

JAERI-M

7206

放射性同位体製造資料-1206

高レベル再処理廃液群分離法の開発
(分離装置の試作とコールド試験)

1977年8月

久保田 益充・山口 五十夫・中村 治人
館盛 勝一・佐藤 彰・天野 恕

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

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.

高レベル再処理廃液群分離法の開発
(分離装置の試作とコールド試験)

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部

久保田益充・山口五十夫・中村治人

館盛勝一・佐藤 彰・天野 恕

(1977年7月13日受理)

溶媒抽出法とイオン交換樹脂法を組み合わせた群分離法を高レベルの再処理廃液の処理に適用できるか否かを化学的および工学的面から検討するために、廃液 1kCi 相当を処理する分離装置を組み立て、コールド試験を実施した。

群分離の第一目標とした超プルトニウム元素は、模擬再処理廃液に使用した化学的性質の類似する希土類元素の挙動から類推すると、再処理廃液のギ酸による脱硝時の沈殿に約 9 %が失われることを除いて極めて効率よく HDEHP によって抽出され、DTPA を溶離剤とするイオン交換法によって大部分の希土類元素から分離されると考えられる。また、本分離装置は 2~3 の改善すべき点はあったが基本的には期待した通りに作動し、約 1kCi 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。

JAERI-M 7206

Method of Partitioning High-Level Fuel Reprocessing
Waste (Separation Apparatus and Cold Test)

Masumitsu KUBOTA, Isoo YAMAGUCHI, Haruto NAKAMURA,
Shoichi TACHIMORI, Akira SATO and Hiroshi AMANO

Division of Radioisotope Production

Radioisotope Center, JAERI

(Received July 13, 1977)

In application of the combined solvent extraction and ion exchange to partitioning of long-lived nuclides in high-level fuel reprocessing waste, the apparatus was set in a high-density concrete cave of Radioisotope Production Laboratory for test with a simulated waste. Behavior of transplutonium elements for partitioning was estimated from that of rare earths because of their chemical similarity. Transplutonium elements are separable efficiently by extraction with HDEHP from the waste along with rare earths and by cation exchange with eluant DTPA from most rare earths, except about 9% loss in precipitation during denitration with formic acid. The partitioning process consisting of denitration, solvent extraction and ion exchange is generally satisfactory, except a few problems. The process is well applicable in the intermediate experiment with about 1 kCi of waste scheduled in the near future.

Keywords: Fuel Reprocessing Waste, Transplutonium Elements, Solvent Extraction, Ion Exchange, HDEHP, DTPA, Separation Apparatus, Partitioning Method

目 次

1. 序 論	1
2. 分離装置の作成	2
2.1 脱硝および溶液濃縮装置	2
2.2 硝酸回収装置	2
2.3 沔過装置	5
2.4 溶媒抽出装置	5
2.5 脱気装置	5
2.6 イオン交換法による分離装置	5
2.7 溶液の移動機構	8
2.8 許留タンク	8
2.9 制御装置	8
3. コールド試験	13
3.1 模擬再処理廃液の調製	13
3.2 模擬再処理廃液のギ酸による硝酸分解	14
3.3 希土類元素の抽出	15
3.4 希土類 元素 フラクションの脱硝	16
3.5 陽イオン交換カラムによる希土類元素の分離	16
3.6 放射化分析	16
4. 結果と考察	17
4.1 模擬再処理廃液の脱硝	17
4.2 希土類元素の抽出	18
4.3 希土類元素の相互分離	18
4.4 装置の運転	25
5. まとめ	26

1. 序 論

核燃料再処理廃液の処理処分は核燃料サイクルを確立する上で見のがすことの出来ない重要な課題である。再処理廃液中の放射能の主体は放置時間によって変化し、5年以上数百年以内では⁹⁰Srと¹³⁷Cs、千年以上ではAm, Cmに代表される超プルトニウム元素である。したがって⁹⁰Sr+¹³⁷Cs、超プルトニウム元素およびその他の3群に分離（群分離）すれば各群の寿命、性質に応じた効率的な処分を行なうことができ、一方⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs および¹⁴⁷Pmなどを原子力電池やγ線源として利用することも容易になる。著者らはこの目的にそって群分離法の開発研究を進めており、これまでの成果のおもなものはJAERI-M 6958¹⁾にまとめられている。その中では多量の高レベル再処理廃液の分離に適した方法として提起した溶媒抽出法とイオン交換法を組み合わせた総合分離法について、分離装置の試作とそのコールド試験の結果の概略を報告している。本報告はこのコールド試験の詳細な実験内容と結果をまとめたものである。

著者らは再処理廃液を群分離処理するために総合分離プロセス、すなわち再処理廃液の硝酸をギ酸によって分解し廃液のpHを1にしたのち、DEHPA (di-(2ethyl hexyl) phosphoric acid) で希土類元素および超プルトニウム元素を抽出する、同廃液の酸性度をpH 5付近に変えることにより同じ抽出剤でSrを抽出する、Csはゼオライトに吸着する、希土類元素フラクションからイオン交換樹脂を使ってAm, CmおよびPmを分離する、といった一連の工程を開発した。この方法が将来動燃再処理施設で発生する高レベルの再処理廃液の処理に適用できるかどうかを化学的および工学的面から検討するため、再処理廃液 1 kCi相当の量を処理する分離装置をR I 製造棟02ケーブ内に組立て、模擬再処理廃液を使ってコールド試験を行ない①目的とする長寿命核種の群分離が有効に行なわれるかどうか、②装置の運転が安全に行なわれるかどうか、および③できるだけ多くの物質について各分離工程での物質収支を明らかにした。

実際の試験を総合分離法のすべてにわたって行なうことはケーブ内の広さに制限があることから不可能である。このため極端に長い半減期を有しα放射体であることから、再処理廃液の処理処分において最近特に注目されている超プルトニウム元素の分離とまた超プルトニウム元素と希土類元素を陽イオン交換法によって分離する段階で¹⁴⁷Pmをも分離することを目的として分離装置を製作した。これら一連の分離技術は希土類元素および超プルトニウム元素の抽出に用いるのと同じ抽出剤を用いて分離するSrの分離に、また超プルトニウム元素および¹⁴⁷Pmの分離に用いるイオン交換法は無機イオン交換体を用いて分離するCsの分離にそのまま適用できる。このため本試験のようにSrやCsの分離を行なわなくとも群分離プロセス全体について化学的および工学的面から評価できると考える。

2. 分離装置の作成

RI 製造棟 02 汎用ケーブ(65cm 重コンクリート遮蔽, マニプレータ 2 本付) 内に Fig.1 に示す分離装置を組み込んだ。分離装置のおもな構成は次のようにある。

2.1 脱硝および溶液濃縮装置 (Fig. 2 参照)

1) 使用目的

- イ 脱硝により再処理廃液の硝酸濃度を 2 M から 0.1 M とする。
- ロ 逆抽出により得られた希土類元素の硝酸溶液を 0.1 M 硝酸溶液とする。
- ハ 分離操作により生じた廃液を濃縮して小容積とする。

2) 構成および性能

3 ℥ 丸型フラスコ, 還流用冷却器, 蒸留液捕集器, 排気洗浄器, ギ酸注入器, 原液注入器となる。

これらの装置はコック切換により脱硝あるいは濃縮の両目的に使用することができる。大部分はガラス製であるが、注入器とフラスコ等各器機との連絡用配管はステンレス鋼管とした。原液の注入は自然落下により行い、電動式ステンレス製ボールバルブを停止弁として使用した。丸型フラスコ内の液位が常に定位を保つよう、液位計と停止弁を連動させ液位の自動制御を行った。液位検知のためには丸型フラスコ内に 3 本の白金電極を置いた。

加熱は 1 kW 抵抗のヒータによる外部加熱方式であり、蒸留速度は約 1 ℥ / hr である。同型装置を使って原研再処理廃液を取扱った時の経験によると、飛沫同伴による蒸留液中の放射能濃度は廃液のそれの 5×10^{-9} 倍である。

2.2 硝酸回収装置 (Fig. 2 参照)

1) 使用目的

脱硝時の硝酸分解ガスを酸化し水に吸収し硝酸として回収する。蒸発濃縮時に排気系に窒素酸化物が流れ排気管が腐食するのを防ぐ。

2) 構 成

硝酸・濃縮装置から直径 2 cm ガラス管製配管、2.2 ℥ のガラス製蒸留液タンク、同容量のガラス洗液タンクおよび直径 5 cm , 長さ 50 cm のガラス管にステンレス鋼製 2000 μ の網(1.5 cm 角) を詰めたガス洗浄塔からなる。ガス洗浄塔にはイワキ製 MD-15 型ポンプで水を 1.5 ℥ / min の流速で流す。脱硝操作時の脱硝・濃縮装置からのガスはガス洗液タンクにはいり、ガス洗浄塔を立上がり排気管に排気される。濃縮操作時のガスは蒸留液タンクを通過したのち、ガス洗液タンクにはいり、脱硝操作時のガスと同様にガス洗浄塔を立上がり、排気される。

