

再処理溶液からのアメリシウム分離技術の開発[†]鴨志田 守^{††}

現行再処理では、Am や Np は高レベル廃棄物へ移行するが、廃棄物管理負担を軽減する方策の一つとして、Am や Np を回収する研究が進められている。III 価が安定な Am は、このままでは再処理用抽出剤 TBP(リン酸トリ-*n*-ブチル)による回収が困難である。そのため新抽出剤の適用が考えられているが、Am 同様 III 価が安定な希土類元素が混入するので、両者の分離プロセスの追加が必要となる。

本研究では、Am を III 価から VI 価に酸化して TBP 抽出すれば、回収と希土類元素からの分離が同時に行えることに着眼した。Am(III)は、電気化学的方法やペルオキシ 2 硫酸アンモニウム(酸化剤)と硝酸銀(酸化助剤)を用いる化学的方法によって、Am(IV)を経由して Am(VI)に酸化される。酸化速度に優れる化学的方法に着目し、従来不明であった酸化機構と Am(VI)の抽出機構を明らかにした。また、抽出効率向上と二次廃棄物量低減を可能とした。

Keywords:アメリシウム, 分離, 酸化, 抽出, ペルオキシ 2 硫酸アンモニウム, リン酸トリ-*n*-ブチル

Americium (Am) and neptunium (Np) finally transfer to the waste stream in the current PUREX reprocessing process. As an option, some methods have been developed to recover Am and Np from the waste stream to decrease long-term toxicity of the high level waste. The most stable valence state of Am is III, but TBP (tri-*n*-butyl phosphate) which is an extractant used in the PUREX reprocessing does not extract Am(III). Therefore, some special extractants have been developed to recover Am(III). However, they also extract rare-earth elements (REs), which necessitates the separation process for Am from REs.

We have been developing a separation process which consists of valence control of Am to the VI state and its extraction with TBP. This process allows Am recovery from reprocessing solution and Am separation from REs simultaneously. Americium(III) is oxidized to Am(VI) by electrochemical oxidation and chemical oxidation using peroxodisulfate ammonium and silver nitrate. The latter was adopted here because the chemical oxidation reaction proceeds faster than the electrochemical method. Reaction mechanisms of oxidation and extraction were investigated. Based on the mechanisms, we found that extraction efficiency could be improved and waste generation could be minimized.

Keywords: americium, separation, oxidation, extraction, peroxodisulfate ammonium, tri-*n*-butyl phosphate

1 緒言

1.1 背景

現行の PUREX 法では、使用済燃料を硝酸で溶解した溶液からトリ-*n*-ブチルリン酸 (TBP) を用いた溶媒抽出法で U 及び Pu を回収する。ほとんどの核分裂生成核種とマイナーアクチニド (MA: Np, Am, Cm) は TBP で抽出されないで、ラフィネート (抽残液) に移行し、濃縮後高レベル廃棄物として一括ガラス固化される。

ガラス固化体中の核分裂生成核種の大部分は半減期が短く、廃棄物を処分した後 1000 年程度経過すると、毒性がほとんどなくなる。一方、MA には数百年から数百万年の半減期の核種があり、それらの多くが生物学的にインパクトの大きな α 放射体である。高レベル廃棄物の環境負荷を軽減する方策の一つとして、使用済燃料中に生成した Am 等のマイナーアクチニド (MA) を回収することが考えられている[1-3]。その場合、再処理の燃料溶解液から MA を U, Pu とともに回収するか、抽残液や高レベル廃液から MA を回収することが必要となる。本研究では、これらの観点から使用済燃料からの Am 分離法に関する研究を行なった。

1.2 Am の性質と分離

Am は酸性水溶液中では III 価から VI 価の原子価を取

得る。これらのうち、最も安定なのは III 価である。Am(III)は TBP では抽出されないで、再処理溶液から回収するためには、例えば CMPO: *n*-octyl (phenyl)-N,N-diisobutyl-carbamoylmethyl phosphine oxide のように TBP 以外の抽出剤が必要となり[4-7]、希土類元素との分離が困難な場合もある。

Am は III 価以外の原子価では、III 価の希土類元素から高効率で分離できると考えられる。Am(III)を Am(IV)及び Am(VI)へ酸化する際の電位[8]を Table 1 に示す。いずれも高い値であるが、Am(VI)に調整するほうが電位が低く、分離に適用できる可能性が高い。U や Np からの類推で、Am(VI)は種々の試薬で抽出できると期待される。特に TBP は硝酸水溶液から VI 価のアクチニドイオンを良好に抽出する一方、III 価イオンをほとんど抽出しないので、有望な分離試薬である。

1.3 Am の分離フロー

本研究では、Fig.1 の Am の分離フローに関する基礎検討を行った。Am を VI 価に調整すると、共存する Np も VI 価となる。Fig.1(a) のフローでは、再処理の燃料溶解液中で MA を VI 価に原子価調整して、共除染工程で U, Pu とともに抽出する。(b) のフローでは、再処理の共除染工程からのラフィネート中で MA を原子価調整して抽出する。原理的には、Am の原子価調整法を確立して TBP 抽出条件を明確化すれば、Fig.1 のいずれの分離フローにも適用できる。

[†] Development of Separation Techniques of Americium from Reprocessing Solution, by Mamoru Kamoshida (kamosida@erl.hitachi.co.jp).

