

JAERI-M
6958

再処理廃液からのRI分離技術の開発

1977年3月

中村 治人・久保田 益充・館盛 勝一・山口 五十夫
佐藤 彰・青山 三郎・天野 恕

この報告書は、日本原子力研究所が JAERI-M レポートとして、不定期に刊行している研究報告書です。入手、複製などのお問合せは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。

JAERI-M reports, issued irregularly, describe the results of research works carried out in JAERI. Inquiries about the availability of reports and their reproduction should be addressed to Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken, Japan.

再処理廃液からのR I 分離技術の開発

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部

中村治人・久保田益充・館盛勝一

山口五十夫・佐藤 彰・青山三郎

天野 恕

(1 9 7 7 年 1 月 3 1 日受理)

製造部における核燃料再処理廃液からの長寿命 RI 製造技術の開発状況をまとめたものである。

廃棄物処理処分法としての群分離と、有用 RI の製造の両目的に合うような分離技術の開発を目指して、溶媒抽出法とイオン交換法による ^{90}Sr , ^{137}Cs および希土類元素の分離を中心に考え分離条件を検討した。さらに ^{60}Co により、イオン交換樹脂および抽出剤として使用する HDEHP の耐放射線性を調べこの目的に使用できることを確めた。

硝酸のみを溶離剤とした陽イオン交換樹脂法で原研廃液 10 ℥ (約 2 Ci) から ^{90}Sr , ^{137}Cs を 99 % 以上の純度で分離することができた。さらに大量の廃液を処理するためのシステムとして、溶媒抽出法とイオン交換法を組み合わせた分離システムを組み、この方法による分離装置を造りコールド試験を行った。2 ~ 3 の改善すべき点はあったが基本的には予期した結果が得られ、約 1 K Ci の廃液を使った実験にはほとんどこのまま移行できると考えられる。

Separation of Radioisotopes from Fuel Reprocessing Waste

Haruto NAKAMURA, Masamitsu KUBOTA, Shoichi TACHIMORI
Issoo YAMAGUCHI, Akira SATO, Saburo AOYAMA and
Hirosi AMANO

Division of Radioisotope Production
Radioisotope Center, JAERI
(Received January 31, 1977)

The technology development of radioisotope production from fuel reprocessing high level wastes in Radioisotope Production Division is described. To develope the separation method for partitioning as the waste management and production of useful radioisotopes, the separation of ^{90}Sr , ^{137}Cs and rare earth elements by solvent extraction and ion-exchange has been mainly studied.

Ion-exchange resin and HDEHP as the extracting agents were irradiated with a ^{60}Co radiation source to examine their radiation resistances; both are satisfactory in this respect.

Strontium-90 and ^{137}Cs could be separated in 99% purity from a 10l waste solution (about 2 Ci) by ion-exchange using nitric acid as the only eluant. A system of solvent extraction and ion-exchange to treat large volume of the waste was constructed in trial, and its cold test was carried out. The results were satisfactory, with a few points for further improvement. The scheme as it is can be scaled up for an experiment with about 1 KCi of the waste.

目 次

序 論	1
1. 再処理廃液の組成	3
2. 分離システムの概要	8
3. 脱硝に関する研究	11
a) 脱硝時における沈殿の生成	11
b) 白金属元素の影響および放射線によるギ酸の分解	11
4. イオン交換樹脂による分離技術の開発	14
a) 硝酸溶液を溶離剤とする分離法	14
b) ポーラス型樹脂の分離性能と耐放射線性	14
c) 加圧カラムへの応用	16
d) 有機相から樹脂へのイオンの直接吸着	19
5. 溶媒抽出法に関する研究	22
a) HDEHP の耐放射線性	22
b) 希釀剤の選択	22
c) 希土類元素を抽出したときの酸濃度の変化	24
6. 遠隔装置による分離試験	28
a) 陽イオン交換樹脂分離システムによる原研廃液からのR I の分離	28
b) 総合法によるR I の分離装置およびコールド試験	30
7. 施設の安全性試験に関する試み	35
a) 非放射性ヨウ素によるヨウ素の漏洩試験	35
b) ヨーロピウムをアクチバブルトレーサーとする粉体汚染試験	35
結 論	39

序 論

核燃料再処理廃液の中に含まれる有用な RI を分離回収することを本格的な事業として実施したのは、米国の ORNL の F 3 P プラントで、1955 年に約 1 K Ci の ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{147}Pm を分離したのがはじまりであった¹⁾。その後このプラントは改造されて、年間でメガCi 量の ^{90}Sr および ^{137}Cs を製造するに至った²⁾。一方フランスでも ^{137}Cs を再処理廃液から製造するための ELAN 計画が進められた³⁾。これらの計画はいずれも再処理廃液の中から特定の核種または物質を必要量だけ取り出すことを主目的とするものであり、再処理廃液の一部を利用するにとどまっていた。また、対象核種または物質を取り出したあとの原液は再びもとの貯蔵施設に戻すことが原則となっており、再処理廃液の処理処分という観点からはほとんど資することがなかった。

1973 年に米国の Hanford 地区で、再処理廃液の貯蔵タンク（地中埋設）から高レベル廃液が漏洩するという事故が起り、従来とされていた液体のままで貯蔵保管する方式にかわるべき再処理廃液の処理処分法の開発が、環境安全の問題とも関連してクローズアップされることになり⁴⁾、液体の形ではなく固体として貯蔵保管する方式がいくつか提案された。

今日では廃液をそのまま何等かの方法で固化する方法が開発段階から実用段階に移行し、一般的には採用される方向にある。他方廃液を固化する前に廃液中の放射能の大部分を占める ^{90}Sr および ^{137}Cs ，数百年以上にわたって残存し次世代に悪影響をおよぼす可能性のある Am, Cm などの超プルトニウム元素を他の成分と分離して、それぞれに適した方法で処分する方が合理的であるという立場から、いわゆる群分離処理処分方式の開発も進められている⁵⁾。

上記のような再処理廃液から大量の RI を分離するに当っては、

- (1) 廃液の一部をとり出し、その中の特定の RI または物質のみを必要とする量だけ回収しようとする立場。
- (2) 廃液の処理処分を目的とし、全量を処理して RI または物質ごとに分離し、保管の過程でそれらの利用を計るという立場。

の 2 つがある。我々の研究では初期には(1)の立場をとったが、その後の原子力開発を取りまく情勢の変化から(2)の立場をとることに基本方針を転換している。

製造部においては、 ^{132}Te , ^{99}Mo , ^{133}Xe , ^{140}Ba などの RI を核分裂反応を利用して製造する技術の開発を実施し、イオン交換樹脂法を骨幹とする方式を開発した⁶⁾。

そこで、核燃料再処理廃液中の各種 RI や各種元素の分離に当っては、同じ方式を手直しして活用し、原研再処理廃液 10 ℥（放射能総量約 2 Ci）からの ^{90}Sr , ^{137}Cs および希土類元素の相互分離をおこなった⁷⁾。手直しの主な点は、RI の製造ではイオン交換樹脂からの各元素の溶離にそれぞれ別種の試薬を使用していたのを改め、濃度の異なる硝酸溶液のみで分離をおこなった点である。これにより分離操作によって廃液中の塩類の種類と量を増加させずにすみ、さらに溶離試薬を回収して繰返し使用できることとなった。

しかしながら、イオン交換樹脂法では大量処理という点で問題があるので、有機リン酸誘導体を抽出剤とする溶媒抽出法を骨幹とする方式の開発に取り組み、廃液中の各種 RI, 元素を連続した一貫方式で分離分属する方式の検討をおこなった。

これらの技術開発に当って留意した基本的な点は次の諸点である。

(1) 出来る限り簡単な原理・操作にもとづいた方法で廃液中の核種が連続的に分離できる方式であること。

(2) 核種の分離により新たな種類の廃棄物が生じないようにすると同時に、廃棄物の総量の増加を極小にできる方式であること。

(3) 遠隔操作化と自動化が可能かつ容易な方式であること。

本稿では上記の基本方針にもとづいておこなった各種の技術開発の項目ごとに、今日までに得られた成果をまとめたものである。大部分は中間結果にすぎないが、各方面からの批判を得て、新たな展開に資することを目的としている。

1. 再処理廃液の組成

核燃料再処理法として現在実用化されている方法は、Purex法であり、各工程からの廃液の組成は Blomeke らの報告によれば Fig. 1 のようである⁸⁾。

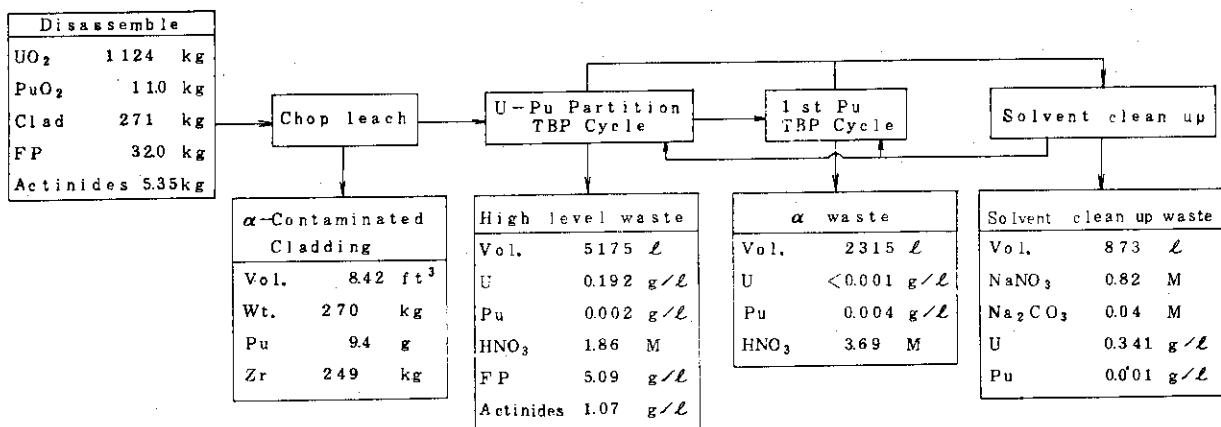


Fig. 1 Wastes generated in Reprocessing of ²³⁵U-Enriched LWR Fuel, Fuel exposure, 33,000 MWD/ton at a specific power of 30MW/ton

これらの廃棄物のうち、最も放射能濃度の高い廃液は U, Pu を合わせ抽出する一段目の抽出工程（共除染工程）からの廃液（1 AW）である。分離対象核種と考えるべき⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, Am, Cmは全てこの1 AW中に存在する。

1 AWは一般にはホルマリンでHNO₃を分解して酸濃度を低くした（脱硝工程）のち濃縮して高レベル廃液（HLW）としてステンレス鋼製タンクに貯蔵される。HLWの組成は燃料体の種類や Purex 法の工程の組み方により多少異なるが、ORNLの報告⁴⁾の値を使って動燃団の処理工程に合わせて計算すると Table 1 のようになる。

我が国においては未だ実用規模の再処理施設は運転されておらず、唯一の稼動した再処理施設は原研の再処理試験施設である。同施設では JRR-3 の燃料を 1968 年 3 月から 1 力年間にわたって処理し、再処理試験を行った。燃料の燃焼度は 600 MWD/ton と極めて低く、また廃液中には 1 AW 以外の廃液も多少混入している。そこで予備的な分離試験にこの廃液を用いることとし、まず最初にその組成を求めた。

廃液中の各成分の定量は次の方法でおこなった。

⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁴Ceなどの FPRI は陽イオン交換樹脂で分離したのち、それぞれの γ 線および β 線を測定した。なお上記以外の γ 線放出核種は化学分離をしないで、試料について測定した γ 線スペクトルから求めた。

Am, Cm, Puについては陰イオン交換樹脂を使って分離したのち、 α 線スペクトロメータを使いそれぞれの α 線を測定した。

Na, U等放射化されやすい元素は放射化法で定量した。また放射能もなく、放射化され難い Fe については比色法で定量した。

³Hについては凍結蒸留法¹⁰⁾により大部分の放射性物質から分離したのち、液体シンチレー

Table 1. Estimated composition of high-level liquid waste produced at PNC reprocessing plant

<u>Chemical constituent</u>	<u>Fission product</u>	<u>Rare earth element</u>
H	2.0 (mol/l)	Mo 0.069 (mol/l) Y 0.00847 (mol/l)
Fe	0.038	Tc 0.015 Sm 0.00886
Cr	0.0091	Sr 0.0165 Nd 0.0449
Ni	0.0060	Ba 0.0207 Pr 0.0138
Al	0.00076	Cs 0.0371 Ce 0.0321
Na	1.0	Rb 0.0074 La 0.0148
U	0.0076	Y+RE 0.127 Pm 0.00102
NO ₃	3.28	Zr 0.069 Eu 0.00191
PO ₄	0.0023	Ru 0.034 Gd 0.00108
SiO ₃	0.0076	Rh 0.0080
	Pd 0.018	
	Ag 0.00085	
	Cd 0.00085	
	Te 0.0068	

Main radioactive nuclide

<u>Nuclide</u>	<u>Activity</u>	<u>Chemical composition</u>	
¹⁴⁷ Pm	642(Ci/l)	0.69(g/l)	0.005(mol/l)
¹⁴⁴ Ce	913	2.8	0.020
⁹⁰ Sr	192	1.45	0.017
¹³⁷ Cs	180	4.9	0.037
U	—	9.6	0.040
²³⁷ Np	1.1×10^{-3}	1.5	0.0063
²⁴¹ Pu	1.1		
²⁴⁰ Pu	0.005	0.1	0.0004
²³⁹ Pu	0.003		
²³⁸ Pu	0.15		
²⁴¹ Am	0.34	0.29	0.0012
²⁴³ Am	0.03		
²⁴² Cm	6.8	0.064	0.00026
²⁴⁴ Cm	4.8		

Calculated by using the data in ORNL-4451

Burn up ; 28,000 MWD/ton

Volume of the waste ; 500 l/ton U

ション測定器により測定した。

以上の定量法の概略をTable 2に示した。測定結果はTable 3に示したが、Table 1に示した一般の再処理廃液に比べ濃度は低いが、重要な核種は全て含まれており、技術開発の試料として充分使用できることがわかった。

Table 2 Measurment methods for the composition of high-level waste in JAERI Fuel Reprocessing Test Plant

Method	Nuclide measured	Instrument
1. Ion exchange method		
1 AW dil. HNO ₃ 8 NHNO ₃ 0.1 NHNO ₃ Conc. HCl	¹³⁷ Cs ⁹⁰ Sr ¹⁴⁴ Ce ²³⁸ Pu, ²³⁹ Pu ²⁴¹ Am, ²⁴² Cm (Y) (Rare earth) ¹⁰⁶ Ru, ¹²⁵ Sb, ¹³⁴ , ¹³⁷ Cs, ¹⁵⁴ , ¹⁵⁵ Eu	γ -ray spectrometer β -ray GM counter γ -ray spectrometer α -ray spectrometer α -ray spectrometer γ -ray spectrometer
1 AW Cation exchange resin Anion exchange resin Adjust to 0.1NHCl Cation exchange resin Chromato-graphic Separation	0.75 NHNO ₃ fraction 1 NHNO ₃ fraction 4 NHNO ₃ fraction 0.1 NHNO ₃ fraction 8 NHNO ₃ fraction 1 st fraction 2 nd fraction 3 rd fraction	
2. Direct γ -ray spectrometry		
3. Vacuum freeze distillation	³ H	Liquid scintillation counter
4. Activation analysis	Na (²⁴ Na) U (²³⁹ Np)	γ -ray spectrometer
5. Spectrophotometry Oxin-chloroform-extraction	Al(390m μ) Fe(470m μ)	Spectrophotometer

Table 3 Concentration of radioactive and non-radioactive materials in the high-level waste from the Fuel Reprocessing Test Plant at JAERI.

