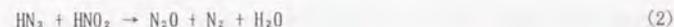


3-3 溶媒再生プロセスのソルト・フリー化

PUREXプロセスの抽出溶媒として使用される30%TBP-70%*n*-dodecane混合物は、硝酸と強力な放射線とに曝されて主としてリン酸ジブチル(HDBP)を生ずる。PUREXプロセスの第1サイクルでは、HDBPはウラン、プルトニウム及びジルコニウムの様な核分裂生成物と強い錯体を形成する。これらの劣化生成物、核分裂生成物及びその錯体は共除染・分配の過程で界面クラッドを生成し、核分裂生成物やプルトニウムの分離効率の低下の原因となり抽出操作自体を阻害することになる。従って、溶媒を再使用に供すには、それら不純物を溶媒から除去しなければならず、溶媒再生工程が必要となる。既往のPUREXプロセスでは通常0.1~0.5M炭酸ソーダ溶液(Na_2CO_3)及びカ性ソーダ(NaOH)溶液が溶媒洗浄剤として使用されている(“ソルト法”)。炭酸ソーダ溶液は通常0.1~0.5Mで用い、高濃度(1.5~2.0M)の場合は塩析剤としての効果により洗浄効果は低下する⁽¹⁾。これらソルト法は、洗浄効率が良いこと、試薬が低価格であること、生物・化学的な毒性が低いこと、既往の廃棄物処理プロセスに適合する等の利点が挙げられる。しかしながら、洗浄過程での安定エマルジョン、界面クラッド或いは沈澱の生成が相分離上の問題となる。また洗浄時のPu(IV)重合体生成の可能性を指摘する報告もある。ソルト法では洗浄の結果、使用済燃料の1割に相当する約100~150kgの硝酸ソーダ(NaNO_3)廃液が生じ(軽水炉燃料の場合)、これらは中、或いは高レベル放射性廃液中に蓄積することになる。因みに高レベル廃液(HLLW)の例では、全核分裂生成物量(42.35gFp/l)の30%強の量のナトリウムが工程から流入する(Table 2-2参照)。このような放射性の含塩廃液は燃料の高燃焼度化及びプルトニウムの高富化度化に伴う溶媒劣化の増大に伴い、更に増加することが予想される。

これに対し廃棄物処理の段階で洗浄廃液を基本的に気体にまで分解することのできるヒドラジン、ヒドロキシルアミンのような洗浄剤を用いるソルト・フリー法がある。ヒドラジンを用いる方法として、炭酸ヒドラジン($(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{CO}_3$)⁽²⁾による方法はKfKで開発され、これまでに炭酸ソーダ法と同等の洗浄特性が報告されている。しかしながら、界面クラッドの生成が多いこと、またやや不安定であるため試薬調整及び貯蔵の方法に問題がある。これに対し、シュウ酸ヒドラジン($(\text{N}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$)は炭酸ヒドラジンに比べ、試薬の安定性、操作時の沈澱及び界面クラッド生成量、相分離特性の点でより優れているといわれる⁽³⁾。ヒドラジン系試薬による方法は、ソルト法とほぼ同一の洗浄方式と装置が適用できるので実現性は高いが、廃試薬の分解の方法とその反応副生成物の取り扱いが未確立である。ヒドラジンは常温の硝酸中では安定であるが、亜硝酸とは化学反応し中間生成物として反応活性の高いアジ化水素が生成される⁽⁴⁾。



分解過程でヒドラジンやアジ化水素の蓄積を防ぐには、沸騰状態の高濃度硝酸中での分解が可能であるが、それには過剰量の硝酸が必要とされる。このようなアジ化水素生成の反応経路(1)、(2)式)を経ない分解方法として、電気化学的にヒドラジンを分解する方法がある。

本研究では、各種ソルト・フリー洗浄剤の洗浄特性を同一試験条件の下に比較評価し、その中から高効率の洗浄剤を抽出すると共に、電気化学的分解法による廃試薬分解法を確立することにより、高速炉使用済燃料再処理のためのソルト・フリー溶媒再生システムを提示することを目的とする。

1項では各種ソルト・フリー試薬を使用した回分式及び小型ミキサセラ洗浄試験によって、模擬劣化溶媒、γ線照射溶媒中の溶媒劣化物及び不純物の洗浄効率のpH依存性、温度依存性等の特性をまとめる。また高レベル溶液を接触させて調製した照射溶媒及び実再処理施設の抽出工程で採取された高レベル劣化溶媒についても、その洗浄特性を確認した。

2項では第1節のデータを基に洗浄機構を考察しカチオン(金属塩等)は溶媒洗浄機構に直接関与せず、錯イオンによる錯化効果やpH効果が洗浄の決定因子であることを明らかにする。洗浄器内に生ずる界面クラッドの生成機構及び生成抑制法についても言及する。

3項ではこれらの知見を基に、ソルト・フリー溶媒再生法としてシュウ酸ヒドラジンと炭酸ヒドラジンを組み合わせた溶媒洗浄フローシートを提示する。

4項では廃シュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジンの電解酸化法による分解実験を行い、効率的に分解するための電解条件を明らかにする。

5項ではまとめとして、ヒドラジン系試薬による二重ソルト・フリー溶媒洗浄法にin situ電解酸化プロセスによる廃洗浄試薬の分解を組み合わせたシステムを、高速炉使用済燃料再処理PUREXプロセスの溶媒再生システムとして提案する。

1. ヒドラジン系試薬による劣化溶媒の洗浄特性

ソルト・フリー試薬による溶媒洗浄フローシートが再処理工程において成立するための基本的要件は以下の様に整理される。

- 1) 洗浄効率が十分であること(実プラントの経験から洗浄係数 ≥ 50 以上が望ましい)。
- 2) 洗浄過程での物質移動速度が充分速く、界面クラッド、沈澱が有為量以下であること。
エマルジョンの分相時間が短いこと。
- 3) 有機相、水相相互の溶解性が低いこと。

- 4) 生物学的安全性、化学的安定性が優れていること(取扱が容易なこと)。
 5) 廃洗浄試薬の分解法が PUREXプロセスで成立すること。
 6) 試薬の価格が合理的であること。

これらを踏まえて、溶媒洗浄フローシート作成のための溶媒洗浄試薬の選定試験を実施した。

(1) 溶媒洗浄試験

30%TBP-70%n-dodecaneを調整し、0.5MNa₂CO₃で1回、純水で3回洗浄して基礎 PUREX 溶媒とした。硝酸ジルコニウム/6.7M硝酸溶液を予めHDBPを添加した溶媒に接触させ、ジルコニウムを抽出させた後、純水で洗浄後Zr-DBP系溶媒とした。ニトロシルルテニウム/1M硝酸溶液からルテニウムを溶媒に抽出させRu系溶媒とした。硝酸ウラニル溶液からウランを溶媒に抽出させU系溶媒とした。これらの3者を混合して Zr-Ru-U-DBP系模擬劣化溶媒とした。調整後の模擬劣化溶媒の不純物濃度は下記の通りである。

Table 3-3-1 Composition of impurities in the simulated solvent(mM/l)

Zr : 1.3	Ru : 0.1	U : 2.0	DBP : 3.9	HNO ₃ : 9.6
----------	----------	---------	-----------	------------------------

また、洗浄機構解明の為に、U-DBP系溶媒、Ru-DBP系溶媒を別途調整した。Zr-DBP系溶媒の組成と合わせて下記に組成を示す。

Table 3-3-2 Composition of impurities in each simulated solvent(mM/l) for scrubbing mechanism tests.

Solvent	Zr	U	Ru	DBP	HNO ₃
Zr-DBP	17	-	-	22	40
U-DBP	-	51	-	43	11
Ru-DBP	-	-	44	74	19

基礎 PUREX溶媒を3M硝酸で飽和させ、Co-60線源(約7万Ci)のγ線を照射した。照射済溶媒にジルコニウムを3M硝酸溶液から抽出させ、0.02M硝酸による洗浄を繰り返すことによりジルコニウムを平衡させた。この溶媒にルテニウム溶媒、ウラン溶媒及び硝酸を添加し、照射済模擬劣化溶媒とした。下表に組成を示す。

Table 3-3-3 Composition of impurities in the irradiated solvent(mM/l)

	Zr	Ru	U	DBP	HNO ₃
Non-irradiated	0.2	0.09	1.8	0.3	8.9
10 ⁴ R	0.2	0.09	1.8	0.4	9.7
10 ⁵ R	0.3	0.09	1.9	0.5	9.2
10 ⁶ R	0.7	0.07	1.9	1.4	9.7
10 ⁷ R	4.3	0.09	2.0	7.6	12.5

炭酸ソーダ溶液はNa₂CO₃を蒸留水中に溶解して得た。シュウ酸ヒドラジンはシュウ酸・2水和物(H₂C₂O₄・2H₂O)溶液をヒドラジン水和物(N₂H₄・H₂O)溶液に添加して得た。炭酸ヒドラジンはヒドラジン水和物溶液にCO₂を吹き込み飽和させ、後に過剰に溶解した炭酸を窒素ガスで追い出した。その他の洗浄試薬として、シュウ酸テトラメチルアンモニウム、シュウ酸炭酸テトラメチルアンモニウム、酒石酸ヒドロキシルアミンを用いた。洗浄剤濃度は0.1Mを基準に、0.02M、0.2M及び0.5Mとした。

回分式洗浄試験は同容積(50ml)の模擬劣化溶媒と洗浄剤とを分液漏斗に入れて振盪機により20分間混合し、1時間の静置後水相と有機相とを別々に採取した。不純物の洗浄効率を決定するために、溶媒中のそれらの残留濃度を ICP発光分光法あるいはイオンクロマトグラフィーで分析した。

連続洗浄試験は3段の小型ミキサセトラを用い、第1、2段に洗浄剤、第3段に純水或いは希硝酸を供給し、各段毎に水相を25ml/minで循環させた。洗浄対象の劣化溶媒は第1段目から25ml/minで供給し、溢流によって後段に流入させた。ミキサ及びセトラ部の容量はそれぞれ、100及び200mlであり、操作条件はA/O:1、混合時間:2分、操作温度:40℃とした。供給溶媒中の不純物濃度はTable3-3-1に示す濃度の約1/3としたがルテニウム濃度は同一とした。

(2) 模擬劣化溶媒中の不純物の洗浄挙動

洗浄後の水相中不純物濃度の洗浄前の有機相中不純物濃度に対する比を洗浄効率と定義する。回分試験で得られた結果を洗浄後の水相のpH値で各不純物の洗浄効率を整理し Fig. 3-3-1 (a), (b)^{(5) (6)}に示した。

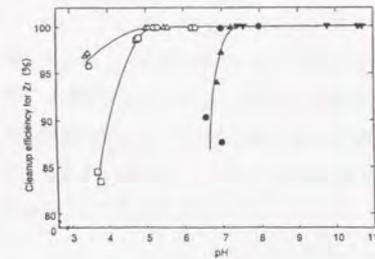
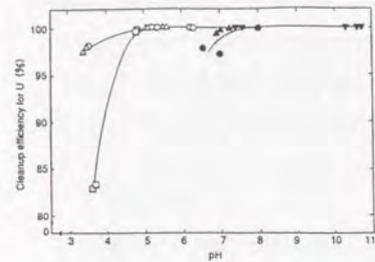


Fig. 3-3-1 (a) pH dependency on cleanup efficiency for U and Zr

いずれの洗浄剤と各不純物、DBPの組み合わせにおいても洗浄効率のpH依存性が認められ、7~8以上の高pH条件では100%の洗浄効率が得られた。しかしながら、pH<7以下の酸性の洗浄条件において、洗浄剤ごとに特異な洗浄挙動が認められた。(a)に示すウラン、ジルコニウムの洗浄効率は、どの洗浄剤についても水相のpH値の増大により向上するが、その挙動は洗浄剤のアニオンの種類により強く影響される。ジルコニウムについては、ヒドラジン系の場合、シュウ酸ヒドラジンではpH>~4で、酒石酸系ではpH>~5、炭酸ヒドラジンではpH>7で高洗浄効率>95%が維持される。つまり洗浄効率は、洗浄剤中のカチオン(N₂H₅⁺)ではなくアニオンの種類(シュウ酸、炭酸、酒石酸)とpH値に依存する。ウランもジルコニウムとはほぼ同様の洗浄挙動を示した。

HDBPとカチオンとの錯化傾向は以下の順であり⁽⁷⁾、模擬劣化溶媒中ではDBPはジルコニウム、ウラン等と錯体を形成していると考えられる。

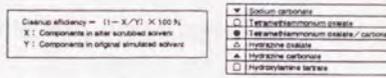
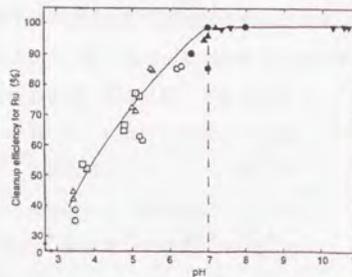
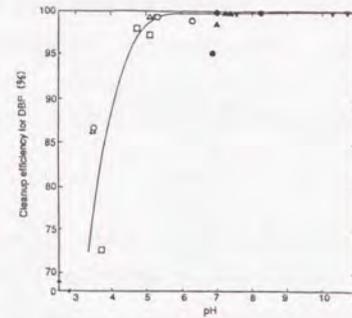
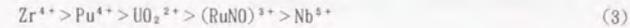


Fig. 3-3-1 (b) pH dependency on cleanup efficiency for DBP and Ru



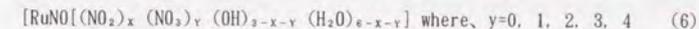
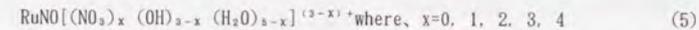
一方、2価アニオンは種々のカチオンと錯体を形成する。例えばPu⁴⁺との錯化傾向は以下の順である。2価アニオンは1価アニオンよりも強い錯体を形成する。



従って、洗浄剤のシュウ酸、炭酸など2価アニオンがDBP-カチオン錯体を攻撃し、それにより錯体の解離が進み、カチオンの水相への物質移動、即ち洗浄が達成されるものと仮定がなりたつ。

これに対し、(b)で示す様にDBP及びルテニウムの洗浄効率は洗浄剤の種類ではなくpHのみに強く依存する傾向があり、DBPはpH>~5で、またルテニウムはpH>7で洗浄効率>95%となる。即ち、DBP及びルテニウムの洗浄は洗浄剤のカチオンの種類とは無関係に洗浄液中の水酸イオンによる解離あるいは加水分解によるものと解される。しかしながら、DBP-カチオンの解離は洗浄剤中のアニオンによっても促進される為、DBPの洗浄には少なからず洗浄剤の影響も認められる。なおTBP以外の溶媒系において、同様のDBPの洗浄挙動の報告がある⁽⁸⁾。Triocetylamine nitrate(0.43M)、dodecane(82%)及びoctanol(18%)の混合溶媒中のDBPに対する種々の洗浄溶液の効果として、DBPの分配比は洗浄平衡時の液のpHに依存し、中性域から塩基性域にかけて分配比が急激に低下することが示されている。これには同様な洗浄機構による解釈が可能である。

一方、(3)式の傾向に示される様に共存するジルコニウム、ウランがHDBPとの錯化反応を優先し、ルテニウムの錯化は抑制される⁽⁹⁾ので、溶媒中のルテニウムは単独で存在すると考えてよい。このためにジルコニウムやウランの場合に見られるようなDBPの洗浄挙動との類似性は認められない。硝酸溶液中のルテニウムはニトロシルルテニウムのニトロ及びニトラト錯体を形成している⁽⁹⁾。



ニトрат錯体間の平衡は、次のようである。



Complex : A B C D

(7)の内、高度にニトрат化した錯体A、Bが TBPに対して易抽出性である。しかしAは有機相中で不安定であるため、模擬劣化溶媒中のルテニウムの形態は主にBであると考えられる。洗浄の過程では洗浄液中の水酸イオンの攻撃により、易抽出錯体Bの非抽出性のC或いはDへの錯体変換が生じ、洗浄が達成されるものと考えられる。

次に不純物の洗浄効率に及ぼす操作温度、O/A比及び混合時間 (T_M) の影響を検討した。Fig. 3-3-2⁽¹²⁾ にO/A=1、 $T_M=60\text{sec}$ の時の操作温度の影響の例を示す。本図は、昇温操作により不純物及び DBPの物質移動が促進されることを示唆し、 $\geq 40^\circ\text{C}$ では DBP、ジルコニウム及び、ウランは、それぞれ60秒以内で95%以上の物質移動が終了していることを示す。尚、これらの物質移動率は $T_M=30\text{sec}$ においてもほぼ同等であった。一方ルテニウムについては、シュウ酸ヒドラジンによる洗浄の場合、他の不純物に比べ洗浄効率は低いが、 60°C までの昇温で著しい洗浄効率の改善効果が認められ、また T_M を20分に延長すると洗浄効果はそれぞれ更に高められた。界面クラッド生成量は昇温及びO/A比の増加で増大する傾向があり、特に炭酸ヒドラジンの場合に 60°C で著しい生成量が認められた。しかしながら T_M (30~90sec)には影響されない。

既往文献では硝酸及び炭酸ソーダ洗浄におけるウラン及びジルコニウムの物質移動定数が報告されている⁽¹⁰⁾。

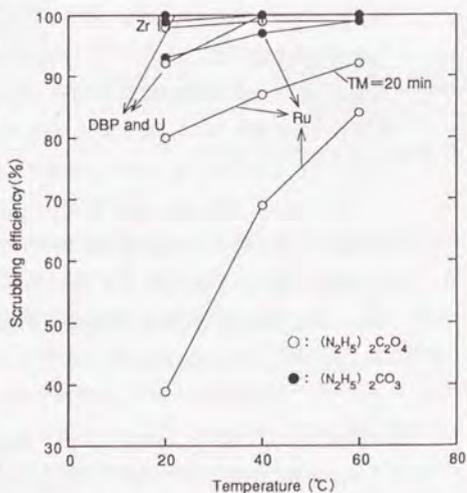


Fig. 3-3-2 Temperature effect on scrubbing efficiency for each impurities with Salt-Free reagent (O/A=1, $T_{\text{Mixing}}=1\text{min}$)

Table 3-3-4⁽¹⁰⁾ Transfer rate constant(cm/sec)⁽¹⁾

	U	Zr
$K_{\text{Back Transfer}}^{(2)}$	$2 \times 10^{-4} \sim 3.5 \times 10^{-3}$	$\sim 8 \times 10^{-4}$
$K_{\text{Scrub Transfer}}^{(3)}$	$\sim 3 \times 10^{-3}$	3×10^{-4}

- 1) $k = c'V/aC_o t$
where, c' =conc. in the aq. phase, V' =aq. phase Vol.
 a =interfacial area, C_o =initial org. phase conc., t =time
- 2) TBP:1.0~0.03M, HNO_3 :3.5M
- 3) TBP:1.0M, Na_2CO_3 :0.1M

PUREXプロセスでは、硝酸中でのウランの物質移動は充分速く、故に向流抽出操作が成立するが、本表はアルカリ洗浄時の U-DBP錯体の物質移動速度定数は硝酸液中でのUの値に比べほぼ同等に速く、洗浄過程においても平衡が速やかに達成されることを示唆している。一方ジルコニウムの速度定数はウランに比べ小さく、特にアルカリ洗浄時の ZR-DBP錯体の速度定数は U-DBP錯体の約1/10であり、ジルコニウムの洗浄はやや遅い過程であることを示している。しかしながら、本試験条件ではウランとの差異は認められない。

一般的にルテニウムの2相間の物質移動は拡散支配ではなく、錯体間の転換速度に律速される。即ち、抽出性RuNOトリニトрат錯体から非抽出性RuNOジニトрат錯体への水和による転換速度は非常に遅いこと⁽¹¹⁾、RuNOトリニトрат錯体の TBPへの抽出が発熱反応であることを考慮すると接触時間延長の効果及び昇温による洗浄効率の向上が理解される。

以上の結果は、操作温度、 T_M 共にルテニウムに対する洗浄効率で決定されるべきであることを示唆するが、界面クラッドの生成挙動もまた考慮に入れることが必要である。また、洗浄剤濃度は $>0.1\text{M}$ であれば $\leq 0.4\text{M}$ の範囲で洗浄効率に有為な差異はなく、この濃度条件からの条件設定が妥当と考えられる。

(5) γ 線照射溶媒中の不純物の洗浄挙動

γ 線照射を施した劣化溶媒中の不純物に対する洗浄挙動を検討した。照射量の増大に伴う品質の変化を FT-IRスペクトル及び化学分析値より検討した。 γ 線照射線量が 10^4 、 10^5R ($\text{IR}=258 \mu\text{C/kg}$) では吸収スペクトルに変化は生じない。しかしながら 10^6R から 1730cm^{-1} に相当するカルボニル基、 1550cm^{-1} に相当するニトロ基の吸収ピークが出現し、 10^7R でそれらはより顕著となる。同様に、DBP生成量もこの挙動に対応し、 10^6R から増加し始め 10^7R で著しく増加する。Table 3-3-3 に示す模擬劣化溶媒の不純物組成は γ 線照射量増大に起因する DBPとそれに伴うジルコニウム及び硝酸の保持量の増大を表す。

ジルコニウムは、劣化溶媒中の DBP に対し大過剰添加したため、DBP はほぼ完全に Zr-DBP 錯体を形成しているものと考えられる。ルテニウム及びウランはジルコニウムによる“飽和”後、添加されているため、DBP とは錯化せず、溶媒中、大部分は単独で存在すると考えられる。

Fig. 3-3-3(a)⁽¹²⁾ に照射済溶媒中の不純物に対する各洗浄試薬の洗浄効率を示す。洗浄剤濃度は 0.2M、洗浄条件は常温、 $Q/A=1$ 、 $T_M=5$ 分間混合である。照射線量の増加は各不純物の洗浄効率の低下をもたらすが、各洗浄試薬により挙動は異なる。即ち、炭酸系試薬の洗浄はカチオンの種類 (Na^+ 、 $N_2H_5^+$) に依らずほぼ同様であり、照射線量が $>10^6 R$ において DBP の洗浄効率の低下が著しい。これに対しシュウ酸ヒドラジンでは照射線量が $10^3 R$ をこえると DBP の及びルテニウムの洗浄効率の低下が著しい。ルテニウム洗浄効率の低下は、照射により劣化溶媒中の酸性劣化物の含有量が増大し、シュウ酸ヒドラジンの pH 値低下に対しより強く影響したことを示している。ウラン、ジルコニウムの様な洗浄試薬と錯化傾向の大である金属不純物は、シュウ酸、炭酸系に共通して、高照射の溶媒においても洗浄効率が高いのに対し、洗浄試薬との錯体生成に関与しないと考えられるルテニウム、DBP の洗浄効率は低下する。

Fig. 3-3-3(b)⁽¹²⁾ はシュウ酸ヒドラジ

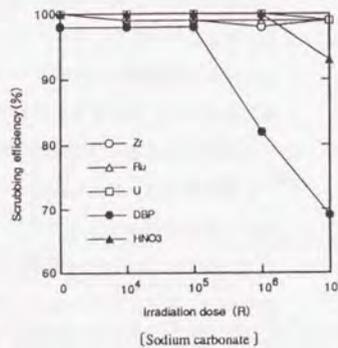
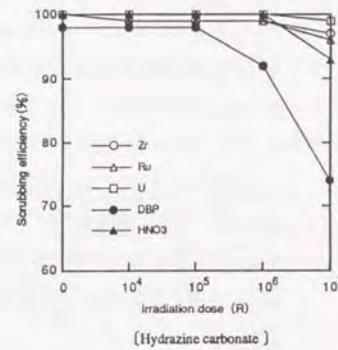
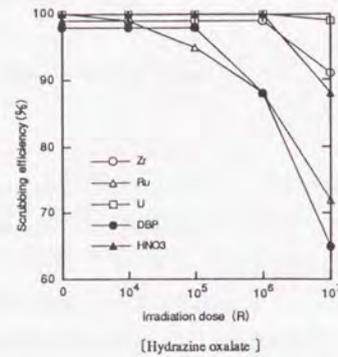


Fig. 3-3-3 (a) Scrubbing efficiency by Hydrazine oxalate, Hydrazine carbonate and Sodium carbonate

ンに炭酸ヒドラジンを組み合わせた、二重洗浄法による洗浄の結果である。本法による洗浄効率は照射済溶媒中の全ての不純物に対し、従来の炭酸ソーダ法とほぼ同等の能力を示し、界面クラッド生成量も炭酸ヒドラジン単独による生成量を改善することを示した。

(4) 高レベル廃液接触溶媒中の不純物の洗浄挙動

PUREX 試験で生じた使用済溶媒に、共除染工程から生じた高レベルラフ

ィネイト(HAR)を二相接触させ、劣化溶媒を調整した。約 1 カ月間の接触で溶媒に核種の定量的な移行が生じ、 γ 放射能レベルは初期値の 100 倍以上に増加した。劣化溶媒にはあえて希硝酸による洗浄操作を施さず洗浄試験をした。洗浄対象の主要核種である ^{90}Zr - ^{90}Nb 濃度は検出限界以下であった。また DBP は高線量の為、分析不能であった。洗浄剤に炭酸ヒドラジン及びシュウ酸ヒドラジンを選定し、それらの洗浄効率を炭酸ソーダと比較した。洗浄試験は回分式とし、遮蔽セル内で実地した。試験では洗浄剤濃度、洗浄時間、洗浄回数等の洗浄効率に与える影響を調べた。Table 3-3-5 に溶媒組成、及び洗浄効率の結果の一例を示す。

洗浄試験中、有為な量の界面クラッドの生成は認められず、また相分離時間も正常であった。炭酸ヒドラジンの場合、試験条件によっては相分離時間が長くなる傾向が認められた。ルテニウムを除く核分裂生成物については 3 種の洗浄剤ともそれぞれ洗浄効率は高いこと、ルテニウムの洗浄効率は、ヒドラジン系試薬が炭酸ソーダをやや上回ることが認められた。本試験では、プルトニウムの洗浄挙動に主眼をおいたので、希硝酸による洗浄操作は施していない。よって供試溶媒中の硝酸濃度は通常の 100 倍を越える。実劣化溶媒中のルテニウムに対する洗浄効率が模擬液試験に比べ概して低いのは、供試溶媒中の硝酸濃度が高いことにより、洗浄試薬の pH が酸性側により低下した為と考えられる。特筆すべき知見はプルトニウムに対してシュウ酸ヒドラジンの洗浄効率が極めて

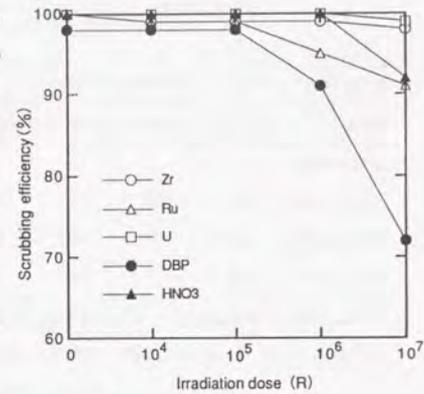


Fig. 3-3-3 (b) Scrubbing efficiency in Double scrubbing

Table 3-3-5 Scrubbing efficiencies for impurities in the artificially degraded solvent

Nuclides	Pu	¹⁰⁶ Ru	¹³⁷ Cs	¹⁴⁴ Ce	¹⁴⁴ Pr	¹⁵⁴ Eu	Total γ	H ⁺
Conc. (1)	11.19	1.4X10 ⁶	3.9X10 ⁴	1.7X10 ⁶	1.7X10 ⁶	3.0X10 ⁵	6.7X10 ⁶	1.02
Efficiency (2):								
(N ₂ H ₅)CO ₃	< 9	18	100	94	94	80	78	-
(N ₂ H ₅)C ₂ O ₄	61	20	100	65	65	26	46	-
Na ₂ CO ₃	0	7	100	95	95	96	76	-

1) Nuclide concentration in solvent; Fp nuclides:Bq/ml, Pu:mg/l, H⁺: M

2) Conditions: Reagent conc.: 0.12M/l, T_{MIXING}: 10min, Temp.=Room temp.

pH_{EQUILIBRIUM} < ca. 2

高いことである。これは酸性環境下 (pH<2)の溶媒洗浄においても、プルトニウムに対するシュウ酸の錯化による洗浄機構がジルコニウムに対すると同様有効であることを示唆している。実劣化溶媒を用いての試験では、酸性条件下でのプルトニウムに対するシュウ酸ヒドラジン洗浄法の有効性が見いだされたが、ルテニウムに対する洗浄プロセス付加の必要性が明らかにされた。

(5) 実高レベル劣化溶媒中の不純物の洗浄挙動

実再処理施設の抽出リワーク(Rework)工程で採取された、高濃度に核分裂生成物を保持した溶媒(本論分では“高レベル劣化溶媒”と称す)に対し種々の洗浄剤による洗浄試験を施した。採取された溶媒は主に共除染抽出器などから少しずつ溢流等により漏れたものが、長期に渡り溶媒受槽に蓄積したものであり、通常は廃溶媒として処理されるが、高線量の場合は共除染工程に戻して洗浄処理される。Table 3-3-6⁽¹³⁾に供試溶媒の組成及び試験結果を示す。試験法は回分式とし、洗浄条件はO/A=1、常温で遮蔽セル内において実施した。溶媒中のDBPの同定は高線量率のため不可能であった。高レベル劣化溶媒中に保持された主要核種はルテニウム及びアンチモンであった。ルテニウムは第一サイクル溶媒洗浄工程に流入する濃度に比べ、約200~300倍濃縮されている。洗浄特性は分配比により検討した。洗浄試験時での核種毎の二相間の物質収支は、アメリカシウム、セリウム以外、60~110%の範囲で一致している。

実高レベル溶媒中の不純物の各洗浄剤に対する洗浄特性は以下に整理される。

1) 硝酸溶液に対する主要核種Fp核種、ジルコニウム、ニオブ及びルテニウムの分配比は、通常3M硝酸での値⁽¹⁴⁾の、約200から600倍に達していることから、各Fp核種と

Table 3-3-6⁽¹³⁾ Distribution ratios¹⁾ for nuclides in the real degraded solvent (%)

(1 mci=3.7×10⁷ Bq)

Nuclide	⁶⁰ Co	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb	¹⁰⁶ Ru	¹²⁵ Sb	¹³⁴⁺¹³⁷ Cs	¹⁴⁴ Ce	²⁴¹ Am
Conc. (mci/l)	0.039	0.186	0.104	49.6	1.48	0.090	0.174	0.013 ²⁾
Reagents: pH _{ESTIM} ³⁾								
HNO ₃ ⁴⁾ (0.5)	>15	>60	3.6	4.4	7.5	<0.3	0.07	<0.4
HNO ₃ ⁵⁾ (0.9)	>20	48	7.0	3.4	8.2	<0.08	0.04	<0.4
N ₂ H ₅ NO ₃ ⁶⁾ (10.8)	>53	29	11	25	47	<0.6	0.11	<0.6
Na ₂ CO ₃ ⁷⁾ (11.5)	>27	3.0	2.7	4.4	17	<0.5	<0.11	<1.1
NaOH ⁸⁾ (14.1)	-	8.1	36	1.2	10	0.14	2.8	>10

1) O/A=1, Temp.=Room temp., T_{MIX}=10min

2) Conc. in solvent in the case of contact with NaOH soln.