^{††} (株)日立製作所 電力・電機開発研究所 Power & Industrial Systems R&D Laboratory, Hitachi, Ltd. 〒319-1221 日立市大みか町 7-2-1

Table1 Electrode Potentials of Am

Pair	Reaction	Potential(V)
Am(IV)/Am(III)	$Am^{4+} + e^- = Am^{3+}$	2.34
Am(V)/Am(III)	$AmO_2^+ + 4H^+ + 2e^- = Am^{3+} + 2H_2O$	1.70
Am(VI)/Am(III)	$AmO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- = Am^{3+} + 2H_2O$	1.75

2 Am 分離技術の基礎検討

Am の VI 価への原子価調整と Am(VI) の TBP 抽出を基礎的に検討した。第一の課題は、高収率で Am(VI) を調整することである。試薬が安定で可溶性であること及び高い反応速度が期待されることから、ペルオキソ二硫酸塩と銀化合物を酸化剤として使い、Am(VI)が高収率で生成する条件を明確化した。第二の課題は、Am(VI)の TBP 抽出特性を評価することである。従来、Am(VI) は TBP により安定に抽出できないとされてきた[9]。そこで Am(VI)が安定に抽出できる条件を明確化し、抽出挙動を明らかにした。

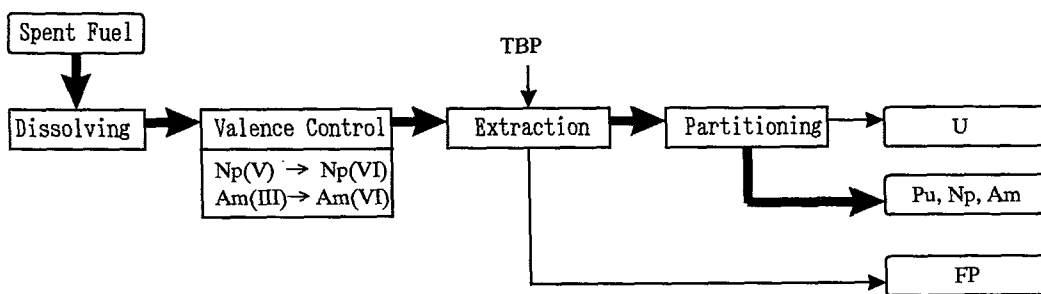
2.1 実験

2.1.1 Am(VI)の原子価調整実験

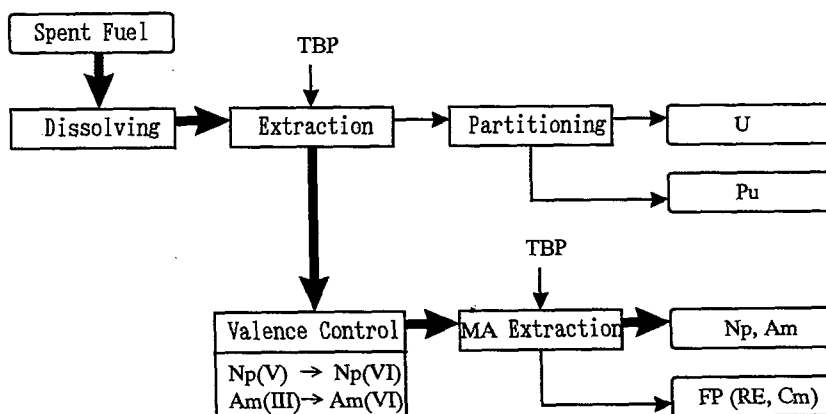
Am を硝酸銀とともに硝酸水溶液に溶解した。このとき液量は 0.6 ml, Am 濃度は $1 \times 10^{-4} M$ とした。試料溶液全量をマイクロ吸光セルに移して加温し、固体の $(NH_4)_2S_2O_8$ を所定濃度になるように添加して反応を進行させ、同時に分析を行なった。

2.1.2 Am(VI)の TBP 抽出実験

Am(VI)溶液を調製し、必要に応じて濃硝酸を添加して硝酸濃度を調整した。吸光分析によって抽出前の Am の原子価と濃度を確認し、水相試料とした。有機相試料として、TBP/n-ドデカンに硝酸を予備平衡化させて用いた。抽出実験は次の手順で行なった。水相試料と有機相試料を同量ずつ分取し、所定時間振とうした。遠心分離により分相した後、両相から一部ずつ分取して γ 線スペクトルを測定し、Am の分配比を求めた。これと平行して、いくつかの試験条件では、吸光光度法により Am の原子価の確認し、また分配係数を再評価した。



