

# Hydrometallurgiset erotusmenetelmät

Kirjoittajat: Airi Paajanen  
Risto Harjula

Julkisuus: Julkinen

<b>Suorittajaorganisaatio ja osoite</b> VTT Prosessit, Ydinenergia PL 1604 02044 VTT	<b>Tilaaja</b> Kauppa- ja teollisuusministeriö PL 32 00023 Valtioneuvosto	
<b>Projektin vastuhenkilö</b> Markku Anttila	<b>Tilaajan yhdyshenkilö</b> Anne Väätäinen	
<b>Projektin asiakirjanumero (VTT)</b> ENE4-61T-2001	<b>Tilaajan tilaus- tai viitenumero</b> 12, 13/460/2001, 2/460/2002	
<b>Hankkeen nimi, lyhytnimi ja suoritettunus</b> Suomalainen P&T-tekniikan tutkimus 41P+TRANSMU (C2SU00083)	<b>Raportin numero ja sivumäärä</b> PRO1/T7038/02 44 s. + liitt.	<b>Päiväys</b> 25.2.2003

<b>Projektiraportin nimi ja kirjoittajat</b> HYDROMETALLURGISET EROTUSMENETELMÄT Paajanen, A., Harjula, R.
--

<b>Tiivistelmä</b> <p>Käytetyn ydinpolttoaineen jälleenkäsittelyn nestemäiset erotusmenetelmät ovat pääosin neste-nesteuuttomenetelmiä. Ainoastaan cesiumin ja strontiumin erotukseen on kehitetty myös ioninvaihtoon perustuvia menetelmiä.</p> <p>Perinteinen PUREX-prosessi erottaa 99,9 % uraanista ja plutoniumista. Tehostettu PUREX-prosessi erottaa 98 % liukoisesta teknetiumista ja kaasumaisen jodin kokonaan. Neptuniumista saadaan erotetuksi 99,5 % yhdessä plutoniumin kanssa UREX-menetelmällä. Kehitystyö neptuniumin erottamiseksi on meneillään useassa tutkimuslaitoksessa.</p> <p>Sivuaktidit lantanideista erottavia yhden jakson menetelmiä ovat TALSPEAK, SETFICS, PALADIN ja DIDPA. TALSPEAK on prosessikäytössä oleva menetelmä, ja sen erotuskyky amerikiumille ja curiumille on hyvä, 99,8 %, ja lantanideille kohtalainen, 97,9 %. SETFICSin erotuskyky aktinidien ja lantanidien välillä on vielä puutteellinen. PALADIN ja DIDPA ovat kehitystyövaiheessa. Kahden erotusjakson menetelmistä aktinidit ja lantanidit yhdessä erottavia menetelmiä ovat TRUEX, DIAMEX ja TRPO. Kaikilla näillä menetelmillä on erittäin hyvä erotuskyky, 99,9 %, aktinidi/lantanidi-ryhmälle. TRUEX on prosessikäytössä oleva menetelmä. DIAMEX ja TRPO vaativat vielä optimointia. DIAMEXin etuna on uuttoreagenssi, joka on CHON-yhdiste ja hajoaa poltettaessa hiilidioksidiksi ja vedeksi. TRPON etuna on reversiibelit uutto-ominaisuudet ja hyvä kapasiteetti metalleille. TRUEX ja DIAMEX sopivat vahvojen happoliuosten käsittelyyn.</p> <p>Aktinidit lantanideista erottavia menetelmiä ovat SANEX, ALINA ja CYANEX 301. Kaikki nämä menetelmät erottavat tehokkaasti amerikiumin, mutta curium erottuu hieman heikommin. SANEX erottaa amerikiumista 99,1 %, curiumista 97,5 % ja ALINA amerikiumista 99,9 % ja curiumista 74,2 %. CYANEX 301:n erotuskyky amerikiumille on 99,9 %. Lantanidien erottuminen on SANEXilla hyvä, 99,9 %. ALINA ja CYANEX 301 erottavat 98 % ja 97 % lantanideista. SANEXin etuna on sen CHON-yhdisteet. Amerikiumin erottamista curiumista on tutkittu SESAME-prosessilla. Alustavissa tutkimuksissa ongelmana on ollut orgaanisen reagenssin hajoamistuotteet.</p> <p>Strontiumin erotuksen kruunueettoreihin perustuvia neste-nesteuuttomenetelmiä ovat SREX ja CESE. SREX erottaa strontiumista 99,99 % ja CESE 99,8 %. Erotettaessa strontium ioninvaihdolla saadaan SrTreat-vaihtimella dekontaminointitekijä 10<sup>4</sup>. Cesiumin erotuksessa on käytetty ioninvaihtimina mordeniittia ja AMP-PANia hyvin tuloksin. Erotettaessa cesium ja strontium yhdessä dikarbolidin-nesteuuttomenetelmällä saadaan 99,9 % cesiumista ja strontiumista erotettua. Kun dikarbolidi yhdistetään CMPO-johdannaisen kanssa, saadaan universaali menetelmä UNEX, joka erottaa cesiumista 99,4 %, strontiumista 99,99 %, amerikiumista 99,999 % ja plutoniumista 99,99 %.</p>
--

<b>Jakelu:</b> A. Väätäinen, KTM; K. Rasilainen, J. Leppänen, R. Zilliacus, M. Anttila, VTT PRO; A, Paajanen, R. Harjula, HYRL	<b>Julkisuus</b> Julkinen
--	------------------------------

<b>Projektin vastuhenkilö</b> Markku Anttila	<b>Tarkastus- ja hyväksymisallekirjoitukset</b> Timo Vanttola ryhmäpäällikkö	Seppo Vuori tutkimuspäällikkö
---	--	----------------------------------

## SISÄLTÖ

1	Johdanto .....	3
2	Pääaktinidien erotus .....	4
2.1	PUREX .....	4
2.1	Parannettu PUREX .....	5
2.1.1	Neptunium .....	6
2.1.2	Teknetium .....	7
2.1.3	Jodi .....	8
2.2	UREX .....	8
3	Sivuaktinidien ja lantanidien erotus .....	10
3.1	Yhden erotusjakson menetelmät .....	10
3.1.1	TALSPEAK .....	11
3.1.2	DIDPA .....	13
3.1.3	SETFICS .....	17
3.1.4	PALADIN .....	19
3.2	Useamman erotusjakson menetelmät .....	20
3.2.1	Ensimmäisen erotusjakson menetelmät .....	20
3.2.2	Toisen erotusjakson menetelmät .....	27
3.2.3	Kolmas erotusjakso .....	31
4	Muiden fissiotuotteiden erotus .....	32
4.1	Strontium .....	32
4.2	Cesium .....	34
5	Useiden radionuklidien samanaikainen erotus .....	35
5.1	Cesium ja strontium .....	35
5.2	Aktinidit .....	35
5.3	Cesium, strontium ja aktinidit .....	36
6	Yhteenveto .....	37
7	Kirjallisuusviitteet .....	41

# 1 JOHDANTO

Ydinjätteen erottelulla ja transmutaatiolla (partitioning and transmutation, P&T) tarkoitetaan pitkäikäisten radionuklidien erottamista ydinjätteestä ja niiden muuntamista lyhytikäisemmiksi ja vähemmän radiotoksisiksi, tai jopa stabiileiksi nuklideiksi. P&T tarjoaa mahdollisuuden vähentää loppusijoitettavan ydinjätteen radiotoksisuutta tekijällä 10-100 verrattuna käytetyn polttoaineen suoraan loppusijoitukseen. Tästä syystä P&T on ollut suhteellisen vilkkaan tutkimustyön kohteena etenkin maissa, joissa on käytössä ydinpolttoaineen jälleenkäsittely ja kierrätys (esim. Ranska ja Japani). P&T on nykykäsityksen mukaan teknisesti mahdollista ja ensi askeleet sen suuntaan on jo otettu sekaoksidipolttoaineen (MOX) käytön alkamisen myötä. P&T:n laajemman käyttökelpoisuuden arviointi tulee vaatimaan kuitenkin vielä useiden vuosikymmenten tutkimus- ja kehitystyön. Alan tutkimuksella onkin ollut keskeinen osa Euroopan unionin 4. ja 5. puiteohjelman ydinenergiaohjelmissa ja se tulee jatkumaan myös 6. puiteohjelmassa.

Jos P&T tulisikin käyttöön tulevaisuudessa, se ei poista korkea-aktiivisen jätteen loppusijoituslaitoksen tarvetta eikä helpota sen teknisiä vaatimuksia, mutta se voi lisätä merkittävästi ydinjätteiden loppusijoituksen turvallisuutta etenkin pitkällä aikavälillä, jolla turvallisuusarvioiden luotettavuuden arviointi tulee yhä vaikeammaksi. Täten P&T voisi olla tulevaisuudessa sovitettavissa Suomessa olosuhteisiin. Alan tutkimuksen seuranta ja siihen osallistuminen olisi joka tapauksessa tärkeää Suomen ydinenergianteollisuudelle ja tutkimuslaitoksille, sillä siihen liittyy ydinteknologian uusien ja korkein tietotaito.

P&T-konseptissa kehitteillä olevat radionuklidien erotussovellukset voidaan jakaa hydrometallurgisiin ja pyrometallurgisiin menetelmiin. Hydrometallurgiset menetelmät ovat ydinpolttoaineen jälleenkäsittelyssä nykyisin käytetyn PUREX-prosessin muunnelmia ja jatkokehitelmiä, joissa hyödynnetään orgaanisia nesteuuttoreagensseja. Suomesta löytyy merkittävää hydrometallurgian erotusmenetelmien osaamista etenkin perinteisen kaivosteollisuuden alalla. Tätä voitaisiin mahdollisesti hyödyntää P&T-konseptin apu-toimintojen tutkimuksessa. Nykyisten kehitteillä olevien uuttomenetelmien vakavaksi haittapuoleksi on tunnustettu suuri sekundäärijätteen määrä. Aktinidien ja fissiotuotteiden uuttoprosesseissa syntyy näet suuria määriä keski- ja matala-aktiivisia vesiliuoksia, joiden käsittely perinteisillä menetelmillä (haihdutus, saostus, betonointi yms.) tuottaa suuria määriä loppusijoitettavaa jätettä. Suoraan P&T-konseptiin liittyvää erotusmenetelmien tutkimusta ei ole juurikaan harjoitettu Suomessa. Maassamme on kuitenkin merkittävää osaamista keski- ja matala-aktiivisten ydinjäteliuosten käsittelyn, hydrometallurgisten erotusprosessien sekä suodatusteknologian alalla ja tätä osaamista voitaisiin hyödyntää kansainvälisessä P&T-tutkimuksessa sekundäärijätteen pienentämisen osalta.

Tässä kirjallisuustutkimuksessa luodaan yksityiskohtainen katsaus radionuklidien erotustutkimuksen kansainvälisestä nykytilasta ja sen tulevaista tutkimuslinjoista ja tarpeista. Selvitys kattaa hydrometallurgiset menetelmät, jotka ovat periaatteessa

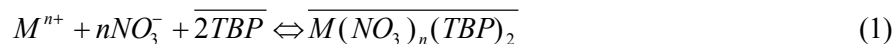
sovellettavissa jo nykyisin teknisesti mahdollisiin, kevytvesireaktoreihin perustuviin transmutaatiokonsepteihin. Pyrometallurgiset menetelmät soveltuvat taas parhaiten uusiin kehitteillä oleviin polttoainekiertoihin ja laitoksiin (nopeat reaktorit ja kiihdytinsysteemit) ja niitä on tarkasteltu toisaalla (Zilliacus & Anttila 2002). Laajaa ja yksityiskohtaista hydrometallurgisten erottelumenetelmien kirjallisuusselvitystä ei ole aiemmin tehty Suomessa.

## 2 PÄÄAKTINIDIEN EROTUS

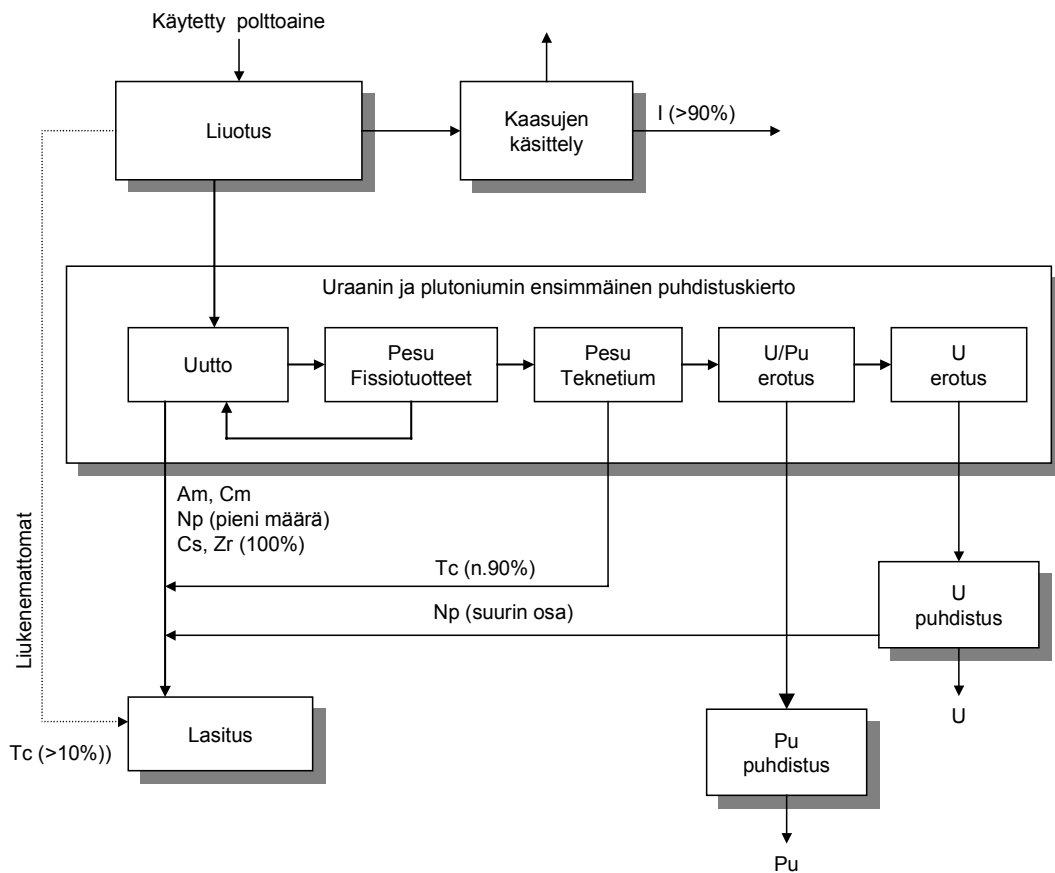
Kevytvesireaktoreiden käytetty ydinpolttoaine on pääosin uraania. Vain noin neljä prosenttia alkuperäisestä uraanista on muuttunut muiksi nuklideiksi fission ja neutroniabsorptiossa. Painon mukaan laskettuna uusista alkuaineista suunnilleen neljäsosa on plutoniumia ja muita aktinideja ja kolme neljäsosaa fissiotuotteita (Anttila 1999). Pääaktinidien, uraanin ja plutoniumin erotusmenetelmä, PUREX, kehitettiin 1950-luvulla Yhdysvalloissa ydinase materiaalin valmistamiseen. Nykyään PUREX-prosessi on käytössä kaikissa käytetyn ydinpolttoaineen jälleenkäsittelylaitoksissa. Radioaktiivisten aineiden päästövaatimusten tiukentuessa pyritään jo käytössä olevia erotusmenetelmiä parantamaan sekä kehittämään uusia menetelmiä radionuklidien talteen ottamiseksi.

### 2.1 PUREX

PUREX (Plутonium, Uranium Reduction Extraction) prosessissa plutonium ja uraani erotetaan fissiotuotteista kompleksinmuodostukseen ja redox-reaktioon perustuvalla neste-neste-uutolla. Runsasaktiivinen ydinpolttoaine on liuotettuna typpihappoon, jossa plutonium on hapetustilalla IV ja uraani hapetustilalla VI. Kun happoliuos uutetaan 30 % tri-n-butyylifosfaatti (TBP) -kerosiiniseoksen kanssa, jäävät fissiotuotteet typpihappoliuokseen ja plutonium sekä uraani (metalli  $M^{n+}$ ) siirtyvät orgaaniseen TBP-faasiin muodostaen neutraalin kompleksin, joka on muotoa.



Pelkistämällä plutonium hapetustilalle III sen TBP-kompleksi purkautuu ja plutonium siirtyy vesifaasiin ja saadaan näin erottamaan orgaanisesta faasista ja uraanista. Sen jälkeen uraani uutetaan orgaanisesta faasista laimealla typpihapolla. Uraanin ja plutoniumin puhdistettu saanto käytetystä ydinpolttoaineesta on 99,88 % esimerkiksi La Hagen jälleenkäsittelylaitoksessa Ranskassa. Kuvassa 1 on esitetty La Hagen UP3-laitoksen PUREX-prosessin virtauskaavio (Ledermann 1994, OECD/NEA 1999).



Kuva 1. PUREX-prosessin virtauskaavio La Haguén UP3-laitoksessa (OECD/NEA 1999).

PUREX-prosessin ongelmana on kolmella eri hapetustilalla esiintyvä neptunium. Neptuniumista(VI) enin osa seuraa uutto- ja erotusvaiheissa uraania. Jonkin verran neptuniumia(IV) menee myös plutoniumfraktioon. Tästä aiheutuu näiden fraktioiden lisäpuhdistustarve. Liuoksessa hapetustilalla V esiintyvä neptunium ja hapetustilalla III olevat amerikium ja curium jäävät fissionituotteiden joukkoon.

## 2.1 PARANNETTU PUREX

Parannetussa PUREX-prosessissa neptunium ja teknetium pyritään erottamaan uraanista, plutoniumista ja fissionituotteista. Samalla pyritään neste-nesteuutossa siirtymään yksivaiheiseen prosessiin, jolloin erotusprosessi nopeutuisi ja syntyvän jätemäärä vähenisi. Lisäksi pyritään valitsemaan vain hiiltä, vetyä, typpeä ja happea sisältävät, suoloja muodostamattomat reagenssit (CHON-yhdisteet), jotka käytön jälkeen voidaan helposti hajottaa ja hävittää kokonaisjätemäärän kasvamatta. Parannetussa PUREX-prosessissa tehostetaan myös jodi-129 ja hiili-14 kaasujen talteenottoa.

