

JAERI - M
84-070

群分離法の開発：動燃再処理廃液による
群分離試験—その2

1984年4月

山口五十夫・久保田益充・岡田賢造

森田泰治・中村治人

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 榎高野高速印刷

群分離法の開発：動燃再処理廃液による
群分離試験—その2

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

山口五十夫・久保田益充・岡田 賢造

森田 泰治・中村 治人

(1984年3月7日受理)

高レベル再処理廃液中に含まれる超ウラン元素、 ^{90}Sr 及び ^{137}Cs を分離(群分離)し、超ウラン元素は高速中性子により核分裂生成物に変換し、 ^{90}Sr と ^{137}Cs はガラス固化体よりも安定な鉱物性の化合物にする、という考え方のもとに群分離の開発を進めている。本報は1982年10月から実施した動燃再処理廃液18ℓ(～220Ci)による群分離試験の結果をまとめたものである。

群分離の第1目標としている超ウラン元素は99.9%以上の収率で、 ^{90}Sr と ^{137}Cs は99.999%以上の収率でそれぞれ分離することができた。これらの結果は動燃再処理廃液2ℓ(～23Ci)による試験結果とほとんど一致した。

Development of Partitioning Method : Partitioning Test with
Nuclear Fuel Reprocessing Waste prepared at PNC - Part 2

Isoo YAMAGUCHI, Masumitsu KUBOTA, Kenzo OKADA
Yasuji MORITA and Haruto NAKAMURA

Department of Environmental Safety Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received March 7, 1984)

The partitioning has been developed under the concepts of separating transuranium elements, ^{90}Sr and ^{137}Cs from a high level fuel reprocessing waste, and then transmuting transuranium elements to fission products with fast neutron and fixing ^{90}Sr and ^{137}Cs as mineral like compound more stable than glass.

The present paper describes results of the partitioning test initiated in October of 1982 with about 18 liter (~ 220 Ci) of the fuel reprocessing waste prepared at PNC. Transuranium elements which are the first objective in the partitioning could be separated in the yield over 99.9 %, and ^{90}Sr and ^{137}Cs over 99.999 %.

These results were almost consistent with those of the partitioning tests with about 2 liter of the fuel reprocessing waste prepared at PNC.

Keywords : Partitioning, Fuel Reprocessing Waste, Transuranium
Elements, Strontium-90, Cesium-137, High Level
Radioactive Waste

目 次

1. 序論	1
2. 群分離試験	1
2.1 群分離フローシート	1
2.2 動燃再処理廃液の濃縮および脱硝	1
2.3 TBPによるU, Puの抽出	2
2.4 TBP raffinateフラクションの濃縮および脱硝	2
2.5 DIDPAによるRE, Am, Cmの抽出	2
2.6 RE, Am, Cmフラクションの濃縮および脱硝	3
2.7 陽イオン交換樹脂カラムによるREとAm, Cmの分離	3
2.8 無機イオン交換体による ^{137}Cs , ^{90}Sr の分離	4
2.9 放射能の測定	4
2.9.1 ケーブ内空間線量率の測定	4
2.9.2 サンプル試料の線量測定	4
2.9.3 陽イオン交換分離での第3カラム中の γ 放射能連続測定	5
2.9.4 陽イオン交換カラム流出液中の自発核分裂中性子の連続測定	5
2.9.5 陽イオン交換カラム流出液中の γ 放射能連続測定	5
2.9.6 地下室空間線量率の測定	5
2.9.7 無機イオン交換カラム流出液の線量率連続測定	5
2.9.8 分離フラクションの α , β および γ 放射能の測定	6
3. 群分離試験の結果	7
3.1 動燃再処理廃液の濃縮および脱硝	7
3.2 TBPによるU, Puの抽出	7
3.3 DIDPAによるRE, Am, Cmの抽出	8
3.4 陽イオン樹脂カラムによるREとAm, Cmの分離	9
3.5 無機イオン交換体カラムによる ^{137}Cs , ^{90}Sr の分離	10
4. 群分離試験中に発生した化学的問題点の解明	11
4.1 DIDPA抽出時における第3相の形成	11
5. 結言	12
文献	13

Contents

1. Introduction	1
2. Partitioning test	1
2.1 Flowsheet for partitioning	1
2.2 Concentration and denitration of fuel reprocessing waste prepared at PNC	1
2.3 Extraction of U and Pu with TBP	2
2.4 Concentration and denitration of TBP raffinate fraction ..	2
2.5 Extraction of RE, Am and Cm with DIDPA	2
2.6 Concentration and denitration of RE, Am, Cm fraction	3
2.7 Mutual separation of RE and Am, Cm with cation exchanger column	3
2.8 Separation of ^{137}Cs and ^{90}Sr with inorganic ion exchanger ..	4
2.9 Measurement of radioactivity	4
2.9.1 Measurement of area dose rate inside the cave	4
2.9.2 Dose measurement of samples	4
2.9.3 Continuous measurement of γ -activity at the third column of cation exchanger	5
2.9.4 Continuous measurement of spontaneous fission neutron in effluent from cation exchanger column	5
2.9.5 Continuous measurement of γ -activity in effluent from cation exchange column	5
2.9.6 Measurement of area dose rate in the basement	5
2.9.7 Continuous measurement of dose rate of effluent from inorganic ion exchanger column	5
2.9.8 Measurement of α , β and γ activities in the separated fraction	6

3. Results of partitioning test	7
3.1 Concentration and denitration at fuel reprocessing waste prepared at PNC	7
3.2 Extraction of U,Pu with TBP	7
3.3 Extraction of RE,Am and Cm with DIDPA	8
3.4 Mutual separation of RE and Am,Cm with cation exchanger column	9
3.5 Separation of ^{137}Cs and ^{90}Sr with inorganic ion exchanger column	10
4. Elucidation of chemical problems evolved in partitioning test	11
4.1 The third phase formation in DIDPA extraction	11
5. Conclusion	12
 References	 13

1. 序 論

核燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃液中に含まれる放射性核種を半減期や放射能毒性に応じて、超ウラン元素、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 及びその他の元素に分離（群分離）し、より安全な形で処分しようという考え方のもとに群分離法の開発を進めている。¹⁾これまでに進めてきた開発研究は、実験室での基礎的な研究から組立てた群分離フローシートに基づいて65cm、重コンクリート遮蔽ケーブ内に群分離装置²⁾（約1KCiの再処理廃液を取扱う事ができる）を設置し、そのフローが実際の高レベル再処理廃液に適用できるか否かを、化学的及び工学的面から検討する事であった。すでに同装置では模擬再処理廃液³⁾、原研再処理廃液³⁾および動燃再処理廃液⁴⁾（約2ℓ、～23Ci）の群分離試験を実施しており、順次放射能の取扱量を増加しつつ群分離のフローシートや試験装置の改良を加えてきた。本報告では動燃再処理廃液2ℓ処理に引続き、1982年10月から実施した動燃再処理廃液の取扱量をさらに増加した群分離試験（18ℓ、～220Ci処理）の結果について述べる。

2. 群 分 離 試 験

2.1 群分離フローシート

現在開発している群分離フローシートの概略をFig.1に示す。主な特徴は次のようである。^{1,3,4)}

- 1) UとPuをTBP (tributyl phosphate) で抽出する。
- 2) 超プルトニウム元素の抽出に先がけてTBP raffinate を脱硝し、ZrとMoを沈澱として除去する。
- 3) 超プルトニウム元素と希土類元素 (RE) はPH0.5に調整した溶液からDIDPA (diisodecyl phosphoric acid) -TBPで抽出する。
- 4) 超プルトニウム元素とREは加圧型陽イオン交換カラムで分離する。
- 5) ^{137}Cs と ^{90}Sr は無機イオン交換体カラムに吸着し分離する。⁵⁾

2.2 動燃再処理廃液の濃縮および脱硝

動力炉・核燃料開発事業団の再処理小型試験設備より搬入した動燃再処理廃液は使用済燃料をPurex法により再処理した時に発生したTBP raffinate 溶液であるので、この溶液を脱硝・濃縮した形で貯蔵される通常の再処理高レベル廃液とはその性質が異なっている。このため本群分離試験では搬入した再処理廃液18.1ℓ（ケーブ内タンクに移した時の洗浄液を含むもので、以下群分離試験原液と名付ける。）について脱硝と濃縮を行い、通常の再処理高レベル廃液と同等の再処理廃液を調製する事とした。⁶⁾

群分離試験原液の液性および放射能組成は群分離法の開発：動燃再処理廃液による群分離試験—その1に詳述した。⁴⁾これらの結果にもとづき、ケーブでは18.1ℓの群分離試験原液を約1ℓに脱硝・濃縮することとした。ケーブに設置した脱硝・濃縮装置の処理能力は1バッチ当り2ℓである。その

1. 序 論

核燃料の再処理に伴って発生する高レベル廃液中に含まれる放射性核種を半減期や放射能毒性に応じて、超ウラン元素、 ^{90}Sr 、 ^{137}Cs 及びその他の元素に分離（群分離）し、より安全な形で処分しようという考え方のもとに群分離法の開発を進めている。¹⁾ これまでに進めてきた開発研究は、実験室での基礎的な研究から組立てた群分離フローシートに基づいて6.5m、重コンクリート遮蔽ケーブ内に群分離装置²⁾（約1KCiの再処理廃液を取扱う事ができる）を設置し、そのフローが実際の高レベル再処理廃液に適用できるか否かを、化学的及び工学的面から検討する事であった。すでに同装置では模擬再処理廃液³⁾、原研再処理廃液³⁾および動燃再処理廃液⁴⁾（約2ℓ、～23Ci）の群分離試験を実施しており、順次放射能の取扱量を増加しつつ群分離のフローシートや試験装置の改良を加えてきた。本報告では動燃再処理廃液2ℓ処理に引続き、1982年10月から実施した動燃再処理廃液の取扱量をさらに増加した群分離試験（18ℓ、～220Ci処理）の結果について述べる。

2. 群 分 離 試 験

2.1 群分離フローシート

現在開発している群分離フローシートの概略をFig.1に示す。主な特徴は次のようである。^{1,3,4)}

- 1) UとPuをTBP (tributyl phosphate) で抽出する。
- 2) 超プルトニウム元素の抽出に先がけてTBP raffinate を脱硝し、ZrとMoを沈澱として除去する。
- 3) 超プルトニウム元素と希土類元素 (RE) はPH0.5に調整した溶液からDIDPA (diisodecyl phosphoric acid) -TBPで抽出する。
- 4) 超プルトニウム元素とREは加圧型陽イオン交換カラムで分離する。
- 5) ^{137}Cs と ^{90}Sr は無機イオン交換体カラムに吸着し分離する。⁵⁾

2.2 動燃再処理廃液の濃縮および脱硝

動力炉・核燃料開発事業団の再処理小型試験設備より搬入した動燃再処理廃液は使用済燃料をPurex法により再処理した時に発生したTBP raffinate 溶液であるので、この溶液を脱硝・濃縮した形で貯蔵される通常の再処理高レベル廃液とはその性質が異なっている。このため本群分離試験では搬入した再処理廃液18.1ℓ（ケーブ内タンクに移した時の洗浄液を含むもので、以下群分離試験原液と名付ける。）について脱硝と濃縮を行い、通常の再処理高レベル廃液と同等の再処理廃液を調製する事とした。

群分離試験原液の液性および放射能組成は群分離法の開発：動燃再処理廃液による群分離試験—その1に詳述した。⁴⁾ これらの結果にもとづき、ケーブでは18.1ℓの群分離試験原液を約1ℓに脱硝・濃縮することとした。ケーブに設置した脱硝・濃縮装置の処理能力は1バッチ当り2ℓである。その

ため群分離試験原液の2.0ℓを脱硝・濃縮容器に移し、溶液のHNO₃濃度が0.5M以下にならない（超プルトニウム元素等が沈澱しないHNO₃濃度）ようキ酸で脱硝した。そのうち、この溶液を0.5ℓに濃縮し、セラミックフィルターで濾過した。これらの操作を9回繰返し、1.91M HNO₃溶液の5.0ℓ（以下一次濃縮液と記す）を得た。この溶液を2M HNO₃の1ℓ溶液とするため、まず一次濃縮液の2ℓを脱硝・濃縮容器に移し1M HNO₃溶液となるよう脱硝し、ついで1ℓまで濃縮した。この溶液に一次濃縮液1ℓを追加し、再度脱硝と濃縮を繰返した。これらの操作により一次濃縮液の5.0ℓを2M HNO₃溶液1ℓとした。この溶液をセラミックフィルターで濾過し、脱硝後タンクに移した。ここでの液量は1.1ℓで酸性度は約2Mであった。