(a) Flow of separation of Np and Am from dissolved fuel solution



(b) Flow of separation of Np and Am from raffinate of spent fuel reprocessing

Fig.1 Flow of minor actinides separation

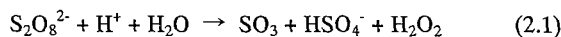
2.2 硝酸水溶液におけるAm(VI)の調整とTBP抽出

2.2.1 Am(VI)の原子価調整

種々の濃度の硝酸水溶液中で0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と0.01 M AgNO_3 とを用いてAm(VI)を調製した。このときの酸化剤濃度、温度及び時間は、Am(VI)の調製に一般的に用いられる条件を調べて設定した[10,11]。Am(VI)の収率の硝酸濃度依存性をFig.2に示す。Am(VI)の収率は硝酸濃度の増加とともに低下した。次に硝酸濃度を0.1 Mで一定とし、 NaNO_3 を用いて NO_3^- 濃度を変えた試料溶液中でのAm(VI)の収率を調べ、Fig.2に併せて示した。 NO_3^- 濃度だけを增加させても、Am(VI)の収率はあまり低下しなかった。これらから、硝酸濃度の増加によりAm(VI)収率が低下するのは、主として H^+ の影響であることが分かった。

燃料溶解液や高レベル廃液等の再処理溶液は2~3 Mの H^+ を含む。そのため、従来の条件では、定量的にAm(VI)を生成させるために再処理溶液の脱硝や中和が必要となる。燃料溶解液の H^+ 濃度を0.1~0.2 Mにすると、Pu(IV)が加水分解するので、臨界の問題が生じる。またZrやMo等の核分裂生成核種が沈殿するので、共除染工程の前に沈殿分離操作が必要になる。溶解液だけではなく、共除染ラフィネートや高レベル廃液を脱硝した場合も、核分裂生成核種が沈殿する。これらのことから、酸濃度が高い水溶液中でAm(VI)を高収率で生成させる必要がある。

酸濃度が高い溶液中でAm(VI)の収率が低下するのは、従来、次の反応で生成する H_2O_2 がAm(VI)を還元するためとされてきた[10,11]。

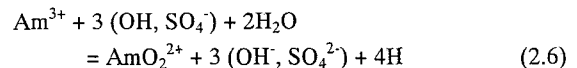
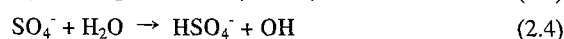
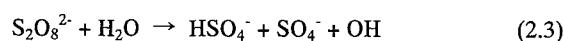


H_2O_2 が影響しているのであれば、 H_2O_2 を分解する試薬を添加すれば、高い H^+ 濃度の水溶液中でも高収率でAm(VI)が得られるはずである。そこで、 H_2O_2 を触媒的に分解する $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ を添加してAm(VI)の収率を調べた。Fig.2にはその結果も併せて示す。結果として、Am(VI)の収率は変わらなかった。次に、 H_2O_2 の生成量を調べた結果、検出限界値(1×10^{-6} M)以下であった。以上より、 H_2O_2 はAm(VI)の収率を下げる要因としては作用し得ないことが分かった。そこで次に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ の関与する反応を再度検討して、Am(VI)の収率が酸濃度依存性を示す機構を推定した。

酸性水溶液中では、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ は次のように存在している[12]。



このうち $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ は熱分解及びAgによる触媒分解の結果、OHや SO_4^- 等の酸化性ラジカルを生成し、これらがAmを酸化する。



一方、 HS_2O_8^- は別な経路で分解し、酸化力の強いラジカルを生成しない[12]。そのため、 H^+ 濃度が高くなると、式(2.3)~(2.5)の反応による酸化性ラジカルの生成量が少なくなり、Am(VI)の収率が低下すると考えられる。逆に、 H^+ 濃度が高い溶液中でも $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度を高めると酸化性ラジカルの生成が確保できるので、Amの収率を高くできると予想される。種々の濃度の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ でAmを原子価調整した結果をFig.3に示す。 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度とともにAm(VI)の収率は高くなり、1 Mの硝酸水溶液中では1.5 Mの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ によって90%の収率が得られた。再処理溶液の酸濃度は約3Mであるが、1 Mに調整してもPu(IV)の加水分解や核分裂生成核種の沈殿は起きない。