3) pH values before contacting with solvent

4) 3M, 5) 0.2M, 6) 0.625M, 7) 0.625M, 8) 1.3M

DBP等溶媒劣化物とは錯体形成⁽¹⁵⁾している可能性がある。

- 2) ルテニウムは中性以外の酸性或いは塩基性溶液で洗浄効果が認められる。特にNaOHの様な強塩基性液の洗浄が効果的である。
- 3) ジルコニウムは高pH液での洗浄の効果が低い。特に炭酸ソーダによる高い洗浄効果は炭酸イオンとの錯化により理解される。これらの挙動は模擬液試験時の挙動と一致する。
- 4) ニオブ、アンチモン両核種は酸性溶液で洗浄効果が認められる。ニオブはジルコニウム同様炭酸ソーダによる洗浄性が高い。
- 5) セシウム、セリウム及びアメリカシウムは苛性ソーダを除く全ての洗浄液で洗浄効果が高い。苛性ソーダ洗浄時において溶媒相で検出されたアメリカシウムは水酸化アメリカシウムのEntrainmentの可能性が高い。

2. 洗浄機構

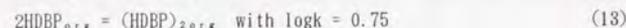
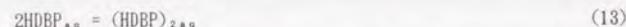
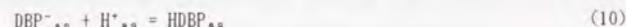
(1) HDBPの洗浄機構

劣化溶媒中のHDBPの洗浄機構としては、 Na^+ 、 N_2H_5^+ などのカチオンがDBPと水溶性の錯体を形成し水相に物質移動させる、即ちカチオンの支配する洗浄機構が定説となっている^{(1) (2)}。



しかしながら、本論文ではDBPに関する洗浄効率とpHの関係を示す実験事実に基づき、カチオンがHDBP洗浄機構に直接的には関与していないという仮説を提示してきた。ここでは実験データを整理して不純物の洗浄に対して、水酸イオン、シュウ酸及び炭酸イオン等のアニオンが主導する、“アニオン洗浄機構”を考察する。

リン酸ジブチルの化学形態は、水相中では DBP^- がHDBPと平衡し、そのHDBPは水相と有機相に分配する。有機相中では中性分子として主にジルコニウム、ウラン等と錯化した形のDBP、或いは硝酸が配位した中性HDBP、の二種類が存在すると考えられる。HDBPは恐らく水相、有機相の双方で二量体を形成している⁽¹⁴⁾。



有機相中でHDBPはTBPと錯化する。



見掛け上、塩基性溶液では(10)式の平衡は左に移行する。

洗浄試験の結果を、溶媒中に残留したZr、DBP濃度に対する洗浄試験後の洗浄剤のpH値で整理してFig. 3-3-4⁽¹⁷⁾に示す。本図は、シュウ酸系洗浄剤はpH<7の酸性領域においてもZr、DBPに対し定量的な高洗浄効率を維持すること、そのとき溶媒中には残留ジルコニウムの2倍以上のDBPが存在することを示している。溶媒中に残留したジルコニウムは通常DBPと錯化しモル比1:2の錯体を形成し、また UO_2 もDBPと1:1の錯体を形成することから、溶媒に残留しているフリーのHDBP量が求まる。求めたフリーの

HDBP濃度と洗浄剤中の水酸イオン濃度の関係をFig. 3-3-5⁽¹⁷⁾に示す。

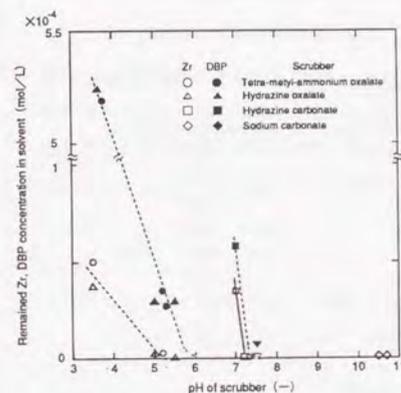


Fig. 3-3-4 Remained Zr and DBP concentration in solvent after scrubbing with various reagent

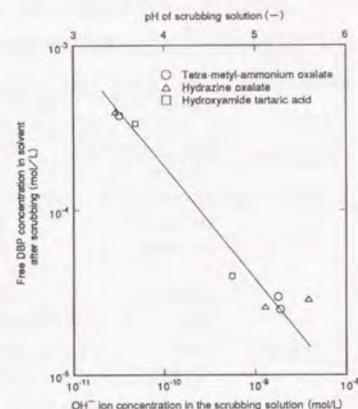


Fig. 3-3-5 Relation between OH^- ion in the scrubbing solution and Free DBP in the solvent after scrubbing

本図は、洗浄剤の種類に係わらず、洗浄液中の水酸イオン濃度(pH値)の増大と共に、溶媒中に残留するフリーのHDBP濃度が減少することを明確に示している。次に洗浄剤のpHを一定にしたまま、洗浄剤濃度を変化させてHDBPの洗浄効率を調べた。洗浄剤として硝酸ソーダ溶液と硝酸ヒドラジン溶液を用い、pH値は硝酸により調整した。Fig. 3-3-6(a), (b)から両洗浄剤ともにHDBPの洗浄効率は洗浄液のpHに依存し、洗浄剤濃度には依存

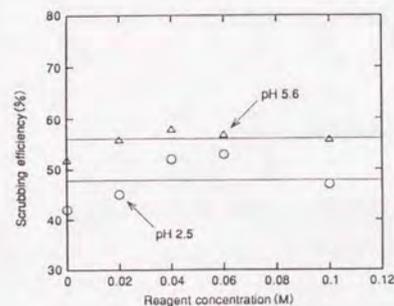


Fig. 3-3-6 (a) Scrubbing efficiency for HDBP with Sodium nitrate
● pH controlled by adding HNO_3

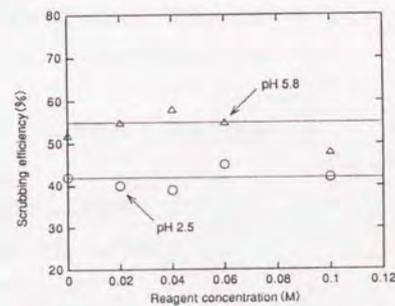


Fig. 3-3-6 (b) Scrubbing efficiency for HDBP with Hydrazine nitrate
● pH controlled by adding HNO_3

しないことが明らかである。Table 3-3-7^{(17) (18)}に示す、 ^{31}P -NMRによるアルカリ溶液中のDBPの化学形態分析は、 DBP^- 単独と NaOH 、 KOH 、 Na_2CO_3 及びヒドラジン溶液中

でのそれぞれの DBP の化学シフトには有為な差異がないことを示す。このことは DBP⁻ と Na⁺ 及び N₂H₅⁺ との間には錯体形成反応を示唆する分子間相互作用が存在せず、カチオンが主導するとした洗浄機構と矛盾する。

Table 3-3-7⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ ³¹P-NMR Chemical Shift of DBP in Alkali solution

Solution (DBP 3g/l)	Chemical shift (ppm)	Estimated chemical form
1M NaOH	-111.47	DBP ⁻
1M KOH	-111.47	DBP ⁻
1M Na ₂ CO ₃	-111.50	DBP ⁻
1M TMAH	-111.82	60% DBP ⁻ 38% DBP ⁻ · TMA ⁺
1M HDZ	-111.50	DBP ⁻
DBP ⁻	-111.50	
HDBP	-112.50	
HDBPROH	-114.00	

Precision of chemical shift : ± 0.02 ppm

TMAH : (CH₃)₃N⁺OH⁻

次に、洗浄反応機構について定量的な解析を試みる。HDBP 分子の分配係数を K、N₂H₅DBP が存在すると仮定してその分配係数を K'、解離定数を Ka、N₂H₅⁺ と DBP⁻ との間の錯体生成定数を Kf とすると、それらは以下のように表すことができる。

$$K = \frac{[\text{HDBP}]_{\text{org}}}{[\text{HDBP}]_{\text{aq}}} \quad (15)$$

$$K' = \frac{[\text{N}_2\text{H}_5\text{DBP}]_{\text{org}}}{[\text{N}_2\text{H}_5\text{DBP}]_{\text{aq}}} \quad (16)$$

$$K_a = \frac{[\text{DBP}^-]_{\text{aq}} [\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{HDBP}]_{\text{aq}}} \quad (17)$$

$$K_f = \frac{[\text{N}_2\text{H}_5\text{DBP}]_{\text{aq}}}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]_{\text{aq}} [\text{DBP}^-]_{\text{aq}}} \quad (18)$$

また DBP の分配比、D は次式によって記載される。

$$D = \frac{[\text{HDBP}]_{\text{org}} + [\text{N}_2\text{H}_5\text{DBP}]_{\text{org}}}{[\text{HDBP}]_{\text{aq}} + [\text{DBP}^-]_{\text{aq}} + [\text{N}_2\text{H}_5\text{DBP}]_{\text{aq}}} \quad (19)$$

式(15)~(18)を変形し、式(19)の中に代入すると、次式が導かれる。

$$D = \frac{K[\text{H}^+]/K_a + K' K_f [\text{N}_2\text{H}_5^+]}{[\text{H}^+]/K_a + 1 + K_f [\text{N}_2\text{H}_5^+]} \quad (20)$$

$$\therefore \log D = \log \{K[\text{H}^+]/K_a + K' K_f [\text{N}_2\text{H}_5^+]\} - \log \{[\text{H}^+]/K_a + 1 + K_f [\text{N}_2\text{H}_5^+]\} \quad (21)$$

ここで、錯形成が溶媒洗浄の支配機構であれば K' = 0 と見なせる。分配係数 K と解離定数 K_a は、既往文献よりそれぞれ 17⁽¹⁹⁾ 及び 0.1⁽²⁰⁾ が与えられる。K は HDBP の解離が無視できる 30% TBP-70% ドデカン/3M HNO₃ 系で、また K_a は HClO₄-NaClO₄ 溶液中で、それぞれ測定された値である。本研究の pH 領域である pH > 2、即ち [H⁺] < 0.01 では [H⁺]/K_a < 0.1 は無視できる。更に Kf [N₂H₅⁺] > 1 と仮定すると(21)式からは以下の様な近似式が得られる。

$$\begin{aligned} \log D &= \log K - \text{pH} - \log K_a - \log K_f - \log [\text{N}_2\text{H}_5^+] \\ \therefore \log D + \text{pH} &= \log \{K/(K_a \cdot K_f)\} - \log [\text{N}_2\text{H}_5^+] \quad (22) \end{aligned}$$

(22)式によれば、(log D + pH) 対 log [N₂H₅⁺] は傾斜-1の直線であればならない。シュウ酸ヒドラジン及び炭酸ヒドラジンを使用した洗浄試験からの実験データを Fig. 3-3-7⁽²¹⁾ に示した。データ処理においては、単純化のためにシュウ酸ヒドラジン及び炭酸ヒドラジンの完全解離を仮定した。結果は、データが式(22)の関係を満足しない、つまり N₂H₅⁺ は DBP⁻ との間で仮定した相互作用が成立しないことを示唆する。この見解は、N₂H₅OH 溶液中に溶解したリン酸ジブチルの³¹P-NMR 分析が、N₂H₅⁺ と DBP⁻ との間の相互作用を示さない⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾ ことから支持される。

それ故に、DBP⁻ は洗浄プロセスにおける最終の形であると考えられる。この場合、リン酸ジブチルの分配比は、式(23)のように記載される。

$$D = \frac{[\text{HDBP}]_{\text{org}}}{[\text{HDBP}]_{\text{aq}} + [\text{DBP}^-]_{\text{aq}}} \quad (23)$$

式(23)は、式(15)と(17)とを使用して、式(24)に変形することができる。

$$D = \frac{K[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad (24)$$

pH > 2 で近似的に対数形に再配列すると式(25)になる。

$$\log D = \log K/K_a - \text{pH} \quad (25)$$

HDBP単独系のデータをlogDとpHに関してプロットするとFig. 3-3-8⁽²¹⁾が得られる。

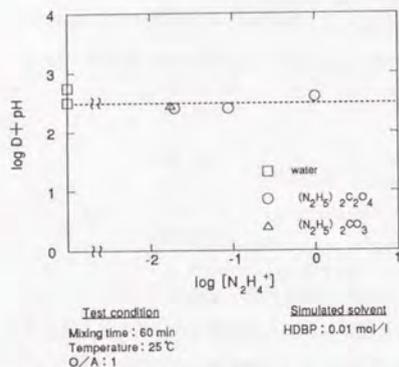


Fig. 3-3-7 Relationship of log D for HDBP with $\log [N_2H_5^+]$

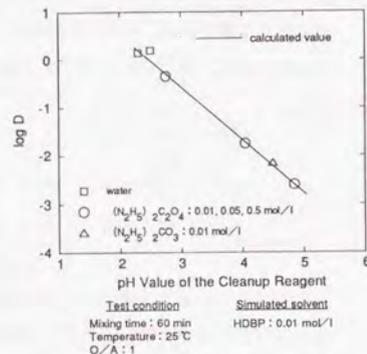
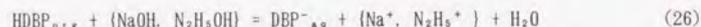


Fig. 3-3-8 Relationship of log D for HDBP with pH

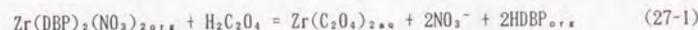
各データ点に対するpH値は、洗浄操作後の溶液の平衡値である。実験データ及び式(25)による計算結果は良く一致し、logDとpH値は洗浄剤濃度によらず傾き-1の直線を示す。この事実は、HDBPの洗浄が、DBP⁻への酸解離によって行われることを証明している。



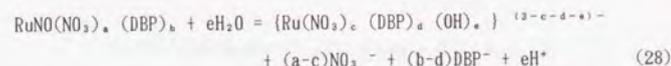
(2) ジルコニウム及びルテニウムの洗浄機構

Fig. 3-3-1(a), (b)に示される、ジルコニウムとルテニウムの洗浄効率とpH値の関係から洗浄機構を考察する。ジルコニウムは、模擬溶媒中で、 $Zr(NO_3)_2(DBP)_2$ 、或いは $Zr(OH)(NO_3)(DBP)_2$ 錯体⁽²²⁾として存在する。錯体は水に不溶であるので、ジルコニウムは解離によって洗浄剤溶液中に除去される。炭酸ヒドラジン洗浄試験では、ジルコニウムの洗浄効率は、洗浄液のpH値の低下で著しく減少する。従って炭酸ヒドラジンを使用する場合には、ジルコニウム錯体の解離に対してpHを高く保たなければならない。他方、シュウ酸ヒドラジンでは、pH値が炭酸ヒドラジンのpHよりも低いにも拘らず洗浄

効率は著しく高い。これはシュウ酸イオンがZr-DBP錯体の解離を促し、ジルコニウムと水溶性錯体を形成することによると理解される。



ジルコニウムの洗浄は T_M = 約5分以内で明らかに平衡に達したが、ルテニウムはこの試験条件では平衡に達しない。ルテニウムの洗浄効率は低pH条件ではジルコニウム、ウラン及びDBPの効率よりも著しく低い。トリニトラトニトロシルルテニウム、 $RuNO(NO_3)_3$ は、水相中で NO_3 をOHと交換することによって加水分解される(17式)。模擬溶媒中のルテニウム錯体、 $RuNO(NO_3)_a(DBP)_b$ ($a+b=3$)もまた、次の反応のように洗浄剤溶液と接触して加水分解されることが推定される。



このとき、ルテニウムの分配比は式(29)によって記載される。

$$D = \frac{[RuNO(NO_3)_a(DBP)_b]_{org}}{[\{Ru(NO_3)_c(DBP)_d(OH)_e\}^{(3-c-d-e)-}]_{aq}} \quad (29)$$

ルテニウムとDBPとの系におけるlogD対pHの実験データのプロットをFig. 3-3-9⁽²¹⁾に示す。分配比はpH値の増加と共に減少し、DBPとほぼ同様な挙動を示す。この事実は、ルテニウムの洗浄機構が、HDBPと同様に、その抽出性錯体の加水分解による水溶性錯体への変換であることを示唆する。

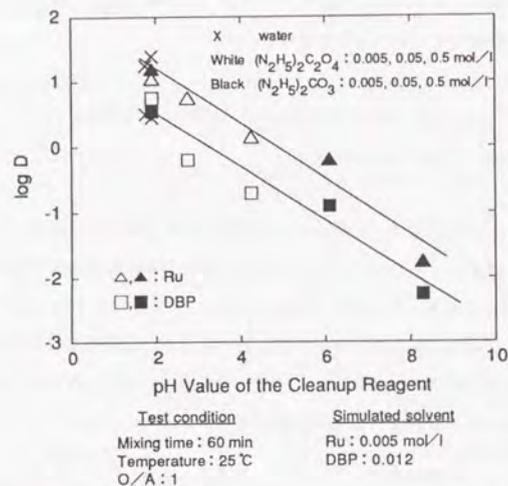


Fig. 3-3-9 Relationship of log D for Ru and DBP with pH

(3) 界面クラッドの生成挙動

PUREXの溶媒抽出工程では、抽出錯体の飽和に伴う分相、溶媒劣化生成物の金属錯体、及び固体微粒による安定エマルジョンを主な原因とする界面沈殿物が抽出器内の水相、有機相の界面に蓄積することがあり、これらを“第三相”と総称する。このうち前者は主にPu(IV)-TBP錯体の分相でありプルトニウム精製工程の条件設定において考慮すべき現象である。また後二者は共除染工程或いは溶媒再生工程の操作において、複合して生ずる場合が多く、形態が不均質であるために“界面クラッド”と称するのが妥当である。界面クラッドは、抽出器の主に静置部に生成し、水相或いは有機相に伴って移動し拡散する。界面クラッドには通常、核分裂生成物が濃縮されているため移動によって除染効率及び洗浄効率の低下をもたらす。また粘着性を有するので、抽出器内で蓄積する傾向がありその場合、界面位置の検出、制御を困難とし流体の移動を妨げる恐れがある。

本研究ではソルト・フリー溶媒洗浄における界面クラッドの生成について検討した。また実再処理施設における界面クラッド生成及び解消の実例を示す。

模擬劣化溶媒に対し、0.2M/lのシュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン及び炭酸ソーダ溶液をそれぞれ、40°Cで2分間混合の後5分間静置し、界面クラッドの生成量、組成を調べた。炭酸系洗浄剤では、炭酸ヒドラジン及び炭酸ソーダ洗浄でほぼ同容積のクラッド

の生成を認めた。他方、シュウ酸ヒドラジンでは炭酸ソーダに比べて著しく界面クラッドの生成量が少ない。捕集したクラッドを純溶媒で十分に洗浄し、180°Cで8時間乾燥した。試料を炭酸ソーダ溶液に溶解してその成分を分析した。Fig. 3-3-10⁽²³⁾に界面クラッドの成分比を示す。

界面クラッドの主成分はDBPに由来するリン及びジルコニウムであり、模擬溶媒に添加した金属イオンは、その比率は異なるが全て検出されている。また界面クラッド中のルテニウムは主としてRuNO³⁺錯体の形態であること、ウラン及びジルコニウムはそれぞれDBPと錯体を形成していることがFT-IR図から明らかにされている⁽¹³⁾。リン(DBP)に対する金属イオンの割合は洗浄剤の種類によって異なり、酸性洗浄剤(シュウ酸ヒドラジン)、強塩基性洗浄剤(炭酸ソーダ)は弱塩基性洗浄剤(炭酸ヒドラジン)に比べ金属イオンの捕捉率は小さい。また捕捉される金属の種類は洗浄剤で異なり、シュウ酸ヒドラジンによる界面クラッドではジルコニウムの捕捉割合が、また高pHの洗浄剤ほどルテニウムの捕捉割合が、それぞれ小さい傾向が認められる。

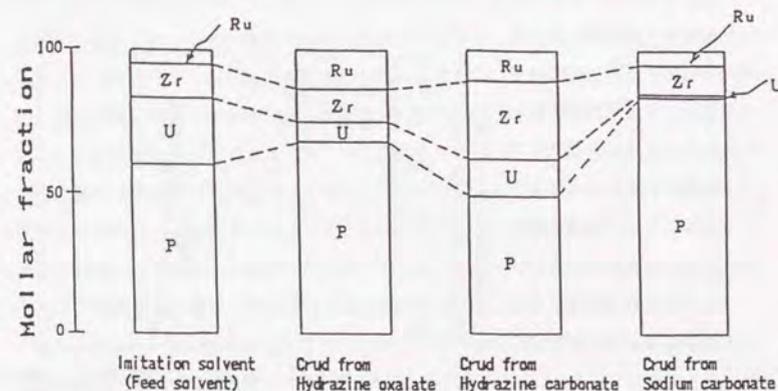


Fig. 3-3-10 Crud component ratio

溶媒洗浄における不純物の挙動は、溶媒と洗浄液間の物質移動と界面クラッドの生成反応が競合する現象であると考えられる。つまり、ジルコニウムの洗浄はDBPとの錯体が解離することで生じ、一方Zr-DBP錯体が恐らく重合化して界面クラッドを形成する。

洗浄剤中の成分の重合化には、OH⁻基がその架橋体として働く可能性が指摘されている⁽²⁴⁾。洗浄剤アニオンが豊富な条件(塩基性領域)では、溶媒中のカチオンは完全に洗浄され、水相中で安定錯体を形成する。またアニオンの欠乏した条件(酸性領域)では洗浄剤の作用は乏しくカチオンは溶媒中で安定に存在する。即ち、この二領域では界面クラッドの形成は観察されない。重合反応はこの境界条件、つまりイオンの中性条件で限定的に生ずる現象と理解される。シュウ酸ヒドラジンの場合、中性条件においても界面クラッドの生成は著しく抑制されるが、この理由としてシュウ酸イオンの錯形成作用によってZr-DBP錯体の解離が促され、ジルコニウムが水相に移行し、それによりZr-DBPの重合化、即ち界面クラッドの生成が阻止されるものと考えられる。

炭酸系洗浄剤においてはクラッド生成量が多く、特に炭酸ヒドラジンの場合、ほぼ中性条件での洗浄操作のために界面クラッドの形成に対しては洗浄液pHが大きく影響することが予想された。洗浄液pH値と界面クラッド生成との関係を確認するために、炭酸ヒドラジンと炭酸ソーダとについて、分液漏斗を使用した回分方式の洗浄試験を行った。pH値は硝酸を添加して変化させた。模擬溶媒中の不純物の濃度は、通常の試験の濃度よりもさらに約3倍高く設定した。Fig. 3-3-11⁽²¹⁾は、最高値で正規化した界面クラッド容積を、pHの関数として示してある。この図は、界面クラッドがpH5ないし7で生成し、pH=6で容積が最大になる事を示している。不純物の濃度がさらに高い条件でも、pH6におけるクラッド容積の極大傾向は変わらなかった。

以上の様に、界面クラッドの生成を抑制しつつ、且つ溶媒中の不純物カチオンを完全に洗浄するためには、DBP錯体解離反応、即ち洗浄反応が支配する領域となる洗浄液PH

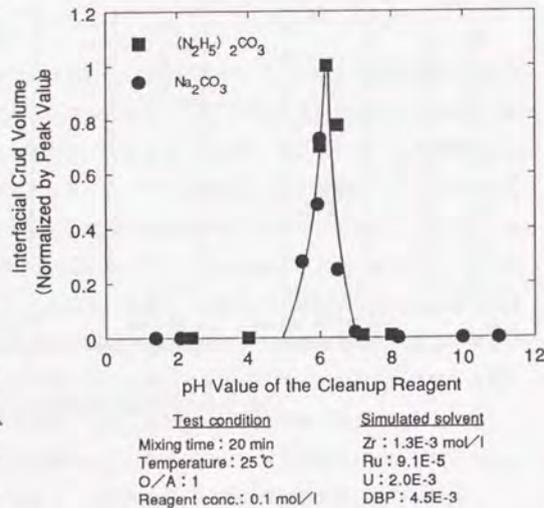


Fig. 3-3-11 Effect of pH upon the volume of interfacial crud (in batchwise test)

領域、洗浄剤濃度の選定が必要である。炭酸系の連続溶媒洗浄フローシートでは、洗浄液のpH値を少なくとも8以上に維持することが重要である。

Table 3-3-8⁽²⁵⁾は実再処理施設の共除染工程で採取された界面クラッドのγスペクトル分析値である。溶解液と比べると、界面クラッド中の核分裂生成物は¹⁰⁶Ruが59%と高く、選択的に濃縮されていることが明らか

である。界面クラッドの外観は黒褐色の重油状の物質で、粘性が高く、また導電性である為、抽出器内で界面指示計の不整点灯を引き起こした。この界面指示値の異常は強制的な界面位置の移動や硝酸洗浄及び水洗浄では解消されず、結局昇温状態下での苛性ソーダによる洗浄で消失させることができた。Fig. 3-3-12⁽²⁵⁾に示す様に、この洗浄操作で抽出器内の線量は最大2X10³R (1R=258μC/kg)から2x10Rへと、約1/100に低下した。洗浄後の苛性ソーダ廃液中には¹⁰⁶Ruが98%を占めていた(Table 3-3-8)。この結果は、抽出工程或いは溶媒再生工程の如何を問わず、ルテニウム等を主要構成核種とする界面クラッドの消滅に対し高pH値溶液による処理が有効であることを証明している。

因みにPu(IV)-TBP錯体の相分で生じる第三相からは、U(IV)/ヒドラジン還元剤をU(IV)/Pu>5の割合で添加することで、プルトニウムをPu(III)として引き抜くことができ、その結果第三相も完全に消失させることができる⁽²⁵⁾。つまり、PUREXプロセスの第三相の消滅はTBP、DBP系を問わず、水酸イオンの効果或いは錯イオン添加による新たな可溶性錯体の形成、または酸化還元剤添加によるカチオンの酸化数の転換、によって達成される。

Table 3-3-8 Typical Composition of Fission Products Contained in a Dissolver Solution, an Interfacial Crud and a Waste Alkali-Scrubbing Solution.

Nuclide	FPs (ci) / Total FP (ci), %		
	Dissolver Solution (*1)	Interfacial Crud	Waste Caustic Solution (1M)
⁹⁰ Zr	0	0	0
⁹⁵ Nb	0	0	0
¹⁰⁶ Ru	6	59	98
¹²⁹ Sb	1	3	1
¹³⁴ + ¹³⁷ Cs	75	32	1
¹⁴⁴ Ce	11	1	0
¹⁵⁴ + ¹⁵⁷ Eu	5	5	0
²⁴¹ Am	1	0	0

Note: (*1) Fuel Characteristics: Initial ²³⁵U Burn-up ca. 20000MWd/T, Cooling-Time 1840 days, Specific Power 30 MW/T

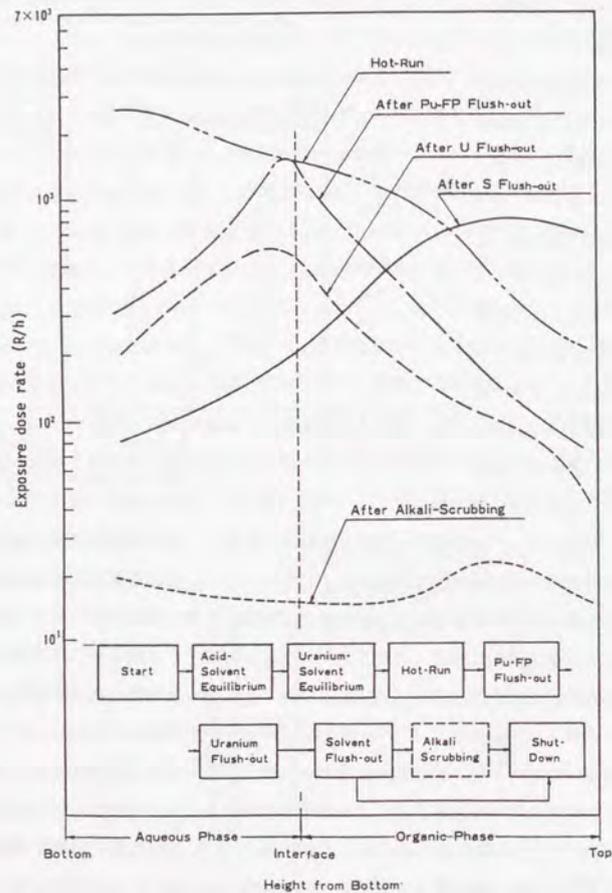


Fig. 3-3-12 The typical γ distribution profile in the settler of feed stage/1st extraction cycle in Tokai Reprocessing plant. (1R=258 μ C/kg)

3. ソルト・フリー溶媒洗浄フローシート試験
単段のミキサセトラにおける、洗浄効率及び洗浄液pH値の経時変化をFig. 3-3-13⁽²⁾に示す。溶媒の供給は連続とし、洗浄剤水相は供給せず還流したが、ある時間後からは供給を開始した。洗浄条件はクラッド挙動検討時と同様とした。

シュウ酸ヒドラジンはウラン、硝酸、ジルコニウムに対しては長時間高洗浄効率を維持するが、ルテニウム及び、DBPの洗浄効率は洗浄開始時より低下し始め、約6時間経過後、洗浄性能を失った。界面クラッドの生成は僅かであった。シュウ酸ヒドラジンはクラッド生成の主成分であるジルコニウム、ウランの除去に対しては有効であると言えるが、DBP及びルテニウムの除去に対する洗浄能を補償する洗浄段が必要である。一方炭酸ヒドラジン、炭酸ソーダでは各不純物に対し、高洗浄性が維持される。しかしながら、双方とも洗浄開始時より界面クラッドの生成が始まり生成量は著しい。これらの実験事実から、シュウ酸ヒドラジンを前段に配して溶媒中のクラッド形成カチオンを除去し、後段に炭酸ヒドラジンを置いてDBP及びルテニウムを除去するシステムが案出される。

以上の概念に基づき、3段のミキサセトラで構成した連続試験装置によりフローシート試験を実施した。ミキサセトラ1段当たりの T_M は2分、洗浄温度は40°Cとした。洗浄剤の濃度は0.2Mに調整し、洗浄液は各セトラより個別に取り出しA/O混合比が1となるよう還流させた。第3段では硝酸洗浄を施した。

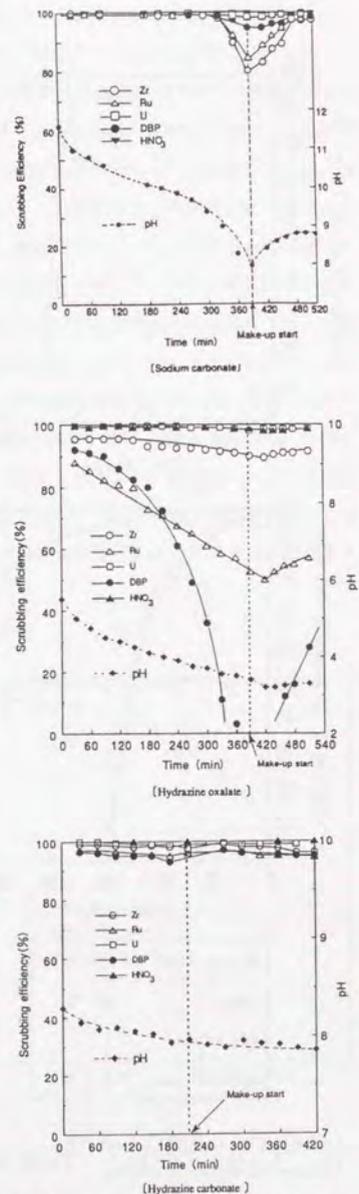


Fig. 3-3-13 Time dependency of Scrubbing with Sodium carbonate, Hydrizine oxalate and Hydrizine carbonate

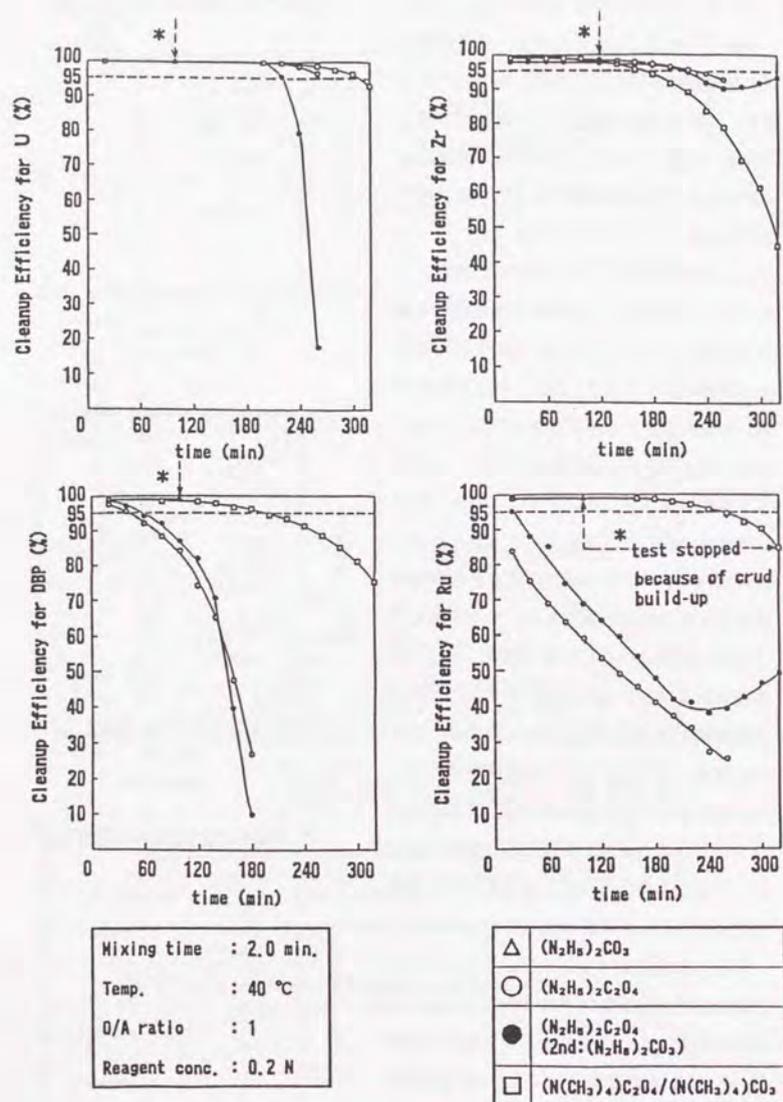


Fig. 3-3-14 (a) Time dependency of scrubbing efficiency in the 1st stage Mixer-Settler

