〕を主としているために採用された方法と考えられる。
- (2) NO_2 法でたとえ全量酸化しても抽出工程で生ずる NO_2 による還元反応を阻止する対策が必要。 NO_2 法の場合も基本的には前項の抽出-洗浄部内での酸化と還元をする。つまり、洗浄部における還元反応の阻止が重要となり、坪谷らの考えと同じ方法を採用が必要がでてくる。
- (3) これに対してCr(VI)による原子価調整法では、TBP中のウランローディングが高い条件下においても安定な回収が望める。しかしながら、Cr(VI)の添加は装置材料へ与える影響等から好ましくなく、他の手法を採用が必要がある。また、Cr(VI)のような強酸化剤を用いれば抽出工程内での原子価調整も可能である。このような酸化剤の使用は NO_2 による酸化還元反応の影響を無視させ、安定剤

的な効果をもたらすためと考えられることに注目すべきである。

以上、ピューレックスプロセスを改良しNpをU・Puと共に安定に高回収率で得るためには、NO₂の影響を無視できるようなプロセス開発とNpの最適な酸化法の開発が重要と結論づけることができる。

4.2 高レベル廃液からのNpの回収

高レベル廃液中のNpは(3)式の平衡関係が成立していると考えられるので、6価と5価が共存した形で存在しているとみることができる。高レベル廃液からのNp回収は表6¹⁸⁾にまとめたように溶媒抽出、イオン交換法など多くの方法が検討もしくは採用の対象とされてきた。最近では本廃液中に共存するAm(III)、Cm(III)の抽出に着目した抽出剤の開発がなされており、共存するMA(再処理工程のロス分である微量U、Puも含む)すべてを除去対象とする開発が進められている。CMPPO(Octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl carbamoyl methyl phosphine oxide; ϕ D[IB]CMPPO or CMPPO)はE. P. Horwitz²⁶⁾らによって開発された抽出剤であり、高濃度の硝酸溶液から直接Am、Cmを抽出できる高い抽出性を有する2座配位型抽出剤である。動燃においても、この抽出剤を用いたMA分離技術開発²⁷⁾を1990年から開始してきた。

CMPPOのAm(III)に対する抽出特性を図20²⁸⁾に示したが、高濃度硝酸領域で10~20の分配比を有している。Pu(IV)やU(VI)に対しては10³~10⁴以上の高分配比を呈し、これら核種の逆抽出を考える上で、Am(III)への高分配比の特長は逆に欠点になりかねない特徴をも有す。一方、Npについては図21²⁸⁾に示しているように、抽出性は原子価によって異なりNp(IV) > Np(VI) >> Np(V)の順である。高レベル廃液中に存在するNpは前述したようにNp(VI)とNp(V)が共存していると考えられるため、原子価調整を行い、Np(IV)もしくはNp(VI)とする必要がある。

CMPPOを抽出剤とするフローシート研究ではNpに着目した研究報告があまりなされておらず、特に再処理高レベル廃液中に存在するNpについては報告例をみない。動燃では硝酸溶液中におけるNpの原子価が前述した(3)式の平衡関係で成立していることを利用し、高レベル廃液中の硝酸濃度を7M程度とすることによってNp(VI)の存在率を高めめたフローシート研究を進めてきた。このフローシートを図22に示す。この場合、共存

するPuは4価、AmおよびCmは3価であり、抽出条件は抽出性の低いAm, Cm(III)に合わせている。このため、共抽出されたPu(IV), Np(VI)の逆抽出はすでに説明した理由により希硝酸で行うことが困難であり、シュウ酸ヒドラジン等を用いた錯化法による逆抽出技術開発を進めているところである。

ここでは、現在進めている錯化法に対して、他の手法についての可能性の検討を行う。現在進めている手法の特徴は、

- (1) 高レベル廃液中のNp原子価を6価とする。系の硝酸濃度を約7Mとすることによって達成される。
- (2) これによって廃液中に含まれるMAの原子価は、Pu(IV), Np(VI), Am(III), Cm(III), U(VI)となる。
- (3) 抽出したのち希硝酸で逆抽出できる核種はAm(III), Cm(III)であり、Pu(IV), Np(VI), U(VI)は別途錯化法で逆抽出する必要がある。

これに対して、本調査を通して図23に示すフローシートの提案が可能であることが分かった。これはJ. M. Mckibben¹⁷⁾らや角田¹⁵⁻¹⁶⁾らからの報告にみられるように、高レベル廃液中に共存するFeの触媒効果の利用が考えられるためである。

表8, 9, 10に東海再処理工場の高レベル廃液組成²⁹⁾を示す。この中に蒸発缶等のプロセス構成材料の腐食生成物としてすでにFeが0.06~0.13M含まれており、NpやPuのHANによる還元反応の触媒として十分な濃度である。

図23に示すように、高レベル廃液と洗浄液にHANを添加するのみで現在進めている前述の特徴に対して、

- (1) 高レベル廃液中のNpを4価、Puを3価とする。なお、硝酸濃度は高める必要はない。
- (2) これによって廃液中のMAの原子価は、Pu(III), Np(IV), Am(III), Cm(III), U(VI)となる。
- (3) 抽出条件をAm(III), Cm(III)を対象として設定することにより、Pu(III)を含む他のMAも一括抽出が可能である。
- (4) 洗浄液中にHANを含有させることにより、洗浄部におけるPu(III)の安定剂的な効果が期待できる。

(5) 希硝酸によってAm(III), Cm(III)と共にPu(III)も逆抽出可能である。なお、逆抽出部でもPu(III)の安定性を確保する目的からHANの添加が必要と考えられる。

(6) 錯化法で逆抽出対象とする核種はNp(IV)およびU(VI)となり、現状の3核種から2核種に減らすことができる。

などの利点が生ずる可能性がある。しかしながら、抽出工程から生ずる高レベルラフイネート中にはFe等の含有率が低いことが予想されるため、本法は濃縮後の高レベル廃液を対象とする処理法に限られる。

5. C P F における Np の抽出挙動調査

5.1 F B R 燃料再処理フローシートにおける Np の物質収支

図24にC P Fで実施したF B R燃料再処理プロセス試験の中で得られたNpの物質収支を示す。この試験はPuおよびUの抽出分離を主としているため、フィード液中のPuは抽出性の高い4価に調整されている。よって、PuおよびUは図中に示していないが、ほぼ全量PuおよびUプロダクト側に回収されているケースである。

Npは供給した量に対し46.7%がラフィネートに、また、14.1%はPuプロダクト側に分配されており、合計で60.8%が見出されているが、残る40%のNpが不足している。この理由は、坪谷らの報告内容を引用することによって説明することができる。つまり、フィード液中にはPu原子価を4価に調整したことによってNO₂が共存していると考えられる。このことは、Npは5価と6価が共存した状態にあることを裏付ける。この溶液をフィードすることにより抽出部では主に酸化(Np(V)→Np(VI))が、また、同時に共存するNO₂もT B Pに抽出され、Np(VI)とNO₂は洗浄部に運ばれる。

しかしながら、洗浄部では共存NO₂によりNp(VI)の還元が生じ、Npは水相流として再び抽出部に移る。このような酸化と還元が生じたため、物質収支が得られるまで長時間を要した。結果としてはU、Puの物質収支を主においた運転が成されたため、Npの物質収支がとれる前に抽出操作を停止したと考えられる。

この段階でのラフィネート側へのリーク率が46.7%であることは、仮に物質収支がとれるまで運転すればこのリーク率はさらに高まるばかりか、抽出器内にはNpのアクムレーションが生じることが予想される。

つまり、高速炉燃料の再処理においても坪谷らが報告した通り、抽出-洗浄部ではNpの酸化、還元が生じていると見ることができる。これを解消するには、洗浄部における還元を阻止する配慮が必要となる。

5.2 F B R 燃料再処理における Np 回収法の検討

ここでは、Npを安定に、かつ高除去率で回収可能な方法を検討するため、C P Fで測定された各種のデータを整理し、文献調査結果等をまじえながら一つの方向性を導き出

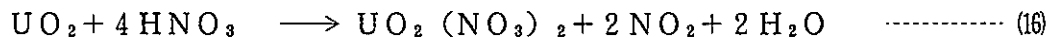
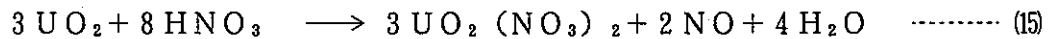
すことを目的とした。

5.2.1 溶解液中におけるNpの原子価

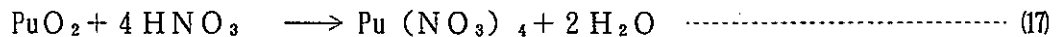
Npの原子価を測定することはその濃度ならびに分光光度計のスペクトル範囲の点で困難であり、これまでC P Fでは直接測定された例がない。しかしながら、共存するPuに関してはその原子価測定が実施されており、溶解過程ならびに調整過程で調べられてきている。これらはPu (IV) に調整するための情報として取り扱われてきた。

図25に溶解過程におけるPu原子価分析結果を時間に対して示す。燃料が十分残っている時間帯の溶解液中のPuの原子価は4価であり、6価は見出されていない。しかしながら、溶解がほぼ終了に近づくにつれ、系には6価が検出されるようになり、その後は6価の割合が増え、最終的にはほぼすべてのPuが6価に酸化される。この事象は以下に示すような説明で理解できる。

混合酸化物中のUおよびPuの溶解⁴⁾は、



一方、Puについては



の反応式に従い進行する。なお、C P Fの溶解試験³⁰⁾でも硝酸およびU, Puの物質収支から、上記反応式で進行することが確認されている。つまり、溶解進行中は(15)式または(16)式により、系にはNO₂が常に供給されることになり、次に示すPu (VI)のNO₂による還元反応と溶解反応が同時に進行する系となる。

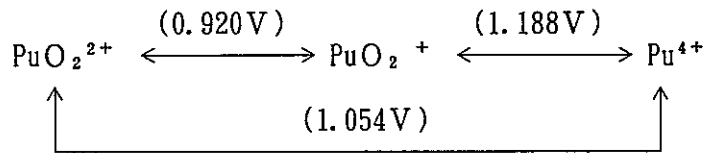


硝酸溶液中でPu (IV)はNO₃⁻により酸化され(18)式は左側に進行するが、その系に上述の反応によりNO₂が供給されると、結果としてPu (VI)が系には存在しなくなると考えられる。これらを裏付ける事象としてほぼ全量の燃料が溶解したのち系にはPu (VI)存在率が増加している。

このように溶解途中では反応生成物としてNO₂が系に供給され、溶解が終了した時点からはその供給が停止し、単に加熱および放射線分解等でNO₂の供給がされる程度となるためと考えられている。この程度の供給では、(18)式の酸化(左向きの反応)

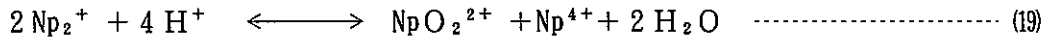
を抑えることができないため図25のようにPu (VI) の増加をまねく結果となる。図26は溶解液中におけるPu (IV) のスペクトル変化を示した。初期に全量4価であったPuは、加熱することによりPu (VI) に酸化されていることが認められる。

Puの酸化還元電位⁵⁾から系の環境を推定すると、



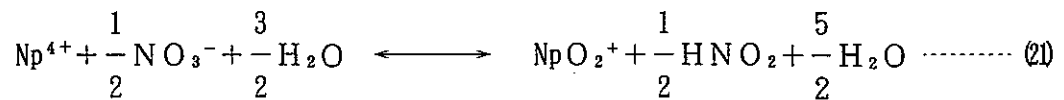
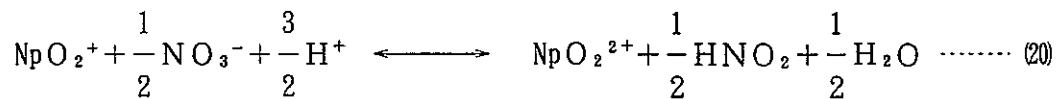
直接Pu (IV) → Pu (VI) の場合1.054V, また, Pu (V) 経由する場合, 1.188Vの2種が考えられるが, いずれにしても加熱した溶解液の環境は強酸化系であると理解できる。

一方このような系で, 共存するNpがとり得る原子価が重要であるが, Npの場合, 反応系が複雑である。まず, 不均化反応が取り上げられる。



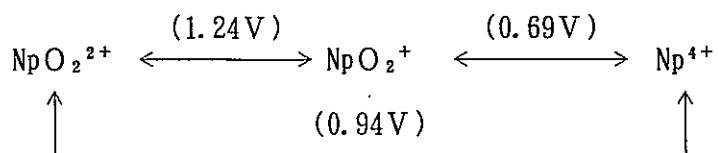
この平衡定数は小さく, 4N以下の硝酸系では無視できるとされ, 5N以上では $1.4 \times 10^{-4} \sim 4.6 \times 10^{-4}$ 程度であると報告されている。

さらに硝酸による酸化では



の2種類が報告されている。(20)式の平衡定数は坪谷らによっても報告されており, 1.2×10^{-3} 近辺である。また, 共存NO₂の効果を見ると, 前述したように速度的にも平衡的にもある程度の存在が必要とされ, より複雑な反応系となる。(21)式は室温では非常に遅い反応系であるが, 蒸発缶のような加熱系では(19)式の不均化反応が律速するとされている。

一方、酸化還元電位的⁵⁾には



であり、Np (V) からNp (VI) への酸化条件がPuを上回る。この電位からするとPuの酸化が優先的に進行するように考えられる。これらをまとめると、

- (1) 硝酸溶液中ではNpは(20式)に従い5価と6価の平衡関係が成立している。
- (2) このうちNp (V) は(19式)の不均化反応により、Np (VI) とNp (IV) にかわる。
- (3) さらに、Np (IV) は(21式)によりNp (V) に酸化するが加熱系では(19式)に律速される。

つまり、加熱硝酸系でのNpの酸化パスは酸化還元電位に示しているNp (V) を中心にすべての流れを通ると考えられる。

一方、Npの酸化反応系における共存Puの影響については星野らの調査報告書¹⁸⁾ においても報告されているとおり、図27に示すように、Npの酸化は共存Puの濃度に大きく支配されていると見ることができる。これはNp単体系では臭素酸カリウムによる完全酸化に400分程度必要であったが、共存Puが増加するにしたがい(Pu/Np比が10～140)必要な酸化時間が短縮し、60分以内になることによる。つまり、Puの存在は共存するNpの酸化速度を促進する効果“一種の触媒効果”を有すると判断される。

このようにPuの存在下で、特にPuが酸化されるような条件下においてのNp原子価の変化を調べることは最適な調整法を見出すうえで重要である。

図28は溶解液中に存在するPuの酸化速度を温度をパラメータに調べたC P Fの試験結果である。温度の上昇に伴い酸化速度の上昇が観察される。70℃以下の系ではほとんど酸化しない。一方、図29は酸化されたPu (VI) のNaNO₂による還元を示した。これは、Pu (VI) をPu (IV) に原子価調整する一般的な方法を示したにすぎないが、Pu (VI) はNO₂の分解剤としても十分に機能することも示している。

これまで得てきたC P Fのデータおよび文献調査の結果から、溶解液中におけるNpの挙動を以下のようにまとめることができる。

- (1) 溶解液中に存在するPuは溶液の加熱により、容易にPu (VI) に酸化する。

(2) そのPu (VI) は系に存在するNO₂ と反応し、Pu (IV) に還元する。

上記の2つは溶解進行中および終了後のPu原子価の挙動から明らかであり、Pu (VI) はNO₂ の分解剤としての効果が期待できる。この結果、

(3) 多量のPuの存在はNpの酸化を促進させる可能性がある。

(4) 加熱された溶解液中 (Pu共存系) におけるNpの原子価は6価と推定されるが、その酸化反応は単に酸化還元電位のみでは説明することができない。

5.2.2 抽出工程におけるNpの挙動

以上のような結果をもとにNp共抽出に関する連続抽出試験を実施した。実施にあたって次に示す条件を重視した。

(1) フィード液中に共存するPuを6価にする条件を重視した。

これはPu (VI) が抽出工程内でNO₂ の分解剤的效果を期待できることと、この効果は抽出-洗浄部でのNO₂ によるNp (VI) の還元を阻止することにつながることに着目したためである。

(2) この確認を行うため図30に示すように一度Puをほぼ100%まで酸化させたのち、常温下で自然還元 (NO₂ による) を行い、40%および20%のPu (VI) が残存する条件で抽出工程にフィードした。

この理由はPu (VI) が還元される系でNpの5価への還元が進むかどうかを確認するとともに、NO₂ によるPu還元系に明らかにNpが存在していたことを確認するためである。

以上を配慮して実施したフローシート試験の結果を図31に示す。フィード液中のNpはPu、Uと共に抽出され、全量がPuプロダクト側に回収されている。さらに、Npの物質収支が良くとれており、先に示した (図25) ような結果と異なり抽出器内でのアキュムレーションも見られない。

この結果から、共存するPu (VI) はNp (VI) の安定剤的效果を示したと判断できる。よって、フィード液中にPu (VI) が存在することは、前項でも述べたようにCr (VI) による酸化と同様な効果が期待でき、他の方法 (NO₂ による酸化やCr (VI) による酸化) に見られるような欠点を解消できる可能性がある。

また、Pu (VI) が抽出工程内でNO₂ と反応することによってPuはより抽出性の高

いPu (IV) に還元されるといった特徴も重要であり、Puの高回収率を維持する上ではより安全側のプロセスとなり得る。

6. ま と め

ピューレックス再処理プロセスにおけるNp回収技術開発は1960年ごろからHanford を中心に各国で進められ、1970年ごろまで続けられた。当時の目的は有効利用が主であり、 ^{238}Pu は最も利用価値の高い核種と位置付けられ、そのソースとして ^{237}Np が注目されていた。したがって、“高レベル廃棄物の管理”というよりは“回収”に力が注がれていたと考えられる。しかもピューレックスプロセスの主目的であるUおよびPuの回収に悪影響を与えないNp回収法が採られていた。しかしながら、最近では有効利用の考え方より“高レベル廃棄物管理負担軽減”や“炉ヘリサイクルすることよっての燃焼，消滅，短半減期核種への変換”の考え方が重視されるようになってきた。

本報告書では動燃で過去に実施されたNp回収技術開発結果ならびに文献調査をもとに、ピューレックスプロセスでNpを回収する場合の重要課題を整理し、現在の目的『高レベル廃液側にリークさせずにPu・U側から高率でNpを回収する。』に合うプロセス改良を検討した。また、この検討結果をC P Fでの予備試験で確認し、それらを論じた。

主要なポイントを以下に示す。

- (1) ピューレックスプロセスでNpを回収するうえで、共存する NO_2 は極めて重要な負の役割を有する。
- (2) 特に、 NO_2 は第1サイクル洗浄部においてはNpの回収率を低下させる還元作用を呈する。
- (3) NO_2 は条件によりNp(VI)の還元剤、Np(V)の酸化促進剤の効果を有することに加え、硝酸溶液中のNpは多数の反応系を示し、非常に複雑な系となる。
- (4) この共存 NO_2 の影響を無視できるプロセス開発が現在の目的達成に最も近道である。

このために重要な事象としてC P Fの結果から以下の情報を取り上げることができる。

- (5) 加熱された溶解液中におけるPuの酸化はNpの酸化を促進させる効果を有する可能性がある。

(6) Pu (VI) は NO_2 と反応し NO_2 を分解させる。このことはPu (VI) はNp (VI) の安定剂的な効果を示すものと判断できる。C P FでのNp回収予備試験ではほぼ 100%のNpが回収でき、アキュムレーションも観察されなかった。このことは、これらを裏付けるものと判断される。

一方、T R U E X法の改良に関しては

(7) 濃縮後の高レベル廃液中に共存するFeはH A NによるNp還元の触媒として効果があり、この反応を利用した高レベル廃液からのNpの分離プロセスが成立する可能性がある。

以上、現段階で入手またはC P Fで確保したデータから一つの方向を見出すことができた。しかしながら、各ポイントにおける反応メカニズムを説明するには十分なデータは得られておらず、今後のC P F試験で確保していく予定である。

7. 引用文献

- (1) L. A. Bray, I. I. Burger, R. E. Burns and J. L. Ryan
Feasibility Evaluation and R&D Program Plan for Transuranic Partitioning of High-Level Reprocessing Waste, BNWL-1776 (November 1973).
- (2) R. E. Isaacson and B. F. Judson
Neptunium Recovery and Purification at Hanford, Ind. Eng. chem. Process Design Develop. 3, 296 (1964).
- (3) アイソトープ便覧 (改訂3版), 丸善株式会社 平成4年9月20日発行
- (4) M. Benedict et al.
Nuclear Chemical Engineering, Second Edition (1981).
- (5) J. J. Katz, G. T. Seaborg and L. R. Morss
The chemistry of the Actinide Elements, Second Edition, Volume 1 (1986).
- (6) R. Thompson, Chemistry Division, Harwell Laboratory
A Review of Techniques for Partitioning Highly Active Waste (June 1986).
- (7) 金子, 岡本, 小沢, 根本 PNC ZN 8600-92-002
PNC/CEA 技術協力 (湿式核種分離)
第1回専門家会議報告
- (8) 角田, 岸本, 河田ら PNCT N8410-87-08
再処理高レベル廃液中の放射性核種の群分離に関する研究
DBBP, TBP, D2EHPA 及び D/M2EHPA (混合溶媒) による超ウラン元素およびFPの抽出試験
- (9) W. D. Bond and R. E. Leuze.
Feasibility Studies of Partitioning of Commercial High-Level Wastes Generated in Spent Nuclear Fuel Reprocessing
: Annual Progress Report for FY-1974. ORIN-5012 (January 1975).