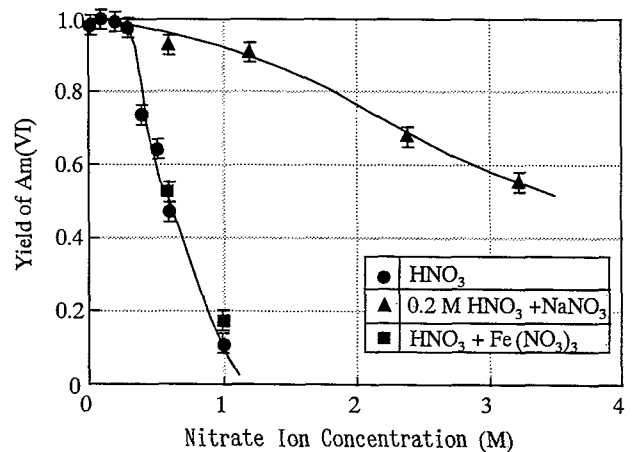


Fig.2 Yield of Am(VI) in the solution of various nitrate ion concentrations

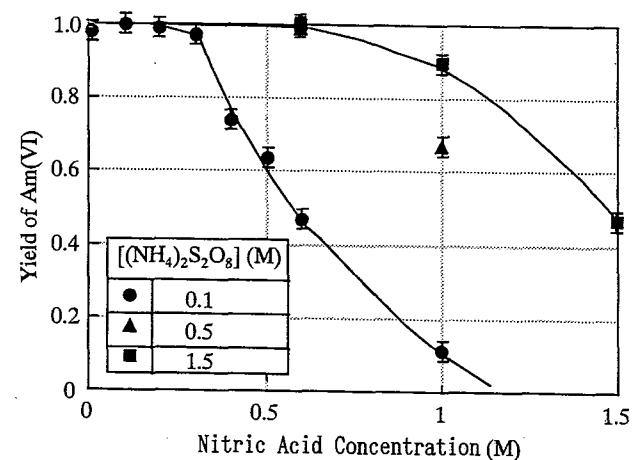


Fig.3 Yield of Am(VI) in nitric acid solutions with various concentrations of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

次に、反応温度を変えて Am(VI) の生成挙動を調べた。その結果を Fig.4 に示す。70 °C と 55 °C とでは、55 °C のほうが Am(VI) 収率は低かった。一方、温度を 70 °C より高くしても Am(VI) の初期収率は変わらず、さらに Am(VI) の割合は時間とともに減少した。これは、水による Am(VI) の還元が速くなったためである。安定かつ定量的に Am(VI) を調整するための温度条件は 70 °C である。

再処理溶液を脱硝あるいは中和して、 H^+ 濃度を 1 M に調整すれば、約 1.5 M の $(NH_4)_2S_2O_8$ と 0.01 M $AgNO_3$ により Am を VI 価に原子価調整できる。再処理溶液の酸濃度を 1 M に調整しても Pu(VI) の加水分解や核分裂生成核種の沈殿は起きない。これらから、 $(NH_4)_2S_2O_8$ と $AgNO_3$ を用いた原子価調整法が再処理溶液に適用できる見通しが得られた。

2.2.2 Am(VI) の TBP 抽出

Am(VI) の TBP 抽出は、次のような 2 通りの方法で実験した。

- Method 1 : 0.1 M の硝酸水溶液 (70 °C) 中で、0.1 M の $(NH_4)_2S_2O_8$ と 0.01 M の $AgNO_3$ により Am を VI 価に調整した。室温に冷却後、濃硝酸を添加して、酸濃度を所定の値に調整した後、TBP で抽出した。この実験は、Am を定量的に VI 価にして分配係数を求めることを目的とした。
- Method 2 : 1.0 M の硝酸水溶液 (70 °C) 中で、1.0 M の $(NH_4)_2S_2O_8$ と 0.01 M の $AgNO_3$ により Am を VI 価に調整した。室温に冷却後、硝酸濃度を調整しないで TBP で抽出した。この実験は、実際に想定される条件における Am(VI) の抽出挙動を調べることを目的とした。

Method 1 で得られた Am(VI) の分配係数を Fig.5 に示す。分配係数は 2 分以降は一定している。抽出操作後に水相に残った Am の原子価を吸光分析すると、還元生成物で

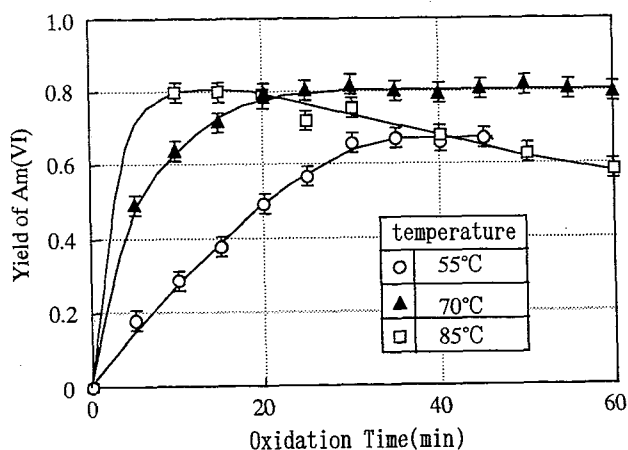


Fig.4 Kinetics for the oxidation of Am(III) to Am(VI) in 1M nitric acid solution

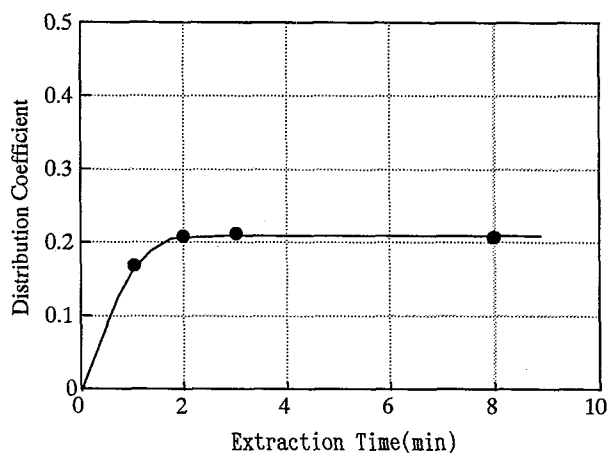
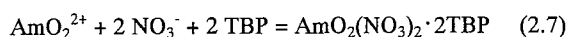