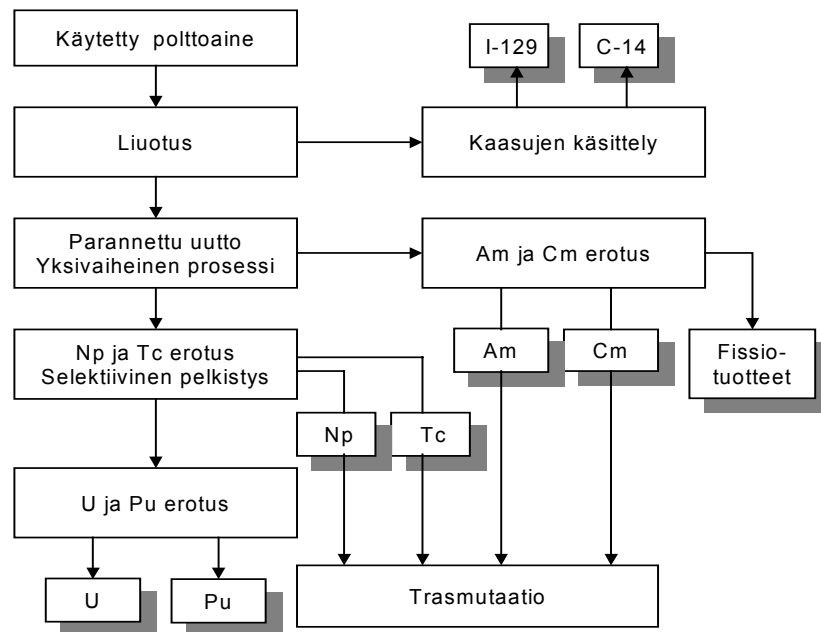
## 2.1.1 Neptunium

Tällä hetkellä on kokeiluvaiheessa erilaisia muunnoksia PUREX-prosessista, joissa neptunium erotetaan omaksi tuotteekseen uraanista ja plutoniumista kontrolloimalla neptuniumin hapetus- ja pelkistysreaktioita erotusprosessin aikana ja käyttämällä kompleksinmuodostajaa neste-nesteuutossa.

PUREX-prosessissa neptunium esiintyy tavallisesti kolmella eri hapetustilalla samanaikaisesti Np(IV), Np(V) ja Np(VI). Neptuniumin hapetustilaa voidaan muuttaa erotusprosessin eri vaiheissa, mutta samalla vaikutetaan myös plutoniumin hapetustilaan. Englannissa Sellafielldissä on kehitetty menetelmä, jossa neptunium(IV) kompleksoidaan ja neptunium(VI) pelkistetään ennen uraanierotusta (Taylor et al. 1997 ja 2000). PUREX-prosessissa erotettaessa plutonium ja sen jälkeisessä pesuvaiheessa käytetään orgaanista kompleksinmuodostajaa. Kompleksinmuodostajana on formhydroksiimihappoa tai asetohydroksiimihappoa (RCONHOH, missä R=H tai CH<sub>3</sub>). Ne muodostavat kaksoishappirakenteensa avulla kelaatin kationin kanssa. Nämä molemmat hydroksiimihapot ovat spesifisiä neljänarvoisille aktinideille, ja kompleksinmuodostus tapahtuu varsin nopeasti plutoniumin(IV) ja neptuniumin(IV) kanssa. Lisäksi hydroksiimihappo toimii pelkistimenä, joten sitä voidaan käyttää pelkistettäessä plutonium takaisinuuottovaiheessa Pu(IV) → Pu(III) ja neptunium pesuvaiheessa Np(VI) → Np(V), jolloin ne erottuvat uraanista sen jäädessä orgaaniseen faasiin. Alustavissa kokeissa formhydroksiimihapolla neptuniumille saatiin dekontaminointitekijä (DF) 270, mutta analysointia vaikeutti neptuniumin määrittäminen ja DF-arvo saattoi olla korkeampikin. Venäjällä Pietarissa tehdyissä kokeissa oli saatu DF-arvoja yli 1000 (Taylor et al. 2000).

Japanissa JNC:ssä (Japan Nuclear Cycle Development Institute) neptuniumin suojoja muodostamaton erotusmenetelmä on toteutettu hapettamalla neptunium tilalle VI lähtöliuoksessa. Hapetus tehdään nostamalla typpihappopitoisuutta ja kuumentamalla liuos sataan asteeseen. Samalla osa plutoniumista hapettuu tilalle VI. PUREX-prosessissa neptunium(VI) ja plutonium(IV,VI) erotetaan takaisinuuotossa hydroksylammoniumnitraatilla samaan fraktioon, josta neptunium voidaan erottaa omaksi fraktiokseen. Uraanin fraktiossa neptuniumia ei todettu (Ozawa et al. 1998).

Japanissa JAERI:ssä (Japan Atomic Energy Research Institute) on kehitettyä parannettu PUREX-prosessi, josta käytetään lyhennettä PARC (Partitioning Conundrum Key). PARC-prosessin toimivuutta on tutkittu runsasaktiivisella jälleenkäsittelyliuoksella. Kuvassa 2 on esitetty PARC-prosessin virtauskaavio (Uchiyama et al. 2000).



Kuva 2. PARC-prosessin virtauskaavio (Uchiyama et al. 2000).

Syöttöliuoksessa neptunium sekä plutonium ovat hapetustilalla VI. Neptuniumin ja teknetiumin erotuksessa neptunium(VI) pelkistetään n-butyraldehydillä hapetustilalle V ja erotetaan orgaanisesta faasista 3 M typpihapolla. Tässä vaiheessa orgaanisessa faasissa olevasta neptuniumista erottui 95 %. Tarkasteltaessa neptuniumin massatasapainoa todettiin, että 50 % neptuniumista oli fissiotuotteissa, 47 % Np-fraktiossa, 1 % Tc-fraktiossa, 1 % Pu-fraktiossa ja 1 % jäi orgaaniseen liuokseen (Uchiyama et al. 2000).

## 2.1.2 Teknetium

Ranskan La Hagen UP3 laitoksen PUREX-prosessissa (kuva 1) 10 % teknetiumista jää kiinteään muotoon käytetyn ydinpolttoaineen liuotusvaiheessa ja se erotetaan ennen PUREX-prosessia. Liukoinen teknetium erotetaan omaksi fraktiokseen fissiotuotteiden erottamisen jälkeen. Tässä prosessissa saadaan erotettua 97-98 % liukoisesta teknetiumista (OECD/NEA 1999).

Japanin PARC-prosessissa teknetium erotetaan orgaanisesta faasista omaksi fraktiokseen neptuniumin jälkeen 6 M typpihapolla. Tarkasteltaessa teknetiumin jakaantumista prosessin eri vaiheissa todettiin, että 1 % teknetiumista jäi fissiotuotteisiin, 61 % erottui Np-fraktioon, 34 % Tc-fraktioon, 4 % Pu-fraktioon ja 1 % jäi orgaaniseen liuokseen. Teknetiumin erottuminen neptuniumin mukana oletettiin johtuvan teknetiumin(VII) hitaasta pelkistymisestä n-butyraldehydillä 3 M HNO<sub>3</sub> liuoksessa. Erottumisen arveltiin paranevan optimoitaessa pelkistimen lisäysajankohta prosessoinnissa (Uchiyama et al. 2000).



### 2.1.3 Jodi

Ranskassa liuotettaessa käytetty ydinpolttoaine kuumaan typpihappoon vapautuva molekylaarinen jodikaasu käsitellään soodapesulla, joka poistaa noin 99 % jodista. Loput jodikaasut sorboituvat hopeanitraatilla käsiteltyihin kaasusuodattimiin. Kaasumaisen jodin dekontaminointitekijä on >1000. Jodin soodapesuliuos lasketaan mereen. Ranskassa kehitetään parhaillaan uutta jodin erotusmenetelmää, jossa jodi otetaan talteen pesuliuksesta ja kiinteytetään jätteeksi. Kaasupesuliuksena käytetään hydroksylammoniumnitraattia happamissa olosuhteissa pelkistämään jodi anioniseen muotoon. Tämän jälkeen liuos hapetetaan vetyperoksidilla ja jodikaasu kiinteytetään esimerkiksi lyijyjodidiksi. Tällä menetelmällä yli 99,5 % jodista saatiin erotettua. (Devisme et al. 2001).

PARC-prosessissa kaasuna olevan jodin poistossa käytetään adsorptiokolonnieja, joissa adsorbenttina on hopealla impregnoitu silikageeli (AGS). Kolme sarjaan kytkettyä adsorptiokolonnia poistivat kaiken liuotuksessa vapautuneen jodin. Liukenemattoman jodin määräksi aiemmissa kokeissa oli saatu alle 3 % (Mineo et al. 1999).

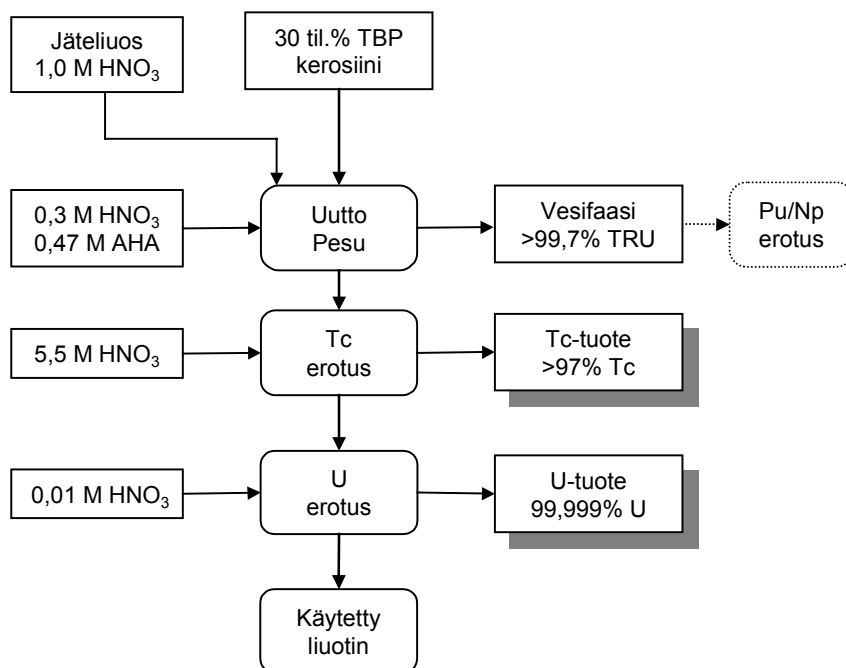
## 2.2 UREX

UREX (Uranium Extraction) prosessi on modifioitu PUREX menetelmä, joka kehitettiin Yhdysvalloissa uraanin erottamiseksi transuraaneista ja muista pitkäikäisistä radionuklideista kevytvesireaktorin käytetyssä ydinpolttoaineessa. UREX-prosessi on osa käytetyn ydinpolttoaineen käsittelymenetelmien kokonaisuutta (Multi-Tier System), jossa transuraanit erotetaan transmutaatiota varten (AAA Quarterly Report 2002).

UREX on yhden neste-nesteuuttokierron menetelmä, jolla pyritään erottamaan uraani hyvin puhtaana fraktiona. Uuttoreagenssi on perinteinen 30 % tributyylifosfaatti laimennettuna kerosiinilla. Transuraanien erotuksessa käytetään pelkistävää kompleksinmuodostajaa, asetohydroksiimihappoa (AHA), joka anionisena (deprotonoituneena) muodostaa kompleksin metalli-ionin ( $M^{m+}$ ) kanssa:



Asetohydroksiimihappo toimii pelkistimenä neptuniumille, ja neptunium saadaan erottamaan plutoniumin kanssa samaan fraktioon. Kuvassa 3 on esitetty UREX-prosessin virtauskaavio (AAA Quarterly Report 2002, Laidler 2002).



Kuva 3. UREX-prosessin virtauskaavio (Laidler 2002).

Tutkittaessa prosessin toimivuus kevytvesireaktorin käytetyllä ydinpolttoaineella saatiin tulokset, jotka on esitetty taulukossa 1.

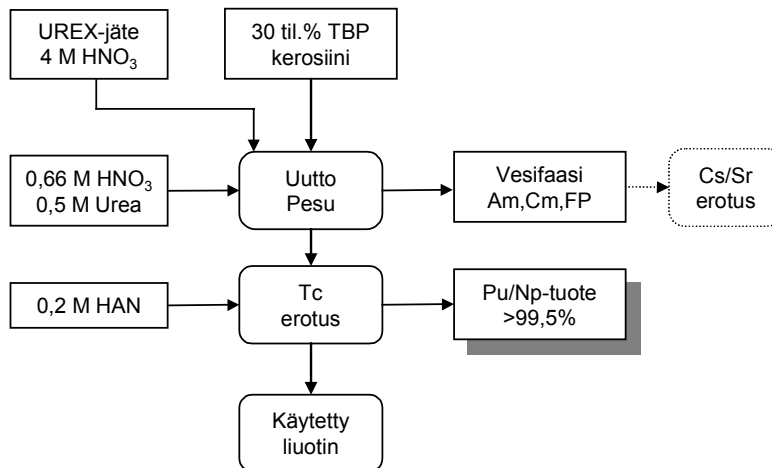
Taulukko 1. Uraanin, plutoniumin, neptuniumin ja teknetiumin erottuminen UREX-prosessissa (Laidler 2002).

Erutusvaihe	Uraani	Plutonium	Neptunium	Teknetium
Vesifaasi	$3,3 \times 10^{-4} \%$	99,7 %	>99,7 %	3 %
Tc-tuote	$3,9 \times 10^{-4} \%$	0,16 %	$< 3 \times 10^{-3} \%$	>97 %
U-tuote	99,999 %	0,13 %	<0,3 %	<0,1%

Tulosten perusteella todettiin uraanin uutovaiheiden toimivan hyvin, mutta plutoniumin, neptuniumin ja teknetiumin vaativan vielä optimointia.

Asetohydroksiimihapon säteilykestävyys todettiin riittäväksi prosessointiin. Sen sijaan asetohydroksiimihapon myrkyllisyys sikiölle asettaa rajoituksia kemikaalin käytölle ja siksi sen tilalle etsitään parhaillaan uutta reagenssia (AAA Quarterly Report 2002).

UREX-prosessin jälkeen plutonium ja neptunium erotetaan TBP:n neste-nesteuutolla amerikumista, curiumista ja fissiotuotteista. Kuvassa 4 on esitetty Pu/Np erotuksen virtauskaavio (Laidler 2002).



Kuva 4. Pu/Np-erotuksen virtauskaavio (Laidler2002).

Amerikium, curium ja fissiotuotteet erotetaan laimealla typpihapon ja urealiuoksen seoksella vesifaasiin. Plutonium uutetaan orgaanisesta faasista 0,2 M hydroksylammoniumnitraatilla (HAN). Plutoniumin ja neptuniumin saanto oli 99,5 % (Laidler 2002). Vesifaasista amerikium ja curium erotetaan SANEX-prosessilla (AAA Quarterly Report 2002) ja cesium ja strontium kobolttidikarbolidin ja polyetyleeniglukolin seoksella (Laidler 2002). Kuvaus molemmista prosesseista on myöhemmin.

### 3 SIVUAKTINIDIEN JA LANTANIDIEN EROTUS

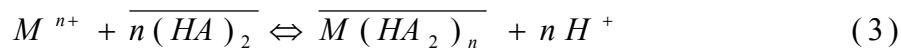
Uraanin ja plutoniumin erotuksen jälkeen käytetyn ydinpolttoaineen liuokseen jäävät neutroniabsorptiossa syntyneet sivuaktinidit ja fissiossa syntyneet alkuaineet. Sivuaaktinidit, amerikium, curium ja neptunium, esiintyvät liuoksessa hapetustilalla III. Samoin lantanidit, joiden osuus fissiotuotteiden kokonaismassasta on suunnilleen yksi kolmasosa, esiintyvät myös hapetustilalla III. Näiden alkuaineiden erottaminen jäteliuoksesta on vaikeaa, koska aktinidit (An, elektronijakautuma 5f) ja lantanidit (Ln, elektronijakautuma 4f) ovat kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyvin samanlaisia. Lisäksi massasuhde  $R = Ln/An$  on suuri. Esimerkiksi uraanioksidipolttoaineen palamalle 47,5 GWd/tHM (tHM = tonne Heavy Metal = tonni metallista polttoainetta) massasuhde on suunnilleen 20. Aktinidien ja lantanidien erottamiseksi toisistaan ja muista fissiotuotteista on kehitetty kahdentyyppisiä menetelmiä: yksijaksoiset ja useampijaksoiset menetelmät.

#### 3.1 YHDEN EROTUSJAKSON MENETELMÄT

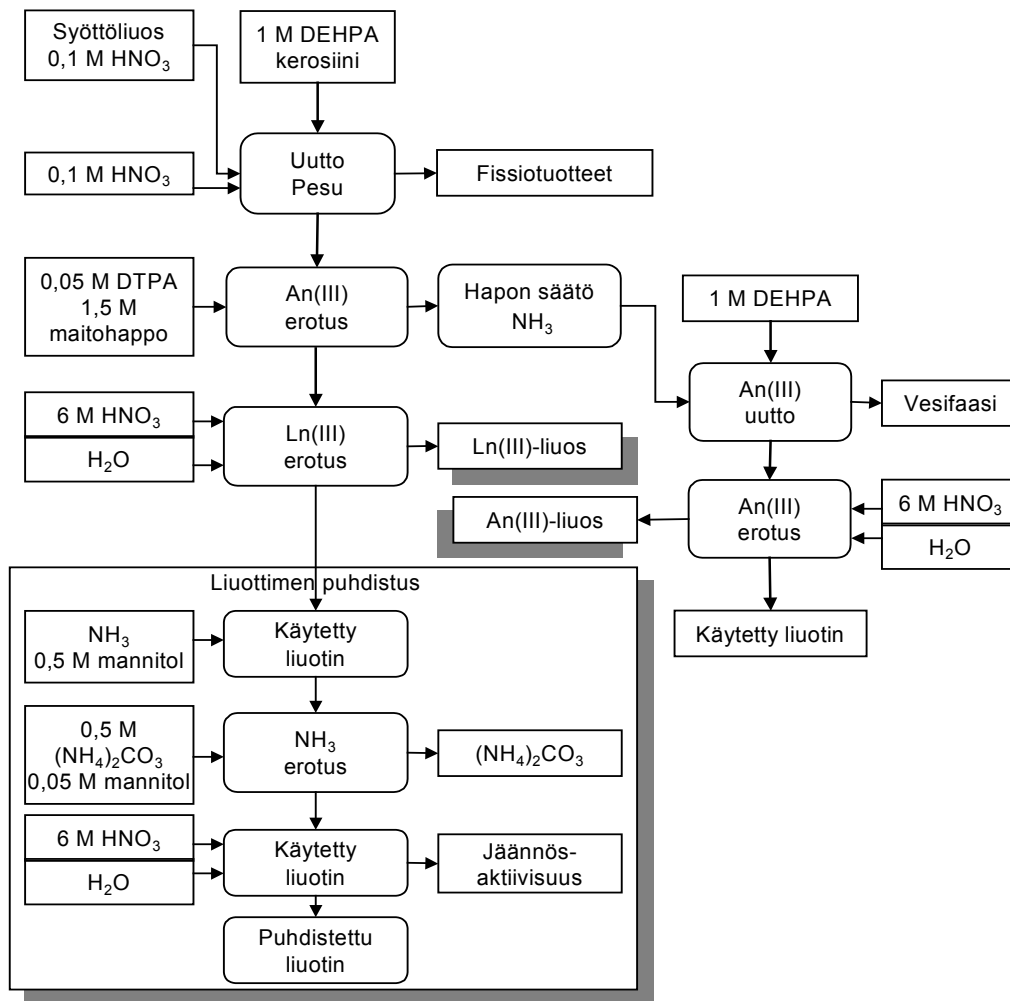
Yhden erotusjakson menetelmissä sivuaktinidit erotetaan lantanideista ja muista fissiotuotteista käyttäen kahta eri uuttovaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa erotetaan aktinidit ja lantanidit selektiivisellä neste-nesteuutolla omaksi ryhmäkseen. Toisessa vaiheessa aktinidit erotetaan lantanideista aktinideille selektiivisellä neste-nesteuutolla.