- (10) R. E. Burns, J. N. Hartley, D. H. Lester, F. P. Roberts, J. L. Swanson and E. J. Wheelwright.
Technical and Economic Feasibility of Hanford Purex Process Acid Wastes, BNWL-1907 (May 1975).
- (11) 坪谷, 根本, 星野 PNCT 841-71-34
再処理工程におけるネプツニウムの回収 (I)
TBP-U-HNO₃系におけるNp (IV), Np (VI) の分配
- (12) 田中, 根本, 坪谷, 星野 PNCT 841-71-35
再処理工程におけるネプツニウムの回収 (II)
亜硝酸法による共除染工程の検討
- (13) T. Tsuboya, T. Tanaka, S. Nemoto and T. Hoshino
Some Modification of a Purex Process for the Recovery of Neptunium.
Processing International solvent Extraction conference 1974 (ISEC 74) vol. 3
- (14) 坪谷, 根本, 星野, 田中 日本国内特許 昭52-26318
ネプツニウムの回収法
- (15) 角田, 根本, 小林 SN-841-78-07
高レベル放射性廃液の群分離に関する研究 (第5報)
DBBPによるネプツニウムの抽出試験
- (16) 角田, 根本, 小林 SN-841-78-26
高レベル放射性廃液の群分離に関する研究 (第8報)
DBBPによる高レベル模擬廃液からのNp, U連続分離試験
- (17) J. M. Mckibben and J. E. Bercow. DP-1248
Hydroxylamine Nitrate as a Plutonium Reductant in the Purex Solvent Extraction Process (Jan. 1971).
- (18) 星野, 栢 PNCT-6020, PNCT-7104
各国のネプツニウム回収フローシートと動燃再処理プラントでの回収法について

- (19) J. L. Swanson. BNWL-1588
Neptunium and Zirconium Extraction under Purex HA column scrub section conditions (June 1971).
- (20) D. Gourisse. ISAEC 1971
Laboratory studies of nitrous acid and Neptunium behaviour in TBP extraction process.
- (21) J. L. Swanson. BNWL-1017
Oxidation of Neptunium (V) in Nitric Acid solution .
Laboratory study of Rate Accelerating Materials(RAM) (April 1969)
- (22) L. Salomon et al.
Etude sur la recuperation du Neptunium dans le cycle combustible et sur sa purification, ETR-233 (1968)
- (23) R. E. Isacson
Np recovery and purification at Hanford
I&EC process design and development 3, [4], 296 (1964)
- (24) C. A. Rohrman
Values in spent Fuel from Power Reactors
Isotopes and Radiation Tech. , 6 [1], 19 (1968)
- (25) B. R. Wheeler et al.
Reactor fuel processing 9, [3], 150 (1965)
- (26) E. P. Horwitz et al. ANL-84-45
Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solutions by The TRUEX Solvent Extraction process. -Preliminary development Studies- (July 1984)
- (27) 湿式核種分離技術研究 PNC ZN 8410 91-171
平成2年度実施概要および今後の計画

(28) E. P. Horwitz et al.

The TRUEX process : A Vital Tool Disposal of US Defense Nuclear Waste.
"New Separation chemistry for Radioactive waste and other Specific
Applications" Rome, Italy (May 16-18, 1990)

(29) 佐々木, 山田ら PNC-SN-8410-88-041, (September 1990)

高レベル放射性廃液の組成分析結果

(再処理工場高放射性廃液貯蔵場 272-V31, V32 廃液)

(30) 富樫, 根本ら C P Fにおける高速炉燃料リサイクル試験

高速炉使用済燃料の溶解に関する研究 (手続中)

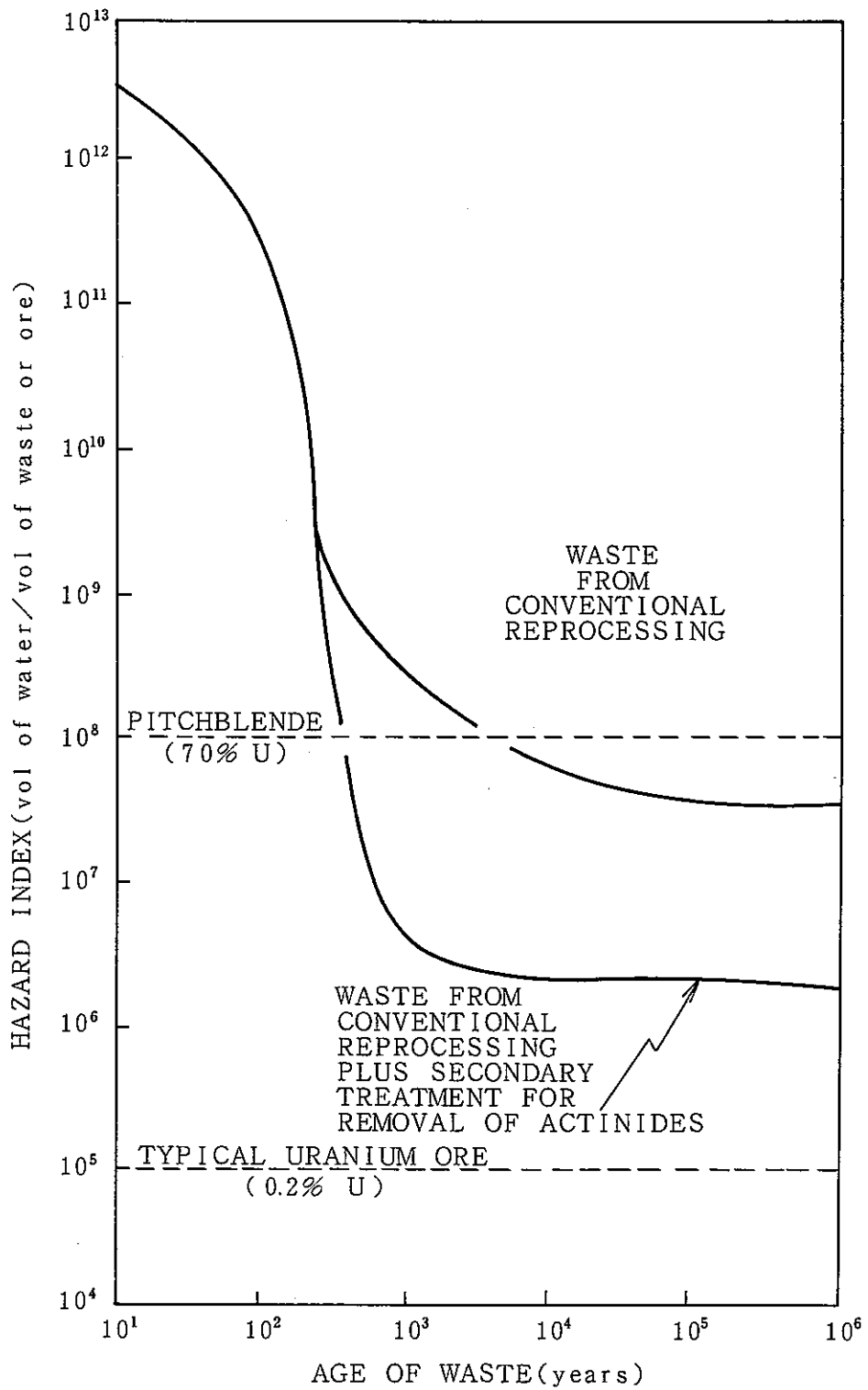


図1 高レベル廃液の放射能の経時変化

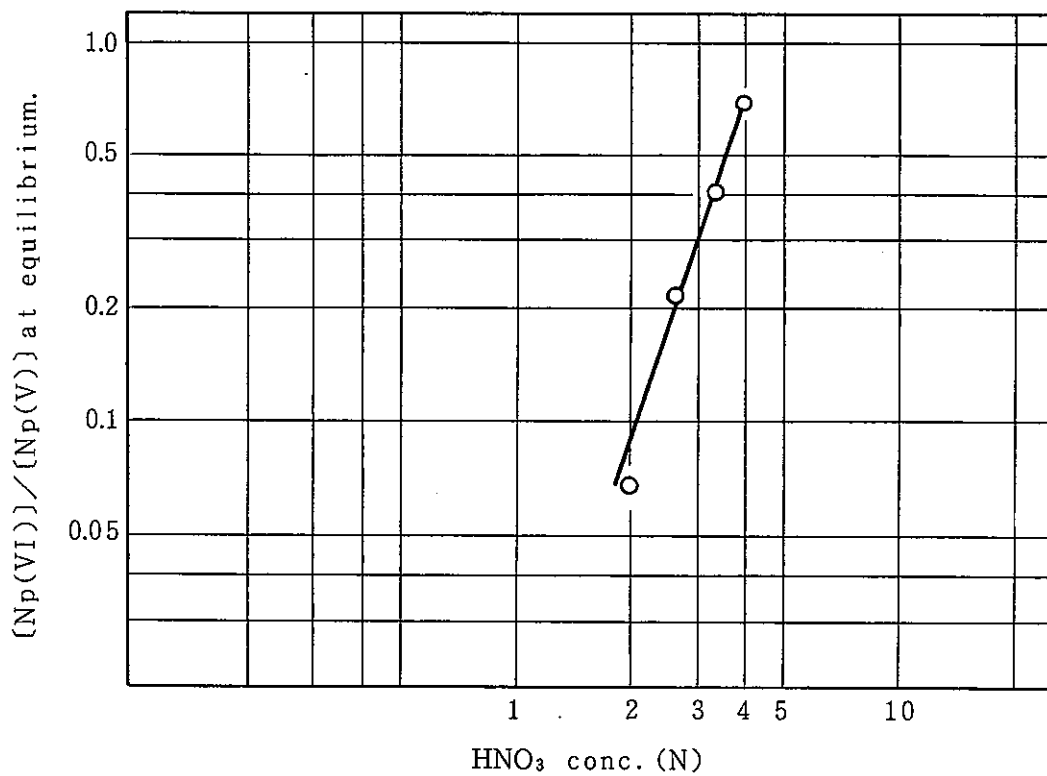


Figure 2 Effect of HNO₃ conc. on Np (V) ⇌ Np (VI) equilibrium.
 NO₂ conc. = 1.4 × 10⁻³ M

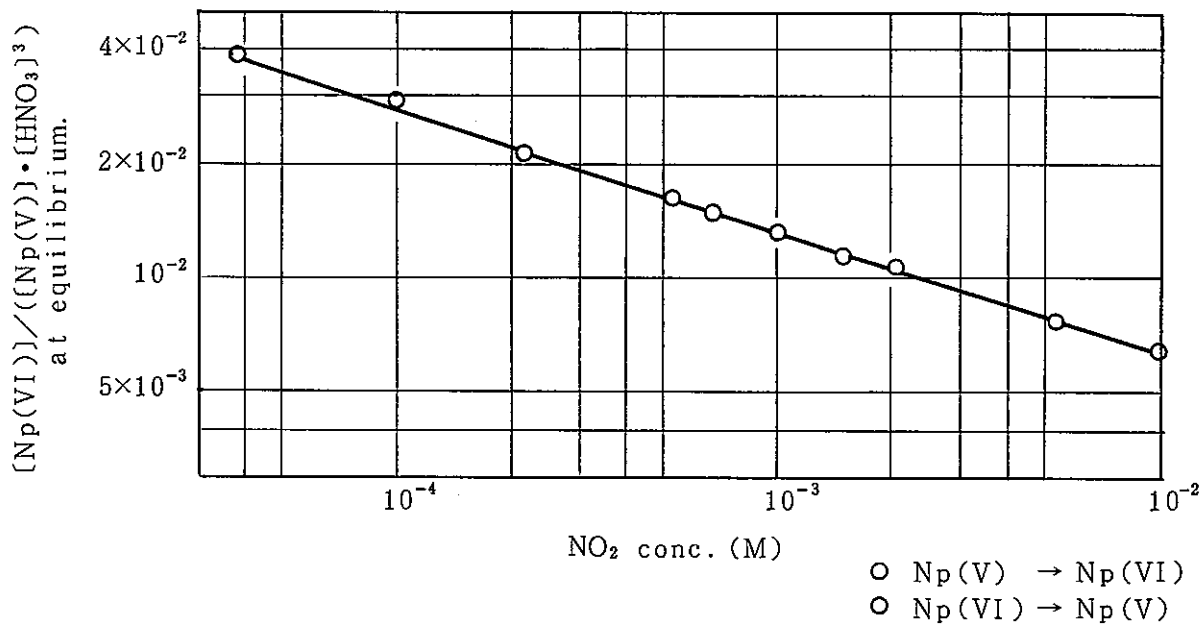
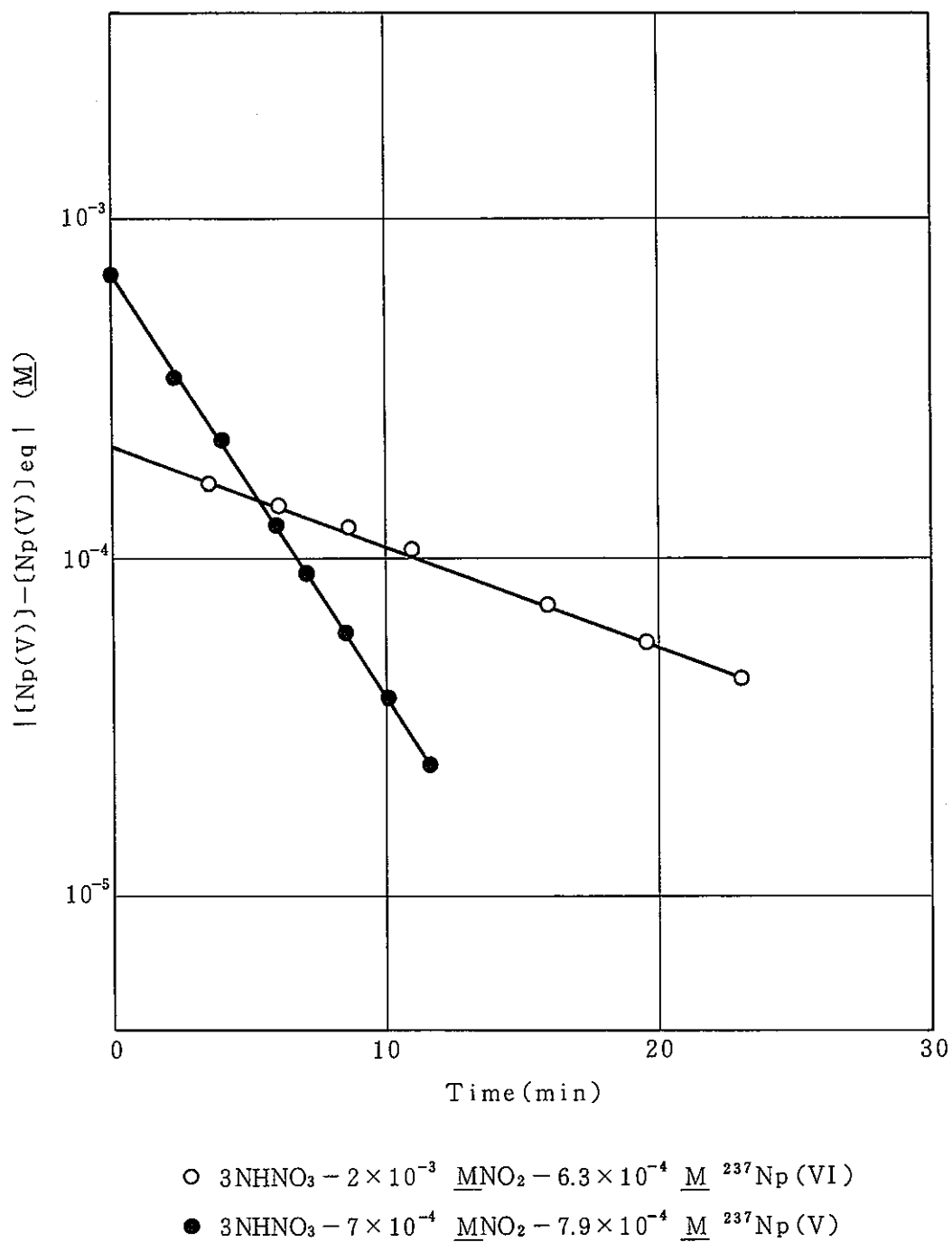
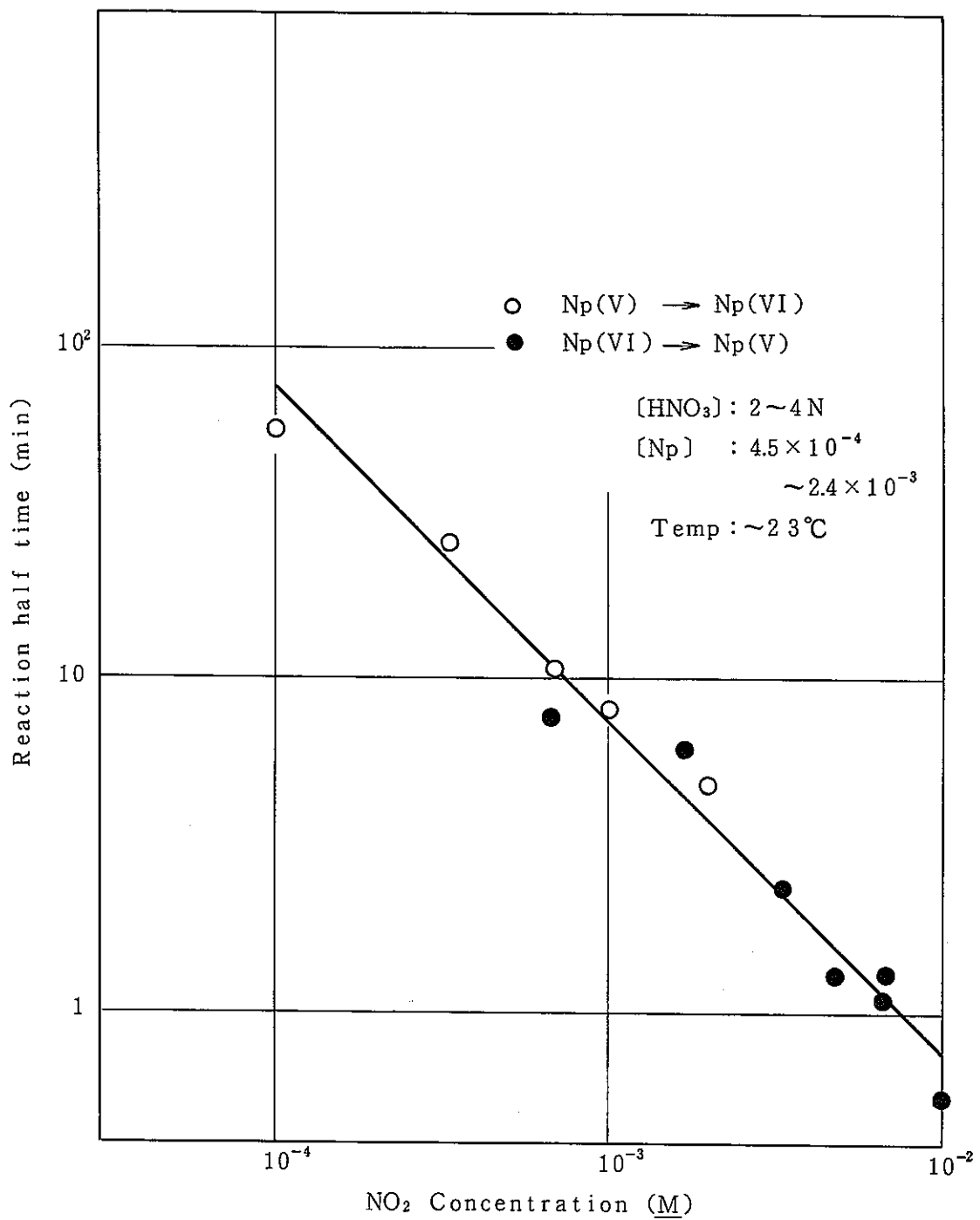