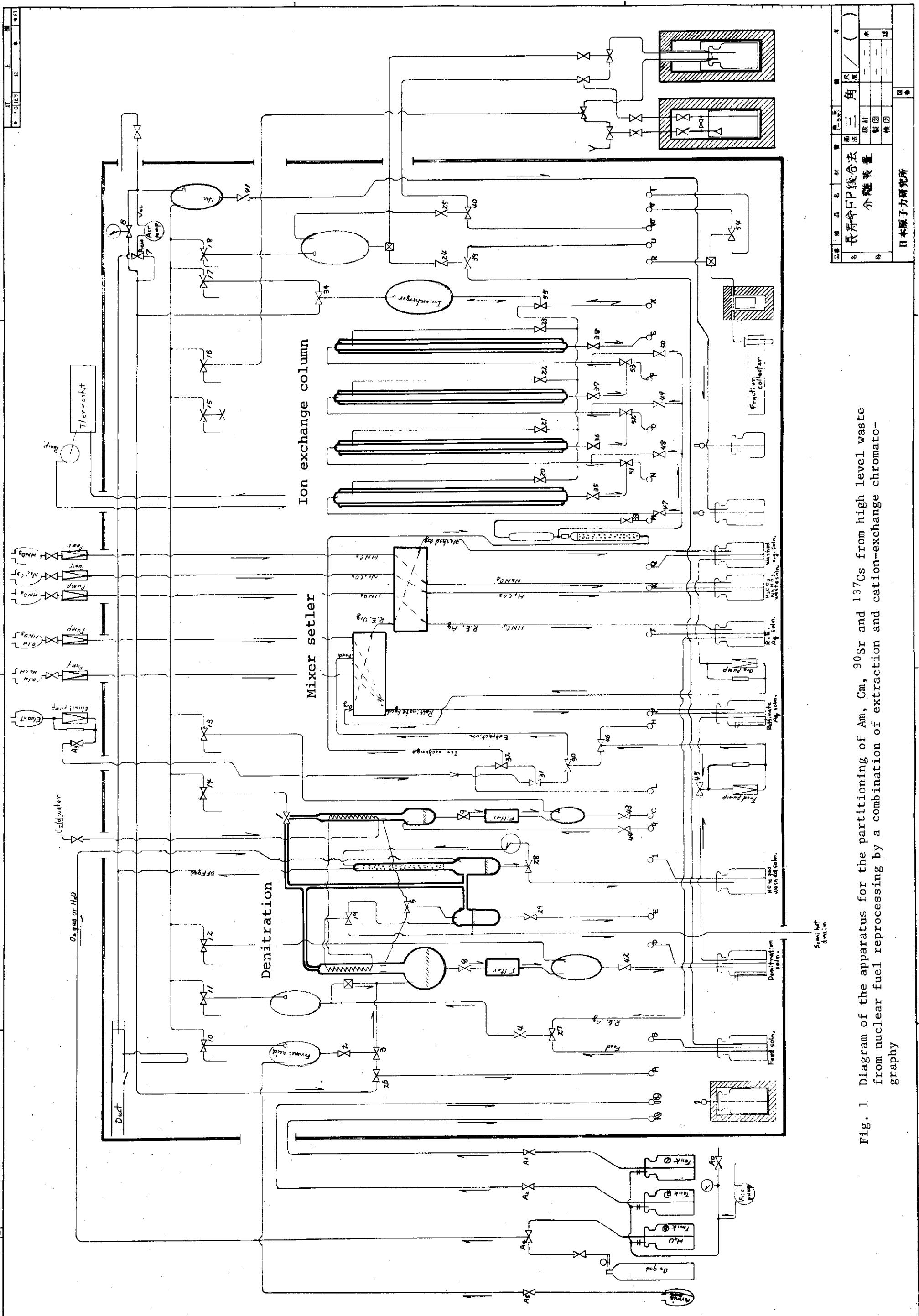


Fig. 1 Diagram of the apparatus for the partitioning of Am, Cm, ^{90}Sr and ^{137}Cs from high level waste from nuclear fuel reprocessing by a combination of extraction and cation-exchange chromatography

2.3 沔過装置 (Fig. 3 参照)

1) 使用目的

脱硝時に生成する沈殿を除去する。

2) 構成および性能

アクリル樹脂製円筒型カートリッジ構造であり、上面に沈殿を含む溶液吸入孔、下面に涙液取出し孔を設けた。カートリッジ内部はToppan Shoji 社製No 77 の円筒型涙紙を側面に孔のあるアクリル樹脂管の中に納め、外面を吸引することによってスラリーを内部に吸い込み涙過する構造である。涙紙内部の寸法は内径35mm、高さ80mmである。カートリッジの両面はネオプレンパッキングを介してバネを使って抑え、台座よりワンタッチ方式でケースごと交換できる構造である。

2.4 溶媒抽出装置 (Fig. 4 参照)

1) 使用目的

希土類元素（超プルトニウム元素を含む）およびストロンチウムを抽出する。

2) 構成および性能

フランスのSonal 社製小型ミキサセトラーであり、アクリル樹脂製ケースにステンレス製攪拌器が設置されている。ミキシング部は15mℓ、セトリング部は49mℓ、最大処理流量600 mℓ/hrである。合計段数は16段であるが、途中に注入および取出口を設けてある。ミキサセトラーへの硝酸の注入にはイワキ社製MM2V 2mℓ/min のポンプをケーブル外に設置して使用した。原液の注入および抽出溶媒の注入のためには、同社製HP 10 の容量10mℓ/minのポンプをケーブル内に設置して使用した。

2.5 脱気装置 (Fig. 5 参照)

1) 使用目的

イオン交換樹脂カラムの内部に気泡が生じないよう、カラムへの注入液に含まれる溶存空気を除去する。

2) 構成および性能

内径30mm、長さ500mmのガラス管に14~32meshのガラスピーズを詰め、外部よりテープヒーターで加熱する。脱気した空気は上部に設けた約50mℓのガラス製容器にため、適時吸引して排気する。

2.6 イオン交換法による分離装置 (Fig. 6 参照)

1) 使用目的

希土類元素の相互分離および超プルトニウム元素との分離

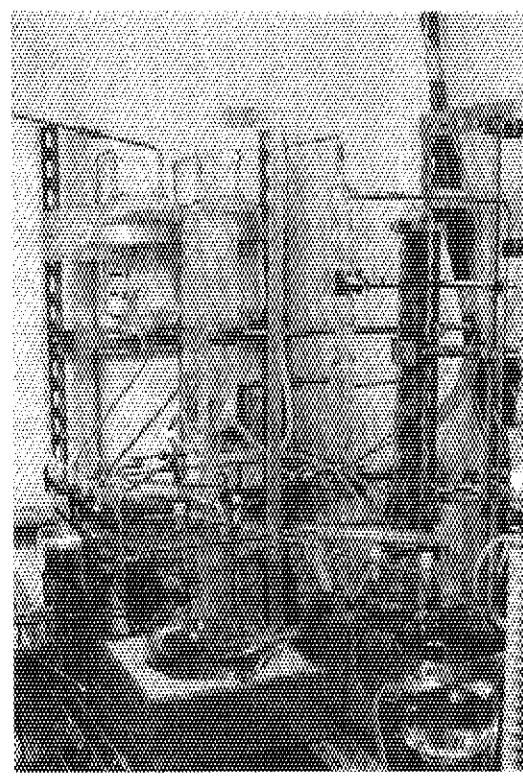


Fig. 2 Denitration and Evaporation vessel

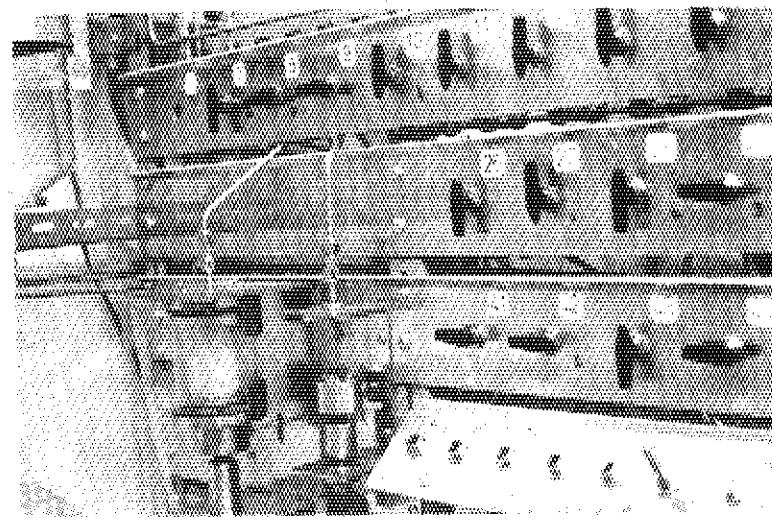


Fig. 3 Filtration apparatus

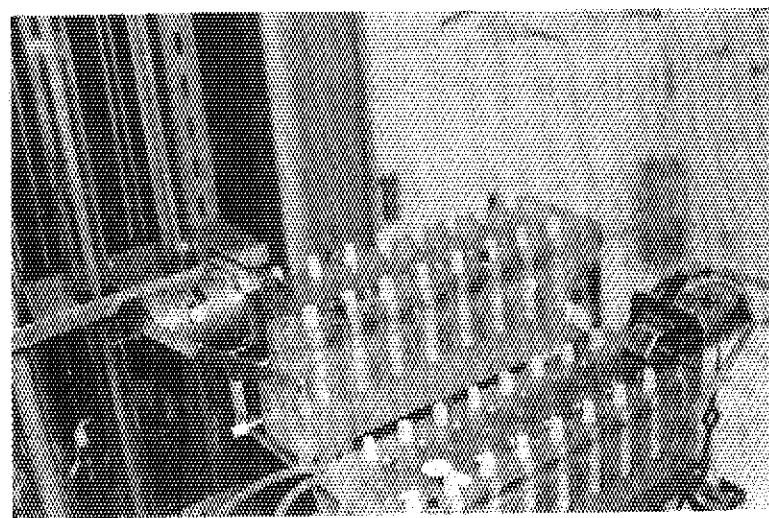


Fig. 4 Mixer-Settler

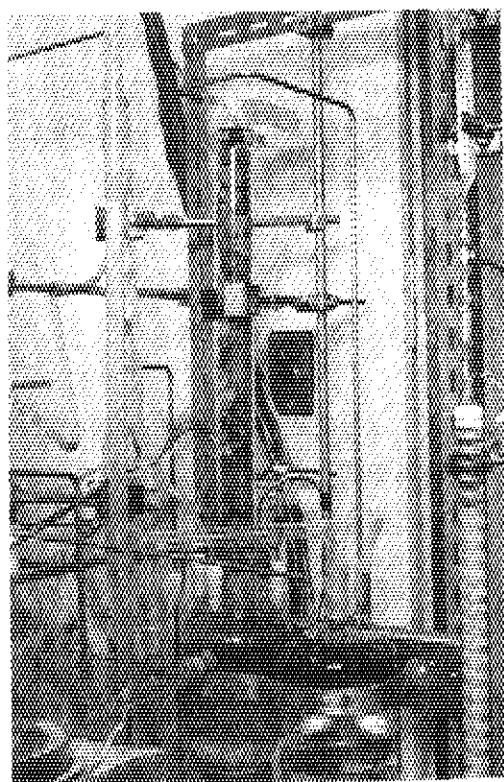


Fig. 5 Degassing apparatus

2) 構成および性能

注入ポンプ、脱気装置、イオン交換カラム、樹脂交換用容器、フラクションコレクタよりなる。原液の注入は溶媒抽出の原液注入と同一のポンプを弁を切りかえて使用する。溶離液注入用ポンプはケーブル外においていた。