Fig.5 Dependence of distribution coefficient of Am(VI) on extraction time

ある Am(V) 及び Am(III) は検出されなかった。ただし、Am(V) はモル吸光係数 (ϵ) が約 $60 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ と小さいので、生成しても検出されないことが懸念される。そこで、 γ 線測定により求めた分配係数と抽出前後の Am(VI) の吸収ピーク高さの変化から求めた分配係数を比較した。その結果、両者は一致した。以上より、Am(VI) は安定に抽出できることを確認した。

次に、種々の硝酸及び TBP 濃度において Am(VI) の分配係数を調べた。結果を Fig.6 に示す。Am(VI) の分配係数は、有効 TBP 濃度及び硝酸イオンの平均活量のそれぞれ 2 乗に比例した。Am(VI) の TBP 抽出反応式は、U(VI) や Np(VI) と同様に、次のように記述できることが分かった。



次に Method 2 で求めた Am(VI) の分配係数を Fig.7 に示す。Method 2 では、Am(VI) を調整した後硝酸濃度を調整しなかったため、分配係数の有効 TBP 濃度への依存性だけを調べた。分配係数は、有効 TBP 濃度の 2 乗に比例した。TBP はイオン会合性の抽出剤であることから、抽出反応は式 (2.7) と同様である。

Method 1 と 2 で求めた分配係数を比較すると、同じ硝酸濃度及び TBP 濃度で求めたにもかかわらず、Method 2 で得た値は Method 1 で得た値の約 1/3 程度であった。 $(NH_4)_2S_2O_8$ は熱及び Ag 触媒の作用により分解し、 SO_4^{2-} を生成する。水相中の SO_4^{2-} 濃度を分析すると、添加した $(NH_4)_2S_2O_8$ 濃度に応じて、 SO_4^{2-} 濃度が Method 1 と 2 では 1 桁異なることが分かった。Am(VI) が硫酸錯体を生成する反応 (2.8) が抽出反応 (2.7) と競合するため、Method 2 のほうが共存 SO_4^{2-} 濃度が高いことから分配係

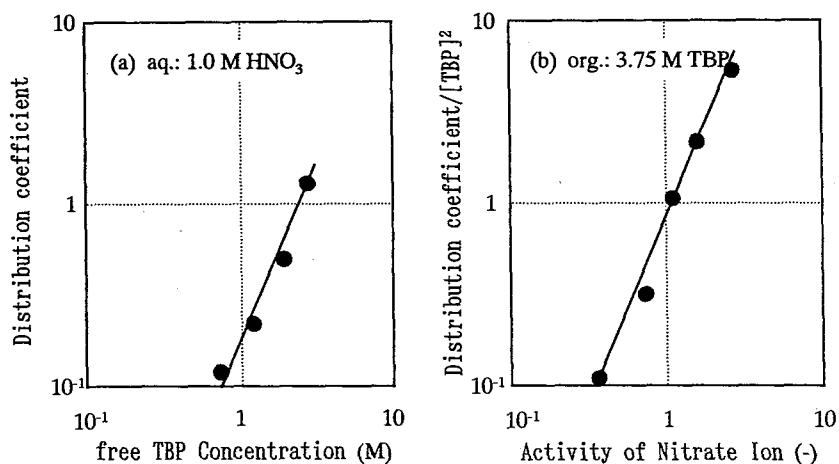


Fig.6 Cross section of disposal tunnel

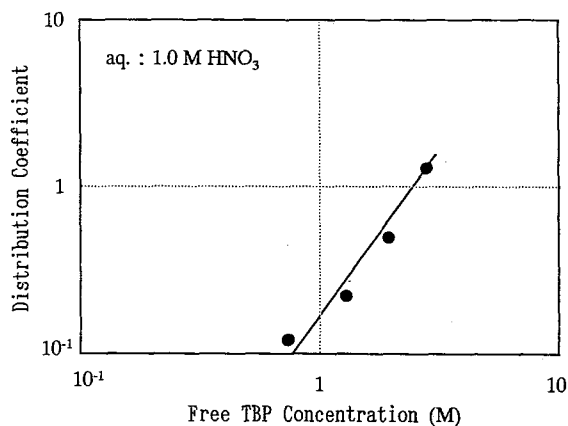
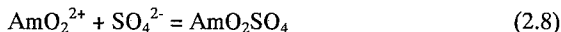


Fig.7 Dependence of distribution coefficient of Am(VI) on the concentration of free TBP, obtained by extraction method 2

数が小さくなる.