Figure 3 Effect of NO₂ conc. on Np (V) ⇌ Np (VI) equilibrium.
 HNO₃ conc. = 3.0 N

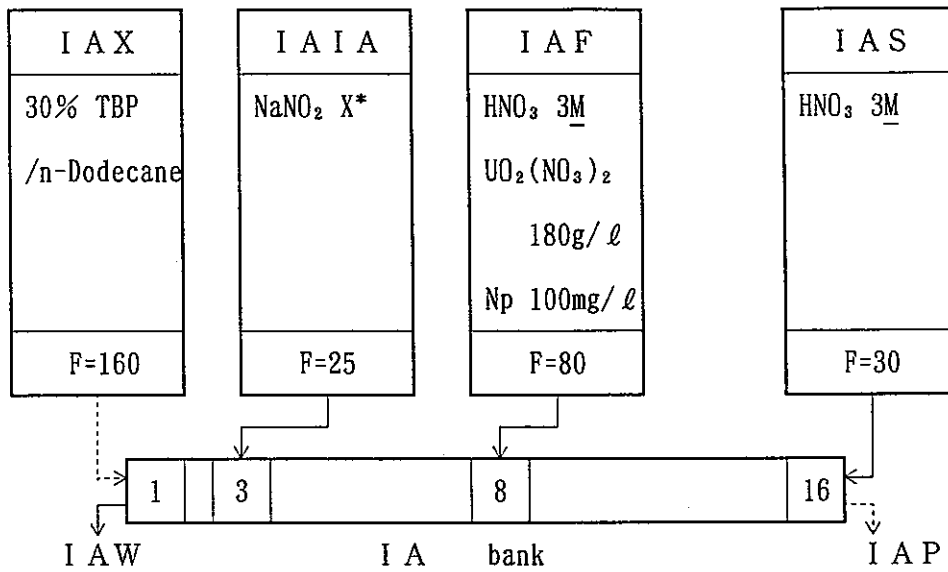


⊠ 4 Rate experiment on $\text{NP(V)} \rightleftharpoons \text{Np(VI)}$ reaction by Spectrophotometry.



⊠ 5 Rate of reaction in NO₂-HNO₃-Np solution.

Chemical flowsheet



* 3 T I N 2 r u n x = $8.8 \times 10^{-2} M$

3 T I N 3 r u n x = $4.2 \times 10^{-1} M$

F : flow rate (ml./hr.)

Np recovery

r u n No.	I A P N p recovery
3 T I N 2	4 0 %
3 T I N 3	1 1 %

☒ 6 Counter-current extraction in 3NHNO₃-U-Np-NO₂-30%TBP/n-Dodecane.

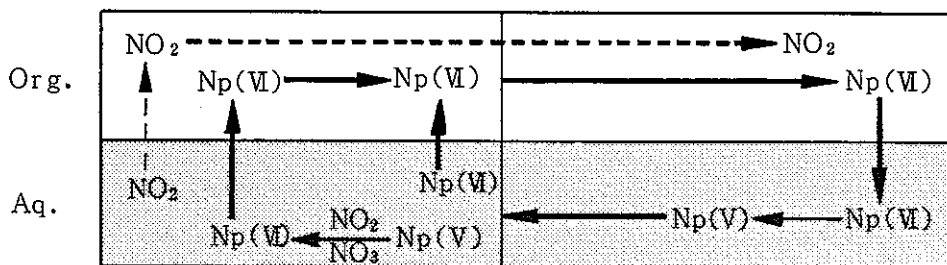
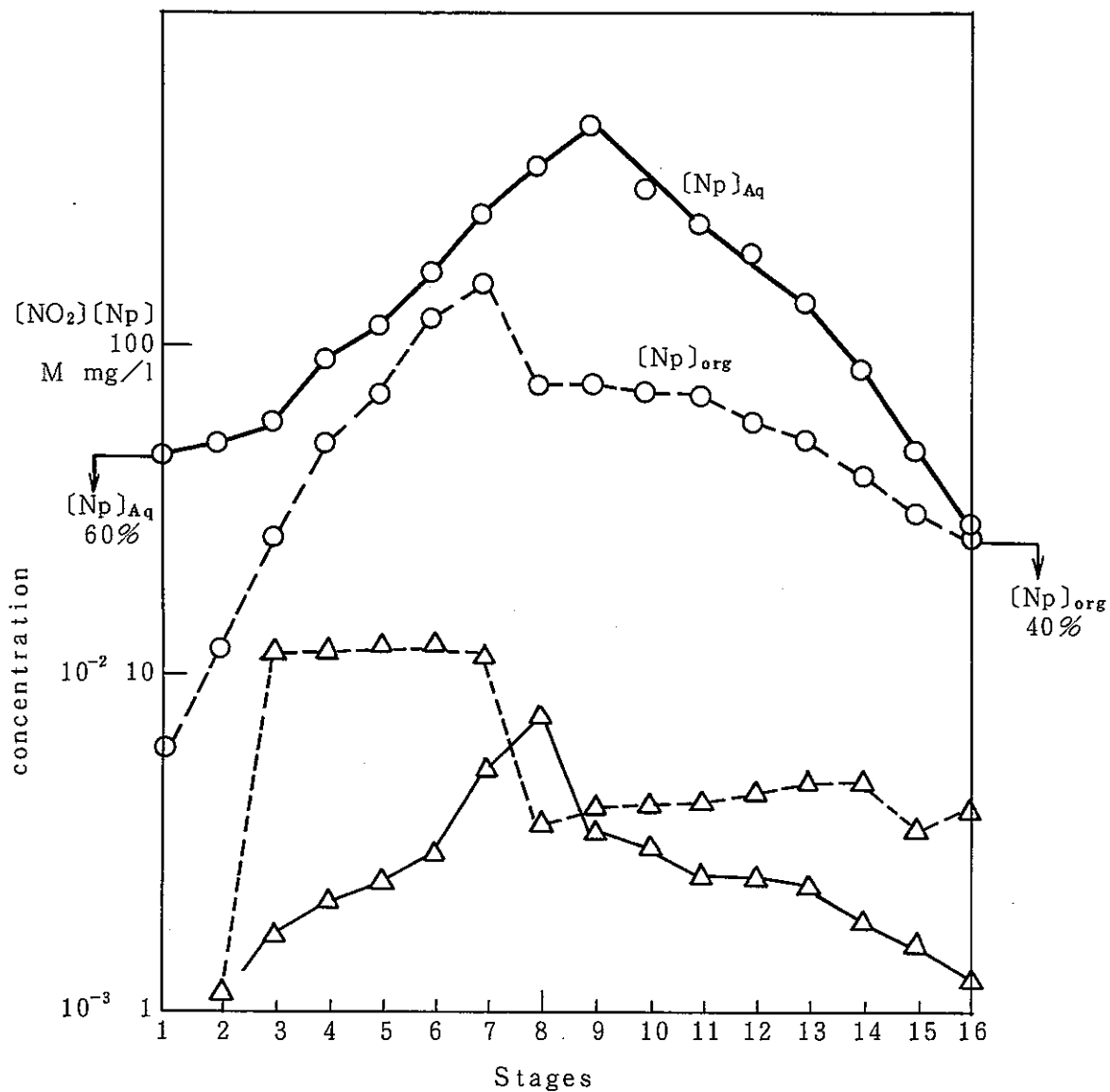
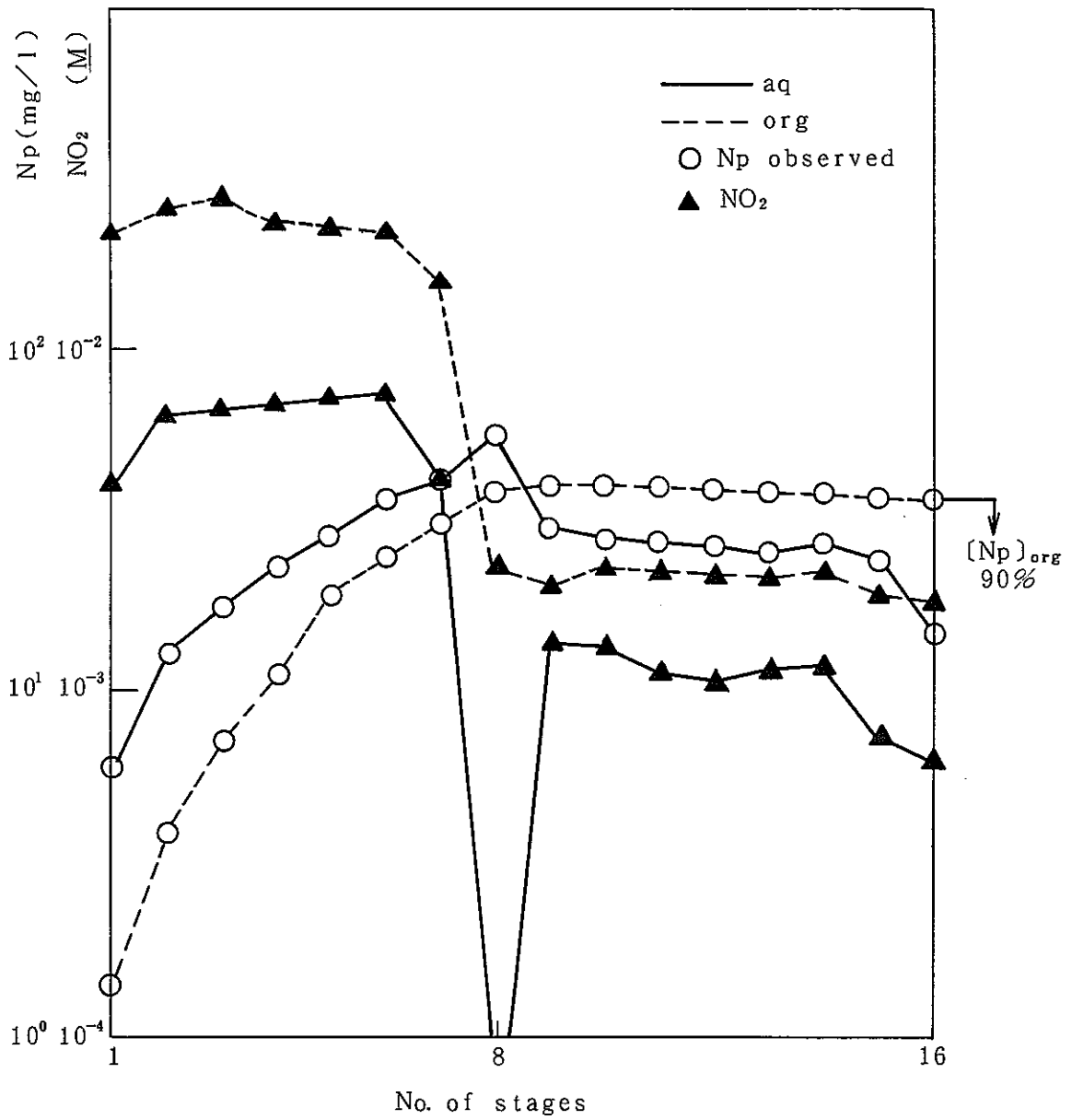
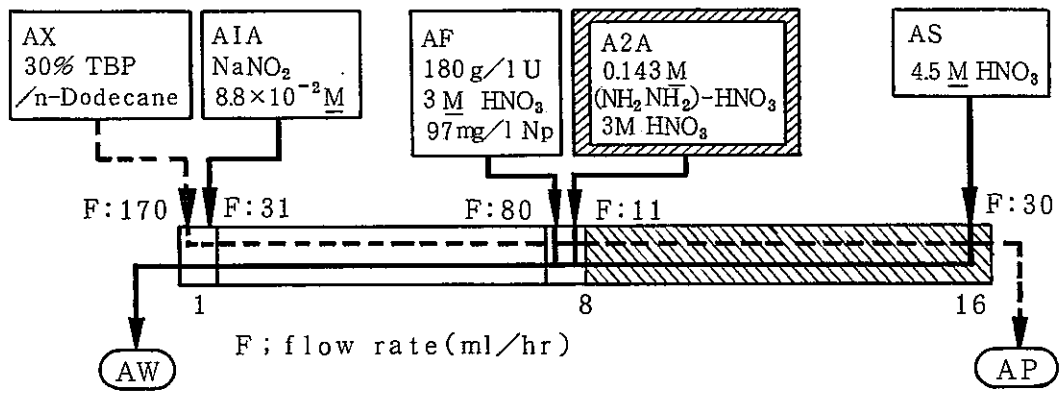


图 7 Concentration profile obtained from the 3TIN2 experiment



⊠ 8 Stage concentration profiles of Np and NO_2

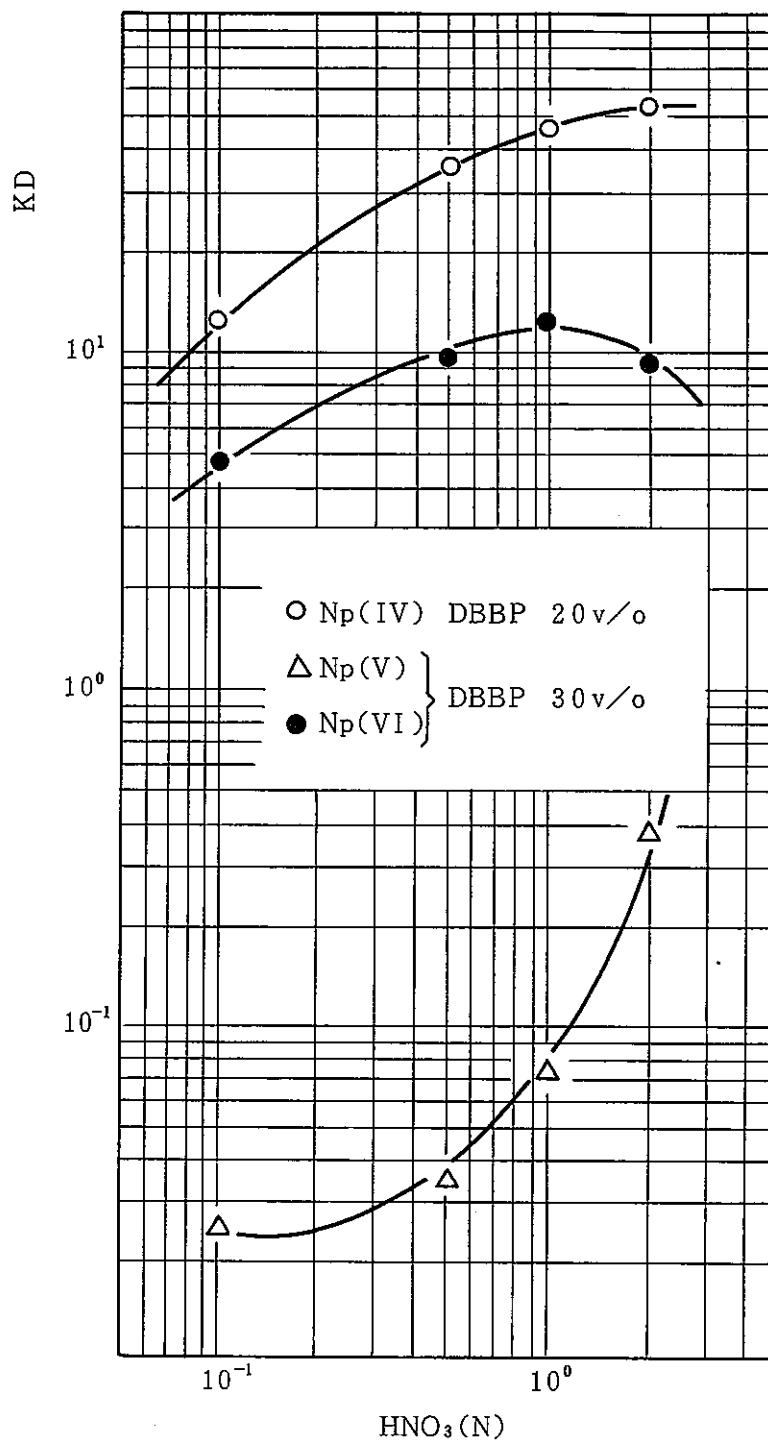


図9 DBBPによるNp (IV, V, VI) の抽出特性

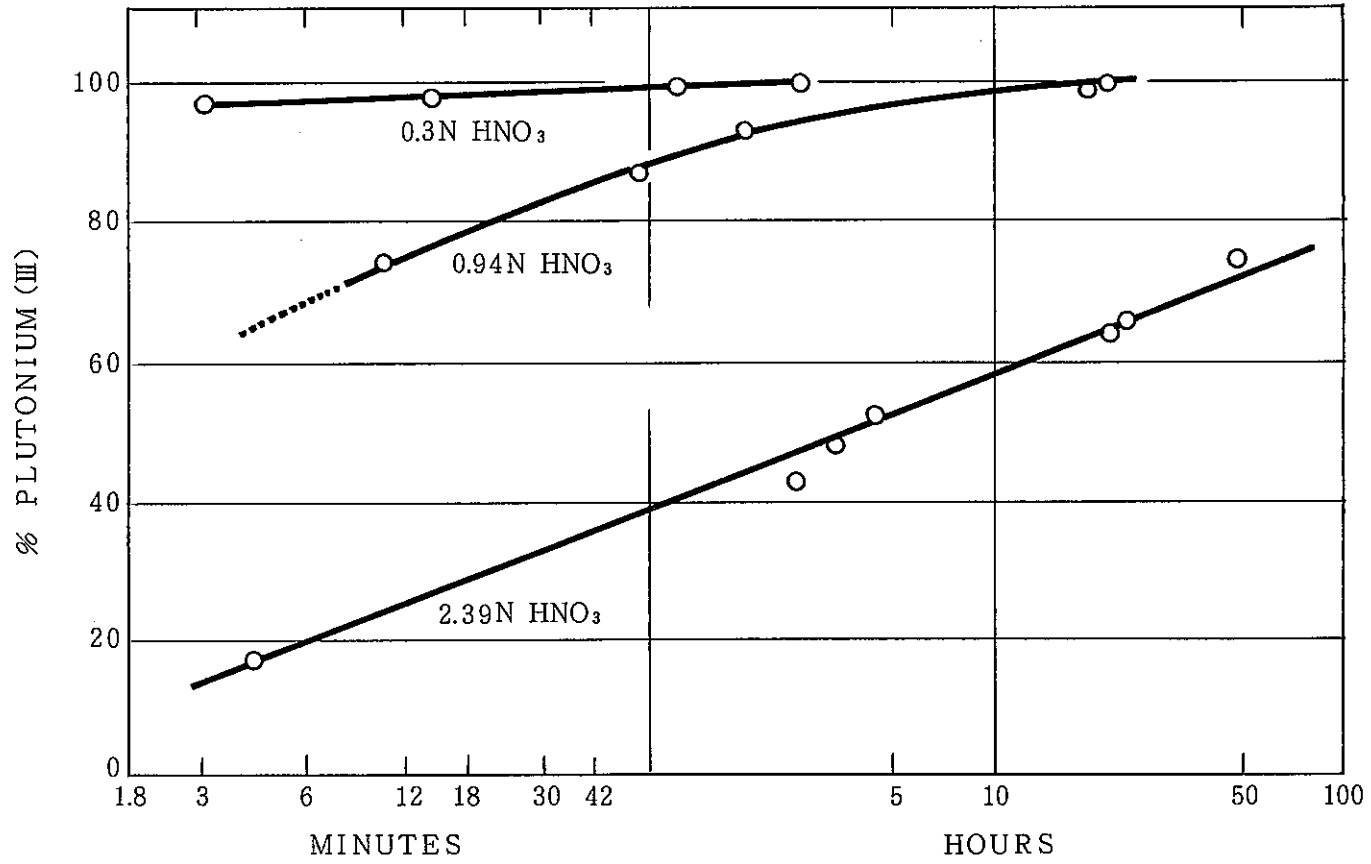


FIG. 10 EFFECT OF HNO₃ ON RATE OF HYDROXYLAMINE NITRATE REDUCTION OF Pu(VI)