イオン交換カラムはガラス製であり、外筒管に温水を流し規定温度に保溫できる二重壁構造である。内径がそれぞれ 30mm, 15mm, 7mm, 長さ 2m の 4 本のカラムからなり、単独にも直列にも使用できるよう配管されている。容量 6 ℥ の樹脂だめをおき遠隔操作で樹脂を交換できる。

またフラクションコレクタをおき任意の時点での測定用試料が採取できる構造となっている。

カラム保溫用の温水は直径 600mm, 高さ 600 mm の塩化ビニール製タンクに 600W の投込み式ヒーター 2 ケを入れ、温度制御を行い、イワキ社製マグネットポンプ MD-50 により温水をケーブル内に送りカラム外筒管を循環するようにした。

2.7 溶液の移動機構

密閉容器内への吸引と自然落下を利用し、適宜弁の切換操作を行うことにより目的の容器に移すようにした。ただし、抽出装置およびイオン交換分離装置への注入には注入速度を正確に決められるよう先に述べたように定量ポンプを使用した。

停止弁や切換弁は原則としてスウェジロック社製 $\frac{1}{4}$ " 配管用手動ボールバルブを使い、マニピレータで操作しやすい位置に配置した。ただし手動式を使用できない高所や自動運転をしなければならない場所の弁は電動式ボールバルブを使用した。配管は原則として $\frac{1}{4}$ " ステンレス鋼製配管を使った。流路の切換は弁操作による方法としたのが、臨時に系統を変更する必要のある所は、ポリエチレン管のついたクイックコネクタで接続し隨時接続位置を変えることにより経路の変更を行うようにした。

2.8 貯留タンク

ポリエチレン製 20 ℥ の瓶をタンクとして使用した。溶媒抽出器およびイオン交換カラムへの原液タンク内部には、ポンプの空運転を防止するために液位計を設け、ポンプとのインターロックを取っている。万一液が漏れた場合に備えて受け皿を設置し、漏水検知器を取付け漏水時に警報を発生するようにした。

2.9 制御装置

既に一部述べたように可能なかぎり自動制御を取り入れた。また操作盤は小型化しケーブル内を監視しながら操作できるように工夫した。なお運転状態を制御盤で確認できるようにパイロットランプ、記録計を取り付けると共に電源部に負荷電流計を設置した。

電気関係の系統図を Fig. 7, 8 に、外観写真 Fig. 9 に示す。

主な配線系統は次のようにある。

1) 脱硝・蒸発装置関係

ヒータの温度測定：アロメルクロメル熱電対を使用し記録計に接続した。

液面制御：電極式により2点の液位を検知し、上部液位で注入弁閉、下部液位で注入弁開ならびにヒータ切断を行う。

2) イオン交換カラム関係

原液タンクが空になった時のインタロック：電極式液位計を設けタンクが空になったときは注入ポンプの運転が中止される。

脱気装置の温度制御：アルメルクロメル熱電対を使用し、加熱管の温度を一定温度に保つよう自動制御した。

カラム温度の測定：アルメルクロメル熱電対により、カラム外面温度を4箇所で測定できるようにし、記録計に接続した。

保温用温水装置：ミツミ理化学機器社製ホトコントローラで液温を一定に保った。フロート式液面計で液面を検知し、電動ボールバルブと連動させ液面が下った時には水道水が注入されるようにした。