Radioisotope or element	Half-life	Concentration(at '73 2.20)
^3H	12.3 y	$0.13 \times 10^{-3} \text{ mCi/ml}$
$^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$	27.7 y	$7.01 \times 10^{-2} \text{ mCi/ml}$
$^{106}\text{Ru} - ^{106}\text{Rh}$	368 d	$4.96 \times 10^{-3} \text{ mCi/ml}$
^{125}Sb	2.71 y	$2.17 \times 10^{-3} \text{ mCi/ml}$
^{134}Cs	2.046 y	$6.67 \times 10^{-4} \text{ mCi/ml}$
^{137}Cs	3.00 y	$6.70 \times 10^{-2} \text{ mCi/ml}$
$^{144}\text{Ce} - ^{144}\text{Pr}$	284 d	$1.36 \times 10^{-2} \text{ mCi/ml}$
^{147}Pm	2.62 y	$(6.70 \times 10^{-2} \text{ mCi/ml})$
^{151}Sm	8.7 y	$(1.96 \times 10^{-3} \text{ mCi/ml})$
^{154}Eu	1.6 y	$2.72 \times 10^{-4} \text{ mCi/ml}$
^{155}Eu	1.811 y	$1.22 \times 10^{-3} \text{ mCi/ml}$
^{241}Am	4.58 y	$2.46 \times 10^{-6} \text{ mCi/ml}$
^{238}Pu	8.64 y	$3.71 \times 10^{-7} \text{ mCi/ml}$
^{239}Pu	243.90 y	$2.16 \times 10^{-5} \text{ mCi/ml}$
^{242}Cm	1625 d	$3.35 \times 10^{-8} \text{ mCi/ml}$
Na		$3.79 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$
Al		$3.15 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
Fe		$3.40 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$
U		$7.26 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

放射性ヨウ素は再処理工程の色々な部分に分布して、1 AWにはほとんど残らないと考えてよいが、処理の仕方によつては混入してくる場合も考えられる。ヨウ素は揮発しやすく、化学分離時に環境に放出され一般人の被曝線量を増す原因となる可能性がある。また¹²⁹Iは¹³⁰I製造用ターゲットとしても有用な核種である。そこでヨウ素の放出防止および回収利用を考え、再処理の安全問題に関する研究グループの実験に積極的に参加して、再処理工程中のヨウ素の分布状態を調べた、定量方法および定量結果をTable 4に示す¹¹⁾。この結果では1 AW中のヨウ素は検出できない程度の量であった。また有機相中に抽出されたヨウ素は、溶媒回収工程でNa₂CO₃溶液で洗浄しても水相に移り難く、NaOClで酸化してはじめて水相に移ることがわかつた。動燃団では溶媒回収工程の有機溶媒をNa₂CO₃溶液で洗浄したときの水相をHLWに合体する方式を採用しているが、その場合でもHLW中のヨウ素の量が大巾に増加することはないと考えられる。

Table 4 Procedure for measurement of ¹³¹I distribution in fuel reprocessing

Fraction	Procedure for measurement	Content
Feed solution High-level waste	① Add 0.1N KI and 4N NaOH ② Add Na ₂ CO ₃ to dissolve uranium ③ Add NaOCl to make all iodine to IO ₄ ⁻ ④ Add HNO ₃ + NH ₂ OH·Cl to convert IO ₄ ⁻ into I ₂ ⑤ Extract I ₂ with chloroform	6~13% < 0.1%
Organic solvent	Back extract iodine with NaOH+NaOCl solution	5%
Solvent clean up waste	① Add NaOCl to make all iodine to IO ₄ ⁻ ② Add HNO ₃ + NH ₂ OH·Cl to convert IO ₄ ⁻ into I ₂ ③ Extract I ₂ with chloroform	0.6%
Gas scrubbing waste	no processing	21%

The activity of ¹³¹I was measured with γ -ray spectrometer

2. 分離システムの概要

最初に設計した分離システムでは再処理廃液から⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁷Pmを必要量だけ抽出し、抽出後の原液および分離のために生じた廃液は再び再処理施設の貯蔵施設に戻すという考え方をとり、Fig. 2に示すイオン交換樹脂を使った方式を採用した。

この方式では、脱硝により酸濃度を下げた溶液から、全陽イオンは一旦陽イオン交換樹脂に吸着し、ついで希薄なHNO₃から順次濃いHNO₃を使い¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁷Pmの順に溶離する。原液もHNO₃であるため、余分な塩の混入はないが廃液の全量を増すことはさけられず、また、イオン交換樹脂の交換容量で処理量の上限が決定されてしまう。そこで、次により大量の再処理廃液を取り扱うことのできるよう溶媒抽出法と組み合わせた方法を考えFig. 3に示す方式を作成した。この方式では前述の方式と同様まず脱硝して酸濃度を下げ、約0.1N HNO₃としてHDEHP(di-(2 ethyl hexyl)phosphoric acid)で希土類元素を抽出する。次にpHを5.5に合わせて⁹⁰Srを抽出する。残留する主なRIである¹³⁷Csはゼオライトに吸着させる。希土類元素および⁹⁰SrはHNO₃で逆抽出したのち脱硝してイオン交換樹脂に吸着し、クロマト展開して精製するようになっている。

次節以下に上記システムの基本となつた考え方および化学処理条件の検討結果を各工程ごとに述べる。

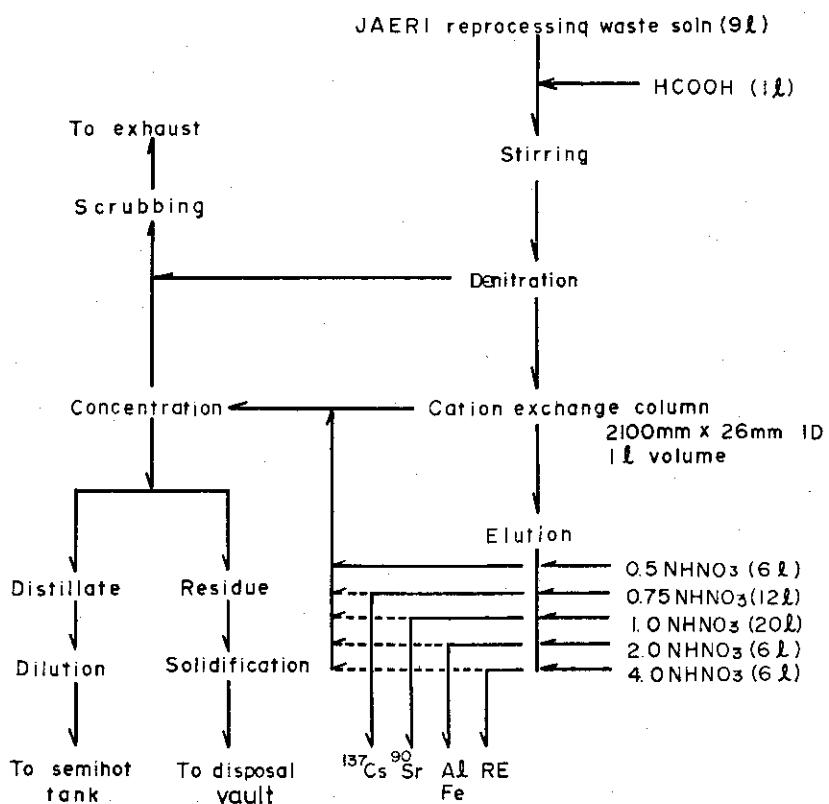


Fig. 2 Flow Diagram of Fission Products Separation
for JAERI Reprocessing Waste with Ion Exchanger

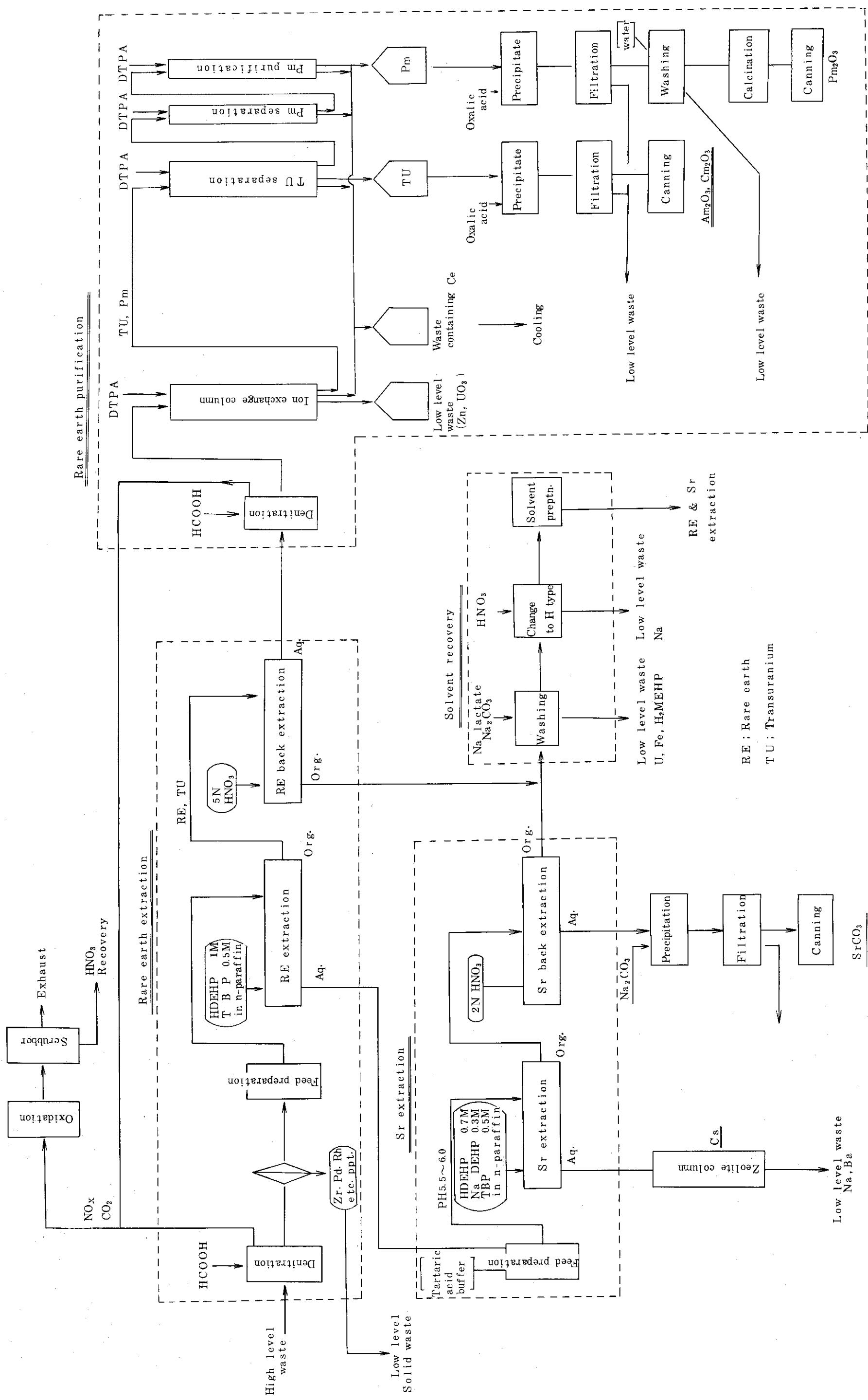


Fig. 3 Process flowsheet for separation of useful radioisotopes from high-level liquid waste

3. 脱硝に関する研究

イオン交換樹脂法や溶媒抽出法で⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁷Pmなどを分離するさいに、前処理としてそれぞれの分離条件に合わせて酸性度を調節するが、酸性度の調節にアルカリを使用する中和法をとると溶液中の塩類が増して好ましくない。一般に再処理高レベル廃液は2N HNO₃であり、逆抽出や樹脂からの溶離液もHNO₃の場合が多い。そこで有機物でHNO₃を分解すれば溶液中の塩類を増加させることなく酸性度を減ずることができる。

この目的には、ホルマリン、ショ糖、ギ酸などを使用することができるが、著者らは反応が比較的穏やかで、複雑な化合物が生成し難いギ酸を採用することとし、分解条件を検討した。

a) 脱硝時における沈殿の生成¹²⁾

高レベル廃液中にはZrのように加水分解して水酸化物沈殿を生ずるもの、白金属元素のように還元されて金属状となるものなどがあり、HNO₃の分解により酸性度が低くなると沈殿を生ずる。

合成廃液に放射性トレーサーを加え、条件をかえながらHNO₃をギ酸で分解し、各元素の沈殿率を測定した。

Fig. 4 および Fig. 5 に示すように、Zr, Nb, Mo, Teはほとんど完全に沈殿するが、Np, Ru, Feは一部が沈殿するだけであり、希土類元素やSr, Csは沈殿しない。Am, Cmは希土類元素と化学的挙動が類似することから、分離しようとしている元素はほとんど完全に溶液中に残ると考えられる。しかし pH 3以上では希土類元素も沈殿しあはじめるので、ギ酸の加え方は最終濃度が下がりすぎないようにする必要がある。

b) 白金属元素の影響および放射線によるギ酸の分解¹³⁾

ギ酸でHNO₃を分解して酸濃度を調節する場合、塩濃度の低いHNO₃溶液にギ酸を加え加熱したときはHNO₃またはギ酸が残って、酸濃度は約0.5N以下にはならない。またその溶液に含まれる陽イオンの種類によってもHNO₃の分解の進み方が異なる。そのうち特に影響の大きいイオンは白金属元素イオンである。合成廃液の中に白金属元素イオンとNa⁺イオン等が含まれている場合には、HNO₃に対し当量比で1.8~6以上のギ酸を添加すれば、pH 3以上の中性に近い溶液をうることができ。白金属元素イオンの量と脱硝の度合との間には明確な相関関係があり、Fig. 6 に示すように白金属元素イオンの量が減少すると溶液中に残留する酸の量が増す。ギ酸によるHNO₃の分解を助長するのは溶解してイオンの状態で存在する白金属元素であり、白金黒の状態で加えてもHNO₃の分解を促進する効果は認められなかった。また、NaNO₃等の強塩基性塩のみが存在するときは塩を含まないときより酸濃度の低い溶液になるが、白金属元素イオンが存在するときのように中性溶液となることはない。