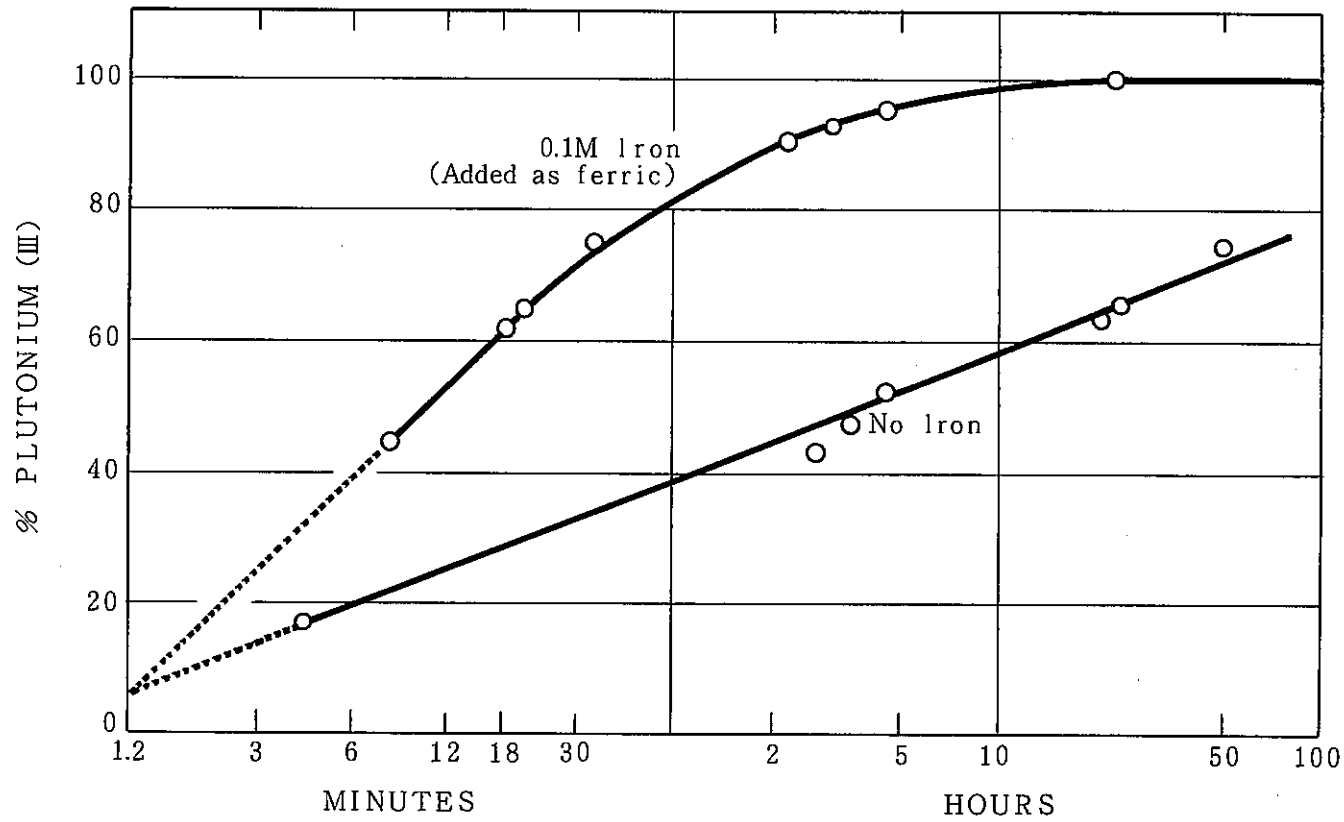


FIG. 11 EFFECT OF IRON RATE OF Pu (VI) REDUCTION BY 0.1N HYDROXYLAMINE NITRATE AT 2.4N HNO₃

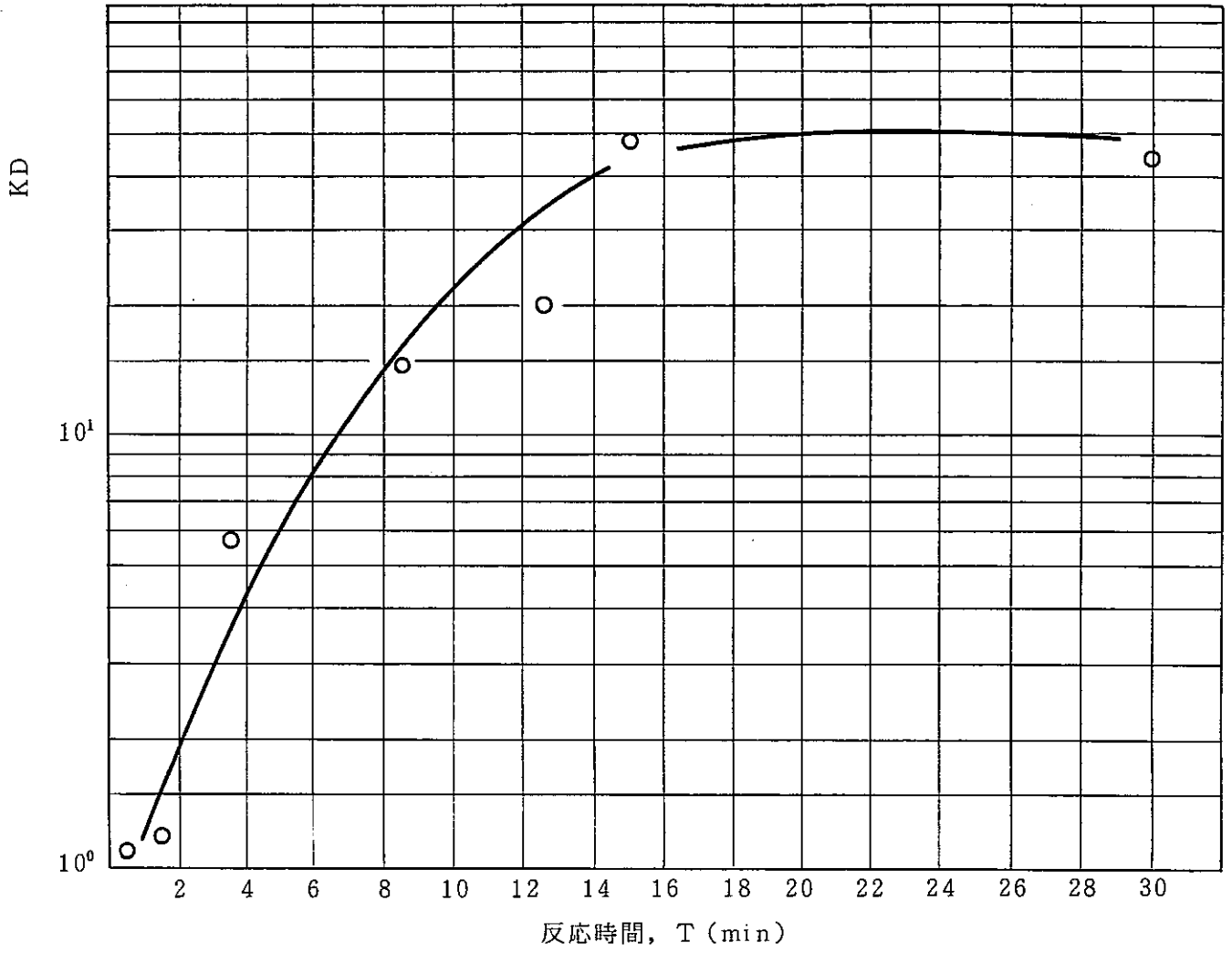


図12 N_pの分配係数から間接的に求めたヒドロキシルアミンによるN_pの還元時間

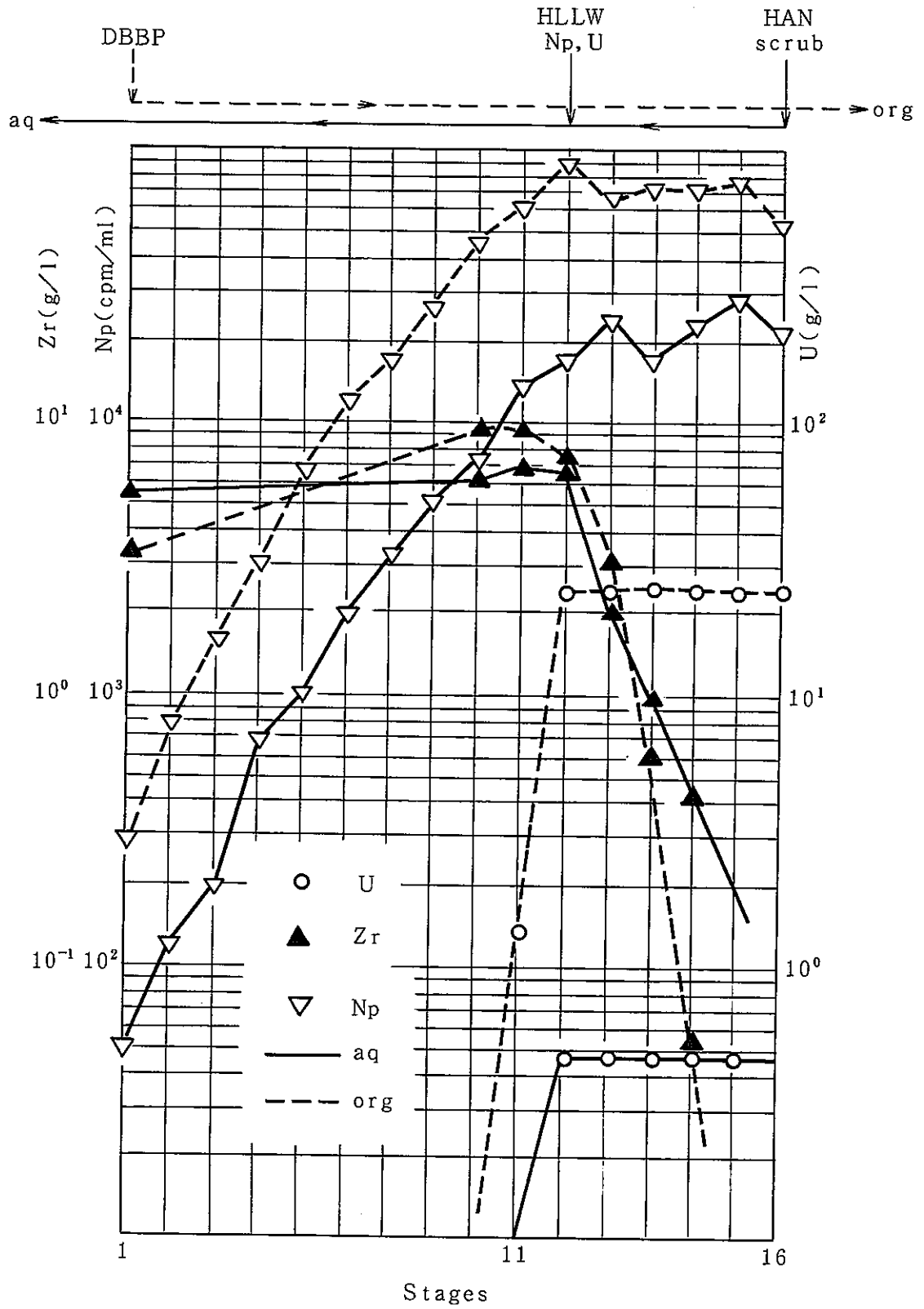
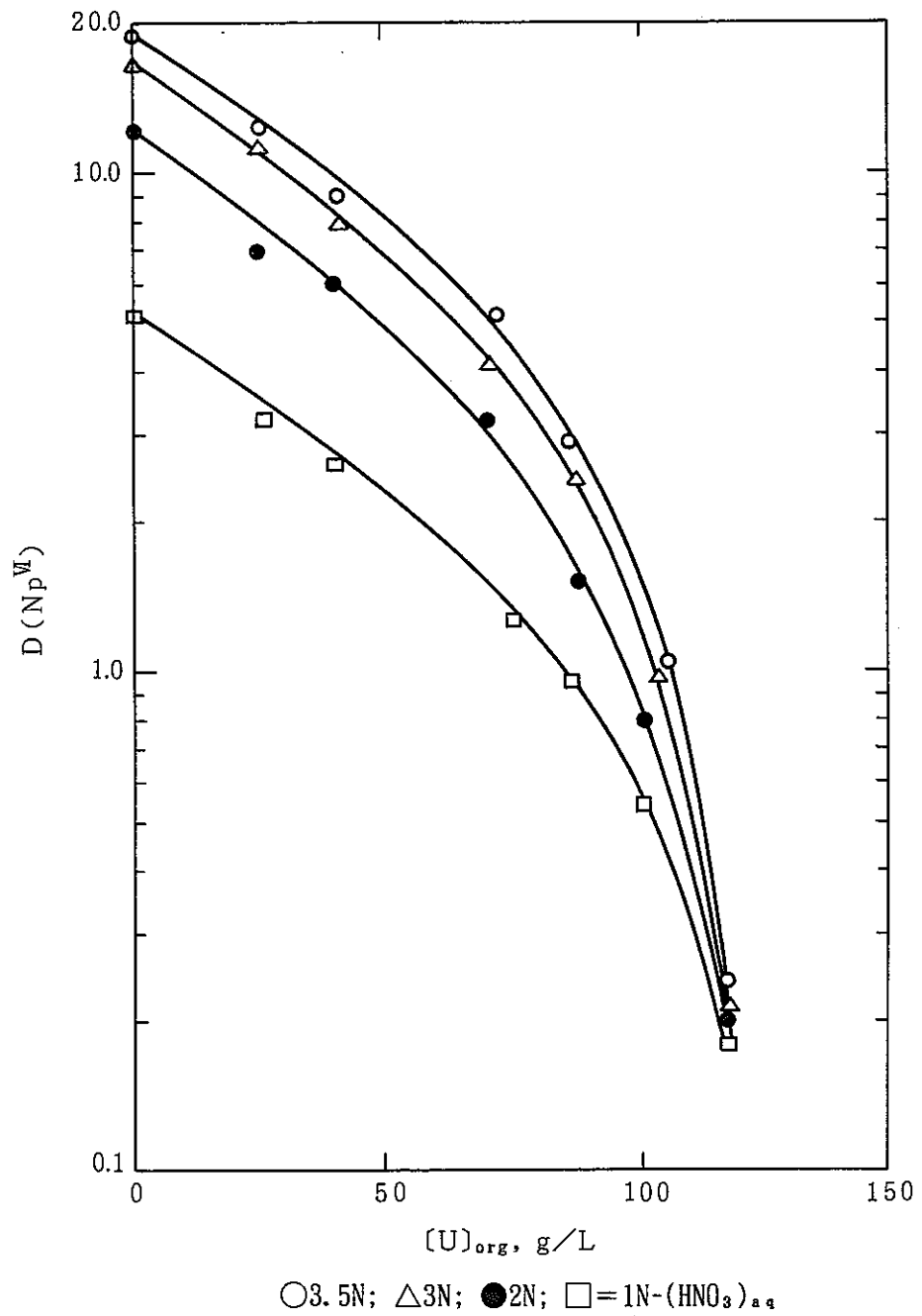
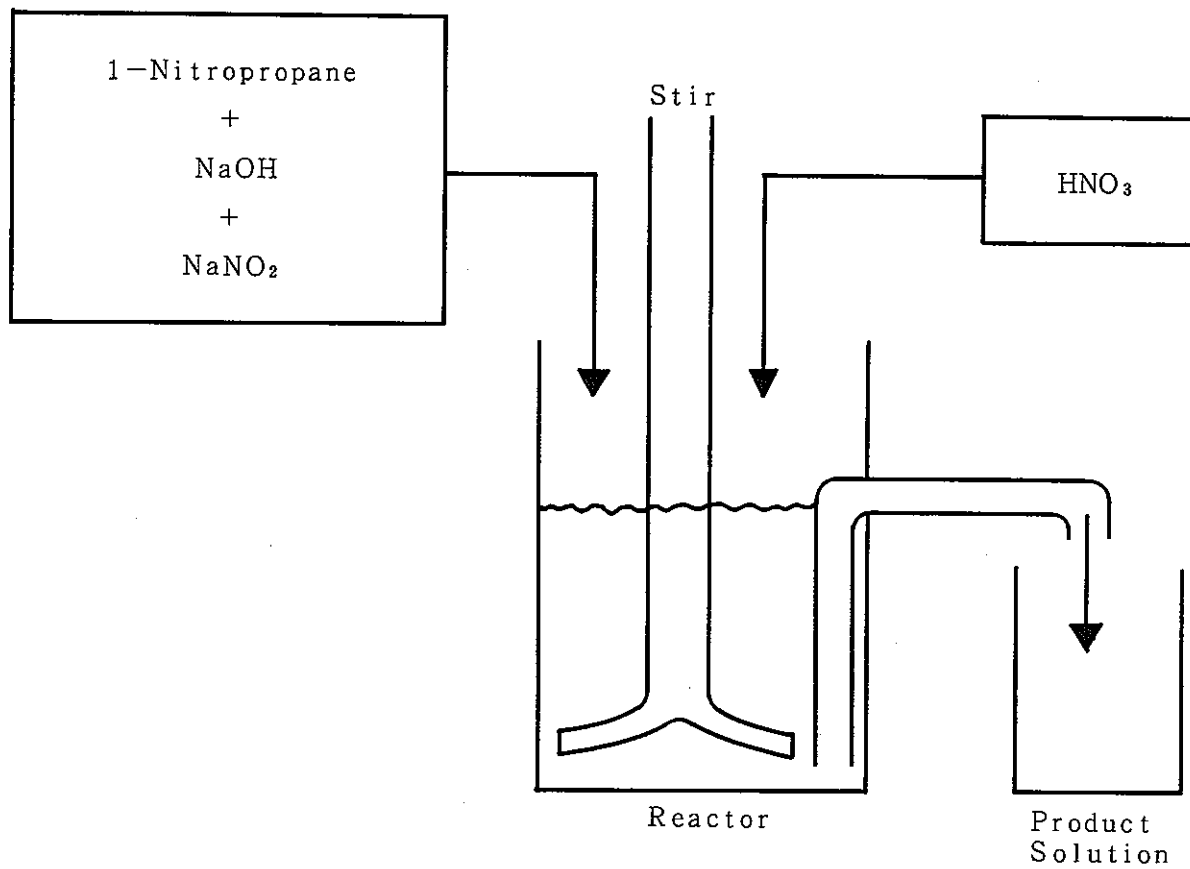