溶媒は単流操作とした。Fig. 3-3-14 (a)^{(15) (16)}は第1、2段で炭酸ヒドラジンを用いた場合、シュウ酸ヒドラジンを用いた場合、シュウ酸/炭酸テトラメチルアンモニウムを用いた場合、及び第1段でシュウ酸ヒドラジンを、第2段で炭酸ヒドラジンを用いた場合 (Double scrubbing)における、各不純物の第1段での洗浄効率の経時変化を示したものである。DBP及びルテニウムに対する洗浄効率は、炭酸系試薬が明らかに試験の開始から高い洗浄効率を示す。しかし、ジルコニウムについては、高洗浄率が長時間に渡り維持される点においてシュウ酸ヒドラジンが優れている。炭酸ヒドラジンは全ての不純物に対し、優れた洗浄特性を示すが、界面クラッドの生成及び蓄積が著しく、操作開始後約2時間で試験停止を余儀なくされた。劣化溶媒中の各不純物のうち洗浄困難な不純物は DBP及びルテニウムであり、ジルコニウム及びウランは比較的洗浄しやすい。Fig. 3-3-14(b)⁽²⁷⁾はそれぞれの第2目におけるルテニウムの洗浄効率の経時変化である。第1段、2段を炭酸ヒドラジン或いはシュウ酸ヒドラジンのみとした場合に比べ、シュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジンを組み合わせる方法では、ルテニウムに対する高洗浄性が長時間にわたり維持され、また界面クラッドによる洗浄妨害もない。本フローシートの試験から、1段にシュウ酸ヒドラジン、2段に炭酸ヒドラジン、3段に稀硝酸を使用する洗浄システムが最適であることが実証された。

4. 廃ソルト・フリー溶媒洗浄試薬の電気化学的分解

前項で提示したソルト・フリー溶媒洗浄法は、洗浄後の水相に含まれる廃ソルト・フリー試薬を完全に分解、ガス化する方法を組み込まなければシステムとして完成しない。ここでは廃ソルト・フリー試薬として、シュウ酸ヒドラジン及び炭酸ヒドラジンの分解法を検討する。通常溶媒洗浄廃液には、微量含まれるプルトニウムの沈殿を避けるため、一次貯液の段階で硝酸が添加される。炭酸ヒドラジン溶液は、硝酸が添加されると炭酸が揮散し硝酸ヒドラジンに転換する。従って廃炭酸ヒドラジンは

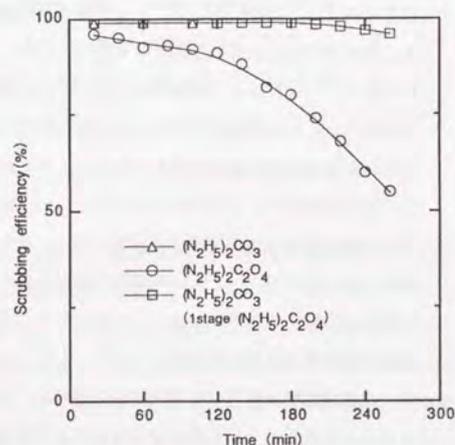


Fig. 3-3-14 (b) Time dependency of Ru scrubbing efficiency (at the 2nd stage)

硝酸ヒドラジンとしての分解を検討すればよく、硝酸ヒドラジンの分解については、既に3-2節で電気化学的な方法を検討し、電解酸化による分解が可能であることを示した。

既往のシュウ酸分解法として、過酸化水素⁽²⁸⁾、硝酸等による方法がある。シュウ酸は酸性下で過酸化水素と沸騰させると分解し、炭酸ガス及び水に転換する。反応はシュウ酸及び過酸化水素について一次である。過酸化水素もまた分解される。



分解速度は酸性溶液中では充分速いが、中性に近い条件では遅くなる。PUREX プロセス内で過酸化水素を取扱うことに関する安全上の評価及び対策が必要とされる。シュウ酸はまた濃硝酸と沸騰させることでも分解されるが、反応速度は遅い。



この系に過マンガン酸塩を添加すると反応は促進されるが、硝酸濃度が低ければその効果はない。硝酸による分解法⁽²⁹⁾は多量の硝酸を沸騰状態で扱うので、濃硝酸、シュウ酸による蒸発缶の腐食、MnO₂の沈殿生成の可能性等が指摘されている。この代替法として、電気化学的酸化法⁽³⁰⁾が検討されている。シュウ酸プルトニウム沈殿法における母液の分解を目的とした実験において、シュウ酸は電解酸化され最終的に炭酸ガスに分解されること、電解酸化反応は拡散支配で非可逆的であり、従って電解には隔膜は必要としないことが示された。またシュウ酸電解酸化反応には、競争反応である水の分解による妨害が予想されること、また昇温することにより酸化反応の限界電流密度の増大は可能であるが、その際白金電極の腐食速度を増大させることなどが技術上の課題とされた。従来の電気化学的分解法の研究はシュウ酸系に限られており、溶媒洗浄廃液を対象とするシュウ酸ヒドラジンの電解酸化挙動の検討はされていない。また既報ではシュウ酸系の電解酸化の可能性が示されたのみで、in situ電解槽の設計を目的とした系統的検討はなされていない。

本研究では、電解対象液をシュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジンとし、最適な電解条件の抽出及び最適電極材料の特定を目的とした、回分式及び流通式の小型電解槽による系統的な定電流電解試験及び腐食試験を実施した。試験方法は3-2節で述べた方法に準じた。なおシュウ酸ヒドラジン電解時の電極腐食挙動は3-2-3項“in situ電解槽の工学的検討”でまとめて論じた。

〔シュウ酸及びシュウ酸ヒドラジンの電解酸化特性〕

Table 3-3-9 に試験条件を示す。

Table 3-3-9 Typical Electrolysis Conditions for Oxalic acid and Hydrazine oxalate

	Electrolysis cell				Electrolyte		Electrolysis conditions			
	Anode	Cathode	A/O	S _{A, c}	Vol. S/V(cm ⁻¹)		I _a	R _{p, a, c}	Temp.	Duration
a	Pt-Ti	Ti	1	30cm ²	11	0.03	100mA/cm ²	1cm/s	52°C	7hr
b	Pt	Pt	1	400cm ²	11	0.4	100mA/cm ²	1cm/s	Room	6.5hr
c	Pt-Ti	Pt-Ti	1	1000cm ²	1.51	0.67	50mA/cm ²	1cm/s	Room	3.5hr
d	Pt-Ti	Pt-Ti	1	1000cm ²	1.51	0.67	50mA/cm ²	0.56cm/s	Room	4.0hr

各試験条件に対応したシュウ酸及びシュウ酸ヒドラジンの電解酸化例をTable 3-3-10に示す。

Table 3-3-10 Typical Electrolysis Results of Oxalic acid and Hydrazine oxalate

	Devoted Soln. (M)			Resulted Soln. (M)				Electro-Offgas(%) : ave. E _p E _o							
	C ₂ O ₄ ²⁻	N ₂ H ₄ ⁺	HNO ₃	C ₂ O ₄ ²⁻	N ₂ H ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	HN ₃	CO ₂	O ₂	N ₂ O	NO	N ₂	H ₂		
a	0.30	-	0.19	0.21	-	0.001	NA	25	19	0	0	3	53	28	37
b	0.23	0.47	0.12	0.009	ND	2x10 ⁻⁵	NA	12	20	0	0	10	61	96	10
c	0.036	0.106	1.10	0.002	2x10 ⁻⁶	0.0032	10 ⁻⁶	ND	32	0	0	0.3	68	94	1.6
d	0.100	0.202	0.97	0.002	2x10 ⁻⁶	0.018	10 ⁻⁶	-	-	-	-	-	-	98	3.9

ND: Not Detected

NA: Not Analysed

E_p: Decomposition rate of C₂O₄²⁻, E_o: Current efficiency for C₂O₄²⁻

一般的に硝酸中のカルボン酸は安定であり、電解分解には比較的高電流密度を要するとされている。ヒドラジンに比べシュウ酸は極めて安定であったので、電流密度の増大で分解率の向上を試みた。高電流密度条件(ラン a, b)の電解で、シュウ酸及びヒドラジンの分解率はそれぞれ96%及び100%に達したが、通電時間は約6.5~7時間を要した。電流密度をさらに200mA/cm²に増大すると、電流効率は約1/2に低下した。電流密度の増加は反応副生成物の増加と電極材料の腐食をもたらすので好ましい方法ではない。チタンはシュウ酸中では著しい腐食を受け、シュウ酸電解の電極材料としては相応しくないことが判明した。

Fig. 3-3-15⁽¹⁸⁾ にカソード電流密度とアンモニア生成量の関係を示す。アンモニア生成は電解電流密度の増大で増し、カソード材料によっても異なる。チタン電極の場合白金電極に比べ生成速度は速い。水素過電圧の低い白金電極のカソードでは、水素発生がカソードの支配反応となり、アンモニア生成を抑制するものと考えられる。アンモニア生成の抑制にはカソード面積を増加させることによるカソード電流密度の低下、また白金カソードの選択が効果的である。

シュウ酸の分解率向上に関して、本研究の条件範囲では液流速、温度及び硝酸濃度は殆ど影響を及ぼさないが、電極表面積の増大が有効であった。電極表面積を約2.5倍に増し、充填率、(S/V)をラン-bの時の約2倍に増大させることによって、電流密度を1/2に低下させても、電解時間を約1/2に短縮できる(ラン-c、d)。またアジ化水素の生成は全ての電解ランで検出限

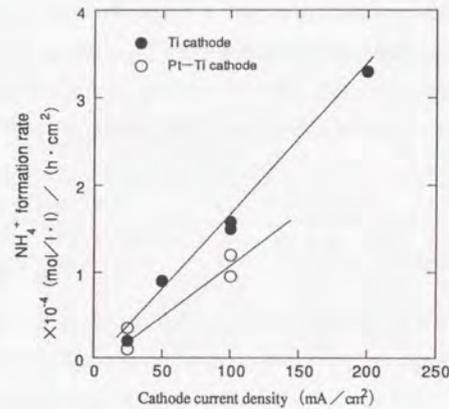


Fig. 3-3-15 Tendency of NH_4^+ formation in electrolytic oxidation of hydrazine nitrate

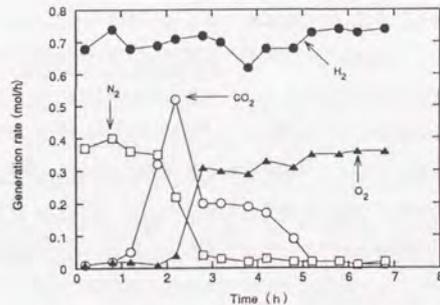


Fig. 3-3-16 (a) Time dependency of electro-off gas composition during electrolysis of Hydrazine oxalate

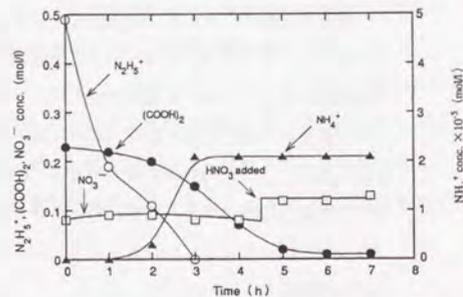
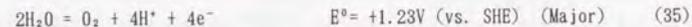
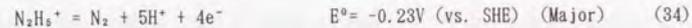
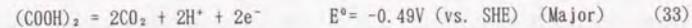


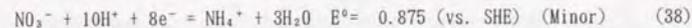
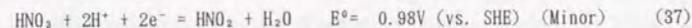
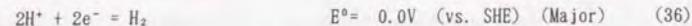
Fig. 3-3-16 (b) Time dependency of electrolyte composition during electrolysis of Hydrazine oxalate

界程度であった。電解ラン-bに対応するシュウ酸ヒドラジン電解生成物の経時変化をFig. 3-3-16に示す。ヒドラジンとシュウ酸の分解は通電開始直後より同時に始まるが、通電初期においてはヒドラジンの分解がシュウ酸に比べ優先する。ヒドラジンの分解の終了後はシュウ酸の分解が加速されると共に水の電解が主反応となる。またアンモニアの生成が一定量認められるが生成量自体は0.02mM/lと微量である。電解副生ガスとしては炭酸ガス、窒素、酸素及び水素が生成することが確認された。ヒドラジンの電流効率は経時的に低下するが、シュウ酸はほぼ10%の低い値を示した。カソードでの水素発生に関する電流効率はほぼ100%に近い。シュウ酸ヒドラジンの電解酸化にまつわる一連の反応式を以下に示す。

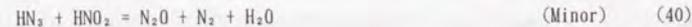
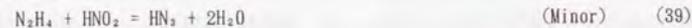
Anode:



Cathode:



Chemical:



電解開始初期においてヒドラジン分解の電流効率が100%を越えることから式(39)~(40)による化学酸化の並行が考えられる。しかしながら反応生成物としてアジ化水素及び N_2O が検出されないことから、これらの反応経路は電解初期のみ生ずるものと考えられる。

一連の電解試験により、廃ソルト・フリー試薬を効率良く分解し、最適な電解槽を設計するためのプロセス条件は以下に整理できる。

- 1) 通常カルボン酸の電解には高電流密度が必要であるが、シュウ酸ヒドラジンの場合、腐食及びアンモニア生成等の副反応を抑制するために $\leq 50\text{mA}/\text{cm}^2$ が適当である。但し反応速度を増すためにアノード面積を大きくとり、充填率を高める必要がある。
- 2) 電解反応は非可逆的であるので、電解槽は無隔膜で、アノード、カソードの面積比

は1で良い。

- 3) 廃洗浄試薬溶液の硝酸濃度は1M程度に調整する。但し機器材料の腐食抑制の観点から3M以下が推奨される。
- 4) 高電流密度操作の為、電極材料チタンでは著しい腐食を受ける。従ってアノード、カソードとも、白金電極もしくは白金被覆電極が好ましい。
- 5) 電解は常温で可能である。

5. まとめ

シュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン等を候補とする各種のソルト・フリー試薬により模擬劣化溶媒、 γ 線照射済溶媒及び実劣化溶媒中のリン酸ジブリン(HDBP)及び金属不純物に対する洗浄試験を行った。一連の研究において、HDBPの洗浄効率は洗浄剤中のカチオンとの錯化による洗浄機構ではなく、アニオン(水酸イオン)の作用によるDBP⁻への解離によって達成される機構を仮定した。溶媒中のHDBPの洗浄は、洗浄剤中の例えばNa⁺及びN₂H₅⁺のようなカチオンの濃度には依存せず、洗浄液のpH、即ち水酸イオン濃度で整理できることを示した。また、ジルコニウムはZr-DBP錯体が解離されることによって洗浄されるが、ジルコニウムと強く錯形成するシュウ酸イオンがその解離を促すことを実験事実から明らかにした。ルテニウムの水相への物質移動は他の不純物よりも遅い過程であり、その洗浄は最も困難であるが、昇温及び洗浄剤の塩基度の増加により洗浄効率を高めることができた。ルテニウムの洗浄は、塩基性の環境下でその易抽出性錯体が加水分解によって水溶性の種へ変換されることによると推定した。洗浄時の界面クラッドは、ほぼ同等量が炭酸ヒドラジン及び炭酸ナトリウムの両洗浄剤で生成する傾向が認められた。これに対しシュウ酸ヒドラジンによる洗浄では、クラッドの生成量は明らかに抑制された。炭酸ヒドラジンと炭酸ナトリウムとを使用した分液漏斗試験の結果では、洗浄液のpHが中性領域のpH 5ないし7でクラッドの生成が生じ、pH 6の条件で最大になることを確認した。炭酸系の洗浄剤による洗浄操作ではpH値の連続的な管理が重要である。実劣化溶媒を用いた確認試験では、模擬液試験で得られた各核種の洗浄効率とpH値との関係を支持する結果が得られ、新たにシュウ酸ヒドラジンのプルトニウムに対する洗浄効果が確認された。また実際の再処理施設における界面クラッドの除去、破壊に対して高pH洗浄剤での処理が有効であることが実証された。

基礎実験の結果に基づき、溶媒中のHDBP及び不純物の洗浄に関し、従来唱えられてきたナトリウム等のカチオンが支配する洗浄機構に対し、水酸イオンやシュウ酸イオンなどのアニオンの支配する機構を提示できた。また最も重要な観察は、洗浄剤のpHがHDBP、ジルコ

ニウム及びルテニウムの洗浄効率と同様に、界面クラッドの生成挙動にも密接に関係していたことであった。その結果、効果的な溶媒洗浄には、系の操作における連続的なpH管理が必要であることを示唆した。また廃洗浄剤であるシュウ酸ヒドラジンは電解反応が非可逆的であるので、両極の電極面積を増すことで比較的低電流密度におけるシュウ酸の定量分解が可能であることを明らかにできた。この電解条件ではアジ化水素あるいは硝酸アンモニウム等の不安定物質の生成は無視しうる程少ない。

以上より、Fig. 3-3-17に示すソルト・フリー溶媒再生システムが提示できる。従来法の洗浄剤に替わり、シュウ酸ヒドラジン及び炭酸ヒドラジンを組み合わせた溶媒洗浄法及びin situ電気化学的分解法を適用することにより、PUREXプロセスの溶媒再生工程により中、高放射性的な含塩廃液の発生を皆無にできる見通しを提示できた。

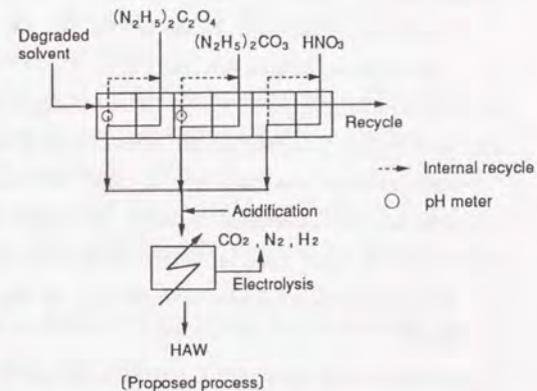
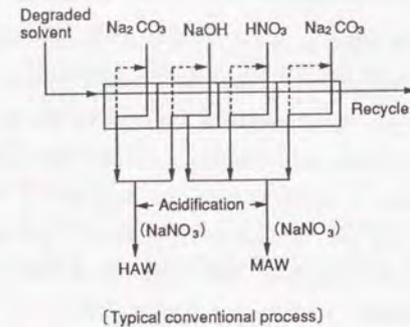


Fig. 3-3-17 Improvement of solvent regeneration with Salt-Free reagents

〔引用文献〕

- (1) PUREX TECHNICAL MANUAL, Chapter IX. Solvent Treatment. HW-31000 (1955)
- (2) H. Goldacker and L. Stieglitz. A Newly Developed Solvent Wash Process in Nuclear Fuel Reprocessing Decreasing the Waste Volume. Kerntechnik 18, 426 (1976)
- (3) O.K. Tallent and J.C. Mailen. An Alternative Solvent Cleanup Method Using a Hydrazine Oxalate Wash Reagent. Nucl. Technol. 59, 51 (1982)
- (4) J.L. Swanson. The Destruction of Nitrous Acid and Hydrazoic Acid in PUREX Systems. BNWL-B-121. Batelle-Pacific Northwest Laboratories (1971)
- (5) 田村伸彦、小沢正基、岸本洋一郎他、ソルト・フリー溶媒洗浄基礎試験 (I)、日本原子力学会「昭63秋の大会」予稿集、K7 (1988)
- (6) M. Ozawa, N. Tamura, R. Yamamoto, T. Kawata and S. Hayashi. Application of Salt-Free Technology to the PUREX Process for FBR Fuel Reprocessing. Solvent Extraction 1990. Elsevier Science Publishers B.V.
- (7) A. Naylor. TBP Extraction System-TBP and Diluent Degradation. pp120 ~142
- (8) D. Pareau and A. Chesne. Solvent Extraction of Dibutylphosphate bearing Alkaline Waste from PUREX Process. ISEC '88 (1988)
- (9) A. Naylor. Fission Product Chemistry in Relation to TBP Process. pp101~119
- (10) D.E. Horner and J.C. Mailen. Interphase Transfer Kinetics of Uranium Using the Drop Method, Lewis Cell, and Kenics Mixer. Ind. Eng. Chem. Fundam. 19, 103-09 (1980)
- (11) Scargill, D and Fletcher, J.M., Nitrate-aquo complexes of nitrosylruthenium III. J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 161 (1965)
- (12) 田村伸彦、小沢正基、河田東海夫他、洗浄剤の比率およびγ線照射模擬溶媒に対する洗浄特性の検討(IV)、日本原子力学会「1989秋の大会」予稿集、H46 (1989)
- (13) M. Ozawa, Y. Kishimoto and J.C. Mailen. Alternative Solvent Scrubbing Reagents for Spent Solvent. Unpublished (1987)
- (14) TID 2012
- (15) G.F. Vandegrift. Diluents for TBP Extraction system. Science and Technology of Tributylphosphate. CRC PRESS (1984)
- (16) L. Salomon and E. Lopez-Mencheró. Stability of HNO₃-TBP-Diluent Systems Bibliography of Data up to June 1966. ETR203 (1967)
- J.C. Mailen. Private letter (1990)
- (17) 小沢正基、河田東海夫、田村伸彦、近藤賀計他、ソルト・フリー溶媒洗浄基礎試験-洗浄機構の検討-、日本原子力学会「1990年会」予稿集、L35 (1990)
- (18) 植竹直人、近藤賀計、小沢正基、再処理溶媒再生工程における放射性廃棄物低減化技術の開発、日本原子力学会誌、Vol.33, No.1, p96~106 (1991)
- (19) D. Dyrssen. Acta. Chem. Scand., 11, 1771 (1957)
- (20) W. Ochsenfeld. ISEC '77. Proc. p605 (1977)
- (21) M. Ozawa, T. Kawata, T. Nakamura and Y. Kondo. Mechanism for Solvent Cleanup Process using Salt-Free Reagents. RECOD '91. Proceedings Vol. II, pp1134~1139 (1991)
- (22) W. Ochsenfeld and F. Baumgärtner. Experience with the Reprocessing of LWR. Pu Recycle. and FBR Fuel in the MILLI Facility. KfK 2558 (1977)
- (23) 田村伸彦、小沢正基、岸本洋一郎、小型ミキサセトラによる溶媒洗浄特性 (II)、日本原子力学会「1989年会」予稿集、L37 (1989)
- (24) T. Nakamura, T. Fukasawa, M. Ozawa et al., Formation Mechanism of Interfacial Crud in Solvent Cleanup Process for Fuel Reprocessing. Journal of Nuclear Science and Technology, 28(3), pp255~257 (1991)
- (25) M. Ozawa, K. Koyama and T. Yamanouchi. Some Chemical Aspects of Solvent Extraction Performance in the Tokai Reprocessing Plant. ISEC '86. pp Vol.1 p91~98 (1986)
- (26) 田村伸彦、小沢正基、河田東海夫、溶媒洗浄時における中間クラッドの生成挙動 (V)、日本原子力学会「1990年会」予稿集、L34 (1990)
- (27) 小沢正基、河田東海夫、田村伸彦、使用済溶媒の洗浄および洗浄廃液の処理方法、特許願 特願平 3-333050 (1991)
- (28) J.C. Mailen, O.K. Tallent. Destruction of Oxalate by Reaction with Hydrogen peroxide. ORNL/TM-7474 (1981)
- (29) H. Hausberger. Minimierung von radioactive Abfällen bei der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen. VDI Ber(Ver Dtsch Ing. 567 Pt2 1213 (1985)
- (30) F. Baumgärtner and H. Schmieder. Use of Electrochemical Processes in Aqueous Reprocessing of Nuclear Fuels. Radiochimica Acta 25, 191-210 (1978)

第4章 核種分離による高レベル廃液中の長寿命核種の除去

高レベル廃液中の長寿命 TRU核種を分離することを目的として、先ずPUREX プロセス内での TRU 核種の挙動を実規模再処理フローシート試験における移行挙動から評価した。次に実使用済燃料を用いたPUREX 試験から得られた高レベル廃液によるTRUEX 法の確証試験から、TRU 核種及び主要核分裂生成物の抽出分離挙動を明らかにした。また選択的分離性の向上を目的としたTRUEX フローシートの改良研究を実施した。

4-1節では、実規模再処理抽出フローシート試験におけるTRU 核種 (^{237}Np 、 ^{241}Am 、 ^{244}Cm) の濃度分布を詳細に見直すことにより、後期分配方式を採用するPUREX 抽出工程内での移行率及び除染係数を求める。さらに既往文献からPUREX プロセスの各工程でのネプツニウムの酸化還元挙動を考慮して、既往抽出計算コード“Advanced MIXSET”を用いて分配挙動を検証する。抽出工程におけるネプツニウムの複雑な挙動は、主としてNp(IV)に基づくものであることをシミュレーションを通じ明らかにする。以上を基に、PUREXプロセス内でネプツニウムを回収する為の抽出フローシート要件を明らかにする。

4-2節ではCMPD抽出剤の化学的特性を概説すると共に、高レベル廃液中の主要核種の分配特性を、模擬液及び実液を用いた試験により明らかにする。また TRUEX法による実液を用いた向流多段抽出試験から、高レベル廃液中の TRU核種及び主要核分裂生成物の抽出分離挙動を明らかにする。さらにTRU 核種を選択的に抽出し、分別的に逆抽出・回収するためのTRUEX フローシートの改良研究を述べる。

4-1 TRU核種のPUREXプロセス内挙動

1. PUREXプロセスにおける TRU核種の分配

中燃焼度の軽水炉使用済燃料中には、原子炉内で $^{235}\text{U}(n, \gamma) \rightarrow ^{238}\text{U}(n, \gamma) \rightarrow ^{237}\text{U}(\beta^-) \rightarrow ^{237}\text{Np}$ あるいは $^{238}\text{U}(n, 2n) \rightarrow ^{237}\text{U}(\beta^-) \rightarrow ^{237}\text{Np}$ により生成した ^{237}Np が約400ppm(ウランに対して)存在する。この量は燃料の高燃焼度化に伴い増加し、さらに核燃料サイクルが進むにつれて親核種の ^{238}U 量も増す。また、 ^{237}Np は $^{241}\text{Pu} \rightarrow ^{241}\text{Am} \rightarrow ^{237}\text{Np}$ の反応によっても生成する。このことは再処理工程でウラン、プルトニウムから分離される ^{237}Np を長期にわたり管理する上で問題となる。再処理工程内でのネプツニウムの詳細な挙動評価は、ネプツニウムの環境中での挙動が注目されている点で重要である。例えば、最近の研究⁽¹⁾⁽²⁾ではネプツニウムは人体内に吸収され、血液中に移行する率が高いため、TRU核種のうちで最も注視すべき核種であるとされている。またネプツニウムは、種々のイオン状態、或いはコロイド状態をとり、また加水分解や錯化作用を受けるため、その地層

内の移行挙動を複雑にしている。

再処理工程内では、通常ウラン製品はプルトニウム製品と異なりウラン脱硝塔などのように直接操作される設計の施設が多い。従って、PUREXプロセスでのネプツニウムの挙動は、特にウラン精製系で重要であり、ウラン精製サイクルの必要数はネプツニウムの除染性能で決まるとも言われる⁽³⁾。このためネプツニウムの抽出工程内での挙動を評価するための抽出計算コードが開発されつつある⁽²⁾⁽⁴⁾。

PUREXプロセスにおけるネプツニウムの主な排出経路は、ウラン、プルトニウムの分配を第1サイクルで行う場合(早期分配)、高レベル廃液(HAR)、ウラン精製サイクルの抽出廃液およびプルトニウムプロダクトの3つの経路が考えられる⁽²⁾。このうち現行の各再処理施設においては、HARへの移行率は抽出工程入量の約10~20%と言われている。ウラン精製サイクルでの抽出廃液への排出は、プルトニウムの分配に使用する還元剤としてU(IV)を使う場合に、還元で生じたNp(IV)がウラン装荷溶媒へ移行するために生ずる。プルトニウム精製サイクルでのネプツニウムのプルトニウム製品への移行は、還元剤にHANを使うときの定量的なNp(V)の生成によるものである。ネプツニウムの処理の点からはこの経路が最も好ましい⁽⁵⁾。以上の他に、分配を第2サイクルで行う場合(後期分配)は第2サイクルの抽出廃液への移行もある。さらに、最近ではネプツニウムを共除染工程の溶媒洗浄廃液へ移行させる試みもある⁽⁶⁾。このように、抽出工程内でのネプツニウムの挙動は抽出工程のフローシートを決めるうえで極めて重要である

(1) 実規模再処理抽出フローシートにおけるTRU核種の挙動

実規模再処理抽出フローシートにおけるTRU核種の分配挙動及び計算コード“Advanced MIXSET⁽⁷⁾”による挙動の検証については既報⁽⁸⁾があり、またその分配挙動の実績について二、三の報告がある。

a. ^{241}Am 、 ^{244}Cm の分配

TRU核種の移行率は抽出工程へ供給される溶解液調整液中の量を100とした場合の割合で評価した。

共除染サイクルの抽出廃液(HAR)中へのアメリカウムおよびキュリウムの移行率は、全て100%で、全量の排出を表す。分配サイクル以降ではキュリウムについては検出下限値以下であるが、アメリカウムについては若干量が検出されている。これについては、 ^{241}Pu の娘核種としての ^{241}Am が検出されていると思われる。

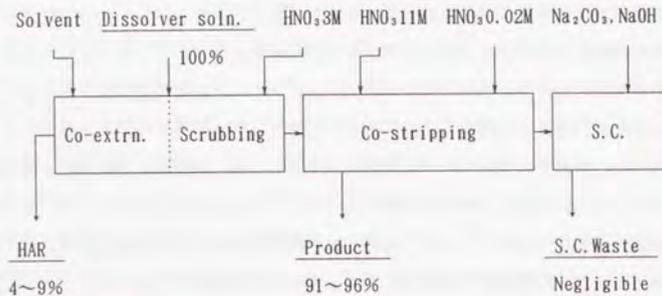
以上の挙動は、計算コードによるシミュレーションによって裏付けがなされた。

b. ^{237}Np の分配

移行率は各抽出工程毎の入量に対する割合で評価した。

(共除染サイクル)

共除染サイクルへ入るネプツニウムは、調整液の分析上限値が(1mCi/l)と高く、直接は検出されない。従って、ネプツニウムの入量は“Origen”コード計算で得られた値を用いた。共除染サイクルからのネプツニウムの排出経路は、HAR、劣化溶媒(洗浄廃液)および逆抽出で得られた共逆抽出プロダクト溶液がある。



-抽出廃液への移行挙動

調整液と同様分析上限値が高く(1mCi/l)、直接移行量を求めることは出来ない。しかしながら、入量値と装荷溶媒および共逆抽出プロダクト溶液への移行量の収支から推定が可能である。

-劣化溶媒への移行挙動

濃度はいずれも分析下限値($<10^{-2}$ mCi/l)以下であった。但し、溶媒洗浄工程の高レベル系の溶媒洗浄廃液中では、若干量のネプツニウムが検出されることがある。

-共逆抽出プロダクト溶液への移行挙動

抽出洗浄部の装荷溶媒へのネプツニウム移行量は89%、93%、逆抽後の水相中間受槽での分析では、135%、99%および90%の値が求められた。これらの結果から、移行率は装荷溶媒への出量と、中間槽での分配サイクルの入量の平均として求めることにした。すなわちプロダクトへの移行率は91~96%となり、よってHARへの移行量、4~9%が得られる。

-抽出器内での挙動

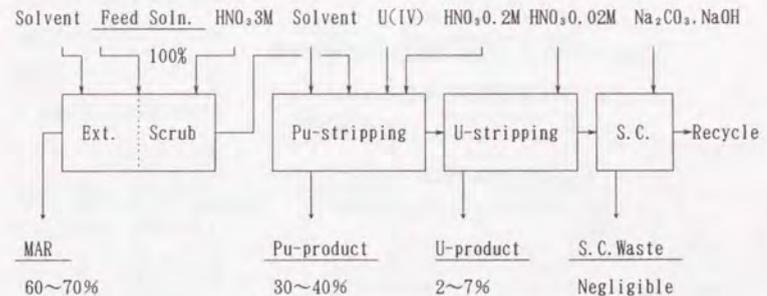
濃度測定は溶解液供給段の溶媒及び装荷溶媒出口段で行った。その結果、装荷溶媒出口段で計算したネプツニウム出量は抽出工程入量とほぼ同程度であった。供給段の溶媒中のネプツニウム量は抽出工程入量の2倍程度になることもあり、装荷溶媒出口での量も上回る。以上から共除染サイクル抽出部ではネプツニウムは容易に溶媒側に移行することが認められる。

以上まとめると、

- 1) 共逆抽出プロダクト液へのネプツニウムの移行率は約90~100%である。
- 2) 劣化溶媒への移行はほとんどないと考えられる。
- 3) 1)、2)の収支から、抽出廃液への移行率は最大約10%と推定される。
- 4) 共除染サイクル洗浄部ではネプツニウムは若干蓄積している可能性がある。