以上のことから、ギ酸による酸濃度の調整では白金属元素イオンが存在しないときは0.5N以下の酸濃度とすることは困難であるが、白金属元素イオンが共存すれば中性まで調整することが可能である。この場合にも条件によってはHNO₃を分解してなお過剰のギ酸があれば酸性度は高いままになる。しかし水溶液中の放射能濃度が高い場合にはギ酸を過剰に加えてもHNO₃分解後も残留する過剰のギ酸は放射線により分解して酸濃度の低い溶液を得ることが可能である。このことを確認るために、ギ酸による脱硝操作後の溶液を⁶⁰Coのγ線で照射し、

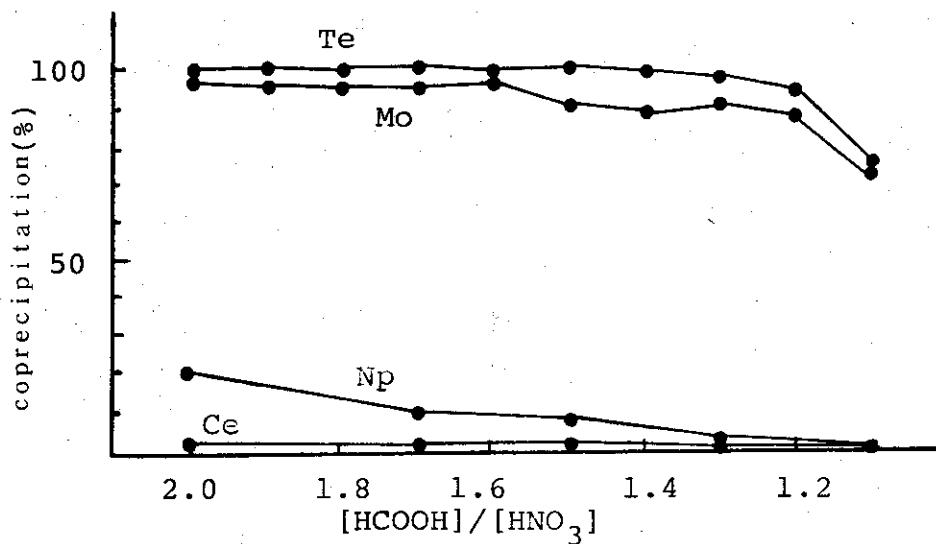


Fig. 4 Percent of coprecipitated Te, Mo, Np and Ce during denitration with various HCOOH/HNO₃ ratios

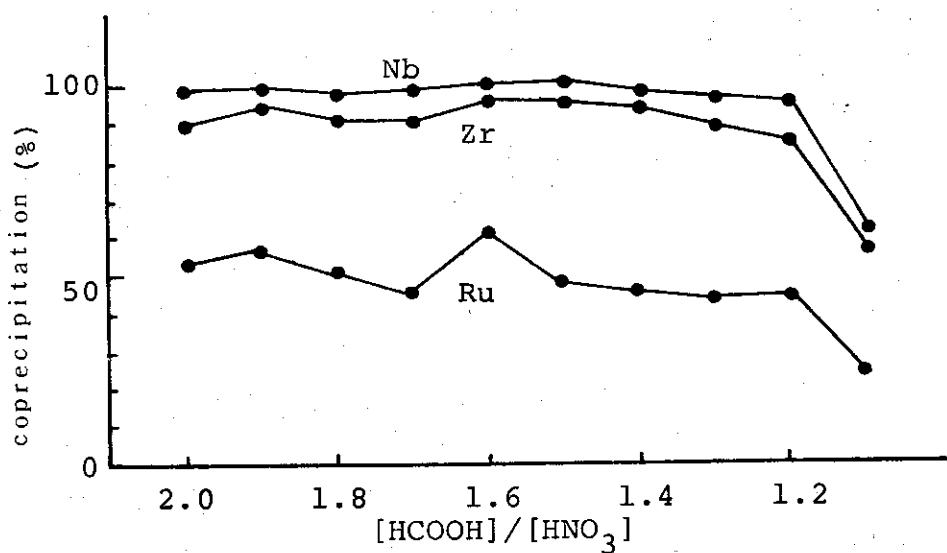


Fig. 5 Percent of coprecipitated Nb, Zr and Ru during denitration with various HCOOH/HNO₃ ratios

ギ酸の放射線分解量を測定した。その結果、ギ酸が分解するG値は4であり、ギ酸の放射線分解は濃度に関係なくおこりしかも完全であることがわかった。したがってギ酸による脱硝処理は白金属元素イオンが含まれると思われる HLW の脱硝のみならず、放射能濃度が高い溶液であれば酸濃度調整のための一般的な操作として適用できることがあきらかとなつた。

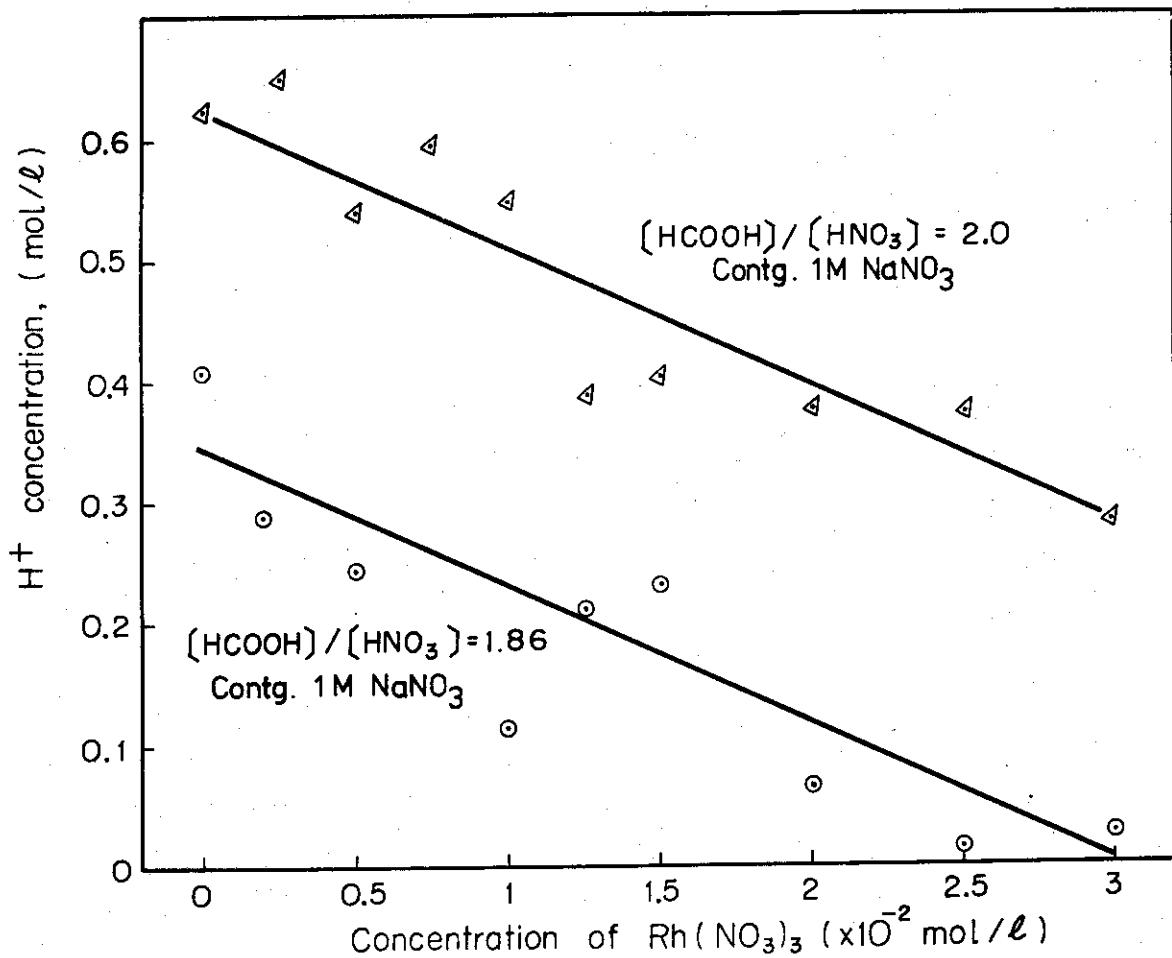


Fig. 6 Relation Between Concentration of $Rh(NO_3)_3$ and remaining acid concentration after denitration.

4. イオン交換樹脂による分離技術の開発

イオン交換樹脂による分離技術の長所は、(1)多種類の核種を連続分離できる。(2)核種相互の分離精度が高い。(3)操作が簡単で遠隔化し易い。などであり、これと表裏をなす欠点としては(1)塩濃度の高い溶液では使用できない。(2)分離精度をあげるために何種類もの試薬を必要とする。(3)分離システムの大型化に限度があるため、大量試料の処理に当っては回分法をとらざるを得ない。などがある。さらにイオン交換樹脂を高放射線下で用いる場合には上記の欠点のほかに樹脂自体の放射線分解の問題が加わり、損傷を受けた樹脂を連続的に取り除く方式を考えないと、運転を中断して保守を行う煩雑さをしのばねばならなくなる。

著者らはイオン交換樹脂の長所を極力生かし、欠点を最小にとどめる方式の開発を目標として研究を実施し下記のような成果を得た。

a) 硝酸溶液を溶離剤とする分離法⁷⁾

⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁷Pmを必要量だけ抽出すると考えると、これらのRIを分離した残りの廃液および分離操作から生ずる廃液が、原料である HLW と同質のものであれば、再び再処理施設の廃液と合体して処分でき、分離に伴って生じた廃液を別途に処理する必要がなくなる。

HLW は硝酸酸性溶液であるから陽イオン交換樹脂からの目的核種の溶離に HNO₃ のみを使用すれば上記条件は満足されることとなり、有用 RI を必要量だけ取り出す方法として有利である。

小型カラム（直径 0.5 mm, 長さ 50 mm）を用いて、原研再処理廃液から ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁷Pm を分離する条件を検討した結果では、¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, Fe³⁺ や UO₂ などの陽イオン、希土類元素の 4 フラクションを 0.5 N HNO₃ で陰イオンおよび Na を流し出したのち、それぞれ 0.75 N, 1.0 N, 2.0 N, 4.0 N と HNO₃ の濃度を変えて溶離することができた。このようにして溶離したときの溶離曲線を、Fig. 7 中に鎖線で示した。なお、この結果にもとづいてスケールアップした大型カラムで原研廃液 10 ℥ を分離した場合も分離は効果的におこなわれた。その結果も Fig. 7 中に実線で示した。

b) ポーラス型樹脂の分離性能と耐放射線性¹⁴⁾

イオン交換樹脂の放射線分解は、これまでの報告を見る限り集積線量すなわち樹脂カラムに接触する放射性溶液の単位容積当たりの線量率と全容積、および溶液が樹脂柱に滞留する時間の積に比例する。したがって樹脂柱への滞留時間、イオン交換樹脂による交換分離反応に要する時間を短縮できれば相対的にとり扱う溶液の線量率または全容積を増すことが可能になるはずであり、そのためにはイオン交換樹脂自体の交換速度をあげればよい。このような目的には特殊な方法で樹脂粒の表面積を大きくし、樹脂中へのイオン拡散が早くなるようにした三菱化成工業 KK のアミノ酸分析用ポーラス型樹脂が適合するものと考えられたので、この樹脂をとりあげ、分離性能や耐放射線性の試験を行った。その結果を次に述べる。

分離性能の比較では、ポーラス型樹脂 (CPK-08Y) と通常のゲル型樹脂 (Dowex 50W × 8) の二種について、似通った粒度のもの同志を同じ条件をもちいて Sr の溶離曲線を求め、この曲線を解析することにより理論段数を算出した。Table 5 に示すように粒子が大きいときは分離性能には大差がないが、小粒径になるとしたがってポーラス型樹脂の方がゲル型樹脂

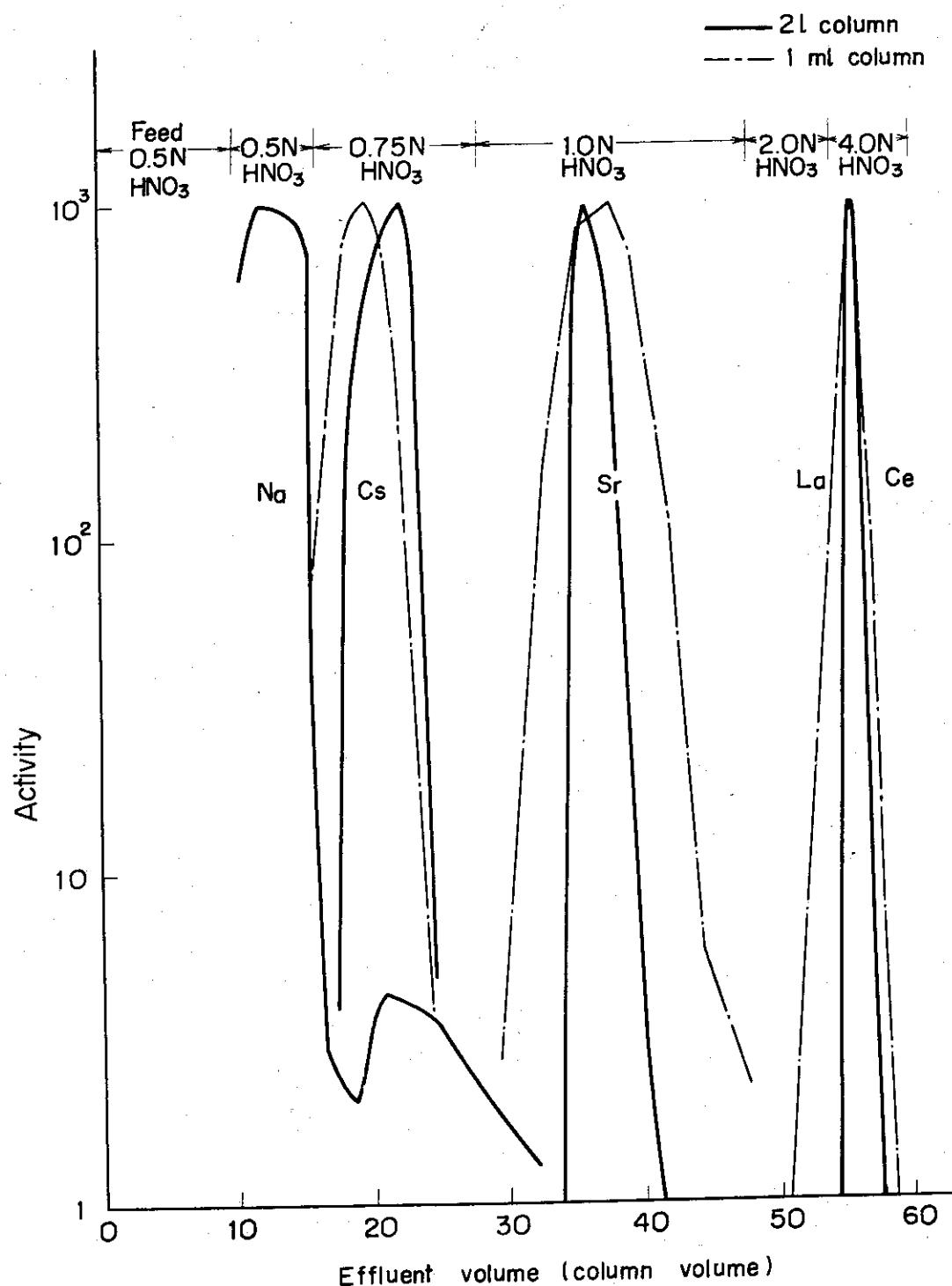


Fig. 7 Separation of fission products by the cation exchange column with various concentrations of HNO_3 as eluants