フラクションコレクタ：サンワ精機社製モータータイマーと電動ボールバルブを連動し、定期的に約15mℓ採取できるようにした。

3) その他

ポンプ運転用手動スイッチ。タンク漏洩検出器。

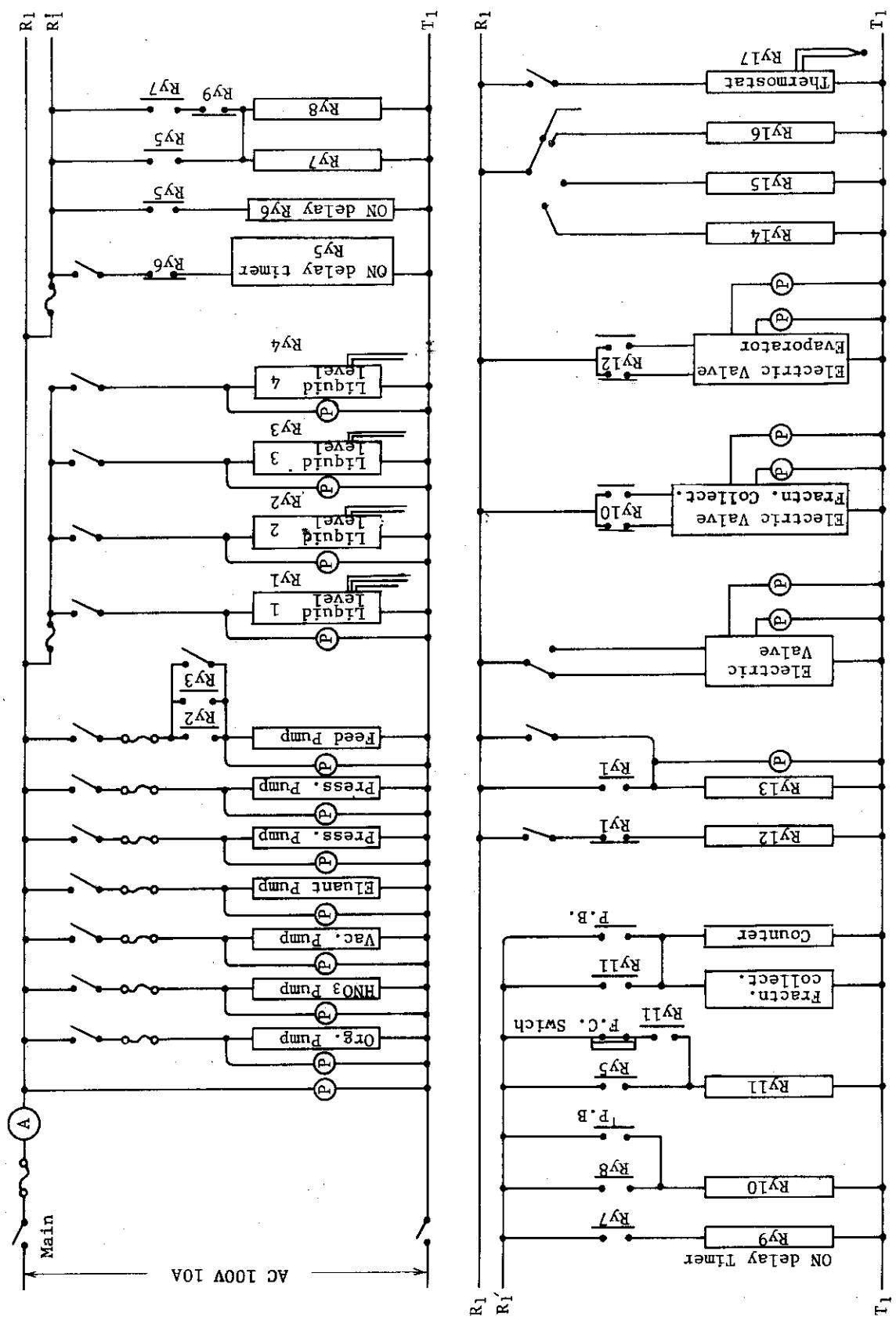


Fig. 7A Electric circuit controlling the operation of the separation apparatus

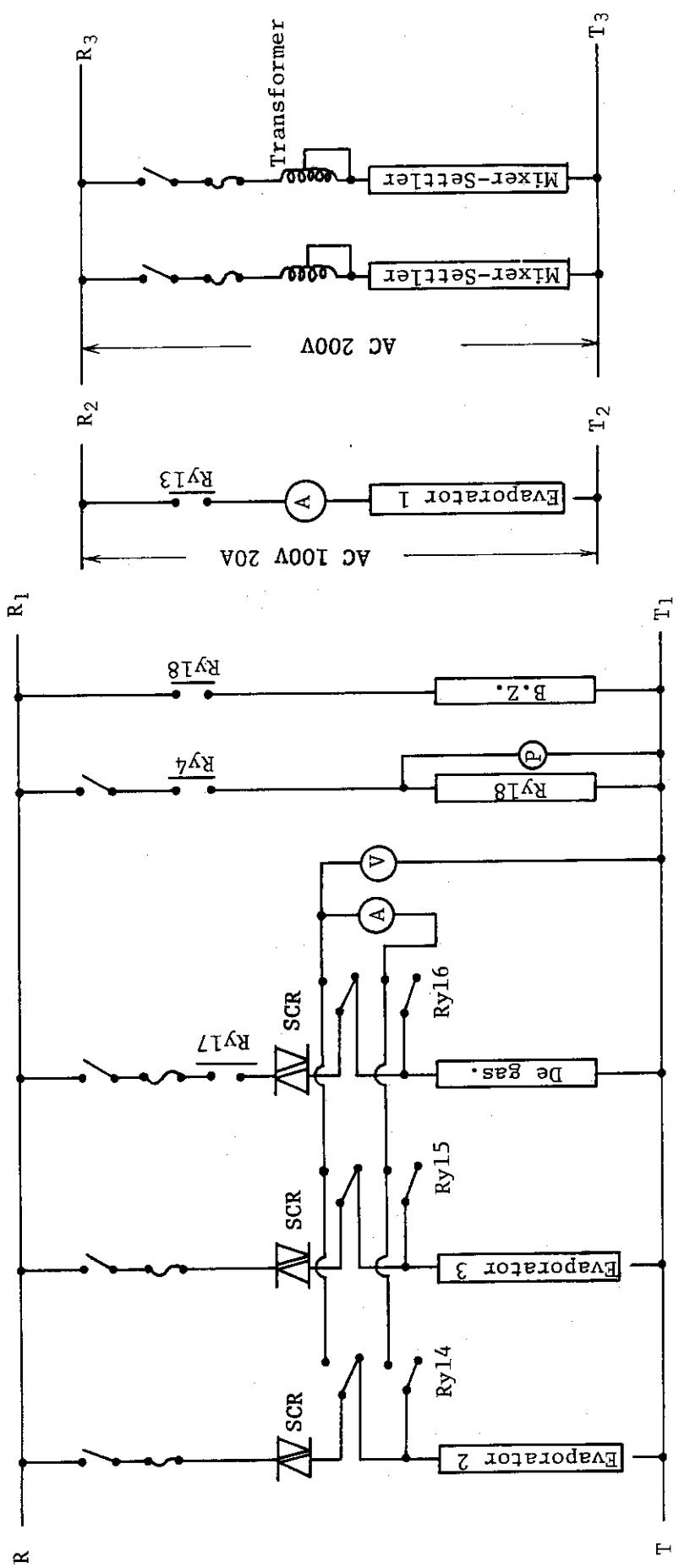


Fig. 8B Electric circuit controlling the operation of the separation apparatus

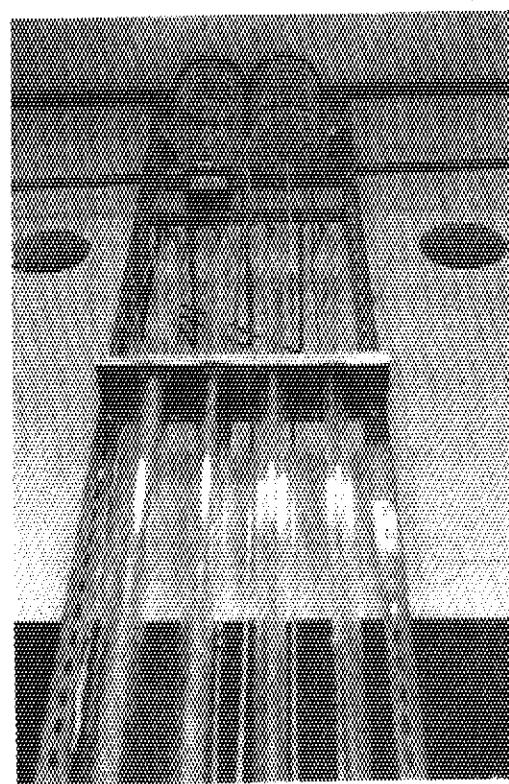


Fig. 6 Ion exchange column

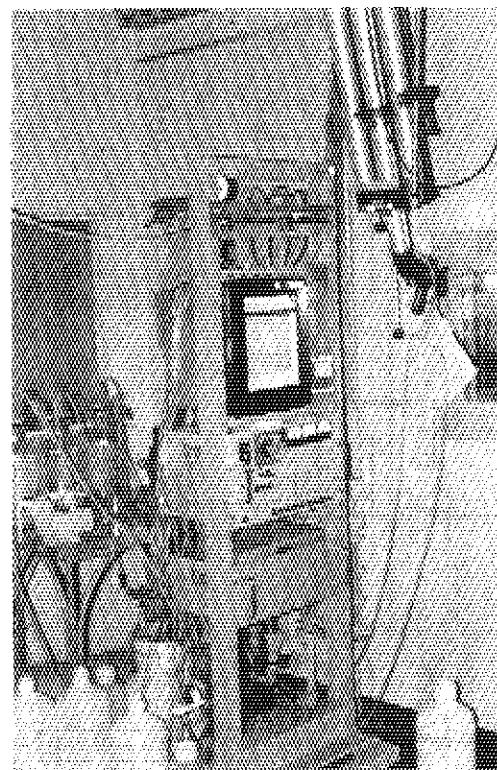


Fig. 9 Control panel

3. コールド試験

3.1 模擬再処理廃液の調製

動燃の核燃料再処理施設で発生すると予想される高レベル廃液の組成に合わせて非放射性元素の硝酸塩のみを使って模擬再処理廃液を合成した。Table 1 に予想される高レベル廃液の組成とここで調製した模擬再処理廃液の組成を示す。群分離試験後の各元素は中性子放射化法によって定量するため、放射能測定上妨害となる元素、すなわち Na, La および Eu は模擬再処理廃液には加えず NH_4^+ , Ce および Gd でそれぞれ代用した。また放射性元素としてのみ存在する超ブルトニウム元素および Pm についてはそれぞれ Gd および Nd で代用した。

Table 1 Chemical composition of expected high-level liquid waste from the PNC reprocessing plant and simulated waste solution used in the present work

Element	Waste from PNC (M)	Simulated waste (M)	Element	Waste from PNC (M)	Simulated waste (M)
H	2.0	2.0	Pd	0.018	0.018
Fe	0.038	0.038	Ag	0.00085	-
Cr	0.0091	0.0091	Cd	0.00085	-
Ni	0.0060	0.0060	Te	0.0068	0.0068
Al	0.00076	-	Y	0.0084	0.0084
Na	0.076	NH_4^+ 0.076	La	0.0147	-
U	0.0076	-	Ce	0.0330	0.0477
Mo	0.069	0.069	Pr	0.0137	0.0137
Tc	0.015	-	Nd	0.0434	0.0446
Sr	0.0165	0.0165	Pm	0.0012	-
Ba	0.0207	0.0207	Sm	0.0086	0.0086
Cs	0.0371	0.0371	Eu	0.0019	-
Rb	0.0074	0.0074	Gd	0.0010	0.0029
Zr	0.0069	0.069	Am	0.0010	-
Ru	0.034	-	Cm	0.00025	-
Rh	0.0080	0.0080			

3.2 模擬再処理廃液のギ酸による硝酸分解

模擬再処理廃液 1.3 ℥を1バッチとしてギ酸による硝酸分解を3回実施した。各バッチ毎の操作をFig. 10に示す。最初に模擬再処理廃液をケーブル内の硝酸・濃縮用フラスコに移した

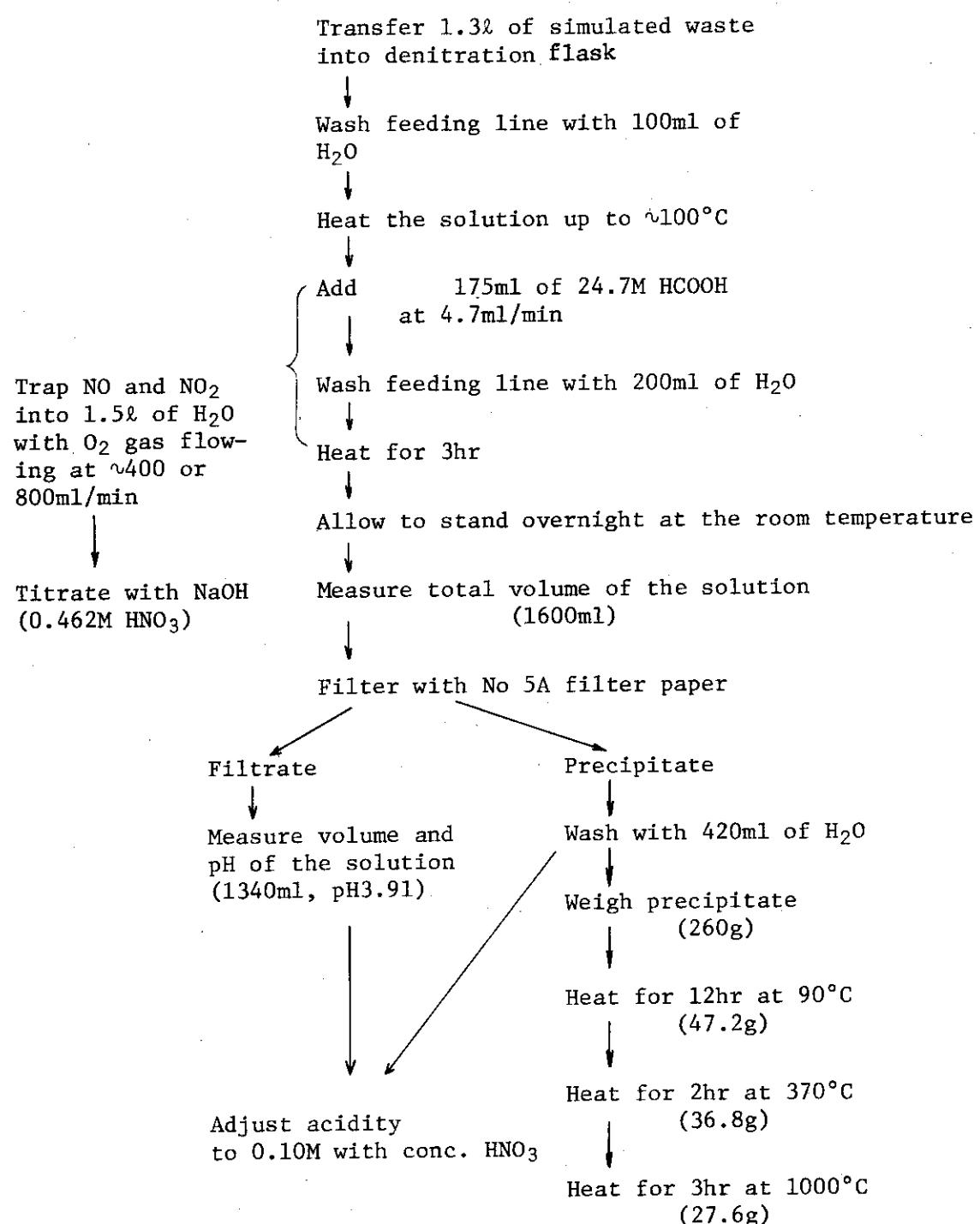


Fig. 10 Operation flow diagram of the denitration process for the fuel reprocessing waste prior to feed to the mixer settler

のち加熱し、模擬廃液が沸とうし蒸気が還流状態になったところにギ酸(約2.5N)を約4.7mℓ/minの速度で添加した。添加量は硝酸の1.7倍当量に相当する約175mℓとした。ギ酸添加終了後、添加に使用した系内を200mℓの蒸留水で洗浄し、さらに約3時間加熱を続けた。

分離生成物である窒素酸化物を硝酸として回収するための硝酸回収装置系には第1回目を除く硝酸分解時には酸素ガスを導入した。第2回目の酸素ガス導入流速は約400mℓ/min、第3回目のそれは約800mℓ/minとした。硝酸としての回収率を求めるため分解反応終了後には硝酸回収装置系内の水の酸性度をアルカリ滴定法により求めた。