(分配サイクル)

分配サイクル以降ではネプツニウム濃度自体が低く、入量と出量の物量収支に差が出る場合があるので、出量基準、即ち抽出廃液、劣化溶媒、プルトニウム生成液、硝酸ウラルニル溶液への移行量の合計を入量とした。なお、この入量にはプルトニウム精製サイクルからの還流溶媒中のネプツニウムは考慮しないものとした。



-抽出廃液への移行挙動

抽出廃液への移行は、それぞれ本工程への入量に対し、57.2%、59.5%、および66.6%の移行率が得られている。

-劣化溶媒への移行挙動

逆抽出段出口での劣化溶媒を分析した結果、ネプツニウムは分析下限値以下であった。

また、溶媒洗浄廃液中でも検出されていない。ここでの分析下限値は低い ($<1.0 \times 10^{-4} \text{mCi/l}$) ので、劣化溶媒へのネプツニウムの移行量は非常に少ないと判断される。

—プルトニウム生成液への移行挙動

プルトニウム逆抽出液中で確認された移行量は、41%、34%及び32%であった。

—硝酸ウラニルへの移行挙動

ウラン逆抽出液中の濃度より、1.5~6.5%が硝酸ウラニルへの移行量であった。移行挙動をまとめると、

- 1) 抽出廃液への移行率は、本工程入量の約60~70%である。
- 2) プルトニウム生成液への移行率は、本工程入量の約30~40%である。
- 3) 硝酸ウラニル溶液への移行率は、本工程入量の約2~7%である。
- 4) 劣化溶媒への移行率はほとんどない。

(プルトニウム精製サイクル)

—抽出廃液への移行挙動

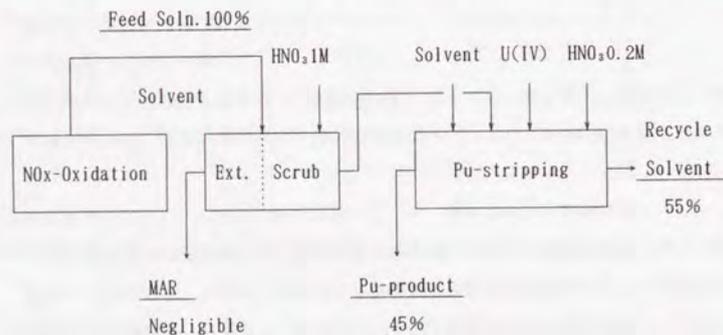
いずれの場合においても分析下限値以下 ($<1.0 \times 10^{-3} \text{mCi/l}$) であり、ネプツニウムの移行は非常に少ない。

—リサイクル溶媒への移行挙動

入量に対し55%であった。

—硝酸プルトニウム溶液 (製品) への移行挙動

入量に対し45%の移行量があった。



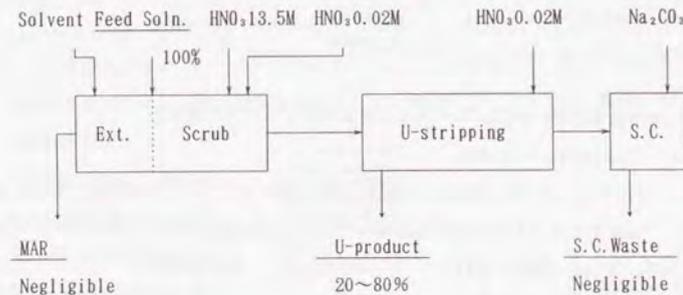
(ウラン精製サイクル)

本工程でのネプツニウムの挙動は、入量そのものが少なく、各流出経路における分析値が確定しにくいためかなり推測の入ったものとなった。

—抽出廃液への移行は、分析下限値以下 ($<1 \times 10^{-4} \text{mCi/l}$) かそれに近い値である。

—劣化溶媒への移行はほとんどない。

—硝酸ウラニル (製品) 溶液への移行率は、本工程入量に対して約20~80%と推定される。



以上述べた実規模再処理抽出フローシートでの典型的なネプツニウムの移行挙動例を溶解液中のネプツニウム量に対する移行率で表し、Fig. 4-1-1 にまとめた。Table 4-1-1 にウラン及びプルトニウムに対するネプツニウムの除染係数をまとめた。これによると、プルトニウム系の全除染係数は2.7~6.9、ウラン系の全除染係数は50~84が得られている。これらネプツニウムのウランからの

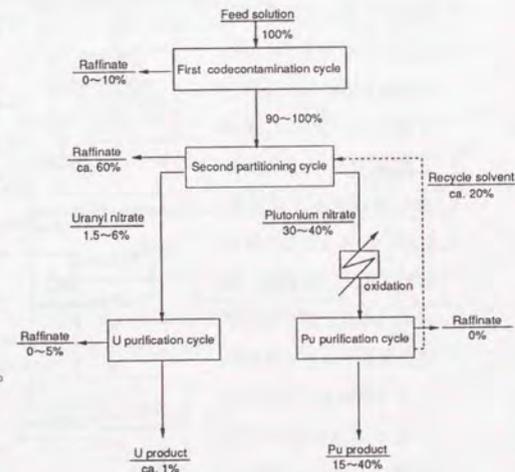


Fig. 4-1-1 Observed Np behavior in a real reprocessing flowsheet

除染係数は既報値⁽⁹⁾ とほぼ同程度である。

Table 4-1-1 Typical observed Decontamination factors of Np in a real reprocessing flowsheet

Extraction cycle		Run		
		A	B	C
U/Pu codecontamination	U+Pu solution	1.00	1.04	1.10
U/Pu Partitioning cycle	Pu solution	2.44	2.95	3.13
	U solution	50.0	15.5	65
Pu Purification cycle	Pu solution	1.11	2.26	—
	U solution	—	5.17	1.17
Total Extraction process	Pu product	2.7	6.9	3.4
	U product	50	83	84

(2) 実再処理施設の抽出プロセスにおけるネプツニウム挙動例

a. 「La Hague」での挙動

Fig. 4-1-2に「La Hague」の抽出工程内でのネプツニウムの挙動⁽¹⁰⁾を示す。

共除染サイクルでは80%以上のネプツニウムは抽出されて、プロダクト中に移行する。高レベル廃液へ移行するのは Np(V)である。分配サイクルでは還元剤としてウラナス (U(IV)) を使用するので、Np(VI) は速やかに Np(V)に還元されPu(III) と共に水相側に移行する。さらに Np(V) はNp(IV)まで還元されるので、有機相に移行し、ウラン系を汚染する。プルトニウム精製サイクルの始まりではネプツニウムはほとんどが Np(V)となる。「La Hague」ではプルトニウムの酸化には NaNO_2 を使い、また加熱しないので、Np(IV)

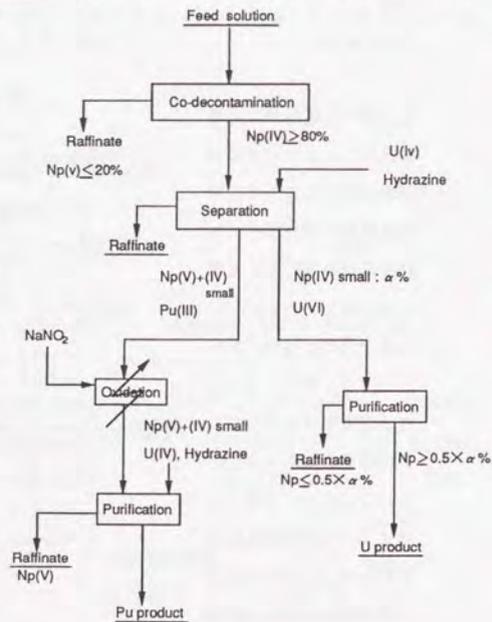


Fig. 4-1-2⁽¹⁰⁾ Observed Np behavior in La Hague

量は変化しないが、「Marcoule」のように加熱操作が入るとNp(IV)は Np(V)に酸化する。このためプルトニウム精製サイクルでのネプツニウムの除染性は高い。ウラン精製サイクルでのネプツニウムの挙動はプルトニウム精製サイクルと類似している。本工程でのネプツニウムの除染性は50%程度までである。「La Hague」でのウランからのネプツニウムの除染度は分配サイクルが最も大きい。

b. 「SAP」での挙動

Fig. 4-1-3に「SAP」(Marcoule FBR Reprocessing Pilot Plant; 現TOR)でのネプツニウムの挙動⁽¹¹⁾を示す。

「SAP」では、燃料の溶解時間が長く、溶解液中にはNp(VI)が生成している。従って、溶解液中ではいくつかの原子価のネプツニウムが混在している。共除染サイクルへのネプツニウムの入量は計算で求めている。共除染サイクルでは入量のネプツニウムの90%程度がプロダク

トと共に挙動し、抽出廃液への移行量は10%以下である。分配サイクルへ供給されるネプツニウムは、共除染サイクルで低い酸度(0.6N)にさらされること、酸度調整(0.6N → 3.5N)を経て給液されるまでに約5時間を要することにより、非定常的に原子価が変化する。このため、分配サイクルの抽出廃液への移行量は抽出工程入量に対し19~59%の幅が生ずる。分配では2種類の還元剤による操作がなされており、ネプツニウムの挙動は複雑なものとなる。還元剤に HANを使用する場合にはネ

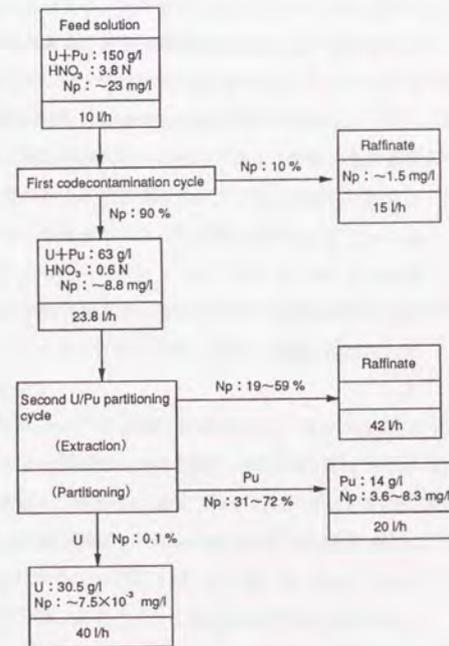


Fig. 4-1-3⁽¹¹⁾ Observed Np behavior in SAP (Marcoule Reprocessing Plant)

プツニウムの大部分（抽出工程入量の31～72%）はプルトニウム系へ移行する。ウラン系への移行量は抽出工程入量の0.1%程度である。ウラン精製サイクルでは供給液にHANを添加することで、ネプツニウムの再酸化が防止され、さらにネプツニウムは除染される。

上述施設はいずれも後期分配方式を採用し、同様の還元剤を使用している点でほぼ同一の思想で抽出設計がなされている。分配サイクルの抽出廃液への移行率並びにウラン精製サイクルへの移行率に幅があることなどの点に相違が見られるが、実規模再処理抽出フローシート及びフランスの2施設とも共除染サイクルにおいてネプツニウムの定量的抽出が生じていること、分配サイクル抽出部において抽出廃液側への排出量が有為であること、分配ではプルトニウムプロダクト側へのネプツニウムの分配が達成されている点で、全体的な挙動傾向は類似している。

共除染サイクルでのネプツニウムの定量抽出に関しては、溶解液中でのネプツニウムの原子価、亜硝酸濃度等を規定する操作条件が重要となる。「Trombay」では溶解液中のネプツニウムはNp(V)が多いが80～90%が共除染サイクルで抽出される。これについては、共存する亜硝酸が、抽出時にNp(V)をNp(VI)に酸化すると考えられている。ORNLの溶解液中のネプツニウムもNp(V)の割合が多い（80%）がやはりNaNO₂の添加により、約80%のネプツニウムが抽出されている。「WAK」では約50%が抽出されているのみであるが、「MILLI」では約90%が抽出されている。この時の有機相中の亜硝酸濃度は $3 \times 10^{-3} \text{M}$ であった。このように共除染サイクルでのネプツニウムの抽出には亜硝酸触媒によるNp(V)のNp(VI)への酸化反応が重要となるが、このとき抽出に使用する抽出器の型式（即ち、滞留時間）によってもネプツニウムの抽出率は異なってくる。

分配サイクルでの挙動はプルトニウムの還元のために添加される還元剤によりNp(VI)がどの程度まで還元されるかが問題となる。即ち、Np(V)までしか還元されなければプルトニウムと共に逆抽出されることになり、Np(IV)まで還元されればウランと共に有機相に残る可能性がある。後者の場合には抽出率は酸濃度、O/A比に影響されることになる。従って、同サイクルでのネプツニウムの挙動は、ウラン系、プルトニウム系それぞれの移行率として、非常に幅のあるものとなる。これについては、文献⁽²⁾でも、分配サイクルのフローシート上、O/A比が大きい場合、還元剤としてU(IV)を使用する場合には、ウラン系へのネプツニウムの移行率が大きくなるとしている。

ウラン精製サイクルに流入するネプツニウムはIV価であると考えられる。ここでの

ネプツニウムは抽出時の操作が課題となる。抽出時の酸濃度が低い場合には抽出廃液への移行が大きくなる。また、供給ウラン溶液の中間濃縮操作を行う場合にはネプツニウムの酸化を伴う。さらにプルトニウム除染のために添加される還元剤による反応も考慮する必要があるなど挙動は複雑になる。

2. TRU核種の抽出挙動に関するシミュレーション研究

前項の実規模再処理抽出フローシートでのTRU核種の挙動実績に見られるように、抽出サイクル内でのネプツニウムの挙動は複雑な移行経路をたどる。これは、抽出の過程での酸化・還元反応により、ネプツニウムの原子価が変化することにより溶媒への抽出率が変化することによる。このような抽出工程内でのネプツニウムの挙動を評価するためにTRU挙動評価の為に抽出計算コード「Advanced MIXSET」により検討を行った。本計算コードには、ネプツニウム各原子価についての分配係数は組み込まれているが、抽出条件でネプツニウムの酸化還元反応が取扱えるところまでは整備されていない。従って、本計算コードを用いて抽出工程内でのネプツニウムの挙動を評価するためには、各抽出工程の入量ネプツニウムの原子価ならびに各抽出工程内での化学反応で変化するネプツニウムの原子価の推定が必要となる。逆に、実際の挙動からネプツニウムの原子価の推定も可能と言える。

本節では、ネプツニウムの酸化還元反応の化学について調査を行い、実規模再処理抽出フローシートでのネプツニウムの挙動を基に、パラメータ検討及び検証計算を行った。以上の検討に基づき各抽出サイクルでのネプツニウムの挙動を考察した。

(1) ネプツニウムの抽出特性

ネプツニウムの原子価数変化に伴う抽出挙動を確認するため抽出計算による検討を行った。

a. Np(V)およびNp(VI)の抽出特性

既往文献で示された分配データ⁽¹⁾から察せられるようにNp(V)およびNp(VI)の抽出挙動は比較的単純である。予備的に行った抽出計算結果から、実再処理工程の操作条件では、Np(V)を供給した場合の抽出操作時には、Np(V)は全量抽出廃液へ移行する。また、Np(VI)の場合は抽出操作時には全量が溶媒中に移行、逆抽出操作時には全量水相へ移行する。

b. Np(IV)の抽出特性

Np(IV)は分配係数がNp(V)及び(VI)の中間にあり、またNp(IV)は抽出工程内でのプルトニウムの還元操作に伴って生成するものであるため、中程度の酸濃度ではO/A比及び酸濃度が移行挙動に対して大きく影響すると予想される。今回の抽出計算はこのNp(IV)の挙動を中心にして行った。

(Np(IV)抽出時の挙動)

—流量比(O/A)の影響

各サイクルの抽出部に供給されたNp(IV)の抽出率の計算結果を Table 4-1-2に示す。

Table 4-1-2 Calculated extraction ratio(η) of Np(IV) in each extraction cycles

Extraction cycle	O/A Ratio		η (%)	Remarks
	Ext.	Scrub.		
Co-decontamination	1.49	4.81	100	—
Partitioning	0.65	7.40	100	—
U Purification	0.48	4.65	48	H ⁺ Feed : 3M
Pu Purification	0.18	1.95	51	F _{Scrub} : 21 l/h
(idem)	0.19	2.56	80	F _{Scrub} : 16 l/h

分配サイクルの抽出部操作条件では、Np(IV)を想定した場合抽出率は100%となり、実施での移行挙動を説明できない。ウラン精製サイクルでは、抽出率は共除染、分配に比べて48%と低くなっているが、これは明らかに抽出部でのO/A比が低いことによる。また、プルトニウム精製サイクルでは洗浄部のO/A比の増加により、抽出率が51%から80%に増加させることができる。このように、Np(IV)の抽出率はO/A比により大きく影響されることが明らかにされた。

—供給液酸度の影響

ウラン精製サイクル抽出部での供給液中の酸濃度と抽出率の関係をTable4-1-3に示す。

Table 4-1-3 Effect of Acidity of Feed solution on Np(IV) Extraction ratio(η)

Acidity in Feed *	η (%)	Remarks
2	3.5	* Other parameters were fixed to actual flowsheet condition
2.5	10	
3	48	

O/A比の低い条件(抽出部で0.48)のウラン精製サイクル抽出部では、供給液の酸度によりNp(IV)の抽出率が大きく影響される。

(Np(IV)の逆抽出時の挙動)

—流量比(O/A)の影響

分配サイクル分配部でのウラン装荷溶媒への移行挙動を評価する。分配部でのNp(IV)のウラン装荷溶媒への移行率を抽出器入量に対して計算した結果を Table 4-1-4に示す。

Table 4-1-4 Effect of O/A Ratios on Np(IV) extraction ratio(η) to U stream at the Partitioning stages.

O/A Ratio		η (%)	Remarks
U Scrub part	Pu Strip part		
0.15	3.23	4.3	F _{Solvent} : 201/h, F _{Strip} : 1201/h
0.29	3.38	6.2	F _{Solvent} : 401/h
0.23	5.10	66	F _{Strip} : 701/h
0.46	5.30	89.4	F _{Solvent} : 401/h, F _{Strip} : 701/h

実規模再処理抽出フローシート条件ではウラン装荷溶媒へのNp(IV)の移行率は約4%であり、ウラン洗浄溶媒流量を増すことによるウラン洗浄部のO/A比の変化の影響はさほどない。しかし、大型再処理プラントのフローシート⁽¹²⁾に見られるように、分配部でのO/A比が高いフローシートの場合にはウラン装荷溶媒へのNp(IV)の移行率は極端に増す。さらにこの場合にはウラン洗浄部のO/A比の変動による影響も相乗的に大きくなる。これらの傾向については、文献⁽³⁾にも述べられている。なお、ウラン装荷溶媒へ移行したNp(IV)はウラン逆抽出部で全量ウランと共に水相中に逆抽出される。次にプルトニウム精製サイクルでのプルトニウム製品系への移行挙動を評価する。プルトニウム精製サイクル分配部でのNp(IV)の製品系への移行率を抽出入量に対して計算した結果をTable4-1-5に示す。

Table 4-1-5 Effect of O/A Ratio on Np(IV) Back-extraction ratios(η) at Pu Purification cycle

O/A Ratio		η (%)	Remarks
U Scrub part	Pu Strip part		
0.55	2.6	13	F _{Solvent} : 11 l/h, F _{Strip} : 15 l/h
0.80	2.85	4	F _{Solvent} : 16 l/h
0.44	2.08	54	F _{Strip} : 201/h

本条件においても、プルトニウム製品系へのNp(IV)の移行率は流量比により影響され、Np(IV)を製品側に定量分配するには O/A比を低くとることが必要である。

c. 抽出計算結果による評価のまとめ

ネプツニウムの抽出挙動に与える運転パラメータの影響を計算コードで検証した結果、以下の知見が得られた。

- 1) Np(VI)はウラン及びプルトニウムの抽出及び逆抽出条件であれば操作時にはいずれも両プロダクトと共に挙動する。
- 2) Np(V)は分配係数が低く、抽出操作時にはウランと分離され、全量抽出廃液中に移行する。
- 3) Np(IV)の抽出時の挙動は、各抽出サイクルの操作条件により挙動が大きく異なる。即ち、共除染サイクルおよび分配サイクルの抽出部ではウランと共に挙動する。ウラン精製サイクルでは抽出部での O/A比が小さいため、供給液中の酸の増加により抽出率は増加する。プルトニウム精製サイクルにおいては O/A比の変化により抽出率が大きく影響される。
- 4) Np(IV)の逆抽出時の挙動としては、分配サイクルでのウラン装荷溶媒への移行率、およびプルトニウム精製サイクルでのプルトニウム製品系への移行率が重要である。分配サイクル分配部でのウラン装荷溶媒への移行率は実操作条件では数%で、移行したNp(IV)はウランと共に逆抽出される。プルトニウム精製サイクルでは、プルトニウム製品系への移行率は逆抽出部の O/A比により大きく影響されることが確かめられた。
- 5) 分配サイクルにおいて、プルトニウムの濃縮係数を高めるようなフローシート条件 (O/A 比が大) ではウラン系へのNp(IV)の移行率が増大し、特にウラン洗浄部の O/A比による影響が大きくあらわれてくる。

(2) 検証計算

実規模再処理抽出フローシートでのネプツニウムの原子価及び移行率を評価することを目的に、計算によるシミュレーションを行った。なお、共除染サイクルについてはアメリカシウムおよびキュリウムについても計算した。

a. 共除染サイクル

供給液中のネプツニウム量は、“Origen”コードによる計算結果の $2.77 \times 10^{-2} \text{mCi}/\ell$ より、 $0.03944 \text{g}/\ell$ ($^{237}\text{Np}:1.424 \times 10^3 \text{g}/\text{Ci}$)とし、原子価の割合は実規模再処理抽出フローシートにおける実績値を基に、Np(V)を4% ($0.00158 \text{g}/\ell$)、Np(VI)は96% ($0.0378 \text{g}/\ell$)とした。アメリカシウムおよびキュリウムの入量についても同様に

“Origen”計算値より、それぞれ $0.016 \text{g}/\ell$ 、 $0.00096 \text{g}/\ell$ とした。計算結果を Fig. 4-1-4 に示す。図中には共除染サイクルでの実測濃度値も併せて示した。洗浄部有機相中のNp(VI)の濃度プロファイルを計算値と分析値とで比較すると、分析値が若干高めに出現しているものの若干の蓄積を伴う傾向が一致していると言える。また、アメリカシウム、キュリウムはすべて抽出廃液中に移行することが計算結果からも確認された。なお共逆抽出

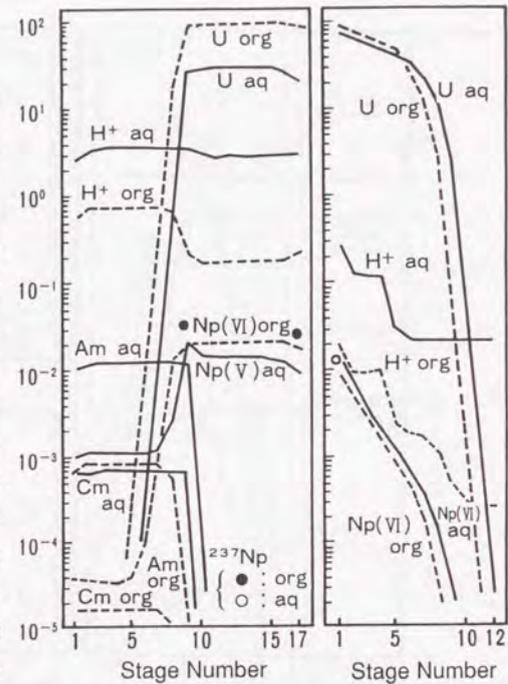


Fig. 4-1-4 Np profile in co-decontamination cycle

— Calculation ○, ● Observed

b. 分配サイクル

分配サイクル供給液中のネプツニウムは実分析値より $0.01068 \text{g}/\ell$ とした。抽出計算に入力するネプツニウムの原子価の割合は、抽出洗浄部の濃度プロファイルを求める場合には Np(V)を59.5% ($0.0063 \text{g}/\ell$)、Np(VI)は40.5% ($0.00433 \text{g}/\ell$)とし、分配部、ウラン逆抽出部の濃度プロファイルを求める場合には、Np(IV)を100% ($0.00433 \text{g}/\ell$)とした。これは分配部でネプツニウムは全量ウラナスにより還元されてNp(IV)として挙動すると想定し、このため分配部への装荷溶媒中のネプツニウムはNp(IV)として計算に供す必要があったからである。計算結果をFig. 4-1-5に示す。計算によるNp(VI)の濃度プロファイルと抽出廃液の水相濃度および装荷溶媒の有機相濃度を比較すると、計算値と分析値の一致性は良い。また、分配部以降のNp(IV)の濃度プロファ

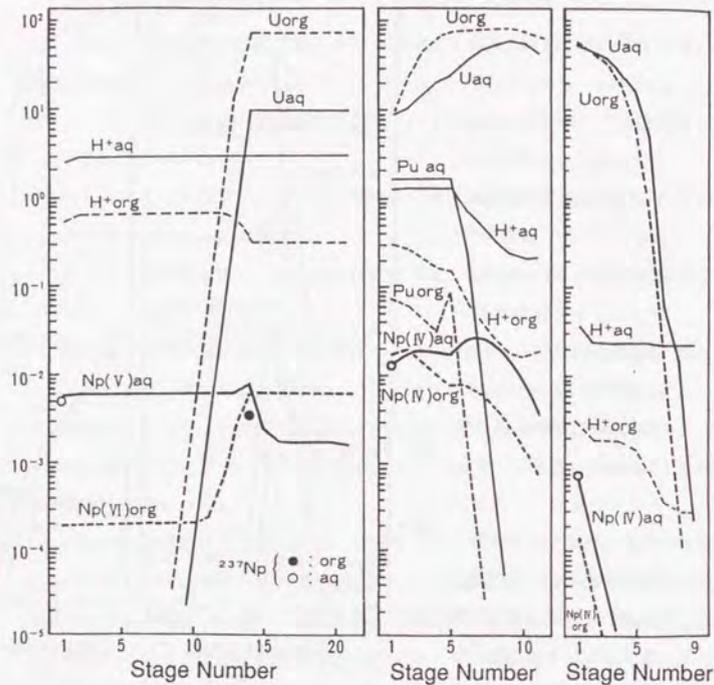


Fig. 4-1-5 Np profile in partitioning cycle

..... Calculation ○, ● Observed

イルと抽出器内での実分析値とは良く一致している。分配部での計算結果から、プルトニウム生成液及びウラン装荷溶媒への移行率を求めると、それぞれ83.2%および16.8%となる。実規模再処理抽出フローシートの実績ではプルトニウム及びウラン装荷溶媒への移行率はそれぞれ83.9%、16.1%であり計算結果とは良く一致している。従って、分配部ではネプツニウムはウラナスにより全量Np(IV)に還元されるとした仮定は妥当と判断される。

c. プルトニウム精製サイクル

プルトニウム精製サイクルの供給液中のネプツニウムは分析値より0.0125g/lとした。抽出計算に入力するネプツニウムの原子価の割合は、分配サイクルの場合と同じ仮定を用いた。すなわち、供給液中のネプツニウムとしては、NOxによる酸化工程

を経ているためNp(VI)を100% (0.0125g/l)とし、分配部ではウラナス(U(IV))還元剤が共存するためNp(IV)を100% (0.0125g/l)とした。

計算結果をFig. 4-1-6に示す。

抽出部でのNp(VI)の濃度プロファイルと実測値との一致は良く、抽出廃液への移行のないことがシミュレーションによっても確認された。分配部ではNp(IV)として計算した濃度プロファイルと実測濃度には若干差が認められる。すなわち製品での分析値は計算値より高く出ており、装荷溶媒での分析値は低く出ている。プルトニウム製品側への

移行率は、計算結果では6%で実測値の45%よりかなり小さい。この差については次の項で考察する。

d. ウラン精製サイクル

供給液中のネプツニウムは分析値より、0.00037g/lとし、ネプツニウムの原子価は分配サイクルでの評価に沿い、Np(IV)を100%とした。計算結果をFig. 4-1-7に示す。洗浄部でのネプツニウムの濃度プロファイルは供給液中のネプツニウム濃度を比較すると、抽出器内での濃度は水相および有機相ともかなり高くNp(IV)は抽出器内で蓄積することを示している。抽出率は計算値、実績値は共に20%であり良く一致した。逆抽出部では、Np(IV)は全量ウランと共に水相中に逆抽出される。

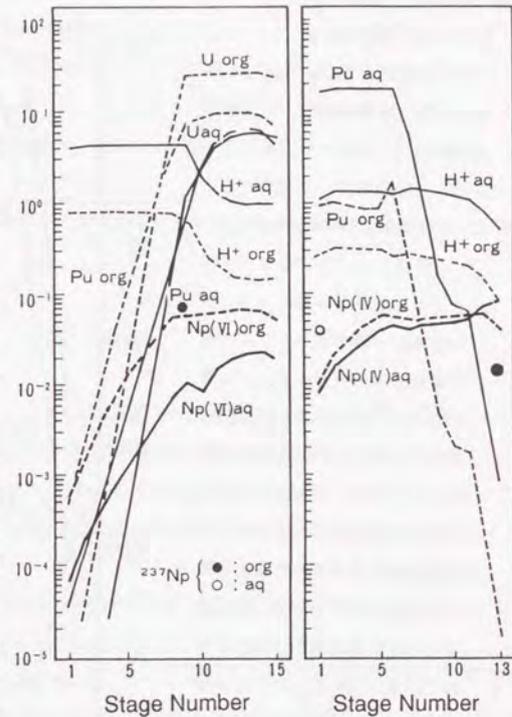


Fig. 4-1-6 Np profile in Pu-purification cycle

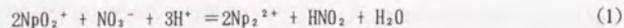
..... Calculation ○, ● Observed

3. 抽出フローシートにおけるネプツニウムの挙動の評価

抽出計算によるシミュレート結果および文献情報から、実規模再処理抽出フローシートでのネプツニウムの挙動について考察する。

a. 共除染サイクルでの挙動

共除染サイクルでのネプツニウムの挙動評価にあたって、燃料溶解液中のネプツニウムの原子価状態が重要であることは既に述べた。文献から、燃料溶解液中ではIV、V、VI価の原子価のネプツニウムが混在している。このうち、Np(IV)およびNp(VI)は分離第1サイクルの抽出条件では全量がウランと共に挙動することが計算結果から確かめられている。Np(V)については抽出操作時には全量抽出廃液中に移行するが、抽出洗浄部抽出器内での Np(V)→Np(VI)の酸化反応により、供給液中の Np(V)は少なからぬ量がNp(VI)となり、プロダクトと共に挙動することも考えられる。即ち、Np(V)の硝酸による酸化は下式で表される。



Np(V)の酸化は高硝酸濃度と低亜硝酸濃度条件で促進される。逆に高亜硝酸濃度下ではNp(VI)は速やかにNp(V)に還元される。なお、(1)式で表される総括の酸化反応式に対

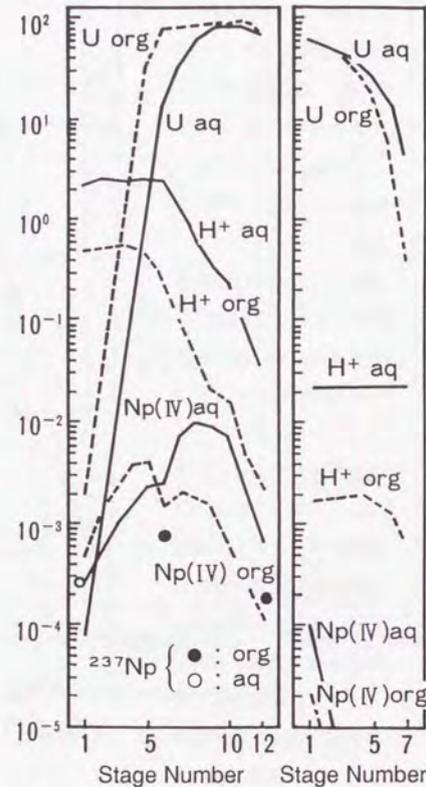
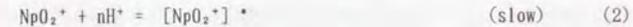