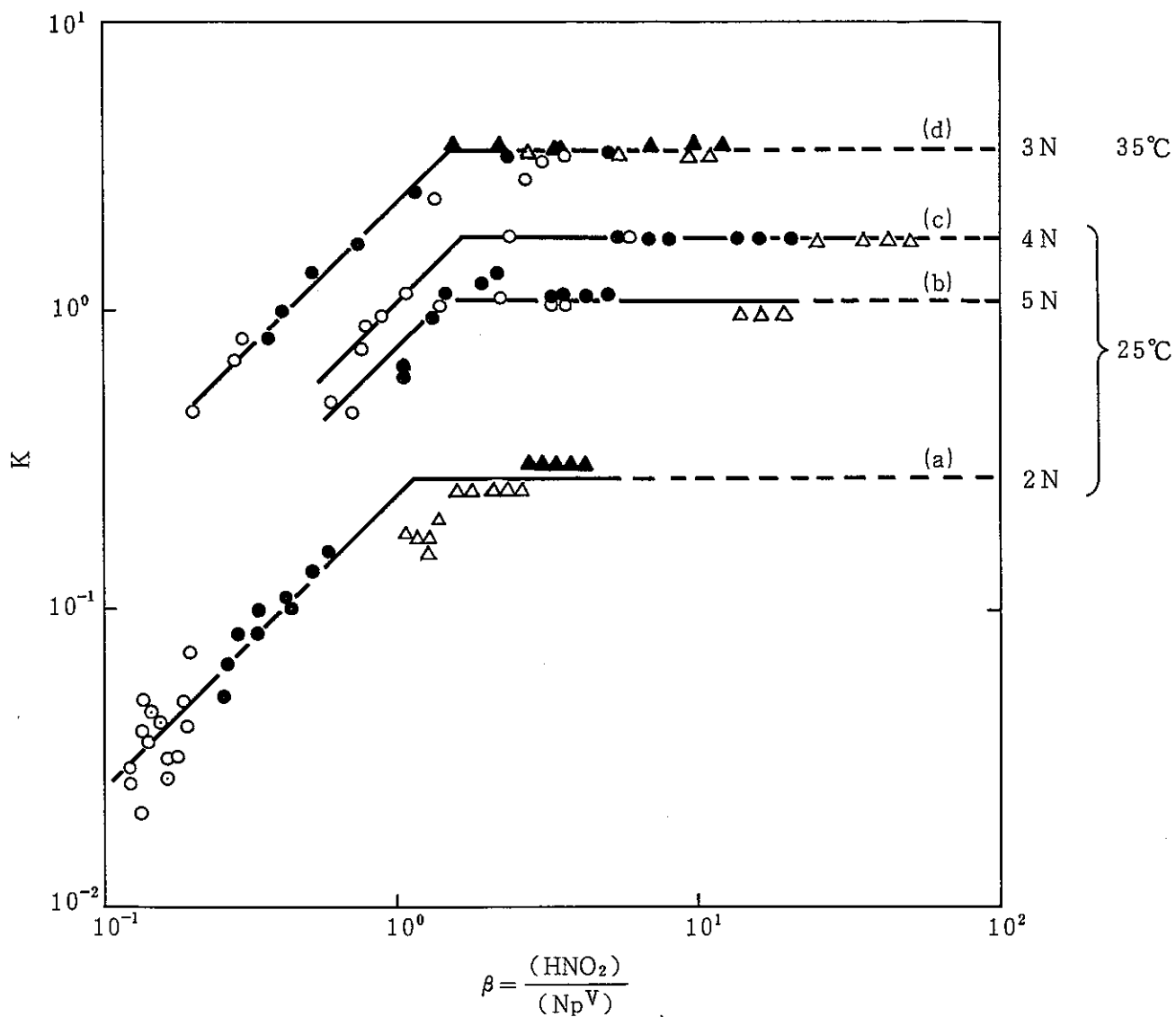
図13 IW工程におけるZrとU, Npの分離試験



⊠14 Distribution coefficients of tracer neptunium (VI) in the system 30% TBP-dodecane-HNO₃-UO₂(NO₃)₂-H₂O at 25 °C

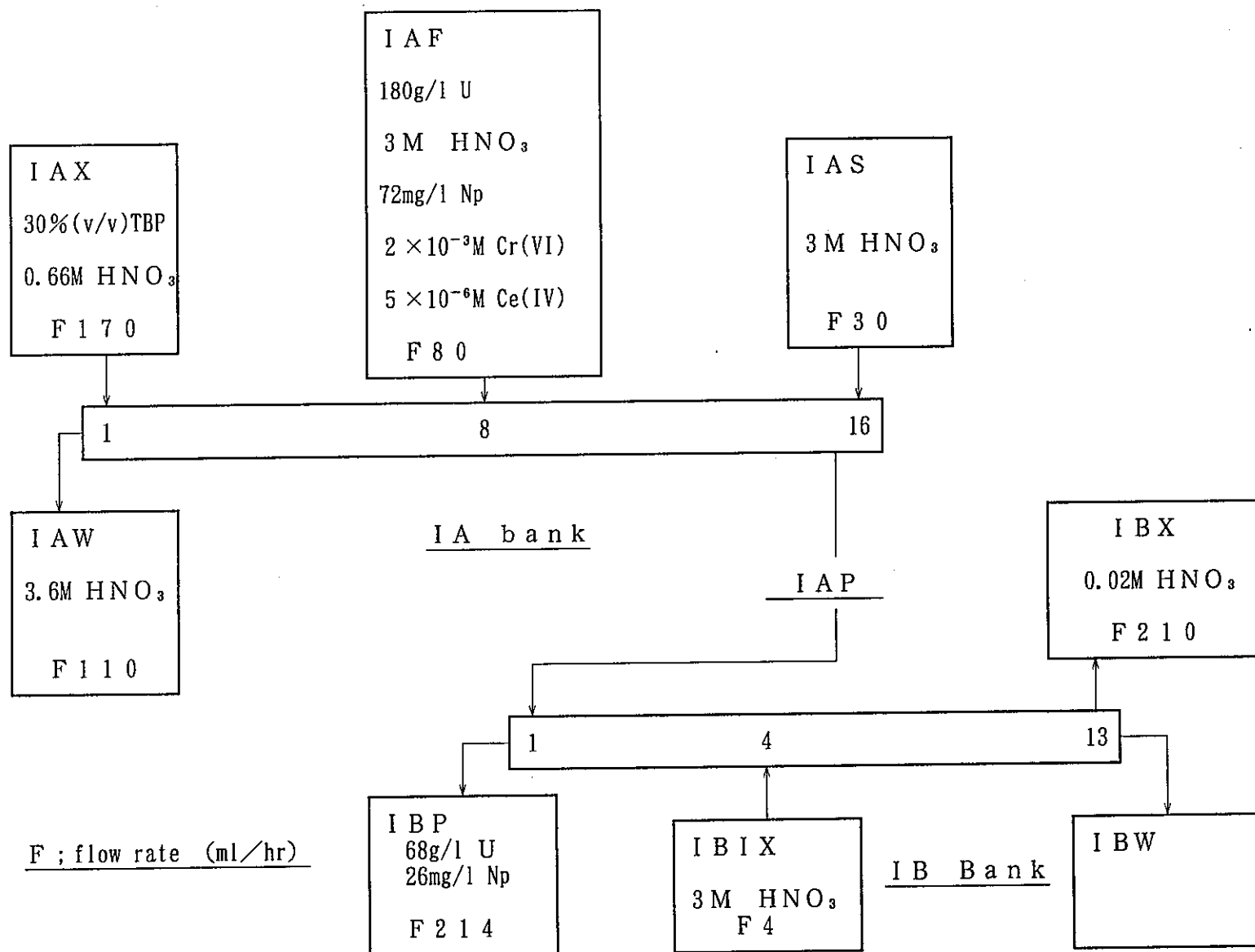


☒15 Preparation of RAM

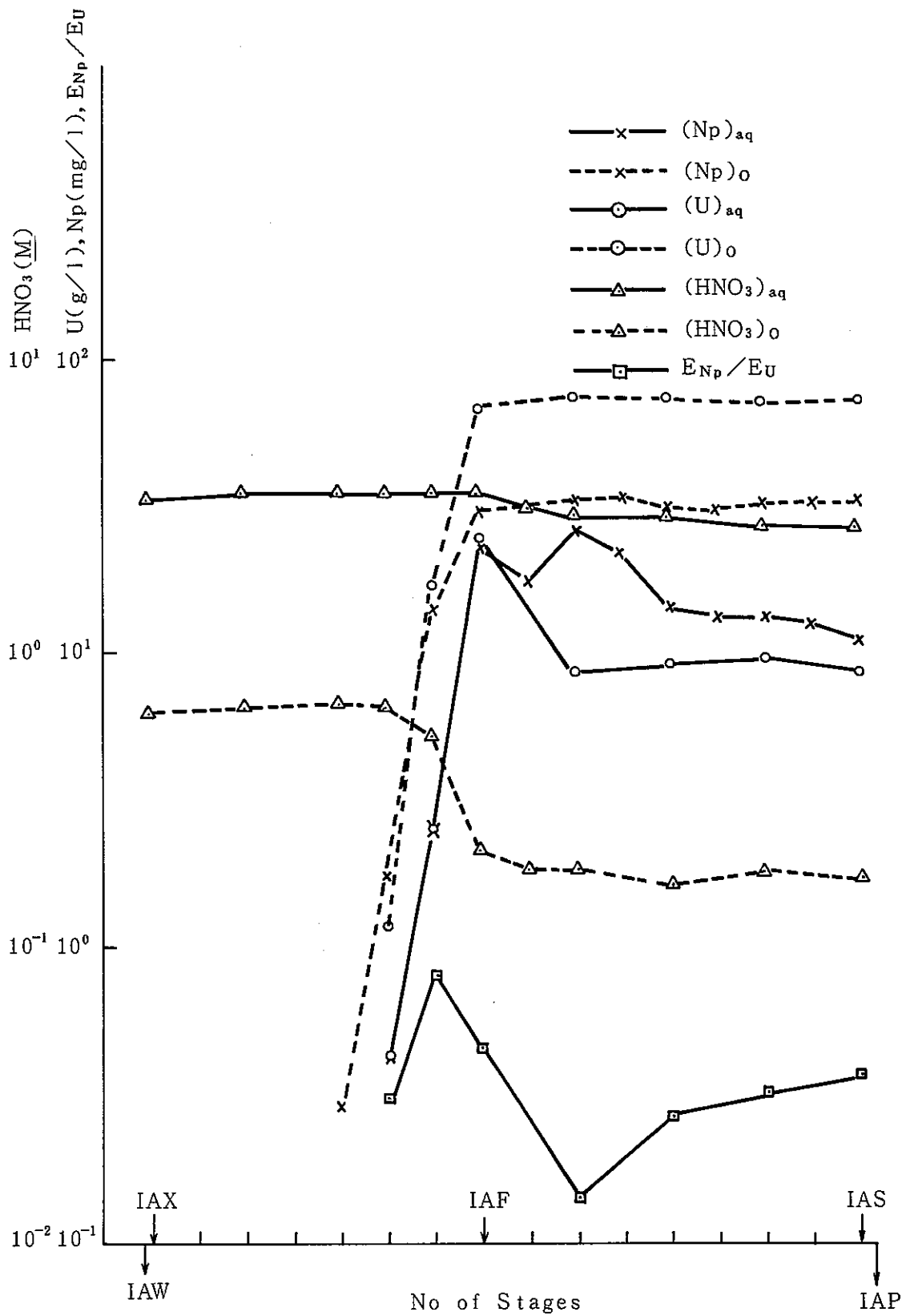


$\circ \approx 5 \times 10^{-5} \text{ M}$; $\bullet \approx 10^{-4} \text{ M}$; $\triangle \approx 4 \times 10^{-4} \text{ M}$; $\blacktriangle \approx 10^{-3} \text{ M-HNO}_2$
 (a) 2N-HNO₃ at 25°C; (b) 3N-HNO₃ at 25°C; (c) 4N-HNO₃ at 25°C; (d) 3N-HNO₃ at 35°C

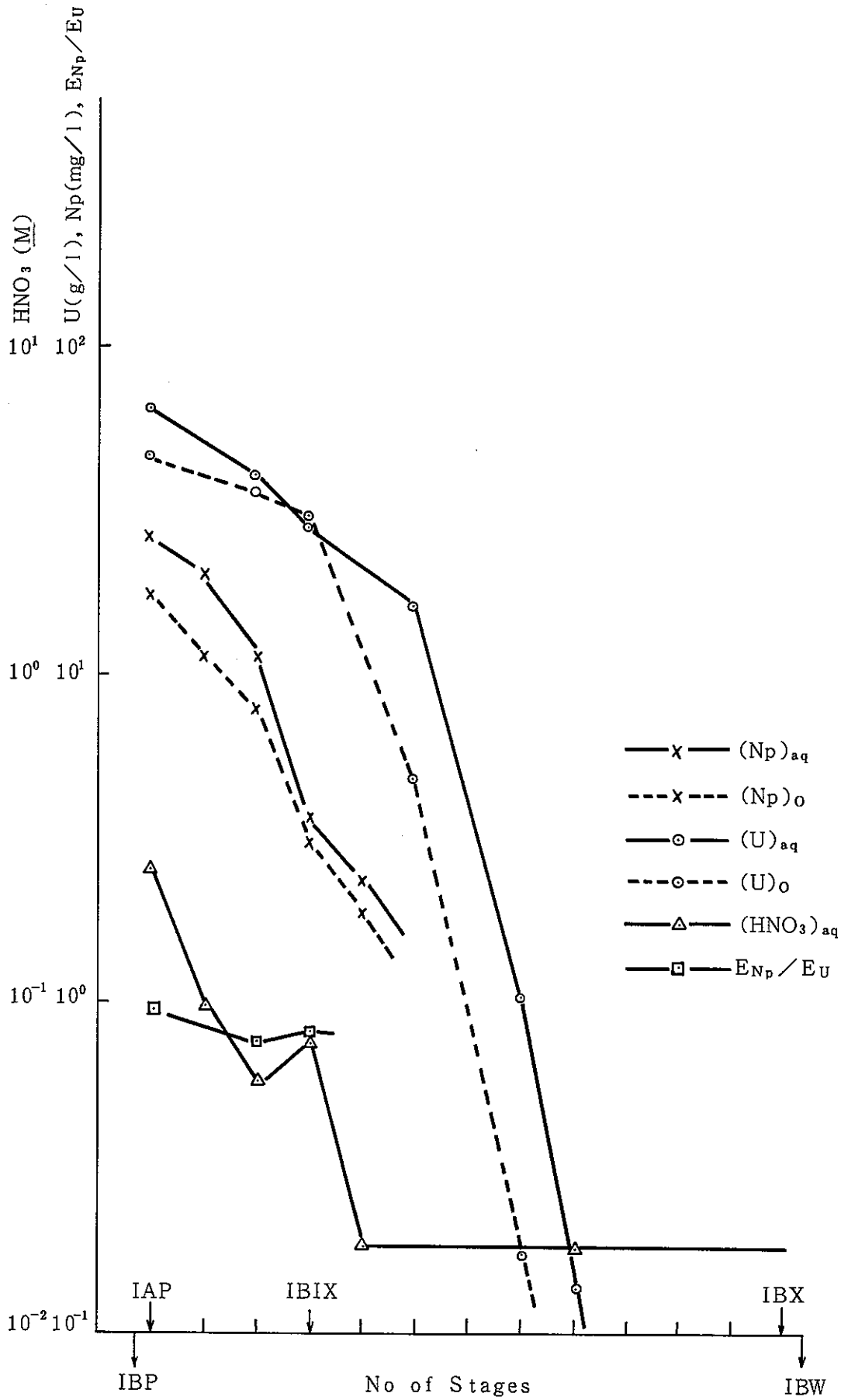
⊠16 Rate constant of Equation



☒17 Flowsheet for the LWR-1st cycle/cold-experimental scale for 3TINI. (Np (VI) extraction, scrub, and backextraction).



18 Stage concentration profiles for Run-3TINI-A bank
 (Np (VI) distribution in a mixer settler for a LWR-1st cycle flowsheet).