硝酸分解の済んだ硝酸・濃縮用フラスコ内の溶液を一夜室温で放置したのち、沈殿を沪過した。ケーブ内沪過装置の使用は第1回目のバッチ操作から不可能となったため、脱酸・濃縮用フラスコ内の沈殿を含む溶液をメスシリンダに移し、容積を測定したのち、ケーブ外で東洋沪紙No.5Aにより沪過した。沈殿は約420mℓの蒸留水で洗浄した。沈殿は湿潤状態での容積および重量を求めたのちに90℃で12時間乾燥し含水率を求めた。第1回目、第2回目のバッチ操作での沈殿の一部はその後370℃で2時間加熱し重量を測定、さらに1000℃で3時間加熱して重量を測定した。

洗浄液を含む沪液については容積を測定したのち、pHを測定した。3回にわたるバッチ操作での沪液をすべて一つにしたのち、酸性度が0.1Nになるよう濃硝酸を加えた。

3.3 希土類元素の抽出

上記溶液約4.6ℓを希土類元素の抽出操作に移した。ミキサーセトラの運転条件をFig.11に示す。

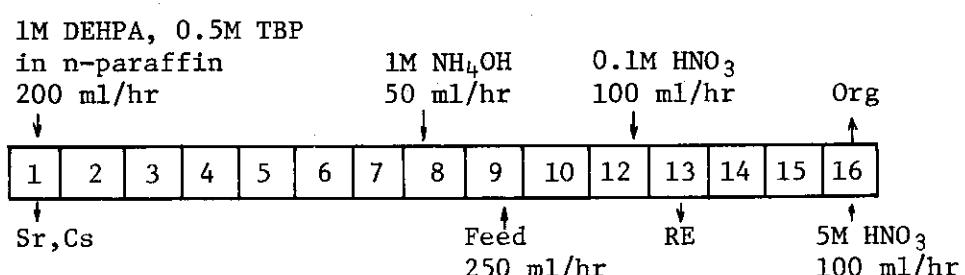


Fig. 11 Operating conditions for solvent extraction of rare earths with the mixer settler

原液の注入速度は250mℓ/hrとし1MDEHPA-0.5MTBP-nパラフィン溶液で希土類元素を抽出した。有機相は0.1M硝酸で洗浄したのち、5M硝酸で希土類元素を逆抽出した。抽出操作が充分平衡状態に達したと考えられる約3.5ℓの原液を注入した段階から、各注入液および流出液の液量の時間変化をメスシリンダーを用いて測定した。原液約4.5ℓを注入した段階で運転を停止し、一夜放置したのちミキサーセトラの各バンクから有機相、水相それぞれについて試料を採取し、酸性度の決定および放射化法による元素の定量を実施した。

3.4 希土類元素のフラクションの脱硝

抽出後の希土類元素を含むフラクションの酸性度から同溶液を 0.1 M 硝酸溶液にするために必要なギ酸の量を計算した。ケーブ内の硝酸・濃縮用フラスコに希土類元素フラクションを注入した後、模擬再処理廃液の場合と同様に溶液を加熱して沸とう状態のところにギ酸を硝酸の 1.7 倍当量添加し硝酸を分解した。一夜放置後の溶液は東洋沪紙 No 5 A で沪過したのち、沪液の酸性度を測定した。

3.5 陽イオン交換カラムによる希土類元素の分離

カラムの調製：No 1, No 2 および No 3 カラムに陽イオン交換樹脂 (Dowex 50, 50~100 mesh HR 型) をそれぞれ 1000mℓ, 268mℓ および 55mℓ 充填したのち、No 2 および No 3 カラムには 0.5 M 硝酸亜鉛溶液を注入して亜鉛型とした。ついで 80°C に加温した脱気カラムを通過させた蒸留水を各カラムに注入してカラム内を充分に脱気した蒸留水で置換したのち、カラムの温度を室温から約 65°C に上昇した。約 8 時間通水運転をしてもカラムに気泡の発生が見られないことを確認した。この後の操作におけるカラムの温度はすべて 65°C とした。

希土類元素の分離：No 1 カラムに模擬廃液に含まれる組成と同じ約 0.4 M 希土類元素溶液 2 ℥ を流速 660mℓ/hr で注入し、カラムを希土類元素で飽和したのち蒸留水 3 ℥ で洗浄した。その後約 1.2 ℥ の 0.05M DTPA (pH 6.5) で希土類元素を溶離し、各成分に分離した。溶離の最初には No 1 および No 2 カラムを接続して使用し、約 416mℓ/hr の流速で溶離剤 6 ℥ を注いだ。その後は No 1, No 2 および No 3 カラムを接続して希土類元素を溶離した。この時の流速は約 81mℓ/hr とした。No 3 カラムから流出する溶液は 30 分間隔でフラクションコレクター内の試験管に約 1.5mℓ を採取した。希土類元素を展開中に No 2, No 3 カラムを移動する Nd 吸着帯の位置をその色により肉眼で観測した。

3.6 放射化分析

最後に模擬再処理廃液、脱硝後の沈殿および沪液、抽出操作後の希土類元素、Sr と Cs、有機溶液の各フラクション、ミキサーセトラ内各バンクの水相、有機相、およびイオン交換分離後の各フラクションからその一部を採取した。JRR-2 で 1 サイクル (288 hr) あるいは 20 分間照射し、生成放射能の γ 線スペクトルを Ge (Li) 検出器で測定し元素を定量した。

4. 結果と考察

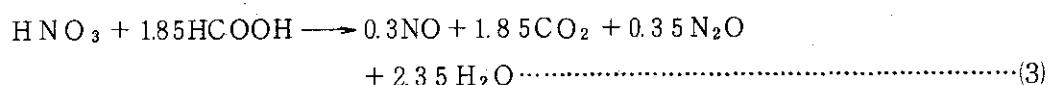
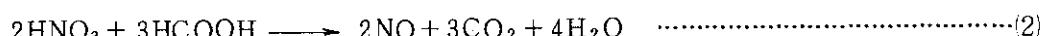
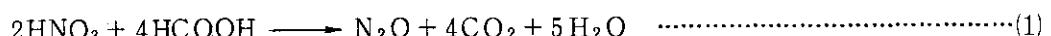
4.1 模擬再処理廃液の脱硝

脱硝操作に伴う溶液の体積変化、沈殿の体積および重量、硝酸回収装置系内の溶液の酸性度、脱硝後の溶液の酸性度などの測定結果の一例、すなわち第2回目バッチ操作の時の結果をFig. 10 のカッコ内に示す。模擬再処理廃液とギ酸および洗液としての蒸留水を含めた溶液の体積(1775mℓ)に比較して脱硝操作後の沈殿を含めた溶液の体積(1660mℓ)は少なく、その減少量はギ酸の添加量(175mℓ)に一致した。沈殿を戻過後の沪液の体積は1340mℓであり、沪液のpHは3.91で予定した値pH約1.0より低い酸性度であった。この原因は硝酸に対するギ酸の添加量を決定するにあたって溶液の酸性度に±3%の誤差がある場合には充分考えられることである。湿潤状態での沈殿の体積は260mℓで重量は260gであった。この沈殿を90°Cで乾燥した時の値は47.2gで沈殿重量の約8.2%は水分であると考えられた。沈殿に含まれていると考えられたテルル酸を TeO_3 とするために370°Cで加熱分解し、さらに MoO_3 の昇華をして1000°Cに加熱した。370°Cで加熱した時の値は36.8gでこれは模擬再処理廃液1.3ℓ中に含まれるMo, Zr, Rh, Pd, Te, Feのすべてが MoO_3 (1.29g), ZrO_2 (1.11g), Rh(1.1g), Pd(2.5g), TeO_3 (1.5g), Fe_2O_3 (3.9g)として秤量されているとした時の値33.0gに約10%の範囲内で一致していた。また1000°Cに加熱した時、370°Cからの減少は9.2gでこれは MoO_3 がすべて昇華したと考えた時の値の71%に相当した。

沈殿についての放射化分析の結果からは希土類元素, Cs, MoおよびZr の沈殿率はそれぞれ約 8.8%, 約 1.5%, 約 100%, 約 100%で, 溶液に残ることが望ましい希土類元素が約 9%含まれていた。したがって化学的性質の類似している超プルトニウム元素もまたこの脱硝操作で約 9%が沈殿に移ると予想される。このように大きな沈殿率は溶液の酸性度が pH 4 付近まで低下したことによると考えられる。

脱硝時に発生する酸化窒素や二酸化窒素ガスを酸素ガスによって酸化し、硝酸として蒸留水に捕集する工程では分解した硝酸の27%が回収できた。また酸素ガスの流速を約2倍の約800 ml/minとした場合には31%に増加した。

著者らの硝酸のギ酸による分解についての基礎的検討の結果からは脱硝反応は次式(1)および(2)に示す2つの反応が進行し、見掛け上(3)式に示す反応となると考えられた。



脱硝反応が(3)式によって進行したとすれば分解した硝酸の70%は亜酸化窒素に30%は酸化窒素になる。このうち亜酸化窒素は比較的安定で酸素ガスの存在下でも水に吸収されず酸化窒素のみが酸化され水に回収される。本実験での硝酸としての回収率31%は反応式から予想される

値と極めて良く一致しており、ほとんどすべての酸化窒素は硝酸として回収されたものと考えられる。

4.2 希土類元素の抽出

沪液に濃硝酸を加えて0.1M溶液としたのち、希土類元素を抽出した。抽出系での注入および流出溶液の酸性度、流速および酸としてのmass flow をTable 2に示す。

希土類元素の逆抽出に用いた5.16M硝酸の一部は抽出剤中の希土類元素と交換し抽出剤の酸性度を高めている。このため希土類元素フラクションの酸性度は3.67Mに減少した。

ミキサー各パンクでの水相の酸性度を測定した結果をTable 3に示す。原液中に含まれる希土類元素が有機相に抽出される時には抽出量に見合ったH⁺イオンが水相に移り酸性度が一般に増加するが、No.1パンクからNo.9パンクの間でのpHの変化はほとんど認められないとから、このH⁺イオンにはほぼ当量のアンモニアを添加したことになる。これらのことからTable 2に示したmass flowを中心にして希土類元素1分子について交換した有機相中のH⁺イオンの数を求めるときのようになる。すなわち0.1M硝酸、原液、1Mアンモニアを合計した酸としてのmass flowは-12.9meq/hrであるのに対し、Sr, Cs フラクションに流れたH⁺イオンとしてのmass flowは48.1meq/hrであるから、希土類元素の抽出によって有機相に移ったH⁺イオンの量は610meq/hrとなる。これに対して原液として用いた溶液中の希土類元素の濃度は0.107Mでmass flowは269mmol/hrである。したがって希土類元素1分子について交換した有機相中のH⁺イオンの数は見掛け上2.27となった。