なお脱硝・濃縮操作で発生する窒素酸化物をHNO₃として回収するため⁷⁾、蒸気とNO_xを冷却器で気相分離したのち、NO_xをO₂ガスと接触させ、150ml/minで還流落下する2.5ℓの水に吸収した。一方NO_xを除いた蒸留液は蒸留液タンクに導き貯蔵した。

2.3 TBPによるU, Puの抽出

連続抽出器（ミキサーセトラ）での運転条件をFig.2に示す。

各バンクの有機相、水相における放射能濃度がほぼ定常状態に達したと考えられる約2時間20分の抽出を行なった後運転を停止した。1時間40分静置したのち、各バンクから有機相および水相を2～3mlずつサンプリングした。再びミキサーセトラを運転し、フィード原液が入っている脱硝後液タンク内を空にした。その後、脱硝後液タンク内に2M HNO₃1ℓを入れ、3時間ミキサーセトラを洗浄するための運転を行った。

2.4 TBP raffinate フラクシオンの濃縮および脱硝

TBP raffinate フラクシオンの2.1ℓを脱硝・濃縮容器に移し、約1.2ℓに濃縮した。溶液の一部をサンプリングし、酸性度を測定したのち、ケーブ内TBP raffinate フラクシオンの濃縮液を脱硝した。この際、キ酸の添加量は濃縮液に含まれるHNO₃量の1.45倍当量とした。脱硝後の溶液はセラミックフィルターで濾過したのち、脱硝後液タンクに移した。ここでの液量は洗浄液を含めて1.5ℓとなった。溶液の一部をサンプリングし、酸性度を求めた結果は0.81MでpH 1.01となっており、DIDPA抽出のためのフィード原液として適当であることがわかった。

2.5 DIDPAによるRE, Am, Cmの抽出

ミキサーセトラの運転条件をFig.3-1に示す。

約1時間運転した所でNo.1バンクの水相（raffinate）出口に懸濁状沈澱物が詰まり流路を閉塞した。これらの原因がフィード原液の塩濃度によるものと考えられたため、DIDPA抽出のフィード原液に0.1M HNO₃1.2ℓを加えフィード原液を2倍に希釈した。ミキサーセトラを洗浄したのち、この溶液を使用して抽出を再開した。

約20分運転した所で上記と同様な現象がおこり、raffinate フラクシオンに抽出液が混入している事を確認した。ただちに運転を停止し、ミキサーセトラ内の洗浄をしたが液流路閉塞は解消でき

なかった。そのためDIDPA抽出用ミキサーセトラの使用をやめ、TBP抽出用ミキサーセトラでDIDPAによるRE, Am, Cmの抽出をする事とした。なお第4章に示す基礎実験からDIDPA抽出時における第3相形成原因が3価のFeイオンである事を確かめた。そのためフィード原液中のFeイオン濃度が0.03Mとなる様、DIDPA抽出のフィード原液に0.5M HNO₃ 2.0ℓをさらに加え抽出を再開した。

ミキサーセトラの運転条件をFig.3-2に示す。

全バンクにわずかながら第3相が形成されるが運転に支障ない事を確認した。

各バンクの有機相、水相における放射能濃度がほぼ定常状態に達したと考えられる約11時間の抽出を行ったのち、運転を停止し各バンクより有機相および水相を2~3mlずつサンプリングした。再びミキサーセトラを7時間運転したのち、ミキサーセトラの洗浄運転を実施した。なおDIDPAによるRE, Am, Cmの抽出実験については第4章基礎実験で示すように水相のHNO₃濃度が高くなるに従い第3相形成が減少することから、従来より実施していた0.1M HNO₃洗浄抽出実験の外に0.5M HNO₃洗浄抽出実験も実施した。この場合にはミキサーセトラのバンク中に第3相は認められず、安定した運転ができた。

2.6 RE, Am, Cm フラクシオンの濃縮および脱硝

洗浄条件を変えた2回のDIDPA抽出実験におけるRE, Am, Cmフラクシオンの4.3ℓを脱硝・濃縮した。脱硝・濃縮装置の処理能力は1バッチ当り約2ℓであるので、まずRE, Am, Cmフラクシオンの2.3ℓを脱硝・濃縮容器に移し、HNO₃量の1.5倍当量のギ酸611mlを加えて脱硝した。この場合にはRE, Am, Cmフラクシオンの酸性度が約3.4Mと高く、使用するギ酸の量も多くなることから、ギ酸を2回に分けて添加した。約3時間脱硝操作を行なったのち、0.95ℓに濃縮した。この溶液をセラミックフィルターで濾過し、脱硝後液タンクに移した。残りのRE, Am, Cmフラクシオンの2ℓについても上記と同様の操作を行い脱硝後液タンクに移した。この時の液量は1.85ℓで酸性度は0.96Mであった。

この溶液を再び脱硝・濃縮容器に移し、約1ℓまで濃縮した。ついでHNO₃量の1.5倍当量のギ酸120mlを加えて脱硝し、セラミックフィルターで濾過し、脱硝後液タンクに移した。この時の液量は1.3ℓで酸性度は2.17Mであった。本来強酸性陽イオン交換樹脂を用いた陽イオン交換のフィード液としてHNO₃濃度が2Mと高い場合、REや超プルトニウム元素は強酸性陽イオン交換樹脂カラムにほとんど吸着せず不適當である。しかしギ酸の様に弱酸性溶液中に存在するREや超プルトニウム元素は強酸性陽イオン交換樹脂カラムに吸着する。脱硝後のイオン交換フィード液を中和滴定した時の滴定曲線を解析した結果、ギ酸溶液である事を確認したので、この溶液をそのまま陽イオン交換カラムのフィード液とした。

2.7 陽イオン交換樹脂カラムによるREとAm, Cmの分離

カラム温度を70℃にしたのち、脱硝・濃縮後のRE, Am, Cmフラクシオンを第1カラム(内径10mm, 長さ1500mm, Dowex50×8, 100~200mesh, H型)に圧送し、REやAm, Cmを吸着した。この際流速は約15ml/minとした。すべてのRE, Am, Cmフラクシオンを第

1カラムに吸着したのち、脱イオン交換水500mlでカラムを洗浄した。

第1カラム、第2カラム（内径7.5mm、長さ1500mm、Dowex 50W×8、100~200mesh、H型）及び第3カラム（内径7.5mm、長さ1500mm、Diaion CPK-08、400mesh、H型）を直列に連結し、溶離剤である0.05M DTPA(diethylene triamine penta acetic acid)溶液(pH 6.5)で第1カラムに吸着したREとAm、Cmを溶離した。溶離剤の流速は9.7ml/minとした。第3カラムからの溶出液はステンレス製細管によってケーブル地下室に導き、放射能強度を連続的に測定した。溶出液を再びケーブル内にもどした。超プルトニウム元素が含まれている溶出液のみフラクションコレクターで約6.8mlずつ40秒間隔でポリエチレン製マイシンビンに分取した。

0.05M DTPA溶液3.08ℓをカラムに通液したのち、3M HNO₃ 1.34ℓをカラムに圧送しNH₄⁺型になっているイオン交換樹脂をH⁺型に変換した。そののち0.6ℓのイオン交換水でカラムを洗浄した。

2.8 無機イオン交換体による¹³⁷Cs、⁹⁰Srの分離

¹³⁷Cs、⁹⁰Srを含むDIDPA raffinateフラクション7.8ℓ（酸性度0.367M）を1.94M NaOHで中和した。約一昼夜放置したのち、セラミックフィルターで濾過した。これらの結果pH 2.5の溶液9.9ℓが得られ、無機イオン交換体カラムへのフィード液とした。

ゼオライト50g、オルトチタン酸200gを含む無機イオン交換体カラムは⁵¹JAERI-M 82-144に述べたようにして調製した。このカラムにフィード液を流速202ml/hrで通液した。流出液の放射能強度はケーブル内設置の電離箱型線量計により連続的に測定した。なお流出液の一部を通液後数時間毎に約50mlずつポリエチレン製瓶にサンプリングした。

フィード液を連続して6.8ℓ（33.8hr）通液した所でフィード用ポンプが故障したので、ポンプを新しいものと交換し、38時間後に運転を再開した。2.6ℓ（12.7hr）通液したのち運転を停止、10時間後に運転を再開、残りの0.48ℓ（2.3hr）を通液した。フィード液全量を通液したのち脱イオン交換水1ℓによりカラムを洗浄した。その後は減圧ポンプによりカラムの一方の出口を負圧とし、他方の口から空気を取込むようにしてカラム内の乾燥操作を1時間にわたって行った。乾燥のすんだ¹³⁷Cs、⁹⁰Srを吸着した無機イオン交換体カラムはケーブル内のピットに収納した。なお収納前のケーブル内空間線量率は約700mR/hrで、収納後は約160mR/hrに減少した。

2.9 放射能の測定

2.9.1 ケーブル内空間線量率の測定

各作業時のケーブル内空間線量率は通常の作業位置より約1.2mの距離に設置してあるケーブル内壁面に取付けた電離箱型線量率計により測定した。

2.9.2 サンプリング試料の線量測定

群分離工程での各フラクションについては放射能強度が極めて高いものも含まれているのでケーブル床面に設置した電離箱型線量率計（直径12.5mmのスリットを設けた15cm鉛遮蔽体に収納）により放射能強度を測定した。これと同時にケーブル内に設置した天秤により試料の重量を求め、単位重量当

りの放射能強度を算出した。

2.9.3 陽イオン交換分離での第3カラム中の γ 放射能連続測定

超プルトニウム元素と希土類元素の溶離状態を監視し、ケーブ内に設けたフラクションコレクターの分取開始時間を決定するため第3カラムの中途に設置したNaI(Tl)シンチレーション検出器(直径2mmのスリットを設けた5cm鉛遮蔽体に収納)により630keV以上の γ 線放射能強度を連続的に測定した。

2.9.4 陽イオン交換カラム流出液中の自発核分裂中性子の連続測定

陽イオン交換カラムからの流出液には γ 線放射核種と共に自発核分裂半減期の比較的短い $^{242},^{244}\text{Cm}$ が含まれる。自発核分裂にともなう中性子を検出することによってCmの溶離状態を調べることが目的として、カラムからの溶出液を内径2mmのステンレス製細管で地下室に導き、Nuclear Enterprises Limited 製NE422型検出器(95%に濃縮した ^6Li をZnS(Ag)に分散したもの)により中性子を測定した。

測定の原理は $^{242},^{244}\text{Cm}$ からの速中性子を検出器の周囲に設置した水によって減速したのち、検出器内で $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ の核反応をおこさせ、その結果生成する ^3H と α 粒子をZnS(Ag)シンチレータにより検出するものである。このため本検出器は熱中性子ばかりでなく線量率の高い γ 線にも感応する。 γ 線の影響について調べた結果を中性子線の測定結果と合わせてFig.4に示す。横軸にLinear Amplifierの出力(Volt)を、縦軸に計数率を示す。 $^{241}\text{Am}-\text{Be}$ からの熱中性子による波高分布は低エネルギー側で γ 線の影響により高くなっているが高エネルギー側にも広がっている。一方 ^{60}Co γ 線の波高分布は線量率が上昇するにしたがい、高エネルギー側にシフトしてくるもの中性子の場合のような広がり認められない。この試験にもとづき、 $^{242},^{244}\text{Cm}$ からの中性子の測定では検出器周囲の γ 線量率を考慮し、2.7V以上のパルスを計測した。

2.9.5 陽イオン交換カラム流出液中の γ 放射能連続測定

地下室に設置した中性子検出器より約1.2mの距離にNaI(Tl)シンチレーション検出器(遮蔽なし)を設置した。

陽イオン交換カラムから最初に溶出する γ 線放射核種は ^{241}Am (59keV γ 線)であるので、シングルチャンネル波高分析器で53.5から68.5keVのエネルギーパルスを連続的に測定した。