2.2.3 化学的酸化法を利用した Am 分離法の成立性

Am を原子価調整する際には、再処理溶液の H⁺濃度を 1M に調整し、約 1.5 M の(NH₄)₂S₂O₈を添加する。このとき、Np(V) は Np(VI) となる。(NH₄)₂S₂O₈濃度が高いので、Am(VI) 及び Np(VI) の抽出効率は低いが、TBP 濃度を高めれば、1 以上の分配係数で抽出できる。また、SO₄²⁻は III 価イオンとも錯形成するので、SO₄²⁻濃度が高くなるにつれて、Fig.8 に示すように希土類元素の分配係数も低下する。そのため、高濃度の(NH₄)₂S₂O₈を加えた場合でも Am(VI) と Np(VI) を III 価の希土類から高い分離係

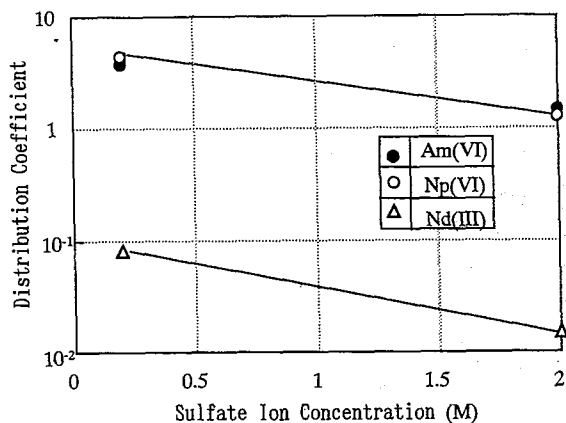


Fig.8 Dependence of distribution coefficient of Am(VI) on the concentration of SO₄²⁻

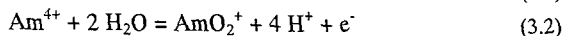
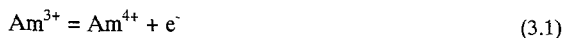
数 (~50) で分離できる。以上より、VI 価に原子価調整して TBP 抽出する分離法が成立する見通しを得た。

3 Am 分離技術の改良

これまで述べてきた分離法では、原子価調整に高濃度の(NH₄)₂S₂O₈を用いる。(NH₄)₂S₂O₈には S が揮発成分として含まれているので、高濃度で加えると高レベル廃棄物量が増加する。また、(NH₄)₂S₂O₈は分解して SO₄²⁻を生成し、VI 価のアクチニドと錯形成するので、抽出効率が低下する。これらを解決するために、低い酸化剤濃度で Am(VI)を調整する方法を検討した。

3.1 改良原子価調整法の原理

Am(III) から Am(VI) が生成する過程は、次のように考えられる。



このうち、式(3.1)の反応の電位は 2.34 V と非常に高い。そのため、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度を高めて酸化性ラジカルを生成させないと、平衡は Am^{3+} に片寄ってしまう。Am(VI) に選択的な錯化剤が存在すると、式(3.1) と次の式 (3.4) の反応によって、同じ $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度でも Am(VI) (= $\text{Am}^{4+} + \text{AmL}^{4+}$) の割合が増える。



Am(VI) から式 (3.2), (3.3) の反応により Am(VI) を生成させるには、錯形成していない Am^{4+} が存在するように錯化剤を添加すればよい。このような Am(VI) の調製法として、リンタングステン酸カリウム ($\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$) を錯化剤として用いる方法が知られている [13,14]。 $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ が全 Am に比べて十分過剰に存在する場合には、Am(VI) と錯形成して安定化する。一方、 $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を全 Am よりも少ない場合、錯形成していない Am^{4+} が生成するので、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ によって AmO_2^+ 及び AmO_2^{2+} に逐次酸化される。このとき、文献 [13,14] によれば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度は約 0.1 M でも Am(VI) が生成する。本研究ではリンタングステン酸塩として $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を新規に合成して用いた。アンモニウム塩を用いたのは、不揮発成分の添加を最小限にするためである。

3.2 実験

3.2.1 Am の原子価調整実験

Am を 0.01 M AgNO_3 と $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ の硝酸水溶液に溶解した。Am 濃度は 1×10^{-4} M とし、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ 濃度は Am との濃度比が所定の値になるように決めた。

試料全量をマイクロ吸光セルに移して吸光分析し、Am 濃度を確認した。これに $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を 0.1 M になるように添加し、温度を一定に保ちながら、所定時間毎に吸光法で Am の原子価を調べた。

3.2.2 Am(VI) の TBP 抽出実験

0.1 M 硝酸水溶液中で 0.1 M $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と 0.01 M AgNO_3 によって定量的に Am(VI) を生成させた。これに $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ と濃硝酸を添加し、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}/\text{Am}$ 比及び酸濃度を調整した。TBP を添加して一定時間振とうした後、遠心分離で分相した。水相中の Am の原子価状態を吸光度法で調べるとともに、放射線計測により分配比を求めた。

3.3 リンタングステン酸塩の適用性

3.3.1 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ 共存下の Am の原子価調整

種々の $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}/\text{Am}$ の溶液に $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.1 M) と AgNO_3 (0.01 M) を添加して、Am の原子価の変化を調べた。Fig.9 には、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ が過剰に存在する場合の原子価の変化を示した。Am(III) から Am(VI) が生成し、約 30 分で平衡に達した。Am(VI) の収率は、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ と Am の濃度比とともに高くなり、濃度比が 15 以上では定量的に Am(VI) が生成した。Fig.10 には、PW/Am 比が 1 よりも小さい場合の Am の原子価の変化を示した。この場合、Am(VI) を経由して Am(VI) が生成した。Am(VI) の収率は、硝酸濃度が 3 M のときには 90 % であったが、1.5 M では定量的に Am(VI) が得られた。この時の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度は 0.1 M であり、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を用いない方法と比べて、1/15 の濃度である。