ミキサー各パンクでの水相、有機相中のCe およびSm の濃度と注入原液中のそれとの比をFig. 12に示す。Ce の抽出率はSmのそれに比べて低いが、No.5パンクの水相中のCe の濃度は原液中のそれの0.1%以下であると予想される。一方有機相に抽出した希土類元素の5M HNO₃での逆抽出ではSmの有機相中での濃度はNo.1~6パンク原液のそれの0.1%以下であると予想される。

Sr, Cs フラクションの放射化分析では希土類元素は検出されず、少なくとも99.9%以上が抽出されていた。また有機フラクションにはSmは検出されず、99.9%以上のSmが逆抽出されていた。しかしながらCeについては他の希土類元素と挙動が異なり約0.5%が有機フラクション中に検出された。この現象はCe の一部が濃い硝酸系で酸化されて4価となり逆抽出が他の希土類元素よりも困難になっていることによると考えられる。いずれにしろこれらの抽出操作により希土類元素の99.8%以上を希土類元素フラクションに濃縮することができた。放射化分析で比較的定量の容易なCs は希土類元素フラクションには検出されずCs 量の0.1%以下であった。

4.3 希土類元素の相互分離

希土類元素をDTPAで分別溶離して得たフラクションを放射化して求めたGd, Sm, Y, Nd の溶離曲線をFig. 13に示す。また溶離中のNd 吸着帯のNo.1, No.2, No.3カラムにおける移動²⁾の様子をFig. 14に示す。これらの溶離の状況がHelfferich らの理論的に求めた式²⁾から計算

Table 2 Experimental data on the operation of the mixer settler

	Acidity(N)	Flow rate (ml/hr)	Mass flow rate (meq/hr)
Feed	0.100	251.7	25.2
1M NH ₄ OH	(0.966)	50.3	(48.6)
0.1M HNO ₃	0.105	100.9	10.6
5M HNO ₃	5.16	102.7	530
Extractant	0.998	196.5	196
		702.1	713.2
Sr,Cs	0.123	391.6	48.1
RE	3.67	96.4	354
Org	1.52	212.0	322
		700.0	724

Number in parentheses indicate the basicity

Table 3 Acidity of aqueous phase in each settler bank after operating the mixer settler

Bank number	Acidity	Bank number	Acidity
1	pH 1.00	9	pH 1.04
2	" 1.00	10	" 1.05
3	" 1.00	11	" 1.10
4	" 1.00	12	" 1.15
5	" 1.00	13	3.41 N
6	" 1.02	14	4.80 N
7	" 1.03	15	5.08 N
8	" 1.20	16	5.09 N

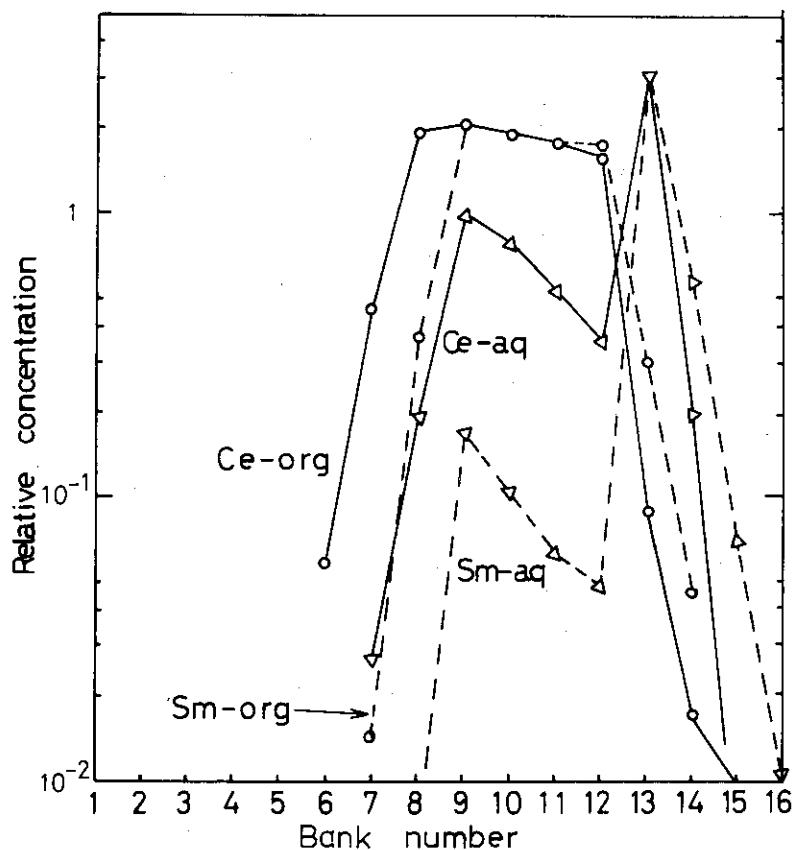


Fig. 12 Distribution of Ce and Sm between aqueous and organic phases at each bank of the mixer settler

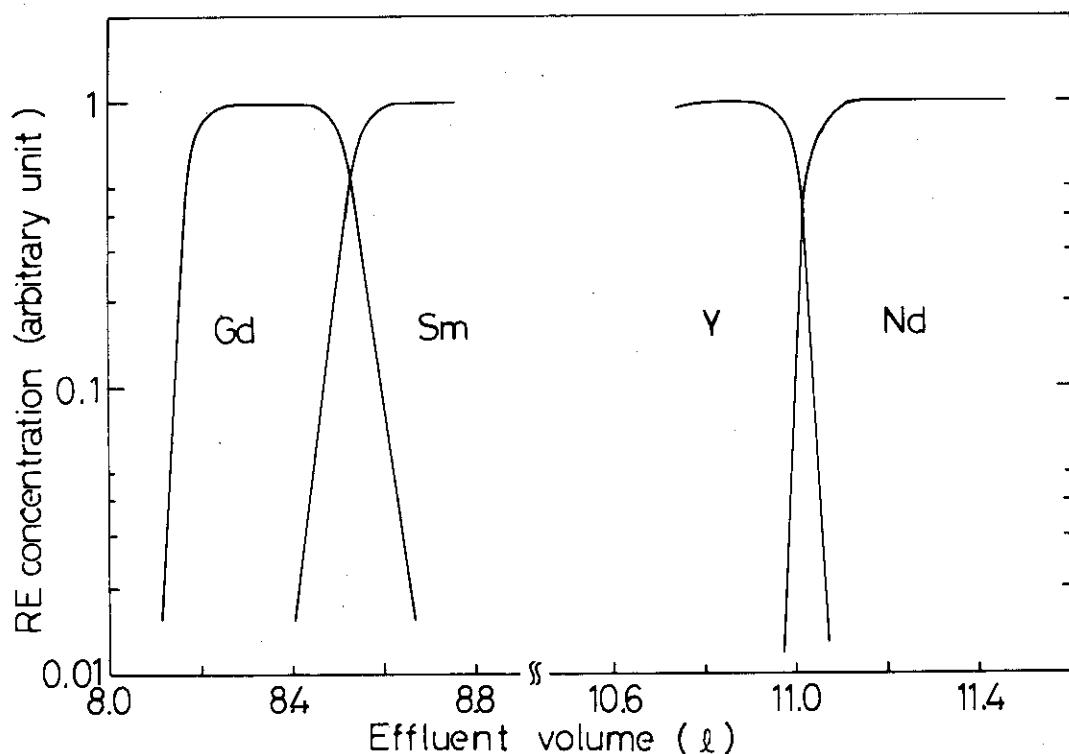


Fig. 13 Elution of the rare earth elements from cation exchange column with 0.05M DTPA

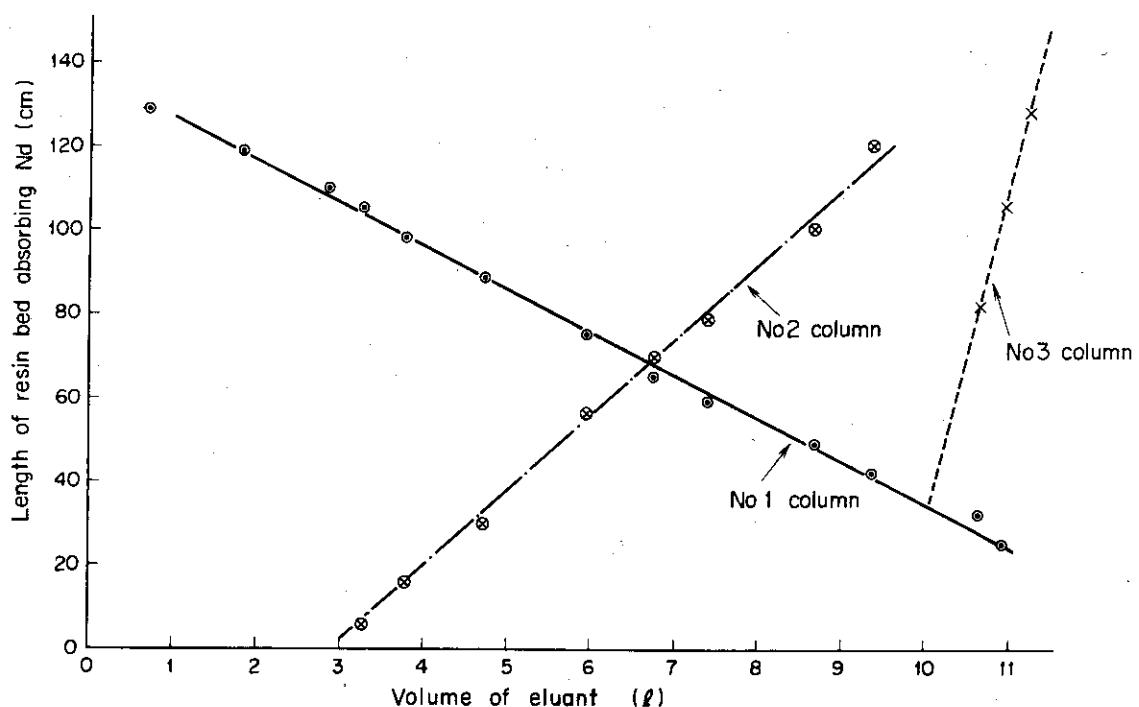


Fig. 14 Change of the length of resin bed absorbing Nd at the No.1, No.2 and No.3 columns with volume of eluant poured onto the No.1 column