2.9.6 地下室空間線量率の測定

NaI(Tl)シンチレーション検出器(遮蔽なし)と同位置にGM型エリアモニターを設置し、陽イオン交換カラム運転中地下室の空間線量を連続的に測定した。

2.9.7 無機イオン交換カラム流出液の線量率連続測定

無機イオン交換カラムからの流出液を内径2mmのステンレス製細管で2.9.2で示した電離箱型線量率計に導き、放射能強度を連続的に測定した。

2.9.8 分離フラクションの α 、 β および γ 放射能の測定

群分離工程での各フラクションの一部を α 、 β および γ 放射能測定用としてポリエチレン製マイシン瓶にサンプリングした。溶液の放射能濃度が高いことから通常はサンプリング試料を水あるいは有機溶媒によって希釈した後、一定量をポリエチレン製棒瓶に移し、 γ 放射能測定用試料とした。 γ 線スペクトルの測定はGe(Li)半導体検出器を備えた波高分析器により行った。この際、 γ 線スペクトルのピーク面積から絶対放射能強度を求めるため、 ^{152}Eu 標準線源を用いた。 γ 線スペクトルの解析はBOB 76計算コードにより実施した。

α 放射能測定用試料は、溶液の一部をステンレス製プレート上に採取し、赤外線ランプの下で乾燥したのち、試料全体を高周波誘導加熱装置により700~800°Cに加熱して調製した。 α 放射能強度の測定には、ガスフロー型比例計数管を、また α 線スペクトルの測定にはSi-半導体検出器を備えた波高分析器を使用した。 α 放射能の絶対強度を求めるためには ^{241}Am の標準溶液から一定量をステンレス製プレート上に採取して α 放射能測定試料を調製し、ガスフロー型比例計数管により測定して計数効率を求めた。この値を試料の測定値に乗じて絶対放射能強度を算出した。 $^{238, 239, 240}\text{Pu}$ 、 ^{241}Am 、 $^{242, 244}\text{Cm}$ 等の核種ごとの絶対量は α 線スペクトル分析で求めたピーク面積比をガスフロー型比例計数より求めた絶対量に乗じて求めた。

β 放射能強度は α 放射能測定用試料をそのまま使用し、ガスフロー型GM計数管を使用して測定した。

ケープ内でREとAm、Cmをイオン交換分離した時のフラクションについては放射能強度が極めて高いものも含まれており、サンプリング試料の開封が危ぶまれたため、2.9.2で求めた値を参考に放射能強度の低い試料についてのみ希釈操作を行い放射能測定を実施した。

無機イオン交換体による ^{90}Sr の除染係数を求めるために必要な ^{90}Sr の濃度は次の方法により定量した。サンプリング試料の一定量に0.01M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 溶液5mlついで0.05M H_2SO_4 1mlを加えて溶液の全量を10mlとし、約10mgの BaSO_4 沈澱を生成した。沈澱を熟成したのち東洋濾紙No5Cを備えた濾過棒により吸引濾過して沈澱を集めた。この試料をステンレス試料皿に移して乾燥したのち、セメダイン-アセトン溶液を滴下し、沈澱を固着した。ガスフロー型GM計数管で β 放射能を測定した。 ^{90}Sr から生成する ^{90}Y 放射能の増加量を3週間にわたって測定し、その変化の様子を解析することによって ^{90}Sr の放射能強度を算出した。

TBP抽出における α 放射能についての物質収支を正確に求めるため、TBP抽出No.1バンク水相(raffinateに相当)についてPuとAmの分離定量を次の方法により行った。

希釈したNo.1バンクの水相にconc HNO_3 4mlを添加して、8M HNO_3 8mlの溶液とした。この溶液を陰イオン交換カラム(Diaion SA-100, 100~200mesh, 6mm ϕ ×7cm)にフィードした。8M HNO_3 15mlでカラムを洗浄し、Amをカラムから除いたのち、脱イオン交換水2mlと2M HCl 30mlでPuを溶離した。Puフラクションについては赤外線ランプの下で蒸発乾固したのち8M HNO_3 8mlで溶解した。この溶液を再度陰イオン交換カラムにフィードし、8M HNO_3 30mlでカラムを洗浄した。以下同様の操作でPuを溶離し、 HNO_3 系に変えた溶液からその一部をステンレス製試料皿に秤取し、 α 放射能測定用試料とした。

3. 群分離試験の結果

3.1 動燃再処理廃液の濃縮および脱硝

再処理高レベル廃液を大量に取扱う機器の運転に際して放射能の放出は特に注意せねばならない。本群分離試験で最もその危険性のある化学操作は溶液の加熱沸騰を伴う脱硝・濃縮操作である。

群分離試験原液 18.1 l を脱硝し 5 l に濃縮（第1次脱硝・濃縮操作）した時蒸発してきた液（蒸留液）14.95 l の放射能を測定し、RIの飛散率を求めた結果をTable1の第2カラムに、ならびに再度この溶液 5 l を脱硝し 1.1 l に濃縮（第2次脱硝・濃縮操作）した時の蒸留液 4.4 l の放射能を測定し、RIの飛散率を求めた結果をTable1の第3カラムに示す。第1次、第2次脱硝・濃縮操作を通して蒸留液に含まれた放射能は ^{137}Cs が全量の $1.2 \times 10^{-2}\%$ 、 $5.6 \text{ mCi } ^{106}\text{Ru}$ が全量の $8.6 \times 10^{-3}\%$ 、 $0.15 \text{ mCi } ^{144}\text{Ce}$ が全量の $1.6 \times 10^{-2}\%$ 、 0.20 mCi 等であった。このように群分離試験原液中に存在するほとんどすべての核種がほぼ一定の割合で確認された事により、脱硝・濃縮操作における特定核種の濃縮はなく、単なる飛沫同伴によるものと考えられる。また第1次脱硝・濃縮操作時の各核種の飛散率は第2次脱硝・濃縮操作時の飛散率より約2.3倍多い。しかし第1次脱硝・濃縮操作では9回のバッチ操作を、第2回脱硝・濃縮操作では4回のバッチ操作を実施しているので、バッチ当りの放射能飛散率はほぼ一定と考えられ、各核種の飛散率は平均 1×10^{-5} /バッチであった。

冷却器および NO_x 回収塔を通過した気体成分はダクトに導き、何段もの高性能フィルタで濾過したのち大気中に放出した。この時の空气中放射能濃度についてはRI製造棟排気末端に取付けてあるスタックダストモニターにより測定した。24時間平均での放射能濃度は β グロスとして $9.2 \times 10^{-14} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$ 未満であり、 ^{106}Ru 、 ^{137}Cs それぞれの核種の最大許容空气中濃度(MPC)aの 5×10^{-5} 以下であった。

3.2 TBPによるU, Puの抽出

ミキサセトラの各バンクでの水相および有機相における α 放射能分布曲線をFig.5に示す。U, Puフラクションの流出口となるバンクNo.12の水相にはPu以外の α 放射能は極めて少なく、AmおよびCmの量はそれぞれ $1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 、 $1.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ であった。一方TBP raffinate フラクションの流出口となるバンクNo.1の水相での α 放射能はAmおよびCmが大部分である。大量のAm, Cm中に存在するPuの検出についてはAmの α スペクトルの低エネルギー側にスペクトルの広がりがあり、Puのスペクトルと重なるため、単なる α スペクトルの解析では検出感度が低い。このためバンクNo.1の水相のみ陰イオン交換法によりPuをAm, Cmより分離して測定した。分離前および分離後の α スペクトルをFig.6に示す。分離後の α スペクトルには $^{239,240}\text{Pu}$ (5.16 MeV) および ^{238}Pu (5.50 MeV), ^{241}Am (5.49 MeV) のピークが表われた。しかし ^{238}Pu と ^{241}Am は測定器の分解能から分離測定できない。そのため動燃再処理廃液中のPuの5.16 MeVと5.50 MeVピーク強度比を別に求め、独立した5.16 MeVピーク放射能強度にピーク強度比を乗じて ^{238}Pu (5.50 MeV)の放射能強度を求めた。その結果、バンクNo.1の水相でのPu濃度は 1.46×10^{-2}

$\mu\text{Ci}/\text{ml}$ となった。

TBP抽出における α 放射能についての物質収支をTable 2に示す。この結果からPuの98.4%以上がTBPによって抽出され、そのうちの99.1%はPu, Uフラクションに、また0.9%はTBPフラクションに移っていた。一方TBP raffinate フラクションに含まれるPuの量は1.6%以下であり、TBPによる抽出のみで98%以上のPuを高レベル再処理廃液から除去するという群分離の目的は達せられていることが確認できた。

TBPによるU, Puの抽出ではAm, Cmはほとんど抽出されず99.99%以上がTBP raffinate フラクションに移っており、U, Puフラクションに移るAm, Cmの量は約0.0006%にすぎなかった。なお本試験において、Uについては特に定量していないが、これはTBPによるUの抽出はPuよりも容易であること、Uの80%が抽出されていれば群分離の目的は達せられていることなどの理由による。

TBP抽出での ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{154}Eu の分布曲線をFig. 7に示す。 ^{137}Cs 及び ^{154}Eu はTBPによってほとんど抽出されていないのに対して、 ^{106}Ru の一部は抽出され、U, Puフラクション及びTBPフラクションを汚染していた。Table 3にはTBP抽出における ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{154}Eu , ^{125}Sb についての物質収支を示す。この結果から、 ^{137}Cs の99.99%以上及び ^{154}Eu の99.9%以上(バンクNo. 10水相より推定)がTBP raffinate フラクションに移っている事を確認した。 ^{106}Ru については96.47%がTBP raffinate フラクションに、0.77%がU, Puフラクション、2.76%がTBPフラクションに移っており、 ^{125}Sb については99.9%以上がTBP raffinate フラクションに0.04%がU, Puフラクションに0.08%がTBPフラクションに移っている事がわかった。

3.3 DIDPAによるRE, Am, Cmの抽出

DIDPAによるRE, Am, Cm抽出におけるミキサーセトラの各バンクでの α 放射能の分布曲線をFig. 8に示す。0.1M HNO_3 溶液で洗浄したDIDPA抽出実験(以下0.1M HNO_3 scrub抽出と記す)のバンクNo. 1からNo. 5の水相およびバンクNo. 1からNo. 4の有機相、0.5M HNO_3 溶液で洗浄したDIDPA抽出実験(以下0.5M HNO_3 scrub抽出と記す)のバンクNo. 1からNo. 4の水相における α 放射能濃度が異常に高く、群分離試験原液2.24 ℓ を処理した結果と著しく異なった。DIDPAによるRE, Am, Cmの抽出がミキサーセトラ内で正常に行なわれているならば α 放射能濃度分布は水相、有機相共にバンクNo. 7からバンクNo. 1に向かって直線的に減少するはずである。洗浄バンク(11~8)での有機相放射能濃度およびRE, Am, Cmの出口であるバンクNo. 12の水相放射能濃度から判断してバンクNo. 1からNo. 7における抽出工程は正常に行なわれており、上記の原因は α 放射能測定用試料を作製する際の試料汚染と考えられた。 α 放射能測定用試料に含まれる α 核種(Am, Cm)がDIDPAによって抽出ができる化学形であれば単に α 試料作製時の汚染であり、Sr, Csの出口であるバンクNo. 1水相(raffinate)の実際の α 放射能濃度はさらに低下する。これらの推論を裏付けるために0.1M HNO_3 scrub抽出のバンクNo. 1水相および0.5M HNO_3 scrub抽出のバンクNo. 1水相の α 放射能測定用試料を各々0.5M HNO_3 溶液に調整したのち、DIDPAで抽出した。有機相を除き新たに抽出剤を加えて抽出するこれらの操作を3回繰返した。結果をTable 4に示す。

1回目の抽出ではいずれも分配比9以上を得たが2回目以降は分配比が減少した。いずれにせよ α

放射能測定用試料に含まれる α 核種をDIDPAで3回抽出すれば、水相の α 放射能濃度は1/100以下となり、DIDPAによって抽出できる化学形であることがわかった。これらの結果よりSr, Csの出口であるバンクNo.1水相 (raffinate) の実際の α 放射能濃度は $1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{mL}$ 以下であると考えられる。

Fig. 8より0.5M HNO₃ scrub 抽出の場合は0.1M HNO₃ scrub 抽出と比較して洗浄バンク (11~8) での水相放射能濃度が高くなりかつ抽出バンク (7~1) での有機相放射能濃度が多少増加したが、いずれの場合も α 放射能は極めて良く抽出され、また4M HNO₃により逆抽出されている事が明らかである。