Fig. 4-1-7 Np profile in U-purification cycle

— Calculation ○, ● Observed

して、亜硝酸による触媒的な酸化機構が提示されている。即ち、硝酸中で先ず Np(V)が活性化し、活性種は亜硝酸で酸化されNp(VI)となる。



生成したNOは硝酸イオンと反応して亜硝酸を生成する。つまり亜硝酸は自触媒として機能する。



実規模再処理抽出フローシートでの挙動実績では、抽出廃液中へのネプツニウムの移行量は本工程の入量に対し、最大10%程度であるが、抽出廃液へ移行してネプツニウムはV価であるとしても、必ずしもこの割合の Np(V)が燃料溶解液中に存在するとは限らず、むしろこれより多い割合で Np(V)が燃料溶解液中に存在していることも考えられる。

b. 分配サイクルでの挙動

実規模再処理抽出フローシートの挙動実績は本工程入量のネプツニウムに対し、約60%~70%が抽出廃液中に移行していることを示す。抽出計算の結果からは、抽出廃液へ移行したネプツニウムはNp(V)と考えざるを得ない⁽¹⁾。同様に、後期分配フローシートを採用した SAPにおいても、分配サイクルの抽出廃液へ同程度のネプツニウム移行量が示されている。これは、共除染サイクルの逆抽出部での、逆抽出時における酸度が低く(約0.02~0.3M HNO₃)、また滞留時間が長いため、Np(VI)から Np(V)への定量的な生成が生じたとすれば説明できる。つまり、このような低酸度で

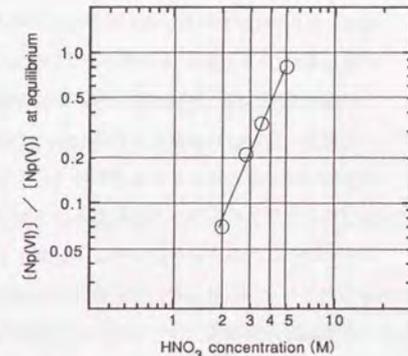
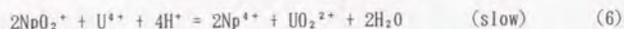
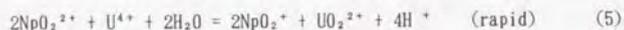


Fig. 4-1-8⁽¹³⁾ Effect of HNO₃ concentration on equilibrium for Np(V)/Np(VI)

[HNO₂] = 1.4 × 10⁻³ M

はFig. 4-1-8⁽¹²⁾に示すように、平衡時のNp(V)の存在割合は非常に大きくなるものと考えられる。分配部でのウラン系へのネプツニウムの移行量は実規模再処理抽出フローシートの実績では分配サイクルへの入量ネプツニウムの数% (分配部入量に対しは約5%~16%)である。一方U(IV)により入量のネプツニウムが全量Np(IV)に還元されるとして抽出計算を行った結果では、ウラン系への移行量は入量に対して約4~6%であった。



本モデル計算は実規模再処理抽出フローシートの挙動実績を良く裏付けている。従って、分配部内でのネプツニウムはNp(IV)として挙動しているものと考えるのが妥当である。このことは、文献⁽²⁾におけるウラン、プルトニウム分配部での検証計算上の仮定とも一致する。

c. プルトニウム精製サイクルでの挙動

実規模再処理抽出フローシートには、プルトニウム再酸化プロセスが組み込まれ、分配サイクルからの硝酸プルトニウム(Pu(III))溶液はNO₂ガスの吹込みによりPu(III)からPu(IV)に酸化される。標準酸化電位の序列⁽¹²⁾によれば、Pu(III)→Pu(IV)の酸化電位は+0.9819Vであり、Np(IV)→Np(VI)の酸化電位(+0.9377V)およびNp(IV)→Np(V)の酸化電位(+0.7391V)より貴である。従って、Pu(III)がPu(IV)に酸化される条件(例えばNO₂→HNO₂の還元電位は0.94V、HNO₂→NOの還元電位は0.996V)では、Np(IV)はNp(V)に、もしくはNp(VI)に酸化される。また、Np(V)→Np(VI)の酸化電位は+1.1364VであるのでNp(IV)の酸化で生じたNp(VI)はNp(V)に還元されることも考えられる。このように、Np(IV)はいずれにしてもNp(V)あるいはNp(VI)へと酸化される。しかし、一般にNp(IV)からの酸化は遅いとされていること、およびプルトニウム酸化後に脱NO₂ガス処理を加熱して行うなどのことが、本工程でのNp(IV)の酸化挙動を複雑なものとしている。

実規模再処理抽出フローシートでの挙動実績では抽出廃液中へのネプツニウムの移行はない。したがって、供給液中にNp(V)は存在しないか、もしくは非常に少ない。あるいは、わずかに供給液中にあって抽出器内でNp(VI)に酸化されて溶媒中に移行することも考えられる。また、Np(IV)の存在を仮定するならばTable 4-1-2中に示されるように、本抽出条件では抽出廃液への移行率はかなりあるはずである(20~50%)が、実際はほとんどない。よって供給中のNp(IV)の存在割合は非常に少ないものと結論される。

分配部においては、ネプツニウムはU(IV)によってNp(VI)からすべてNp(IV)まで還元されていると仮定すると、(5)、(6)、プルトニウム製品系への移行率は実規模再処理抽出フローシートでの挙動実績よりかなり小さい値になることはすでに述べた。これについては、Table 4-1-5中に示されるように、Np(IV)はプルトニウム逆抽出液の流量変化によりプルトニウム製品系への移行率が大きく影響されることが挙げられる。また本サイクルでは、U(IV)の添加量が少ないので、Np(VI)のNp(IV)への還元がある程度制約されて、Np(V)の存在も否定できない(5式)。

d. ウラン精製サイクルでの挙動

供給液中のネプツニウムは、Np(IV)→Np(V)の酸化反応が遅いため、分配サイクルで評価したように、Np(IV)であると考えるのが妥当であり、Np(IV)で検証計算を行った結果は実規模再処理抽出フローシートでの挙動実績と良く一致した。しかしながら、実再処理施設でのネプツニウムの抽出率にはかなりの幅があり、80%の抽出率に達する場合もある。これについては、Table 4-1-3に示したように、本工程でのNp(IV)の抽出率は、供給液の酸濃度が2~3M HNO₃の範囲で変化するとき、約4~48%と変化すること、また検証計算にも示されているように、洗浄部ではNp(IV)が蓄積する傾向にあり、実操業での僅かな流量比の変動により、抽出率においてかなりの変動が生ずることになる。供給液中にNp(V)がわずかに存在する場合には、他の抽出サイクルでの抽出部と同様に、抽出器内でNp(V)はNp(VI)に酸化され、その場合の抽出率はNp(IV)のみの場合よりも大きくなることも考えられる。

以上の様に、ネプツニウムの分配挙動はプロセスの操作条件、即ち、溶解及びフィード液調整法、抽出操作条件(硝酸濃度、温度、亜硝酸イオン濃度、飽和度、有機相/水相比等)により大きく左右される。しかしながら、この様なプロセス条件の他に、選定する抽出機器のタイプ(例えば、ミキサセトラ_v、遠心抽出器)の相違がもたらす抽出器内滞留時間がその分配挙動に影響を与えることを考慮しなければならない。

G. L. Kuznetsovらは遠心抽出条件でのU(VI)、Pu(IV)、Np(VI)及びZrの物質移動効率(E)と相接触時間(τ)との関係を実験的に求めている⁽¹⁴⁾。その関係は完全二相混合モデルにおいて以下の式で求められている。

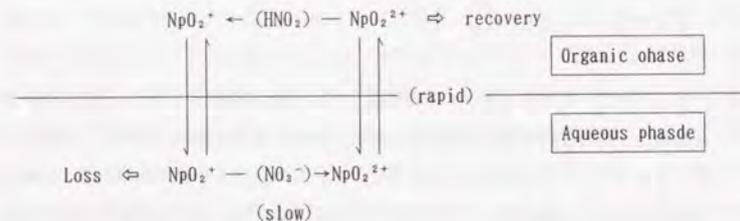
$$1/E = \frac{1}{1 + \varepsilon} \cdot \frac{V_y}{K_y \cdot F \cdot \tau} + 1 \quad (7)$$

ここで、ε: 抽出係数、V_y: 有機相容量、F: 面積積、
τ: 相接触時間、K_y: Y相に対する物質移動係数

例えばウランの物質移動効率正抽出、逆抽出とも2秒以内に0.95に到達する。またプルトニウムの抽出も速く2秒以内に物質移動効率0.95に到達する。一方マイクロ量の逆抽出は遅い過程であるが、硝酸濃度の低下及び還元剤量の増大によって早められる。遠心抽出器による溶解液中のNpの抽出挙動は、溶解液中でのTBPに対する易抽出性のNp(IV, VI)、難抽出性のNp(V)の存在割合と、抽出溶媒の存在下でのNp(V)からNp(VI)への酸化速度に支配される。酸化性の高い溶解液中ではNpは主にV価及びVI価が存在する。硝酸濃度3~4Mでは、Np(V)は(1)式によりNp(VI)に酸化される、



この反応はかなり遅く、4M硝酸中では平衡到達に6分を要する。しかしながらVI価の有機相への移動は速く、硝酸濃度の増加及びNp(VI)の減少によって促進される。例えばミキサセトラサイクルのように相接触時間の長い抽出条件では、Np(VI)は速やかに抽出されて有機相へ排除されることでNp(V)/Np(VI)の平衡の右へのずれが促進され、結果としてNpの定量抽出が達成される。一方相接触時間が極めて短い遠心抽出器サイクルではNp(V)のNp(VI)への酸化・抽出が間に合わないまま大部分がNp(V)として抽出廃液に流出されることになる。



実溶解液を用いた遠心抽出器による向流接触抽出試験の場合、ネプツニウムのウラン、プルトニウム製品側への抽出率は低下し、約50%以上が抽出廃液側に分配される。ところで5価バナジウム(NH₄VO₃)のような適当な酸化剤を添加すると遠心抽出器サイクルにおいてもネプツニウムの定量抽出が可能となる⁽¹⁵⁾。バナジウムによる酸化プロセスは充分速く、遠心抽出器サイクルにおいても成立するが、高腐食性のバナジウムを高レベル廃液に添加されることになるので別の問題が生ずる。遠心抽出器サイクルにおいては、溶解液中のNp(V)の酸化法(剤)の選定が今後の研究開発の焦点になると考えられる。

4. まとめ

(1) TRU核種挙動のまとめ

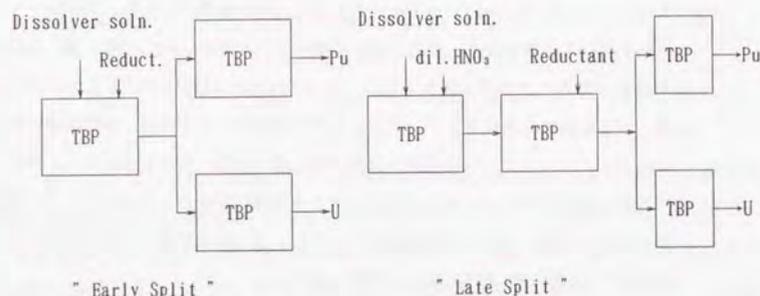
実規模再処理抽出フローシートにおける超ウラン核種の挙動について検討した結果をまとめる。

- 1) アメリカンおよびキュリウムについては、ほぼ全量が共除染サイクルの抽出廃液に除かれる。
- 2) ネプツニウムについては抽出工程内での移行分布が多岐にわたる。共除染サイクルでは最大約10%が抽出廃液へ移行する。分配サイクルでは、抽出工程入量の約60%が抽出廃液へ移行し、ウラン系およびプルトニウム系への移行率はそれぞれ約1.5~6%、および約30~40%である。プルトニウム精製サイクルでは、抽出廃液への移行は見られず、プルトニウム製品側へ抽出工程入量の約15~40%が移行する。但し、このうち本工程から分配サイクルへのリサイクル溶媒への移行もあるのでさらに調査が必要となる。また、ウラン精製サイクルについては、抽出廃液への移行が見られ、ウラン製品への移行率は抽出工程入量の約1%である。
- 3) 実規模再処理抽出フローシートにおけるネプツニウムの全除染係数は、ウラン系については約80程度であり、プルトニウム系については3~7程度である。
- 4) 「後期分配方式」を採用する抽出フローシートにおけるネプツニウムの移行挙動は概ね類似し、分配工程の抽出廃液側への移行割合が多いことを特徴とする。
- 5) 既往抽出計算コード「Advanced MIXSET」により、実規模再処理抽出フローシートでのネプツニウムの挙動を検討し、抽出工程内でのネプツニウムの原子価状態を推定した。その結果、共除染サイクルでは抽出廃液へ移行するネプツニウムはNp(V)であり、Np(IV)およびNp(VI)はウラン、プルトニウムと共に挙動する。分配サイクルの供給液中には、Np(V)が存在すると予測され、それが抽出時に、抽出廃液へ移行する。このNp(V)は共除染サイクルの逆抽出部から酸調整の間に生じたものと考えられる。また、分配サイクルの分配部ではネプツニウムはすべてNp(IV)に還元されると仮定すると、実規模再処理抽出フローシートでの挙動が計算結果で良く説明できる。プルトニウム精製サイクルの再酸化処理工程では、分配サイクルからのNp(IV)は大部分がNp(V+VI)に酸化されるが、割合としては、Np(VI)が多いと考えられる。また、本工程の分配部では分配サイクルへの還流溶媒中への移行もかなりある。ウラン精製サイクルでは供給液中のネプツニウムはNp(IV)と考えられる。ウラン製品側への移行率は挙動実績ではかなりの幅がある。抽出計算からは溶媒中へのネプツニウムの移行率はO/A比および抽出時の酸度の増加と共に増加することが確かめられ、挙動実績における移行率の

幅もこれらパラメータ変化の影響によるものと考えられる。

(2) ネプツニウム定量抽出回収フローシート策定の為の要件

実規模再処理抽出フローシートによるネプツニウムの挙動実績、及び計算コードを用いて評価したネプツニウムの挙動から、ネプツニウムの定量抽出回収を目指した PUREX フローシート策定の為の方策をまとめる。



PUREX のモデルは上図の左に示す「早期分配方式」による単一サイクルとした。

a. 共除染部

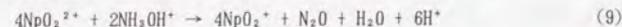
共除染部の操作条件で抽出廃液へ移行するのは Np(V)である。従って、本工程内でのネプツニウムの挙動は燃料溶解液中の各原子価の存在割合が重要となる。文献⁽⁸⁾では溶解液中のネプツニウムの形態はNp(V+VI)が主であるが一部Np(IV)の存在も考えられている。抽出洗浄部における二相間の抽出の過程では、亜硝酸による Np(V)の Np(VI)への酸化反応過程がネプツニウムの定量抽出の律速段階となる。ミキサセトラの様に滞留時間の充分な条件では定量抽出は可能であるが、遠心抽出器のような短時間の抽出条件では Np(V)からNp(VI)への酸化を促進するような環境条件を整えることが必要である。これには例えば、V⁵⁺ イオンのような選択的な Np(V)の酸化剤の添加が考えられるが、新たな廃棄物を生ずることになる。(1)式からは溶解液の硝酸濃度を高め、Np(V)の酸化反応を促進する方法があるが、この方式では同時にPu(IV)のPu(VI)への酸化反応が進むことが考えられるのでその配慮が必要となる。

b. 分配部

「後期分配方式」を採用する場合、共除染サイクルの共逆抽出部での Np(V)の生成は不可避のように考えられる。従って抽出廃液への Np(V)の流出を防ぐためには、分配サイクルへの供給液を酸化して(例えば酸化剤を添加して)、Np(V)を選択的に

Np(VI)へ転換する必要がある。しかし、「早期分配方式」のフローシートではこのような処置は必要ではない。共除染部からの装荷溶媒中のネプツニウムはNp(VI)が主体である。分配部では使用する還元剤の種類でNp(VI)の還元挙動が異なってくる。還元剤としてU(IV)を用いた場合、ネプツニウムはNp(IV)まで還元される((5)、(6)式)。Np(IV)の分配挙動はプラントの操作条件、即ち、溶解及びフィード液調整法、抽出プロセスの微妙な操作条件(硝酸濃度、温度、亜硝酸イオン濃度、飽和度、有機相/水相比等)により大きく左右されるのでフローシート設計を複雑にする。例えば、プルトニウム生成液のプルトニウム濃縮度を高めるような高O/A条件では、ウラン装荷溶媒側へのNp(IV)の移行が生ずる。逆に、ウラン装荷溶媒へのプルトニウムの混入量低下を優先する思想を採用するフローシートでは、Np(IV)も必然的にプルトニウム製品側に分配される。

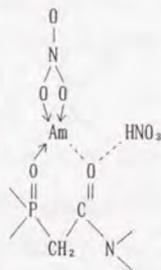
還元剤として HANを用いると、Np(V)に選択的に還元される。HANが過剰のときは(8)式で進行し、Np(VI)が過剰なときは(9)式となる。



Np(V)からNp(IV)への還元は常温では無視しうる。従って還元剤として HANを使用するウラン、プルトニウム分配方法はネプツニウムのプルトニウム側への定量逆抽出フローシートを構築する上で U(IV)法に比べより容易である。

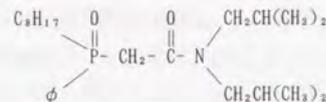
以上のようにネプツニウムのプルトニウム製品への抽出回収には、共除染部における Np(V)の選択的酸化法と、分配部で HAN還元法の選択が重要である。

Eは抽出剤を、バーは有機相中の種を示す。三価の陽電荷の Am^{3+} と電気的陰性のフォスフォリル基の酸素原子間で形成される強力なイオン双極子結合によりアメリカムの水和水は除外され無水の抽出錯体となる。高硝酸酸性下においてプロトン付加した抽出剤は、塩基性のフォスフォリル基の酸素電子供与グループへの水素イオンの競争にも係わらず、 Am^{3+} を抽出できる。これが Carbamoylmethylphosphoryl グループを持つ抽出剤の特徴である。CMPO型の抽出剤の抽出化学は通常 P=O 基の塩基性、カルバモイル基の“分子間バッファ効果”及び置換基の誘起、立体効果により説明される⁽⁷⁾。即ち、P=O官能基が金属イオンに優先的に席を与える (Primary donor) 一方、金属イオン濃度が低い条件下ではカルバモイル基の酸素原子は基本的に酸のプロトン付加に対する席を与える。プロトン付加したカルボニル基は恐らく正に帯電し、さらに接近する酸に対して静電的な相互作用による遮蔽として作用して、金属イオンの抽出を助けることができる。Horwitz等はこの性質を分子間バッファ効果 (intra-molecular buffering effect) と称している⁽⁸⁾。金属イオンが高濃度の条件下では、フォスフォリル結合が金属イオンで満たされるにつれ、次第にカルボニル基も金属イオンとの結合に関与 (secondary donor) するようになる、つまり高負荷条件下では抽出剤は二官能性色彩を強め⁽⁹⁾、結局カルバモイル酸素が金属イオンと弱い相互作用をもつ“半二官能性結合 (semi-bidentate)”⁽¹⁰⁾に至る。



通常、フォスフォリル基の酸素原子の塩基性を増すために P 置換基として電気陰性度の低い、即ち電子供与性の大きな、置換基の導入が金属イオンの抽出能の増加を可能とするが、CMPOの場合は電気陰性度の高いフェニル基を導入することにより、高硝酸酸性において抽出剤と TRU及び希土類元素それぞれの結合力が高まり、また低酸濃度では逆に弱まる⁽¹¹⁾。この性質は特に逆抽出操作に好都合である。P 置換基の立体的構造も抽出能に大きく影響する。例えば分岐した置換基の導入は Am^{3+} や Fe^{3+} の抽出能を低下させる

と共に錯体の溶解度を低下させるので好ましくない。一方、N 置換基の構造は P 置換基の構造ほど Am^{3+} 抽出能に対し影響を及ぼさない⁽¹²⁾。しかしながらフェニル基の存在は錯体の溶解度を制限するため、少量の装荷に対して第三相の分相が容易となる。第三相の生成を抑制する為には、アミド N 置換基としては炭素数の多いアルキル基、例えば少なくとも炭素数 4 のイソブチル基が望ましく、また P 置換基としてはノルマルのオクチル基の導入がそれぞれ効果的である⁽¹¹⁾⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。以上の様な基礎的研究を経て、種々の CMPO 誘導体の内から、最も好ましい抽出特性を与える化合物として Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide (O ϕ D[IB]CMPO) が特定されている。Picture-1 に O ϕ D[IB]CMPO の分子模型を示す⁽¹⁵⁾。



TRUEX 溶媒の特徴は、通常の 30% TBP/n-dodecane (即ち PUREX 溶媒) に極めて少量の O ϕ D[IB]CMPO を混ぜることで両者が相乗的に改質され、全く異なる抽出特性を示すことである。最も注目すべき特性は、この混合溶媒が 0.5M の低硝酸濃度から 5M の高硝酸濃度までの広範な硝酸酸性領域において多価の TRU 及び希土類核種を極めて効率よく抽出する能力があること、また TBP/CMPO 及び種々の希釈剤と組合せた溶媒組成に関して、相両立性が幅広く認められることである。一般的に脂肪族炭化水素系の希釈剤を用いる系では、極性の大きい添加物を加えることにより錯体の溶解度は増大するが、酸や金属に対する抽出能は逆に低下する。中性の有機リン系抽出剤である O ϕ D[IB]CMPO に、希釈剤として脂肪族炭化水素系希釈剤を使用する場合、やはり相両立性に問題が生ずる。これに対し極性の TBP を過剰 (5~7 倍) に添加することで溶媒の極性が増大し、Am-CMPO- NO_3 のような錯体が第三相中に凝集する傾向を抑えることができる。つまり TBP は CMPO/n-dodecane 系に於いて相改質剤として作用する。また TBP の添加で低硝酸濃度領域では Am^{3+} の分配比が抑制され、逆に高硝酸濃度領域では分配比が増大しその硝酸濃度感受性が低下する。即ち、TBP 添加は抽出能の改善ももたらす。この特性は抽出操作を遂行する上で都合が良い。低硝酸濃度領域での TBP の効果は、TBP 中の P=O グループが、O ϕ D[IB]CMPO の P=O 及び C=O と水素結合或いは双極子-双極子結合を通し相互作用し、この新たな作用により、 Am^{3+} と P=O 間の親和性を低下させ分配比を低下させるとの説明が与えられている。TBP 添加による高硝酸酸性下での Am^{3+} 分配比の向上の理由については、TBP が

$\text{Am}(\text{NO}_3)_3 \cdot (\text{CMPO})_3 \cdot (\text{HNO}_3)_n$ 錯体と溶媒和して安定化させるという推論が提出されている⁽¹⁴⁾。

(2) CMPOのTRU抽出特性

抽出特性試験に先立ち、TRUEX溶媒(CMPO:0.1~0.3M, 1.4M TBP, n-dodecane)と各種水溶液(純水、0.01, 3M硝酸、25g/l苛性ソーダ溶液)間の相分離特性を測定した。CMPO濃度が増すにつれ、若干相分離速度が遅くなるが、0.2MCMPOでは全ての条件において60秒以内で相分離が終了することを確認された。0.2MCMPO-1.2MTBP-dodecane/HNO₃系でのTRU核種の抽出特性(分配比:D)をFig. 4-2-1⁽⁸⁾に示す。III, IV, VI価のTRUは広範囲な硝酸濃度領域において、高い分配比を維持している。III価TRUのAm(III)は低酸濃度下でlogDが0以下、1M以上の硝酸濃度ではlogDが約1を示し、以後の硝酸濃度下ではほぼ一定となる。高い分配比と1M硝酸濃度以上の領域での分配比の平坦化は、先に述べたTBPの改質剤としての添加効果と分子間バッファ効果が有効に働いていること示唆する。因みにFig. 4-2-2⁽⁴⁾に示すように、

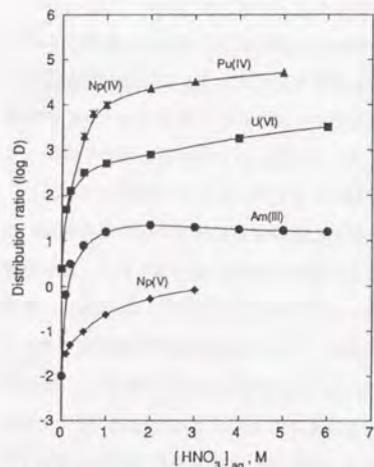


Fig. 4-2-1⁽⁸⁾ Distribution ratio of Pu(IV), U(VI), Am(III) and Np(IV, V) in the system of 0.2 M CMPO - 1.2 M TBP in dodecane at 20 °C

1.0MTBP濃度のTRUEX溶媒条件でも、III価のTRU及び希土類核種について同様の分配傾向が認められるが、1M以上の硝酸濃度領域で若干の分配比の低下傾向が見れる。Fig. 4-2-1から、III, IV, V, VI価のTRUはそれぞれ有意に分配比が異なるので、原子価及び硝酸濃度等の抽出パラメータを適切に設定することにより、TRUの選択的回収の可

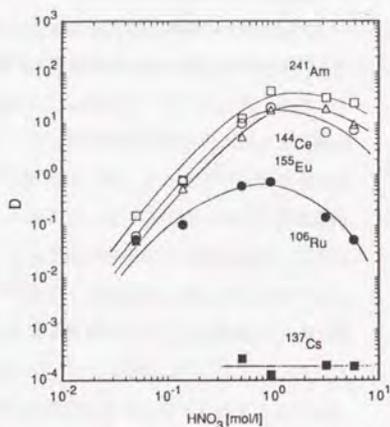


Fig. 4-2-2 Acid dependencies of distribution ratios in the system of 0.2M CMPO-1.0M TBP in n-dodecane at room temperature.

能性が示唆される。例えば、逆抽出の過程で希硝酸を用いればAm(III), Np(V)が水相に移動し、Pu(IV), Np(IV), U(VI)が有機相に残る。残ったTRUの原子価を変換することで更なる分別が可能となる。ネプツニウムについてはIV, VI価で易抽出性を、V価では非抽出性を確認した⁽¹⁵⁾。これはPUREX溶媒に対する傾向と同様である。ところで、Np(V)は4M以上の純粋硝酸中ではNp(IV)及びNp(V)に不均化平衡し見かけ上易抽出性を示す⁽¹⁷⁾。別途行われた実験により、硝酸で十分に不均化平衡にあるネプツニウム(Np_{MIX}⁵⁺)イオンのTRUEX溶媒に対する分配比は、幅広い硝酸濃度領域で>1を示し、特に4M以上では>10を示すことから⁽¹⁸⁾、ネプツニウムは硝酸濃度調整のみでもある程度の抽出率が得られる可能性が示唆された。しかしながら、より定量的な抽出を図るためには、実溶液中でのNp(IV)とシュウ酸の錯体形成、或いはシュウ酸によるNp(V)のNp(IV)への還元⁽¹⁹⁾等の反応を定量的に明らかにし、また有機相におけるNp(V)とU(VI)間のカチオン-カチオン錯体生成⁽²⁰⁾等の要因を検討すべきと考えられる。PUREX法でのネプツニウムの定量抽出に関する議論のように、見かけの物質移動速度が遅く実フィールドでの抽出時間によって抽出率が異なるのであれば⁽²¹⁾、供給液の前処理或いは抽出の過程における積極的な原子価調整が必要となる。

Fig. 4-2-3⁽⁵⁾に高レベル廃液を構成する主要TRU核種、核分裂生成物等の分配比の傾向を示す。図中、回分式抽出試験で

得られた分配比を(D)、向流抽出試験で得られる分配比(各抽出段での有機相、水相中の核種濃度の比)を(D_M)として表した。TRUの分配傾向はFig. 4-2-1で示された傾向、TRU(IV) > TRU(VI) > TRU(III) > TRU(V)とほぼ一致した。二相間の抽出の過程で、酸化還元反応による原子価変換(或いは錯体変換)とそれに伴う物質移動が十分速い系(例えばアメリカウム、セリウム)ではD、D_Mは一致する。ルテニウムのD、D_Mが一致しない理由はシュウ酸による錯化効果ではなく(Table 4-2-1にシュウ酸の効果を示す)、ミキサセトラ抽出条件下における各抽出段毎のル

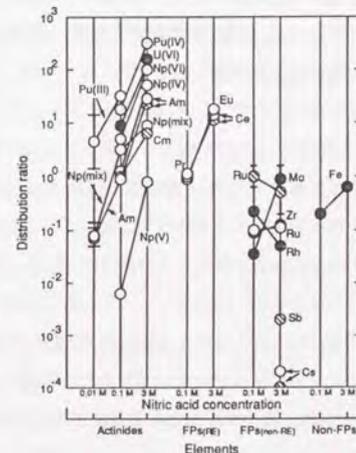


Fig. 4-2-3 Acid dependency of distribution ratios of major components in HLLW

○ D without oxalic acid
● D with oxalic acid
◐ D_M with oxalic acid (Mixer-settler test)

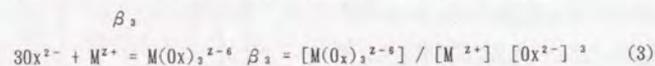
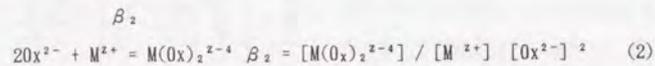
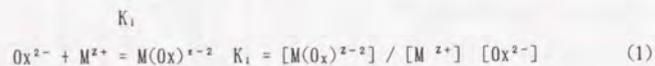
テニウム錯体間の平衡のずれによるものと考えられる。非 TRUイオンの内、モリブデン、鉄、ジルコニウム及びパラジウムはCMPOに対し易抽出性の妨害核種と見なされる。同核種のシュウ酸 (0.03~0.2M)の添加による分配特性の変化を回分試験で検討した。Table 4-2-1 にシュウ酸の効果を示す。

Table 4-2-1 Effect of Oxalic Acid addition on the Distribution Ratios of Major Interference Components at ca.3M Nitric Acid.

Elements	Conc.	Distribution ratios ¹⁾		
		0M ²⁾	0.0 3M ²⁾	0.2M ²⁾
Zr	0.01M	44	0.07	0.33
Mo	0.01M	17.8 ³⁾	2.1	0.12
Ru	0.01M	0.9	0.9	0.7
Ce	0.09M	2.8 ³⁾	2.5 ³⁾	12.3 ³⁾
Fe	0.04M	0.72 ³⁾	0.39 ³⁾	0.17 ³⁾

- 1) Run at 25°C with an O/A phase ratio of 1. The solvent was 0.2MCMPO-1.0M TBP-n-dodecane.
 2) H₂C₂O₄ concentration
 3) Third phase splitting was observed.