Table 5 Effect of resin particle size on the elution of ^{90}Sr

Resin	Particle size	Column distribution ratio	Plate number
Dowex 50W×8	~9.5 μ	21.6 mL	70
Diaion CPK-08Y	7.5~10.0 μ	19.4 mL	107
Dowex 50W×8	~3.0 μ	21.3 mL	265
Diaion CPK-08Y	~2.6 μ	18.1 mL	725
Dowex 50W×8 ; Gel type		Column HR 4 mm φ × 8 cm	
Diaion CPK-08Y ; Porous type		Flow rate 0.20 mL/min	
		Eluant IN HNO ₃	

の約3倍の理論段数を示した。このことはポーラス型樹脂を使えばクロマト展開をするカラムの長さを約1/3にできるということであり、同じ長さのカラムを使えば、加圧して流速を早め短時間でイオン交換分離操作を完了することができる事を示す。

樹脂の耐放射線性の検討では、ゲル型樹脂とポーラス型樹脂の各種粒径のものを蒸留水中に浸漬し、それを ^{60}Co 線源で 10^6 , 10^7 , 10^8 radオーダーの照射を行い、耐放射線性を調べた。その結果をTable 6に示す。ポーラス型樹脂の耐放射線性はゲル型樹脂とほとんど変らず、放射線照射量が約 2×10^8 radまでは、両樹脂の交換容量、膨潤度等はほとんど変化せず、ポーラス型樹脂も従来イオン交換樹脂の使用限度といわれていたこの線量までは充分使用できると考えられる。 0.5N-HNO_3 および 4N-HNO_3 中に浸漬した場合には交換容量は HNO_3 濃度の増加とともに減少する傾向を示したが、その場合にも両樹脂間には差がなかった。

c) 加圧カラムへの応用^{15,16)}

前述の照射実験はイオン交換樹脂を水または HNO_3 中に浸して行ったが、実際の使用状況では水または HNO_3 は流動状態で樹脂と接触している。照射線量が高くなると樹脂の交換容量等に変化がない場合でも、樹脂本体の架橋部分が切れることがあります。 HNO_3 濃度が高い程その傾向は著しい。また、前章に述べたようにポーラス型樹脂の特長（反応速度がゲル型樹脂に比べて速い）を生かすためには、樹脂の粒径を小さくしなければならず、その結果として樹脂カラムに通水したときの流速は小さくなる。さらに架橋部分が切れて生じた成分がカラムの目をつめて流速をさらに遅くすることも考えられる。

そこで、 ^{60}Co γ線源で 2×10^6 rad/hrの線量率でイオン交換樹脂カラムを照射しながら自然流速で通水し、その時起る現象を観察した。 2×10^6 rad/hrという線量率は高レベル廃液からRIを分離する工程で予想される線量率である。

カラムを通過した水溶液は気体成分を含むようになり、気泡を発生した。カラムの中にも集積線量が増すにつれて、次第に気泡が溜り、流速は小さくなり、 1.4×10^8 rad(70時間後)では通水が不可能となった。さらにカラムの樹脂上端部には白色のゲル状物質が生成沈積した。

小粒径のイオン交換樹脂を詰めたカラムの通水速度を上げるのに圧力をかける方式はよく用いられているが、今回の実験でも、加圧カラムの採用は次の2点で有利であると考えた。

第1には通水速度を上げることにより、放射性溶液の処理に必要な時間が短縮でき結果として樹脂への集積線量を下げられることである。

Table 6 Effect of gamma radiation on ion exchange resins in aqueous system

Exposure dose (R)

			0				10 ⁶		10 ⁷		10 ⁸	
			Exchange capacity		meq/g meq/mℓ		4.50 1.74		4.44 1.73		4.43 1.71	
			Wet resin volume		mℓ/g %		2.58 5.16		2.56 5.05		2.58 5.09	
			Moisture content		100 %		100 %		100 %		100 %	
			Degree of sphericity									
Diaion	50		Exchange capacity		meq/g mℓ/g		4.42		4.41		4.40	
C PK-08 Y	~100	mesh	Wet resin volume		%		2.05		2.07		2.05	
			Moisture content		%		2.15		2.13		2.14	
			Degree of sphericity		%		4.40		4.32		4.33	
Dowex	50		Exchange capacity		meq/g mℓ/g		4.42		4.41		4.40	
50 W×8	~100	mesh	Wet resin volume		%		1.00		1.00		1.00	
			Moisture content		%		1.00		1.00		1.00	
			Degree of sphericity		%		1.00		1.00		1.00	
Diaion	100		Exchange capacity		meq/g mℓ/g		4.54		4.48		4.42	
C PK-08 Y	~200	mesh	Wet resin volume		%		1.73		1.73		1.70	
			Moisture content		%		2.63		2.58		2.60	
			Degree of sphericity		%		5.22		5.11		5.14	
Dowex	100		Exchange capacity		meq/g mℓ/g		4.47		4.44		4.39	
50 W×8	~200	mesh	Wet resin volume		%		1.90		1.90		1.89	
			Moisture content		%		4.67		4.61		4.57	
			Degree of sphericity		%		1.00		1.00		1.00	
Diaion	50		Exchange capacity		meq/g mℓ/g		4.46		4.45		4.43	
CHPK-10	~100	mesh	Wet resin volume		%		1.22		1.22		1.20	
			Moisture content		%		3.65		3.64		3.71	
			Degree of sphericity		%		6.29		6.28		6.33	

Diaion CPK-08Y; Porous type

Dowex 50W×8 ; Gel type

Diaion CHPK-10 ; High porous type

第2には高圧をかけることで分解ガスの溶解度を増し、カラム中の気泡発生を防ぐことができることである。上記2つの利点をより一層生かすためには、樹脂自体の表面積が大きく、交換速度も早いことが望ましい。前述のポーラス型樹脂は、予備検討の結果（Table 5）でも明らかのように、小粒径になるほど同粒径のゲル型樹脂より高い理論段数が得られる。

そこで、加圧カラム方式の検討は、ポーラス型樹脂を対象としておこなうこととし、Fig.8

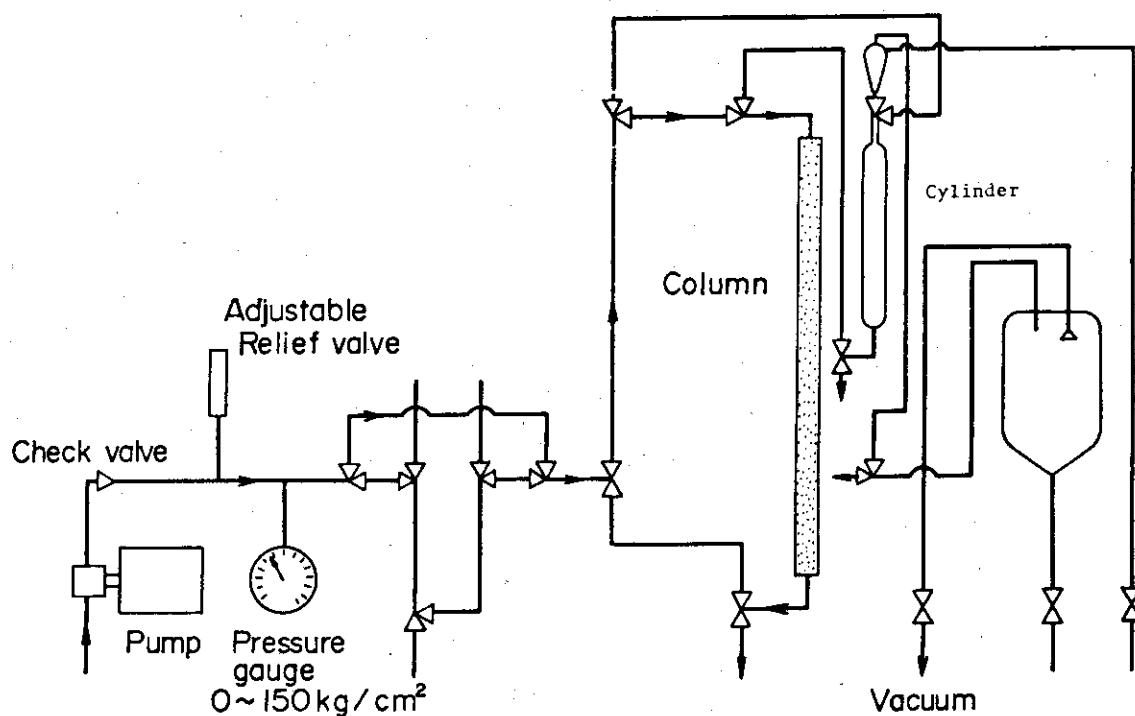


Fig. 8 Apparatus for high-performance ion exchange chromatography

に示す装置を用いて実験をおこなった。小粒径樹脂を充填した加圧カラムは一般に市販されている科学機器中にも使用されているが、カラムは小型である上に樹脂の充填を実験者が自身でおこなうようになっていない。そこで本実験装置では、加圧カラムの隣にシリンダーを設け、イオン交換樹脂を懸濁させた水溶液を加圧しながら急速にカラムに移し、カラムへの樹脂の充填が水篩効果なく一様におこなえるようにした。また、操作は自動化されており、カラムへの樹脂のつめかえも簡単にできるようになっている。

この装置を使用して、最初に温度、樹脂の粒度、カラムの長さ、流速などの運転条件とカラム中の圧力損失との関係を求め、その関係はKozeny-Carmanの与えた次式であらわされることをたしかめた。

$$\Delta P = \frac{180 \mu L (1 - \varepsilon)^2 v_0^2}{g_c \varepsilon^3 \phi^3 D_p^2}$$

ここで、 ΔP ：圧力損失

D_p ：平均粒度

L ：充填層の長さ

μ ：溶液の粘度

v_0 ：通水線速度

ε ：空隙率

ϕ ：樹脂の形状係数（球形の場合は1） g_c ：重力換算係数

をあらわしている。

ついで⁶⁰Co線源で照射しながら約14kg/cm²の圧力をかけ、約60°Cの温度で面速15.4cm/mで通水した。圧力損失は照射量が 2×10^8 rad程度に達するまでは一定で、その後急速に増加した。この吸収線量はバッチ法で樹脂を照射したときに、放射線分解により交換容量の低下などの樹脂の特性変化が明確になりはじめた線量と一致しており、樹脂が膨潤して樹脂間隙をうめたため水が通りにくくなつたものと考えられる。⁶⁰Co線源で照射後、カラムを5cmの長さに23個に分割し、各部分毎に樹脂の照射後特性を調べた。結果はFig. 9に示した。図中のCurve 1はカラムの高さ位置に対応した照射線量を示すが、切断片の番号で#9～#12（カラム最下端から40～60cm）の部分が最高の線量 2.6×10^8 radであり、それから離れると急激に線量は低下している。Curve 2, 3, 4, 5にはそれぞれ含水量, meq/gで表わした交換容量、膨潤度およびmeq/mlで表わした交換容量を示したが、等しい線量照射をバッチ法でおこなつたときの特性変化（Curve 2'～5'）と明らかに異っている。すなわち、バッチ法で照射した場合の性能の変化は線量に比例してゆるやかであるが、圧力カラム法の場合にはある点で急激な変化を来たしている。しかも、性能変化が急に起つた点は照射線量の最高値に対応していない。これは加圧カラムの上部から流れてきた水が下端から90cm当りで放射線分解を起こしはじめHやOHラジカル濃度を増し樹脂を分解する。空間線量の増加とともに樹脂の分解も進み、空間線量率 1×10^6 R/hr付近、すなわち試料#13で最大となると考えられる。

以上の実験の結果から、加圧カラムの運転に際しては樹脂の分解による圧力損失の増加をおさえるために、運転時間を短くし、1回の分離操作が終了した後では、逆洗などによって樹脂の充填状態を再調整することが必要であることを確認した。

d) 有機相から樹脂へのイオンの直接吸着¹⁷⁾

大量処理に当つては、Fig. 3に示すフローシートに従つて処理を考えているが、図の右端に示すように（希土類+超ウラン元素）は、有機相中から水層中に逆抽出したのちイオン交換樹脂で相互分離と精製をおこなうことになっている。また、図の丁度中心部に示したように溶媒はNa₂CO₃で洗浄して残留する各種のイオンを除去して循環使用することになっている。有機相をそのままイオン交換樹脂で処理して、有機相中のイオンを直接に樹脂に吸着させることができれば次の2点で工程の短縮と改善をはかることができる。

その第1は希土類元素の逆抽出工程を削除でき、さらにイオン交換樹脂による分離の前処理としての脱硝工程もはぶけ、直ちにクロマト展開による希土類元素および超ウラン元素の相互分離に移ることができる点である。