DIDPA抽出における α 放射能についての物質収支をTable 5に示す。表からは0.1Mおよび0.5M HNO₃ scrub 抽出のいずれでもDIDPAによってAm, Cmの99.98%以上が抽出され、そのうち99.97%がRE, Am, Cmフラクションに、0.03%がDIDPAフラクションに移っている事がわかる。これにより、高レベル再処理廃液から99.9%以上のAm, Cmを分離するという群分離の目標は充分達成されている事が確認できた。

0.5M HNO₃ scrub 抽出における¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ru, ⁶⁰Co, ¹⁴⁴Ce, ¹⁵⁴Eu, ¹²⁵Sbについての各バンク水相での分布曲線をFig. 9にまた有機相での分布曲線をFig. 10に示す。なお0.1M HNO₃ scrub 抽出における各核種の水相および有機相での分布曲線は0.5M HNO₃ scrub 抽出の場合の分布曲線と洗浄バンク部分を異にするのみで他は極めて良く一致しているため割愛した。

Fig. 9, 10よりTBP抽出の場合と同様に¹⁰⁶Ru及び¹²⁵Sbが水相および有機相のすべてのバンクに分布している事がわかる。

0.1M HNO₃ scrub 抽出における γ 放射能についての物質収支をTable 6に、0.5M HNO₃ scrub 抽出の物質収支をTable 7に示す。

Table 7よりraffinateフラクション中に¹⁵⁴Eu, ¹⁴⁴Ceは検出されないため、DIDPAによってほとんど抽出されたと考えられる。RE, Am, Cmフラクションには¹⁵⁴Euの98.4%以上が移っているが¹⁴⁴Ceについては91.7%で、約8%がDIDPAに抽出されたままであった。¹⁰⁶Ru及び¹²⁵Sbはそれぞれ、3.9%, 27.3%がDIDPAに抽出され、そのうちRE, Am, Cmフラクションに¹⁰⁶Ruが66.7%, ¹²⁵Sbが39.9%移り、DIDPAフラクションに¹⁰⁶Ruが33.3%, ¹²⁵Sbが60.1%移った。このことより¹²⁵Sbが比較的良好にDIDPAに抽出され、また逆抽出されにくいことが明らかとなった。RE, Am, Cmフラクションの¹³⁷Csの濃度は試料汚染のために物質収支は計算できない。しかしTable 6より解析するとRE, Am, Cmフラクションに含まれる¹³⁷Csは 2×10^{-4} %以下で極めてわずかであり、99.999%以上はDIDPA raffinateフラクションに移っていると考えられる。なお0.1M HNO₃ scrub 抽出の物質収支解析は0.5M HNO₃ scrub 抽出に良く似ているため割愛した。

3.4 陽イオン交換樹脂カラムによるREとAm, Cmの分離

ケープ内で測定した陽イオン交換分離フラクションの放射能強度から求めた溶離曲線をFig. 11にまたケープ地下室で流出液中の放射能強度を連続的に測定して求めた溶離曲線をFig. 12に示す。

Fig. 11よりピークの裾の部分のフラクションについて α 線スペクトルおよび γ 線スペクトルを測定した結果、溶離液量2.31ℓから2.44ℓまでの試料には²⁴¹Am, ¹⁵⁴Euおよび²⁴⁴Cmが、2.48

ℓまでの試料には ^{147}Pm が含まれていることを確認した。Am, EuおよびCmはほとんど同時に溶離されるが、同一試料中に含まれる各々の核種の放射能強度比を比較することによってCm, Am, Euの順序で溶離したことがわかった。また2.3 1 ℓから2.4 1 ℓまでの試料に ^{244}Cm からの自発核分裂による中性子放射能を検出したことからCmはAmとほとんど同じ挙動で溶離されることが裏付けられた。Cm, Am, Euのピークの後に ^{147}Pm を検出したが溶離先端部の位置は ^{154}Eu の γ 線に妨害され明らかでない。2.4 8 ℓから2.7 8 ℓまでの試料には ^{106}Ru , ^{125}Sb , ^{154}Eu , ^{241}Am および ^{144}Ce が検出された。 ^{106}Ru および ^{125}Sb については ^{241}Am の前端部にもほぼ同量検出されたことからフラクションの全体に分散していると考えられる。なお2.7 8 ℓ以降のフラクションは ^{144}Ce であり溶離の終了点は3.0 7 ℓであった。

溶離曲線の解析から2 3 1 2 mlから2 4 1 8 mlまでの1 0 6 mlの溶離液中に陽イオン交換カラムにフィードした ^{241}Am の9 9.9 4 %以上および ^{244}Cm の量の9 9 %以上が含まれていることがわかった。

前回の試験である群分離試験原液の2.2 4 ℓを処理した時の ^{241}Am の溶離曲線はすどいピーク状で溶出液量は約5 0 mlであったが当試験での ^{241}Am の溶離曲線は上部が平らとなり、溶出液量も約2倍となった。このことから超プルトニウム元素はDTPAで溶離する際に特徴的な矩形波状の帯分離の様子を示したといえる。

なお ^{241}Am の溶出点は2.3 0 ℓ付近から始まり、 ^{144}Ce の溶出終了点は3.0 7 ℓである。前回の群分離試験原液2.2 4 ℓを処理した試験では ^{241}Am の溶出点は2.7 6 ℓで ^{144}Ce の溶出終了点は2.9 6 ℓであった。この結果 ^{241}Am から ^{144}Ce までを溶離する液量は群分離試験原液2.2 4 ℓを処理した場合の約4倍となった。

^{241}Am の溶出点は群分離試験原液2.2 4 ℓを処理した時より0.4 6 ℓ早くなり、希土類元素がほとんど含まれていない第2回セミホット試験より0.5 2 ℓ早くなった。この結果は第1カラムに吸着した元素の量が群分離試験原液2.2 4 ℓを処理した時に比較して、約8倍増加し展開カラムとして使用されるカラムの長さがさらに短くなったことによる。

Fig.1 2より地下室に設けた中性子検出器, NaI(Tℓ)検出器およびエアモニターはAm, Cmの溶離と共に、ほとんど同時に上昇することがわかった。特に中性子検出器については高 γ 放射線下でも作動し、超プルトニウム元素中に含まれる自発核分裂物質の溶離点を検出するのに有効であった。

3.5 無機イオン交換体カラムによる ^{137}Cs , ^{90}Sr の分離

DIDPA raffinateフラクションから無機イオン交換体カラムへのフィード原液を調製する段階で中和と滷過の操作を行ったが、この際 ^{106}Ru の2 5.8 %及び ^{60}Co の約3 0 %が沈殿に移った。

流出液の放射能強度を電離箱型線量率計で連続的に測定した結果およびケープ内線量率の変化をFig.1 3に、無機イオン交換体カラム通過後の核種の除染係数(DF)をTable 8に示す。

Fig.1 3より流出液の放射能強度は通液量約0.3 ℓより除々に上昇し約4.0 ℓではぼ一定となる。連続して6.8 4 ℓを通液し3 8時間停止したのちに再度通液すると流出液の放射能強度は一時的に低下するが再び一定の値を示した。しかし9.4 7 ℓを通液したのち約9.5時間停止して再通液した所、流出液の放射能強度は3 8時間停止した時より低下しなかった。フィード原液の全量9.9 5 ℓを通液したのち水洗をした所、流出液の放射能強度は急速に上昇しフィード原液通液中の値の3.7倍となっ

た。ケーブ内線量率は通液開始より直線的に上昇し700 mR/hr(カラムと検出器との距離約1.2 m)となった。

Table 8より ^{137}Cs 、 ^{60}Co および全 α 放射能濃度(本来無機イオン交換体カラムフィード液に超プルトニウム元素は存在しない。脱硝・濃縮、貯蔵タンク等他のプロセスと共通に使用している結果の汚染であると考えられるが、副次的に無機イオン交換による超プルトニウム元素の挙動もわかった。)は通液量の全体に渡って検出限界以下であったが、 ^{106}Ru および ^{90}Sr の濃度は4.6 lを通液した点でほぼ一定となった。4.6 2 lを通液したNo.3の試料での ^{106}Ru の除染係数は8.56と低い値であり、放射能濃度は ^{137}Cs の 8×10^3 倍であった。これらの結果からFig.13に示した流出液の放射能強度はほとんど ^{106}Ru によるものである。

フィード液の最終通過液フラクションであるNo.6の試料での各核種の除染係数は ^{106}Ru 7.39, $^{137}\text{Cs} > 2.5 \times 10^6$, $^{60}\text{Co} > 5 \times 10^3$, $^{90}\text{Sr} 1.6 \times 10^5$, 全 α 核種 $> 1.8 \times 10^5$ であった。このことより ^{137}Cs 、 ^{90}Sr および超プルトニウム元素はほとんど失なわれずに無機イオン交換体カラムに吸着したことになる。 ^{106}Ru の除染係数が比較的低いのはこの元素の化学的挙動の複雑さから判断して一般に考えられる事である。

無機イオン交換体カラム水洗時のフラクションであるNo.7試料は ^{106}Ru をはじめとして ^{137}Cs 、 ^{60}Co および全 α 核種の放射能濃度が上昇した。また ^{90}Sr と放射平衡にない単独の ^{90}Y を確認した。これらの結果は一定の条件で安定していた無機イオン交換体カラムが洗浄水の供給によってカラム内のpHや塩濃度が変化し、一部の核種の脱着あるいは吸着不完全のまま押出されたものと思われる。いずれにせよフィード液と同じpH、塩濃度のもので洗浄すればこれらの現象は防止できると考えられる。

4. 群分離試験中に発生した化学的問題点の解明

4.1 DIDPA抽出時における第3相の形成

TBP抽出のraffinateを脱硝・濃縮しDIDPAによる抽出を行ったところミキサーセトラ内のバンク中に懸濁状沈澱物が発生し流路を閉塞した。この原因を解明するため高レベル再処理廃液に含まれる主な元素各にDIDPAによる抽出実験を行った。この結果0.5M HNO_3 溶液においてFeの3価のみ上記の現象を呈した。このためFeイオンについて水相の HNO_3 濃度を0.25から4.0Mまでに変化し、Feイオンの濃度を0.038Mから0.0038Mの間で変化して抽出を行い第3相の形成状態を比較した。その結果をTable 9に示す。Feイオンの濃度が0.0285M以上ではいずれの HNO_3 濃度でも第3相形成が認められ、0.0114M以下ではいずれの HNO_3 濃度でも第3相は認められず、水相、有機相相互の分離は良好であった。なおFeの2価イオンについてDIDPAによる第3相形成の有無を確認するため、0.038Mの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ をアスコルビン酸によって還元したのち、DIDPAで抽出した。この場合は第3相の形成は認められなかった。またギ酸による硝酸の脱硝によって3価のFeイオンが2価のFeに還元されると考えられたため、0.038Mの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ -2M HNO_3 溶液をギ酸で脱硝し0.5M HNO_3 溶液としたのち、DIDPAで抽出した。この場合は脱硝操作をしない同濃度の試料と同程度の第3相を認めたので脱硝による影響はないと考えられる。

た。ケーブ内線量率は通液開始より直線的に上昇し700 mR/hr(カラムと検出器との距離約1.2 m)となった。

Table 8より ^{137}Cs 、 ^{60}Co および全 α 放射能濃度(本来無機イオン交換体カラムフィード液に超プルトニウム元素は存在しない。脱硝・濃縮、貯蔵タンク等他のプロセスと共通に使用している結果の汚染であると考えられるが、副次的に無機イオン交換による超プルトニウム元素の挙動もわかった。)は通液量の全体に渡って検出限界以下であったが、 ^{106}Ru および ^{90}Sr の濃度は4.6 lを通液した点でほぼ一定となった。4.6 2 lを通液したNo.3の試料での ^{106}Ru の除染係数は8.56と低い値であり、放射能濃度は ^{137}Cs の 8×10^3 倍であった。これらの結果からFig.13に示した流出液の放射能強度はほとんど ^{106}Ru によるものである。

フィード液の最終通過液フラクションであるNo.6の試料での各核種の除染係数は ^{106}Ru 7.39, $^{137}\text{Cs} > 2.5 \times 10^6$, $^{60}\text{Co} > 5 \times 10^3$, $^{90}\text{Sr} 1.6 \times 10^5$, 全 α 核種 $> 1.8 \times 10^5$ であった。このことより ^{137}Cs 、 ^{90}Sr および超プルトニウム元素はほとんど失なわれずに無機イオン交換体カラムに吸着したことになる。 ^{106}Ru の除染係数が比較的低いのはこの元素の化学的挙動の複雑さから判断して一般に考えられる事である。