### 3.1.1 TALSPEAK

TALSPEAK (Tivalent Actinide Lanthanide Separations by Phosphorus-reagent Extraction from Aqueous Complexes) prosessi kehitettiin 1960-luvulla Yhdysvalloissa. Menetelmää on tutkittu ja kehitetty myös Chalmersin yliopistossa Ruotsissa (Persson et al. 1984). TALSPEAK-prosessissa aktinidit ja lantanidit erotetaan neste-nesteuutossa di(2-etyyliheksyyli)-fosforihapolla (DEHPA), jonka toiminta perustuu kationinvaihtoon. Fosforihapon ( $HA_2$ ) vety vaihtuu aktinidi/lantanidi-ryhmän metallin kanssa ( $M^{n+}$ ) seuraavasti (Madic 2000):



Jotta kationinvaihtoa tapahtuisi on syöttöliuoksen happopitoisuus, joka tavallisesti PUREX-prosessin jätteessä on luokkaa 3-5 mol/l typpihappoa, laskettava alle 1 mol/l. Aktinidit erotetaan lantanideista dietyleenitriamiinipentaetikkahapolla (DTPA). pH säädetään ja puskuroidaan maitohapolla ja ammoniakilla. Orgaanisesta faasista aktinidit ja lantanidit erotetaan väkevällä typpihapolla. TALSPEAK-prosessin virtauskaavio ja käytetyn DEHPA-liuoksen puhdistus on esitetty kuvassa 4 (Persson et al. 1984).



Kuva 4. TALSPEAK-prosessin virtauskaavio (Persson et al. 1984).

Menetelmän toimivuus tutkittiin käytetyn uranipolttoaineen jälleenkäsittelyliuoksella, jossa curiumpitoisuus oli alhainen johtuen lyhyestä palamasta sekä pitkästä varastointiajasta. Prosessin aikana seurattiin lantanideista  $^{154}\text{Eu}$  isotoopin gamma-aktiivisuutta ja aktinideista kokonais-alfapitoisuutta verrannollisena  $^{241}\text{Am}$  isotooppiin. Taulukossa 2 on amerikiumin ja europiumin erottuminen prosessin eri vaiheissa.

Taulukko 2. Amerikiumin ja europiumin erottuminen (%) TALSPEAK-prosessin eri vaiheissa (Persson et al. 1984).

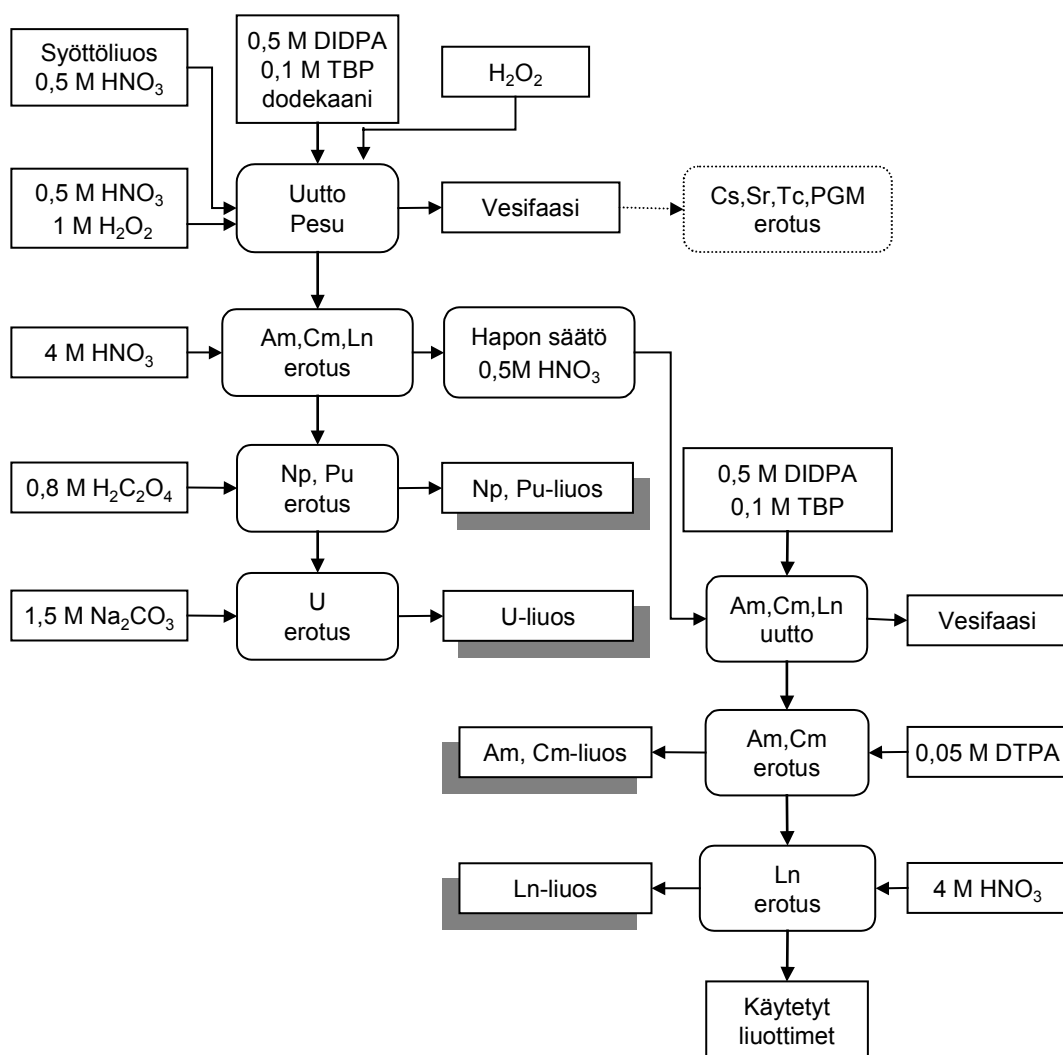
Erotusvaihe	<sup>214</sup> Am	<sup>154</sup> Eu
Fissiotuotteet	< 0,02	-
Ln(III)-liuos	0,14	97,9
Käytetty liuotin, Ln(III)	<0,04	3,4
Vesifaasi, An(III)	0,18	-
An(III)-liuos	99,81	0,74
Käytetty liuotin, An(III)	<0,04	-
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<0,06	1,4
Jäännösaktiivisuus, Ln(III)	-	-
Puhdistettu liuotin	-	-

Amerikium erottui lähes kvantitatiivisesti, 99,8 %, lantanidista. Amerikiumfraktioon tuli alle 1 % europiumia ja 3,4 % europiumista jäi orgaaniseen liuotinfraasiin, josta osa poistui puhdistusvaiheessa ammoniumkarbonaatilla. Samoin 99,9 % yttriumista poistui karbonaattikäsittelyssä. Loput beeta-aktiivisuudet poistuivat happopesussa. Fissiotuotteista cesium, antimoni ja koboltti kertyivät DTPA-liuokseen. Tämä voidaan kuitenkin välttää lisäämällä pesukertoja (Persson et al. 1984). Useiden eri alkuaineiden käyttäytymistä ja eri puskurointiliuosten vaikutusta TALSPEAK- erotusmenetelmässä on tutkittu muun muassa Yhdysvalloissa (Del Cul et al. 1997).

Menetelmän etuja ovat sen hyvä erotuskyky aktinideille ja uuttoreagenssien hyvä säteilykestävyys. Haittapuolia ovat menetelmän vaatima pH-säätö ja puskurointi prosessin aikana sekä liuottimen vaikea puhdistus. Jätteen määrä on samaa suuruusluokka kuin TRUEX-prosessissa (Madic 2000 ja OECD/NEA 1999).

### 3.1.2 DIDPA

DIDPA-prosessi on kehitetty Japanissa JAERI:ssä. Aktinidit ja lantanidit erotetaan neste-nesteuutossa di-isodekyylifosforihapolla (Di-isodecyl Phosphoric Acid = DIDPA), jonka toiminta perustuu kationinvaihtoon kuten TALSPEAK-prosessissa. Siksi myös tässä menetelmässä syöttöliuoksen happopitoisuus on säädettävä ennen erotusta. Kuvassa 5 on esitetty virtauskaavio DIDPA-prosessin vaiheista (OECD/ NEA 1999).



Kuva 5. DIDPA-prosessin virtauskaavio (OECD/NEA 1999).

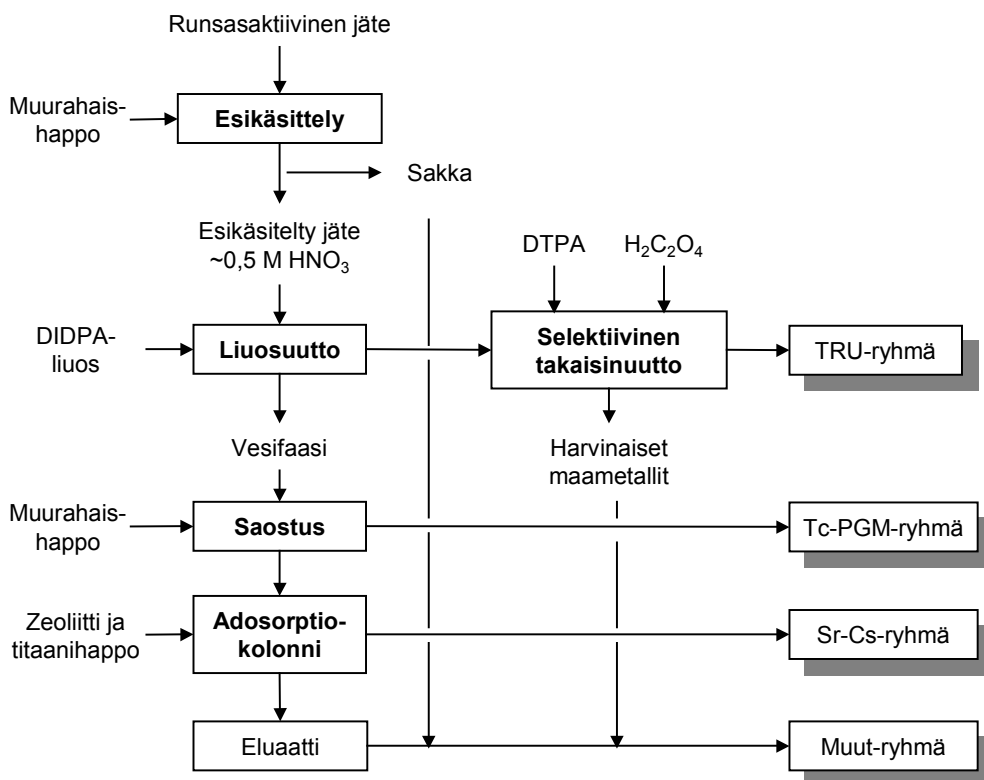
Ensimmäisessä vaiheessa aktinidit ja lantanidit erotetaan fissiotuotteista. Tämän jälkeen aktinidi/lantanidi-ryhmä erotetaan orgaanisesta faasista typpihapolla. Neptunium ja plutonium erotetaan oksaalihapolla ja uraani natriumkarbonaatilla. Toisessa vaiheessa aktinidit erotetaan lantanideista uuttamalla liuos uudelleen DIDPAn orgaanisen liuoksen kanssa. Amerikium ja curium erotetaan aktinideille selektiivisellä dietyleenitriamiinipentaetikkahapolla (DTPA) lantanideista ja takaisinuuutetaan orgaanisesta faasista typpihapolla. DIDPA-prosessin aktinidi/lantanidi-ryhmän erottaminen runsasaktiivisesta jäteliuksesta tutkittiin neliryhmäerotteluprosessin yhteydessä (Morita et al. 2000). Tutkimustuloksia aktiniden erottamisesta lantanideista ei ole käsitelty tässä yhteydessä.

DIDPA-prosessin etuna on sen toimivuus happamammassa liuoksessa kuin TALSPEAK-prosessi. Menetelmän haittapuolia ovat pH-säätö, uuttoreagenssin alhainen erotuskapasiteetti metalleille ja liuottimen vaikea puhdistus. Syntyvän jätteen määrä on samaa suuruusluokkaa kuin TRUEX-prosessissa (OECD/NEA 1999).

## Neliryhmäerotteluprosessi

DIDPA-prosessi kuuluu osana JAERissa kehitettyyn runsasaktiivisten jätevesien käsittelymenetelmien kokonaisuuteen. Menetelmää kutsutaan neliryhmäerotteluprosessiksi (4-Group Partitioning Process), jossa PUREX-prosessilla käsitellystä jäteliuoksesta erotetaan jäännösnuklidit neljään ryhmään: transuraanit (TRU), teknetium ja platinaryhmän metallit (Tc-PGM), strontium ja cesium (Sr-Cs) sekä muut. Neliryhmäerotteluprosessin virtauskaavio on esitetty kuvassa 6 (Morita et al. 2000).

Menetelmän toimivuus tutkittiin PUREX-prosessista syntyvällä runsasaktiivisella jätevedellä JAERin tutkimuslaitoksessa NUCEF (Nuclear Fuel Cycle Safety Engineering Research Facility). Esikäsitelyssä muodostuvan sakan mukana poistui yli 99 % zirkoniumista. Amerikium, lantanidit tai strontium eivät saostuneet. Sen sijaan puolet cesiumista poistui sakkaan kokeessa, jossa PUREX-jäte oli konsentroitunut ennen koetta. Aiemmassa kokeessa PUREX-jätettä ei konsentroitunut eikä cesiumin saostumista tällöin tapahtunut. Cesiumin saostumisen vuoksi menetelmän todettiin vaativan vielä optimointia.



Kuva 6. Neliryhmäerotteluprosessin virtauskaavio (Morita et al. 2000).

DIDPA-prosessin neste-nesteuutossa ja selektiivisessä takaisinuuutossa 4 M typpihapolla erotetaan ensin amerikium, curium ja lantanidit samaan fraktioon. Tämän ryhmän tulokset ovat taulukossa 3. Sitten takaisinuuutossa 0,8 M oksaalihapolla erotetaan neptunium ja plutonium. Tämän ryhmän tulokset ovat taulukossa 4.



*Taulukko 3. Alkuaineiden jakaantuminen (%) DIDPA-prosessin Am, Cm, Ln-erotusvaiheessa (Morita et al. 2000).*

Alkuaine	Vesifaasi	Takaisinuuutto 4 M HNO <sub>3</sub>	Orgaaninen faasi	Massa- tasapaino
Am	<0,002	99,986	0,012	77
Cm	<0,001	99,984	0,015	79
Eu	<0,0004	98,7	1,3	79
Np	1,8	0,3	97,9	110
Cs	99,95	0,05	0,001	106

Aktinidit erottuivat erittäin hyvin. Amerikiumin saanto takaisinuuutossa oli 99,986 % ja curiumin 99,984 %. Lantanideihin kuuluva europium erottui heikommin saannon ollessa 98,7 %. Neptuniumin erottuminen uutossa oli 98,2 %, joka oli korkeampi kuin edellisessä kokeessa, 95,9 % (Morita et al. 1996). Neptuniumin osalta prosessia vielä optimoidaan. Neptunium ja plutonium erottuivat takaisinuuutossa kvantitatiivisesti. Lisäksi orgaanisesta faasista poistuivat amerikium-, curium- ja europiumjäämät.

*Taulukko 4. Alkuaineiden jakaantuminen (%) DIDPA-prosessin Np, Pu-erotusvaiheessa (Morita et al. 2000).*

Alkuaine	Takaisinuuutto 0,8 M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Orgaaninen faasi	Massa- tasapaino
Np	>99,93	<0,07	100
Pu	>99,98	<0,02	110
Am	99,985	0,015	100
Cm	99,996	0,004	103
Eu	88,1	11,9	98

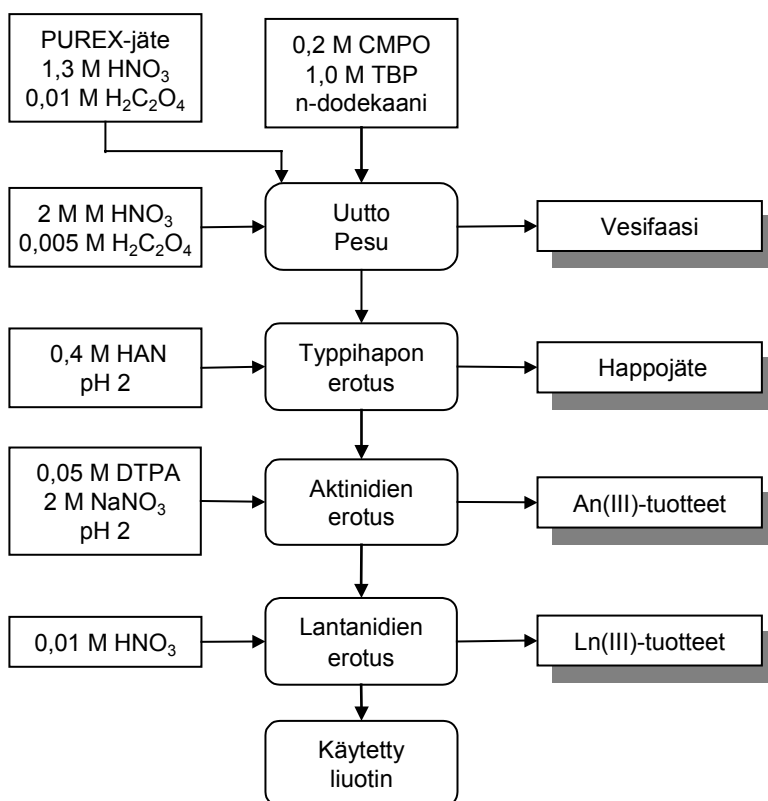
Tc-PGM-ryhmän saostuksessa yli 90 % rodiumista ja yli 97 % palladiumista erottui sakkaan. Puolet ruteniumista jäi liuokseen, mutta saostui kvantitatiivisesti, kun liuos neutraloitiin pH-arvoon 6,7. Teknetiumia ei todettu olevan PUREX-jätteessä. Aiemmin tehdyssä kokeessa, jossa teknetiumia lisättiin lähtöliuokseen, saostui teknetiumista 96,2 % (Morita et al. 2000).

### 3.1.3 SETFICS

Koska TRUEX-prosessissa aktinidit ja lantanidit erottuvat yhtenä ryhmänä, liitetään prosessiin aktinideille spesifinen erotusmenetelmä SETFICS (Solvent Extraction for Triivalent f-elements Intra-group Separation in CMPPO-complexant System). SETFICS-prosessi on kehitetty Japanissa PNC:ssä (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation). Se on TRUEX neste-nesteuuttoprosessin muunnelmä, jossa amerikium ja curium erotetaan keveistä lantanideista, La, Ce, Pr ja Nd. Erotuksessa käytetään dietyleenitriamiinipentaetikkahappoa, DTPA, kompleksinmuodostajana:



kuten TALSPEAK- ja DIDPA-prosesseissakin. SETFICS-prosessi koostuu neljästä eri erotusvaiheesta, joista ensimmäinen on TRUEX-prosessin CMPO-neste-nesteuutto. Toisessa vaiheessa vähennetään typpihapon pitoisuutta, koska typpihappo häiritsee seuraavan vaiheen aktinidien erotusta. Viimeisessä vaiheessa erotetaan lantanidit. Kuvassa 7 on esitetty SETFICS-prosessin virtauskaavio (Ozawa et al. 1998).



