

JAERI-M

9627

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

1981年8月

久保田益充・山口五十夫・中村 治人  
館盛 勝一・佐藤 彰

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、複製などのお問い合わせは、日本原子力研究所技術情報部（茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。

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.

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

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

久保田益充・山口五十夫・中村治人

館盛勝一・佐藤 彰<sup>+</sup>

(1981年7月25日受理)

高レベル再処理廃液中に含まれる超ウラン元素、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 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する、また $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 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、溶媒抽出法とイオン交換法を組合せた群分離法について、1979年7月に完成した群分離試験装置を用いて、2回のコールド試験と2回のセミホット試験を実施した結果について、主としてセミホット試験の結果を中心としてまとめたものである。これらの試験では、抽出器中の乳濁及び脱硝容器内での泡立ちの現象が生じたが、それぞれ解決策を見出すことができた。 $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ の回収には無機イオン交換体カラムの設計に問題が残るが、群分離の第1目標としている超ウラン元素は99.9%以上の収率で分離することができた。今後は、高レベル廃液を動燃から搬入するための輸送容器の整備及び群分離装置の性能試験を引き続き進め、56年度中には動燃再処理施設の高レベル廃液1kCiを使用する群分離試験を行う予定である。

Development of Partitioning Method - Cold and Semihot  
Experimental Works with Partitioning Testing Apparatus

Masumitsu KUBOTA, Isoo YAMAGUCHI, Haruto NAKAMURA,  
Shoichi TACHIMORI and Akira SATO<sup>+</sup>

Division of Environmental Safety Research,  
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received July 25, 1981)

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

The present paper describes the results of mainly 2 times semihot experimental works and of 2 times cold experimental works on the partitioning method consisting of solvent extraction and ion exchange by using the partitioning testing apparatus constructed in July of 1979. In these works a few troubles such as emulsification in the solvent extraction apparatus and foaming in the denitration vessel were evolved and solutions to these troubles could be found out individually.

Even though there is a problem on designing an inorganic ion exchanger column for recovering  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$ , transuranium elements which is the first objective in the partitioning could be separated in the yield over 99.9 %.

Complete provision of the cask for transporting a high-level liquid waste from PNC and performance tests for the partitioning testing apparatus will be continued and the partitioning method will be examined with 1 kCi of high-level liquid waste from PNC in the fiscal year of 1981.

Keywords: Fuel Reprocessing Waste, Partitioning, Transuranium Elements, Elements, Strontium-90, Cesium-137, Solvent Extraction, Ion Exchange

---

<sup>+</sup>) Division of Radioisotopes Production, JAERI

## 目 次

1. 序 論	1
2. 群分離フローシートの概略, 試験原液, 測定	2
2.1 群分離フローシート	2
2.2 試験原液	2
2.3 放射能の測定	2
3. ケーブでの群分離試験	4
3.1 TBP 抽出のための原液調製	4
3.2 TBP による Pu の抽出	4
3.3 TBP raffinate フラクシヨンの脱硝 (DIDPA 抽出のための原液調製)	9
3.4 DIDPA による RE・Am の抽出	11
3.5 RE・Am フラクシヨンの濃縮と脱硝	15
3.6 イオン交換カラムによる RE と Am の分離	15
3.7 DIDPA raffinate フラクシオンからの $^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ の無機イオン 交換体による分離	16
4. 群分離試験中に発生した化学的問題点の解明	20
4.1 TBP raffinate フラクシヨンの脱硝時における発泡現象	20
4.2 DIDPA 抽出時における乳濁現象	20
5. 群分離試験装置の改良	22
6. 結 言	22
文 献	24

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Outline of flowsheet for partitioning, testing original solution, measurement .....	2
2.1 Flowsheet for partitioning .....	2
2.2 Testing original solution .....	2
2.3 Measurement of activity .....	2
3. Partitioning test with cave .....	4
3.1 Preparation of feeding solution to TBP extraction .....	4
3.2 Extraction of Pu with TBP .....	4
3.3 Denitration of TBP raffinate fraction (preparation of feeding solution to DIDPA extraction) .....	9
3.4 Extraction of RE·Am with DIDPA .....	11
3.5 Concentration and denitration of RE·Am fraction .	15
3.6 Mutual separation of RE and Am with ion exchanger column .....	15
3.7 Separation of $^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ from DIDPA raffinate fraction with inorganic ion exchanger .....	16
4. Elucidation of chemical problems evolved in partitioning test .....	20
4.1 Foaming in denitration of TBP raffinate fraction .....	20
4.2 Emulsification in DIDPA extraction .....	20
5. Improvement of partitioning testing apparatus .....	22
6. Conclusion .....	22
References .....	24

## 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の全量をガラス固化体とするよりも、半減期や放射能毒性に応じて、超ウラン元素、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  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行っている<sup>1), 2)</sup>。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分離フローシートに基づいて群分離装置をケーブ内に設置し、そのフローが実際の高レベル再処理廃液の処理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ことであった。