19 Stage concentration profiles for Run-3TINI-B bank.

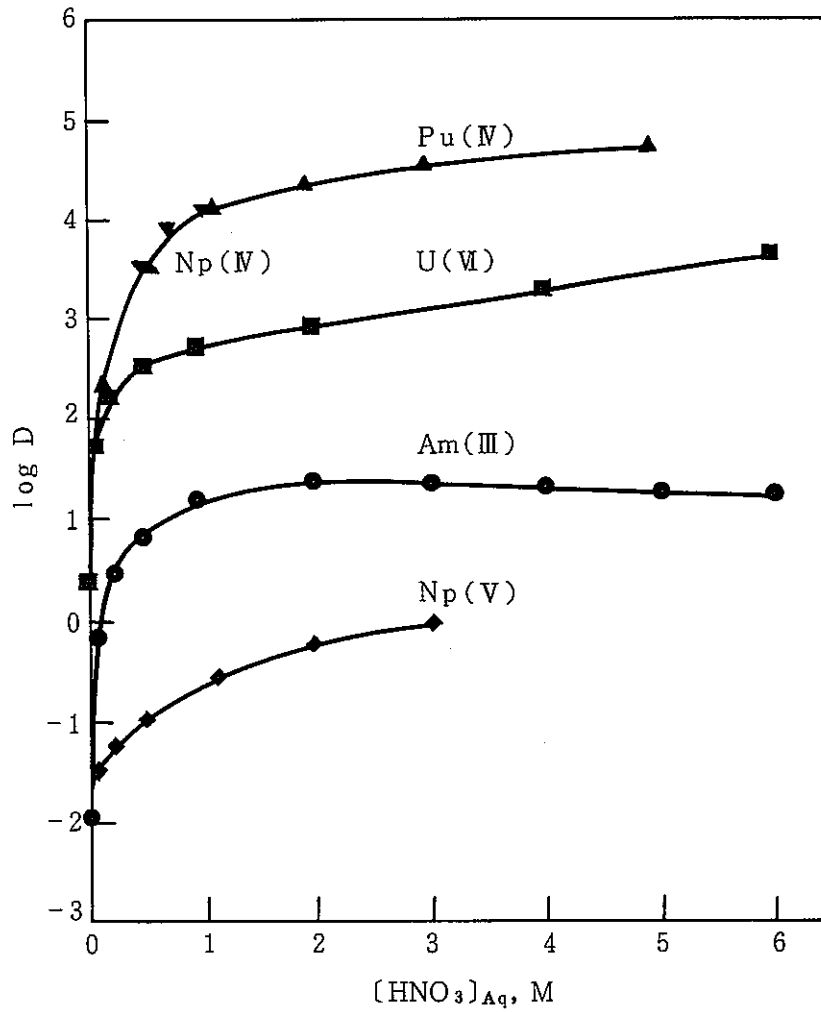
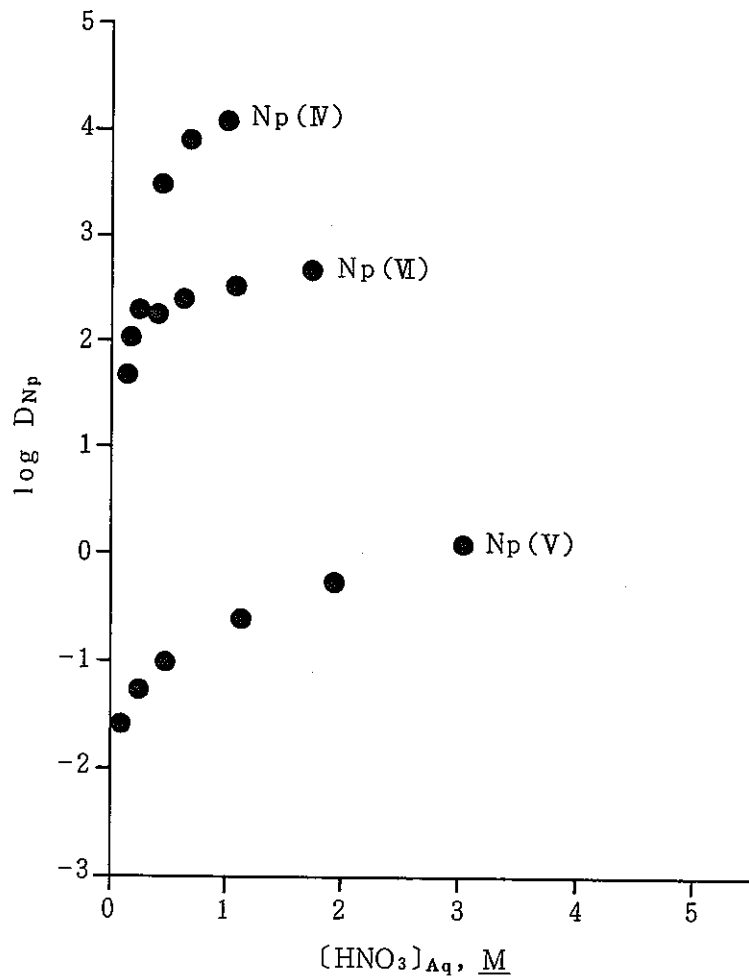


图20 Distribution ratios of selected actinide ions as a function of the aqueous nitric acid concentration. 0.2 M CMPO-1.2 M TBP-dodecane. 25°C



21 Distribution ratios of neptunium as a function of the aqueous nitric acid concentration. 0.2M CMPO-1.2 M TBP- dodecane. 25°C