無機イオン交換体カラム水洗時のフラクションであるNo.7試料は ^{106}Ru をはじめとして ^{137}Cs 、 ^{60}Co および全 α 核種の放射能濃度が上昇した。また ^{90}Sr と放射平衡にない単独の ^{90}Y を確認した。これらの結果は一定の条件で安定していた無機イオン交換体カラムが洗浄水の供給によってカラム内のpHや塩濃度が変化し、一部の核種の脱着あるいは吸着不完全のまま押出されたものと思われる。いずれにせよフィード液と同じpH、塩濃度のもので洗浄すればこれらの現象は防止できると考えられる。

4. 群分離試験中に発生した化学的問題点の解明

4.1 DIDPA抽出時における第3相の形成

TBP抽出のraffinateを脱硝・濃縮しDIDPAによる抽出を行ったところミキサーセトラ内のバンク中に懸濁状沈澱物が発生し流路を閉塞した。この原因を解明するため高レベル再処理廃液に含まれる主な元素各にDIDPAによる抽出実験を行った。この結果0.5M HNO_3 溶液においてFeの3価のみ上記の現象を呈した。このためFeイオンについて水相の HNO_3 濃度を0.25から4.0Mまでに変化し、Feイオンの濃度を0.038Mから0.0038Mの間で変化して抽出を行い第3相の形成状態を比較した。その結果をTable 9に示す。Feイオンの濃度が0.0285M以上ではいずれの HNO_3 濃度でも第3相形成が認められ、0.0114M以下ではいずれの HNO_3 濃度でも第3相は認められず、水相、有機相相互の分離は良好であった。なおFeの2価イオンについてDIDPAによる第3相形成の有無を確認するため、0.038Mの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ をアスコルビン酸によって還元したのち、DIDPAで抽出した。この場合は第3相の形成は認められなかった。またギ酸による硝酸の脱硝によって3価のFeイオンが2価のFeに還元されると考えられたため、0.038Mの $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ -2M HNO_3 溶液をギ酸で脱硝し0.5M HNO_3 溶液としたのち、DIDPAで抽出した。この場合は脱硝操作をしない同濃度の試料と同程度の第3相を認めたので脱硝による影響はないと考えられる。

一方DIDPA抽出のフィード原液中に含まれるFeイオン濃度をKCNSによって発色させ、比色法によって測定した。その結果3価のFeイオン濃度は0.082から0.165Mの間であった。Table 9よりFeイオン濃度0.0114M以下ではいずれのHNO₃濃度でも第3相の形成が無いことから、DIDPA抽出のフィード原液中のFeイオンは抽出剤と接触する際に約8倍に希釈されれば良い。フィード原液はミキサーセトラ内でフィード原液と同じ流速で流れる洗浄液で2倍に希釈されるため、あらかじめフィード原液をdil-HNO₃によって4倍に希釈すれば良いことがわかった。

5. 結 言

動燃再処理廃液約18ℓによる群分離試験の結果、分離の対象として最も重要な核種であるPu, Am, CmはTBP及びDIDPAなどの抽出によりいずれも99.9%以上の収率で再処理廃液から分離できることを確認した。また発熱の主体となる⁹⁰Sr及び¹³⁷Csは無機イオン交換体カラムを通過させることで99.999%以上吸着できることを確認した。これらの結果は動燃再処理廃液2.24ℓを群分離処理した結果とほとんど良く一致した。なお陽イオン交換によるREと超プルトニウム元素の分離では、熱中性子検出器を導入することによって、自発核分裂性物質の溶離挙動を明確にする事ができた。

今回の試験ではDIDPAによるRE, Am, Cmの抽出操作において第3相形成によるミキサーセトラ内の流路閉塞というトラブルがあったがその原因は動燃再処理廃液に含まれる3価のFeイオンによるものと判明した。そのため、DIDPAによるRE, Am, Cmの抽出の時点で水相中のFeイオン濃度が0.01Mとなるようフィード原液中のFeイオン濃度を調整すれば良いことがわかった。無機イオン交換体カラムの水洗時に一部の核種が溶出することを確認したが、その量は吸着した⁹⁰Srや¹³⁷Csの 1×10^{-6} 以下であった。ケープから取出したサンプリング試料の放射能強度が高く、放射能測定用試料を調製する段階では大幅な溶液の希釈操作が必要であった。そのため試料の相互汚染が若干発生したが、バッチ式抽出法などを用いて試料の精製を計り試料の放射能濃度を評価する事ができた。

現在は当群分離フローでの²³⁷Npの挙動を調査すると共に溶媒の洗浄法などを検討している。

一方DIDPA抽出のフィード原液中に含まれるFeイオン濃度をKCNSによって発色させ、比色法によって測定した。その結果3価のFeイオン濃度は0.082から0.165Mの間であった。Table 9よりFeイオン濃度0.0114M以下ではいずれのHNO₃濃度でも第3相の形成が無いことから、DIDPA抽出のフィード原液中のFeイオンは抽出剤と接触する際に約8倍に希釈されれば良い。フィード原液はミキサーセトラ内でフィード原液と同じ流速で流れる洗浄液で2倍に希釈されるため、あらかじめフィード原液をdil-HNO₃によって4倍に希釈すれば良いことがわかった。

5. 結 言

動燃再処理廃液約18ℓによる群分離試験の結果、分離の対象として最も重要な核種であるPu, Am, CmはTBP及びDIDPAなどの抽出によりいずれも99.9%以上の収率で再処理廃液から分離できることを確認した。また発熱の主体となる⁹⁰Sr及び¹³⁷Csは無機イオン交換体カラムを通過させることで99.999%以上吸着できることを確認した。これらの結果は動燃再処理廃液2.24ℓを群分離処理した結果とほとんど良く一致した。なお陽イオン交換によるREと超プルトニウム元素の分離では、熱中性子検出器を導入することによって、自発核分裂性物質の溶離挙動を明確にする事ができた。

今回の試験ではDIDPAによるRE, Am, Cmの抽出操作において第3相形成によるミキサーセトラ内の流路閉塞というトラブルがあったがその原因は動燃再処理廃液に含まれる3価のFeイオンによるものと判明した。そのため、DIDPAによるRE, Am, Cmの抽出の時点で水相中のFeイオン濃度が0.01Mとなるようフィード原液中のFeイオン濃度を調製すれば良いことがわかった。無機イオン交換体カラムの水洗時に一部の核種が溶出することを確認したが、その量は吸着した⁹⁰Srや¹³⁷Csの 1×10^{-6} 以下であった。ケープから取出したサンプリング試料の放射能強度が高く、放射能測定用試料を調製する段階では大幅な溶液の希釈操作が必要であった。そのため試料の相互汚染が若干発生したが、バッチ式抽出法などを用いて試料の精製を計り試料の放射能濃度を評価する事ができた。

現在は当群分離フローでの²³⁷Npの挙動を調査すると共に溶媒の洗浄法などを検討している。

文 献

- 1) M. Kubota, H. Nakamura, S. Tachimori, T. Abe, H. Amano : " Removal of Transplutonium Elements from High-level Waste", IAEA-SM-246/24 (1981).
- 2) 山口五十夫, 中村治人, 久保田益充, 館盛勝一, 佐藤彰, 青山三郎 : " 群分離法の開発—群分離試験用ケープと装置の製作", JAERI-M 9049 (1980).
- 3) 久保田益充, 山口五十夫, 中村治人, 館盛勝一, 佐藤彰 : " 群分離法の開発—群分離試験装置によるコールドおよびセミホット試験", JAERI-M 9627 (1980).
- 4) 久保田益充, 山口五十夫, 岡田賢造, 森田泰治, 中村治人 : " 群分離法の開発—動燃再処理廃液による群分離試験—その1", JAERI-M 83-011 (1983).
- 5) 久保田益充, 山口五十夫, 中村治人, 岡田賢造, 水野文夫, 佐藤淳和 : " 群分離法の開発—無機イオン交換体カラム法による⁹⁰Sr 及び¹³⁷Csを含む廃液の処理法の開発 (共同研究成果報告)" JAERI-M 82-144 (1982).
- 6) 久保田益充, 中村治人, 山口五十夫, 岡田賢造 : " 高レベル再処理廃液輸送用HLW-79Y-4T型容器の設計・製作と再処理廃液の輸送" 未公刊資料 (1982).
- 7) 山口五十夫, 久保田益充, 中村治人, 天野怒 : " ギ酸を用いた硝酸の分解における亜硝酸ナトリウムの添加効果" 未公刊資料 (1977).

Table 1 Activity fraction collected in the distillate during denitration and concentration

Nuclide	Activity ratio	
	The first time	The second time
^{241}Am	4.8×10^{-5}	1.4×10^{-5}
^{154}Eu	9.3×10^{-5}	2.8×10^{-5}
^{144}Ce	1.4×10^{-4}	2.8×10^{-5}
^{137}Cs	8.9×10^{-5}	2.8×10^{-5}
^{134}Cs	8.9×10^{-5}	2.8×10^{-5}
^{125}Sb	2.6×10^{-4}	2.3×10^{-4}
^{106}Ru	6.7×10^{-5}	2.4×10^{-5}
^{244}Cm	5.1×10^{-5}	1.1×10^{-5}
Total α	4.8×10^{-5}	1.4×10^{-5}
Total β	4.6×10^{-5}	1.3×10^{-5}

Table 2 Distribution of α -activities in TBP extraction

Fraction	Flow rate (ml/h)	Activity concentration ($\mu\text{Ci/ml}$)	Activity flow rate ($\mu\text{Ci/h}$)
TBP raffinate (No.1 Aq)	394.9	Am 4.61×10^2 Cm 6.70×10^1 Pu 1.46×10^{-2}	1.82×10^5 2.65×10^4 5.77×10^0
U,Pu (NO.12 Aq)	103.4	Am 9.78×10^{-3} Cm 1.51×10^{-3} Pu 3.30×10^0	1.01×10^0 1.56×10^{-1} 3.41×10^2
TBP (No.16 Org)	205.0	Am ~ 0 Cm ~ 0 Pu 1.42×10^{-2}	~ 0 ~ 0 2.99×10^0

Table 3 Distribution of γ -activities in TBP extraction

Fraction	Flow rate (ml/h)	Activity concentration ($\mu\text{Ci/ml}$)	Activity flow rate ($\mu\text{Ci/h}$)
TBP raffinate (No.1 Aq.)	394.9	^{106}Ru 1.30×10^3 ^{137}Cs 3.71×10^4 ^{154}Eu 7.61×10^2 ^{125}Sb 1.52×10^2	5.13×10^5 1.47×10^7 3.01×10^5 6.00×10^4
U,Pu (No.12 Aq.)	103.4	^{106}Ru 3.96×10^1 ^{137}Cs 6.51×10^{-2} ^{154}Eu ~ 0 ^{125}Sb 2.22×10^{-1}	4.09×10^3 6.73×10^0 ~ 0 2.30×10^1
TBP (No.16 Org.)	205.0	^{106}Ru 7.19×10^1 ^{137}Cs 6.67×10^{-2} ^{125}Sb 2.24×10^{-1}	1.47×10^4 1.37×10^1 4.59×10^1

Table 4 Batchwise DIDPA extraction test of Bank No.1 aqueous phase

Sample name	Distribution coefficient		
	The first time	The second time	The third time
0.1M HNO_3 scrub	9.00	2.86	1.41
0.5M HNO_3 scrub	9.50	6.36	3.79

Table 5 Distribution of α -activities in DIDPA extraction

Fraction	Scrub sol. (HNO ₃ conc.)	Flow rate (ml/h)	Activity concentration (μ Ci/ml)	Activity flow rate (μ Ci/h)
DIDPA raffinate	0.1 N	212.3	$<1 \times 10^{-2}$	<2.12
	0.5 N	209.9	$<1 \times 10^{-2}$	<2.10
RE, Am, Cm	0.1 N	101.8	1.02×10^2	1.04×10^4
	0.5 N	101.6	1.09×10^2	1.11×10^4
DIDPA. (Org.)	0.1 N	401.5	7.05×10^{-3}	2.83
	0.5 N	399.2	5.18×10^{-3}	2.07