されるものと一致するかどうかを調べた。

Table 4 に示す希土類元素のモル分率および分離係数を用いて計算した時の希土元素の溶離の状況を Fig. 15 に示す。ここで resolution time は希土類元素の吸着に用いた No.1 カラムからすべての希土類元素を溶離するのに必要な時間—溶離剤の使用量に比例する値—を 1 としたものであり、 resolution distance は溶離に使用する樹脂の体積で希土類元素の吸着に用いた No.1 カラムの体積を 1 としたものである。一例として図中に 2 種の斜線で示した部分は、最初カラムに一様に吸着していた Nd と Pr が展開が進むにつれてすなわち resolution time が大きくなるにつれて Nd と Pr に分離してゆく様子を示したもので斜線が重なっている部分は Nd と Pr の吸着帯が重なっている部分である。この部分は resolution time が 0.77 で resolution distance が 1.25 のところまで続いていることから Nd と Pr を分離するためには初めに吸着に使用したカラムの 0.25 倍の容積を持つ展開用カラムが必要である。

本実験における Nd の溶離挙動を解析すると、No.2 および No.3 カラムまでの resolution distance はそれぞれ 1.27 および 1.32 であり No.3 カラムから Gd が溶出し始める時、すなわち resolution time が 0.32 での Nd 吸着帯の上端の位置は No.1 カラムの容積にして 56.5% 下がった所であり、下端は No.2 カラムの容積にして 65.5% 下がった所である。実験では No.3 カラムからの Gd の溶出は 8180 ml で認められ、この時の Nd 吸着帯の位置は Fig. 14 から上端で No.1 カラムの 58.9%，下端で No.2 カラムの 68.1% であった。同様に Fig. 16 において No.3 カラムから Nd が溶出し始める時、すなわち resolution time 0.48 で Nd 吸着帯の上端は No.1 カラムの容積にして 84.3% 下がった所である。実験では 11000 ml で Nd の溶出が始まり、この時の吸着帯の上端は No.1 カラムの 80.7% であった。このように計算値と実験値は 4% 以内で一致しており、Nd

Table 4 Compositions of rare earth fractions obtained for estimated waste from PNC and for simulated waste and separation factors of DTPA complexes

Element	Mole fraction		
	Waste from PNC	Simulated waste	Separation factor
La	0.116	-	1.00
Ce	0.251	0.370	7.41
Pr	0.108	0.109	29.52
Nd	0.350	0.359	87.1
Pm	0.008	-	186.2
Y	0.066	0.0676	260.7
Sm	0.069	0.0695	398.0
Eu	0.015	-	589.0
Gd	0.008	0.0241	602.5
Am	0.008	-	1202
Cm	0.002	-	1380

吸着帯の位置が目視により行われていたことを考えるならば極めて良く一致したと言える。

Helfferich らによる計算法を動燃再処理廃液に含まれると予想される希土類元素および超プルトニウム元素について、すなわちTable 4 に示す組成の溶液に適用した場合にはFig. 16 に示す溶離の状況となる。超プルトニウム元素としてのAm,CmはGd の直前で溶離され、PmはY とNd の間で溶離されることを示している。また本実験のようにresolution distance が 1.32 すなわちNa 3 カラムまで使用した場合にはSmとYの分離を除いてそれぞれの元素の溶離の状態は、カラムの長さをそれ以上長くしたからといって分離度が変化するものでもないわゆる定常状態になっていることを示している。

溶離が定常状態である時に隣りあう元素B およびC の分離度は次式に示すようなSpedding らの式³⁾によって与えられる。

$$\log \frac{([B]/[C])_2}{([B]/[C])_1} = \frac{L}{h} \log \alpha_c^B$$

ここで $([B]/[C])_i$: 溶離曲線が交差する部分 i 点での樹脂中のB およびC の濃度の比

($i = 1, 2$)

L : 点 1 および 2 の間の距離 (cm)

h : 理論段一段当たりの長さ (cm)

α_c^B : 元素B およびC についての分離係数 (cm)

隣り合う元素の分離係数をTable 4 から求め、Fig. 13 に示すSmとGd およびY とNd の溶離曲線の交差する部分を解析することによって求めた本実験系でのh の値はそれぞれ 1.05 cm および 1.13 cm となり、ほとんど一致した。ここでNa 3 カラムに吸着している希土類元素が 1 cm 移動するに要する溶離剤の量は、Fig. 14 のNa 3 カラムにおけるNd 吸着帯の移動の状況から 12.7

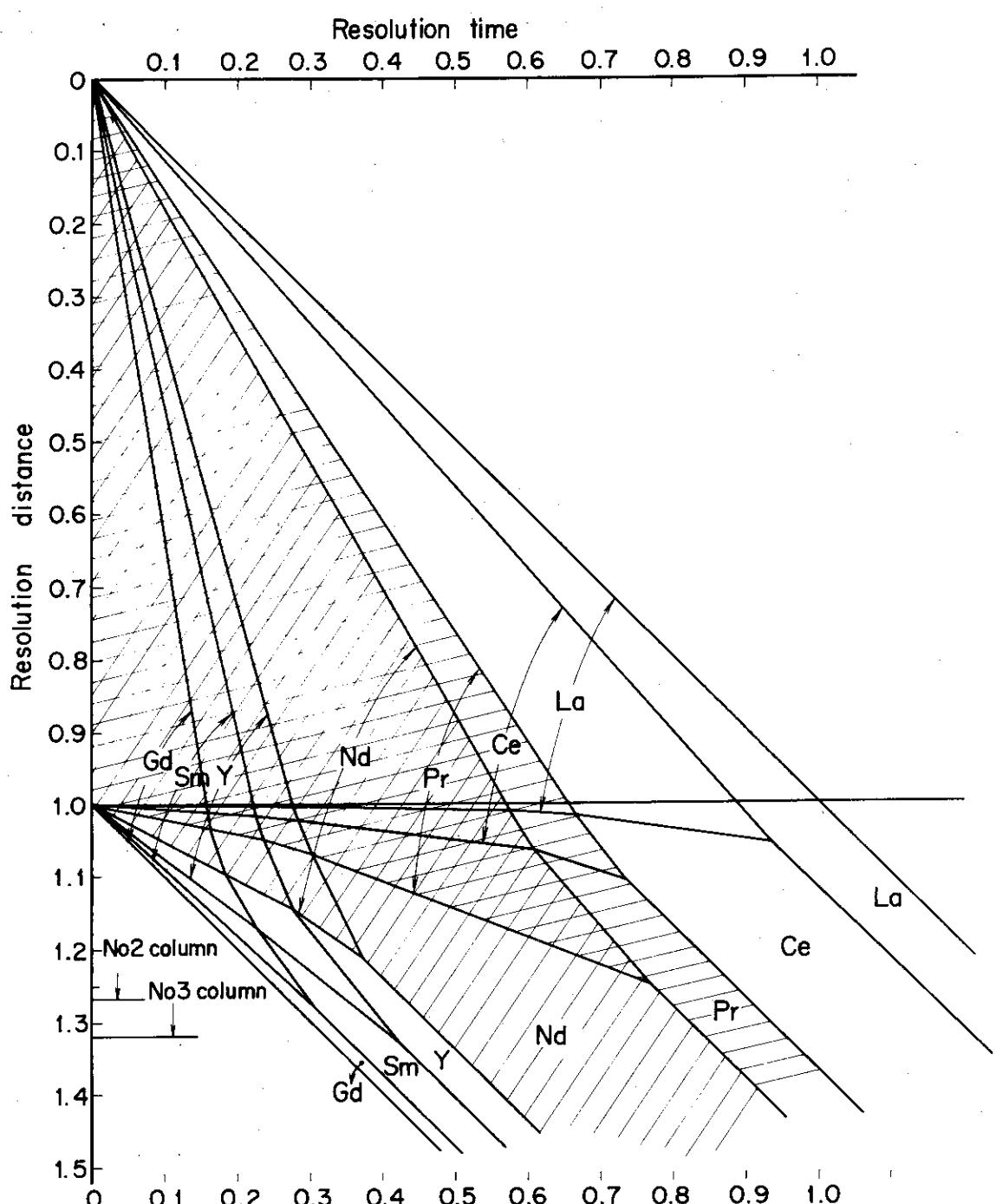


Fig. 15 Distance-time diagram of separation of the rare earths in simulated waste when the initial uniform band is developed