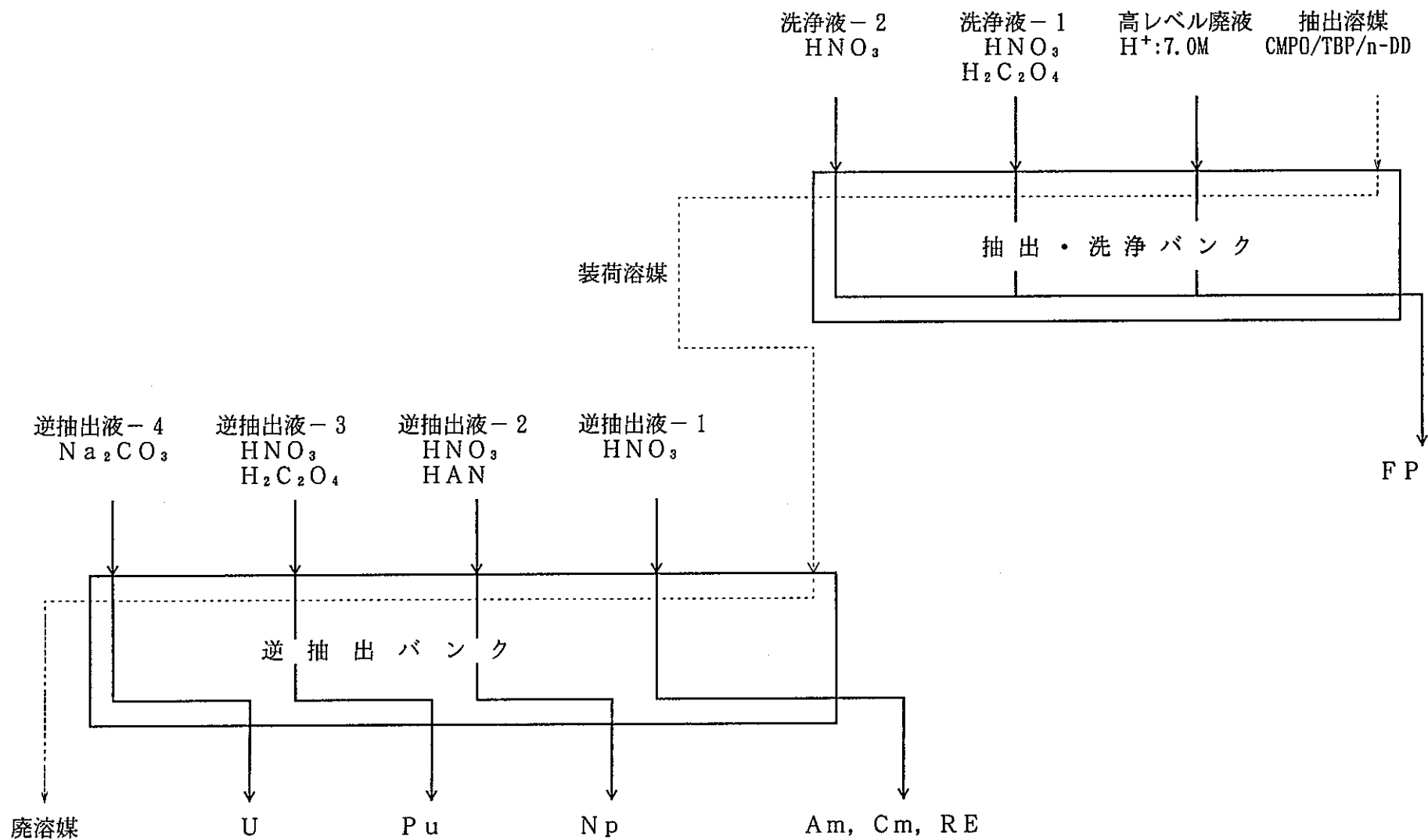


図22 CMPOによる抽出分離フローシート

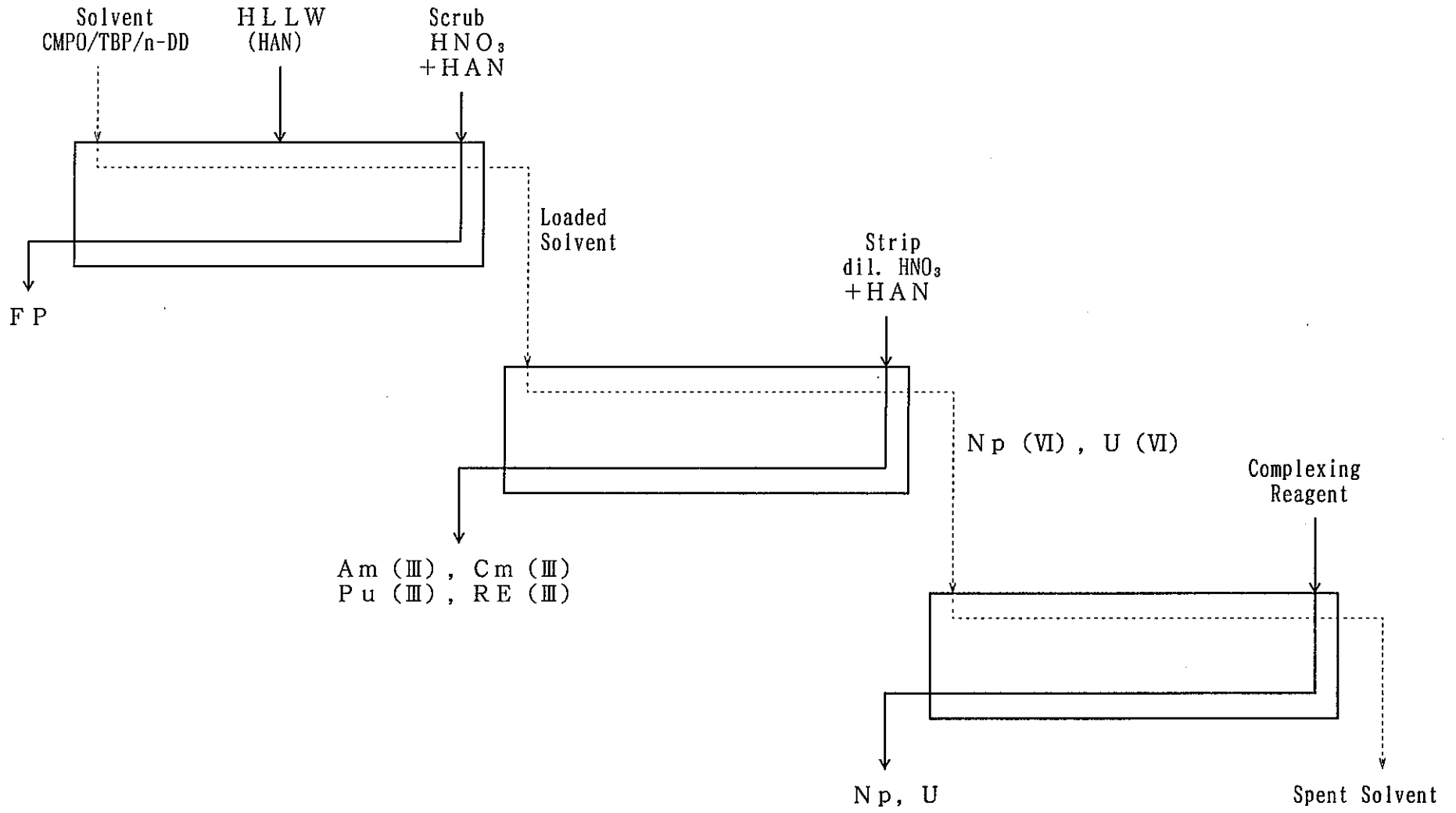


図23 提案フローシート

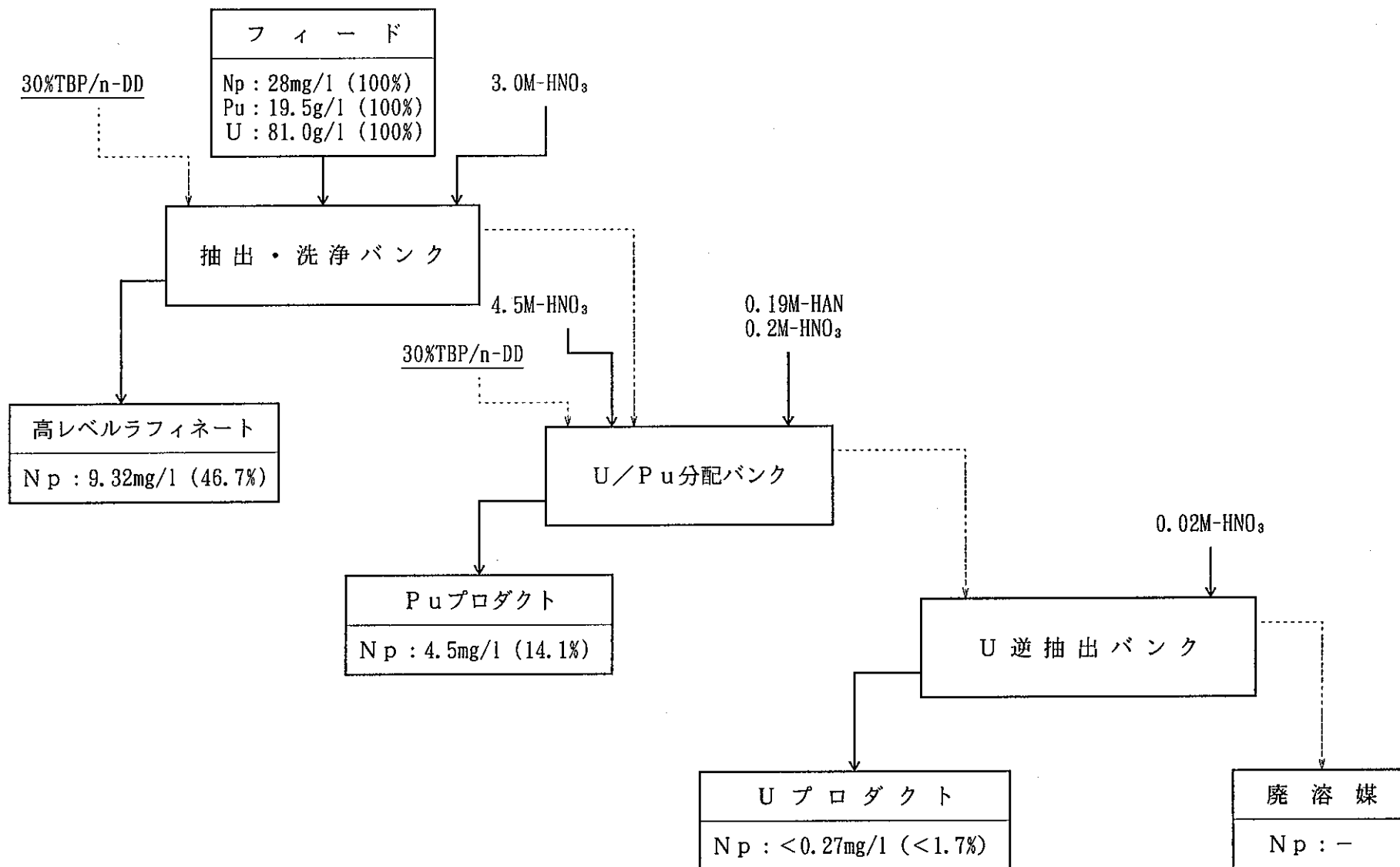


図24 CPFのFBR燃料再処理フローにおけるNpバランス

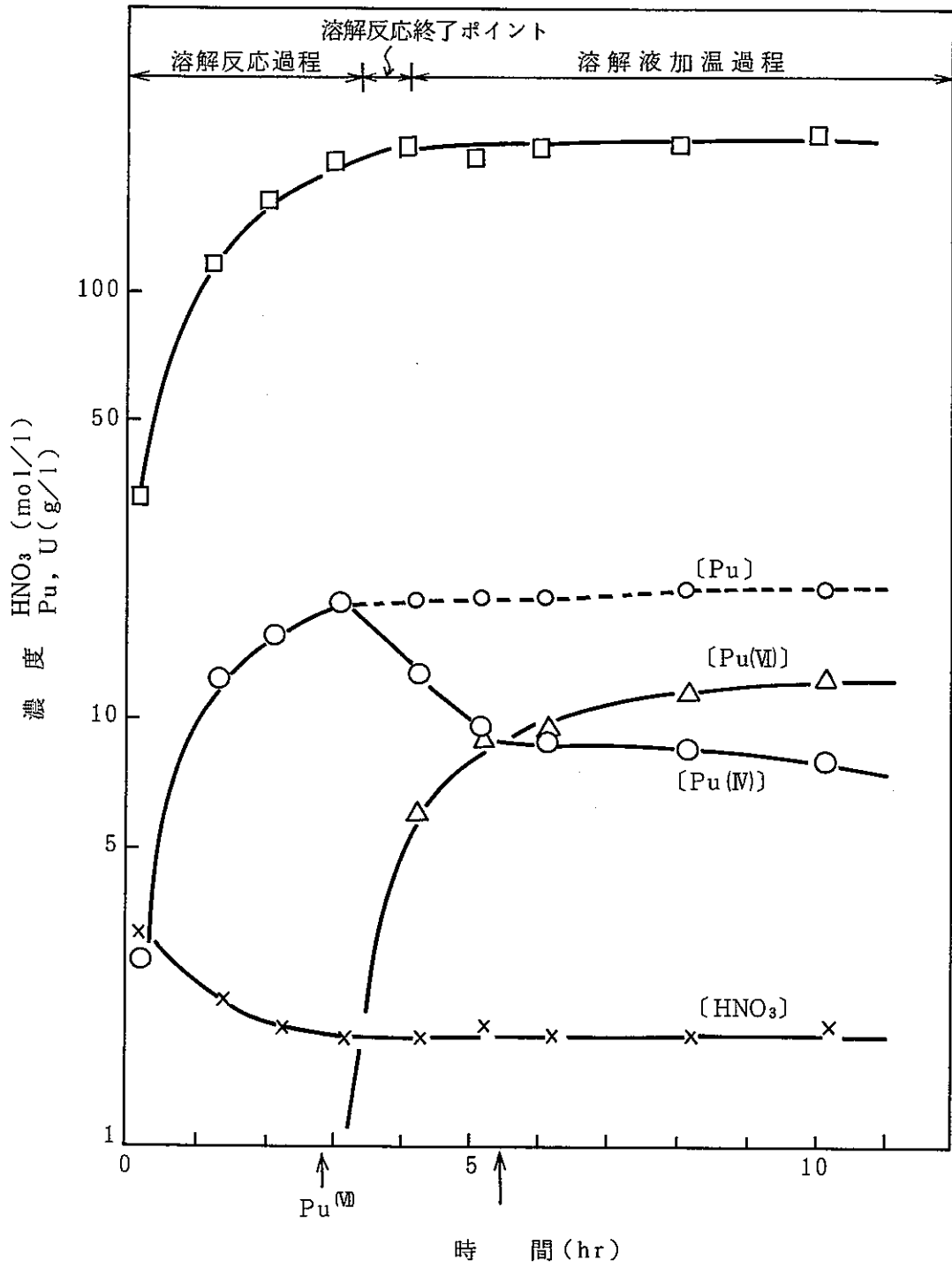


図25 照射済混合酸化物の溶解曲線

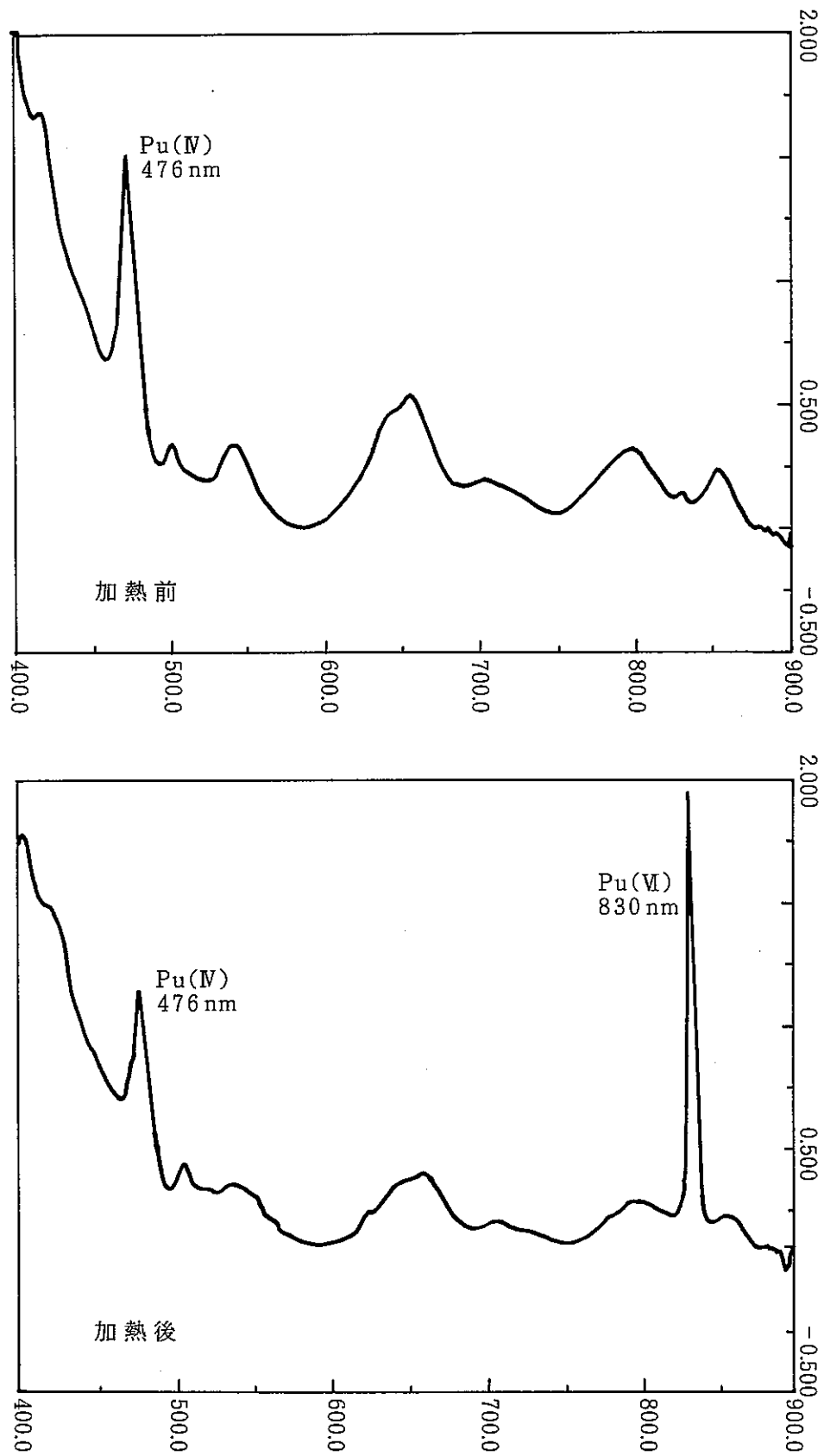


図26 溶解液中におけるPu(IV), Pu(VI)の吸収スペクトル

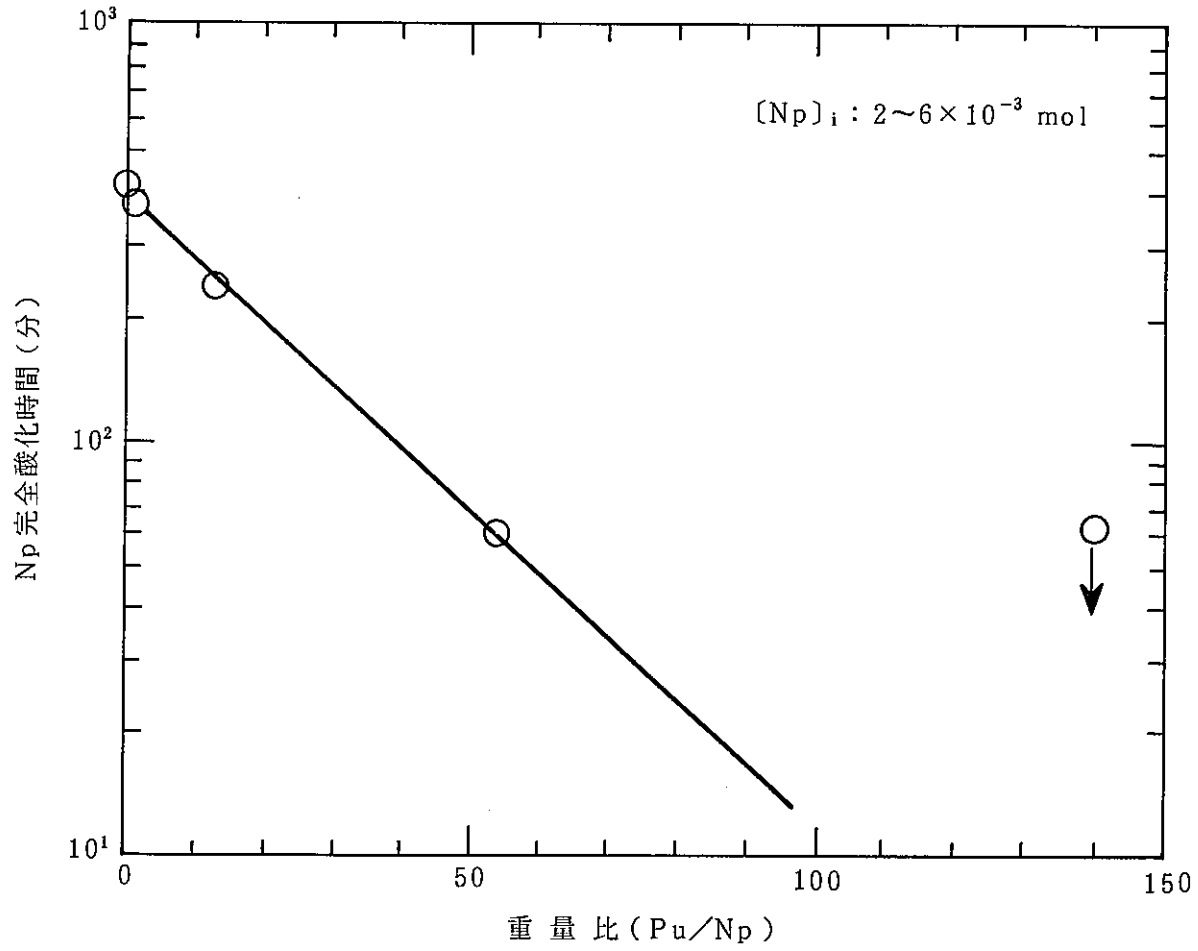


図27 臭素酸カリ (KBrO₃) によるNp (V) の酸化速度に与えるPu (IV) の影響 (硫酸系)