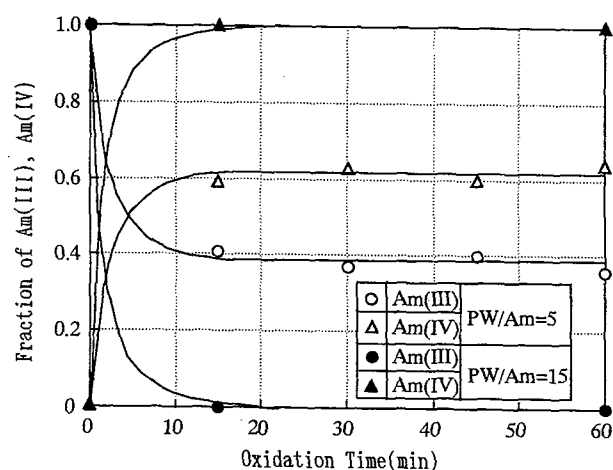


Fig.9 Oxidation behavior of Am in the presence of excess $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

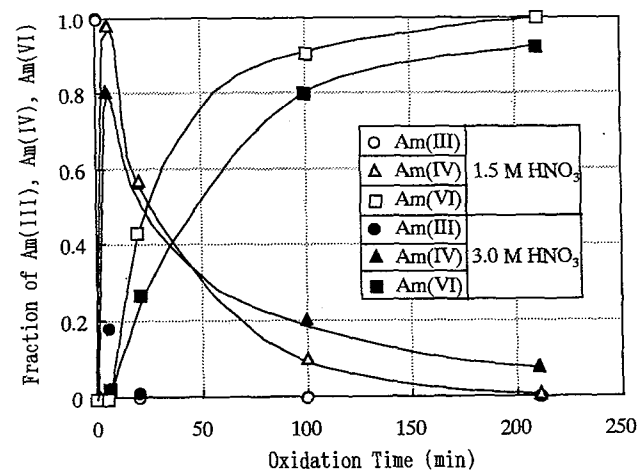


Fig.10 Oxidation behavior of Am in the presence of deficient $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

3.3.2 リンタングステン塩共存下の Am(IV), Am(VI)の TBP 抽出

$(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ が過剰に存在する条件で Am(IV)を生成させて、TBP で抽出した。抽出後の Am の原子価状態を分析すると、約 30 %が Am(III) に還元されていた。また、Am(VI) の分配係数は 0.03 程度でしかなかった。本来 IV 価のアクチニドは、Pu(VI) に代表されるように、TBP で抽出されるはずである。Am(VI) も同様と予想していたが、実際には Am^{4+} が $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ と陰イオン錯体を形成するため、小さな分配係数になったと考えられる。

次に、Am(VI)の溶液に $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を添加して TBP 抽出した。種々の抽出条件で求めた分配係数を、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を添加しないで求めた値と比較して Fig.11 に示した。

Am(VI) の分配係数はほぼ一致し、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ は Am(VI) の抽出に影響しないことが分かった。また、Am(III)の分配係数も $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ の有無によらず、ほとんど同じであった。これらのことから、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ は IV 価のアクチニドと錯形成して TBP 抽出の分配係数を大幅に下げることが、III 価や VI 価のアクチニドイオンとは錯形成しにくいと考えられる。

III 価の希土類は Am(III) と同等の分配係数を示すので、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ 共存下で Am(VI) が希土類元素から分離できることが確認できた。

Am を TBP 抽出で分離するためには、VI 価に原子価調整する必要がある。そのためには Am よりも低濃度の $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を添加すればよい。この場合、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を添加しない方法に比べて、1/15 の濃度の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ で Am(VI) が調整できた。また、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ は Am(VI) の TBP 抽出に影響しないことを確認した。今後、再処理溶液中に存在する核分裂生成核種やアクチニドの影響を考慮して、最適な原子価調整条件を見出すことが課題であるが、Am の分離法を高度化できる見通しを得た。

結言

使用済燃料から Am を回収するため、Am(VI)の調製方法と TBP 抽出を基礎的に検討し、以下の結論を得た。

- (1) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と AgNO_3 により Am を III 価から VI 価へ酸化した。再処理溶液相当の高濃度硝酸溶液中での Am 酸化には、酸化剤濃度の増加が有効であることを明らかにし、1mol/L 硝酸中で 1.5 mol/L 以上の酸化剤により、90 %の収率で Am(VI) を調製できた。
- (2) Am(VI) の TBP による抽出挙動を調べた。Am(VI) は U(VI) と同様に硝酸イオンと TBP が 2 つずつ配位し