本データはシュウ酸の添加がモリブデン、ジルコニウム及び鉄の難抽出化に対し有効であることを示す。しかし、ルテニウム及びセリウムに対しては効果は認められない。G. F. Vandegriftは主要核種のシュウ酸との錯体安定度定数を提示している。下記の錯化反応のそれぞれに対して、



主要金属イオンの錯体安定度定数をTable 4-2-2 ⁽¹⁹⁾に示す。

Table 4-2-2 ⁽¹⁹⁾ Logarithms of Oxalato Complex Stability Constants for Metal Ions

Metal Ion	K ₁	β ₂	β ₃
Zr ⁴⁺	10.5	21	-
Mo ³⁺	1.6	-	-
MoO ₂ ²⁺	3.4	-	-
Ru ³⁺	5	-	12.3
Ce ³⁺	5	8	9
Fe ³⁺	7.5	14	19.2

本データはシュウ酸ジルコニウム及びシュウ酸鉄錯体の安定性を裏付け、Table 4-2-1の効果を支持する。またセリウム、ルテニウムに対しての影響度も定性的に理解される。ところで、シュウ酸が過剰添加された場合 TRU及び希土類核種と錯化しそれらの分配比を低下させる。或いは、大過剰添加されると沈殿を引き起こす。沈殿は硝酸濃度の希薄な逆抽出条件下において容易に生成する。従ってシュウ酸添加量の最適化を図るとともに、洗浄部においてはダブルスクラブ法 (第1洗浄部; 濃硝酸+シュウ酸洗浄, 第2洗浄部; 希硝酸洗浄) を採用して、逆抽出部へのシュウ酸の流出を防ぐ処置をとることが必要である。

逆抽出が問題となる核種はPu(IV)、U(VI)、及びRu(III)である。回分試験の結果では、Pu(IV)は大過剰な HANを水相に共存させ Pu(III)に還元しても0.1M硝酸のとき>10の分配比 (Fig. 4-2-3)を示している。この結果は、有機相中での亜硝酸によるPu(III)のPu(IV)への再酸化反応によるの見方もあるが、トレーサレベルの濃度のため確認されていない。ただし、PUREX に於けるようなプルトニウムのHAN による還元逆抽出は効果的でない。Fig. 4-2-4(a)(b) ⁽¹⁹⁾ に回分試験による、γ線により10⁷R照射した劣化溶媒に保持されたルテニウム及びウラン(ウランの場合は未照射溶媒) に対する各種溶媒洗浄試薬による逆抽出効果を示した。試薬の種類に係わらず洗浄剤濃度が増しpH値が増大するにつれルテニウム及びウランの逆抽出率が著しく向上する。本結果は希硝酸条件下 (<0.01M)における1段逆抽出試験の結果であり、従って、プルトニウムを含めたこれら3核種は希硝酸による通常の逆抽出部に多段の溶媒洗浄工程を付加することで効果的に除去される可能性がある。しかしながら、実液中の化学形態が未知であることから、実液によるミキサセトラなどでの“動的”な状況下での分配挙動を詳細に検討した上で、PUREX 法で開発したソルト・フリー試薬の展開を含めた新たな逆抽出法を開発する必要がある。0φD[IB]CMPO-TBPの抽出装荷能(即ち、第三相生成)に関して、CMPO濃度、金属イオンの種類・濃度、温度効果、TBP 濃度及び希釈剤の種類各影響を検討した ⁽²²⁾。現在までに純粋硝酸、Nd(III)、Ce(III, IV)、Pu(IV)及び U(IV, VI)でそれぞれ三相と

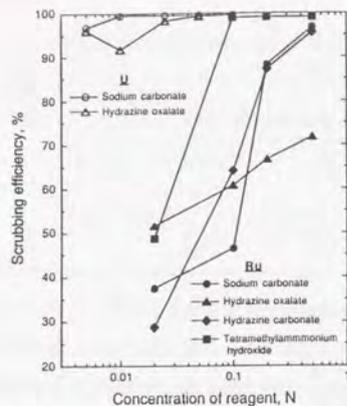


Fig. 4-2-4 (a) The effect of scrubbing of Ru in the degraded solvent by γ -ray irradiation (10^5 R) and U in the non-irradiated solvent. Solvent: 0.2M CMPO + 1.0M TBP in n-dodecane

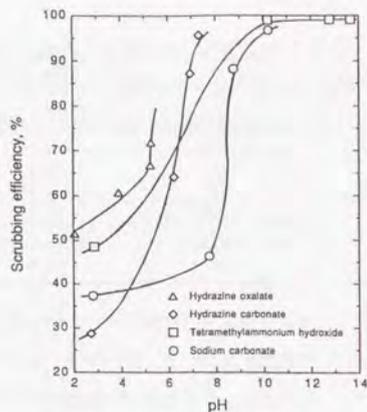


Fig. 4-2-4 (b) The scrubbing efficiency of Ru in the degraded solvent by γ -ray irradiation (10^5 R). Solvent: 0.2M CMPO + 1.0M TBP in n-dodecane

しての分相を確認している。Fig. 4-2-5⁽²²⁾及びFig. 4-2-6⁽²²⁾にNd(III)による第三相生成に与える温度効果を示す。第三相にはCMPO、TBP及び被抽出種が通常有機相に比

べ濃縮しており、第三相が抽出錯体の分相であることは明らかである。TRUEX溶媒組成が一定(0.2M CMPO-1.0M TBP-n-dodecane)で、水相中の硝酸濃度を3Mに固定したとき、Nd(III)による第三相の生成開始濃度は抽出操作温度に比例した。また室温25°CでのNd(III)の装荷量は、40°Cに昇温することでその2倍に増加させることが可能である。Fig. 4-2-7⁽²²⁾ではNd(III)装荷量に与えるTRUEX溶媒中のTBP濃度及び水相中の硝酸濃度の影響を示す。Nd(III)の装荷量は、単純な関数では表せないが、水相中の硝酸濃度を下げることで、また溶媒中のTBP濃度を増すことでそれぞれ増加する。例えば3M硝酸からのNd(III)装荷量はTBP濃度を

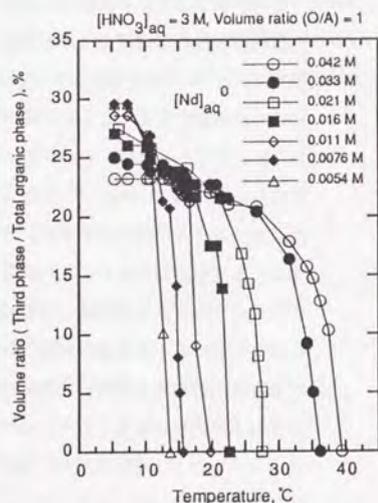


Fig. 4-2-5 The variation of volume of third phase formed by Nd extraction.

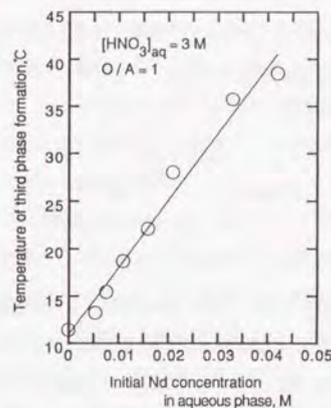


Fig. 4-2-6 The variation of temperature of third phase formation with initial Nd concentration in aqueous phase

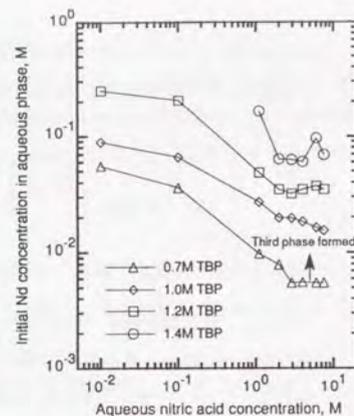


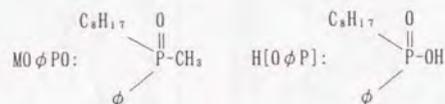
Fig. 4-2-7 The boundaries of third phase formation by Nd extraction. 0.2M CMPO + x M TBP in n-dodecane, O/A = 1

1.0Mから1.4Mに増加させることで約3倍に増加する。実高レベル濃縮廃液中のTRU核種の分離を対象とする場合、被抽出種濃度がHARの約10倍であるため第三相の分相を回避するフローシートを構築する必要がある。それにはTRUEX溶媒中のTBP濃度を ≥ 1.4 Mとすること、また少なくとも硝酸濃度の高い抽出洗浄部での操作温度は $\geq 40^\circ\text{C}$ とすることが必要と考えられる。また第三相生成には希釈剤の分子サイズ、分岐度の効果も認められ、短鎖長ほど、或いは側鎖の多い分子構造である程装荷量は増す。特筆すべきは高度に分岐した炭素数12の炭化水素系希釈剤を用いると、Nd(III)に対して全ての硝酸濃度領域で第三相の生成は抑制される⁽¹⁴⁾ことである。

(3) 溶媒劣化及び洗浄

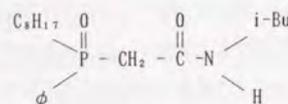
0 ϕ D[1B]CMPO/TBP系の加水分解、放射線損傷に関する検討は、1970年代後半より進められたDHDECMPOに関する程豊富ではない。0 ϕ D[1B]CMPOの分解に対するG値として、四塩化炭素希釈剤共存下でCo-60による γ 線による値として 7.4 ± 1.4 (47.97Wh/l; 50°C, 5M HNO₃, 0.25M CMPO)と報告がある⁽¹⁷⁾。0 ϕ D[1B]CMPOが γ 線に対し比較的安定な理由としては、分子中に存在する芳香族リングがエネルギーシンクとして、放射線のエネルギーの影響を低減化するよう働きカルボニルグループを保護するからである⁽¹⁸⁾。G値は併用する希釈剤の種類によって異なり、ドデカン等炭化水素系希釈剤のほうが四塩化炭素のような塩素化合物よりも低く、CMPOは安定化される。加水分解或いは放射線損傷に因る主な劣化生成物は中性のM0 ϕ P0(methyl(octyl)(phenyl)phosphine oxide)と酸

性化合物の H[0φP](octyl(phenyl)phosphinic acid)であり、唯一このH[0φP]とTBPの劣化物であるHDBPが希硝酸下でのAmの逆抽出効率を低下させる⁽²³⁾。



ただし、低硝酸濃度下でのH[0φP]の妨害は、TBP、CMPO、MOφPOなど中性抽出剤が過剰に存在する場合、そのフォスフォニック酸の水素原子と水素結合し相殺されることで弱められる⁽⁷⁾。これらH[0φP]、HDBPなど酸性劣化生成物の大部分はPUREXプロセスと同様、炭酸ソーダ等のアルカリ洗浄で容易に除くことができるが、放射線損傷が進んだ場合は、アニオン交換樹脂等による二次的溶媒洗浄が推奨されている。

0φD[IB]CMPO単独及びTRUEX溶媒(0.2MCMPO-1.0MTBP-ndodecane)を硝酸接触下で⁶⁰Co(約7万Ci)により三段階(10⁵, 10⁶, 10⁷R)にγ線照射し、それぞれ生成する劣化物の生成量、抽出、逆抽出に与える影響、ソルト・フリー溶媒洗浄法を含めた劣化溶媒の洗浄法について検討した⁽²⁴⁾。TRUEX溶媒はγ線の照射量の増加により劣化度を高め、照射量が10⁷Rを越えるとガスクロマトグラムで検出される不純物のピークが著しく増加する。しかしながら、CMPOでは10⁷Rにおいてもかなり安定である。各照射劣化溶媒を0.5M苛性ソーダでアルカリ洗浄後、水相の陰イオンクロマト分析を施した。その結果、DBP、BP及びNO₃⁻および未知の4種の陰イオンピークが検出された。劣化物の主体はTBPの分解物であるDBP及びMBPで、10⁷Rの照射で極端に生成量が増加した。これらはTBPが共存することによる、CMPOの放射線損傷の軽減化効果を裏付ける⁽⁷⁾。ガスクロマト質量分析から、主なCMPO劣化物としては、Methyl(n-octyl)(phenyl)phosphine oxide及び本研究で新たにn-Octyl(phenyl)-N,N-isobutylcarbamoylmethyl phosphine oxideが検出された。



(n-Octyl(phenyl)-N,N-isobutylcarbamoylmethyl phosphine oxide)

前者はアルカリ洗浄により効率的に除くことができた。なお本試験ではニトロベンゼンの生成は確認されていない。炭酸ソーダ及びソルト・フリー溶媒洗浄剤(炭酸ヒドラジン、シュウ酸ヒドラジン)による溶媒洗浄試験の結果、いずれの洗浄剤についても高照射の劣化溶媒ほど、界面クラッドの生成の多い傾向が認められ、TRUEX法における新たな課題と認められた。

2. TRU核種分離プロセスのフローシート研究

前項ではCMPO抽出特性に関する基礎的知見を述べた。本項では高速炉燃料再処理から生じた実高レベル抽出廃液(HAR)を対象液としてTRUEX法による向流多段抽出フローシートによるTRU核種の分離試験の結果について述べる。

CMPOを用いたTRU核種分離の研究は、アメリカ(ANL, PNL, WHC)、イタリア(ENEA)、ドイツ(KfK)、フランス(FAR/CEA)さらに最近ではインド⁽²⁵⁾へと、対象液と研究機関にその広がりが見られる⁽²⁶⁾。実高レベル廃液中のTRU核種の分離を対象にした研究は当初Swanson等によって検討された。Swansonは軽水炉使用済燃料(燃焼度33,000MWD/MT、約7年冷却)を溶解し、PUREX溶媒(30% TBP-NPH)による3回の抽出操作の後、得られたHARをTRUEX溶媒で7回、回分抽出操作を繰り返した。その結果、抽出廃液のTRU含有量は2nCi/gまで低下し、除染係数として5×10⁶を得ている⁽²⁷⁾。

本研究ではTRU核種分離の対象液をHAR或いはHLLWの一つに限定せず、基本的には両者にそれぞれ適合するTRUEXフローシートを提供することを研究目的としている。しかしながら、両者を比較して溶液組成がより単純であること、被抽出種濃度が低いこと、不溶解残渣などを含まず抽出操作が容易であることを理由に、当初はHARを検討対象とすることとした。試験液としたHARは、CPFで実施している高速炉使用済燃料の再

Table 4-2-2 Components in High Active Raffinate

Nuclides		Concentration	
		[g/l]	[Bq/ml]
Actinide	U	0.17 ¹⁾	
	Np	0.01 ²⁾	
	Pu	0.016 ³⁾	
	Am	0.12 ²⁾	²⁴¹ Am: 1.9×10 ⁷
	Cm	0.0003 ²⁾	²⁴⁰ Cm: 1.2×10 ⁶ ²⁴⁴ Cm: 5.1×10 ⁵
FP (RE)	Y	0.035	
	La	0.085	
	Ce	0.14	¹⁴⁴ Ce: 8.8×10 ⁷
	Pr	0.043	¹⁴⁴ Pr: 7.9×10 ⁷
	Nd	0.25	
	Sm	0.067	
	Eu	0.0091	¹⁵⁴ Eu: 3.0×10 ⁶ ¹⁵² Eu: 1.6×10 ⁶
FP	Cs	0.32	¹³⁷ Cs: 1.4×10 ⁷ ¹³⁴ Cs: 2.4×10 ⁶
	Sr	0.046	
	Zr	<0.003	
	Mo	0.12	
	Tc	0.021	
	Ru	0.31	¹⁰⁶ Ru: 2.3×10 ⁷
	Rh	0.026	
	Pd	<0.002	

1) Estimated value by ORIGEN-II : corresponds to 0.5% loss
2) Estimated value : corresponds to 100% loss
3) Artificially added for experiment

処理試験で発生した第1サイクルの抽出廃液である。その組成をTable 4-2-2⁽⁴⁾に示す。

(1) フローシートの選定

W.W.Schulzらにより提出された、FPF(Plutonium Finishing Plant)廃液からのプルトニウム、アメリカシウム除去/回収のための抽出フローシートをFig. 4-2-8⁽²⁸⁾に示す。供給液は1.5M硝酸濃度で核分裂生成物は含まれていない。抽出部では0.25MCMPO-0.75MTBP混合溶媒を向流接触させて抽出操作を行い、その後0.25M硝酸で洗浄操作を行う。逆抽出操作は2段階で、第1逆抽出部では0.05M希硝酸によりアメリカシウムを回収する。稀硝酸では、プルトニウムが逆抽出されないため、第2逆抽出部ではフッ酸を加えることによりプルトニウムの回収を行っている。

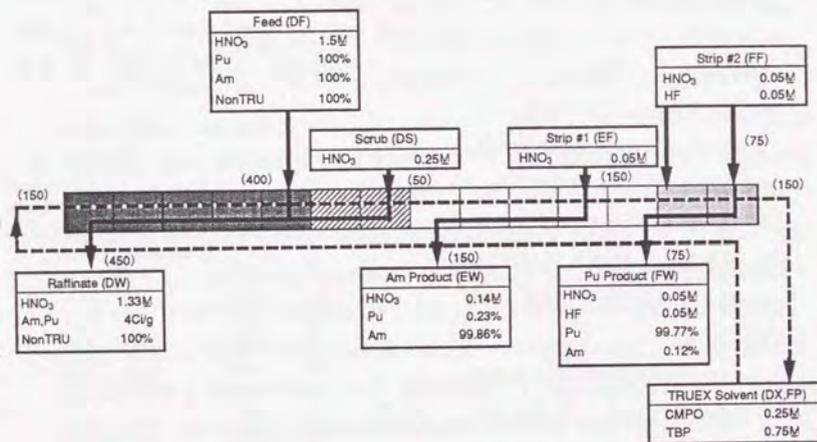
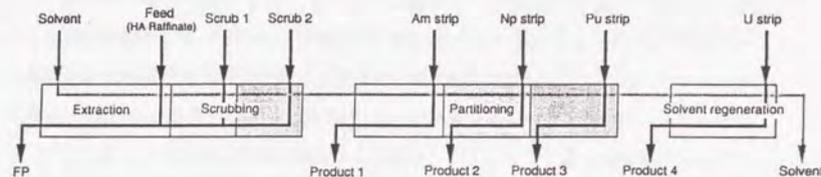


Fig. 4-2-8⁽²⁸⁾ Reference TRUEX Process Flowsheet for Removal of Am and Pu from PFP Waste.

本研究では、高レベル廃液中の TRUの定量回収と同時に、TRU からの核分裂生成物の除染を目的とする。試験に供したフローシートをFig. 4-2-9⁽⁵⁾に示す。



Run	Feed (HAR)	Extractant	Scrub - 1	Scrub - 2	Am strip	Np strip	Pu strip	U strip
1st	*Joyo* MK-II 54100MWD/T 1500d cooling H ⁺ : 4.0 M	0.2M CMPO 1.0M TBP n-dodecane	—	0.3M HNO ₃ 0.1M H ₂ C ₂ O ₄	—	—	0.01M HNO ₃	—
	196 mL/h	87 mL/h	40 mL/h	106 mL/h				
2nd	*Joyo* MK-II 54100MWD/T 1500d cooling H ⁺ : 4.5 M 0.02M H ₂ C ₂ O ₄ Pu addition 196 mL/h	0.2M CMPO 1.0M TBP n-dodecane	7.7M HNO ₃ 0.03M H ₂ C ₂ O ₄	0.3M HNO ₃	—	—	0.01M HNO ₃	—
	119 mL/h	12 mL/h	16 mL/h	79 mL/h				
3rd	*Joyo* MK-II 54100MWD/T 1500d cooling	0.2M CMPO 1.0M TBP n-dodecane	7.7M HNO ₃ 0.03M H ₂ C ₂ O ₄	0.3M HNO ₃	0.01M HNO ₃	0.3M HNO ₃ 0.1M HAN	0.5M HNO ₃ 0.1M H ₂ C ₂ O ₄	0.1M Na ₂ CO ₃
	Joyo MK-II 54700MWD/T 700d cooling H ⁺ : 7.0 M 200 mL/h	100 mL/h	30 mL/h	30 mL/h	100 mL/h	50 mL/h	50 mL/h	50 mL/h

Fig. 4-2-9 Flow conditions for counter-current tests

第1及び第2ランで選定したフローシートの主な特徴は、以下に示す4点である。

- 1) 供給液は、4M硝酸濃度以上の高速炉燃料再処理第1サイクルHARを脱硝せずに用いる。
- 2) ジルコニウム、モリブデンの洗浄を考慮し、供給液及び洗浄液には少量のシュウ酸を添加する。
- 3) フッ酸は使用せずに希硝酸による逆抽出のみとし、比較的単純な系で各核種の挙動を追跡することとする。
- 4) シングルスクラブ(第1ラン)、ダブルスクラブ(第2ラン)の二法を比較する。試験装置としては、CPFの2つのセル(CA-3, CA-4)に設置された、実験室用小型ミキサセトラ(Sonal社製、Cyrano型: ミキサ部6ml/段、セトラ部17ml/段、段数16)を

使用した。抽出溶媒、HAR、洗浄液及び逆抽出液は遮蔽セル内に設置した小型微量定量ポンプ（協和精密製）で所定の流量で供給した。

(2) 抽出及び洗浄部における各種種の抽出挙動

第2ランの ^{241}Am 、 ^{239}Pu のセトラ内濃度プロファイルを図4-2-10(a)⁽⁴⁾に、 ^{144}Ce のプロファイルを(b)にそれぞれ示す。供給液はミキサセトラの8段目に供給され、 ^{241}Am 、 ^{239}Pu 及び ^{144}Ce は数段の抽出段で定量的に有機相に抽出され水相からは容易に除去される。洗浄部においては有機相中の ^{239}Pu 濃度は若干低下するものの、 ^{241}Am 及び ^{144}Ce 両核種濃度は低下することなく19段目より逆抽出部へ回収されている。 ^{239}Pu については洗浄部の有機相のみで検出され、水相中での濃度は抽出部、洗浄部共に検出限界値以下であり、プルトニウムの高い分配比を示唆する結果となった。既に報告されている分配データ(図4-2-1)⁽⁸⁾では、Pu(IV)の分配比として4M硝酸濃度条件下で $>10^4$ を与えていることから、供給液中のプルトニウムの大部分はIV価で存在すると考えられる。供給液並びに洗浄液-1にはシュウ酸を添加している。この理由は供給液中でジルコニウムを難抽出性のシュウ酸ジルコニウム錯体とするためと、一部抽出されたジルコニウムを洗浄部で同錯体とすることにより、洗浄効果をより向上させるためである。今回使用したHAR中の ^{90}Zr は既に冷却期間中に減衰しているため、本試験でその抽出挙動を追跡できないが、シュウ酸のジルコニウムに対する除染係数の向上効果は、

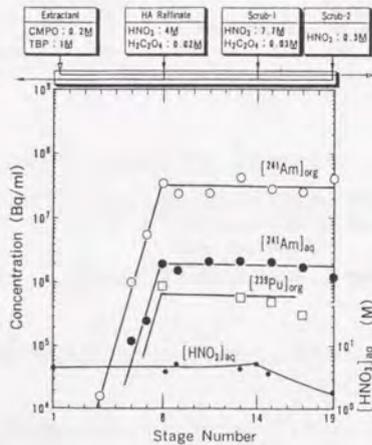


Fig. 4-2-10 (a) Concentration profile for actinides in the extraction-scrubbing bank.

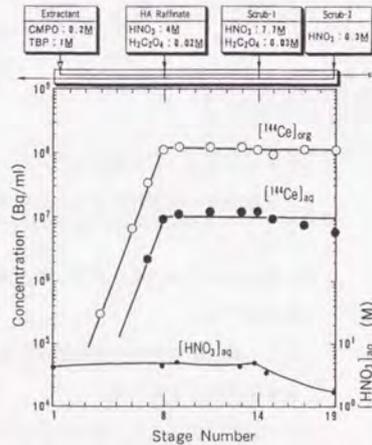


Fig. 4-2-10 (b) Concentration profile for rare earth nuclides in the extraction-scrubbing bank.

Horwitz⁽¹²⁾等からも報告されている。シュウ酸は金属塩を含まないソルト・フリー錯化剤であるため、本研究の目的である廃棄物発生量の低減化の観点で合目的である。しかしながらシュウ酸はPu(IV)、Am(III)及びRE(III)と錯化する。このため、過剰のシュウ酸の添加は目的とするTRU核種(Pu, Np, Am, Cm)も難抽出性の化学形としたり、或いは沈殿を形成し、連続抽出操作に支障をきたす為その添加量には注意を必要とする。Fig. 4-2-10(C)⁽⁴⁾に ^{137}Cs 、 ^{106}Ru 及び ^{125}Sb のプロファイルを示す。

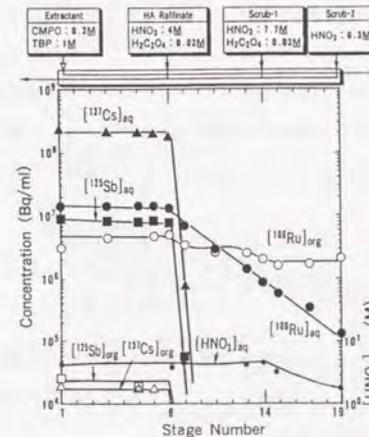


Fig. 4-2-10 (c) Concentration profile for fission products in the extraction-scrubbing bank.

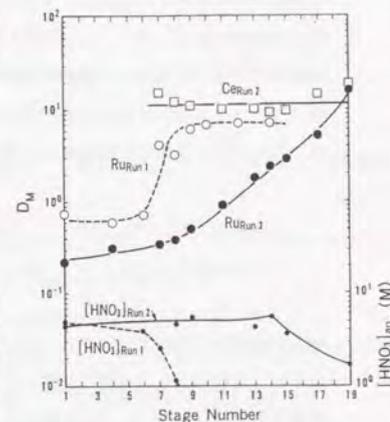
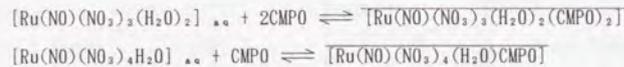


Fig. 4-2-11 Distribution ratio(D_M) for Ru and Ce in each stage of the extraction-scrubbing bank.

^{137}Cs 、 ^{125}Sb 及び ^{106}Ru は、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段目からラフィネイト中に排出されている。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 ^{137}Cs で約 $1/10^4$ 、 ^{125}Sb で約 $1/10^3$ と低く、ほとんど抽出されない。洗浄部においても1~2段で検出限界以下に低下しており、TRU核種との分離は容易であることが確認された。一方、 ^{106}Ru の挙動については他の核分裂生成物と大きく異なり、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 ^{106}Ru は洗浄部で大きな分配比を呈する。このため十分な洗浄ができず、結果として供給液中の ^{106}Ru に対してその10~15%が有機相に抽出されることとなった。 ^{137}Cs の場合も ^{241}Am 等と同様に抽出部の分配比は回分試験での抽出平衡データ(図4-2-3)とほぼ一致している。

Fig. 4-2-11⁽⁴⁾には、 ^{144}Ce 及び ^{106}Ru のセトラ各段における分配比(D_M :有機相中の核

種濃度に対する水相中の同核種濃度の比)を示した。この結果から、水相硝酸濃度が約4Mの各段における¹⁴⁴CeのD_Mは10~20を示し、回分抽出試験時の同硝酸濃度条件での分配比(Fig. 4-2-2)とほぼ一致している。このことは、ミキサセトラの段効率が高く、ほぼ平衡に近い状態で抽出操作が行なわれていることを示す。ルテニウムは他の核種と異なり、特異的な抽出挙動を示す。セトラ各段における¹⁰⁶Ruの分配比は、0.3M硝酸によりシングルスクラブ条件(第1ラン)の場合、洗浄部におけるD_Mは7~8で、全洗浄段にわたり一定であるのに対し、ダブルスクラブ法を採用した場合(第2ラン)については、洗浄段を経るに伴い、D_Mが増加し洗浄部出口段では約20に達する。この結果は、有機相中の¹⁰⁶Ruが明らかに非常に洗浄し難い化学形をとっていることを示す。硝酸溶液中のルテニウムは、それぞれ分配比の異なる2種以上の錯体の混合物であり、それら錯体の存在割合は水相中の硝酸濃度に依存する。従って、このルテニウム錯体⁽¹⁵⁾の混合



物が抽出操作の過程で分別され、或いは異なる硝酸濃度環境で新たな錯体間の平衡が形成され、今回のような複雑な挙動に表れたものと解釈される。これは回分試験での抽出平衡データ(Fig. 4-2-3)との差異からも示唆される。

Table 4-2-3⁽⁴⁾に HAR中からの TRUの除染係数(D.F.)と²⁴¹Am(製品)からの核分裂生成物核種の分離係数(S.F.)を示す。

$$\text{D.F.} = \frac{[\text{TRU}]_{\text{in HAR}} \cdot \text{Flowrate}_{\text{HAR}}}{[\text{TRU}]_{\text{in FP stream}} \cdot \text{Flowrate}_{\text{FP stream}}}$$

$$\text{S.F.} = \frac{[\text{FP}]_{\text{in HAR}} \cdot [\text{Am}]_{\text{in Product stream}}}{[\text{Am}]_{\text{in HAR}} \cdot [\text{FP}]_{\text{in Product stream}}}$$

以上、高速炉使用済燃料再処理で生じた HARを対象とした向流多段抽出試験での、抽出-洗浄部の各核種の挙動についてまとめると次の1)~4)になる。

1) 0.2M-CMPO 1M-TBP/n-dodecaneの TRUEX溶媒を用いることにより、実高レベル廃液(HAR)中に含まれたアメリカシウム、キュリウム及びプルトニウム等の TRU核種を、直接脱硝操作なしに、抽出分離できることが可能である。本フローシート条件では約10³以上の除染係数が得られている。

Table 4-2-3 D.F and S.F in continuous test

Nuclides	DF	SF
²⁴¹ Am	1.6×10 ³	
Total α	1.1×10 ³	
¹⁴⁴ Ce		0.99
¹⁰⁶ Ru		17.6
¹³⁷ Cs		>1.4×10 ⁴

2) 希土類核種(¹⁴⁴Ce等)も²⁴¹Amと同じ挙動をとり抽出される。アメリカシウムとは希硝酸では分離されない。

3) 核分裂生成物を代表する¹³⁷Csの分配比は非常に低い。従って溶媒には抽出されずに水相中に留まり、10⁴以上の分離係数で²⁴¹Am等から分離できる。

4) ¹⁰⁶Ruは、他の核分裂生成物とは異なる挙動をとる。スクラブ法の改良(シングルスクラブ, ダブルスクラブ法)の2種の洗浄においても大きな洗浄効果は期待できない。結果として供給液中の10~15%の¹⁰⁶Ruが²⁴¹Am生成液側へ同伴する。

(3) 逆抽出部における各核種の逆抽出挙動

逆抽出は、一旦有機相に抽出された核種を水相に回収することを目的とする。複数の核種が共抽出されている有機相からは、目的核種を化学的に調整して選択的な逆抽出を行い、有機相に残った核種を後から逆抽出する手法がとられている。

本試験で、逆抽出部に送られた有機相中にはアメリカシウム、キュリウム、プルトニウムの TRU核種、セリウム等の希土類核種及びルテニウムの一部が共存している。Fig. 4-2-12(a)⁽⁴⁾に0.01M希硝酸による逆抽出部セトラ内のアメリカシウム、キュリウム及びプルトニウムの濃度プロファイルを示す。

各段におけるアメリカシウム、キュリウムの濃度は4~6段を境にそれ以降は急激に減少し、10段目でほぼ検出限界値に達している。一方、Fig. 4-2-12(b)⁽⁴⁾に¹⁰⁶Ru及び¹⁴⁴Ceの濃度プロファイルを示している。

有機相中のルテニウムは全段ほぼ一定濃度であり、プルトニウムと同様に稀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。¹⁴⁴Ceの挙動はアメリカシウム、キュリウムと同じである。Fig. 4-2-2に示すこれら核種の分配データは、希

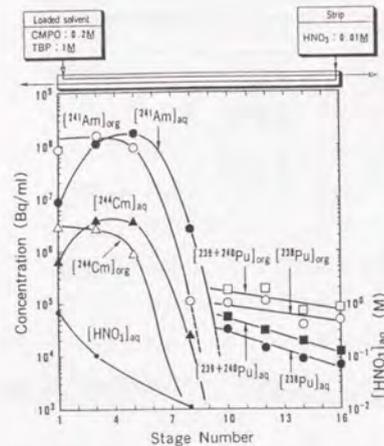


Fig. 4-2-12 (a) Concentration profile for actinides in the stripping bank.

硝酸の条件下 ($< 0.2M$) では逆抽出性が高まり、分配比は < 1 を呈する。しかしながら、逆抽出部ミキサセトラの初段における分配比は約10を示している。これは、TRUEX 溶媒中のフリーTBP 効果とみられる。つまり、TRUEX 法では TBPはほとんどフリーの状態で作られるため、抽出・洗浄部では十分な濃度の硝酸が TRUと共に抽出され、逆抽出部へ供給されることになる。本試験条件では、約0.55Mの $[HNO_3]_{org}$ がTRUと共に有機相に抽出されたことになる。この $[HNO_3]_{org}$ が逆抽出部の前段において逆抽出され、出口段の水相での硝酸濃度を、約 0.7~0.8Mに上昇させている。出口段近辺のアメリシウム、キュリウム及びセリウムの高分配比は以上の理由による。

即ち、逆抽出部におけるアメリシウム、キュリウム及びセリウムは先に示した回分抽出平衡データ (Fig. 4-2-2) に基づき挙動しているといえる。

本フローシート条件では、逆抽出部バンクに抽出条件 (1~3段) と逆抽出条件 (4段目以降) が生まれ、蓄積現象を生じさせることとなった。これは PUREX条件に比べ、対象核種の濃度が極めて低いため、溶媒中の金属イオン濃度 (装荷率) を上げることができないことからくる欠点でもある。溶媒中の硝酸濃度を低下させる為の洗浄部の改良が、蓄積現象の解消を図る上での重要な課題となる。出口段近辺におけるプルトニウムの濃度は、ほぼ同エネルギーを持つ ^{241}Am (^{241}Am : 5.48MeV, ^{238}Pu : 5.45MeV) の影響のため α スペクトルによる検出が困難であったが、 ^{241}Am 等の逆抽出が終了した10段目以降に

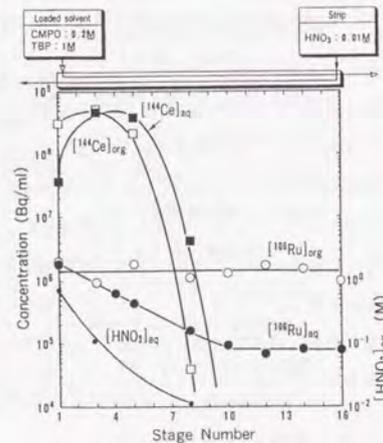


Fig. 4-2-12 (b) Concentration profile for fission products in the stripping bank.