Table 6 Distribution of γ -activities in DIDPA extraction
with 0.1M HNO₃ scrubbing solution

Fraction	Flow rate (ml/h)	Activity concentration (μ Ci/ml)	Activity flow rate (μ Ci/h)
DIDPA raffinate (No.1 Aq.)	212.3	¹⁵⁴ Eu — ¹⁴⁴ Ce — ¹⁰⁶ Ru 1.23×10^2 ¹²⁵ Sb 1.69×10^1 ¹³⁷ Cs 3.60×10^3	— — 2.61×10^4 3.59×10^3 7.64×10^5
RE, Am, Cm (No.12 Aq.)	101.8	¹⁵⁴ Eu 1.35×10^2 ¹⁴⁴ Ce 1.80×10^2 ¹⁰⁶ Ru 4.01×10^0 ¹²⁵ Sb 2.94×10^0 ¹³⁷ Cs $<10^{-2}$	1.37×10^4 1.83×10^4 4.08×10^2 2.99×10^2 <1
DIDPA (No.16 Org.)	401.5	¹⁵⁴ Eu 1.5×10^0 ¹⁴⁴ Ce 1.0×10^0 ¹⁰⁶ Ru 1.4×10^0 ¹²⁵ Sb 1.44×10^0 ¹³⁷ Cs Δ	6.0×10^2 4.0×10^2 5.6×10^2 5.78×10^2 Δ

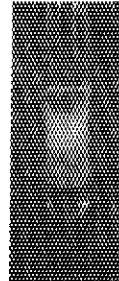


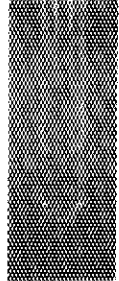
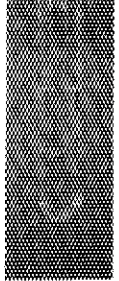
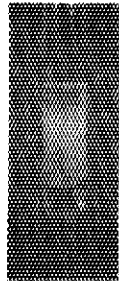

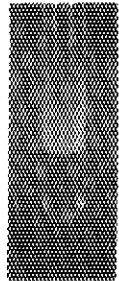
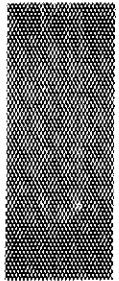
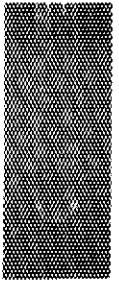
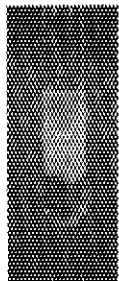
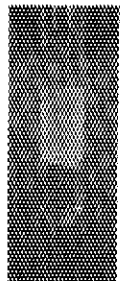
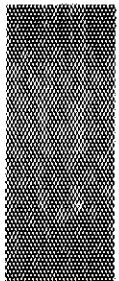
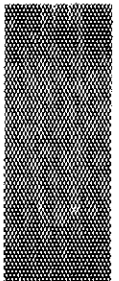
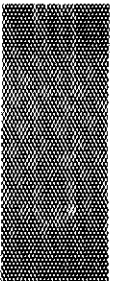
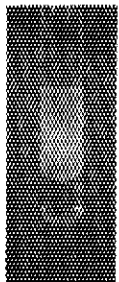
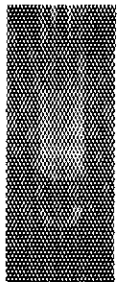
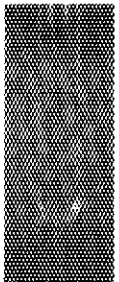
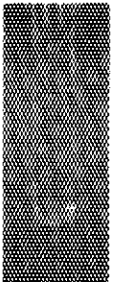
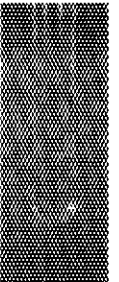
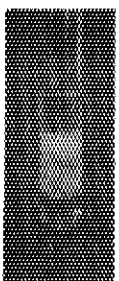

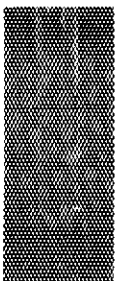
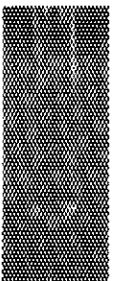
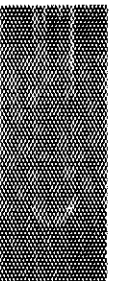
Table 7 Distribution of γ -activities in DIDPA extraction
with 0.5M HNO₃ scrubbing solution

Fraction	Flow rate (ml/h)	Activity concentration (μ Ci/ml)	Activity flow rate (μ Ci/h)
DIDPA raffinate (No.1 Aq.)	209.9	¹⁵⁴ Eu — ¹⁴⁴ Ce — ¹⁰⁶ Ru 1.13×10^2 ¹²⁵ Sb 1.21×10^1 ¹³⁷ Cs 3.47×10^3	— — 2.37×10^4 2.54×10^3 7.28×10^5
RE, Am, Cm (No.12 Aq.)	101.6	¹⁵⁴ Eu 1.55×10^2 ¹⁴⁴ Ce 1.80×10^2 ¹⁰⁶ Ru 6.34×10^0 ¹²⁵ Sb 3.75×10^0 ¹³⁷ Cs Δ	1.57×10^4 1.83×10^4 6.46×10^2 3.81×10^2 Δ
DIDPA (No.16 Org.)	399.2	¹⁵⁴ Eu 6.30×10^{-1} ¹⁴⁴ Ce 4.13×10^0 ¹⁰⁶ Ru 8.10×10^{-1} ¹²⁵ Sb 1.44×10^0 ¹³⁷ Cs $<10^{-2}$	2.51×10^2 1.65×10^3 3.23×10^2 5.75×10^2 <4

Table 8 Decontamination factor in inorganic ion exchange process

Fraction	Collected fraction (liter)	Decontamination factor				
		¹⁰⁶ Ru	¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co	⁹⁰ Sr	Total α
No.1	0.53 ~ 0.58	4.37×10^1	$>2.5 \times 10^6$	$>5 \times 10^3$	3.6×10^6	$>1.1 \times 10^6$
No.2	1.24 ~ 1.29	1.12×10^1	"	"	3.9×10^5	$>1.1 \times 10^6$
No.3	4.62 ~ 4.67	8.56×10^0	"	"	1.4×10^5	$>5.6 \times 10^5$
No.4	6.09 ~ 6.14	8.87×10^0	"	"	1.6×10^5	$>1.8 \times 10^5$
No.5	7.37 ~ 7.39	9.85×10^0	"	"	1.5×10^5	$>2.6 \times 10^5$
No.6	9.45 ~ 9.47	7.39×10^0	"	"	1.6×10^5	$>1.8 \times 10^5$
No.7	10.87 ~ 10.88	2.08×10^0	2.5×10^5	2.6×10^1	⁹⁰ Y	1.2×10^2

Table 9 The third-phase formation in extraction
of iron with 0.5M DIDPA-0.1M TBP-n.p.

HNO_3 (N) \ Fe (M)	0.0380	0.0285	0.0190	0.0114	0.0038
0.25					
0.50					
0.75					
1.00					
4.00					

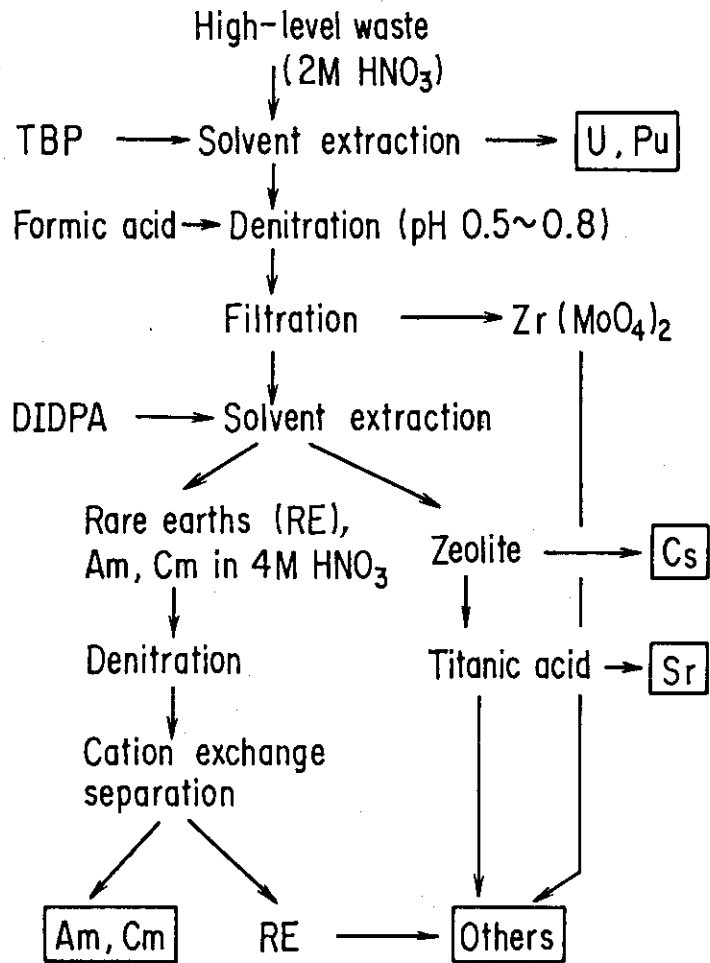


Fig.1 Flow-sheet for the partitioning of high-level waste

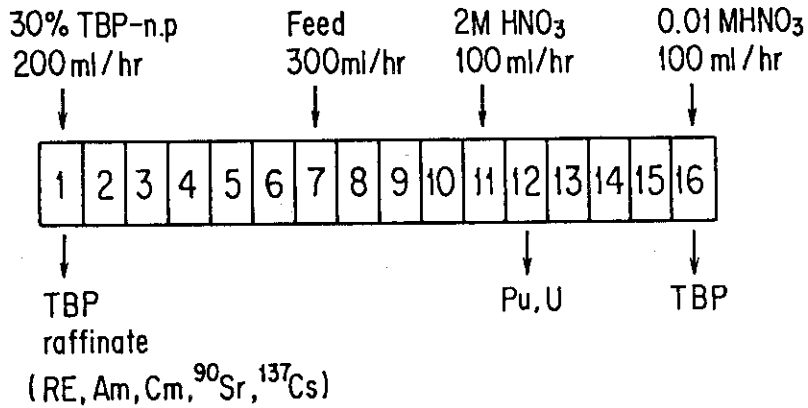


Fig.2 Operating conditions of the mixer settler for extraction of Pu and U with TBP

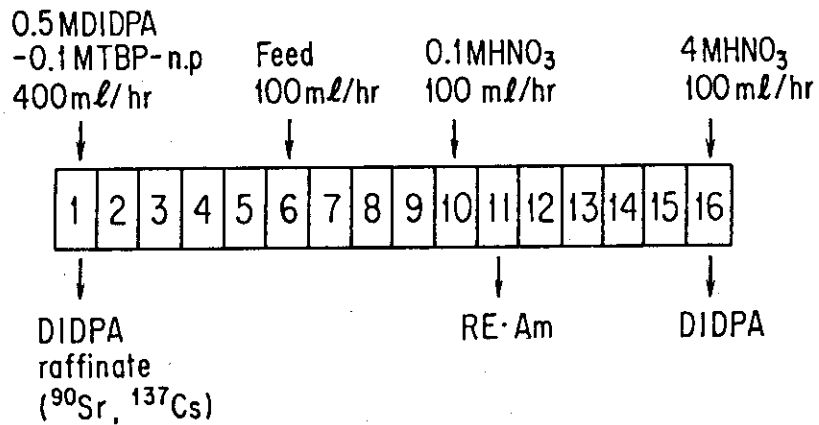


Fig.3-1 Operating conditions of the mixer settler for extraction of RE and Am with DIDPA at the first time