Kuva 7. SETFICS-prosessin virtauskaavio (Ozawa et al. 1998).

SETFICS-prosessin toimivuus tutkittiin runsasaktiivisella jäteliuksella PNC:ssä. Ensimmäisessä kokeessa käytettiin TRUEX-prosessin jäteliuosta (Koma et al. 1998) ja toisessa kokeessa PUREX-prosessin jäteliuosta (Ozawa et al. 1998). Taulukossa 5 on eri alkuaineiden jakaantuminen prosessin eri erotusvaiheissa PUREX-prosessin jätteestä.

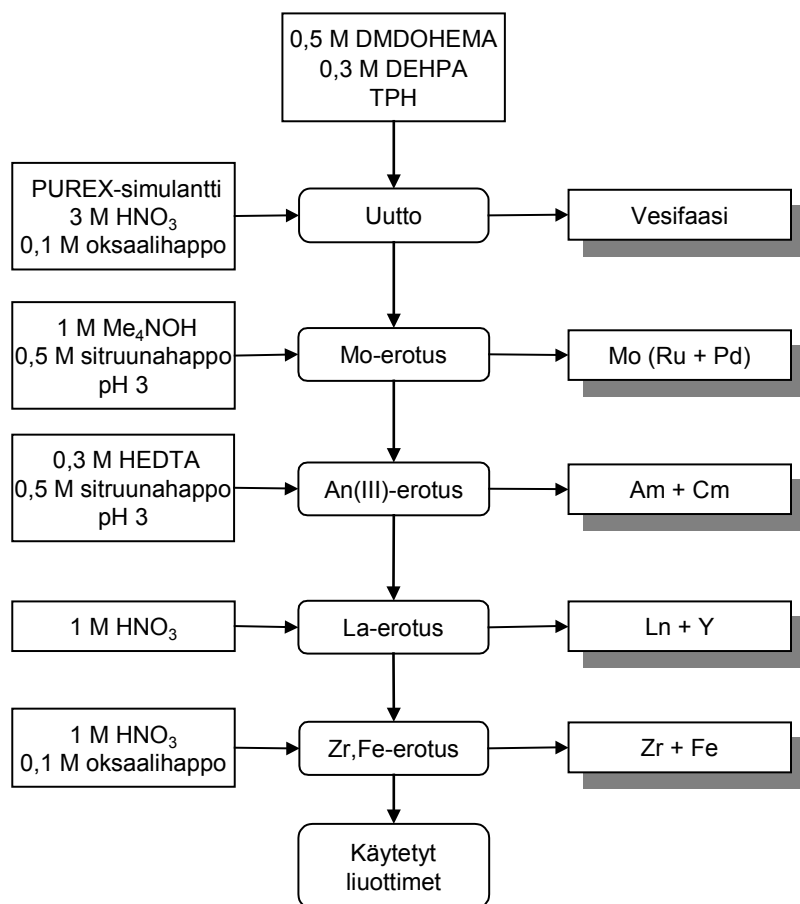
*Taulukko 5. Alkuaineiden jakaantuminen (%) SETFICS-prosessin eri erotusvaiheissa (Ozawa et al. 1998).*

Alku- aine	Syöttö	Vesi- faasi	Happo- jäte	An(III)- tuotteet	Ln- tuotteet	Käytetty liuotin	Massatasa- paino
Ru	100	95	0,6	<1,5	<1,5	38	130
Sb	100	120	0,005	<0,2	<0,2	0,02	120
Cs	100	110	0,01	<0,01	<0,01	0,002	110
Ce	100	<0,3	0,01	<0,1	120	<0,002	120
Eu	100	<1,5	0,02	84	25	<0,01	110
Am	100	0,2	0,02	160	7,0	0,01	170
Cm	100	<0,9	0,02	200	<0,2	<0,1	200
Zr	100	99			<1,0		99
Mo	100	86			2,1		88
La	100			<15	110		110
Ce	100			<6,2	110		110
Pr	100			<5,8	110		110
Nd	100			<5,2	100		100
Sm	100			38	70		110
Eu	100			100	26		130
Y	100			120	<2,9		120

Kunkin alkuaineen pitoisuus lähtöliuksessa oletettiin olevan 100 %. Kolmenarvoiset metallit amerikium, curium ja europium erottuivat hyvin lähtöliuksesta ja fissiotuotteet jäivät vesifaasiin paitsi rutenium, josta osa jäi orgaaniseen liuosfaasiin prosessin lopussa. Kolmenarvoisten metallien huuhtoutuminen happojätteeseen oli vähäistä käytettäessä hydroksylammoniumnitraattia (HAN). Ensimmäisessä kokeessa, jossa käytettiin happopesussa 0,2 M NaNO<sub>3</sub>-liuosta kolmenarvoisten metallien siirtyminen jätteeseen oli 6-10 % luokkaa. Suurin osa amerikiumista ja curiumista erottui omaan fraktioonsa, mutta Ln-tuotteisiin meni 7 % amerikiumia. Tältä osin menetelmän todettiin vaativan vielä parantamista. Samarium ja europium menivät An(III)-fraktioon. Kevyet lantanidit kuten lantaani, cerium, praseodyymi ja neodyymi erottuivat hyvin omaan fraktioonsa ja niille saatiin dekontaminointitekijä >10. Samoin muut fissiotuotteet erottuivat hyvin ja niiden DF-arvot olivat korkeita, esim. <sup>137</sup>Cs >22000 (Ozawa et al. 1998).

### 3.1.4 PALADIN

PALADIN (Partition of Actinides and Lanthanides with Acidic extractant, Diamide and Incinerable complexants) prosessi on kehitetty CEA:ssa (Commissariat à l'Énergie Atomique) Ranskassa. Menetelmä on sovellutus DIAMEX ja TALSPEAK neste-neste-uuttoprosesseista. Uuttoreagenssi on dimetyyli-dioktyyli-heksyylietoksimalonamidin (DMDOHEMA) ja di(2-etyyliheksyyli)-fosforihapon (DEHPA) seos liuotettuna hydrogenoituun tetrapropeeniin (THP). Erotusmenetelmän vaiheet on esitetty PALADIN-prosessin virtauskaaviossa kuvassa 8 (Heres et al. 1999).



Kuva 8. PALADIN-prosessin virtauskaavio (Heres et al. 1999).

Neste-nesteuuton jälkeen tehdään liuoksen puskurointi tetrametyyliammonium- hydroksidilla ( $\text{Me}_4\text{NOH}$ ) ja sitruunahapolla, jolloin vesifaasiin poistuu molybdeeni, palladium ja osa ruteniumista. Aktinidien takaisinuurossa käytetään kolmenarvoisille aktinideille selektiivistä N-(2-hydroksietyyli)-etyleenidiamiinitriasettaattia (HEDTA).

Eräkoekiden jälkeen PALADIN-prosessilla on tehty alustava tutkimus inaktiivisella simulantilla, jossa ei ollut mukana aktinideja. Tässä kokeessa lantanideista yli 99 % siirtyi uutossa orgaaniseen faasiin. Takaisinuurossa molybdeenistä saatiin erotettua

99,7 % ja palladiumista yli 81 %. Aktinidien fraktioon lantanideista meni alle 0,7 %. Takaisinuurossa lantanidit erottuivat lähes sataprosenttisesti. Ainoastaan raudan, 50 %, ja zirkoniumin, 25 %, erottuminen oli vähäistä niiden jäädessä liuottimeen. Seuraavaksi prosessin toimivuus tullaan tutkimaan runsasaktiivisella PUREX-jätteellä (Heres et al. 1999).

PALADIN-prosessin etuja ovat sen yhtäjaksoisuus, soveltuvuus väkevään typpihappoliuokseen ja käytettyjen reagenssien soveltuvuus poltettavaksi. Menetelmän haittapuolia ovat kahden uuttoreagenssin käyttö, lukuisten eri alkuaineiden samanaikainen uutto ja pH-säätöjen tarve prosessoinnin eri vaiheissa (Madic 2000).

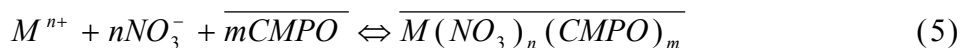
## 3.2 USEAMMAN EROTUSJAKSON MENETELMÄT

Näissä erotusmenetelmissä sivuaktinidit erotetaan fissiotuotteista käyttäen kahta eri neste-nesteuuttomenetelmää peräkkäin. Ensimmäisellä menetelmällä amerikium ja curium erotetaan lantanidien kanssa omaksi ryhmäkseen muista fissiotuotteista. Toisella menetelmällä amerikium ja curium erotetaan lantanideista. Amerikium ja curium voidaan edelleen erottaa toisistaan kolmannella neste-nesteuutolla.

### 3.2.1 Ensimmäisen erotusjakson menetelmät

#### TRUEX

TRUEX (TransUranium Extraction) neste-nesteuuttoprosessi kehitettiin 1980-luvulla Yhdysvalloissa ydinaseiden valmistuksessa syntyneiden transuraanisten jätteiden käsittelemistä varten. Menetelmää on tutkittu myös Japanissa, Intiassa, Venäjällä ja Italiassa ydinvoimatuotannosta syntyvien jätteiden käsittelemiseksi. TRUEX-prosessissa käytetään aktinideille ja lantanideille selektiivistä orgaanista fosforiyhdistettä n-oktyyl(fenyyli)-N,N-di-isobutyylidikarbamoylmetyyli-fosfiinioksidia ( $\Phi C_8H_{17}P(O)CH_2C(O)(i-C_4H_9)_2 = CMPO$ ), joka on neutraali, bifunktionaalinen nesteuuttoreagenssi. Sen toiminta aktinidien ( $M^{n+}$ ) nitraattiliuoksessa on seuraava (Schulz et al. 1988, Ozawa et al. 1998):

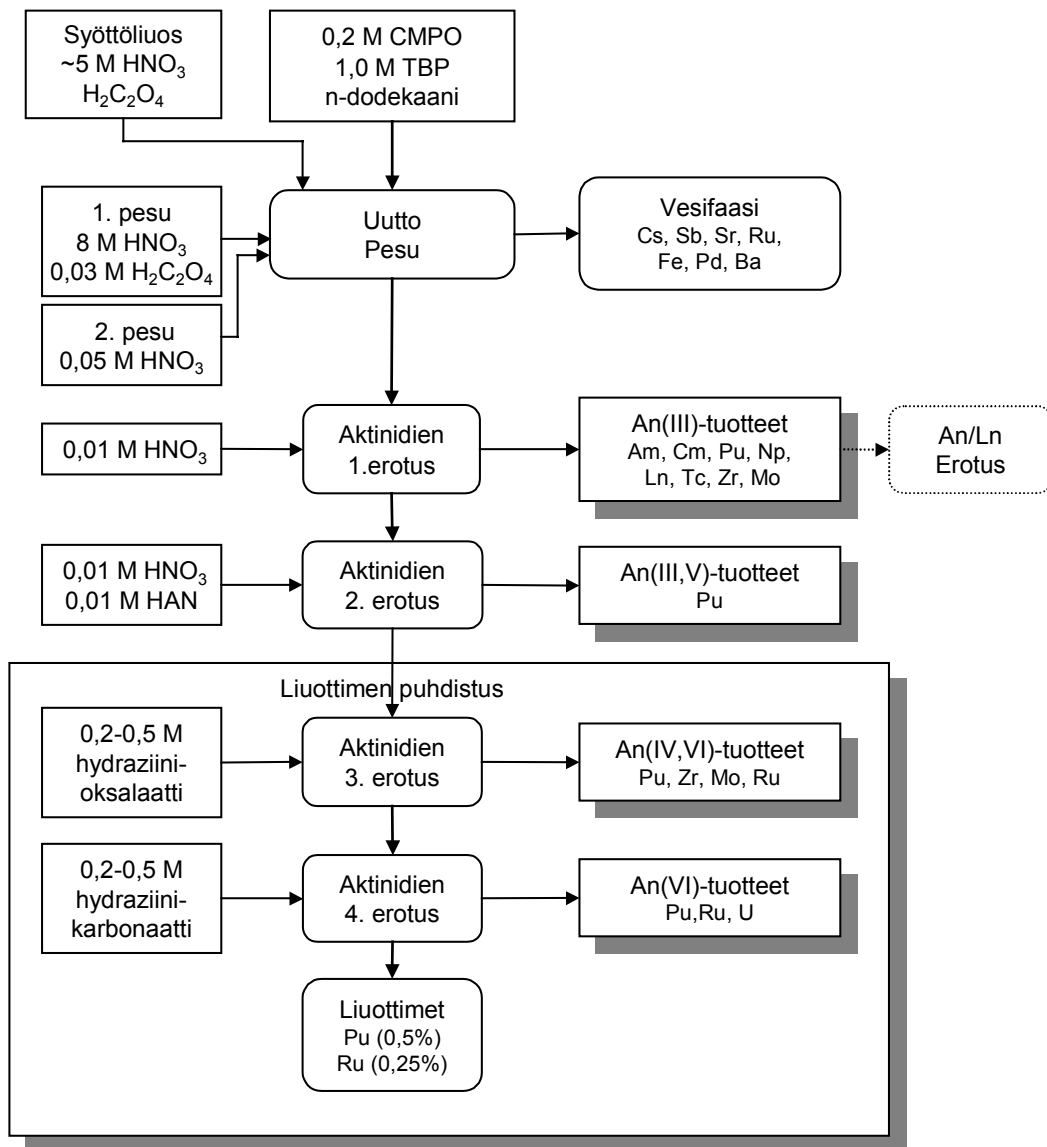


CMPO:n affiniteetti aktinideille ja lantanideille on korkea, mutta myös muut jäte-liuoksessa olevat metallit voivat sitoutua CMPOon ja siirtyä uutossa An/Ln-fraktioon. Tätä pyritään estämään seuraavasti:

- lisätään kompleksinmuodostaja syöttöliuokseen (esim. oksaalihappo)
- pestään orgaaninen CMPO-faasi kompleksinmuodostajan vesiliuoksella (esim. oksaalihappo)

- käytetään takaisinuurossa eri metalliryhmille selektiivisiä uuttoliuoksia.

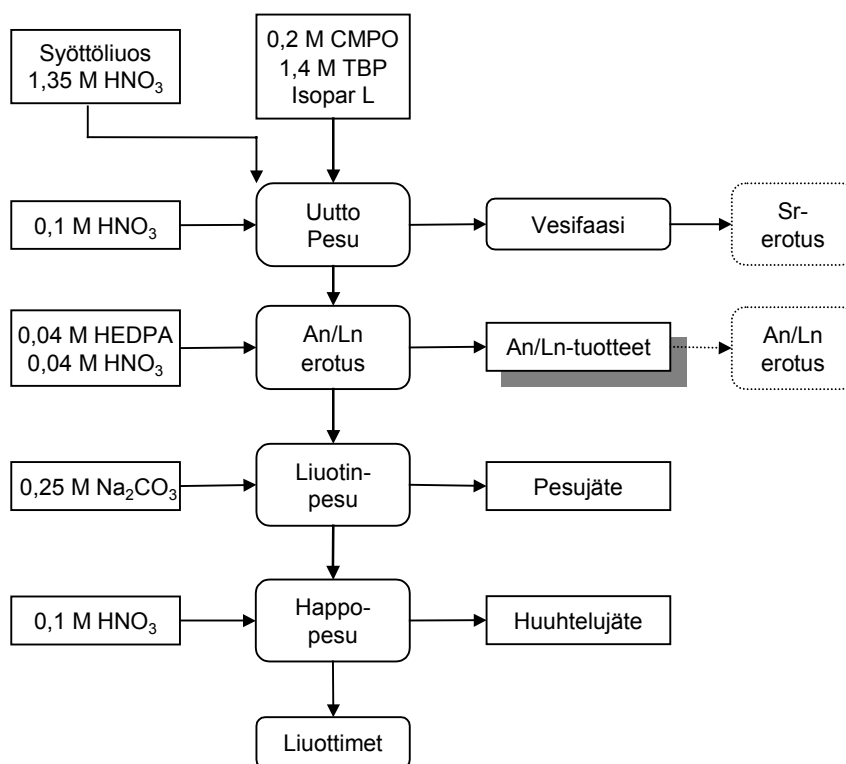
Kuvassa 9 on esitetty Japanissa PNC:ssä kehitetyn parannetun TRUEX-prosessin virtauskaavio (Ozawa et al. 1998). Tässä menetelmässä perinteisestä TRUEX-prosessista poiketen käytetään plutoniumin takaisinuuoreagenssina hydroksylammoniumnitraattia (HAN) fluorihapon tai oksaalihapon asemasta. Lisäksi TRUEX-prosessiin on liitetty orgaanisen uuttoliuoksen puhdistus. Molemmilla muutoksilla pyritään saattamaan liuotin uudelleen käyttöön ja lopuksi helposti hävitettävään muotoon (elektrolyysillä tai polttamalla). Menetelmän toimivuus on tutkittu runsasaktiivisella jätevedellä, jona käytettiin hyötöreaktorin (FBR) ja kevytvesireaktorin (LWR) käytettyjen polttoaineiden jälleenkäsittelyliuoksista tehtyä seosta.



Kuva 9. PNC:n TRUEX-prosessin virtauskaavio (Ozawa et al. 1998).

Uuttoliuoksen pesu väkevällä typpihapolla edisti ruteniumin siirtymistä vesifaasiin. Ruteniumin dekontaminointitekijäksi saatiin 100. An/Ln-ryhmä erottui uutossa täydellisesti. Vesifaasin kokonais- $\alpha$ -aktiivisuudelle saatiin DF-arvo 1000. Ensimmäisessä takaisinuutossa aktinidien ja lantanidien saanto oli 80-110 %. Tässä vaiheessa erottui myös neptunium kvantitatiivisesti. Plutonium ja rutenium sitoutuivat varsin voimakkaasti orgaaniseen faasiin ensimmäisessä sekä toisessa takaisinuutossa, ja plutoniumin erottuminen hydroksylammoniumnitraatilla oli odotettua heikompi. Vasta hydraziinioksulaatti ja -karbonaatti erotuksissa saatiin plutonium erotettu, DF-arvoilla 10 ja 20. Orgaanisessa faasissa olleen ruteniumin todettiin käyttäytyvän plutoniumin tavoin (Ozawa et al. 2000).

Yhdysvalloissa INEEL:ssä (Idaho National Engineering and Environmental Laboratory) TRUEX-prosessissa käytetään aktinidi/lantanidi-ryhmän takaisinuutossa orgaanisesta CMPO-faasista 1-hydroksietaani-1,1-difosfonihapon (HEDPA) ja typpihapon seosta. Kuvassa 10 on esitetty INEELin TRUEX-prosessin virtauskaavio (Law et al. 2002).



Kuva 10. INEELin TRUEX-prosessin virtauskaavio (Law et al. 2002).

Menetelmän toimivuus tutkittiin varastointitankista otetulla runsasaktiivisella jäteliuoksella, jonka happopitoisuus oli 1,35 mol/l. Jätevedestä poistettiin ensin cesium ioninvaihdolla. Taulukossa 6 on TRUEX-menetelmällä saadut tulokset amerikumille, plutoniumille, teknetiumille ja strontiumille sekä aktinidien kokonais- $\alpha$  prosessin eri vaiheissa.