ついでにはプルトニウムが検出されている。プルトニウムの分配比は 0.01M希硝酸条件においても > 10 を呈し、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。

Fig. 4-2-13 (4) に ^{106}Ru 及び ^{144}Ce の D_M を示す。同図に示した分配比 (D_M) の変化から、セリウムの分配比の硝酸濃度依存性は回分試験時のデータとほぼ一致するが、ルテニウムは硝酸濃度が低くなるほど逆抽出性が悪くなり、有機相出口段で約10に達する。

逆抽出部における挙動は以下のように整理される。

- 1) 希硝酸による逆抽出はアメリシウム、キュリウム等の三価 TRU核種に対して効果的で、これらの核種は容易に有機相から逆抽出できる。
- 2) プルトニウムは、希硝酸濃度条件下においても分配比は高く、逆抽出が困難である。
- 3) 抽出-洗浄部で有機相に残った一部のルテニウムは逆抽出性が悪く、希硝酸による逆抽出がほとんど期待できない。
- 4) TRUEXプロセスにおける核種分離機能の改良研究

実 HAR を用いた初期のフローシート試験で、高レベル廃液中の TRU核種分離に対する TRUEX法の主要課題はほぼ摘出された。第3 回ラン以降ではその解決に向け、主に 1) ルテニウムの分離性の向上、2) ネプツニウムの抽出、逆抽出性向上、3) プルトニウムの逆抽出性の向上等、更に TRUEX法の分離機能の向上を図る研究へと移行してきている。

尚、第3回向流抽出試験 (Fig. 4-2-9中、3-ランとして示す) でのフローシート改良の重点は以下の通りである。

- 1) 供給液の高硝酸濃度化 (約4M~7M) 及び洗浄部でのダブルスクラブ法を採用することによりルテニウムの除染性の向上を図る; 回分試験での実 TRU中の ^{106}Ru の分配比

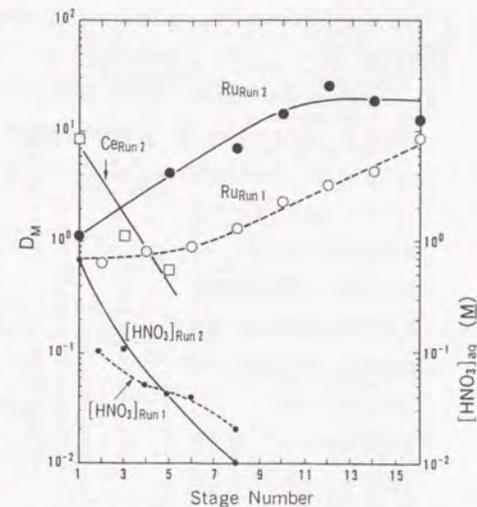


Fig. 4-2-13 Distribution ratio (D_M) for Ru and Ce in each stage of the stripping bank.

性(Fig. 4-2-2)に示す)では、低あるいは高硝酸酸性下でルテニウムの溶媒への分配が効果的に低下することが示されている。

2) 供給液の高硝酸濃度化によりネプツニウムの抽出率を向上させる; 回分試験(Fig. 4-2-3)に示す)では、所定の濃度の硝酸液中で平衡したネプツニウムの混合イオン、Np(mix)、の分配特性はIII価 TRUイオンとほぼ同様の挙動を示す。即ち、ネプツニウムに酸化あるいは還元処理を施さなくても、十分に平衡した系では高硝酸濃度下で定量抽出が、低硝酸濃度下で定量逆抽出が期待できる。

3) 逆抽出部の1~5段で希硝酸により3価 TRU及び希土類核種の選択的逆抽出を図る。

4) 逆抽出部の6~10段で HANによるネプツニウム(及びプルトニウム)の還元逆抽出を図る; 還元 Np(V)及び Pu(III)の分配比(Fig. 4-2-3)に示す)は、0.01M硝酸濃度の逆抽出条件下では効果的に低下する。

5) 逆抽出部の11~15段ではシュウ酸による錯体形態反応を利用したプルトニウムの逆抽出を図る。

6) 逆抽出部の16~19段では炭酸ソーダによるウラン及びプルトニウムの逆抽出、及び溶媒劣化物、ルテニウムの洗浄を図る; γ 線で

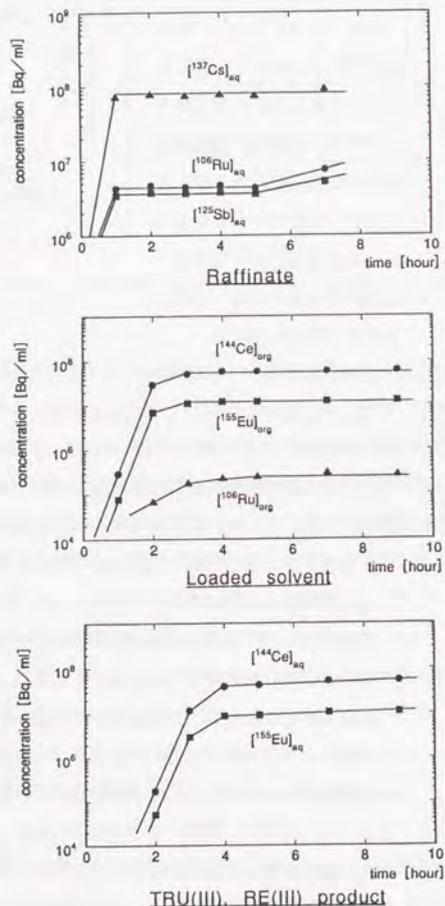


Fig. 4-2-14 Transient behavior of nuclide concentration at each solution from start-up of counter-current run.

10^7 照射後の劣化溶媒中のルテニウムに対する洗浄効率の結果(Fig. 4-2-4(a), (b))から、洗浄剤の濃度の高い(a)、また高pH条件(b)では各洗浄剤ともルテニウムの洗浄効率、即ち逆抽出効率、を向上させる。また別途実施した炭酸ソーダ及びシュウ酸ヒドラジンによるウラン洗浄の追加実験においても同様の効果が確認されており、ウランのみならずプルトニウムに対しても逆抽出性の改良が期待できた。

Fig. 4-2-14⁽⁴⁾に第3ランにおける抽出部、洗浄部及び逆抽出部での主要核分裂生成物核種濃度の経時変化を示す。抽出開始時の各核種の平衡到達挙動から、TRUプロセスでは希土類核種(及びTRU核種)がPUREXにおけるウランの如く主要核種としてふるまうことが明らかである。これに対し ^{106}Ru の濃度変化は、

^{144}Ce 及び ^{144}Eu に比べ抽出平衡到達にやや長い時間を要し、また濃度がやや安定せず抽出パラメータ変化に対し敏感である。従ってルテニウムは被抽出性核種の中では従

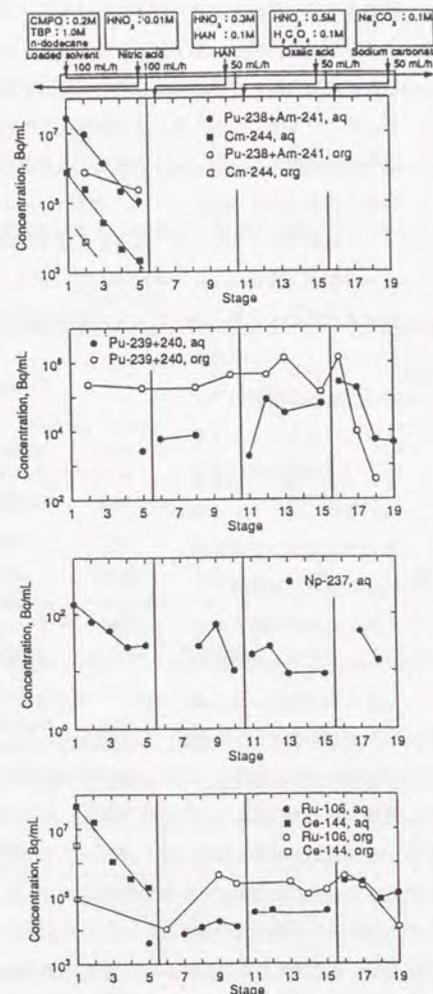


Fig. 4-2-15 Typical partitioning profiles of actinides and FPs in the 3rd counter-current test.

属的な核種と認められる。抽出平衡達成後の各核種の逆抽出部における濃度プロファイルはFig. 4-2-15⁽¹⁾に示した。III 価の TRU及び希土類核種のプロファイルは1~5段で段数に対し直線的な減少を示し、また段毎の分配比は回分試験での値にはほぼ一致した。プルトニウムに対する希硝酸、HAN それに続くシュウ酸の逆抽出剤としての効果は有機相のプロファイルで見ると薄いが、しかしながらFig. 4-2-3に示す回分試験の結果($D_{Pu(III)} = ca. 30$ at 0.1 M HNO₃)は6~10段での分配比 D_M を支持し、HANによる有機相中のプルトニウムに対する還元自体は有効であることを示している。また11~15段では段毎に、シュウ酸供給段に近づくにつれプルトニウムの分配比は減少する傾向が認められる。プルトニウムの逆抽出に関しシュウ酸の添加量の最適化を含むフローシートの改良の余

地はある。逆抽出部ではルテニウムもプルトニウムとほぼ同様の挙動をとる。特に HAN、シュウ酸はルテニウムの逆抽出特性に影響は及ぼさない。しかしながら炭酸ソーダはプルトニウム及びルテニウムの逆抽出に対し著しい効果を示した。一連の逆抽出操作の過程では、沈殿或いは界面クラッドの生成は認められなかった。向流抽出試験時のプルトニウムの物質収支を

Table 4-2-4 Pu extraction balance

Run	Raffinate	Loaded solvent	Stripped soln.	Solvent
1st	0%	100%	5%	95%
2nd	0%	100%	5%	95%
3rd	0%	100%	80%	20%

Pu_{Feed}: 100%

Table 4-2-5 Ru extraction balance

Run	Raffinate	Loaded solvent	Stripped soln.	Solvent
1st	>88%	12%	4%	8%
2nd	>94%	6%	0~4%	~6%
3rd	>98%	2%	0~2%	<0.1%

Ru_{Feed}: 100%

Table 4-2-4に、ルテニウムの物質収支を Table 4-2-5にまとめた。HAR中のプルトニウムは全てのランにおいてほぼ完全に抽出され、抽出後の抽出廃液中には検出されない。希硝酸による逆抽出法では約5%が水相に移行するのみで大部分は溶媒中に残留したが、第3回ランの還元剤、錯化剤、溶媒洗浄剤を組み合わせた方法では溶媒中の残留量は約20%に減少した。

HAR中のルテニウムはその10%以上が TRUEX溶媒に対し易抽出性であり、一旦抽出されたルテニウムは容易には逆抽出されない。第2回ランのダブルスクラブ法の採用に

よりルテニウムの抽出率は約半減し、第3ランでダブルスクラブ法に加えて供給液の高硝酸酸性化によって装置溶媒中への移行量を約2%まで低減化させることに成功した。また逆抽出部後段に於けるアルカリ洗浄によって溶媒への残留量は最終的に解消された。

Table 4-2-6に第3回ランに於ける主要 TRU、核分裂生成物の物質収支をまとめた。

Table 4-2-6 Materials balance in the 3rd counter-current run

Nuclides	Partitioning					Solvent
	Raffinate	dil. HNO ₃	HAN	H ₂ C ₂ O ₄	Na ₂ CO ₃	
FPs						
Ru-106	>ca.98%	—	—	—	0.79%	0.06%
Sb-125	ca.100%	—	—	—	—	—
Ca-137	ca.100%	—	—	—	—	—
Ce-144	—	76.5%	—	—	—	—
Eu-155	—	66.9%	—	—	—	—
T-γ	60.7%	22.1%	—	—	0.03%	—
Actinides						
Pu-238+239+240	—	—	30.2%	4.12%	44.2%	21.4%
Am-241	—	53.3%	—	—	—	—
Cm-244	—	48.1%	—	—	—	—
T-α	—	53.4%	0.02%	0.002%	0.02%	0.002%

Remarks: (—) Not detected

向流抽出分離操作によって、高レベル廃液中のγ放射能はその6割以上が抽出廃液に留まるが、希土類を主体とする4割が製品側に移行する。逆抽出部後段まで保持された微量のルテニウムはアルカリ洗浄でほぼ完全に除去される。III 価 TRU及び希土類は逆抽出部初段で完全に逆抽出されるが、約3割(最大5割)が収支上の一致を見ない。全抽出器内で沈殿或いは第三相の生成は認められないことから、主に洗浄部でのシュウ酸による錯化により生ずる非抽出性種の蓄積現象によるものと考えられる。

プルトニウムの抽出挙動は TRUEX溶媒に対するPu(IV)の抽出特性データから定量的に説明しうる。逆抽出部の希硝酸、HANによる挙動はそれぞれPu(IV)及びPu(III)のデータと一致する。TRUEX溶媒へのPu(III)の分配比が既往文献値や又、他のIII 価 TRUに比べ大きな値が得られる理由の一つに、TRUEX溶媒に配位したPu(III)が溶媒中で亜硝酸によりPu(IV)へ酸化され、見掛け上の分配が実際はPu(IV)としての分配比に移行している可能性が考えられる。或いは、シュウ酸錯化による逆抽出効果が予想外に低いことも勘案すると、CMPOに抽出されたプルトニウムの形態が PUREX溶媒中の

形態とは異なるかも知れない。プルトニウムの溶媒中への強固な保持は、通常トレーサー量であるので溶媒抽出操作上は問題とはならない。むしろ、溶媒を廃棄する場合の残留プルトニウムが問題となる。この場合には、二次的な含塩廃液が排出されることになるが、定常的に生ずるものではなく、よって炭酸ソーダ法は本操作に対しては極めて有効な洗浄手段となろう。しかしながらプルトニウム逆抽出法の手段としては必ずしも最良な方法を与えるものではない。本論文で提案しているソルト・フリー溶媒洗浄法(Fig. 4-2-4(a, b))¹²⁴⁾が実高レベル廃液を対象とした TRUEX法においても有効であるか否かの検討を進める必要がある。

3. まとめ

0φD[IB]CMPOと TBPとの混合溶媒(TRUEX溶媒)を用いた TRUEXプロセスによる高レベル廃液中の TRU核種分離プロセスの主な特徴を以下にまとめる。

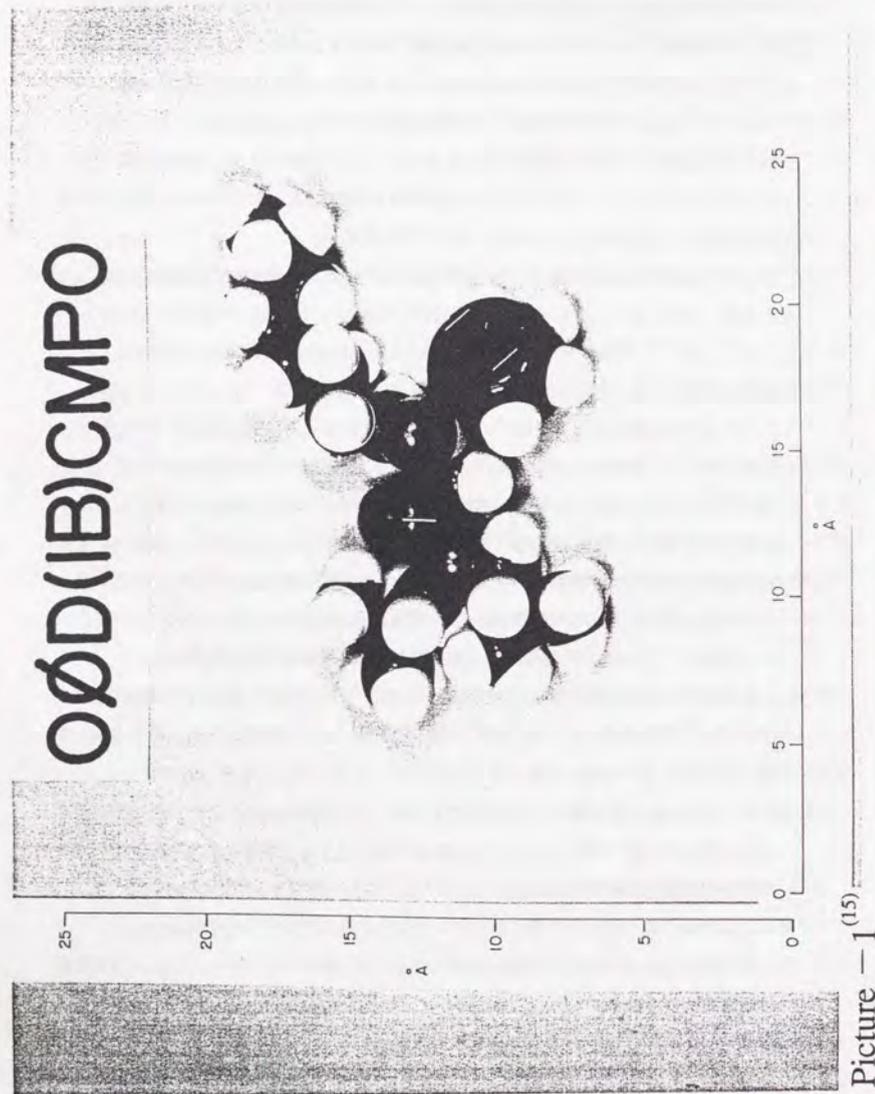
- 1) CMPOは、広範囲の硝酸領域からのTRU(III, IV, VI)の定量抽出が可能である。Np(V)は非抽出性であるが、高硝酸酸性下で充分不均化平衡させた場合、抽出率は有為に向上する。
- 2) 高レベル廃液中の主要核分裂生成物の内、アンチモン、セシウムは廃液中に容易に除かれるが、希土類元素、ジルコニウム、モリブデン及びルテニウムは易抽出性の妨害核種である。しかしジルコニウム及びモリブデンはシュウ酸を0.03M添加することで非抽出性に転換できる。ルテニウムはシュウ酸の効果はないが、高レベル廃液を高硝酸濃度化することで大部分を非抽出化することが可能である。また、洗浄部でのダブルスクラブ及び高pH下の洗浄剤による溶媒洗浄も除去に効果的である。
- 3) 高レベル抽出廃液(HAR)を処理する場合のTRUEX 溶媒組成は0.2MCMPO-1.0MTBP-n-dodecaneに確定できた。被抽出種濃度が高い高レベル濃縮廃液(HLLW)を対象とする場合第三相生成を回避するため、TBP濃度、操作温度の増加、或いはHLLWの希釈が必要となる。HLLWを未希釈で処理する場合、TBP濃度 ≥ 1.4 Mまた抽出部では操作温度 $\geq 40^{\circ}\text{C}$ の条件設定が必要である。
- 4) Np(V)以外の TRU抽出促進化のための高レベル廃液の硝酸濃度の調整は不要である。またTRUEX 溶媒の抽出条件での分配比は硝酸濃度依存性が低い為、抽出操作が容易である。小型ミキサセトラを用いた向流多段抽出試験による HARからの TRU核種分離において、除染係数として 10^3 を超える高い値が得られた。
- 5) HAR処理のフローシートではルテニウム及びプルトニウムの溶媒中への強固な保持が認められた。逆抽出部での希硝酸、HAN、シュウ酸及び炭酸ソーダを組み合わせた洗浄により、プルトニウムの80%、ルテニウムの98%以上が水相に回収できた。特に最終段

の炭酸ソーダ洗浄が劣化溶媒の α 、 γ 核種の除去に有効であり、特に廃溶媒の処分時における最終除染に使用できる見通しを得た。

- 6) III 価 TRU及び希土類元素の逆抽出水相への回収率は50~80%であった。洗浄部出口近傍(第2洗浄部)にてこれら核種の濃度低下が認められることから、装荷溶媒に同伴されたシュウ酸の錯化作用によるものと考えられる。
- 7) γ 線で 10^7 R照射した TRUEX溶媒中の不純物に対して、シュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン及び炭酸ソーダによる洗浄試験は、ルテニウムの洗浄が各洗浄液のpH値に依存することを明らかにした。ウランについても同様の挙動が得られた。ソルト・フリー溶媒洗浄剤が選択的逆抽出剤として利用できる可能性がある。
- 8) 水相中に溶解した微量のCMPO、TBP はn-dodecaneによる希釈剤洗浄で効果的に除去できる見通しが得られた。

主な課題と今後の研究方針を以下にまとめる。

- 1) TRU及び希土類核種は TRUEXプロセスで同一挙動をとる。高速炉での TRUの燃焼・消滅にとって、希土類核種の分離が必要となれば、そのための分離プロセスを TRUEX法に付加しなければならない。分離法としてはTable 2-1にまとめた方法のなかから検討することになるが、複雑な化学試薬を系内に持ち込むことは好ましくない。希土類元素の分配特性が各原子価で有為に異なり、その原子価変換が可能であれば、電気化学的分離が有効となる可能性がある。例えば銀メディエータによるCe(III)の選択的電解酸化とそれによるAm(III)からの部分分離の可能性などを検討する。
- 2) 難逆抽出性 TRU(例えばプルトニウム)に対する効果的な逆抽出剤の開発が必要であり、例えば、PUREX プロセスで検討したソルト・フリー溶媒洗浄剤の適用を検討する。
- 3) ネプツニウム、テクネチウムは PUREXプロセス内で制御することが合理的であるが、それが困難な場合 TRUEXプロセスでの制御が必要となる。TRUEX 法での両核種の詳細な挙動把握を行う必要がある。
- 4) 劣化溶媒中の不純物に対するソルト・フリー溶媒洗浄法を開発する。
- 5) TRUEX法を用いたプロセス設計のためには、TRUEX抽出シミュレーションコードの開発研究の必要がある。



Picture - 1⁽¹⁵⁾

〔引用文献〕

- (1) T.Kawata, M.Ozawa, S.Nemoto, A.Togashi and S.Hayashi, Preliminary Study on the Partitioning of Transuranium Elements in High Level Liquid Waste, Proc.First OECD/NEA Information Exchange Meeting on Separation and Transmutation of Actinides and Fission Products, Mito, Nov.6 ~8(1990)
- (2) 小沢正基、根本慎一、河田東海夫、二座配位型抽出剤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、PNCTN1340 92-002 P56-69 ISSN 0289-6605 (1992)
- (3) 小沢正基、抽出技術の高度化とアクチノイドの分離、日本原子力学会誌、Vol.34. No.7 (1992)
- (4) M.Ozawa, S.Nemoto, A.Togashi, T.Kawata and K.Onishi, Partitioning of Actinides and Fission Products in Highly-Active Raffinate from PUREX Process by Mixer-Settlers, Solvent Extr. Ion Exch. 10(5), 829-846 (1992)
- (5) M.Ozawa, S.Nemoto, K.Nomura, K.Koma and A.Togashi, Some Modifications of the TRUEX Flowsheet for Partitioning of Actinide Elements in High Level Liquid Waste", International Information Exchange Program on Actinide and Fission Product Separation and Transmutation(1992), in the press by OECD/NEA (1992)
- (6) E.P.Horwitz and D.G.Kalina, The Extraction of Am(III) from Nitric Acid by Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide-Tri-n-Butylphosphate Mixture, Solv.Ext.Ion Exchange, 2,179(1984)
- (7) Renato Chiarizia and E.Philip Horwitz, Hydrolytic and Radiolytic Degradation of Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide and related Compounds, Solvent Extr. Ion Exch. 4, 677 (1986).
- (8) W.W.Schulz and E.P.Horwitz, The TRUEX Process and the Management of Liquid TRU Waste, Sep. Sci. Technol. 23, 1191 (1988).
- (9) K.A.Martin, E.P.Horwitz and J.R.Ferraro, Infrared Studies of Bifunctional extractants, Solvent Extr. Ion Exch. 4, 1149 (1986).
- (10) Dale G. Kalina, Application of Lanthanide Induced Shifts for the Determination of Solution Structures of Metal Ion-Extractant Complexes, Solvent Extr. Ion Exch. 2, 381 (1984).
- (11) E.P.Horwitz and Dale G.Kalina, Method For Extracting Lanthanides and Actinide from Acid Solutions by Modification of PUREX Solvent, U. S. Patent (1986)

- (12) D.G.Kalina and E.P.Horwitz. The Extraction of Am (III) and Fe (III) by Selected Dihexyl-N, N-Dialkylcarbamoylm ethyl-Phosphonates, -Phosphinates and -Phosphine Oxides from Nitrate Media, Sep. Sci. Technol. 16, 1127 (1981).
- (13) E.Philip Horwitz and Kathleen A.Martin. Extraction of Am from Nitric Acid by Carbamoyl-Phosphoryl Extractants: The Influence of Substituents on the Selectivity of Am over Fe and Selected Fission Products, Solvent Extr. Ion Exch. 4, 449 (1986).
- (14) Zdenek Kolarik and E.Philip Horwitz. Extraction of Metal Nitrates with Octyl-(phenyl)-N, N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxides in Alkane Diluents at High Solvent Loading, Solvent Extr. Ion Exch. 6, 61 (1988).
- (15) E.Philip Horwitz. Private communication. (1991)
- (16) 野村和則、根本真一、小沢正基他、CMPO-硝酸系におけるNpの抽出挙動、日本原子力学会「1992年会」要旨集、C-48 (1992)
- (17) Zdenek J.Kolarik and E.Philip Horwitz.Extraction of Neptunium and Plutonium Nitrates with n-Octyl(phenyl)-N,N-diisobutylcarbamoylmethylphosphine oxide, Solvent Extr. Ion Exch. 6, 247 (1988).
- (18) 西田恭輔他、CMPO-TBP溶媒におけるアクチノイド元素(Pu,Np,Am)の分配特性、日本原子力学会「1992年会」要旨集、(1992)
- (19) G.F.Vandegrift and E.P.Horwitz. Transuranic Decontamination of Nitric Acid Solutions by the TRUEX Solvent Extraction Process: Preliminary Development Studies, ANL-84-45 (1984)
- (20) S.Nagasaki, K.Kinoshita, Y.Enokida and A.Suzuki, Solvent Extraction of Np(V) with CMPO from Nitric Acid Solutions Containing U(VI), J.Nucl.Sci. Technol., Vol. 29, No. 11, pp1100 ~1107 (1992)
- (21) G.I.Kuznetsov, N.V.Glazunov, et al., Optimization of FBR Irradiated Fuel Reprocessing Using Centrifugal Extractors, RECOD' 91, Proceedings Vol.II 770 (1991).
- (22) Y.Koma, S.Nemoto and M.Ozawa, "Behavior of Third Phase Formation in TRUEX Solvent", in the press, ISEC '93 (1993).
- (23) K.L.Nash and R.C.Gatrone, Hydrolytic and Radiolytic Degradation of $O\phi D[IB]CMPO$: Continuing Studies, Sep. Sci. Technol. 23, 1355 (1988).
- (24) 小沢正基、根本慎一、駒義和他、深澤哲也、中村友隆、加藤豊、矢澤紀子、超ウラン元

- 素の分離に用いられる抽出溶媒の洗浄剤、特許願、特願平5-12155号 (1993)
- (25) J.N.Mathur and P.R.Natarajan. Extraction of Actinides from High Level Waste Streams of PUREX Process using Mixtures of CMPO and TBP in Dodecane, BARC/1992 /E/009 (1992)
- (26) N.Oi, Summary of IAEA Advisory Meeting on Partitioning and Transmutation of Actinides and Selected Fission Products from HLW, OECD/NEA Information Exchange Meeting on Separation of Actinides and Fission Products, Mito(1991)
- (27) E.P.Horwitz and W.W.Schulz, The TRUEX Process: A Vital Tool for Disposal of U.S. Defense Nuclear Waste, New Separation Chemistry for Radioactive Waste and Other Specific Applications, Rome, Italy, May 16-18 (1990)
- (28) W.W.Schulz, "The TRUEX Process; Removal/Recovery of TRU Elements" I.CHEM.E. Symposium., No.103.
- (29) E.Philip Horwitz and Dale G.Kalina, The TRUEX Process -A Process for the extraction of the Transuranic Elements from Nitric Acid Wastes Utilizing Modified PUREX Solvent, Solvent Extr. Ion Exch. 3, 75 (1985).

第5章 新しい再処理システムの提案

本章では第3章及び第4章での議論の総括として新しい再処理システムを提示する。本再処理システムは、Fig. 1-1で示した概念に基づき、基本的には二つの抽出サイクル即ち改良PUREXプロセス及び高レベル廃液からのTRU核種分離プロセスで構成されるシステムである。

Fig. 5-1に再処理システムのモデルを示し、以下プロセス及びシステムについて基本的な構想を述べる。

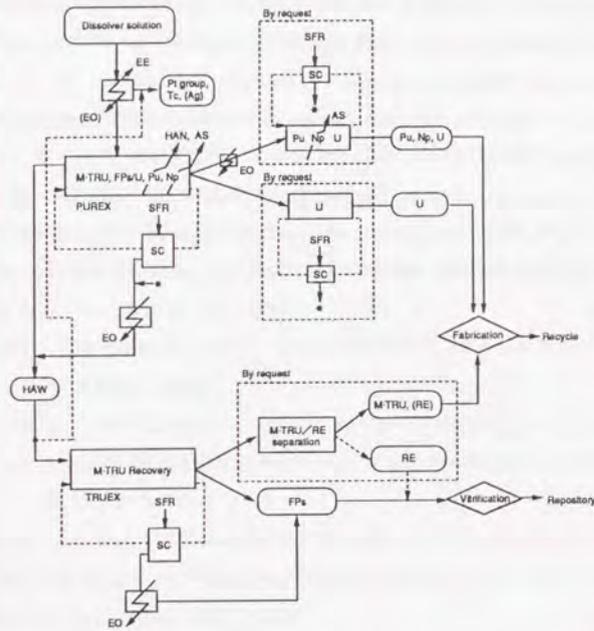


Fig. 5-1 The concept of an advanced reprocessing system based on "Salt-Free" Process

AS : Acid split with a varior
 EE : Electrolytic Extraction
 EO : Electrolytic Oxidation
 SFR : Salt-Free Reagent
 SC : Solvent Cleanup

(改良PUREX プロセス)

PUREX抽出サイクルは基本的に単一サイクルとするが、燃料製造工程或いは炉特性等からの製品純度に対する要求に応じて、ウラン精製サイクル、プルトニウム精製サイクルを付加するものとする。この場合、単一サイクルで得られる総括除染係数がシステムの全抽出サイ

クル数を決定する。即ち、所定の抽出段で構成される抽出サイクルで達成される除染性能が高ければ、抽出サイクル数は低減化できる。そして多くの場合、PUREX抽出サイクルの総括除染係数は白金族元素である $^{106}\text{Ru}/^{106}\text{Rh}$ で決定される。高除染フローシート研究の一環として、電解析法による溶解液或いは高レベル廃液中の白金族イオンの分離除去法の研究を進めた⁽¹⁾⁽²⁾。

使用済燃料中には、中燃焼度の軽水炉燃料の場合、1トン中数キログラムの白金族元素類が含まれる。核分裂反応で生成した白金族元素は潜在的に有用核種であると同時に、溶解した白金族元素はPUREX、TRUEXの両プロセスに共通した抽出妨害核種となる⁽³⁾⁽⁴⁾。そこでそれらを両抽出プロセス以前の段階で除去することを目的に、電解採取法を検討し、カソード分極することによって電極表面上に模擬溶解液中のパラジウム、銀、ルテニウム、ロジウムイオンが析出することを見いだした。この場合、硝酸濃度の調整は必要なく、分極電位で析出する元素種類、割合が異なるので、電位を制御することで核種の分別的析出回収が可能となる。一般的にカソード分極の程度によって析出が促進されるが、特にパラジウムについては明確な最適析出電位が見いだされている⁽⁵⁾。析出率は溶解液中の макро成分であるウランの影響を一時的に受け、電流効率も低下するが、電解時間の調整で最終的な析出率は制御できる可能性がある。析出した白金族元素類はアノード分極することで再び硝酸溶液中に溶解し、回収することができるので、電解採取プロセスを前処理工程に組み込んでも連続操作性は失われない。CPFにおける再処理試験或いはIMPUREX研究⁽⁶⁾等の成果によれば、抽出フローシート条件を改良することによって、単一抽出サイクルで得られる除染係数として $>10^5$ が既に与えられている。これに加え電解採取法による前処理を施し、ダブルスクラブ法及び昇温操作⁽⁷⁾等の高除染フローシートを併用することで、単一抽出サイクルの高除染化は可能であると判断される。以上により、本研究では単一PUREX抽出サイクルの成立を前提にする。

分配部には3-1節で論じた、HAN単独による還元分配法或いは微量の還元剤を併用する改良低温酸分配法を採用する。但し本法の成立にはプルトニウム製品の仕様を緩和する方向の分配度の合理化が前提となる。ネプツニウムはプルトニウム生成液中に回収する。HANによるネプツニウムの定量的な還元逆抽出は容易であるが、改良低温酸分配法におけるネプツニウムの逆抽出挙動については今後の研究が必要である。ウラン生成液中の α 核種(プルトニウム、ネプツニウム等)の除染度が、燃料製造以降の工程から要求される除染度に達しない場合はウラン精製工程を設けることが必要となる。本システムでは使用される還元試薬の種類、量が大幅に削減されるため、試薬調製及び再酸化工程の合理化が達成される。