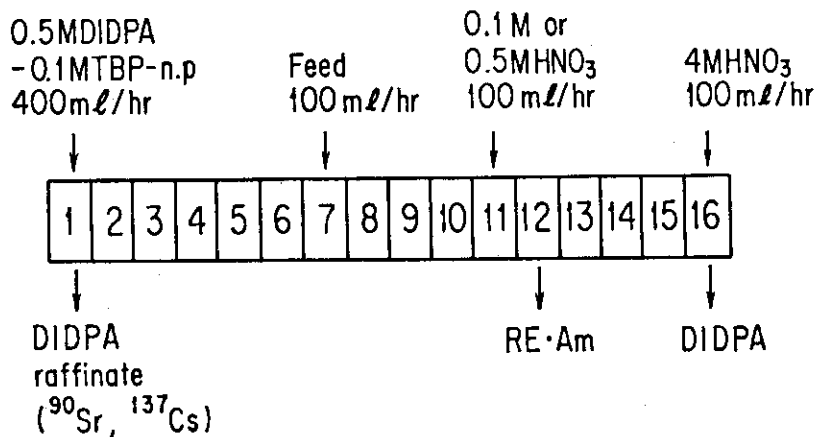


Fig.3-2 Operating conditions of the mixer settler for extraction of RE and Am with DIDPA at the second time

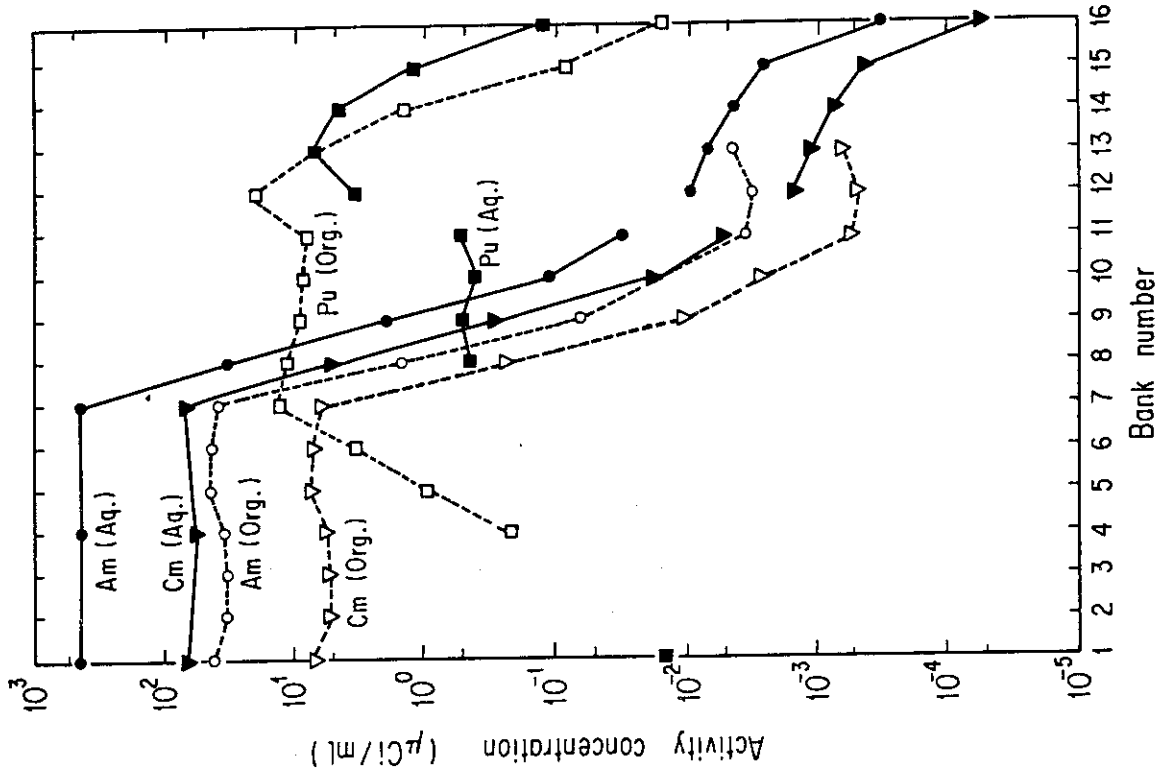


Fig. 5 Concentration profile for α -activities in the mixer settler used for TBP extraction

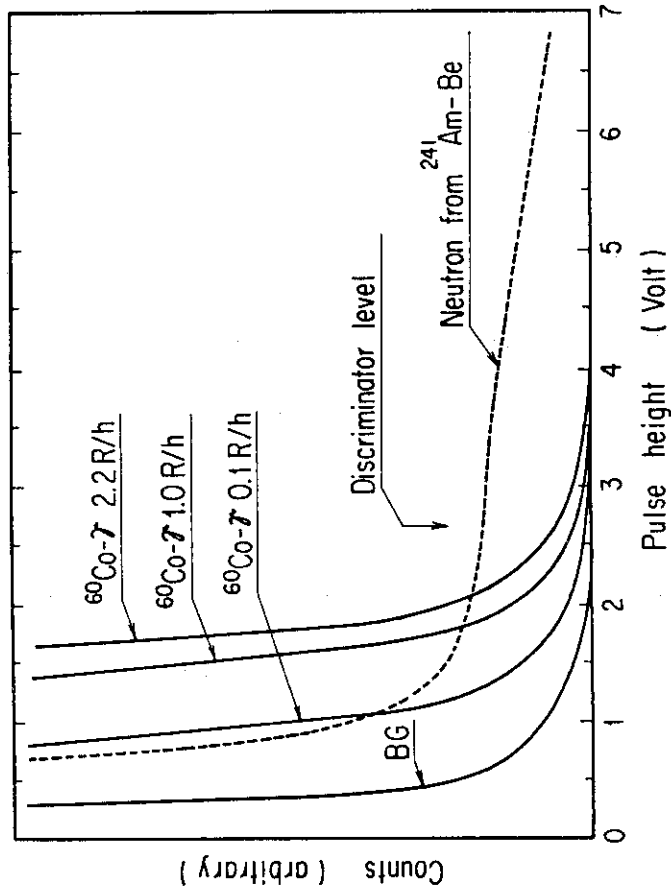


Fig. 4 Characteristics of neutron detector

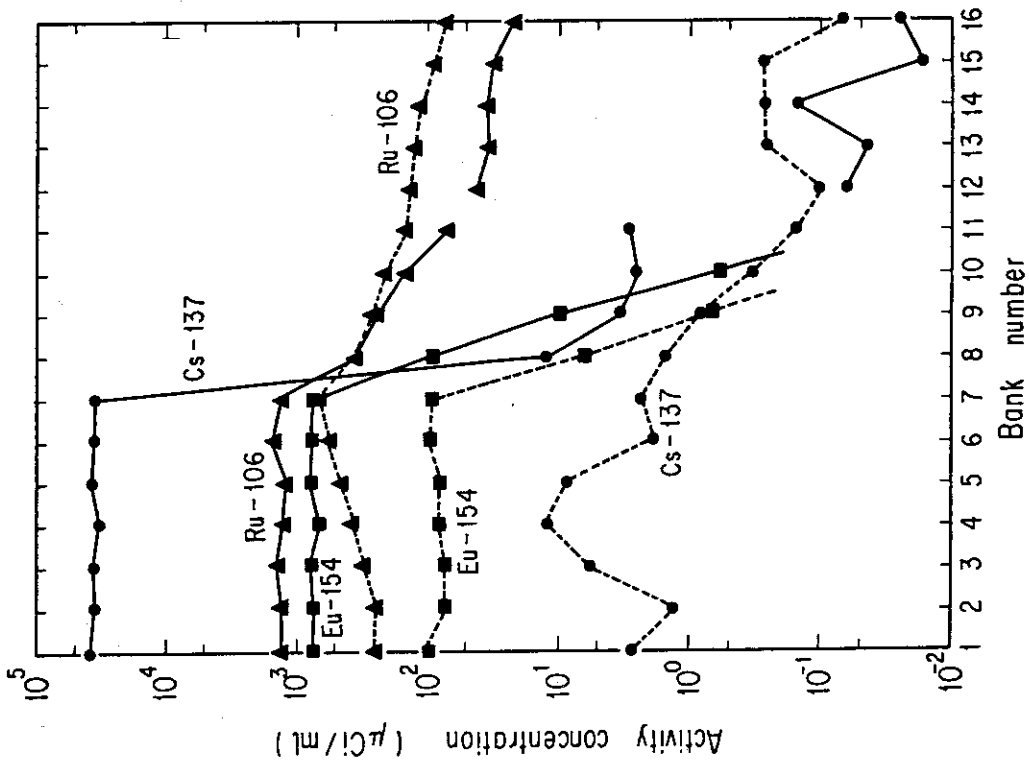


Fig. 7 Concentration profile for γ -activities in the mixer settler used for TBP extraction

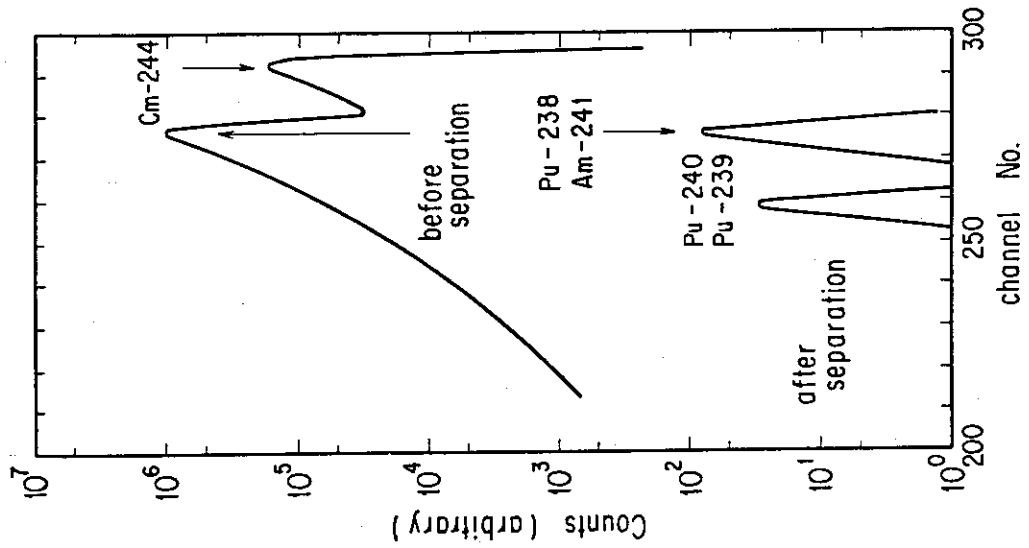


Fig. 6 α -Spectra before and after anion exchange separation of Pu

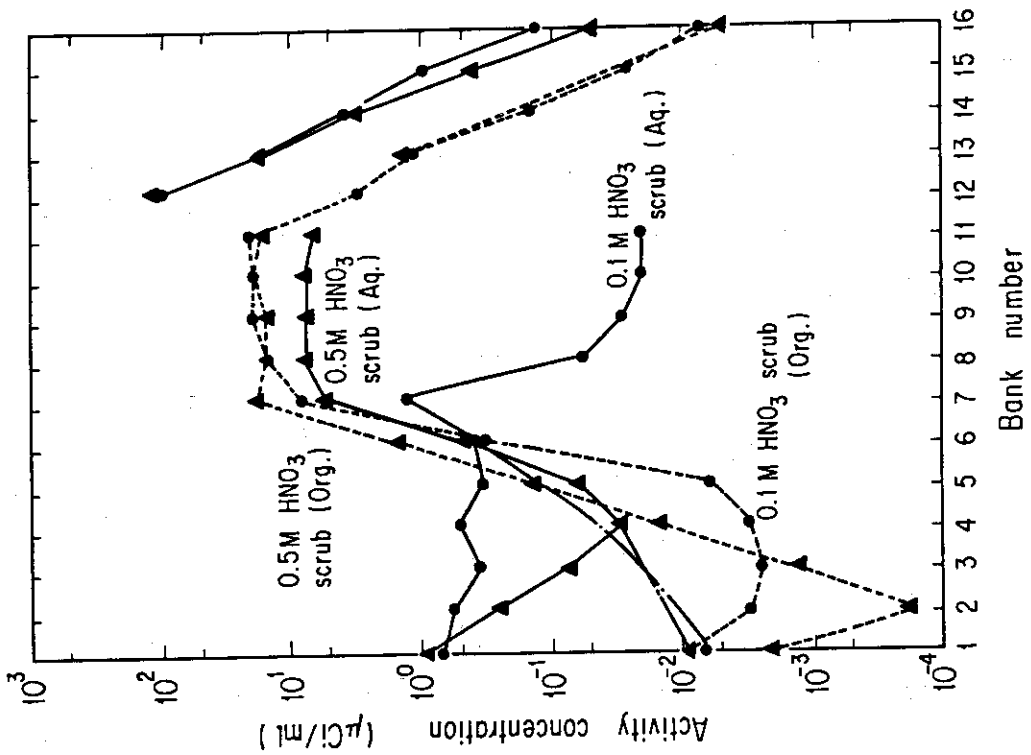


Fig. 8 Concentration profile for α -activities in the mixer settler used for DIDPA extraction with 0.1M and 0.5M HNO₃ scrubbing solution