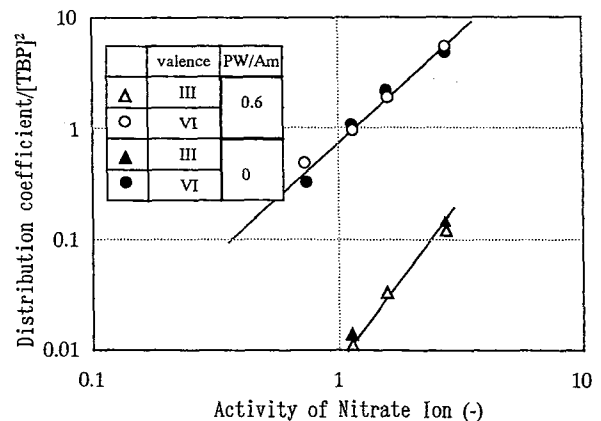


Fig.11 Extraction behavior of Am(VI) in the presence of $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$

て抽出されることを明確にした。また、酸化剤由来の硫酸イオンと Am(VI)との錯形成が TBP による抽出と競合し、酸化剤濃度の増加とともに抽出効率が低下することを見出した。

- (3) 廃棄物量低減と抽出効率向上のため、 $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を錯化剤として用いて Am(VI) を調製した。Am に対して不足当量の $(\text{NH}_4)_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ を添加することにより、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 濃度を 1/15 に低減でき、約 4 倍の抽出効率が得られた。

尚、本研究成果の詳細は下記の論文で発表した。

- Kamoshida, M., Fukasawa, T., Kawamura, F.: Preparation of Hexavalent Americium in Nitric Acid. *J. Nucl. Sci. Technol.* **32**(8), 779-786 (1995).
- Kamoshida, M., Fukasawa, T.: Solvent Extraction of Americium(VI) by Tri-*n*-Butyl Phosphate. *J. Nucl. Sci. Technol.* **33**(5), 403-408 (1996).
- Kamoshida, M., Fukasawa, T., Kawamura F.: Valence Control and Solvent Extraction of Americium in the Presence of Ammonium Phosphotungstate. *J. Nucl. Sci. Technol.* **35**(3), 185-189 (1998).

参考文献

- [1] Kubota, M., Morita, T.: Preliminary assessment of four group partitioning process developed in JAERI. *Proc. of Int. Conf. on Future Nuclear Systems, Global'97*, **1**, Yokohama, Japan, October 5-10, 1997, pp.458-462 (1997).
- [2] Koma, Y. et al.: Trivalent f-element intra-group separation by solvent extraction with CMPO-complexant system. *J. Nucl. Sci. Tech.*, **35**(2), 130-136 (1998).
- [3] Adnet, J. M. et al.: The development of the SESAME process. *Proc. of Int. Conf. on Future Nuclear Systems*,

- Global'97*, 1, Yokohama, Japan, October 5-10, 1997, pp.592-597 (1997).
- [4] Shulz, W. W., Horwitz, E. P.: The TRUEX process and the management of liquid TRU waste. *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1191-1210 (1988).
- [5] Weaver, B., Shoun, R. R.: Comparison of some monoacidic organophosphorus esters as lanthanide-actinide extractors and separators. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1909-1917 (1971).
- [6] Moore, F. L.: New technique for the separation of trivalent actinide elements from lanthanide elements. *Anal. Chem.*, **33**, 748-751 (1961).
- [7] Chen, J., Zhu, Y., Jiao, R.: The separation of Am from lanthanide by purified Cyanex 301 extraction. *Sep. Sci. Tech.*, **31**, 2723-2731 (1996).
- [8] Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W. 著, 清瀬量平 訳: 原子力化学工学 第 III 分冊 使用済燃料とプルトニウムの化学工学, 日刊工業新聞社, 東京, pp.83-102 (1983).
- [9] Zangen, M.: Some aspects of synergism in solvent extraction-III. Am(III) and Am(VI) in nitric acid. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1963-1999 (1966).
- [10] Moore, F. L.: Separation of americium from other elements: Application to the purification. *Anal. Chem.*, **35**, 715-719 (1963).
- [11] Musikas, C., Germain, M., Bathelier, A.: Americium-curium separation by means of hexavalent americium using a centrifugal contactor. *Actinide Separations (ACS Symposium Ser. 117)* (Navratil, J. D. and Schulz, W. W. ed.), Honolulu, Hawaii, April 3-5, 1979, pp.157-173 (1980).
- [12] Fronaes, S.: On the mechanism of the thermal decomposition of peroxodisulfate ion in moderately acidic solutions. *Acta Chim. Scand.*, **A40**, 572-578 (1986).
- [13] Adnet, J. M. et al.: The selective extraction of oxidized minor actinides: A possible route for the actinex program. *Proc. of Int. Conf. on Future Nuclear Systems, Global'93*, **2**, Seattle, September 12-17, 1993, pp.1008-1014 (1993).
- [14] Milyukova, M. S. et al.: Americium (III) and americium(IV) complexing in nitric acid solutions containing potassium phosphotungstate. *Soviet Radiochemistry*, **25**(6), 706-713 (1983).