第2にはNa₂CO₃による溶媒抽出洗浄工程をイオン交換樹脂による精製工程に変換できる点である。

Fig. 3の工程によれば乳酸によってFe, Uを逆抽出しているが、これを陽イオン交換樹脂に吸着して除き、さらにNa₂CO₃による放射線分解溶媒の除去を陰イオン交換樹脂で行えば、Na₂CO₃溶液による洗浄操作より廃液量を大巾に削減できると考えられる。

そこで有機相中の陽イオンが有機溶媒を直接イオン交換樹脂に通した場合に樹脂に吸着されるかどうかという点と吸着される場合にはその分配率はどうかという点を実験でたしかめた。

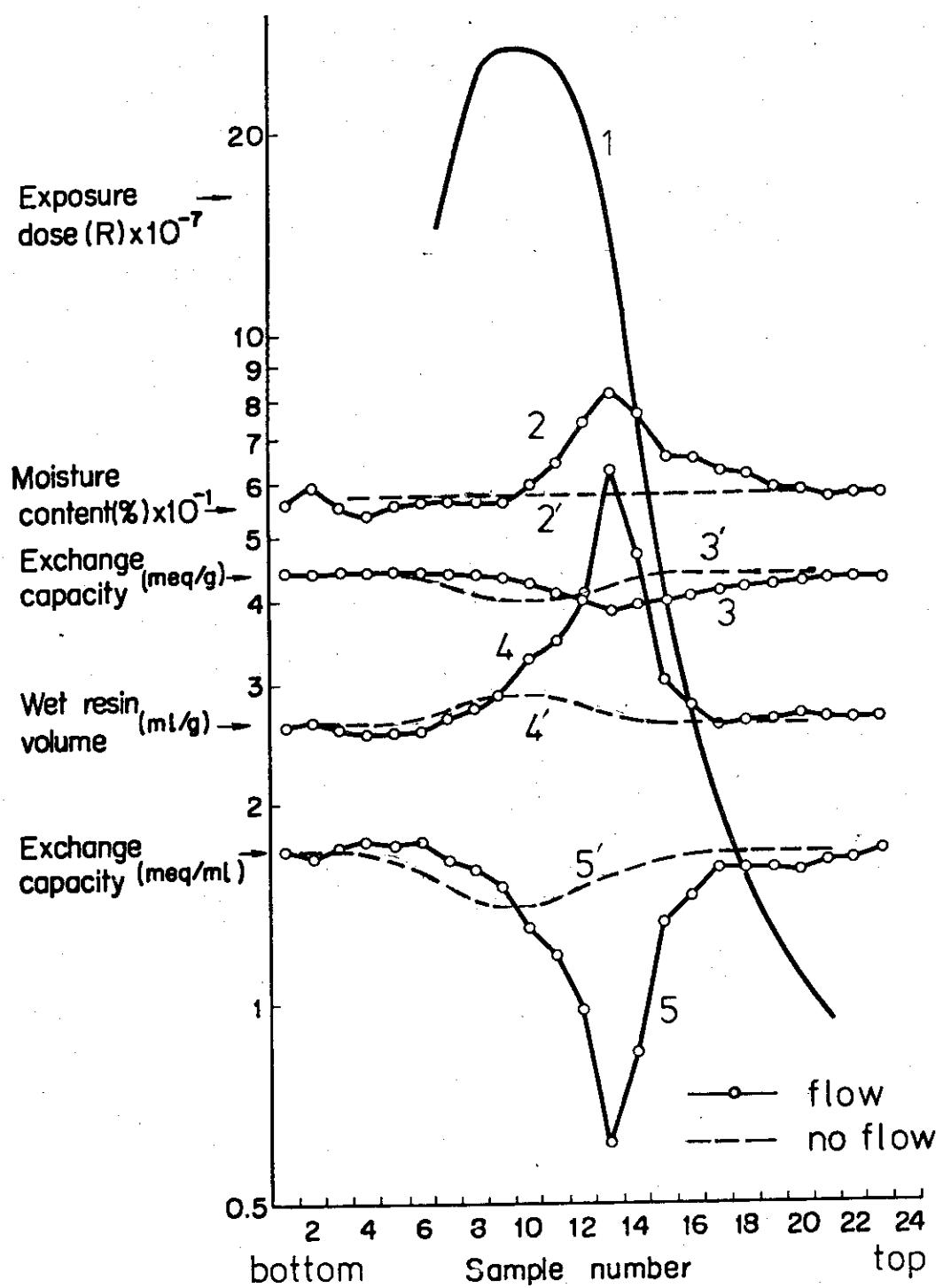


Fig. 9 Change of the properties of CPK-08 packed in the column and irradiated under water flow

Table 7 Adsorption of cations on various resins from 1M HDEHP-n-paraffin solution.

Resin	Content of divinyl-benzene	La	Sm	Sr	Fe	Cr	U
CPK-02	2%	1500	2200	610	-	-	<1
CPK-04	4%	960	1500	2400	-	-	<1
CPK-08	8%	4000	2700	1000	-	-	<1
CPK-16	16%	6000	4900	1600	-	-	<1
SKN-1	8%	9000	6900	1300	<0.5	<0.5	<1

Table 7 に示したように希土類元素や Sr は吸着されるが Fe, U は吸着されない。これは抽出剤とおのののイオンとの結合状態が違うためと考えられる。このことから希土類フラクションの分離工程の改善に有機相のイオン交換樹脂による直接処理は適用できるが、溶媒の精製工程の改善には適用が困難なことがあきらかとなつた。また、樹脂カラムに有機溶媒相からイオンを吸着させる際にはカラム中の水をあらかじめイオンを含まない有機溶媒と置換しておくことが必要であり、イオンの吸着が終った後は、カラム中の有機溶媒を除々に水におきかえる操作が必要である。これらの操作をいかに定型化するかは、この有機相中のイオンをイオン交換樹脂に直接吸着させる技術を実用化する上で、最大の課題の一つであろう。

5. 溶媒抽出法に関する研究

多量の高レベル廃液を処理するには、連続処理法を採用しやすく、装置の遠隔化がしやすい溶媒抽出法が有利である。またイオン交換樹脂法に比べて塩類を多く含む溶液の処理にも適している。HDEHPは希土類元素および⁹⁰Srの両者の抽出に使用できる利点がある。

そこで粗分離工程では溶媒抽出法を使うこととした。この方法を高レベル廃液の処理に採用したさい、特に重要な点は溶媒の耐放射線性であり、また抽出操作の妨害となる分解生成物の除去である。またHDEHPは液体イオン交換体であり陽イオンが抽出された際にはH⁺イオンが水相に出る。水相のH⁺イオン濃度は陽イオンの抽出率に著しい影響を及ぼすので、この点に着目して検討した。つぎにその結果を述べる。

a) HDEHPの耐放射線性¹⁸⁾¹⁹⁾²⁰⁾

HDEHPを⁶⁰Ceのγ線で照射し、各種の方法で放射線分解生成物の化学種の同定を行った。確認した化学種およびそのために用いた定量法をTable 8に示す。さらにHDEHPの分解機構を推察しFig. 10に示す。

これらの分解生成物のうちH₂MEHP (mono - 2ethylhexyl phosphoric acid)はSrの抽出のさい抽出率を下げる効果²¹⁾があること、また希土類元素の抽出系では逆抽出を妨げる作用があることの二つの理由から、系から取り除かなければならない。系中に存在または生成するH₂MEHPの量を知るため種々の定量法を検討し、NaOHによる中和滴定による方法が操作の簡便さから優れていることがわかった。またH₂MEHPはNa₂CO₃の1M溶液で洗浄し除くことができることを確認した。

b) 希釀剤の選択²²⁾

HDEHPは粘度が高く、比重が0.977で水の比重に近いので溶媒抽出にはそのまま使用できず、希釀剤中に溶かして使う必要がある。希釀剤の選択に当ってはこのような物理的性質のみでなく、抽出率を著しく下げないこと、抽出化合物の溶解度を下げ沈殿や第3層を形成しないこと、希釀剤自身の耐放射線性とともにHDEHPの放射線分解を促進しないこと、などを考慮する必要がある。

まず希釀剤の種類が抽出剤の放射線分解におよぼす影響を調べた。その結果ベンゼンに希釀したときはn-paraffinに希釀したときよりHDEHPの放射線分解が少ないとわかった。また不燃性溶媒としてCCl₄を調べ¹⁸⁾たが、n-paraffinのときよりHDEHPの分解が多いばかりでなく、溶媒自身の放射線分解で発生したHClがステンレス鋼を腐蝕するために、ステンレス鋼を装置に使用できないことから不適当な溶媒であると判定した。

つぎにH₂MEHPを除くためにNa₂CO₃溶液で洗浄するときの第3層の形成を防止する観点から希釀剤を検討した。ベンゼンやCCl₄を希釀剤としたときは第3層の形成は認められなかった。n-paraffinを使用すると第3層が形成するので、それを防ぐためにTBP (n-tributyl phosphate)を加える方法が一般に採用されている²³⁾。第3層の形成を防ぐに必要なTBPの量はHDEHPの濃度により異なり、1mol/lのHDEHP溶液の場合はTBPの濃度を0.5mol/lとしなければならないことがわかった。HDEHPの濃度を1mol/l以上にすると粘度が高くなり水相と有機相の分離が悪くなる。従ってこの濃度は実用上最高の

Table 8 Detection method for radiolysis products from HDEHP

Degraded product	Detection method
H ₂ MEHP	Titration with NaOH soln., Paper chromatography
H ₃ PO ₄	"
n-octane	Gas chromatography
n-heptane	"
3-methyl heptane	"
2-ethylhexyl alcohol	"
Carbonyl compound	Infrared spectroscopy

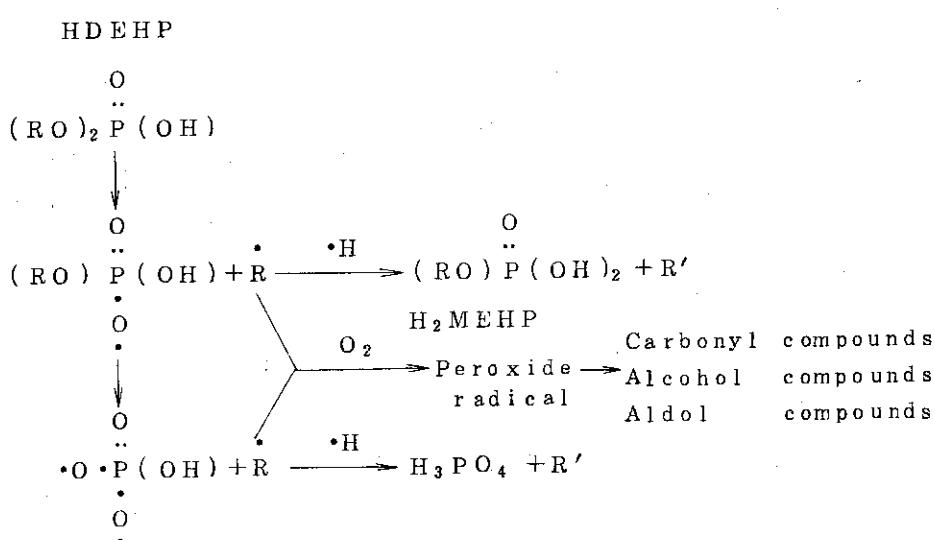


Fig. 10 Estimated mechanism of radiolysis of HDEHP

HDEHP 濃度に近い値である。

各元素の抽出率は希釈剤の種類により変化する。希土類元素について調べた結果を Fig. 11 に示す。希土類元素の場合、第3層出現を防ぐために加えた TBP は抽出率を下げるが、Sr の場合は Fig. 12 に示すように逆に抽出率を増す。しかし過剰に加えたときは抽出率が低下する。

希釈剤の選択に当って考慮すべきもう一つの条件は、高放射線下での HNO_3 によるニトロ化合物の生成²⁴⁾ である。不飽和結合を有する化合物はニトロ化されやすいとの報告がある。このことを考えると石油から蒸留精製したケロシンには不飽和化合物が含まれやすいので望ましくないので、特別に合成した n-paraffin を使うこととした。

以上の条件を総合的に判定した結果にもとづき著者らは HDEHP 1 mol/l, TBP 0.5 mol/l の n-paraffin 溶液が最適と判定し以後の実験は一貫してこの組成を採用することとした。

c) 希土類元素を抽出したときの酸濃度の変化²⁵⁾

HDEHP は液体イオン交換体として作用するので、陽イオンが抽出されると H^+ イオンが水相に移り、水相の H^+ イオン濃度が増加する。 H^+ イオン濃度の変化は抽出率に大きな影響を及ぼすので、多段抽出を行う場合は特に各段での H^+ イオン濃度の変化を正確に把握しておかないと抽出条件を設定することができない。そこで酸濃度の変化に着目してデータの収集と解析を行った。まずバッチ法で希土類元素の濃度および HNO_3 濃度を種々に変えた溶液から 1 mol/l HDEHP - 0.5 mol/l TBP - n-paraffin 溶液で抽出し各相の希土類元素の濃度を測定した。また同時にふりませたあと H^+ イオン濃度を測定した。ふりませ後の酸濃度がさらに低いときの抽出率を求めるため一部 Na 型にしたものも使用した。

平衡時の各相の Ce 濃度とふりませ前の酸濃度との関係を Fig. 13 に示す。ふりませ前の酸濃度が同じものについてみると、平衡時の両相の希土類元素の濃度の対数値の間にはほぼ直線関係が得られた。有機相に移った希土類元素量と水相中の H^+ イオンの増加量の比は、ふりませ後の水相中の H^+ イオン濃度と有機相中の希土類元素の濃度から次の近似式で計算できることがわかった。すなわちいづれの濃度が増した場合もその比は直線的に減少することがわかった。

$$\Delta [\text{H}^+] = 3 \times [\text{M}_e]_{\text{org}} (1 - 0.88 \cdot [\text{H}_e^+] - 1.17 \cdot [\text{M}_e]_{\text{org}})$$

$\Delta [\text{H}^+]$; 抽出前後の水相中の酸濃度の変化量 (mol/l)

$[\text{M}_e]_{\text{org}}$; 希土類元素の抽出量 (mol/l)

$[\text{H}_e^+]$; 抽出後の水相中の酸濃度 (mol/l)

これらの関係を使って、多段向流法で抽出する場合の計算を大型計算機で計算するためのプログラムを作成した。実測値と計算結果を対比して Table 9 に示す。計算の基礎データとして用いたバッチ法による抽出率の測定誤差を考慮に入れると、計算値と実測値はよく一致している。しかし多種類の希土類元素が共存しているときの計算は困難であり、代表的なイオンで計算することとした。今後種々の希土類元素の組み合わせで、相互に濃度比を変えたときの抽出率を測定し、それぞれのイオンの抽出率を計算する実験式を導けばさらに精度のよい計算が可能となる。