Taulukko 6. Radionuklidien erottuminen (%) TRUEX-prosessin eri vaiheissa (Law et al. 2002).

Erotusvaihe	Alfat	<sup>241</sup> Am	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>99</sup> Tc	<sup>90</sup> Sr
Vesifaasi	0,79	0,051	0,10	0,25	37,0	89,9
An/Ln-tuote	94,4	90,3	85,3	93,5	69,0	0,13
Pesujäte	0,003	0,0002	0,002	0,002	18,8	<0,0001
Liuotin	0,002	0,007	0,003	0,001	0,19	<0,0004
Massatasapaino	95,2	90,3	85,4	93,8	124,9	90,0

Uutto erotti tehokkaasti amerikiumin ja plutoniumin jätevedestä. Amerikiumin poistuma oli 99,95 % ja plutoniumin 99,9 %. Kokonais-alfalle poistuma oli 99,2 %. Teknetiumista poistui 63 %. Tarkasteltaessa teknetiumin jakaantumista eri vaiheisiin todettiin suunnilleen 70 % teknetiumista siirtyneen uutossa orgaaniseen faasiin, josta lähes 70 % erottui aktinidi/lantanidi-faasiin. Jäteveden alhainen teknetiumaktiivisuus saattoi olla syynä analysoinnin suureen massatasapainoon (Law et al. 2002).

TRUEX-prosessin etuna on sen käytettävyys myös väkevissä happoliuoksissa, jolloin se voidaan liittää suoraan PUREX-prosessiin. Aktinidi/lantanidi-ryhmä erottuu kvantitatiivisesti, mutta plutoniumin ja uraanin voimakas sitoutuminen CMPOon on prosessin haittapuoli. Vaikka amerikium ja curium saadaan erotettua kvantitatiivisesti takaisin-uutossa, ovat mukana seuraavat muut metallit ja epäpuhtaudet menetelmän haittapuoli. Lisäksi haittana ovat gammasäteilyn synnyttämät uuttoreagenssin hajoamistuotteet, joista jotkut ovat kationinvaihtimia ja haittaavat aktinidien ja lantanidien takaisinuuottoa (OECD/NEA 1999).

TRUEX-prosessista ja siihen liitetystä prosessista, jolla erotetaan aktinidit lantanideista (esim. TALSPEAK), syntyvät jätemäärät:

- Aktinidi/lantanidi-ryhmän takaisinuuotto 500 l/tHM ekviv.
- TRUEX liuottimen puhdistus 250 l/tHM ekviv.
- Am/Cm-erotus lantanideista 3000 l/tHM ekviv.

Näistä erotusmenetelmistä tulevat jätteet kasvattavat käsittelyä vaativien jätteiden kokonaismäärää, jossa tavallisesta PUREX-prosessista tulevan jätteen määrä on 5000 l/tHM (OECD/NEA 1999).

## DIAMEX

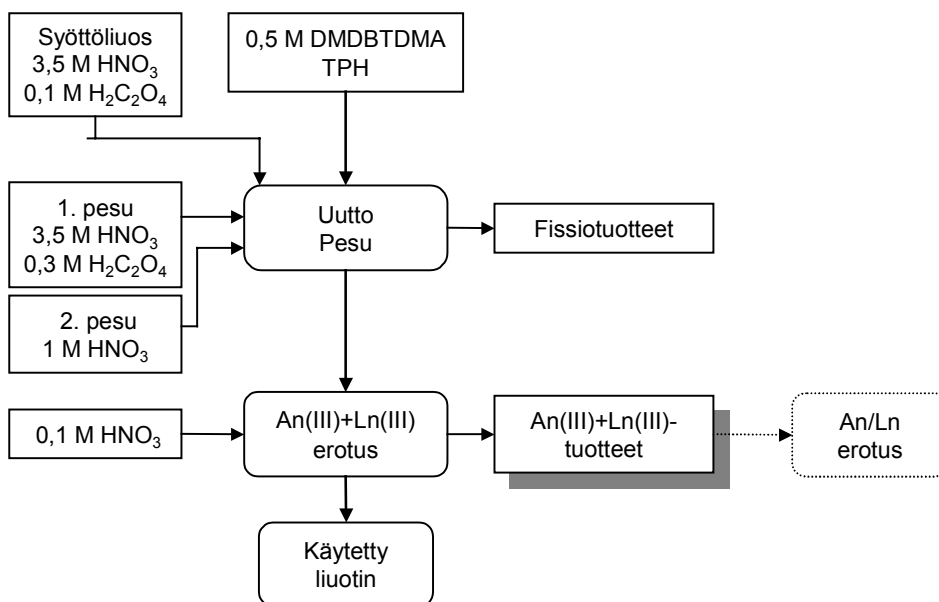
DIAMEX (Diamide Extraction) prosessi kehitettiin 1980-luvun lopulla CEA:ssa Ranskassa. Tässä prosessissa neste-nesteuton uuttoreagenssina käytetään malonamidia, joka on helposti polttamalla hävitettävä diamidiyhdiste, dimetyyli-didutyylitetradekyyli-



malonamidi (DMDBTDMA). Aktinidien ja lantanidien erotuksessa DMDBTDMA:n erotusmekanismi ja uutto-ominaisuuden ovat hyvin samanlaiset kuin CMPO-reagenssin. Erotus neste-nesteuutossa perustuu bifunktionaaliseen kompleksinmuodostukseen:



Aktinidit ja lantanidit voidaan erottaa suoraan PUREX-prosessin väkevän typpihapon jäteliuksesta. DIAMEX-prosessia on Ranskan lisäksi tutkittu Saksassa ITU:ssa (Institute for Transuranium Elements). Kuvassa 11 on esitetty ITU:n käyttämän DIAMEX-prosessin virtauskaavio (Malmbeck et al. 2000).



Kuva 11. DIAMEX-prosessin virtauskaavio (Malmbeck et al. 2000).

Uuttoreagenssi DMDBTDMA liuotetaan hydrogenoituun tetrapropeeniin (TPH). Ensimmäiseen pesuliuokseen lisätään oksaalihappoa parantamaan zirkoniumin ja molybdeenin erottumista orgaanisesta faasista. Toisella typpihapon pesuliuoksella lasketaan uuttoliuksen happokonsentraatio aktinidien ja lantanidien takaisinuuhtoon sopivalle tasolle. ITU:ssa Karlsruhessa DIAMEX-prosessin toimivuus tutkittiin PUREX-prosessin runsasaktiivisella jäteliuksella. PUREX-prosessi tehtiin samassa yhteydessä DIAMEX-prosessin kanssa laboratorio-olosuhteissa. Taulukossa 7 on tärkeimpien isotooppien dekontaminointitekijät DIAMEX-prosessin uutto- ja takaisinuuhtovaiheissa (Malmbeck et al. 2000).

Taulukko 7. Dekontaminointitekijät DIAMEX-prosessin uutto- ja takaisinuuhto-vaiheissa (Malmbeck et al. 2000).

Isotooppi	Uutto	Takaisinuuhto	Isotooppi	Uutto	Takaisinuuhto
<sup>91</sup> Zr	1,0	a	<sup>146</sup> Nd	168	6735
<sup>98</sup> Mo	1,0	83	<sup>152</sup> Sm	117	a
<sup>99</sup> Tc	127	4,1	<sup>153</sup> Eu	121	>42300
<sup>102</sup> Ru	1,40	1,4	<sup>156</sup> Gd	52	>39900
<sup>105</sup> Pd	168	13	<sup>237</sup> Np	31	3,8
<sup>139</sup> La	178	6250	<sup>243</sup> Am	275	>2000
<sup>140</sup> Ce	224	3040	<sup>244</sup> Cm	321	425
<sup>141</sup> Pr	230	6000			

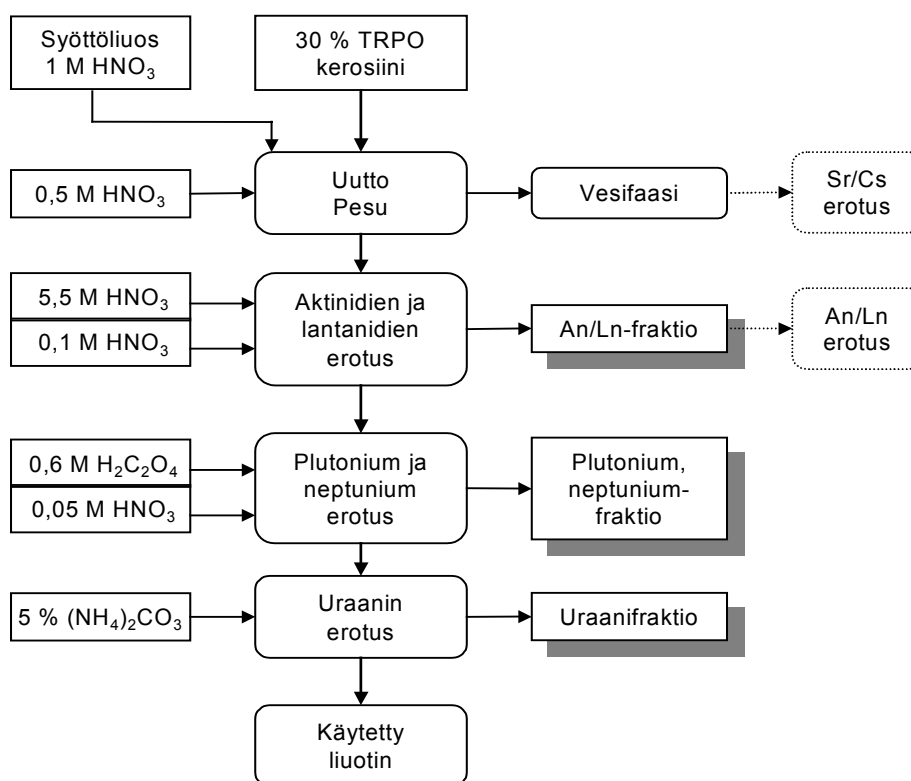
a) alle ICPMS:n määrittämissä rajoissa

Kaikki sivuaktinidit, neptunium, americium ja curium erottuivat lantanidien kanssa hyvin uutossa ja takaisinuuhtossa paitsi neptunium, joka jäi orgaaniseen faasiin. Myös joitakin kevyitä fissiotuotteita jäi orgaaniseen faasiin pesuista huolimatta. Zirkonium ja molybdeeni poistuivat oksaalihappopesulla lähes täysin, mutta teknetium, palladium ja jonkin verran ruteniumia tuli orgaaniseen faasiin. Näistä palladium ja rutenium poistuivat takaisinuuhtossa, mutta erottuminen ei ollut yhtä tehokasta kuin aktinidi/lantanidi-ryhmällä. Takaisinuuhtossa teknetium kerääntyi neptuniumin kanssa orgaaniseen faasiin (Malmbeck et al. 2000).

DIAMEX-prosessissa on hyvät uutto- ja takaisinuuhto-ominaisuudet aktinideille ja lantanideille. Amerikiumin ja curiumin saanto on 99,9 %. Erotusprosessi vaati kuitenkin vielä optimointia teknetiumin, ruteniumin, palladiumin ja neptuniumin osalta. Etenkin neptunium ja teknetium tulisi saada erotettua orgaanisesta faasista. DIAMEX-prosessin etuna TRUEX-prosessiin verrattuna on, että haitallisia uuttoreagenssin hajoamistuotteita ei synny, eikä prosessi vaadi erillistä liuottimen puhdistusta.

## TRPO

TRPO (Trialkyl Phosphine Oxide) prosessi kehitettiin Tsinghuan yliopistossa Kiinassa. Neste-nesteuutossa käytetään aktinideille ja lantanideille selektiivistä kolmen sekaalkyyli-ryhmän ( $R_n=C_6-C_8$ ,  $n=1,2,3$ ) fosfiinioksidia (TRPO,  $(R_n)_3P=O$ ), joka on neutraali, bifunktionaalinen uuttoreagenssi kuten TRUEX-prosessin CMPO. TRPON affiniteetti aktinideille ja lantanideille on korkea laimeissa typpihappopitoisuuksissa, mutta typpihapon pitoisuuden noustessa yli 1 mol/l affiniteetti laskee. Siksi PUREX-prosessin väkevä typpihappoliuos vaatii laimentamisen (Zhu 1994). Kuvassa 12 on esitetty TRPO-prosessin virtauskaavio (Song 2000).



Kuva 12. TRPO-prosessin virtauskaavio (Song 2000).

Menetelmän toimivuus tutkittiin laimennetulla runsasaktiivisella PUREX-jätevedellä ITU:ssa Saksassa. Typpihappokonsentraation säätämisen jälkeen jäteliouksessa hapetus-tilalla V oleva neptunium pelkistettiin kemiallisesti tilalle IV. Toimenpiteellä saadaan neptunium erottamaan plutoniumin kanssa. Takaisinuurossa aktinidi/lantanidi-ryhmä erotetaan väkevällä 5,5 mol/l typpihapolla, plutonium ja neptunium oksaalihapolla ja uraani natrium- tai ammoniumkarbonaattiliouksella. Taulukossa 8 on esitetty menetelmällä saadut dekontaminointitekijät päänuklideille sekä amerikumien dekontaminointitekijä plutoniumin suhteen (Song 2000).

Taulukko 8. TRPO-prosessilla saadut dekontaminointitekijät runsasaktiivisella jätevedellä (Song 2000).

Koe	[HNO <sub>3</sub> ] mol/l	<sup>237</sup> Np	<sup>238</sup> U	<sup>239</sup> Pu	<sup>242</sup> Am	Am/Pu	<sup>99</sup> Tc	<sup>144</sup> Nd
1	0,75	12,4	>5400	>760	>900	>2800	>1400	>22000
2	1,36	>4100	>7000	>950	>760	>3200	>1700	>33000

Koska ensimmäisessä kokeessa saatiin neptuniumille odotettua matalampi DF-arvo, koe toistettiin hieman korkeammassa typpihappokonsentraatiossa, jolloin neptunium sekä muiden nuklidien paitsi amerikumien erottuminen parani. Amerikumille saatiin DF-

arvo 950, joka vastaa 99,89 % erottumista. Amerikiumin saanto runsasaktiivisesta jätteestä oli hieman matalampi kuin simulanttiliuoksella tehdyssä kokeessa saatu lähes 100 % saanto (taulukko 9). Runsaaktiivisessa jätteessä lantanideja edustavan neodyymin DF-arvo oli 33000, joka vastaa 100 % saantoa.

Taulukossa 9 on tärkeimpien alkuaineiden erottumisprosentit prosessin eri vaiheissa käytettäessä simuloitua jätevettä (Song 2000). Tällöin amerikium siirtyi uutossa lähes kvantitatiivisesti orgaaniseen faasiin ja erottui takaisin uutossa täydellisesti. Hieman neptuniumia ja plutoniumia esiintyi myös An/Ln-fraktiossa, mutta varsinaisena epäpuhtautena tässä fraktiossa oli teknetium, jota tuli 11,5 % mukana uutossa ja siitä 6,8 % siirtyi amerikiumfraktioon. Runsaaktiivisen jätteen prosessoinnissa saatiin teknetiumille korkea DF-arvo 1700, joka vastaa 99,94 % erottumista. Tässä yhteydessä ei käy ilmi, mihin fraktioihin teknetium jakaantui prosessissa (Song 2000), mutta toisessa kokeessa, jossa käsiteltiin runsaasti suolaa sisältävää, aktiivista jäteliuosta, suurin osa teknetiumista (81,3 %) erottui amerikiumfraktioon (Wang 2001).

*Taulukko 9. Alkuaineiden jakaantuminen (%) prosessin eri vaiheissa simuloitulla jätevedellä (Zhu 1994).*

Alkuaine	Uutto	An/Ln-fraktio	Pu/Np-fraktio	U-fraktio	Käytetty liuotin
Am	99,98	~100	0,07	0,001	~0
Pu	>99,99	0,08	~100	0,26	0,02
Np	99,93	0,09	~100	~0	~0
U	>99,99	0,06	0,16	~100	0,04
Tc	11,5	6,8	1,3	1,6	1,8

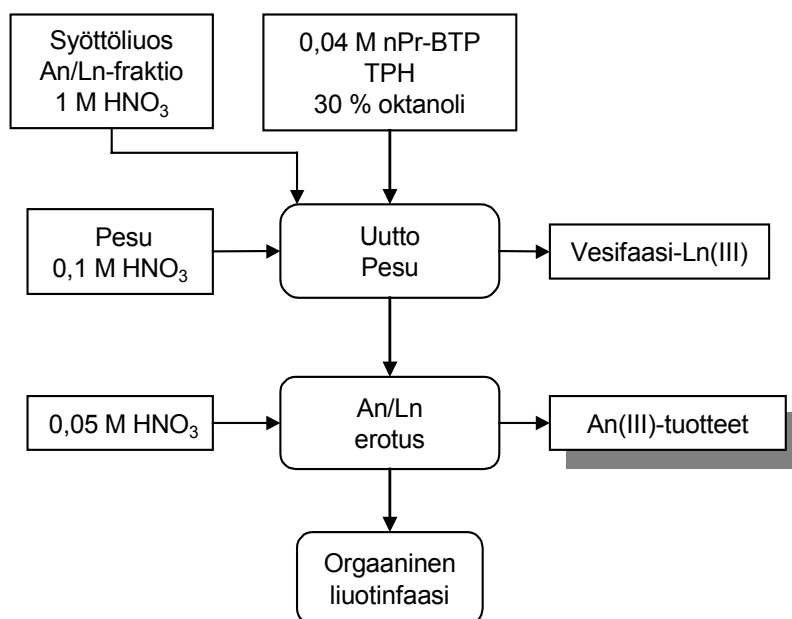
TRPO-erotusmenetelmän etuja ovat uuttoreagenssin hyvä kuormituskapasiteetti, hyvä säteilykestävyys ja reversiibelit uutto- ja takaisin uuttovaiheet. Haittapuolia ovat lähtöliuoksen vaatima pH-säätö ja joidenkin fissiotuotteiden puutteellinen erottuminen. An/Ln-fraktion väkevä typpihappoliuos vaatii myös pH-säädön ennen seuraavaa erotusta, jossa aktinidit erotetaan lantanideista. Prosessoinnista syntyvät jätteet tulevat pääosin happokäsittelystä ja liuottimen pesusta natriumkarbonaatilla. Jätteen määräksi on arvioitu yli 10 000 l/tHM ekvivalentti (OECD/NEA 1999).

### 3.2.2 Toisen erotusjakson menetelmät

#### SANEX

SANEX (Separation of Actinide(III) elements by Extraction) prosessi kehitettiin ITU:ssa Karlsruhessa DIAMEX-prosessin jatkoksi erottamaan hapetustilalla kolme

esiintyvät amerikium ja curium kolmenarvoisista lantanideista. Neste-nesteuuttoerotuksessa käytetään aktinideille selektiivistä neutraalia typpiyhdistettä bis-triazinyyli-pyridiiniä (BTP). Uuttoreagenssi on 2,6-bis(5,6-alkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridiini (nPr-BTP), joka on liuotettu hydrogenoidun tetrapropeenin (TPH) ja oktanolin seokseen. Kuvassa 13 on esitetty SANEX-prosessin virtauskaavio (Sätmark et al. 2000).