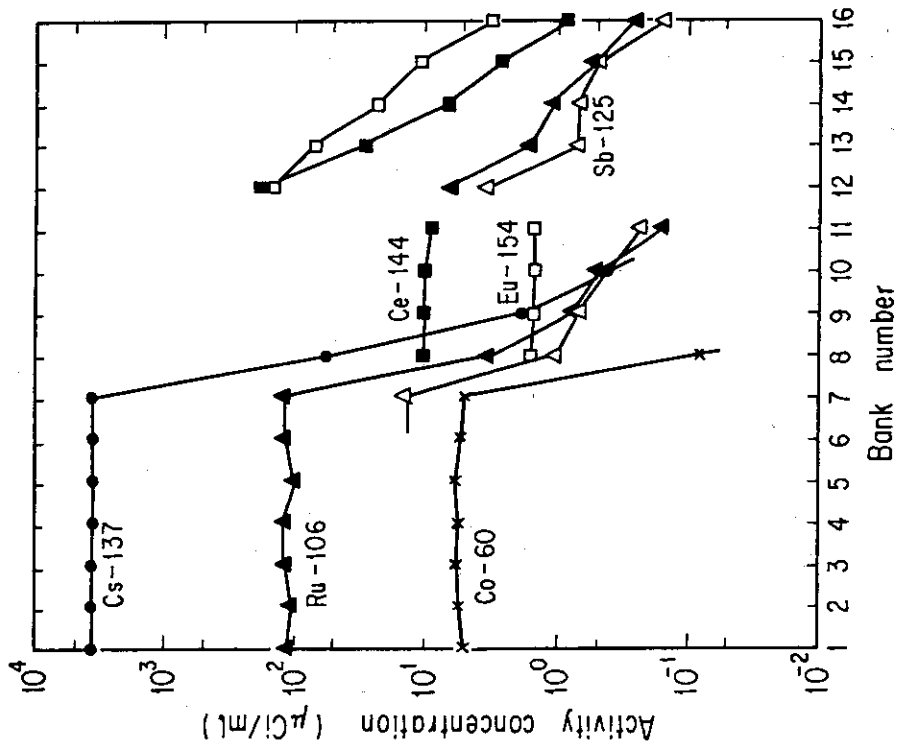


Fig. 9 Concentration profile for γ -activities of aqueous phase in the mixer settler used for DIDPA extraction

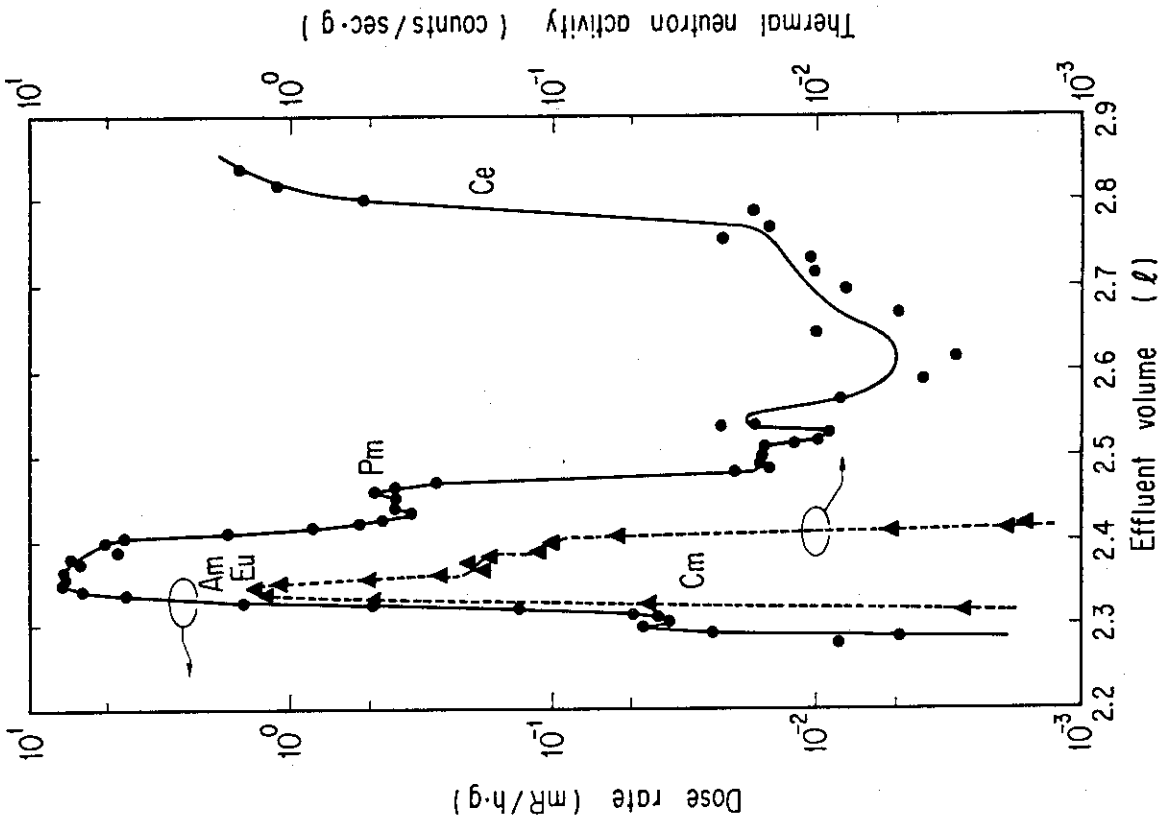


Fig.11 Elution of transplutonium elements and rare earths from cation exchanger column with DTPA

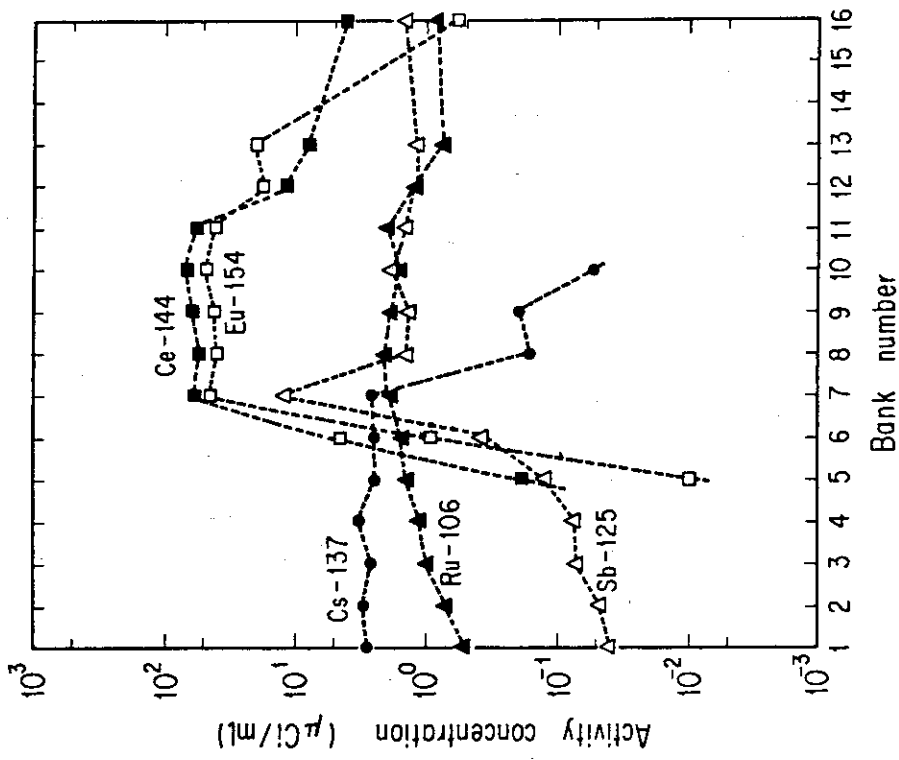


Fig.10 Concentration profile for γ -activities of organic phase in the mixer settler used for DIDPA extraction

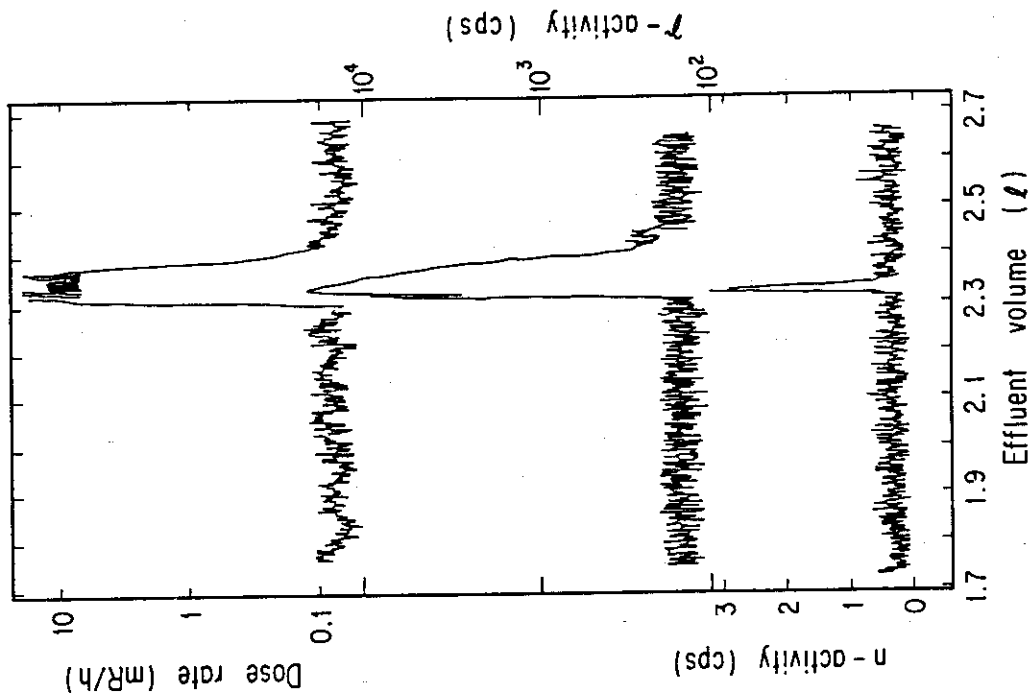


Fig.12 Elution curves obtained with neutron detector, NaI(Tl) scintillation counter and area monitor

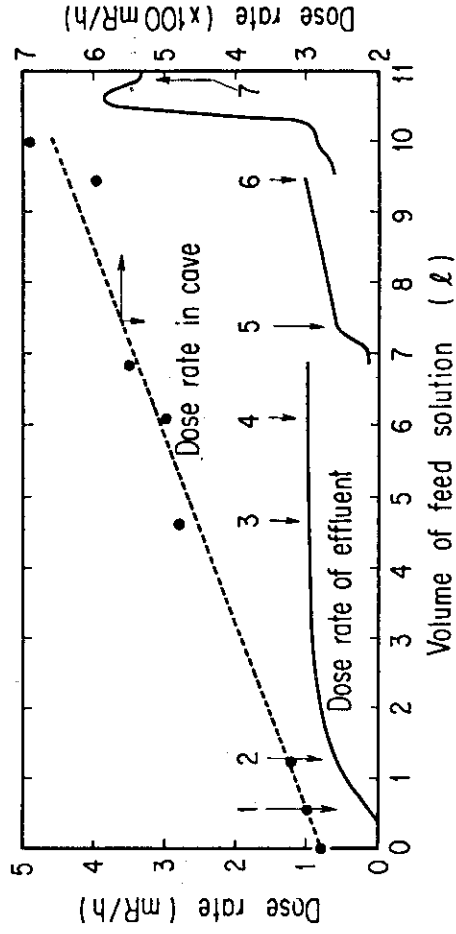


Fig.13 Change of the activity concentration of the effluent from inorganic ion exchanger column and increase of the dose rate from the column