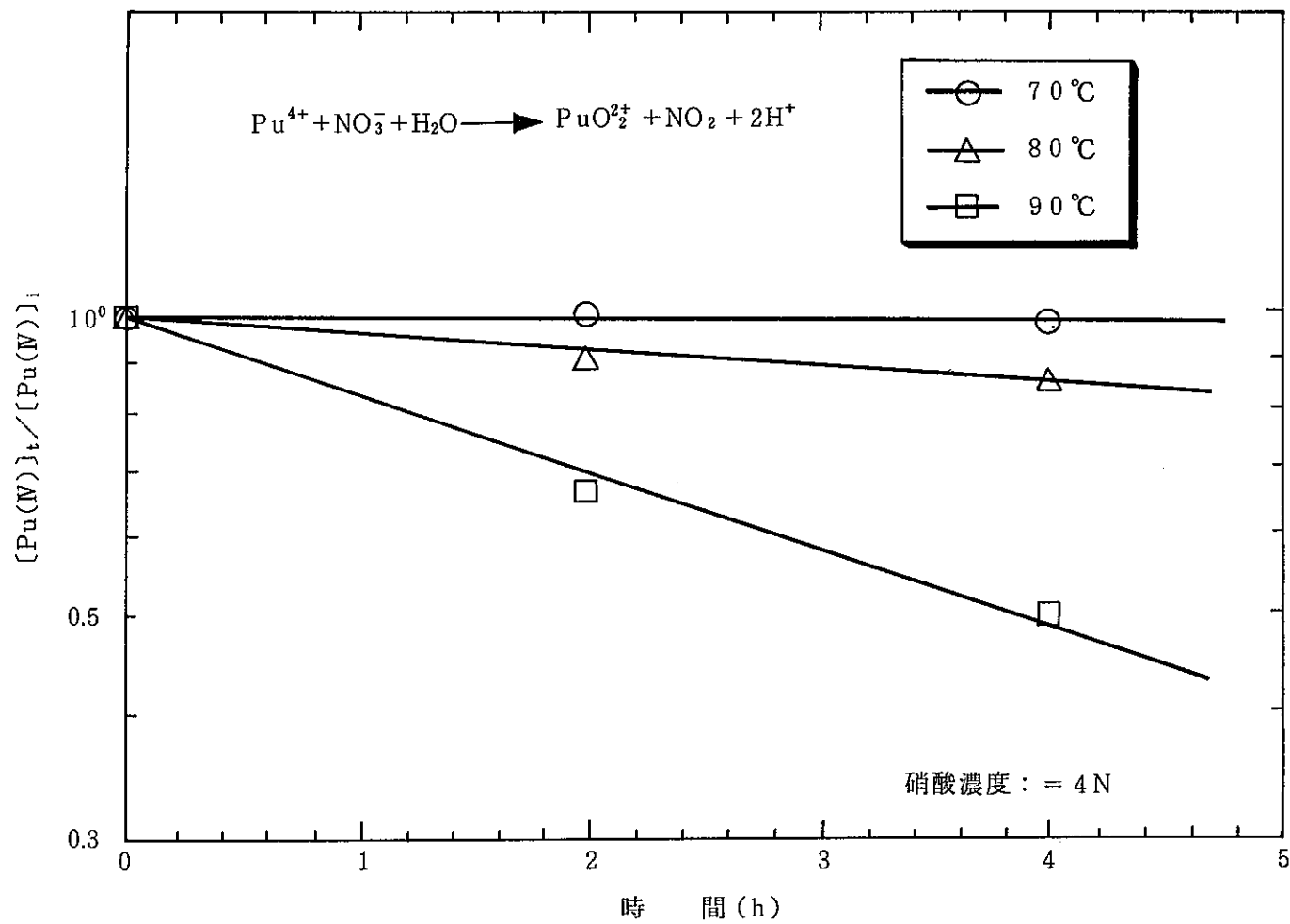


図28 溶液液中におけるPuの酸化

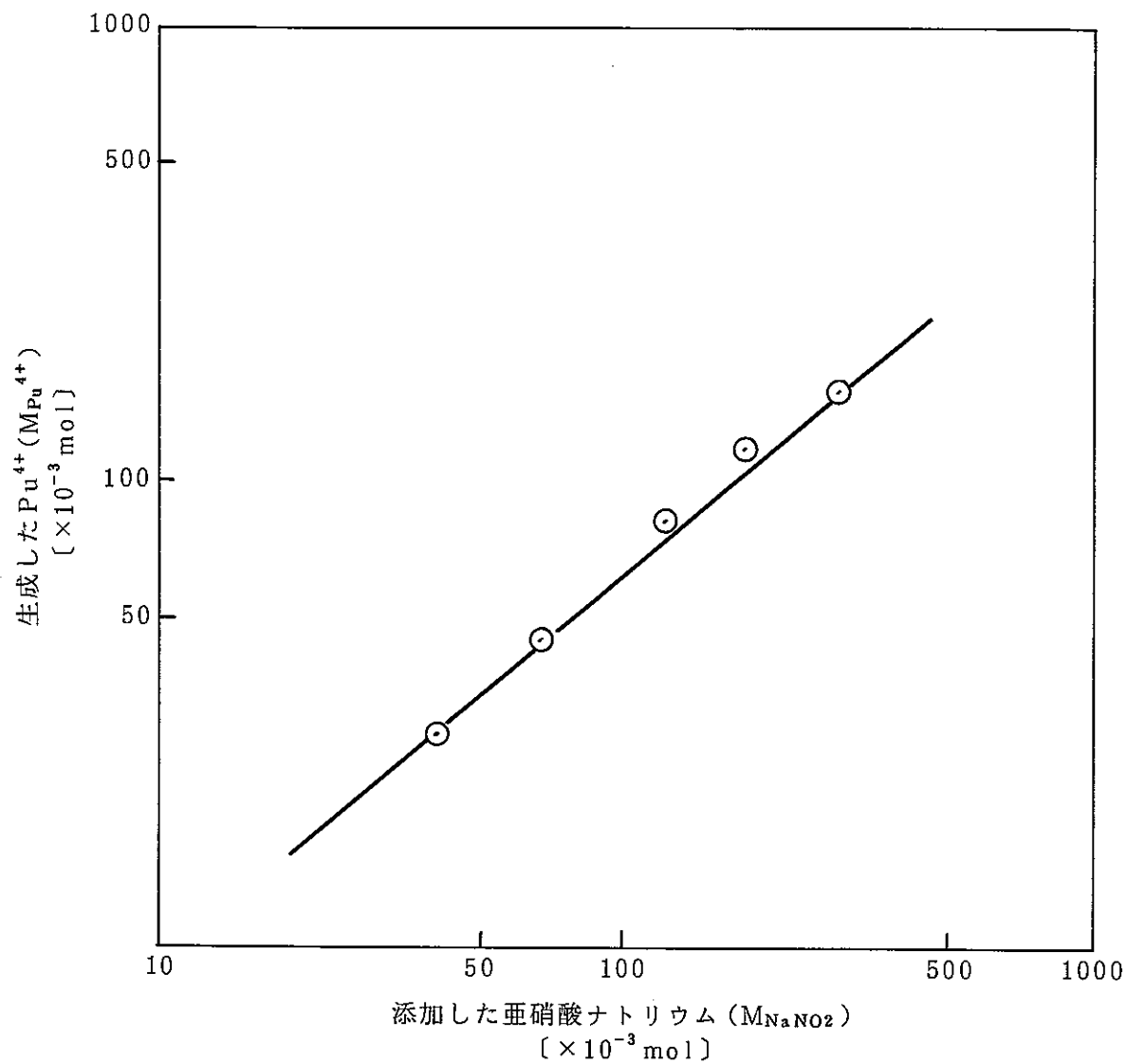


図29 Pu (VI) のNaNO₂による還元

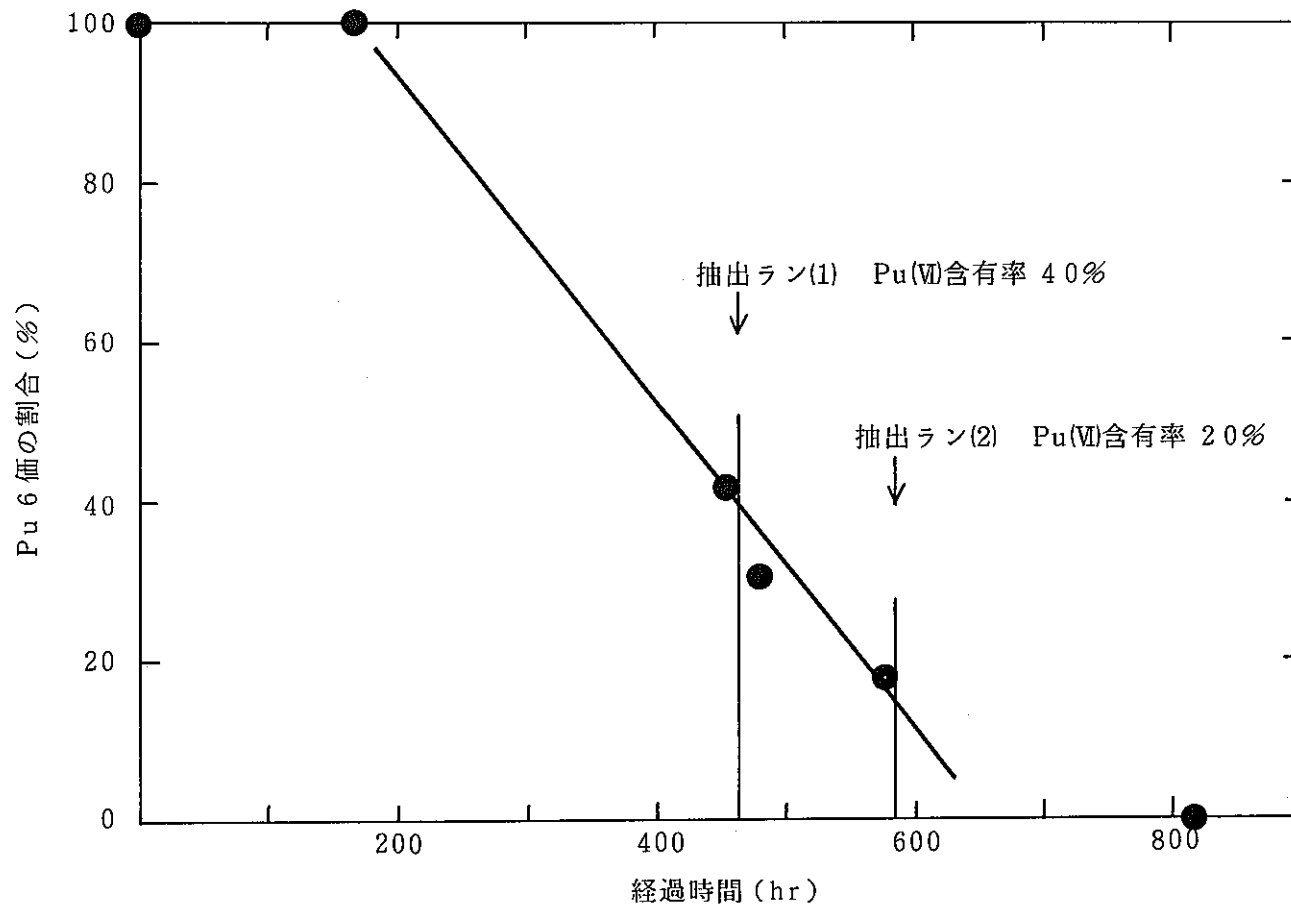


図30 溶解液中におけるPu(VI)の自然還元

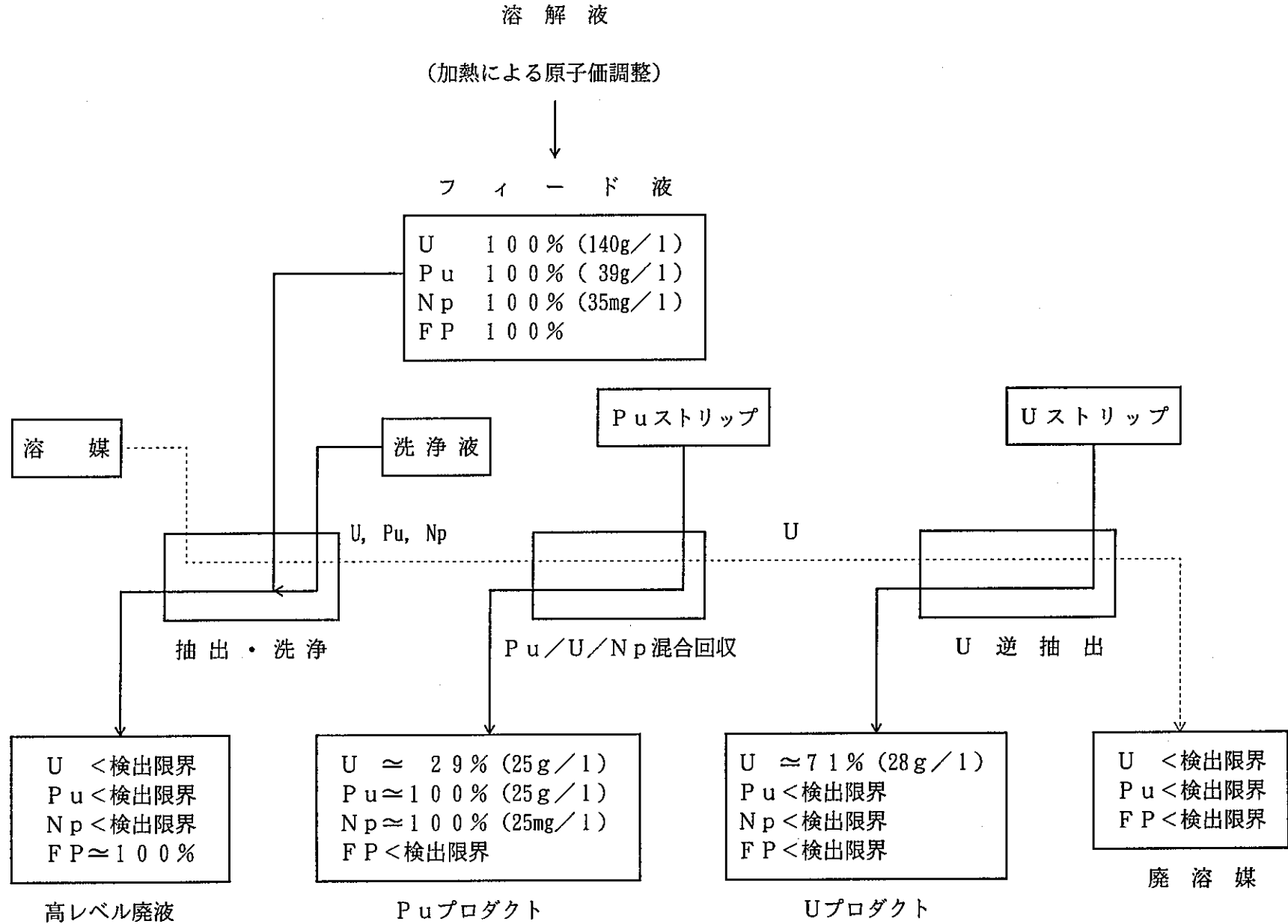


図31 Np共抽出フローシート試験結果

表-1 NpおよびPuアイソトープデータ

核種	半減期	壊変形式または存在比	放射線のエネルギー, 強度		同位元素 質量	放射線量率定数: 生成反応
			β, α 線	γ 線		
^{237}Np	$2.14 \times 10^6 \text{y}$	α	4.87(0.4%), 4.87(0.9%), 4.86(0.2%), 4.81(1.5%), 4.80(1.6%), 4.78(51%), 4.77(19%), 4.76(17%), 4.74(0.02%), 4.71(0.13%), 4.70(0.29%), 4.69(0.07%), 4.69(0.18%), 4.66(1.6%), 4.65(0.57%), 4.63(4.6%), 4.59(0.06%), 4.59(0.08%), 4.58(0.02%), 4.57(0.05%), 4.51(0.01%), 4.38(0.02%),	0.02937(14.0%), 0.0865(12.6%), 0.09466(0.83%), 0.1432(0.42%), 他	273.048169	
^{239}Np	2.35d	β^-	0.332(33%), 0.393(7%), 0.438(53%), 0.715(4%), 他	0.106(23%), 0.210(3.2%), 0.228(11%), 0.278(14%), 0.316(1.6%), 0.334(2.0%),	239.052932	0.28
^{236}Pu	2.85y	α	5.768(68.9%), 5.721(30.9%), 5.615(0.18%), 5.21 (2.7×10^{-4} %), 5.08 (6×10^{-4} %), =100%	0.0476(0.069%), 他	236.04604	
^{237}Pu	45.4d	E C α	5.65 (6.9×10^{-4} %), 5.36 (2.6×10^{-3} %)	0.060(3%), 他 0.2286(4.0×10^{-2} %), 0.2585(1.8×10^{-2} %), 0.2617(2.0×10^{-2} %), 0.2804(0.11%), 0.2989(7.9×10^{-2} %), 0.3133(3.1×10^{-2} %), 0.32075(6.6×10^{-2} %), 他	237.04840	
^{238}Pu	87.74y	α	5.457(28%), 5.499(72%)	0.0435(0.039%), 0.0999(0.0072%), 0.153(0.0010%), 他	238.049555	0.043
^{239}Pu	$2.41 \times 10^4 \text{y}$	α	5.105(12%), 5.143(15%), 5.155(73%)	0.0387(0.0059%), 0.0516(0.021%), 0.0988(0.0013%), 0.129(0.0062%), 0.375(0.0016%), 他	239.052158	0.016
^{240}Pu	$6.57 \times 10^3 \text{y}$	α	5.123(27%), 5.168(73%)	0.0452(0.045%), 0.104(0.007%)	240.053809	0.040: $^{239}\text{Pu}(n, \gamma)^{240}\text{Pu}$

表-2 高レベル廃液中の長半減期核種の推定量

Nuclide	t	(yr) 1/2	Ci/MT			g/MT	Ci/ℓ ^②	10g/ℓ ^②
			10yr	1,000yr	10,000yr	10yr	10yr	10yr
Ni-59 ^③		8×10 ⁴						
Ni-63 ^③		92						
Se-79		7×10 ⁴	0.398	0.394	0.358	5.72	7.96×10 ⁻⁴	11.44
Sr-90		28	6.01×10 ⁴	1.48×10 ⁻⁶	0.0	425	120.2	850
Zr-93		9.5×10 ⁵	1.89	1.89	1.88	736	3.78×10 ⁻³	1472
Tc-99		2.1×10 ⁵	14.3	14.3	13.9	841	2.86×10 ⁻²	1682
Pd-107		7×10 ⁶	0.110	0.110	0.110	231	2.20×10 ⁻⁴	462
Sn-126		10 ⁵	0.546	0.543	0.510	19.2	1.09×10 ⁻³	38.4
I-129 ^④		1.6×10 ⁷	0.0374	0.0374	0.0374	229	7.48×10 ⁻⁵	458
Cs-135		2×10 ⁶	0.286	0.286	0.285	324	5.72×10 ⁻⁴	648
Cs-137		30	8.48×10 ⁴	9.85×10 ⁻⁶	0.0	974	169.6	1948
Sm-151		93	1.5×10 ³	0.435	3.12×10 ⁻³²	42.3	2.30	84.6
Eu-154		16	4.45×10 ³	1.05×10 ⁻¹⁵	0.0	30.7	8.90	61.4
U-236		2.39×10 ⁷	1.44×10 ⁻³	1.69×10 ⁻³	3.10×10 ⁻³	22.7	2.88×10 ⁻⁶	45.4
Np-237		2.14×10 ⁶	0.341	0.368	0.374	483	6.82×10 ⁻⁴	966
Pu-238		87.7	95.9	0.222	10 ⁻¹⁹	5.68	1.92×10 ⁻¹	11.36
Pu-239		2.44×10 ⁴	1.62	2.05	4.03	26.4	3.24×10 ⁻³	52.8
Pu-240		6.76×10 ³	4.53	8.28	3.29	20.5	9.06×10 ⁻³	41.0
Pu-242		3.79×10 ⁵	6.88×10 ⁻³	7.60×10 ⁻³	8.0×10 ⁻³	1.76	1.38×10 ⁻⁵	3.52
Pu-244		7.6×10 ⁷						
Am-241		428	157	34.7	0.144	45.9	0.314	91.8
Am-243		7.37×10 ³	17.6	16.1	7.12	91.5	3.52×10 ⁻²	183
Cm-244		18.1	1730	5.89×10 ⁻¹⁴	0.0	21.3	3.46	42.6
Cm-245		9.23×10 ³	0.333	0.306	0.144	1.88	6.66×10 ⁻⁴	3.76
Cm-246		5.48×10 ³	0.0667	0.0577	0.0153	0.216	1.33×10 ⁻⁴	0.432

① BNWL-1776 Table 1 を若干修正

② 500ℓ Waste/MT

③ From non-core components

④ Iは100%残留すると仮定

表-3 高レベル廃液中各成分の危険性

Type of Waste	decay Time (years)	Relative contribution to total hazard of the waste ^a (%)					Fission products	Hazard index of waste ^a (m ³ H ₂ O/m ³ waste)
		U	NP	Pu	Am	Cm		
PWR-U	10 ³	Nil ^b	0.8	11	79	9	0.5	2.74×10 ⁸
	10 ⁴	0.3	3	11	67	17	2	6.73×10 ⁸
	10 ⁵	5	33	8	14	38	3	3.34×10 ⁷
	10 ⁶	5	77	2	8	8	0.6	3.07×10 ⁷
PWR-Pu	10 ³	Nil	0.08	3	71	26	0.1	1.92×10 ⁸
	10 ⁴	0.02	0.3	2	65	31	0.2	6.79×10 ⁸
	10 ⁵	1.1	7	6	31	55	0.9	1.23×10 ⁸
	10 ⁶	2.8	37	4	25	32	0.4	4.79×10 ⁸
LMFBR	10 ³	Nil	0.06	10	89	1	0.1	1.16×10 ⁹
	10 ⁴	0.01	0.6	30	62	6	0.9	1.53×10 ⁸
	10 ⁵	0.3	6	12	39	40	2	6.30×10 ⁷
	10 ⁶	2	26	5	52	15	0.8	3.12×10 ⁷

^a Includes all decay products. Assumes that the high-level wastes contain 0.5% of the uranium and plutonium 0.1% of the iodine, and none of the tritium and rare gases from the spent fuel. ^b Nil is defined as less than 5×10^{-3} .

表-4 再処理によって生じた高レベルの廃液の危険指数が10³年後に70%のUを含む瀝青ウラン鉱の危険指数の5%を越えないために必要なアクチノイド除去率(%)

Actinide	PWR-U	PWR-Pu	LMFBR	HTGR
Th				95.5
Pa				95.0
U	99.9	99.9	99.9	99.99
Np ^{*1}	95.0	95.0	70.0	95.0
Pu	99.95	99.99	99.99	99.9
Am&Cm	99.9	99.9	99.9	95.0

*1 : R&D上の目標として99.9としている。

表-5 模擬高レベル廃液の組成

元 素	濃 度 (mol/l)	備 考
H	2.0	
Na	0.97	
Rb	0.0066	
Cs	0.034	
Sr	0.016	
Ba	0.022	
Ce	0.1266	Y, La, Pr, Nd, Smの濃度分も含む
Zr	0.070	
Mo	0.060	
Fe	0.040	
Ni	0.029	
Cr	0.00743	
Co	0.0060	
	以下は (g/l)	
U	10.0	
Pu	0.0526	
Np	0.765	

表-6 各国のピューレックス再処理工場におけるネプツニウム回収の現状

国名	工場名 (所在地)	特性・処理量	対象燃料	Np回収ストリーム	精製工程	備考
米	サバンナ・リバー工場	ピューレックス	A1被覆天然U	高レベル廃液 (95%) ウラン精製廃液 (5%)	陰イオン交換 -陽イオン交換	2つの回収ストリームを一緒にして精製工程で処理。Puも回収
			濃縮U	高レベル廃液		共除染でUとNpを分離、必要ならばリサイクルして濃縮
米	ホット・セミ工場 (ハンフォード) 注1	ピューレックス レドックス 200kg/日 (天然U)	天然U 低濃縮U Th-A1 U-A1 Th-A1	高レベル廃液 (100%)	TLA・バッチ法 -TBP抽出 -陰イオン交換	Puも回収
				高レベル廃液 (ピューレックス酸性スラッジ)	D-2EHPA -TBP抽出 -陰イオン交換	Puも回収
米	ハンフォード工場 (ハンフォード)			高レベル廃液 (15~35%) ウラン精製廃液 (65%)	DBBPバッチ法 TBP抽出 -陰イオン交換	回収Npは共除染分配サイクルにリサイクル
米	メタル回収工場 (オークリッジ) 注2	ピューレックス 500kg/日 (天然U)	濃縮U U-A1	ウラン精製サイクル ネプツニウム・プロダクト	陰イオン交換	ウラン精製サイクルで0.5 MNO ₃ でNpだけを逆抽出Neptexプロセス
			天然U	プルトニウム精製廃液 (90%)	陰イオン交換 -陽イオン交換	NpとPuはイオン交換で分離
米	アイダホ再処理工場 (アイダホ) 注1	ピューレックス レドックス 1.2t/日 (天然U) 25kg/日 (U-235)	濃縮U U-A1 U-Zr U-SS	第2サイクル ネプツニウム・プロダクト	陰イオン交換	第1サイクル (共除染) 第2サイクルヘキソソでUを抽出して、TBPでNpを抽出、Ruを水相に残し相互に分離する。抽出されたNpは逆抽出で水相に移し回収する。
米	NFS社工場 (Cattaraugus County N.Y.)	ピューレックス 1t/日 (天然U)	天然U 濃縮U	高レベル廃液 (25~100%) 第1ウラン精製廃液 (0~75%) 第2ウラン精製廃液 (0~75%) 第3ウラン精製廃液 (0~75%)	陰イオン交換	Puの回収も併せて行う。 サバンナリバー・オークリッジNFSの研究結果をもとにしてフローシート作成 4つのストリームは一緒にするあるいは高レベル廃液と精製サイクル廃液を別々に処理できる。
米	CEB社工場 (Morris Illinois)	半乾式 300t/年	天然U 低濃縮U	イオン交換第2サイクル ネプツニウム・プロダクト		第1サイクルで溶媒抽出 イオン交換サイクル 2段 設計フローシート
米	アライドケミカル工場 (米東南部)	ピューレックス 5t/日	天然U 低濃縮U	高レベル廃液	溶媒抽出 -陰イオン交換 -シリカゲル精製	設計フローシート
英	ウインズケール第2工場 (ウインズケール)	ピューレックス 5t/日	A1マグノックス被覆天然U	ウラン精製廃液 (60%)	陰イオン交換 -TTA抽出	プルトニウムプロダクト中に10%のNpが行く
仏	マルクール工場 (マルクール)	ピューレックス 18t/年	Mg被覆天然U	プルトニウム精製廃液	TLA抽出 -陰イオン交換	共除染・分配サイクルにリサイクルして濃縮
仏	ラアグ (Cherbourg)	ピューレックス 1,500t/年	Mg被覆天然Uなど	分配サイクル抽出廃液 (第2サイクル)		蒸発缶のパワーアップ設計中
ENEA	ユーロケミック (モル)	ピューレックス 350kg/日 (天然U)	天然U 低濃縮U	プルトニウム精製廃液 ウラン精製廃液 (70%)	陰イオン交換	設計フローシートでユーロケミックで基礎試験を行い作成 2つの廃液を一緒にして回収
西独	カールスルーエ工場 (カールスルーエ)	ピューレックス 40t/年	天然U 低濃縮U (3%まで)	(検討中)		平衡実験で検討 (照射済燃料を用いた試験も行っている) 共除染と分配サイクルにおける挙動が中心
ソ連				プルトニウム精製廃液 ウラン精製廃液	溶媒抽出 -陰イオン交換	濃縮のためリサイクル Np精製サイクル付加 2つの廃液を一緒にして回収 設計フローシート詳細不明
インド	インドプルトニウム工場 (トロンベイ)	ピューレックス	天然U	(検討中)		設計に必要なデータを実験で求めている。予想として共除染サイクルでU、Puと共に大部分のNpが抽出され、分配サイクルで50%が抽出される。ウラン精製サイクルではウランと挙動を共にするものと思われる。ミキサ・セトラーによる確性試験を計画している。

他にナショナル・レッド社およびアトランテック・リッチフィールド社がそれぞれ1t/日と5t/日の工場建設を計画している。しかしながらフローシートの詳細が不明であり表から除いた。

またThorex, Butex法の工場および100kg/日以下の処理量のピューレックス工場は除外した。ソ連の現状については表中に示したものの外は詳細不明。

注1 レドックス工場についてはネプツニウム回収の報告があるが省略した。

注2 オークリッジのメタル回収工場は現在解体されている。

表-7 Np(V) Oxidation in HNO₃-HNO₂ system
 Np²³⁷ conc. = ~10⁻⁴M
 50 °C, for 30 min

NaNO ₂ (M)	Np(VI)(% of total Np)		
	4 M HCl O ₄	2 M HNO ₃	4 M HNO ₃
0	6.2	4.5	6.1
2.5 × 10 ⁻⁵	7.6	6.2	31.6
1.25 × 10 ⁻⁴	4.5	7.7	41.8
2.5 × 10 ⁻⁴	4.5	7.4	35.8
2.5 × 10 ⁻³	4.6	5.5	28.2
2.5 × 10 ⁻²	4.3	4.5	6.4
2.5 × 10 ⁻¹	4.4	4.5	2.6

表-8 HLLW中の元素濃度

(単位: mg/l)

元素名	第1回受入廃液	第2回受入廃液	第3回受入廃液
Na	9.3×10^3	9.3×10^3	1.1×10^4
Fe	3.5×10^3	3.9×10^3	7.5×10^3
Cr	2.8×10^2	3.2×10^2	1.8×10^3
Ni	4.2×10^2	4.5×10^2	1.5×10^3
Sr	5.7×10^2	6.2×10^2	6.4×10^2
Ba	1.4×10^3	1.3×10^3	2.7×10^3
Y	3.2×10^2	3.4×10^2	3.4×10^2
La	1.1×10^3	1.0×10^3	1.3×10^3
Ce	1.8×10^3	1.9×10^3	1.9×10^3
Pr	8.1×10^2	9.5×10^2	1.1×10^3
Nd	3.1×10^3	3.0×10^3	3.5×10^3
Sm	5.4×10^2	6.2×10^2	8.8×10^2
Zr	—	8.7×10^2	8.9×10
Mo	9.0×10^2	4.2×10^2	6.6×10^2
Tc	4.3×10^2	3.3×10^2	3.1×10^2
Ru	1.1×10^3	1.6×10^3	1.3×10^3
Pd	6.3×10^2	6.8×10^2	6.1×10^2
全酸化物	4.1×10^4	4.1×10^4	6.1×10^4

— 分析をしていない。

表-9 HLLW中の γ 核種濃度

(単位: mCi/ℓ)

核種名	第1回受入廃液	第2回受入廃液	第3回受入廃液
Zr-95	5.2×10	1.6×10	1.8×10
Nb-95	6.7×10	4.1×10	< 1
Ru-106	1.3×10^4	1.1×10^4	4.4×10^3
Sb-125	3.3×10^2	2.8×10^2	1.6×10^2
Cs-134	1.3×10^4	1.2×10^4	6.3×10^3
Cs-137	5.3×10^4	5.1×10^4	4.3×10^4
Ce-144	2.5×10^4	2.0×10^4	6.3×10^3
Eu-154	1.9×10^3	1.7×10^3	1.3×10^3
Eu-155	9.8×10^2	7.6×10^2	7.3×10^2
Co-60	6.5×10	6.5×10	5.0×10
全 γ 放射能	1.3×10^5	1.2×10^5	6.4×10^4
全 β 放射能	2.1×10^5	2.5×10^5	9.4×10^4
全放射能	3.4×10^5	3.7×10^5	1.6×10^5

{ 第1回受入廃液分析日 62年1月
 第2回受入廃液分析日 62年4月
 第3回受入廃液分析日 63年2月

表-10 HLWW中の α 核種濃度

(単位: mCi/ℓ)

核種名	第1回受入廃液	第2回受入廃液	第3回受入廃液
Pu-239, Pu-240	< 1 $\times 10$	< 1 $\times 10$	< 1 $\times 10$
Pu-238, Am-241	5.1×10^2	5.4×10^2	5.6×10^2
Cm-242	2.2×10^2	1.3×10^2	4.1×10
Cm-244	5.0×10^2	5.2×10^2	4.5×10^2
全 α 放射能	1.2×10^3	1.2×10^3	1.4×10^3

{ 第1回受入廃液分析日 62年1月
 第2回受入廃液分析日 62年4月
 第3回受入廃液分析日 63年2月