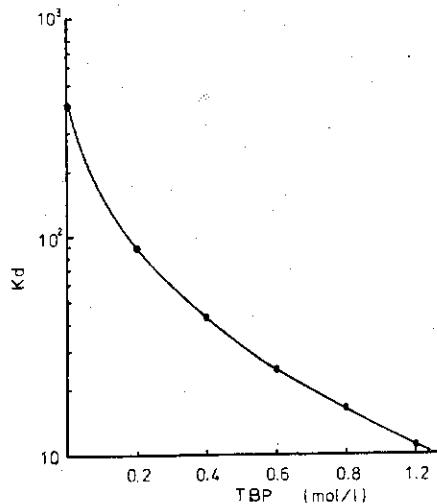


Fig. 11 Effect of tributylphosphate
on the distribution of Ce between HPEHP
-n-paraffin and 0.1 N HNO₃

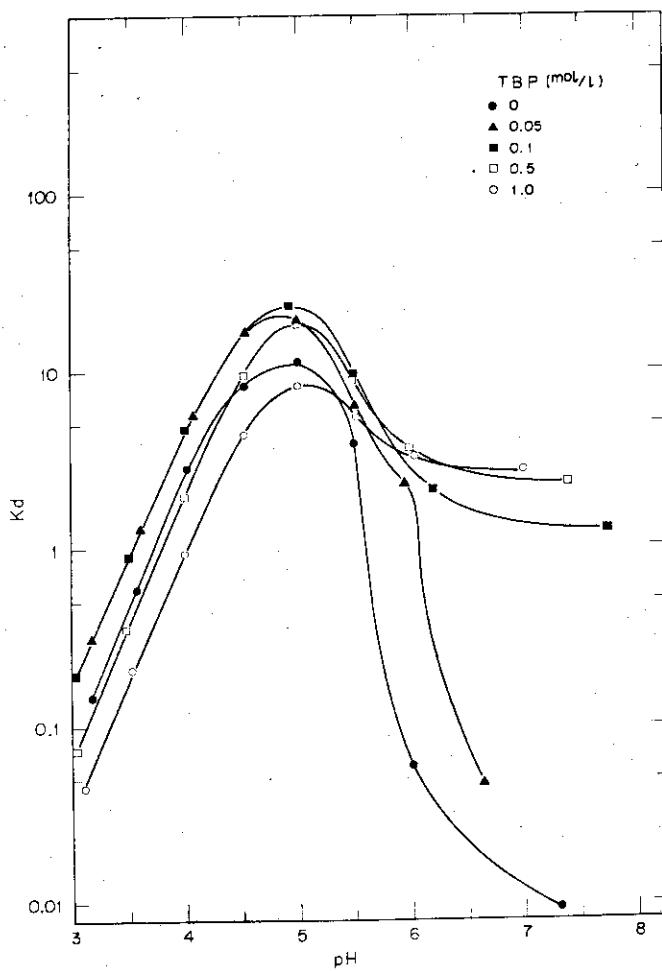


Fig. 12 Effects of tributylphosphate concentration on distribution of Sr between 0.15 M HDEHP-n-paraffin and various pH aqueous solution buffered with 1M sodium tartarate

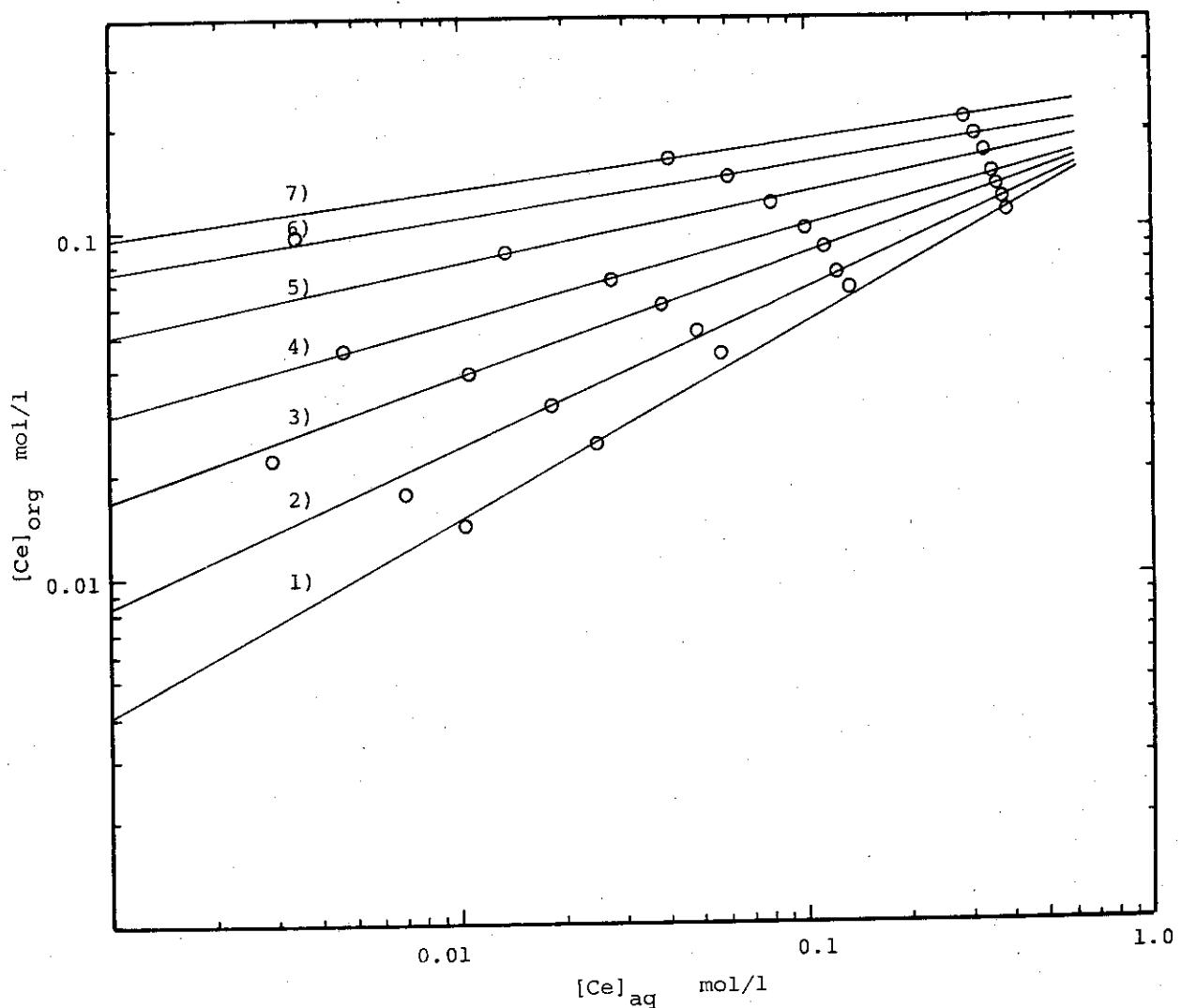


Fig. 13 Effect of the initial acid concentration on the extraction
of Ce with HDEHP-TBP

1)	HNO ₃	0.288N	1M HDEHP	5)	H ₂ O	0.098M NaDEHP+0.912M HDEHP
2)	"	0.189N	"	6)	"	0.201M " +0.799M "
3)	"	0.093N	"	7)	"	0.326M " +0.674M "
4)	H ₂ O	"				

Table 9 Distribution of Lanthanum and cerium at each stage
on couter current extraction

Concentration in feed soln		Stage number				
		1	2	3	4	5
La 0.1M	Org. (M)	0.0951 (0.0949)	0.0506 (0.0426)	0.0295 (0.0232)	0.0157 (0.0128)	0.00720 (0.00517)
	Aq. (M)	0.0542 (0.0477)	0.0331 (0.0280)	0.0215 (0.0177)	0.0125 (0.0099)	0.00575 (0.00472)
	Kd	1.75 (1.99)	1.53 (1.52)	1.37 (1.31)	1.25 (1.30)	1.25 (1.10)
	Acidity (M)	0.109 (0.123)	0.172 (0.170)	0.193 (0.195)	0.214 (0.214)	0.225 (0.226)
La 0.05M Ce 0.05M	Org. (M) La	0.0438 (0.0456)	0.0312 (0.0263)	0.0195 (0.0163)	0.0119 (0.0092)	0.00542 (0.00394)
	Aq. (M) Ce	0.0345 (0.0307)	0.0242 (0.0205)	0.0156 (0.0134)	0.0103 (0.0081)	0.00475 (0.00412)
	Kd	1.27 (1.48)	1.29 (1.28)	1.24 (1.21)	1.15 (1.13)	1.14 (0.96)
	Org. (M)	0.0498 (0.0498)	0.0159 (0.0139)	0.00574 (0.00416)	0.00186 (0.00148)	0.00054 (0.00045)
	Aq. (M) Ce	0.0152 (0.0141)	0.00497 (0.00438)	0.00173 (0.00170)	0.00067 (0.00068)	0.0002 (0.00022)
	Kd	3.28 (3.55)	3.20 (3.17)	3.11 (2.45)	2.79 (2.19)	2.70 (2.03)
	Acidity (M)	0.134 (0.136)	0.177 (0.185)	0.210 (0.209)	0.219 (0.224)	0.228 (0.234)

Organic phase: 0.92M HDEHP and 0.5M TBP in n-paraffin

Aqueous phase: 0.1 M La and 0.05 M La - 0.05 M Ce mixture

Calculated values are shown in parentheses

6. 遠隔装置による分離試験⁷⁾

高レベル廃液からFPを連続的に分離する作業を実施するに当っては、化学分離工程の化学的条件を最適状態に保ち、分離が効率よくおこなわれるような装置を組みあげることが不可欠であるが、これとならんで放射線管理を適確に実施できる条件を確保することも欠くことができない。そのためには、分離に使用する装置が遮蔽体の中で遠隔操作ができるようにしておかねばならない。そこで、ケーブ内に分離装置を組み込み、分離工程の各段ごとに装置の改良を含めてシステムの試験を行うこととした。

最初に原研再処理廃液約10ℓから⁹⁰Sr, ¹³⁷Csおよび¹⁴⁷PmをHNO₃のみを溶離剤とする陽イオン交換樹脂法で分離する装置を作成し、トレーサーレベルから順次取扱量を増して作動試験を行った。

ついで、さらに大量の廃液の処理を目標とする、溶媒抽出法とイオン交換樹脂法を組み合わせた分離装置を設計・製作し、コールド試験からトレーサー試験へと段階的な試験をおこなっている。以下にこれら二つの装置の概略と試験結果について述べる。

a) 陽イオン交換樹脂分離システムによる原研廃液からのRIの分離

既に述べたように(4.a), 再処理廃液は陽イオン交換樹脂法で、濃度を変えたHNO₃のみを溶離剤として、四つのフラクションに分離できる(Fig. 2参照)。

この方式をスケールアップして原研再処理試験棟に保管されている廃液10ℓの処理に適合するようにFig. 14に示す装置を設計・製作し、RI製造棟02ケーブ(重コンクリート遮蔽650mm, 縦1800mm×横2400mm×高さ3700mm)内に設置し、実験に供した。

装置は容量1ℓのイオン交換カラム、脱硝・濃縮装置、フラクションコレクタ、試料溶液貯留タンクよりなっており、溶液の移送は減圧吸引と自然落下により行い、停止弁のはほとんどは手動式のステンレス製ボールバルブを使用した。マニプレータが使用できないようなケーブ内高所や自動運転を必要とする部分は電動式のステンレス製ボールバルブを用いた。

再処理試験施設からの試料の採取にあたっては、少量の分析試料しか採取できないようになっていた高レベル貯蔵タンク試料採取装置を改造し、遮蔽体でかこんだ輸送容器内に廃液を採取し、実験に際しては直接実験装置に試料が供給できるようにした。この輸送容器を使って約10ℓの廃液をRI製造棟に自動車で運搬した。

この実験によって生じた廃液は、濃縮したのち中和し専用廃液コンテナー内でバーミキュライトと石膏で固形化し原研廃棄物処理場の高レベル廃棄物用ピット内に廃棄した。

この装置による分離実験では、各元素は99%以上の純度で分離されている。結果はFig. 7に示した。

本分離方式の中でもっとも放射性汚染の原因となりやすい工程は脱硝工程であり、脱硝にともない生成する気体(主としてCO₂とNO₂)が放出するときに試料中の放射性物質が飛沫となって随伴し、排気とともに系外に洩れでることが考えられる。そこで装置の排気系の末端にトラップを設け、その中に集められる放射能を調べた。排気トラップ中に見出された放射能は¹⁰⁶Ru, ¹³⁷Cs等が全放射能の4×10⁻³%程度であり、トラップを通過して施設の排気系に排出された量はこれよりもさらに小さな値になると考えてよい。