Kuva 13. SANEX-prosessin virtauskaavio (Sätmark et al. 2000).

SANEX-prosessin toimivuus tutkittiin käyttäen lähtöliuoksena DIAMEX-prosessista saatu aktinidi/lantanidi-liuos. Taulukossa 10 on esitetty eri radionuklidien jakaantumin (%) SANEX-prosessissa (Sätmark et al. 2000).

Taulukko 10. Radionuklidien jakaantumin (%) SANEX-prosessissa (Sätmark 2000).

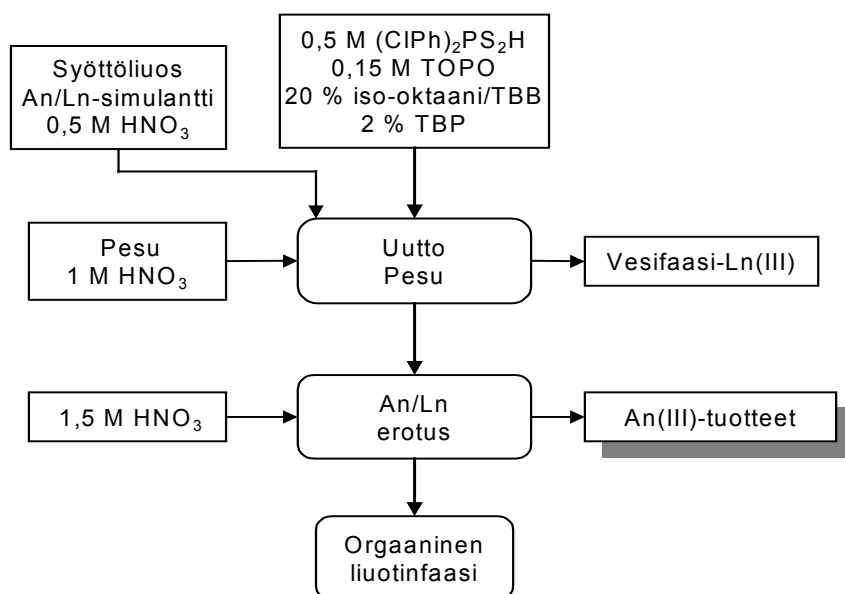
Radionuklidi	Vesifaasi	An-fraktio	Radionuklidi	Vesifaasi	An-fraktio
<sup>89</sup> Y	98,2	1,8	<sup>144</sup> Nd	>99,9	-
<sup>98</sup> Mo	7,5	6,0	<sup>152</sup> Sm	99,9	0,1
<sup>99</sup> Tc	9,2	8,5	<sup>153</sup> Eu	99,9	0,1
<sup>101</sup> Ru	99,8	0,2	<sup>156</sup> Gd	96	4
<sup>105</sup> Pd	0,3	3,9	<sup>237</sup> Np	99,9	0,05
<sup>139</sup> La	>99,99	-	<sup>239</sup> Pu	52	48
<sup>140</sup> Ce	>99,99	-	<sup>243</sup> Am	0,8	99,1
<sup>141</sup> Pr	>99,99	-	<sup>244</sup> Cm	1,6	97,5

Amerikium ja curium erottuivat hyvin sekä uutossa että takaisinuutossa. Uraanin ja neptuniumin jäämät huuhtoutuivat pesuvaiheessa pois, mutta plutoniumjäämä seurasi mukana uutossa. Tosin näiden aktinidien jäämät olivat merkityksettömän pieniä tässä vaiheessa prosessia. Kevyet lantanidit erottuivat tehokkaasti uutossa. Raskaat lantanidit kuten  $^{153}\text{Eu}$  ja  $^{152}\text{Sm}$  siirtyivät osittain orgaaniseen faasiin ja poistuivat takaisinuutossa aktinidien joukkoon. Mahdollisesti lisäämällä pesukertoja myös raskaat lantanidit saadaan erotettua. Muista fissiotuotejäämistä rutenium ja yttrium erottuivat uutossa, mutta teknetium, palladium ja molybdeeni kerääntyivät orgaaniseen faasiin.

Menetelmällä saadaan amerikium erotettua riittävän hyvin, 99,1 %, mutta curiumin saantoa, 97,5 %, on vielä nostettava. Samoin raskaiden lantanidien ja muutamien muiden fissiotuotteiden osalta menetelmä vaatii vielä optimointia.

## ALINA

ALINA (Actinide(III)-Lanthanide Intergroup separation in Acidic medium) neste-nesteuuton prosessi kehitettiin Jülichin tutkimuskeskuksessa (Forschungszentrum Jülich, FZJ) Saksassa erottamaan kolmenarvoiset aktinidit ja lantanidit toisistaan. Uuttoreagenssina käytetään aromaattisen bis-klorofenyyliditiofosfiinihapon ((CIPh) $_2$ PSSH) ja trioktyylifosfiinioksidin (TOPO) seosta liuotettuna 20 % iso-oktaanin ja tetrabutyylibentseenin seokseen. Kuvassa 14 on esitetty ALINA-prosessin virtauskaavio (Modolo et al. 2001).



Kuva 14. ALINA-prosessin virtauskaavio (Modolo et al. 2001).

ALINA-prosessin toiminta tutkittiin simuloitulla jätevedellä, johon lisättiin DIAMEX-prosessin takaisinuuttoliuoksen radioaktiivisuutta vastaavat merkkiaineet. Eri erotusvaiheissa saadut tulokset ja massatasapaino on esitetty taulukossa 11.

Taulukko 11. Aktinidien ja lantanidien esiintyminen (%) ALINA-prosessin eri erotusvaiheissa (Modolo et al. 2001).

Nuklidi	Vesifaasi-Ln(III)	An(III)-tuotteet	Orgaaninen faasi	Massatasapaino
<sup>89</sup> Y	100,6	3,7	0,09	104,2
<sup>139</sup> La	105,5	0,7	0,0039	106,2
<sup>139</sup> Ce	102,4	2,5	-	104,9
<sup>140</sup> Ce	103,4	3,2	0,011	106,6
<sup>141</sup> Pr	105,6	2,9	0,055	108,6
<sup>142</sup> Nd	96,9	0,9	0,006	97,9
<sup>152</sup> Sm	106,0	1,7	0,011	107,8
<sup>152</sup> Eu	102,2	1,4	-	103,6
<sup>153</sup> Eu	105,5	1,8	0,0194	107,4
<sup>153</sup> Gd	101,9	1,2	-	103,2
<sup>158</sup> Gd	104,8	1,5	0,0226	106,3
<sup>241</sup> Am	0,095	108,4	0,025	108,5
<sup>244</sup> Cm	22,5	74,2	0,025	96,7

Amerikium erottui uutossa kvantitatiivisesti, >99,91 %, ja vain noin 0,02 % amerikiumista jäi takaisin uutossa liuotinfasiin. Amerikiumin dekontaminointitekijä oli 1060. Noin 2 % lantanidien massasta erottui aktinidien mukana. Curiumista yli 20 % erottui lantanidien fraktioon. Curiumin amerikiumista poikkeava käyttäminen tässä erotusprosessissa arveltiin johtuvan hitaammasta reaktionopeudesta. Curiumin ja lantanidien erottaminen vaatii vielä menetelmän optimointia. Menetelmässä esiintyi ongelmana myös uuttolaitteiden korroosio. Lisäksi menetelmän haittapuolena on uuttoreagenssista syntyvä fosfaattia ja rikkiä sisältävä jäte, joka vaatii erillisen käsittelyn.

### CYANEX 301

CYANEX 301 erotusmenetelmä kehitettiin Tsinghuan yliopistossa Kiinassa TRPO-prosessin jatkoksi erottamaan neste-nesteuutolla aktinidit lantanideista (Zhu 1995). Cyanex 301<sup>TM</sup> on kaupallisesti saatavissa oleva bis(2,4,4-trimetyylipentyyli)-ditiiofosfiinihappo ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>PSSH). Yhdisteessä on kuitenkin epäpuhtauksia, jotka vaativat poistamisen tai erikoiskäsittelyn. Ensimmäisissä tutkimuksissa epäpuhtauksien vaikutus eliminoitiin saippuointimenetelmällä, jossa orgaaninen fosforihappo ja väkevä natriumhydroksidi muodostavat emulsiiofaasin. Orgaanisena uuttoliuksena käytettiin 1 M Cyanex 301-kerosiini seosta ja aktinidi/lantanidiliuksena 0,5 M Ln(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> seosliuosta, jossa lantanideja edustavien neodyymin ja praseodyymin seokseen lisättiin <sup>241</sup>Am merkkiaine. Uuton jälkeen orgaanisessa faasissa oli 99,98 % amerikiumista ja 0,87 % lantanideista. Amerikiumin erotustekijä lantanidesta oli 5000 (Zhu 1995). Kun

CYANEX 301 puhdistettiin ennen uuttoa 99,999 % amerikumista ja alle 3 % lantanideista erottui (Chen et al. 1997).

Menetelmän etuna on sen hyvä erotuskyky amerikumille lantanideista. Haittapuolia ovat syöttöliuoksen pH-säätö alueelle 3-5 ja uuttoreagenssin puhdistaminen ennen prosessia ja prosessin jälkeen syntyvä fosfaattia ja rikkiä sisältävä jäte, joka vaatii erillisen käsittelyn.

### 3.2.3 Kolmas erotusjakso

#### SESAME

SESAME (Selective Extraction of Americium by Electrochemical Method) on neste-nesteuuttomenetelmä, jolla pyritään erottamaan amerikum runsasaktiivisesta käytetyn ydinpolttoaineen jälleenkäsittelyliuoksesta. Menetelmä kehitettiin CEA:ssa Ranskassa (Donnet et al. 1998). Amerikum voidaan erottaa curiumista toisen erotusjakson (SANEX) jälkeen (SESAME A) tai aktinidien ja lantanidien seoksesta ensimmäisen erotusjakson (DIAMEX) jälkeen (SESAME B). Kolmas vaihtoehto on, että amerikum erotetaan PUREX-prosessin jälkeen (SESAME C). Ranskalaisessa tutkimuksessa on valittu vaihtoehto SESAME B.

Lähtöliuoksena käytetään DIAMEX-prosessia vastaavaa konsentroitua aktinidi/lantanidiseosta 5 M typpihappoliuoksessa. Menetelmässä hapetustilalla III oleva amerikum hapetetaan elektrokemiallisesti tilalle VI kompleksinmuodostajan ja hopeanitraatin läsnäollessa. Kompleksinmuodostajana on häkkimäisen muodon omaava heteropolyanioni, fosforivolframaatti,  $P_2W_{17}O_{61}^{10-}$ , tai piivolframaatti,  $SiW_{11}O_{39}^{8-}$ . Hapetuksen jälkeen amerikum uutetaan 30 % tributyylifosfaattiliuoksella orgaaniseen faasiin, joka pestään hapettavissa olosuhteissa hopeaoksidin typpihappoliuoksella. Amerikumin takaisinuuhto tehdään pelkistävässä olosuhteissa vetyperoksidin ja typpihapon seoksella. Kokeessa, jossa tutkittiin amerikumin hapettumista ja uuttoerotusta, todettiin orgaanisessa faasissa olevan lähes 90 % amerikumia ja noin 20 % curiumia sekä lantanideja. Pesu- ja takaisinuuhtovaiheita ei suoritettu. Ongelmana oli orgaanisen aineen kulkeutuminen liuotinkierrossa elektrolyysiin ja hajoamistuotteiden muodostuminen, jotka häiritsivät amerikumin hapettumista (Donnet et al. 1998).

CEA:ssa on tutkittu myös lantanidien hapettamista ja poistamista ennen amerikumerotusta. Lantanidien annetaan hapettua väkevässä 5 M typpihapossa tilalle IV, jonka jälkeen se erotetaan 50 % TBP-liuoksella. Orgaaninen faasi pestään hapettavalla liuoksella,  $AgO+HNO_3$ . Takaisinuuhtossa käytetään pelkistävästä liuoksena hydrosyyl-amiininitraattia 1 M  $HNO_3$ -liuoksessa. Kokeessa, jossa lantanideina olivat Ce, La, Nd ja Eu, ei ollut amerikumia mukana. Ceriumista erottui 99 mol-% ja muista lantanideista alle 0,5 paino-% (Faure et al. 1998).

SESAME erotusmenetelmä on vielä kehitys- ja optimointivaiheessa, ja tutkimuksia jatketaan edelleen (Donnet et al. 1998). Amerikumin hapetukseen perustuvaa erotusmenetelmää on tutkittu myös Hitachissa Japanissa (Madic 2000).

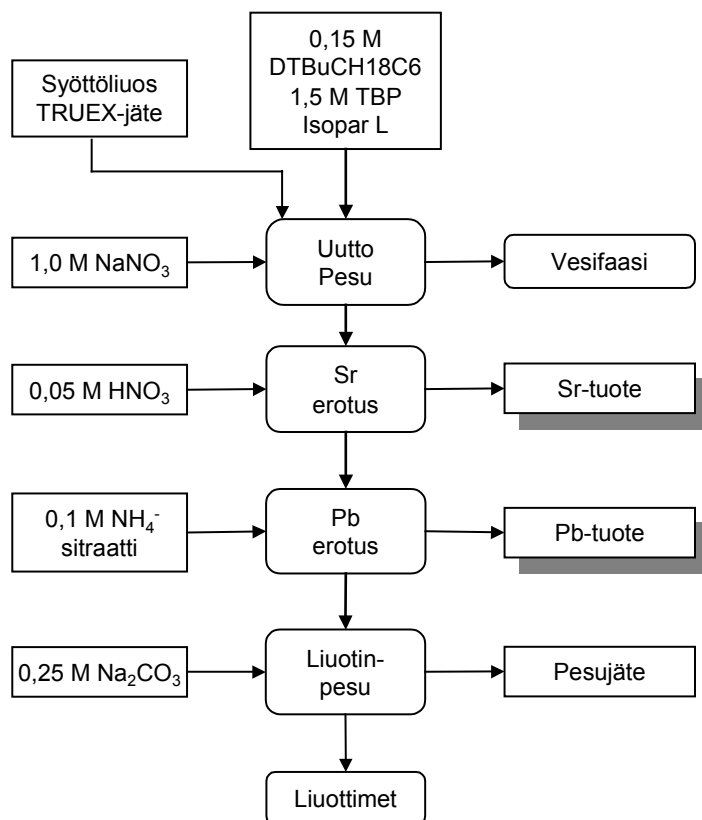


## 4 MUIDEN FISSIOTUOTTEIDEN EROTUS

Käytetyn ydinpolttoaineen jälleenkäsittelyliuoksessa muita merkittäviä fissiotuotteita ovat cesium ja strontium, jotka tuottavat runsaasti energiaa hajotessaan. Cesiumin ja strontiumin erottamista runsasaktiivisista jäteliuoksista on tutkittu laajasti eri maissa rinnan aktinidien ja lantanidien kanssa. Strontiumille ja cesiumille on kehitetty erilaisia neste-nesteuuttoon ja ioninvaihtoon perustuvia erotusmenetelmiä, jotka muodostavat transuraanien ja harvinaisten maametallien erotuksen kanssa laajan erotusmenetelmien kokonaisuuden.

### 4.1 STRONTIUM

Strontiumin neste-nesteuuttoreagenssina on tutkittu lukuisia erilaisia kruunueettereitä. Yhdysvalloissa INEELissä kehitettiin strontiumin poistoon menetelmä SREX (Strontium Extraction). Tässä menetelmässä uuttoreagenssina käytetään 4,4'(5')-di-(tertbutyyli)-disykloheksano-18-kruunu-6 (DTBuCH18C6) kruunueetteriä. Menetelmän toimivuus tutkittiin TRUEX-prosessin ja cesiumpoiston yhteydessä. Jätevetenä käytettiin varastointitankista otettua runsasaktiivista liuosta, jonka happopitoisuus oli 1,35 mol/l. Ensin jäteliuoksesta poistettiin cesium ioninvaihtokolonnilla. Tämän jälkeen eluaatti käsiteltiin TRUEX-menetelmällä aktinidien ja lantanidien poistamiseksi, jonka jälkeen TRUEX-prosessin vesifaasi käsiteltiin edelleen SREX-menetelmällä. Kuvassa 15 on esitetty SREX-prosessin virtauskaavio (Law et al. 2002). Strontiumille selektiivinen uuttoreagenssi, disykloheksano-18C6, kruunueetterin johdannainen on liuotettu tributyylifosfaatin ja parafiinihiilivedyn (Isopar L<sup>®</sup>) seokseen. Takaisin-uuttoliuoksena strontiumille käytetään laimeaa typpihappoa. Uutossa mukana seuraava lyijy erotetaan ammoniumsitraatilla ja muut metallit poistetaan natriumkarbonaattiliuoksella.



Kuva 15. SREX-prosessin virtauskaavio (Law et al. 2002).

Taulukossa 12 on SREX-menetelmällä saadut tulokset strontiumille ja jäännösaktinidien kokonais- $\alpha$  prosessin eri vaiheissa.

Taulukko 12. Strontiumin ja jäännösaktinidien erottuminen SREX-prosessin eri vaiheissa (Law et al. 2002).

Erotusvaihe	$^{90}\text{Sr}$ (%)	Alfat (%)
Vesifaasi	0,003	6,9
Sr-tuote	101,3	91,5
Pb-tuote	$6,7 \times 10^{-5}$	4,9
Pesujäte	$3,0 \times 10^{-5}$	5,0
Liuotin	<mr	0,14
Massatasapaino	101,3	108,4

mr = määrittämiss raja

Uutto poisti strontiumin tehokkaasti, 99,997 %, jätevedestä ja takaisinuurossa strontium erottui kvantitatiivisesti. Uutossa mukana seurasivat myös plutonium ja uraani, koska prosessoinnissa käytettiin tributyylifosfaattia orgaanisen faasin muodostukseen. Hapetustilalla III esiintyvä amerikum ei siirtynyt uutossa. Plutoniumin ja uraanin

erottuminen uutossa arvioitiin olevan 99,97 %, josta noin 90 % poistui takaisinuutossa Sr-fraktioon ja 10 % lyijy- ja pesufraktioihin. Myös lyijy ja elohopea erottuivat uutossa. Suurin osa lyijystä poistui takaisinuutossa Pb-fraktioon, mutta noin 20 % tuli Sr-fraktioon. Elohopeasta suunnilleen 80 % jäi liuottimeen ja Sr- ja Pb-fraktioihin erottui noin 5 % kumpaankin (Law et al. 2002).

Kruunueetteriin perustuvaa neste-nesteuuttoa käytetään myös Kiinan kehittämässä strontiumin erotusmenetelmässä CESE (Crown Ether Strontium Extraction). Uutto-reagenssi on disykloheksano-18-kruunu-6 (DCH18C6) liuotettuna 1-oktanoliiin. CESE-prosessin toimivuus tutkittiin korkean suolapitoisuuden omaavalla, runsasaktiivisella jäteliuksella, joka oli käsitelty ensi TRPO-prosessilla. Kruunueetterin uuttoliuos pestiin 1 mol/l typpihappoliuksella ja strontiumin takaisinuutettiin vedellä. Jäteveden strontiumista erottui 99,96 % uutossa ja takaisinuutossa saanto oli 99,84 %. Suurin osa cesiumista jäi vesifaasiin, ainoastaan 0,39 % cesiumia siirtyi strontiumin mukana. Transuraaniset alkuainejäämät eivät siirtyneet uutossa orgaaniseen faasiin (Wang 2001).