プルトニウム精製工程の前或いはプルトニウム溶液濃縮工程では、還元分配生成液の再酸

化処理が必要である。本システムでは3-2節で論じた、in situ電解酸化法で行う。HANは直接電極反応では酸化分解が困難であるが、プルトニウム共存下ではそのメディエーション効果によって、定量的な電解酸化分解が可能である。電解後は、Pu(IV)の硝酸溶液と、窒素、水素、酸素等で構成される電解オフガスが生成するが、含塩廃液は生じない。in situ電解槽は電解槽工学的な観点と臨界安全性、遠隔保守性を加味した合理的な設計がなされる必要がある。本法は亜硝酸ソーダ/NO_xガスを使う従来法と比べ同等の酸化率が期待できるうえ、含塩廃液を生じない。また生成液中の亜硝酸濃度は低いため脱NO_x処理を必要としない。よってプロセス装置として基本的にはin situ電解槽のみで可能であり、設備上の大幅な合理化が可能となる。

抽出サイクルには溶媒再生工程を設け、洗浄した溶媒は再使用する。本システムでは3-3節で論じたシュウ酸ヒドラジン及び炭酸ヒドラジンを組み合わせた二重ソルト・フリー溶媒洗浄法を適用する。シュウ酸イオンの不純物金属イオンに対する錯化効果と、炭酸ヒドラジンの錯化並びに高pH効果の二者の協同効果により、溶媒劣化物及び不純物イオンに対し、ナトリウムの塩類を使用する従来法(ソルト法)と同程度の洗浄効率が期待できる。廃洗浄試薬はin situ電解酸化槽で分解し炭酸ガス、窒素ガス等に転換する。本プロセスからは含塩廃液は発生しない。

[高レベル廃液の TRU核種分離プロセス]

改良 PUREXプロセスから生ずる高レベル廃液には TRUEX法による単一出出サイクルを付加して、TRU核種を分離する。TRUEX法の抽出剤であるCMPOは、高レベル廃液中の III、IV及びVI価の TRUに対し優れた抽出能を示す一方、低原子価の核分裂生成物イオンは抽出されない。例えば、高レベル廃液中の TRU核種除去率は全 α として 10^3 以上、製品アメリカシウムからのセシウムの分離効率率は 10^4 以上が期待される。TRUEX法は高レベル廃液中の硝酸を脱硝することなしに TRU核種の定量抽出を可能とするので抽出工程の設計が容易である。CMPOを始めとし、ジアミドなどの既往の TRU分離抽出剤は TRU(III)/希土類核種(III)の相互分離が不可能である。消滅時の炉特性から希土類が障害となるならば、問題となる希土類を選択的に除去する分離プロセスを TRUEXプロセスに付加する必要がある。その場合にはTRUEXの逆抽出工程は予めIII価TRU及び希土類核種群とその他 TRU核種群に分離するフローシート設計が望ましい。III価以外の TRU核種の逆抽出の方法として、還元剤、錯化剤の使用、或いはマクロなイオンによるカチオン交換及び昇温等による方法が考えられる。特に後者二法には基礎的なR&Dが必要である。炭酸ソーダは溶媒に保持されたプルトニウム及びルテニウムに対し効果的な逆抽出剤として作用する一方、溶媒洗浄剤としても有効であるので、廃溶媒処理剤としても利用できる。炭酸ソーダと代替するソルト・フリー洗浄剤としてシュウ

酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジンの有効性が TRUEX溶媒についても確認されつつあり、TRUEX法においてもソルト・フリー化に向けた改良が加えられることになる。

改良された PUREX及び TRUEXの両抽出プロセスからなる本再処理システムからは、主にウラン、プルトニウム(ウラン、ネプツニウムを含む)、III価TRU及び希土類核種、及びその他核分裂生成物の4群の製品が生産される。これらのうち、ウラン、プルトニウム(ウラン、ネプツニウムを含む)、及びTRU(及び希土類核種)は高速炉に戻してエネルギーを生産しつつ消滅させることが合理的である。また分離された白金族(或いは希土類核種)の有用金属は備蓄し将来の使用に備える。"TRU-Free"の高レベル廃液はガラス固化し地層処分する。

本研究の提案する新しい再処理システムは、サイクル外へ排出する廃棄物の徹底的な浄化及び低減化を図りつつ、使用済燃料中の有用核種を目的別に分離し、それぞれの特性に応じて合理的に利用することを企図するものである。

〔引用文献〕

- (1) M. Ozawa, S. Nemoto, Y. Ueda, T. Kawata and S. Hayashi, Salt-Free PUREX Process Development, RECOD '91, Preceedings Vol.11, pp729-734 (1991)
- (2) 小沢正基、後藤稔、小泉健治、核燃料再処理溶解液から有価金属を回収する方法、特許願、特願平4-4468 (1992)
- (3) M. Ozawa, K. Koyama and T. Yamanouchi, Some Chemical Aspects of Solvent Extraction Performance in the Tokai Reprocessing Plant, ISEC '86, Preprints Vol.1 p91-98 (1986)
- (4) M. Ozawa, S. Nemoto, A. Togashi, T. Kawata and K. Onishi, Partitioning of Actinides and Fission Products in Highly-Active Raffinate from Purex Process by Mixer-Settlers, Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol.10, No.5 (1992)
- (5) K. Koizumi, M. Ozawa and K. Kawata, Electrolytic Extraction of Platinum Group Metals from PUREX Process Solutions, to be submitted to J. Nucl. Science & Technol. (1993)
- (6) H. Schmieder and G. Petrich, IMPUREX: A Concept for an Improved PUREX Process, Radiochimica Acta 48, 181-192 (1989)
- (7) H. Schmieder and H. J. Bleyl, Results and Objectives of R & D work for Nuclear Fuel Reprocessing, RECOD '87 (1987)

第6章 結 論

PUREX プロセスの課題の一つは種々のレベルの放射性の含塩廃液が抽出分離の過程で生成され、後続の廃液処理工程における濃縮操作を逼迫させていることである。高レベル廃液の処理もこの例外ではなく、当該液はこの他、液中の長寿命TRU 核種の為ガラス固化を施してもなお、深地層における長期間の貯蔵管理を余儀なくされる。本研究は高レベル廃液を始めとする各プロセス廃液から金属塩を排し濃縮減容化処理の容易な廃液とすることを目的としたPUREX プロセスの改良("Salt-Free"化)、及び高レベル廃液からTRU 核種を除去するための("TRU-Free"化)TRUEX法の研究から構成した。PUREX プロセスの改良法として、各工程の化学反応操作に非金属塩試薬を導入すること、また電気化学プロセスを"in situ"に適用することを基本方針とした。また高レベル廃液中のTRU 核種除去法としては、中性の二座配位型有機リキ系化合物であるCMPOを抽出剤とするTRUEX 法を適用し、その成立性及び改良法を研究することとした。本論文は基本的にはPUREX の使用済燃料溶解液、プルトニウム溶液、及び高レベル廃液を用いた実液試験の結果に基づき議論が進められているが、PUREX プロセス研究の一部には模擬液試験、また評価の各段階で既往の抽出計算コードによるシミュレーション解析の評価も含まれている。

第3章ではPUREX プロセスの各工程のソルト・フリー化に関する研究である。分配法の改良は実使用済燃料を用いた多段向流抽出試験及びシミュレーション計算を基にした評価である。再酸化工程の改良は、模擬及びプルトニウム溶液を用いた還元分配液の電気化学的酸化挙動に関する研究である。また電解プロセスの工学的検討にはKfK の実規模電解槽を用いた。溶媒再生法のソルト・フリー化に関する研究は、模擬及びγ線照射劣化溶媒を中心とした検討を行い、実高レベル劣化溶媒或いは実界面クラッドへの適用例から本結果の妥当性を確認した。

3-1節ではプルトニウムのHAN 還元分配法及び非還元分配法の両法について検討した。還元分配法では、分配フローシートの各基本要件のうち、主に還元剤条件に着目し、実液試験におけるHAN/Pu(IV)反応に関する化学量論比の最適化と、従来必要とした還元安定剤であるヒドラジンを削減した還元分配フローシートの成立性を検討した。

1. 平均燃焼度(13800~94800MWD/t)の高速炉使用済燃料を用いた向流多段抽出試験から得た抽出平衡プロファイルから、所定の分配目標値を満足させるための還元剤条件をプルトニウム流出量との関係において求めた。その結果、ウラン装荷溶媒へのプルトニウム流出量は使用済燃料の燃料条件とは無関係に、燃料中のプルトニウム量に対するHAN 還元剤の量の比で整理さ

れ、その関係はRichardsonらの実験値の外挿線上にあった。さらに本研究ではプルトニウム流出量の制御に関し $2.5 \leq \text{HAN}/\text{Pu} \leq 4$ の最適域が特定できた。HAN量がこの領域値に満たないとき、抽出プロファイル上にプルトニウムの蓄積或いは“Tailing”が生じ、逆に過剰であるときプルトニウムの流出量が微増した。これはHANの硝酸根の塩析効果と考えられた。この最適域はウラナス(U(IV))に関する $\text{U(IV)}/\text{Pu} \geq 6 \sim 10$ に比べ約1/4であり、還元剤としての秀逸性を示唆する。

2. 次に有機相中でのPu(III)の亜硝酸による自触媒酸化反応はHAN及びヒドラジンの存在に関係なく、また水相での亜硝酸の捕獲反応は、HANの適正量条件下ではHANがヒドラジンの代替を果たすと考え、ヒドラジンの添加を廃したHANによる還元分配試験を同様な方法で実施した。その結果、HAN還元剤の量についての最適域は変わらず、予想された亜硝酸によるHANの消費量の増加は実フィールドの分配操作では無視しうる程度であることを明らかにした。しかしながらHANの添加量が適正量を下回る場合、プルトニウムの有機相プロファイル上においてPu(IV)の生成によると考えられる有為な“Tailing”現象が認められた。亜硝酸によるPu(III)の自触媒酸化反応は誘導期を持つとされており、従ってこれを抑制するためには、逆抽出段数の削減による有機相滞留時間の短縮、或いは低温下での還元分配操作(例えば 15°C)が有効と考えられる。

3. 非還元分配法の一つであるAcid-split法(酸分配法)について、通常TBP濃度(30%)及び分配温度 5°C の条件における、酸分配法の各フローシート因子の分配特性に及ぼす影響解析並びにフローシートの最適化を既往抽出計算コードを用いて行った。この解析から、酸分配フローシートでは装荷溶媒及びウラン洗浄用調整酸の供給位置関係が重要な因子であることが判明した。これは有機相中の硝酸濃度プロファイルが調整酸の供給位置の移動に敏感に対応して変化することによる。本検討で最適化した30%TBP酸分配フローシートは還元分配とほぼ同等の分配性能を与える可能性を示した。

4. 30%TBP酸分配フローシートの成立域の拡大と更なる分配性能の向上を目的とした検討を実施した。シミュレーション計算では、 5°C の酸分配フローシートに少量のHANを併用するとウラン装荷溶媒中へのプルトニウムの流出量を指数関数的に減少させることができ、例えば 15°C における、5%(HAN/Pu(IV)比)のHAN添加による還元効果は、 5°C での分配性能を最大、約 10^5 倍上回ることを明らかにした。実液試験での分配フローシートでは溶媒劣化物とプルトニウム錯体形成によるHAN分配法への妨害(Tailing)は無視しうる程度であり、むしろHAN還元剤の添加が適正量を下回る場合の、Pu(III)/亜硝酸の自触媒酸化反応によるPu(IV)生成を回避すべきである。本研究では5%HANを併用する 15°C のTBP30%酸分配フローシートを提案するが、還元及び非還元分配の両法に共通して、従来推奨されてきた昇温(45°C)による分配法と

は逆の、むしろ低温化(15°C)による分配性能の向上とそれによる還元剤の大幅な削減の可能性を示唆した。

3-2節は、還元分配生成液中の余剰還元剤の分解及びプルトニウムの再酸化に関するin situ電解酸化法に関する研究を論じた。

1. 硝酸中のHANに関する電気化学的特性は従来殆ど検討されていない。HANのアノード分極挙動及び定電流電解法による予備検討では、HANは硝酸溶液中で電気化学的に極めて安定であり、通常の条件での電極反応による分解は現実的でない。しかしながら、無隔膜電解の条件下で、カソード反応で生ずる亜硝酸により、或いはFe(II)、Ce(III)及びPu(III)が共存した電解システムにおいてHANの酸化速度が著しく促進され、その見掛けの電解酸化速度は金属イオンの酸化力に比例した。これらの金属イオンは平衡電位が貴で、電気化学的に可逆である特徴を持つ。HAN酸化の反応系においては、これら金属イオンが電極反応系における触媒、メディエータ、として作用する間接電解機構が成立し、この系ではHAN/メディエータ間の化学反応が律速段階であることが実験的に示された。系統的な定電流電解実験から、間接電解反応の成立にはメディエータの消費を抑制するカソード条件の選定が重要で、本研究では電極面積比を少なくとも $S_A/S_C \geq 20$ とすることの必要性を認めた。この条件では副反応生成物も極めて少量に留められる。Pu(III)/HAN/ヒドラジンをを用いた電解試験から、電解酸化プロセスがPUREXプロセスにおいて成立することを確認できた。

2. 電気化学プロセスをPUREXプロセス内で成立させるには(“in situ”)、電解槽の構造設計をPUREXプロセスの諸条件に適合させ、しかも合理的な設計をする必要がある。その為にはプロセス化学的な検討の他、電解槽工学的な検討が必要である。KfKの実規模in situ電解槽を用いて、ヒドラジン/U(IV)の定電流電解酸化反応にまつわる物質及びエネルギー収支を検討した。無隔膜電解におけるヒドラジン酸化の電流効率については、電解液中のヒドラジン濃度及び亜硝酸を生成するカソード条件、特に電極材料が重要であることを実験的に明らかにした。反応生成物収量と電極反応式から、各電極反応が分担する電流値を求め、その収支よりヒドラジンの化学酸化に寄与すると考えられた亜硝酸生成量、及びアンモニアの生成量が推定できた。また電極反応にまつわる熱収支の実測値を過電圧からの計算値で検証し、両者の定量的な一致を得た。これからヒドラジン電解反応を構成する反応構成とその成立条件を確定できた。

3. PUREXプロセスの溶液環境、殊に沸騰下の高濃度硝酸プルトニウム溶液及び溶解液に関して、実液を用いた浸漬試験或いはフィールド腐食試験によって、その高腐食性を明らかにした。in situ電解槽はPu(III/IV)或いはシュウ酸のような有機酸を通電状態で扱わねばならず、電解槽の材料選定には通常のPUREXプロセス材料に要求される以上の高耐蝕性が求められる。定

電流電解条件における腐食試験の結果、両極の電極材料として白金被覆チタン材がふさわしいが、カソード条件の選定には特異的な腐食電位域を避ける必要があることを明らかにした。

3-3節では溶媒再生プロセスのソルト・フリー化に関する研究を論じた。模擬劣化溶媒、 γ 線照射劣化溶媒を用いて系統的な検討を行い、実劣化溶媒に対する試験により本システムの有効性の確証を得る方針とした。

1. 模擬劣化溶媒中の各不純物に対する洗浄効率及び分配比を洗浄液のpH値で整理し、洗浄機構を検討した。溶媒中のHDBPの洗浄は洗浄剤中のカチオンの種類(Na^+ 或いは N_2H_5^+ 等)には直接的には関係なく得られ、洗浄効率は洗浄後の液のpH値で整理できることから、水酸イオンの作用によりDBPへの解離が進み水相への物質移動が促進される機構が見いだされた。また、ジルコニウムはZr-DBP錯体の解離によって洗浄されるとすると、錯形成能の強いシュウ酸系洗浄剤の低pH領域におけるジルコニウムの高洗浄性が理解できる。つまり、シュウ酸イオンのジルコニウムとの錯化がZr-DBP錯体の解離を誘起し、ジルコニウムの物質移動を促進したと解釈できる。ルテニウムの洗浄速度は他不純物に比べかなり遅いが、洗浄効率はHDBPに比べより明確に洗浄液の種類に無関係にpH値のみに依存し、 $\text{pH} \geq 7$ の領域で高い洗浄効率を示した。ルテニウムは強塩基性条件下で、易抽出性錯体が加水分解によって水溶性の種に変換し洗浄が達成されると考えられる。

2. γ 線照射量の増加は劣化溶媒中の不純物の内、特にDBPに対する洗浄効率を低下させた。シュウ酸ヒドラジンではDBPの他、ルテニウムの洗浄効率も顕著に低下した。実劣化溶媒中の不純物に対する洗浄効率は、模擬液及び γ 試験に比べ更に低下したが、高pH条件における洗浄効率の改善効果は ^{90}Zr 及び ^{106}Ru で確認できた。また ^{106}Ru 洗浄に対しヒドラジン系洗浄剤の効率は炭酸ソーダとほぼ同様であること、プルトニウムに対するシュウ酸ヒドラジン洗浄の有効性が新たに認められた。シュウ酸及び炭酸ヒドラジン両洗浄剤の洗浄能力は従来法と比べて、ほぼ同程度であることが実劣化溶媒で確認された。

3. 界面クラッドの生成は、炭酸ヒドラジンの場合顕著であり、生成量は洗浄液のpH値に相関し中性条件で生成量は極大値を示した。炭酸ヒドラジンによる洗浄操作では洗浄液のpH値管理が重要であることが示唆される。 ^{106}Ru を主成分とした界面クラッドの破壊について、高pH溶液による効果を実再処理施設におけるデータが裏付けた。一方シュウ酸ヒドラジンではシュウ酸の錯化作用により界面クラッドの生成は極めて少なく、この両者の特性は洗浄システム構築の過程で考慮すべき要件となる。

4. 洗浄後の炭酸ヒドラジン、シュウ酸ヒドラジン廃液は定電流電解法により定量的に分解し炭酸ガス、窒素ガス等へ転換できることを確認した。シュウ酸は電気化学的に極めて安定であ

ったが、電極反応が非可逆であるので、カソード面積を広く設定することで低電流密度条件下での定量的分解が可能であって、それによりアンモニア生成等の副反応の抑制を可能にした。

5. 以上から、溶媒中のHDBP及び不純物の洗浄に関し、従来唱えられていたナトリウム等のカチオンの支配する洗浄機構に対し、水酸イオン、シュウ酸イオン等のアニオンの先導する機構を提示できた。さらにシュウ酸ヒドラジンを前段に、炭酸ヒドラジンを後段に配し、廃液を電解によりガス化する完全なソルト・フリー洗浄システムを完成した。

第4章では高レベル廃液中の長半減期TRU核種を除去するための、PUREXでの挙動制御のための挙動の評価及びTRUEX法による高レベル廃液からのTRU核種分離に関する研究を述べた。PUREXプロセス内のTRU核種の挙動は実規模再処理フローシートによるフィールド試験からのデータを既往抽出計算コードにより解析したものであり、またTRUEX法の研究は高速炉使用済燃料再処理PUREX試験から生じた実高レベル抽出廃液を用いた試験結果を中心に議論した。

4-1節ではTRU核種のPUREXプロセス内挙動を実規模再処理抽出フローシート試験結果及び計算コードによって定量評価し、その結果から推定されるネプツニウムの酸化還元挙動を評価した。更にネプツニウムをPUREX内に留めるための要件に言及した。

1. 後期分配方式(第2サイクル分配)を採用する実規模再処理抽出フローシートにおけるTRU核種の挙動は次のようであった。即ち、アメリカウム及びキュリウムの挙動は単純で、共除染サイクルで全量が抽出廃液に移行し、その挙動は計算からも検証された。ネプツニウムはPUREX抽出工程内での移行分布が多岐にわたる。共除染サイクルでは最大約10%が抽出廃液へ移行した。分配サイクルでは、工程入量値の約60%が抽出廃液へ移行し、ウラン系及びプルトニウム系への移行率はそれぞれ約1.5~6%、および約30~40%であった。プルトニウム精製サイクルでは、抽出廃液への移行は見られず、プルトニウム製品へは工程入量値の約15~40%が移行した。但し、分配サイクルへの還流溶媒中への移行もある。また、ウラン精製サイクルについては、抽出廃液への移行が見られ、ウラン製品への移行率は工程入量の約1%である。このような挙動傾向は、同分配方式を採用している他再処理施設での挙動に類似している。

2. 次に既往抽出計算コードにより、ネプツニウムの挙動を定量的に検証し、それと既往文献から実フィールドでのネプツニウムの酸化還元挙動を評価した。先ず共除染サイクルの抽出廃液へ移行するネプツニウムはNp(V)であり、Np(VI)は主要核種のU(VI)及びPu(IV)と挙動を共にする。分配サイクルの抽出廃液へ移行するネプツニウムをNp(V)以外とした場合、その移行挙動は定量的に説明できず、共除染サイクルの共逆抽出部における逆抽出操作の過程でNp(V)が生成したものと考えられる。また、分配部では還元剤のU(IV)によりNp(VI)はすべてNp(IV)

に還元されたと仮定すると、その挙動が良くシミュレートできる。プルトニウム精製サイクルでは、酸化工程で前もって分配サイクルからのNp(IV)の大部分がNp(V+VI)に酸化されるが、割合としてはNp(VI)が多いと評価される。ウラン精製サイクルでは供給液中のネプツニウムは全てNp(IV)と考え、溶媒中へのNp(IV)の移行率が0/A比及び抽出時の酸度の変化に敏感である為、ウラン製品への移行率の幅もこれらパラメータの変化の影響によるものと解釈するのが妥当である。

3. 実規模再処理抽出フローシート試験におけるネプツニウムの挙動評価から、PUREX プロセス内でネプツニウムをプルトニウム製品中に回収することは可能であり、そのための要件として、早期分配方式の場合、共除染部の二相間の物質移動の過程での水相中におけるNp(V) からNp(VI)への酸化反応速度の促進(特に遠心抽出サイクル条件では必要)、また分配部では還元剤としてHAN を使用することが重要であるとした。なお改良PUREX プロセスでは、酸分配条件でのNp(VI)の分配挙動及びin situ 電解酸化過程でのNp(IV, V)のNp(VI)への酸化挙動の検討が必要である。

4-2節ではTRUEX法による高レベル廃液中のTRU核種分離挙動を実高レベル抽出廃液を用いた試験の結果から論じた。TRUEX法は種々の溶液からTRU核種を選択的に回収することを目的に開発された方法であるが、 α - 廃液からのTRU 核種の分離を主な研究目標とし、高レベル廃液のような複雑な組成の溶液を対象とした分離研究は少なく、殊にPUREX の実高レベル廃液を用いた向流多段抽出試験でのTRU 核種抽出挙動についての報告は皆無であった。そこで本研究では対象液を高速炉燃料再処理試験で生じた高レベル抽出廃液とし、0.2M ϕ D [TB]CMPO-1.0~1.4M TBP-n · dodecaneのTRUEX 溶媒を用い、回分式及び小型ミキサセトラによる向流多段抽出試験を実施し、TRUEXプロセスの特徴、性能を明確化するとともに、研究課題を抽出することとした。これらの基礎試験結果を基に、更なる選択性の向上或いはソルト・フリー化を指向したTRUEX フローシートの改良研究を実施した。TRUEX 法による高レベル廃液中のTRU 核種分離プロセスの主な結果は以下の様にまとまる。

1. 高レベル抽出廃液中のTRU(III, IV, VI)核種は広範囲な硝酸濃度領域から定量抽出することが可能であった。Np(V) は非抽出性であったが、高硝酸酸性下 (>5M) で充分不均化平衡させた場合見かけの分配比を有為向上させ、易抽出化することが可能である。
2. 核分裂生成物の内、アンチモン、セシウムは廃液中に容易に移行するが、希土類核種、ジルコニウム、モリブデン、及びルテニウムの一部は易抽出性であった。しかしながら、高レベル廃液中にシュウ酸を 0.03M添加することでジルコニウム及びモリブデンを非抽出性に転換できる。ルテニウムにはシュウ酸の添加効果はないが、高レベル廃液を高硝酸濃度化 (>7M)す

ることで大部分を非抽出化することが可能である。また、洗浄部でのダブルスクラブ及び高pH下の溶媒洗浄も除去に効果的である。

3. 高レベル抽出廃液(HAR)を処理する場合 TRUEX溶媒のCMPOの添加量は TBPに対し 1/5でよい(CMPO0.2M-TBP1.0M-n · dodecane)が、被抽出種濃度が高い高レベル濃縮廃液(HLLW)を対象とする場合、第三相の生成を回避するため、TBP 濃度及び操作温度の増加等の変更が必要である。例えば高レベル濃縮廃液を未希釈のまま処理する場合、TBP濃度 \geq 1.4M、操作温度 \geq 40°Cが推奨される。

4. γ 線で0~10⁷R照射した劣化TRUEX 溶媒中の不純物に対して、シュウ酸ヒドラジン、炭酸ヒドラジン及び炭酸ソーダによる洗浄試験を実施し、ルテニウムの洗浄が各洗浄液のpH値で整理できることを明らかにした。ウランについても同様の挙動が得られた。このことから高pH性のソルト・フリー洗浄剤の逆抽出操作への適用の可能性が示唆される。

5. TRUEX 法によるHAR 処理では、むしろ供給液の高硝酸濃度化がネプツニウム、ルテニウム分離効率の向上の為に有効であった。高レベル廃液中からの TRU核種除去に関して、除染係数として $>10^3$ が得られたが、最終値ではなく更に高めることは可能と考えられる。

6. ルテニウムの一部及び大部分のプルトニウムがTRUEX 溶媒へ強固に配位した。しかしながら逆抽出部で希硝酸、HAN、シュウ酸及び炭酸ソーダを組み合わせたことにより、溶媒中への移行量をプルトニウムで約20%に、ルテニウムで<0.1%にそれぞれ低減化できた。特に最終段の炭酸ソーダ洗浄が両核種の除去に有効である。本法はソルト・フリーではないが廃溶媒の処分時等における非定常的な除染に使用できる見通しを得た。

以上の研究成果を基に、第5章においてはソルト・フリー化したPUREX プロセスとTRUEX プロセスの二つの抽出サイクルで構成した新しい再処理システムを提案した。

本論文は再処理 PUREXプロセスから生ずる放射性廃棄物の低減を企図して、プロセス廃液中の塩及び長寿命 TRU核種を低減化するための PUREXプロセスの改良研究及び新抽出プロセスの研究をまとめたものである。第3章で述べたソルト・フリー PUREXプロセス技術の幾つかは次世代型の高速炉燃料再処理プロセスの基盤技術として、遠心抽出器及び in situ電解酸化槽による実高速炉使用済燃料を用いた実規模検証試験に移されることになる。また第4章で論じたTRUEX法はPUREX溶媒を基礎溶媒としているので、PUREXプロセスとの両立性が良く、PUREXの装置技術が転用できる利点大きい。従って工学レベルにおいても、ソルト・フリーPUREX プロセスと両立しそれを補完しうるプロセスとしてその成立が期待できる。両プロセスは、本論文で提案する“高度化再処理システム”の要素技術として、互いに連携した研究開発が必要であ

る。将来的には更に核種分離機能に優れ、対環境浄化性に富み、核不拡散性に抵抗性のある新しい抽出剤及び分離フローシートを開発する必要がある。本研究の成果はこの先端的な研究開発にも生かされると考えられる。

謝 辞

本研究は、昭和62年より平成2年の間に動力炉・核燃料開発事業団 東海事業所 再処理技術開発部において行った高速炉使用済燃料再処理技術開発のプロセス研究の一部、及び平成2年から平成4年の間の湿式TRU核種分離研究を主にまとめたものである。また昭和56年から昭和57年のKfK留学、昭和57年から昭和61年の間の軽水炉燃料再処理技術開発はこれらの研究の礎となっており、論文の一部を構成している。

本研究に対して、東京大学工学部システム量子工学科の鈴木篤之教授並びに榎田洋一助教授、また東京大学工学部附属原子力工学研究施設の田中知助教授には有益な討議と助言をいただいた。また本論文のまとめについても、終始御指導、御教示を賜り、本論文の推敲においても多大の労をとっていただいた。ここに深く感謝する次第である。

本研究の遂行にあたり、山村修再処理工場長、岸本洋一郎核燃料施設計画部長にはPUREX法に関する研究遂行に御指導を賜った。田村伸彦研究員、鷺谷忠博研究員及び近藤賢計研究員にはPUREX法の研究に精力的な協力をいただいた。また榎原英千世核燃料サイクル部長には本研究をまとめる機会を賜った。大西絃一再処理技術開発部長、河田東海夫再処理技術開発部長代理及び富樫昭夫プロセス・分析開発室長にはTRUEX法に関する研究の遂行に御指導を賜るとともに、本論文の執筆にあたっては多大の便宜をはかっていただいた。また根本慎一副主任研究員には終始TRUEX法に関する研究に精力的な協力をいただいた。

本論文をまとめるにあたって、再処理技術開発部次長の権田浩三博士には絶えず御指導・御教示と激励を賜り、論文の推敲に多大の労をとっていただいた。ここに心からの感謝の意を表し厚く御礼申し上げる次第である。

発表論文目録

- 1) Stoff- und Energiebilanz für die Elektrooxidation von Hydrazin/UV in den Elektrooxidationszellen (ROXI) der PUTE, KfK 04. 01. 06p 39B PWA 20/83/5/83. M. Ozawa und U. Galla (1983)
- 2) Corrosion of Type 304 Stainless Steel in Concentrated Plutonium Nitrate Solution. Journal of Nuclear Science and Technology, 22 (1), pp68-69 (1985) M. Ozawa, O. Yamamura and K. Gonda
- 3) Corrosion Behavior of Ti and Zr in Dissolution Process for Spent Nuclear Fuel Reprocessing. Journal of Nuclear Science and Technology, 22 (7), pp584-586 (1985) M. Ozawa, S. Yasu, O. Yamamura and K. Gonda
- 4) Some Chemical Aspects of Solvent Extraction Performance in the Tokai Reprocessing Plant. International Solvent Extraction Conference (ISEC' 86) Preprints Vol.1 p91-98 (1986) M. Ozawa, K. Koyama and T. Yamanouchi
- 5) The Extraction Behavior of Some Noticeable Nuclides in the Tokai Reprocessing Plant. International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD '87), Proceedings Vol. I, p161-168 (1987) T. Yamanouchi, N. Sasao, M. Ozawa and H. Yamana
- 6) Application of Salt-Free Technology to the PUREX Process for FBR Fuel Reprocessing. International Solvent Extraction Conference (ISEC' 90), Process Metallurgy 7A p603-608 (1990) M. Ozawa, N. Tamura, R. Yamamoto, T. Kawata and S. Hayashi
- 7) Salt-Free PUREX Process Development. International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD' 91), Proceedings Vol. II p729-734 (1991) M. Ozawa, S. Nemoto, Y. Ueda, T. Washiya, S. Miyachi, T. Kawata and S. Hayashi
- 8) Mechanism for Solvent Cleanup Process Using Salt-Free Reagents, ibid., Proceedings Vol. II p1134-1139 (1991) M. Ozawa, N. Tamura, R. Shimizu, T. Kawata, T. Nakamura, T. Fukasawa, N. Uetake and Y. Kondo
- 9) 二座配位型抽出剤による再処理高レベル廃液中のアクチノイド元素の湿式分離研究、PNC TN1340 92-002 ISSN 0289-6605 (1992) 小沢正基、根本慎一、河田東海夫

- 10) Partitioning of Actinides and Fission Products in Highly-Active Raffinate from Purex Process by Mixer-Settlers. Solvent Extraction and Ion Exchange, Vol. 10, No. 5 (1992) M. Ozawa, S. Nemoto, A. Togashi, T. Kawata and K. Onishi
- 11) 抽出技術の高度化とアクチノイドの分離、原子力学会誌、Vol. 34, No. 7 (1992) 小沢正基
- 12) Some Modifications of the TRUEX Flowsheet for Partitioning of Actinide Elements in High Level Liquid Waste. International Information Exchange Program on Actinide and Fission Product Separation and Transmutation(1992), in the press by OECD/NEA (1993) M. Ozawa, S. Nemoto, K. Nomura, K. Koma and A. Togashi

特許出願目録

- 1) ビューレックス法におけるU/Pu分配方法、特願平 3-253526
平成3年10月1日
鷺谷忠博、小沢正基、河田東海夫、林正太郎
- 2) 三価プルトニウムの四価プルトニウムへの酸化方法、特願平 3-257821
平成3年10月4日
小沢正基、鷺谷忠博、河田東海夫、林正太郎
- 3) 使用済溶媒の洗浄および洗浄廃液の処理方法、特願平 3-333050
平成3年12月17日
小沢正基、河田東海夫、田村伸彦
- 4) 核燃料再処理溶解液から有価金属を回収する方法、特願平 4-4468
平成4年1月14日
小沢正基、後藤 稔、小泉健治
- 5) 超ウラン元素の分離に用いられる抽出溶媒の洗浄剤、特願平 5-12155
平成5年1月28日
小沢正基、根本慎一、駒 義和、深沢哲夫、中村友隆、加藤 豊、矢沢紀子