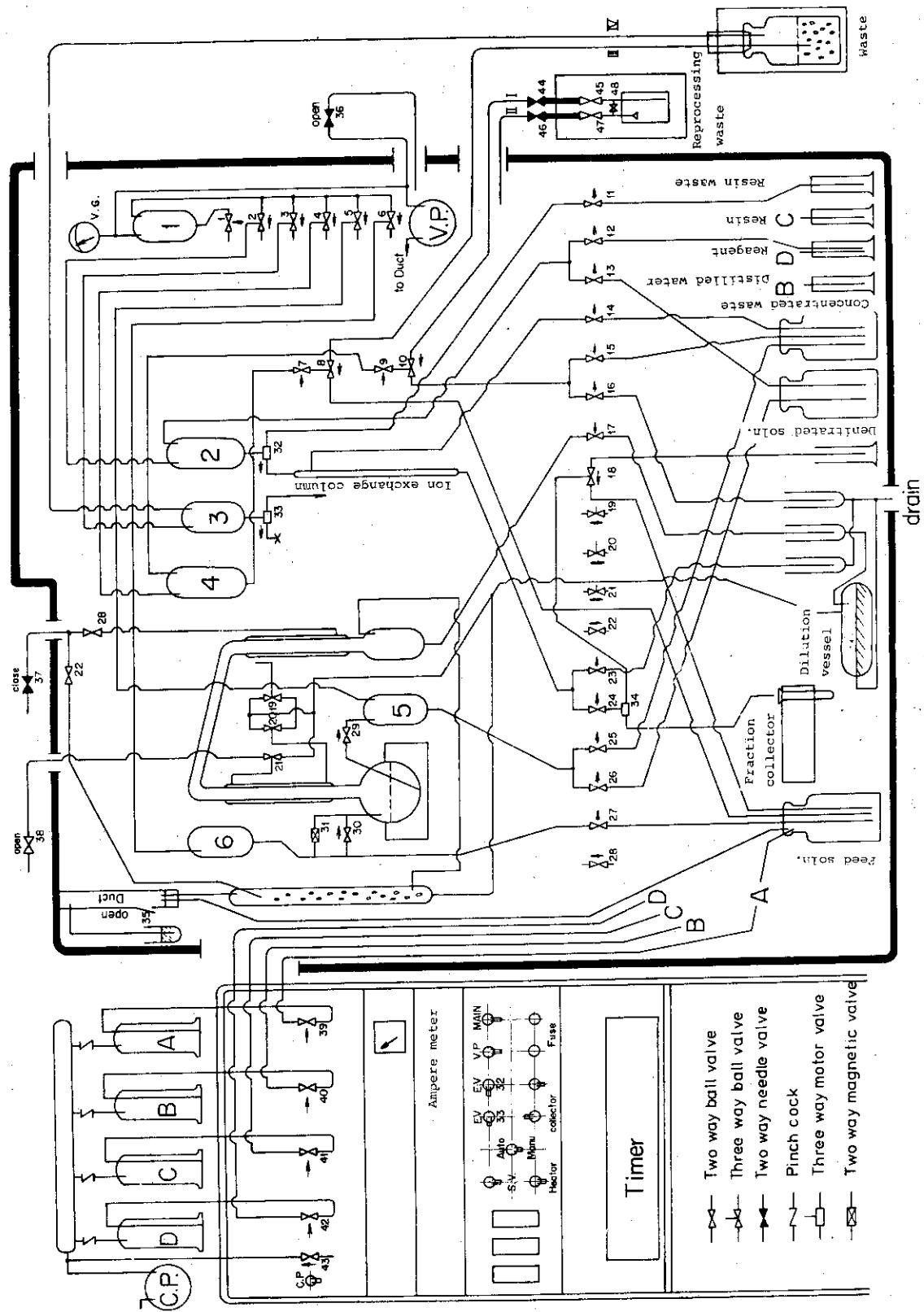


Fig. 14 Diagram of the apparatus for separation of ^{137}Cs , ^{90}Sr and ^{147}Pm from HLW solution by ion-exchange resin with HNO_3 as eluent

本方式によって、動燃再処理廃液 500 ml を処理する場合に、イオン交換樹脂が吸収する線量を計算によって求めた。計算に当っては、ⅰ) イオン交換カラム内で全放射線エネルギーは完全に吸収される。ⅱ) 試料中の陽イオン当量は 0.6 当量とする。などの仮定をおいた。計算の結果では全吸収線量は最も高い所で 1.6×10^8 rad であった。

処理量が増しても、樹脂の単位体積当たりの放射線吸収線量はほとんど変わらない。処理量を増すには装置を大きくすればよく、数十 KCi / 回の処理法としてこの方法を充分使用できると考えられる。

b) 総合法による RI の分離装置 およびコールド試験²⁶⁾

多量の高レベル廃液から RI を分離するためには、上に述べたイオン交換方式では交換樹脂の容量に対応して限度量があり、かつ操作の連続化という点にも問題がある。これに対し抽出法はスケールアップが容易でかつ操作の連続化も易しい。そこで溶媒抽出法で粗分離したのち、イオン交換樹脂で精製する方式をとることとし、Fig. 3 に示す分離スキームを設計した。実験に際しては前記イオン交換樹脂による分離装置を撤去し、新たに Fig. 15 に示す装置を RI 製造棟 02 ケープ内に設置した。

この装置の特徴は脱硝・蒸発装置、ろ過装置、ミキサセトラー、イオン交換カラムが独立して使用できるようになっており、少ない装置で多くの処理工程を試験できるようになっていることである。たとえば脱硝・蒸発装置は希土類元素を抽出するときの前処理にも、⁹⁰Sr を抽出するときにも使用できるような配管になっている。

装置の内部の状態を見やすくするため配管以外はガラスで作製したものを用いてあるが、実験が進んだ段階ではステンレス製の装置におきかえて高レベル廃液 1 KCi を取扱う実験を行う予定である。今回は 1 KCi の高レベル廃液をとったとき、その中に存在する各種元素の量に相当する非放射性元素を用いて合成廃液をつくり、これによるコールド試験を行った。装置はおおむね設計時に予期した通り作動したが次の点については改良の必要があることがわかった。

- ⅰ) 脱硝時に生ずる沈殿の粒子が小さく、ろ過が困難であった。実験室でのモックアップ実験では円筒型フィルタの下端に沈殿させたのち上部でろ過し成功したが、遠隔操作ではこの操作は困難であった。
- ⅱ) ミキサセトラーへの原液注入管に、逆流した有機溶媒が付着し、そこに過剰の希土類元素が抽出され沈殿を生じ管を閉鎖した。
- ⅲ) 特別設計の簡易接続具を取りはずしたとき、パイプ中に残留した液が流出し、汚染の原因になりやすいことがわかった。

しかしながら上に述べたような問題は小規模試験特有の問題がほとんどであり、イ) 大規模な装置では沈殿の分離には遠心分離器が一般に使われる所以ろ過に伴うトラブルは避けられる。ロ) ミキサセトラーへの配管も太くなり、溶媒の付着にもとづくトラブルは無視できるようになるなどである。そこで当面の実験推進のために次のような処置をとることにした。イ) フィルタを大きくしてろ過速度を早める。ロ) ミキサセトラーの攪拌部セルに直接滴下し、逆流を防ぎ濃度の変動を少なくする。ハ) 簡易接続具の使用をできるだけ少なくする。

化学分離の状況は各フラクション中の成分を主に放射化法を使って測定した結果をもとにして調べた。抽出により希土類元素を除いた残りの Sr および Cs のフラクションへの希土類元素

の混入量は 0.1% (定量限界) 以下であった。希土類元素と Am, Cm は化学的性質が極似しているので、Am, Cm も 0.1% 以下のロスで分離できるものと期待される。イオン交換樹脂による希土類元素の相互分離は、ほぼ予想通りの溶離曲線が得られ、この装置が設計通り稼動したことがわかった。しかしギ酸による脱硝操作に伴って、脱硝後の試料溶液の酸性度が pH 3.9 にまで上がり、希土類元素の 9% が沈殿するということが起つた。このことから脱硝操作の制御を装置および操作条件の双方について改善する必要があると判断した。

以上述べたように細部についてはいくつか改善を要するものの、基本的な点においてはほぼ設計時に予想した通りの結果が得られ、約 1 K Ci の再処理高レベル廃液を使って実験を行うための施設はほとんどこの構成で実施することができると考えられる。分離システムについても主な分離対象核種である Am, Cm を直接使っていない点は残るが、基本的にはこのシステムで実施できると考えられる。

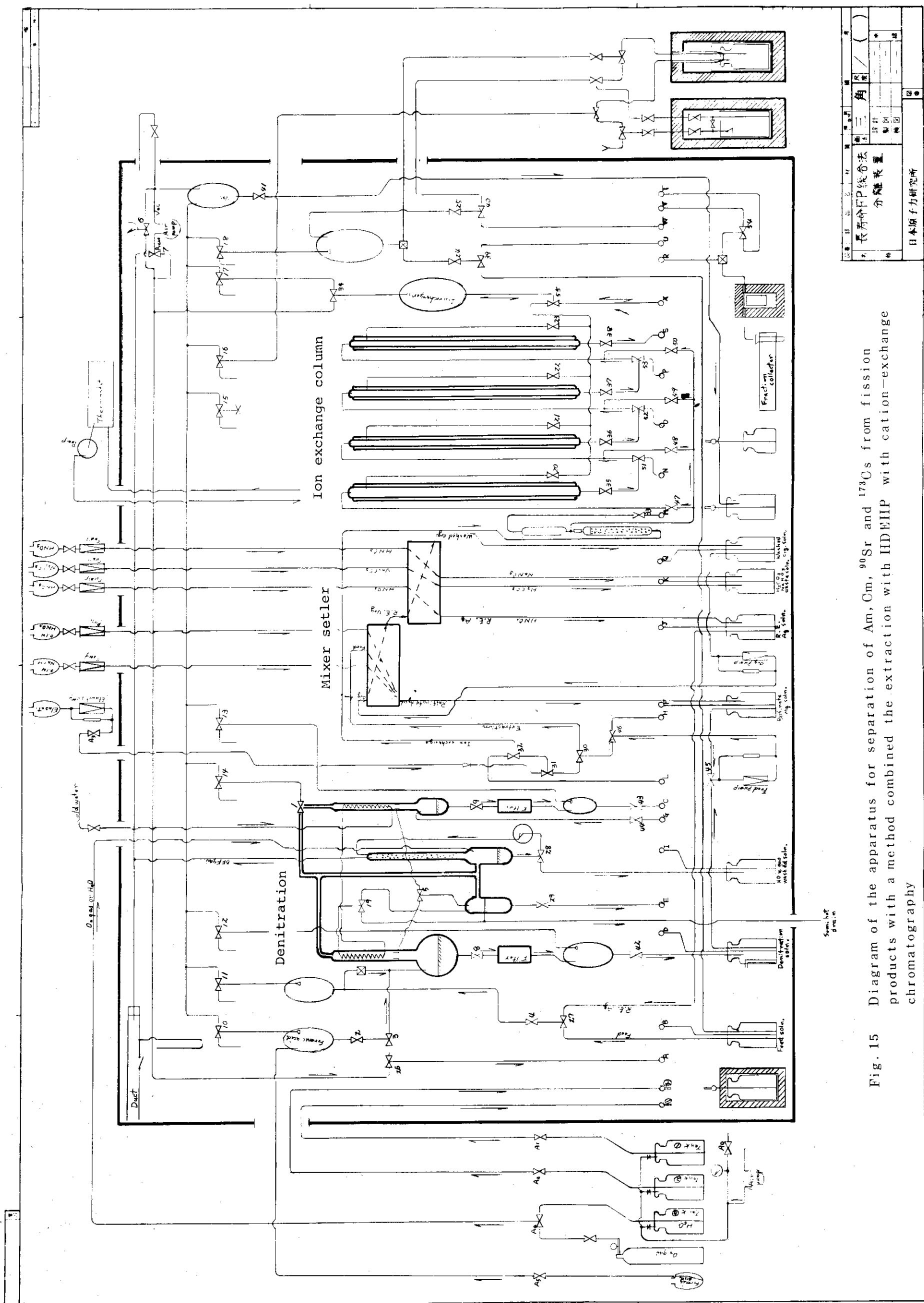


Fig. 15 Diagram of the apparatus for separation of Am, Cm, ^{90}Sr and ^{137}Cs from fission products with a method combined the extraction with HDEHP with cation-exchange chromatography

7. 施設の安全性試験に関する試み

大量の放射能を取り扱う施設においては、通常義務づけられている気密試験、遮蔽試験、溶接部試験などのほかに、施設の主要機能および物質の流れにもとづいて考察した特有な試験を行うことが安全確保上必要である。とくに揮発性の物質の洩れと、実験に伴って発生する施設内の汚染の分布状況を事前にたしかめておくことは、安全対策の策定にあたって極めて有効である。

そこで RI 製造棟において長寿命 FP の分離試験のために予定している施設について Fig. 16 に示した主要機能および物質の流れにもとづいて考察を行い、洩れおよび汚染分布をたしかめるための手法を確立するために、以下に述べる試験を実施した。

a) 非放射性ヨウ素によるヨウ素の漏洩試験²⁷⁾

ヨウ素は種々の化学形をとり複雑な挙動を示すので、セル内を負圧にしても施設外に漏洩してくる場合がある。従ってヨウ素を他の元素で代用することはできず、ヨウ素そのものを使って自然状態での化学形の変化おも含めた漏洩試験をすることが望ましい。長寿命 FP の中には ¹²⁹I が含まれており、短寿命 FP をトレーサーに使って分離法の試験をするときには ¹³¹I の漏洩が問題になることからヨウ素の漏洩には充分注意する必要がある。

放射性ヨウ素を洩れの試験に使用すると、施設の汚染が起り、冷却して減衰するまで待つかあるいは除染するかしない限り事後の実験に差支えるばかりでなく、実験の精度をあげるためにには、かなり大量の ¹³¹I を使う必要があり、放射線管理上の注意が必要となる。そこで非放射性の単体ヨウ素を RI 製造棟のケーブ内で揮発させ、ケーブ内外の空気を活性炭フィルターに通して、揮発したヨウ素を吸着させ、吸着されたヨウ素を放射化法で定量することを試みた。放射化にあたっては、試料の体積を減らし、かつ妨害元素を少なくするため、ヨウ素の採取に用いた活性炭フィルターを加熱してヨウ素を脱着し、少量の純度の高い活性炭に再吸着するようにした。これを中性子照射して ¹²⁸I の放射能を測定し、定量した結果を Table 10 に示す。この方法における主な妨害元素は塩素であり、この方法を定常法として実施できるまでに仕上げるには、高純度の活性炭の合成法を確立することと、塩素とヨウ素の分離法をさらに改善する必要がある。

b) ヨーロピウムをアクチバブルトレーサーとする粉体汚染試験²⁸⁾

大量の放射能をとりあつかう場合に施設（ケーブまたはセル）の内側は当然放射能で汚染される。とくに粉体をとり扱う場合には、施設内の空気の流れに対応してその施設特有の汚染分布を示すことが多い。従って、施設内の汚染分布の状況を事前に知っておけば、実験の途中または終了時に施設内の装置等を取り扱う際に無用の汚染事故を避けるように対策を立てることができる。

汚染分布は放射性同位体を含む粉体を本来の使用の状態で使用し、セルまたはケーブ内の各部からふきとり法で試料をとればたしかめられるが、ヨウ素の場合と同じように、事後の実験への影響を考えると、必ずしも適当ではない。そこで飛散しやすい粉体に放射化断面積の大きい安定核種を混入し、使用の状態でとり扱い、かかるのちにセルまたはケーブの各所からふきとり法で試料を採取し、それを中性子で放射化したのちに放射能を測定し、汚染の分布状態を

Table 10 Concentration of released iodine at various place
on iodine sublimation experiment