JAERIn neliryhmäerotteluprosessissa, joka on esitetty DIDPA-prosessin yhteydessä, strontium erotetaan ioninvaihdolla. Ioninvaihtimena käytetään epäorgaanista SrTreat<sup>®</sup> vaihdinta, joka on kaupallinen titanaattivalmiste. Toimiakseen ioninvaihtimena SrTreat vaatii neutraalin liuoksen, jossa natriumkonsentraatio on vähintään 0,1 mol/l. Siksi happamat jälleenkäsittelyliuokset täytyy ensin neutraloida ja niiden natriumpitoisuus säätää optimitasolle. Neliryhmäprosessin toimintaa tutkittaessa runsasaktiivisella PUREX-prosessin jätevedellä todettiin noin 20 % strontiumista saostuvan esikäsittelyn denitrifikoinnissa ja neutraloinnissa. Ioninvaihtokokeessa 6 l esikäsiteltyä jäteliuosta, pH 6,7, pumpattiin ioninvaihtokolonnin läpi virtausnopeudella 0,43 l/h. Kolonnissa, jonka tilavuus oli 0,53 l, oli 0,19 kg SrTreat vaihdinta. Strontiumille saatiin dekontaminointitekijä  $10^4$ , joka vastaa 99,99 % erottumista (Morita et al. 2000).

## 4.2 CESIUM

Ioninvaihtoon perustuva cesiumerotus on JAERIssa liitetty neliryhmäerotteluprosessiin. Strontiumerotuksen kanssa samassa yhteydessä tutkittiin myös cesiumin erottaminen. Ioninvaihtimena käytettiin zeoliiteistä luonnon mordeniittia. Kolonni, jossa oli 0,12 kg mordeniittia ja tilavuus 0,53 l, kytkettiin strontiumin SrTreat-kolonnin kanssa sarjaan. Cesiumille saatiin dekontaminointitekijä  $10^6$ , joka vastaa 100 % erottumista. (Morita et al. 2000).

Yhdysvalloissa INEELissä cesiumerotusta tutkittiin TRUEX-prosessin yhteydessä. Cesium erotettiin ioninvaihdolla varastointitankin runsasaktiivisesta jätevedestä ennen TRUEX-prosessia. Ioninvaihtimena käytettiin ammoniummolybdofosfaatin (85,7 %) ja polyakrylonitriilin (14,3 %) seosta (AMP-PAN). Jätevesi, jonka tilavuus oli 1350 ml ja pH 1,35, pumpattiin ioninvaihtokolonnin läpi virtausnopeudella 0,88 ml/min. Kolonnin tilavuus oli 2 cm<sup>3</sup>. Jäteliuoksen loppuessa oli käsitelty 675 BV (BV=bed volume = kolonnin petitilavuus) ja todettiin ainoastaan 0,2 % läpimurto kolonnista (Law et al. 2002).

Neste-nesteuuton käyttöä cesiumin erotuksessa on tutkittu muun muassa CEA:ssa Ranskassa. Uttoreagenssina oli oktyylikalixareeni 1,3-di(n-oktyloksi)-2-4-kruunu-6-kalix[4]areeni, joka liuotettiin 1,2-nitrofenyyliheksyylietteriin (NPHE). Kokeessa käytettiin PUREX-prosessilla käsiteltyä jätevettä, joka uutettiin 0,05 M oktyylikalixareeni/NPHE liuksella. Takaisnuutossa cesium erotettiin vedellä orgaanisesta faasista. Cesiumista 90 % siirtyi uutossa orgaaniseen faasiin, mutta saanto takaisnuutossa oli vain 18 %. Ruteniumista 2 % erottui cesiumin mukana vesifaasiin (Dozol et al. 1997).

## 5 USEIDEN RADIONUKLIDIEN SAMAN-AIKAINEN EROTUS

Toisen tyyppisiä neste-nesteuuttomenetelmiä on kehitetty runsasaktiivisten, korkean suolapitoisuuden omaavien jätevesien käsittelemiseksi Venäjällä sekä Venäjän ja Yhdysvaltojen yhteistyönä. Näillä menetelmillä pyritään erottamaan mahdollisimman monta radionuklidit samanaikaisesti, ja tavoitteena on ensisijaisesti loppusijoitettavan jätteen tilavuuden pienentäminen.

### 5.1 CESIUM JA STRONTIUM

Neste-nesteuuttomenetelmä, jossa cesiumin ja strontiumin erotetaan yhdessä jäteliuksesta ennen muiden radionuklidien erottamista, kehitettiin tshekkiläisvenäläisenä yhteistyönä. Uttoreagenssi koostuu klooratusta kobolttin dikarbolidiyhdisteestä (CCD =  $(C_2B_9H_8Cl_3)_2CoH$ ), joka on vahva happo, ja polyetyleeniglukolista (PEG), joka on neutraali ligandi. CCD-PEG reagenssi liuotetaan meta-nitrobentso-trifluoridiin. Uttoliuos soveltuu käytettäväksi väkevässä typpihappoliuksessa. Tutkittaessa menetelmän toimivuus cesium ja strontium uutettiin CCD-PEG-liuksella käytetyn ydinpolttoaineen liuksesta, jonka typpihappokonsentraatio oli 3-4 mol/l. Takaisnuutto tehtiin 3 M typpihapolla. Cesiumin ja strontiumin saanto oli 99,9 %. Uraania ja plutoniumia esiintyi alle 0,1 % uutto- ja takaisnuuttoliuksissa. Menetelmä on käytössä Mayakin jälleenkäsittelylaitoksella Venäjällä (Galkin 2001). Menetelmän suurin haittapuoli oli nitrobentseenin myrkyllisyys. Nykyään nitrobentseeni on korvattu fenyyli-trifluorometyylisulfonilla (Romanovsky 2002).

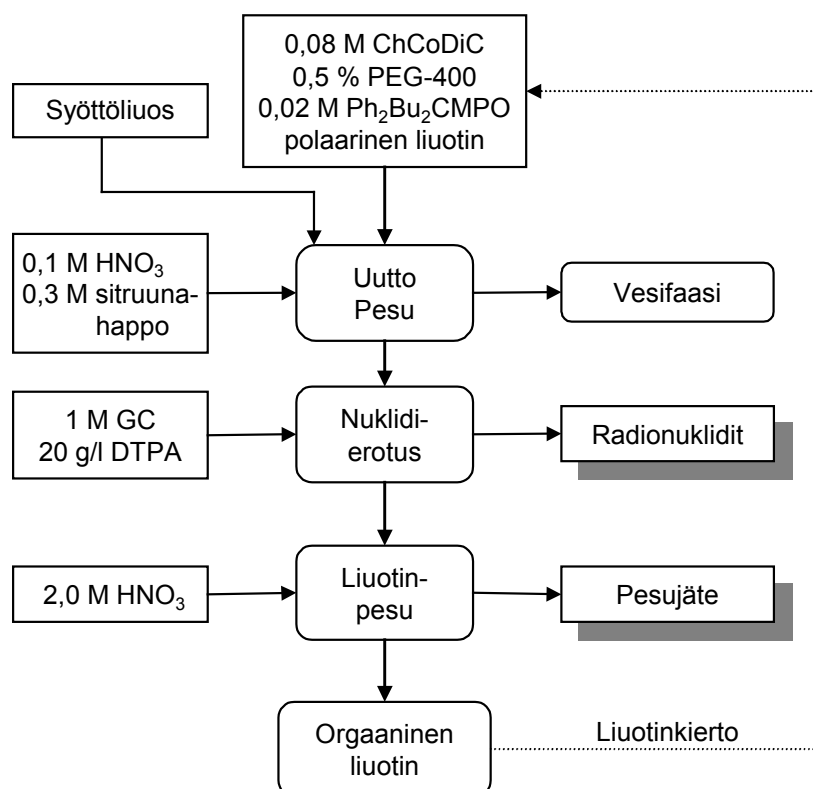
### 5.2 AKTINIDIT

Cesium/strontiumerotuksen jälkeen jätevedestä erotetaan aktinidit (U, Pu, Np, Am, Cm) ja harvinaiset maametallit PRO (phosphine oxide different-radical) menetelmällä. Menetelmä on kehitetty ja sen toimivuus tutkittu yhteistyönä Venäjän KRI:n (V.G. Khlopin Radium Institute) ja Yhdysvaltojen INEELin kanssa. Uttoreagenssina käytetään isoamyylidialkyylifosfiinioksidia. Kokeessa, jossa käytettiin hapanta, runsasaktiivista jätevettä INEELin varastointitankista, erottui uraanista 99,98 %, plutoniumista

yli 99,99 %, neptuniumista 99,71 %, amerikumista yli 99,99 % ja teknetiumista yli 99 % (Romanovsky 2002).

### 5.3 CESIUM, STRONTIUM JA AKTINIDIT

KRI:n ja INEELin yhteistyönä kehitettiin myös erotusmenetelmä UNEX (Universal Extraction), jossa yhtä nesteuuttoreagenssia käyttäen pyritään erottamaan kaikki merkittävät radionuklidit. Uuttoreagenssi on kolmen reagenssin seos: kloorattu koboltti-dikarbolidi (ChCoDiC), polyetyleeniglukoli (PEG-400) ja difenyyli-N,N-dibutyylkarbamoyylifosfiinioksidi ( $\text{Ph}_2\text{Bu}_2\text{CMPO}$ ) liuotettuna polaariseen liuottimeen. Menetelmän toimivuus tutkittiin INEELin varastointitankista otetulla runsassuolaisella, runsasaktiivisella jätevedellä, joka laimennettiin inaktiivisten metallien pitoisuuden laske-  
miseksi. Lisäksi jäteliuokseen lisättiin fluorivetyhappoa kompleksinmuodostajaksi raudalle ja zirkoniumille. Uuttoliuoksena oli 0,08 M ChCoDiC, 0,5 til.% PEG-400 ja 0,02 M  $\text{Ph}_2\text{Bu}_2\text{CMPO}$  seos. Kuvassa 16 on esitetty UNEX-prosessin virtauskaavio (Law et al. 2000).



Kuva 16. UNEX-prosessin virtauskaavio (Law et al. 2000, Laidler 2002).

Nuklidien takaisinuuottoliuoksena käytettiin guanidiinikarbonaatin (GC) ja dietyleenitriamiinipentaetikkahapon (DTPA) seosta. Uuton jälkeen liuotin pestiin typpihapolla ja

ohjattiin uudelleen käyttöön. Taulukossa 13 on radionuklidien esiintyminen uuton eri erotusvaiheissa ja massatasapaino.

*Taulukko 13. Radionuklidien jakaantuminen (%) ja massatasapaino (%) UNEX-prosessin erotusvaiheissa (Law et al. 2000).*

Erotusvaihe	<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr	α-kok.	<sup>241</sup> Am	<sup>238</sup> Pu	<sup>239</sup> Pu	<sup>154</sup> Eu	<sup>99</sup> Tc
Vesifaasi	0,57	0,0052	0,040	0,0002	0,006	0,002	0,42	81,2
Nuklidit	100,6	108,1	100,4	105,6	96,9	103,9	78,6	<0,14
Pesujäte	0,006	0,0003	0,001	---	---	---	0,015	---
Liutin	0,005	0,005	0,02	0,2	0,005	0,0006	0,075	0,013
Massatasapaino	101,2	108,1	100,4	105,8	96,9	103,9	79,1	81,3

UNEX erotusmenetelmä poisti jäteveden cesiumista 99,4 %, strontiumista 99,995 %, amerikumista 99,999 %, plutoniumista 99,994 % ja kokonaisalfa-aktiivisuus laski 99,96 %. Teknetium jäi pääosin vesifaasiin eikä sitä esiintynyt muiden radionuklidien joukossa kuin alle 0,14 %. Pesuveden teknetiumpitoisuutta ei analysoitu. Tämän arvioitiin olevan syynä massavajeeseen. Merkittävä määrä inaktiivisia metalleita erottui uutossa radionuklidien mukana: Zr 87 %, Mo 32 %, Fe 8 %. Lisäksi kaliumia 28 % (Law et al. 2000).

## 6 YHTEENVETO

Käytetyn ydinpolttoaineen jälleenkäsittelyn nestemäiset erotusmenetelmät ovat pääosin neste-nesteuuttomenetelmiä. Ainoastaan cesiumin ja strontiumin erotuksessa neste-nesteuuttomenetelmien lisäksi on tutkittu ja kehitetty ioninvaihtoon perustuvia menetelmiä. Saostusmenetelmien tutkimus ja käyttö on varsin vähäistä.

Runsasaktiivisen ydinjäteliuoksen uraanista ja plutoniumista saadaan 99,9 % erotettua PUREX-prosessilla. Tehostetulla PUREX-prosessilla, joka on otettu käyttöön Ranskan La Hagen jälleenkäsittelylaitoksessa, pystytään lisäksi erottamaan 98 % liukoisesta teknetiumista ja 99 % kaasumaisesta jodista. Kaasumaisen jodin talteen ottamiseksi on kehitetty vielä parannetut menetelmät Ranskassa ja Japanissa. Ranskan uudella menetelmällä saadaan jodikaasusta talteen 99,5 %. Menetelmään kuuluu myös jodin kiinteytys jodidihdisteeksi. Japanin PARC-prosessissa jodi adsorboidaan hopealla käsiteltyyn silikageeliin, ja menetelmällä saadaan kaasumainen jodi poistettua kokonaan. PARC-prosessin pelkistykseen perustuvassa erotusmenetelmässä teknetiumista saadaan talteen 95 %, josta suurin osa erottuu yhdessä neptuniumin kanssa. Yhdysvaltalaisessa UREX-prosessissa saadaan teknetiumista 97 % erottumaan omaksi tuotteeksi ja 3 % menee plutonium/neptunium-ryhmään.

Ydinjäteliuoksessa kolmella eri hapetustilalla esiintyvän neptuniumin talteenotto on osoittautunut varsin ongelmalliseksi. PUREX-prosessissa suurin osa neptuniumista erottuu uraanin kanssa. PARC-prosessissa, jossa neptunium pyritään erottamaan omaksi tuotteekseen, saanto on 47 % ja 50 % neptuniumista jää fission tuotteisiin. UREX-prosessissa neptunium erotetaan ensin yhdessä muiden transuraanien ja hajoamistuotteiden kanssa. UREX-prosessin tavoite onkin saada uraani mahdollisimman puhtaana. Uraanin saanto on 99,999 %, jossa plutoniumia on 0,13 %, neptuniumia alle 0,3 % ja teknetiumia alle 0,1 %. Neptuniumin ja plutoniumin saanto on 99,7 %, josta jatkoprosessoinnissa saadaan erotettua 99,5 % neptuniumista ja plutoniumista. Neptuniumin erottamista on tutkittu myös Englannissa ja Venäjällä.

Sivuaktinidien ja lantanidien erotusmenetelmät ja niillä saadut tulokset sekä menetelmien edut ja haitat on koottu taulukoihin 14, 15 ja 16. Yhden jakson erotusmenetelmistä TALSPEAK on vanhin ja jätevesien prosessoinnissa jo käytössä oleva menetelmä. Sen erotuskyky amerikumille ja curiumille on hyvä, 99,8 %, ja lantanideille kohtalainen, 97,9 %. Lantanidien epäpuhtaus amerikum/curium-tuotteessa on alle 1 %. TALSPEAK-prosessin merkittävin haittapuoli on liuottimen vaatima puhdistus. SETFICS-prosessin erotuskyky aktinidien ja lantanidien välillä on vielä puutteellinen etenkin raskaiden lantanidien osalta. PALADIN-prosessin kehitystyö on vaiheessa, jossa on tutkittu lantanidien erottumista muista raskasmetalleista kuin aktinideista. Molemmat menetelmät vaativat vielä optimoimista. Kaikki tämän ryhmän erotusmenetelmät vaativat syöttöliuoksen happamuuden säätämisen. Koska DIDPA-prosessista on käytävissä vain aktinidi/lantanidi-ryhmän tulokset, on se sijoitettu samantyyppisten prosessien joukkoon taulukkoon 15.

Useamman erotusjakson menetelmissä ydinjätteestä erotetaan ensiksi aktinidit ja lantanidit omaksi tuoteriikoksi. Kaikilla tämän jakson menetelmillä saadaan erittäin hyvä, 99,9 %, erotus aktinidi/lantanidi-ryhmälle. TRUEX-prosessi on vanhin ja jätevesien käsittelyssä käytössä oleva menetelmä. Sen merkittävimmät haittapuolet ovat gamma-säteilystä syntyvät uuttoreagenssin hajoamistuotteet ja liuottimen vaatima puhdistus. TRUEX-prosessia on parannettu valitsemalla takaisinuuuttoon helpommin puhdistettavia ja hävitettäviä reagensseja. Ongelmana on esiintynyt plutoniumin ja ruteniumin voimakas sitoutuminen uuttoreagenssin liuokseen. DIAMEX-prosessin etuna muihin tämän jakson menetelmiin on uuttoreagenssi, joka on CHON-yhdiste (ainoastaan hiiltä, vetyä, happea ja typpeä sisältävä yhdiste) ja hajoaa poltettaessa hiilidioksidiksi ja vedeksi. TRPO-prosessin etuna on sen reversiibelit uutto- ja takaisinuuutto-ominaisuudet sekä uuttoreagenssin hyvä kapasiteetti metalleille. Merkittävimmät haittapuolet ovat syöttöliuoksen ja edelleen prosessoitavan liuoksen pH-säädön tarve sekä käytetyn liuottimen vaatima puhdistus. Näistä erotusmenetelmistä DIDPA-prosessi on ainoa, jossa neptunium erotetaan plutoniumin kanssa omaksi tuotteekseen. Muissa menetelmissä kaikki aktinidiryhmän alkuaineet ja lantanidit erottuvat yhdessä. DIAMEX-, TRPO- ja DIDPA-prosessien kehitystyö on vielä jonkin verran kesken, ja prosessien optimoinnin tuloksena nuklidien erottuminen todennäköisesti vielä paranee.