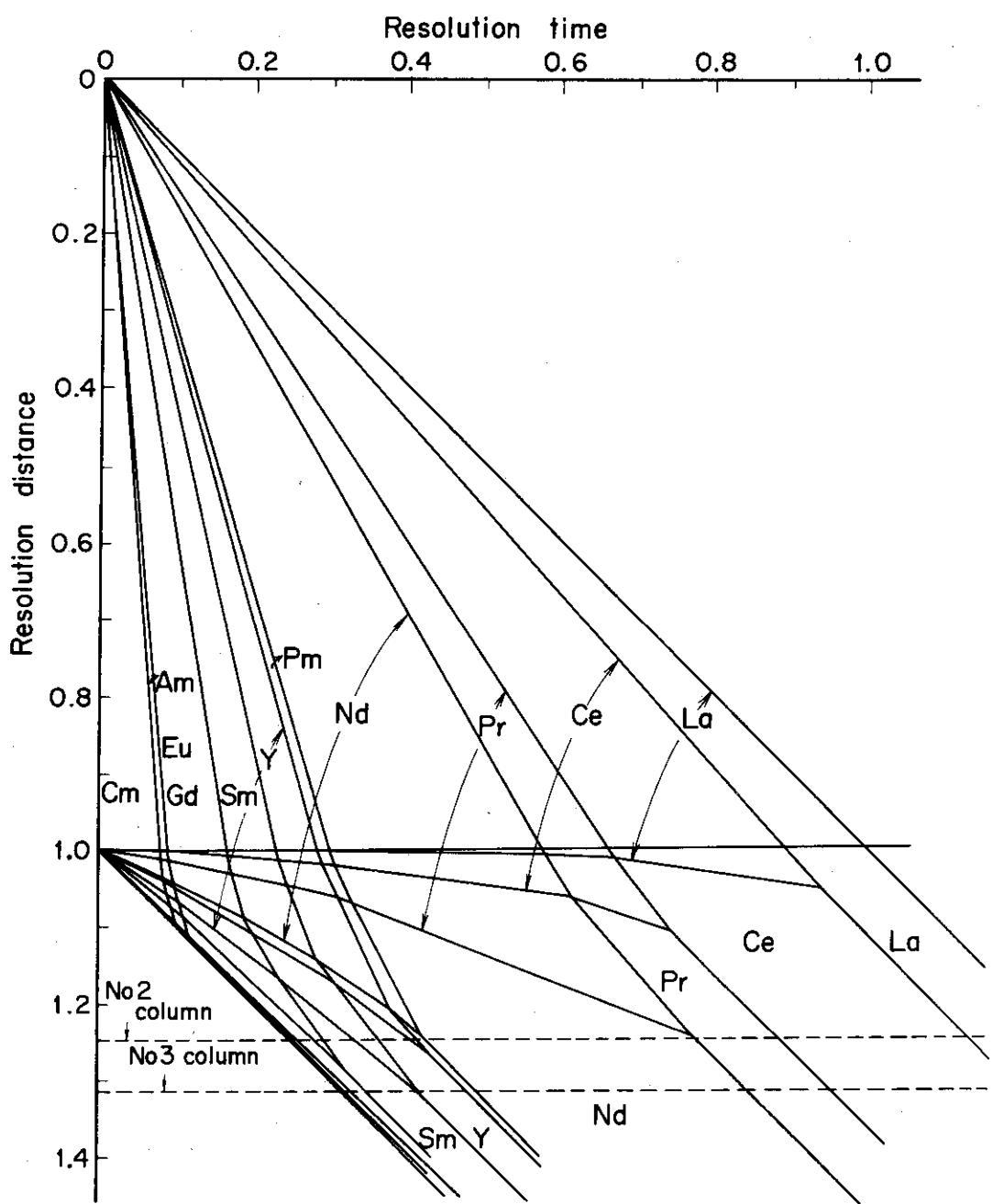


Fig. 16 Distance-time diagram of separation of the rare earth fraction to be obtained from estimated waste from PNC

$m\ell$ であるとして溶離曲線を解析した。

これらの関係を逆用し, h の値として 1.09cm を用い, Table 4 に示す組成の希土類元素および超プルトニウム元素をここで使用したイオン交換カラムで溶離する時には Fig. 17 で示す溶離曲線となると予想される。Pm は Y と Nd の間で溶出し, それぞれの元素からの分離度は低く, さらに精製を行なう必要があるが, 超プルトニウム元素は Gd を除くすべての希土類元素から分離され, 大部分の希土類元素から超プルトニウム元素を分離するという群分離の目的は達せられる。

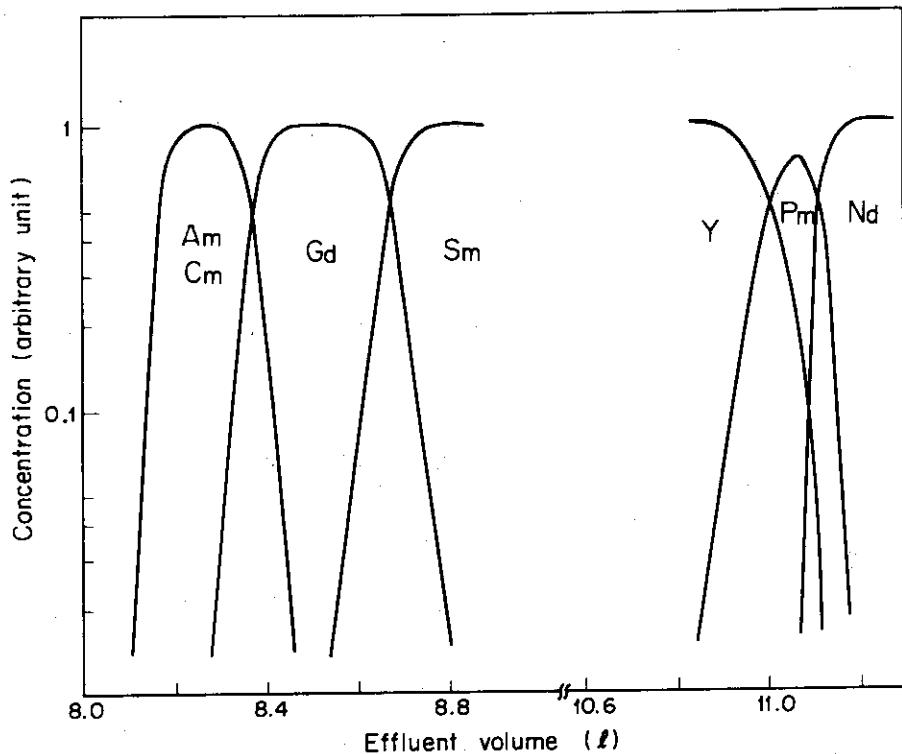


Fig. 17 Theoretical elution curve of rare earth fraction

4.4 装置の運転

装置はおおむね設計時に期待したとおりの作動をしたが, つぎの点で改良の必要があった。

- 1) 脱硝時に生ずる沈殿は粒子が小さく, 粘性の高いもので円筒型フィルタでの沪過は困難であった。またカセット式の沪過装置を遠隔操作で気密に固定することが困難であった。この問題は金属フィルタの使用と気密に固定する方法の改良により解決できる。
- 2) ミキサーセトラ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, 沈殿を生じて音を閉鎖した。この問題はセトラ一部に注入する構造を改造し, ミキシング部に原液を注入することで解決した。
- 3) 脱硝時に多量の分解ガスが発生する間に冷却管部に還流すべき凝縮水が滞留し, 排気系にまでふれる恐れがあった。この問題は冷却管を太くすることで解決できる。
- 4) 硝酸回収装置では分解ガス発生量が多い時点で循環水中に気泡が含まれるようになり, これ

がスクリューポンプ部にたまって水の循環を不可能にした。このためピストン型のポンプを途中に取付けた。

5) 逆抽出した希土類元素フラクションの脱硝では硝酸の分解が進むにつれて灰色の海綿状物質が認められ、これが液面制御用の電極に付着し液面の制御が困難になった。この物質は油性のもので簡単に除去することは困難である。この問題を解決するためには逆抽出した希土類元素のフラクションから抽出剤を除去するため抽出操作の段階で希釀剤のみによる洗浄操作を加える必要がある。

6) カラムへの樹脂の充填はカラム上端付近に取付けられている枝管を通して行なったため不均一な充填が認められた。管径の大きなカラムについては特に考慮する必要がある。

5. ま と め

動燃再処理施設で発生する高レベル廃液 1kCi 相当の量を処理する分離装置をケーブ内に組み込み、模擬再処理廃液を使って著者らの提唱する群分離法のコールド試験を行なった。群分離の第1目標とする超プルトニウム元素の挙動は希土類元素のそれから推定したが、最初の脱硝操作で約 9% が沈殿に失われるものの、つきの抽出操作では 99.9% 以上が希土類元素フラクションに濃縮され、その後のイオン交換操作では Gd を除くすべての他の希土類元素から分離されることが判った。沈殿に約 9% が失われた原因は脱硝時に硝酸の分解が予定より進んで溶液の pH が 3.9 となしたことによるもので、他のすべての化学操作はこれまで実験室で求めた基礎的な実験結果から予想されるものと一致した。また分離装置も沈殿の済過装置などに改良すべき点はあるが、大部分は設計時に期待した通りに作動した。これらのことから、著者らの提唱する群分離法およびここで試作した分離装置が約 1 kCi の再処理廃液を使っての実験にほとんどこのまま適用できると考えられる。

- 1) 中村治人ほか: JAERI -M 6958 (1977)
- 2) Helfferich F., James D.B. : J. Chromatog., 46, 1 (1970)
- 3) Spedding F.H., Danne A.H. : The Rare Earths, Chapter 5, John Wiley and Sons, Inc., New York (1961)

がスクリューポンプ部にたまって水の循環を不可能にした。このためピストン型のポンプを途中に取付けた。

5) 逆抽出した希土類元素フラクションの脱硝では硝酸の分解が進むにつれて灰色の海綿状物質が認められ、これが液面制御用の電極に付着し液面の制御が困難になった。この物質は油性のもので簡単に除去することは困難である。この問題を解決するためには逆抽出した希土類元素のフラクションから抽出剤を除去するため抽出操作の段階で希釀剤のみによる洗浄操作を加える必要がある。

6) カラムへの樹脂の充填はカラム上端付近に取付けられている枝管を通して行なったため不均一な充填が認められた。管径の大きなカラムについては特に考慮する必要がある。

5. ま と め

動燃再処理施設で発生する高レベル廃液 1kCi 相当の量を処理する分離装置をケーブ内に組み込み、模擬再処理廃液を使って著者らの提唱する群分離法のコールド試験を行なった。群分離の第1目標とする超プルトニウム元素の挙動は希土類元素のそれから推定したが、最初の脱硝操作で約 9% が沈殿に失われるものの、つぎの抽出操作では 99.9% 以上が希土類元素フラクションに濃縮され、その後のイオン交換操作では Gd を除くすべての他の希土類元素から分離されることが判った。沈殿に約 9% が失われた原因は脱硝時に硝酸の分解が予定より進んで溶液の pH が 3.9 となしたことによるもので、他のすべての化学操作はこれまで実験室で求めた基礎的な実験結果から予想されるものと一致した。また分離装置も沈殿の汎過装置などに改良すべき点はあるが、大部分は設計時に期待した通りに作動した。これらのことから、著者らの提唱する群分離法およびここで試作した分離装置が約 1 kCi の再処理廃液を使っての実験にほとんどそのまま適用できると考えられる。

- 1) 中村治人ほか: JAERI -M 6958 (1977)
- 2) Helfferich F., James D.B. : J. Chromatog., 46, 1 (1970)
- 3) Spedding F.H., Danne A.H. : The Rare Earths, Chapter 5, John Wiley and Sons, Inc., New York (1961)