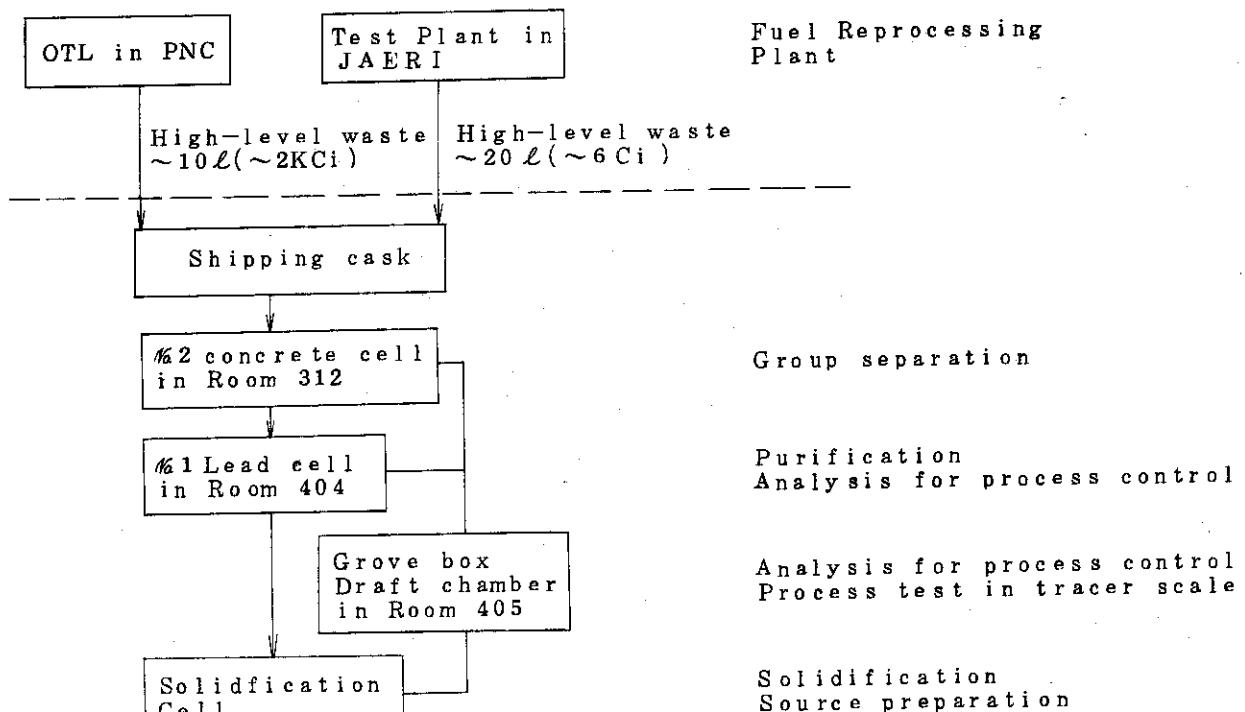
($\mu\text{g I}_2/\text{cm}^3$)

	Sampling time after I_2 sublimation (hr)			
	0~3.0	3.0~6.2	6.2~22.3	22.5~30.0
In 02 cave	8.2×10^{-4}	1.2×10^{-5}	1.7×10^{-6}	2.0×10^{-5}
In 01 cave	$< 1.3 \times 10^{-6}$	7×10^{-7}	-	2.0×10^{-6}
Before filtration	8.0×10^{-4}	2.2×10^{-6}	1.2×10^{-6}	1.6×10^{-6}
After filtration	1.3×10^{-4}	8×10^{-7}	3×10^{-7}	1.8×10^{-6}
Operation room	$< 1.3 \times 10^{-6}$	4×10^{-7}	8×10^{-7}	2.1×10^{-6}
Service room	$< 1.3 \times 10^{-6}$	6×10^{-7}	-	2.9×10^{-6}

BG $1 \times 10^{-7} \mu\text{g I}_2/\text{cc}$

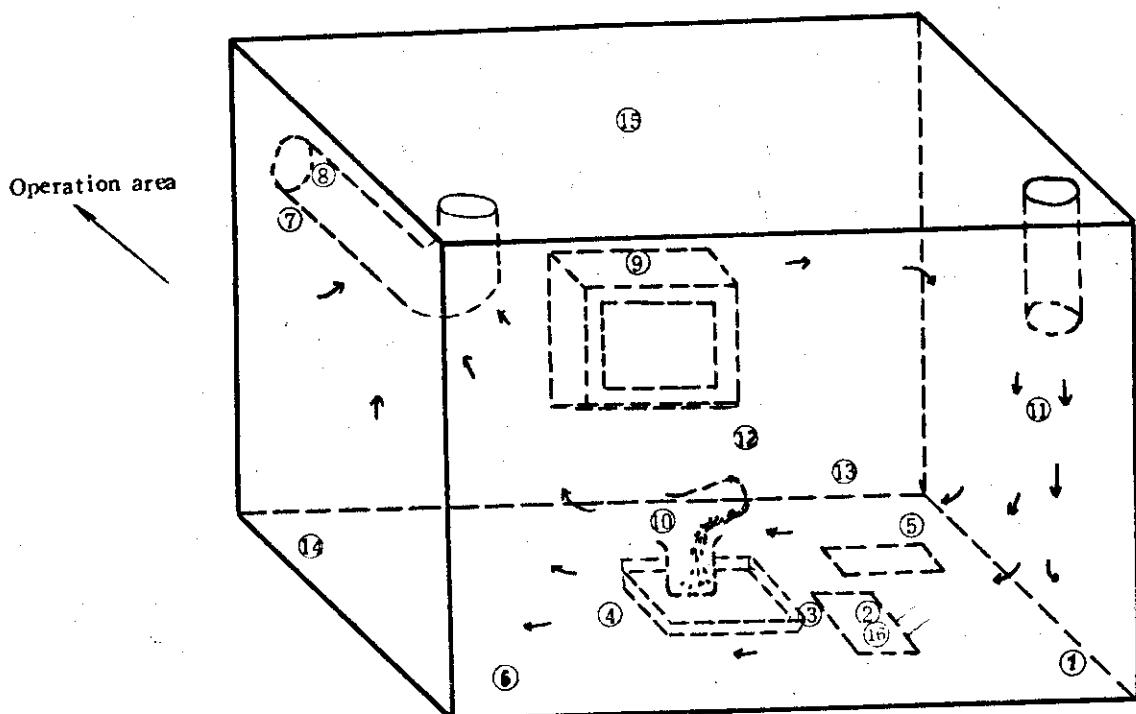
One gram of iodine was sublimated in 02 cave (17m^3) which neighbors on 01 cave (16m^3). The air in the caves were exhausted at 30 changes per an hour, and the air was filtered with a charcoal bed. The change ratio of the air in the operation room (190m^3) and service room (400m^3) was 10 changes per an hour.

Iodine in the air at each place was collected with charcoal filters and measured with activation analysis.



(OTL ; Operation testing laboratory)

Fig.16 Facility needed for partitioning of fuel reprocessing high-level waste in Radioisotope Production Laboratory



Position	Contamination ratio to total	Position	Contamination ratio to total
① Floor under the inlet	96×10^{-6}	⑨ Upside of the window glass	96×10^{-6}
② On the cover of drawer	70×10^{-6}	⑩ Floor of the center-front corner	6.9×10^{-6}
③ Left floor of the tray	43×10^{-6}	⑪ Left wall	$< 0.2 \times 10^{-6}$
④ Right floor of the tray	270×10^{-6}	⑫ Wall over the access door	$< 0.2 \times 10^{-6}$
⑤ Floor of the left-front corner	4.9×10^{-6}	⑬ On the adapter for a glove	11×10^{-6}
⑥ Floor of the right-back corner	31×10^{-6}	⑭ Floor of the right-front corner	109×10^{-6}
⑦ Wall behind the outlet	$< 0.2 \times 10^{-6}$	⑮ Center of the ceiling	$< 0.2 \times 10^{-6}$
⑧ Upside of the outlet	8.3×10^{-6}	⑯ In the drawer To the duct as the dust	$< 0.2 \times 10^{-6}$ 1300×10^{-6}

Table 11 Distribution of europium absorbed on silica gel powder ($10\sim40 \mu$), which was collected with smearing an area of 100cm^2 and measured with activation method.

The powder was poured from a beaker to another beaker.

The change rate of the air in the cell was 30 changes per an hour.

たしかめる方法を案出し、RI 製造棟 404 号室の 01 鉛セルで実施した。

粉体には約 40μ の粒径をもつクロマトグラフ用シリカゲルをえらび、混入する核種としてはユーロピウムを用いた。粉体を飛散させるためには、ビーカーに入れた上記の粉体試料を傾けて、他のビーカーに移しかえる操作をセル内でおこなった。操作終了後にセル内の各部分の表面 100 cm^2 ($10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$) を口紙でふきとり、この口紙を放射化して汚染の量を求めた。

その結果は Table 11 に示したように風下側の一部が高い汚染を示しているほかは床面はほとんど均一に汚染していることが明らかとなつた。

今後粉末状の塵を生じやすい実験、たとえば固化体の浸出性、強度などの試験を行う施設では、実験開始に先だって、同種の試験を実施しておくことは作業の安全管理を完璧とする上で有効と考えられる。

結論

製造部における核燃料再処理廃液からの長寿命 RI の分離技術の開発状況について述べたが、これからまとめられる中間結論は次のようになる。

1) 原研再処理廃液の⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs の濃度は約 0.1 mCi/ml であり、³H, ²⁴¹Am, ²⁴²Cmなども充分定量できる程度に含まれているので、合成廃液にトレーサーとして加え分離試験用試料として使用できる。さらに長期貯蔵後の各元素の存在状態を知る手掛りとしても貴重な試料である。

2) イオン交換分離、溶媒抽出などの化学分離の前処理として、酸の濃度を調節する場合に、ギ酸により硝酸を分解して酸濃度を調節する方式は、アルカリにより中和する方式にくらべ、分離のために生ずる廃液中の塩濃度の増加を最小限に留める点で有利である。

3) 必要とする RI の種類と量を限定して高レベル廃液から取り出す方法としては、イオン交換樹脂法がよく、10 K Ci / 回程度までのスケールアップは充分可能であり、溶離剤として硝酸の濃度を変えたもののみを使用すれば分離のために生じた廃液は再処理廃液と同質であり合わせて処理することができる。

4) 廃棄物処理法としての群分離のためには、高レベル廃液の全量処理が必要である。それには溶媒抽出法とイオン交換法を組み合わせた方法がよい。Am, Cmなどの超ウラン元素と希土類元素との相互分離についてはなお検討が必要であるが、有機磷酸誘導体を使って粗分離したのち陽イオン交換樹脂を使って精製する方法がよい。この抽出法で 99.9% 以上の回収率で Am, Cm を含む希土類元素を回収することができ、イオン交換樹脂法でさらに精度よく相互分離できる。ポーラス型樹脂を充填した加圧カラムを使用すれば、処理時間を短くするばかりでなく、同一樹脂量で処理できる放射能量を大巾に増すことができる。

5) 実証試験を行うためには 100 K Ci / 回程度の量の試験が必要と考えられるが、その前に少なくとも 1 K Ci / 回の試験が必要である。RI 製造棟に設けた装置は一部改良の必要はあるが現在のままの形ではほとんどそのまま 1 K Ci / 回の実験に使用できるものと考えられる。しかしそれに先だって α 放射体の漏洩防止のための同ケーブルの気密化のための改造と装置破損防止のためガラス部品のステンレス製への移行が必要である。

6) 施設の汚染防止等を有效地に実施するためには、作業ごとに汚染分布の状況を事前に知っておくことが必要である。このためには、放射能を用いる実験を開始する前に、アクチバブルトレーサーを用いて汚染状況を把握しておく手法はきわめて有用である。

以上の結論をふまえて次の段階として Am, Cm, Pu などの α 放射体を使った実験に進む予定であるが、このような計画を実施するためには施設の充実が不可欠であり、現状においては α 放射体を含む高レベル廃液を取扱うには不十分な施設しか使用できないため、その整備を急いでいる。

一方廃棄物処理処分としての群分離については、最終処分形態について明確な結論が得られないため、分離を必要とする核種およびその回収率についての目標値が定まらない悩みがある。また、⁹⁰Sr や¹³⁷Cs などの大量利用についても使用時の安全管理や利用開発体制について多くの不安があり、本研究の今後の推進のためには、これらの点についての関係諸機関との密接な協力関係が必要である。

参考文献

- 1) Lamb E., Seagren H.E. and Beauchamp E.E.; A. conf 20/P/831 P 38 (1958)
- 2) Lewis R.E. and Ottinger C.L.; DP-1066 II-21 (1966)
- 3) AiRrggenbrass, Couronble J.M. Lefrever J., Fradin J. and Perebashine O.; DP-1066 II-33 (1966)
- 4) Staff of ORNL; ORNL-4451 (1970), Schenider, K.J. et. al.; BNWL-1776 (1973)
- 5) Bray L.A., et. al.; BNWL-1776 (1973)
- 6) 久保田, 中村, 天野; 第12回放射化学討論会 1B17 (1968)
- 7) 久保田, 山口, 中村, 天野; 1974年原子力学会年会 F54
- 8) Blomeke J.O., Kee C.W. and Nichols J.P.; ORNL-TM-3965 (1974)
- 9) 久保田, 山口, 中村, 天野; 1973年原子力学会分科会 C8
- 10) 館盛, 天野; 1974年原子力学会年会 F61
- 11) 中村, 西村; 1969年原子力学会分科会 A20
- 12) 中村, 山口, 天野; 1972年原子力学会分科会 B2
- 13) 山口, 中村, 天野; 1974年原子力学会分科会 C4
- 14) 久保田, 中村, 山口, 天野, 神波, 淵脇; 1974年原子力学会年会 F53
- 15) 久保田, 中村, 天野, 神波, 青柳, 宮戸; 1975年日本化学会年会 3L11
- 16) 久保田, 中村, 天野, 神波, 淵脇; 1976年原子力学会分科会 F41
- 17) 共同研究連絡会資料
- 18) 館盛, 佐藤, 中村, 天野; JAERI-M-5333 (1973)
- 19) 館盛, 天野; 1975年放射化学討論会 1M21
- 20) 館盛, 中村, 天野; 1976年原子力学会分科会 F40
- 21) 館盛, 天野; 1973年原子力学会年会 G29
- 22) 佐藤, 館盛, 中村, 天野; 1973年原子力学会分科会
- 23) Weaver B. and Kappelman F.A.; ORNL-3559 (1964)
- 24) 原子燃料試験所再処理研究班資料 S-2-1 (1963)
- 25) 中村, 佐藤, 天野; 1974年原子力学会分科会 C3
- 26) 中村, 久保田, 山口, 館盛, 佐藤, 天野; 1976年原子力学会 F39
- 27) 館盛, 久保田, 中村, 天野; 1970年原子力学会年会 B3
- 28) 久保田, 中村, 立川, 青山, 天野; 1972年原子力学会分科会 B1