*Taulukko 14. Sivuaktinidien ja lantanidinen erotus: yhden jakson erotusmenetelmät.*

Menetelmä	Aktinidit (%)		Lantanidit (%)		Edut	Haitat
	Am/Cm	Epäpuhtaus	Ln	Epäpuhtaus		
TALSPEAK	99,81	< 1 Eu	97,9	0,1 Am	Hyvä erotuskyky ja säteilykestävyys	pH-säätö, liuottimen puhdistus
SETFICS	160	84 Eu	25	7 Am, 2 Mo	Mo 86 % ja Zr 99 % erotus	pH-säätö, liuottimen puhdistus
PALADIN	ei tutk.	0,7 Ln	~100	50 Fe, 25 Zr	Mo 99,7 % ja Pd >81 % erotus	pH-säätö, kaksi uuttoareagenssia

*Taulukko 15. Sivuaktinidien ja lantanidinen erotus: useamman jakson erotusmenetelmät – ensimmäinen jakso.*

Menetelmä	An+Ln (%)		Epäpuhtaus		Edut	Haitat
	TRUEX/PNC	80-100	Zr, Mo	Hyvä erotuskyky, sopii väkeville happoliuoksille		
TRUEX/INEEL	99,95	Tc	Hyvä erotuskyky, sopii väkeville happoliuoksille		Liuottimen hajoamistuotteet ja vaikea puhdistus	
DIAMEX	99,9-100	Ru, Pd	Hyvä erotuskyky, CHON-liuotin ja sen puhdistus		Np ja Tc kertyy liuottimeen	
TRPO	99,9-100	Tc	Hyvä erotuskyky ja erotuskapasiteetti, reversiibeli		pH-säätö, liuottimen puhdistus	
DIDPA	98,7-99,9		Hyvä erotuskyky		pH-säätö, liuottimen puhdistus	

*Taulukko 16. Sivuaktinidien ja lantanidinen erotus: useamman jakson erotusmenetelmät – toinen jakso.*

Menetelmä	Aktinidit (%)		Lantanidit (%)		Edut	Haitat
	Am/Cm	Epäpuhtaus	Ln	Epäpuhtaus		
SANEX	99,1/97,5	Gd, Mo, Tc	99,9	Np, Cm, Tc	Hyvä erotuskyky, CHON-liuotin	Tc, Pd, Mo kerääntymisen orgaaniseen faasiin
ALINA	99,9/74,2	2 Ln	98	20 Cm		Huono erotuskyky, liuottimen puhdistus
CYANEX 301	99,9	<3 Ln	>97		Hyvä erotuskyky	pH-säätö, liuottimen puhdistus



Toisen erotusjakson menetelmillä amerikium ja curium erotetaan lantanideista ja neptuniumista. Parhaiten tässä on onnistuttu SANEX-prosessilla, jossa amerikiumin saanto on 99,1 % ja curiumin 97,5. Joitakin fissiotuotteita kuten teknetiumia 8,5 % esiintyy epäpuhtautena amerikium/curium-tuotteessa. Lantanidien erotus on hyvä, 99,9 %. Sen sijaan plutoniumista 50 % jakaantuu kumpaankin tuotteeseen. SANEX-prosessin etuna muihin menetelmiin verrattuna on CHON-yhdisteet ja niiden helppo puhdistaminen ja hävittäminen. CYANEX 301 menetelmä erottaa hyvin, 99,9 %, amerikium/curium-ryhmän, mutta epäpuhtautena on 3 % lantanideista. Menetelmän merkittävimmät haittapuolet ovat sen soveltuvuus vain rajoitetulle pH-alueelle ja uutto-reagenssin ennen käyttöä sekä käytön jälkeen vaatima puhdistus. ALINA-prosessilla saadaan erotettua hyvin amerikium, 99,9 %, mutta curiumista 20 % jää lantanidien joukkoon ja noin 2 % lantanideista tulee amerikiumin joukkoon. Menetelmän haittapuolena on fosfaattia ja rikkiä sisältävä uutto-reagenssi kuten CYANEX-prosessissakin, joka vaatii puhdistamisen.

Kolmannessa erotusjaksossa kehitteillä on vain yksi neste-nesteuuttomenetelmä SESAME. Tässä menetelmässä on tutkimukset kohdistuneet vaihtoehtoon, jossa amerikium erotetaan samanaikaisesti curiumista ja lantanideista (SESAME B). Ongelmana on orgaanisen aineen kulkeutuminen liuotinkierrossa ja liuottimen hajoamistuotteet, jotka häiritsevät amerikiumin erottumista.

Kruunueetteriin perustuvalla neste-nesteuuttomenetelmällä SREX saadaan strontium erotettua tehokkaasti, 99,99 %. Menetelmässä erottuu myös 90 % uraania ja plutoniumia sekä 20 % lyijyä ja 5 % elohopeaa strontiumin joukkoon. Samoin toisella kruunueetteriin perustuvalla neste-nesteuuttomenetelmällä CESE saadaan 99,8 % strontiumista erotettua ja vain 0,4 % cesiumista tulee mukana. Aktinidit eivät erottuneet tässä menetelmässä.

Ioninvaihtoon perustuvassa menetelmässä SrTreat<sup>®</sup> ioninvaihtimella saadaan dekontaminointitekiä  $10^4$ , joka vastaa 99,99 % erottumista, kun 11 BV jäteliuosta on käsitelty. Menetelmän haittapuoli on sen vaatima neutraali, riittävän natriumpitoisuuden omaava jäteliuos.

Cesiumin ioninvaihtoon perustuvissa erotusmenetelmissä on ioninvaihtimena käytetty luonnon mordeniittia ja ammoniummolybdofosfaattia, AMP-PAN. Mordeniitilla saadaan cesiumille dekontaminointitekiä  $10^6$ , joka vastaa 100 % erottumista, kun 11 BV jäteliuosta on käsitelty. AMP-PAN ioninvaihdin erottaa cesiumia vielä 99,8 %, kun 675 BV jäteliuosta on käsitelty. Neste-nesteuuttomenetelmistä kalixareeniin perustuvalla menetelmällä saadaan vain 18 % cesiumista erotettua uuttoluoksesta. Menetelmän ongelmana on cesium huono erottuminen takaisinuurossa.

Edellä esitetyissä menetelmissä pyrkimyksenä on saada tuote tai tuoteryhmä erotettua mahdollisimman puhtaana muista radionuklideista, jotta tuote vastaisi transmutaation vaatimuksia. On myös kehitetty päinvastainen erotusmenetelmä, jolla pyritään erottamaan mahdollisimman monta radionuklidiryhmää tai kaikki ydinjätteen loppusijoituksen kannalta tärkeät radionuklidit samanaikaisesti yhdellä tai kahdella menetelmällä.

Kun cesium ja strontium yhdessä erotetaan dikarbolidin neste-nesteuuttolla saadaan 99,9 % cesiumista ja strontiumista erotettua. Uraania ja plutoniumia on mukana alle 0,1 %. Menetelmä on käytössä Venäjän Mayakin jälleenkäsittelylaitoksessa. Seuraavaksi ydinjätteestä poistetaan aktinidit ja lantanidit PRO neste-nesteuuttomenetelmällä. Uraanista erottuu 99,98 %, plutoniumista 99,99 %, neptuniumista 99,71 %, amerikumista 99,99 % ja teknetiumista yli 99 %. Kun dikarbolidi-menetelmä yhdistetään CMPO-reagenssin johdannaisen kanssa, saadaan universaali menetelmä UNEX, jolla erotetaan cesium, strontium ja aktinidit samanaikaisesti. UNEX-prosessilla saadaan erotettua cesiumista 99,4 %, strontiumista 99,99 %, amerikumista 99,999 %, plutoniumista 99,99 % ja merkittävä määrä inaktiivisia metalleita muun muassa 87 % zirkoniumia ja 32 % molybdeeniä.

Parin viime vuosikymmenen aikana ovat neste-nesteuuttomenetelmät kehittyneet siinä määrin, että niillä pystytään helposti erottamaan fissiotuotteista ja raskasmetalleista puhtaita aktinideja runsasaktiivisesta ydinjätteestä. Menetelmiä voidaan myös teknisesti helposti soveltaa ydinase materiaalin tuottamiseen, mutta jo nykyisin käytössä olevilla turvallisuus- ja valvontamenetelmillä sekä avoimuuden periaatteella voidaan proliferatio hallita.

## 7 KIRJALLISUUSVIITTEET

AAA Quarterly Report Apr-Jun 2002, *Multi-Tier Fuel-Cycle Approach to Nuclear Waste Management*, LA-UR-02-5515 (<http://aaa.lanl.gov/qtyreports/AMJ2002.pdf>)

Anttila M. et al., 1999, ”Käytetyn ydinpolttoaineen huollon vaihtoehdot”, Kauppa- ja teollisuusministeriön tutkimuksia ja raportteja 10/1999

Chen J. et al., 1997, ”A cross-flow hot test for separating Am from fission product lanthanides by bis(2,4,4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid extraction”, *Radiochim. Acta* **76**, 129

Del Cul G.D. et al., 1997, ”Citrate-based TALSPEAK actinide-lanthanide separation process”, *Sep. Sci. Technol.* **32**, 431

Devisme F. et al., 2001, ”Strategy and current state of research on enhanced iodine separation during spent fuel reprocessing by the PUREX process”, Proc. Int. Conf., Paris 2001, *Back-End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions*, GLOBAL'2001

Donnet I. et al., 1998, ”Development of the SESAME process”, Proc. 5<sup>th</sup> OECD/NEA Information Exchange Meeting, Mol 1998, *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, May 1999

Dozol J.F., et al., 1997, ”New macrocyclic extractants for radioactive waste treatment: ionizable crown ethers and functionalized calixarenes”, European Commission, Nuclear science and technology, Report EUR 17615 EN, s.108

Faure N. et al., 1998, "Selective extraction of Ce(IV) as a first step of the SESAME process", Proc. 5<sup>th</sup> OECD/NEA Information Exchange Meeting, Mol 1998, *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, May 1999

Galkin B.Ya. ja Shishkin D.N., 2001, "Extraction withdrawal of cesium and strontium radionuclides from the solution of spent nuclear fuel", Proc. Int. Conf., Paris 2001, *Back-End of the Fuel Cycle: From Research to Solutions*, GLOBAL'2001

Heres X. et al., 1999, "PALADIN: A one step process for actinides(III)/fission products separation", Proc. Int. Conf. Jackson Hole, Wyoming 1999, *Future Nuclear Systems*, GLOBAL'99

Koma Y. et al., 1998, "A counter current experiment for the separation of trivalent actinides and lanthanides by the SETFICS process", *Solv. Extr. Ion Exch.* **16**, 1357

Laidler J.J., 2002, "Separation Technology Development", AAA Quarterly Review, January 16, 2002, Argonne National Laboratory (<http://aaa.nevada.edu/pdf/files/pdfseminarjan15/Laidler.pdf>)

Law J.D. et al., 2000, "Development and demonstration of the universal solvent extraction process for the simultaneous separation of cesium, strontium, and the actinides from actual highly radioactive waste", Proc. Int. Conf., Tucson 2000, *Waste Management*, WM'00

Law J.D., 2002, "Integrated AMP-PAN, TRUEX, and SREX testing. II. Flowsheet testing for separation of radionuclides from actual acidic radioactive waste", *Sep. Sci. Technol.* **37**, 1353

Ledermann P., 1994, "Operating UP3. Three years of experience", *Nucl. Eng. Int.* **39** (Jan. 1994), 46

Madic C., 2000, "Overview of the hydrometallurgical and pyro-metallurgical processes studied worldwide for the partitioning of high active nuclear wastes", Proc. 6<sup>th</sup> Information Exchange Meeting, Madrid 2000, *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, European Commission, Report EUR 19783 EN, s. 53

Malmbeck R. et al, 2000, "Partitioning of minor actinides from HLLW using the DIAMEX process. Part 2-"Hot" continuous counter-current experiment", *Radiochim. Acta* **88**, 865

Mineo H. et al., 1999, "Spent fuel test of an Advanced PUREX process: PARC", Proc. Int. Conf. Jackson Hole, Wyoming 1999, *Future Nuclear Systems*, GLOBAL'99

Modolo G. et al., 2001, "Recent developments in the ALINA process for An(III)/Ln(III) group separation during the partitioning on minor actinides", *Radioactive Waste Management and Environmental Remediation – ASME 2001*

Morita Y. et al., 1996, "Actinide partitioning from HLW in a continuous DIDPA extraction process by means of centrifugal extractors", *Solv. Extr. Ion Exch.* **14**, 385

Morita Y. et al., 2000, "A demonstration test of 4-group partitioning process with real high-level liquid waste", Proc. Int. Conf., Atalante 2000, *Scientific research on the back-end of the fuel cycle for the 21<sup>st</sup> century*, CEA, P3-37

OECD/NEA, 1999, raportissa *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, May 1999

Ozawa M. et al., 1998, "A new reprocessing system composed of PUREX and TRUEX processes for total separation of long-lived radionuclides", Proc. 5<sup>th</sup> OECD/NEA Information Exchange Meeting, Mol 1998, *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, May 1999

Ozawa M. et al., 1998, "Separation of actinides and fission products in high-level liquid wastes by the improved TRUEX process", *J. Alloys Compounds* **271-273**, 538

Ozawa M. et al., 2000, "CMPO-TRUEX process and its application in the separation of actinides from high-level liquid wastes", *Min. Pro. Ext. Met. Rev.* **21**, 249

Persson G. et al., 1984, "Hot test of a TALSPEAK procedure for separation of actinides and lanthanides using recirculating DTPA-lactic acid solution", *Solv. Extr. Ion Exch.* **2**, 89

Romanovsky V. ja Rimski-Korsakov A., 2002, "Review of alternative technologies for pretreatment of accumulated HLW", Proc. Int. Conf., Tucson 2002, *Waste Management*, WM'02

Schulz W.W. ja Horwitz E.P., 1988, "The TRUEX process and the management of liquid TRU waste", *Sep. Sci. Technol.* **23**, 1191

Song C. ja Xu J., 2000, "Recent progresses on partitioning study in Tsinghua University", Proc. 6<sup>th</sup> Information Exchange Meeting, Madrid 2000, *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, European Commission, Report EUR 19783 EN, s. 673

Sätmark B. et al., 2000, "Separation of minor actinides from a genuine MA/Ln fraction", Proc. 6<sup>th</sup> Information Exchange Meeting, Madrid 2000, *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*, European Commission, Report EUR 19783 EN, s. 279

Taylor R.J. et al., 1997, "Neptunium control in an advanced PUREX process", *Nuclear Energy* **36**, 39

Taylor R.J. et al., 2000, "Hydroxamic acid – novel reagents for Advanced PUREX processes", Proc. Int. Conf., Atalante 2000, *Scientific research on the back-end of the fuel cycle for the 21<sup>st</sup> century*, CEA, P2-15

Uchiyama G. et al., 2000, "PARC process for an Advanced PUREX process", *Prog. Nuclear Energy* **37**, 151

Wang J. ja Song C., 2001, "Hot test of trialkyl phosphine oxide (TRPO) for removing actinides from highly saline high-level liquid waste (HLLW)", *Solv. Extr. Ion Exch.* **19**, 231

Wang J. ja Song C., 2001, "Hot test of partitioning strontium from high-level liquid waste (HLLW) by dicyclohexano-18crown-6 (DCH18C6)", *Radiochim. Acta* **89**, 151

Zhu Y. ja Jiao R., 1994, "Chinese experience in the removal of actinides from highly active waste by trialkylphosphine-oxide extraction", *Nuclear Technology* **108**, 361

Zhu Y., 1995, "Separation of americium from light lanthanides by Cyanex 301 extraction", *Radiochim. Acta* **68**, 95

Zilliacus, R. ja Anttila, M., Pyrokemialliset erotusmenetelmät. VTT Prosessit, projekti-raportti PRO1/T7039/02.

## Liite 1.

## Lyhenteet

AHA	asetohydroksiimihappo
ALINA	<u>A</u> ctinide(III)- <u>L</u> anthanide <u>I</u> ntergroup separation in <u>A</u> cidic medium
An	aktinidit
BTP	bis-triazinyylipyridiini
BV	bed volume, kolonnin pettilavuus
CCD	(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CoH, koboltin dikarbolidiyhdiste
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CESE	<u>C</u> rown <u>E</u> ther <u>S</u> trontium <u>E</u> xtraction
ChCoDiC	kobolttidikarbolidi
CHON-yhdiste	ainoastaan hiiltä, vetyä, typpeä ja happea sisältävä yhdiste
(ClPh) <sub>2</sub> PSSH	bis-klorofenyyliditiofosfiinihappo
CMPO	(ΦC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> P(O)CH <sub>2</sub> C(O)(i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> , n-oktyl(fenyyl)-N,N-diisobutylikarbamoylmetyyli- fosfiinioksidi
Cyanex 301™	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> PSSHbis(2,4,4-trimetyylipentyyli)-ditiofosfiinihappo
DCH18C6	disykloheksano-18-kruunu-6
DEHPA	di(2-etyyliheksyyli)-fosforihappo
DF	dekontaminointitekijä A <sub>0</sub> /A <sub>s</sub> = lähtöliuoksen radioaktiivisuus / näytteen radioaktiivisuus
DIAMEX	<u>D</u> iamide <u>E</u> xtraction
DIDPA	<u>D</u> i- <u>i</u> sodecyl <u>P</u> hosphoric <u>A</u> cid, di-isodekyylifosforihappo
DMDBTDMA	dimetyyli-dibutyylitetradekyylimalonamidi
DMDOHEMA	dimetyyli-diooktyyliheksyylietoksimalonamidi
DTBuCH18C6	4',4'(5')-di-(tertbutyyli)-disykloheksano-18-kruunu-6

DTPA	dietyleenitriamiinipentaetikkahappo
GC	guanidiinikarbonaatti
4-Group Partitioning Process	neliryhmäerotteluprosessi
HAN	hydroksylammoniumnitraatti
HEDPA	1-hydroksietaani-1,1-difosfonihappo
HEDTA	n-(2-hydroksietyyli)-etyleenidiamiinitriasettaatti
INEEL	Idaho National Engineering and Environmental Laboratory
ITU	Institute for Transuranium Elements
JAERI	Japan Atomit Energy Research Institute
JNC	Japan Nuclear Cycle Development Institute
KRI	V.G. Khlopin Radium Institute
Ln	lantanidit
NPHE	1,2-nitrofenyyliheksyylietteri
NUCEF	Nuclear Fuel Cycle Safety Engineering Research Facility
PALADIN	<u>P</u> artition of <u>A</u> ctinides and <u>L</u> anthanides with <u>A</u> cidic extractant, <u>D</u> iamide and <u>I</u> ncinerable complexants
PARC	<u>P</u> artitioning <u>C</u> onundrum Key
PEG	polyetyleeniglukoli
Ph <sub>2</sub> Bu <sub>2</sub> CMPO	difenyyl-N,N-dibutylikarbamoyylifosfiinioksidi
PNC	Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation
nPr-BTP	2,6-bis(5,6-alkyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridiini
PRO	phosphine oxide different-radical
PUREX	<u>P</u> lутonium, <u>U</u> ranium <u>R</u> eduction <u>E</u> xtraction
SANEX	<u>S</u> eparation of <u>A</u> ctinide(III) elements by <u>E</u> xtraction
SESAME	Selective Extraction of Americium by Electrochemical Method

SETFICS	<u>S</u> olvent <u>E</u> xtraction for <u>T</u> rivalent <u>f</u> -elements <u>I</u> ntra-group <u>S</u> eparation in <u>C</u> MPO-complexant <u>S</u> ystem
SREX	<u>S</u> trontium <u>E</u> xtraction
TALSPEAK	<u>T</u> rivalent <u>A</u> ctinide <u>L</u> anthanide <u>S</u> eparations by <u>P</u> hosphorus- reagent <u>E</u> xtraction from <u>A</u> queous Complexes
TBP	tri-n-butyylifosfaatti
Tc-PGM	teknitium ja platinaryhmän metallit
tHM	tonne Heavy Metal, tonni metallista polttoainetta
THP	hydrogenoitu tetrapropeeni
TOPO	trioktyylifosfinioksidi
TRU	transuraanit
TRPO	<u>T</u> rialkyl <u>P</u> hosphine <u>O</u> xide
TRUEX	<u>T</u> ransuranium <u>E</u> xtraction
UREX	<u>U</u> ranium <u>E</u> xtraction
UNEX	<u>U</u> niversal Solvent <u>E</u> xtraction