1977年初め頃までに開発してきた群分離フローシートのケーブ内装置による試験の結果は JAERI-M 7206<sup>3)</sup> にまとめられているが、その後ケーブ内装置を解体し、約 1 kCi の再処理廃液が使用できるよう、ケーブの改造と新しい群分離試験装置の組込みを行ってきた。

本報は 1979 年 7 月以降に実施された、本装置による群分離試験の結果についてまとめたものである。なお、ケーブの改造と新たに設置した群分離試験装置の詳細については JAERI-M 9049<sup>4)</sup> にまとめられているので、本報では装置の説明については割愛する。

ケーブの改造と新しい群分離試験装置の組込みの間にも、群分離フローシートの改良を進めた。特に大幅な改良は、次のようなものである。

- (1) 超プルトニウム元素の抽出剤として DEHPA (di-2-ethyl hexyl phosphoric acid) から新しい抽出剤 DIDPA (di-isodecyl phosphoric acid)<sup>5), 6)</sup> に変更した。このことにより、抽出時における再処理廃液の pH を 2 から 0.5 に低下することが可能となり、抽出に先立って行う再処理廃液の脱硝時<sup>7), 8)</sup> における沈澱への超ウラン元素の共沈率を 0.1 % 以下にすることができた<sup>9)</sup>。
- (2) 共抽出した超プルトニウム元素と希土類元素の分離には、これまで通常のイオン交換法を用いてきたが、放射線によるイオン交換樹脂の劣化<sup>10)</sup> とカラム内での気泡の発生を防止するため、加圧型のイオン交換カラムを開発した<sup>11)</sup>。
- (3) DEHPA によって $^{90}\text{Sr}$  を抽出する方法を改め、無機イオン交換体（チタン酸）カラムに廃液を通すことで $^{90}\text{Sr}$  を吸着する方法とした。このことにより、吸着後の無機イオン交換体はガラス固化体よりもすぐれた固化体<sup>12)</sup> として、地層処分の可能性が高まる。

1979 年 7 月以降においても、ケーブでの群分離試験の結果をふまえて、群分離フローシートの改良を進めてきた。本報は、1979 年 7 月から 1980 年 12 月までに群分離試験装置によって行ってきた 2 回のコールド試験と 2 回のセミホット試験の結果について主として、セミホット試験の結果を中心としてまとめたものである。

## 2. 群分離フローシートの概略、試験原液、測定

### 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<sup>2)</sup>。その特徴は、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 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は pH 0.5 に調整した溶液から DIDPA で抽出する、4) 超プルトニウム元素と希土類元素は、加圧型の陽イオン交換カラムで分離する、5) Cs と Sr は無機イオン交換体に吸着する、ことなどである。

### 2.2 試験原液

ケーブルでの群分離試験では再処理高レベル廃液として、Table 1 に示すような貴金属元素を含む模擬再処理廃液を主として使用したが、単独の工程のみを試験するようなコールド試験の場合には、貴金属元素を含まない模擬再処理廃液や単純組成の溶液を試験原液として使用することもあった。なお、第 1 回セミホット試験では貴金属元素を含む模擬再処理廃液 900 ml に原研再処理廃液 20 ml (～4 mCi) を加えたものを TBP 抽出の時の試験原液として、また DIDPA 抽出の時には、貴金属元素を含む模擬再処理廃液 1,000 ml に原研再処理廃液 10 ml (～2 mCi) と <sup>241</sup>Am トレーサ (～30 μCi) を加えたものを試験原液として使用した。

第 2 回セミホット試験では、原研再処理廃液 9 l を約 6 年前に同じケーブル内でイオン交換分離した時<sup>13)</sup>の RE・Am フラクション (4 NHNO<sub>3</sub>, 6 l, ～90 mCi) に原研再処理廃液約 8 ml (～1.6 mCi) を加えた溶液を試験原液として使用した。なお、セミホット試験で使用した試験原液に含まれる超ウラン元素の量は、極めて低くいずれの場合も 1 mg 以下である。

### 2.3 放射能の測定

1) α 放射能の測定 ケーブル内群分離試験装置でサンプリングした溶液については、その一部についてアルカリ滴定法による酸濃度の定量を行った。残りの溶液はそれぞれ α 放射能及び γ 線スペクトル測定用の試料とした。

α 放射能測定用試料の調製では、溶液の一部をステンレス製試料皿に採取したのち、赤外線ランプの下で乾燥した。その後、試料全体を高周波誘導加熱装置により 500～600 °C に加熱して α 放射能測定用試料とした。α 放射能強度の測定には、ガスフロー型の比例計数管を、また α 線スペクトルの測定には Si 半導体を備えた波高分析器を使用した。α 線スペクトル測定により <sup>239</sup>Pu と <sup>241</sup>Am を定量することはしばしば測定試料の調製状態が悪く、不可能であったが <sup>239</sup>Pu よりも <sup>241</sup>Am の α 線エネルギーが高いことを利用して、試料中に <sup>241</sup>Am が含まれているかどうかを確認することができた。



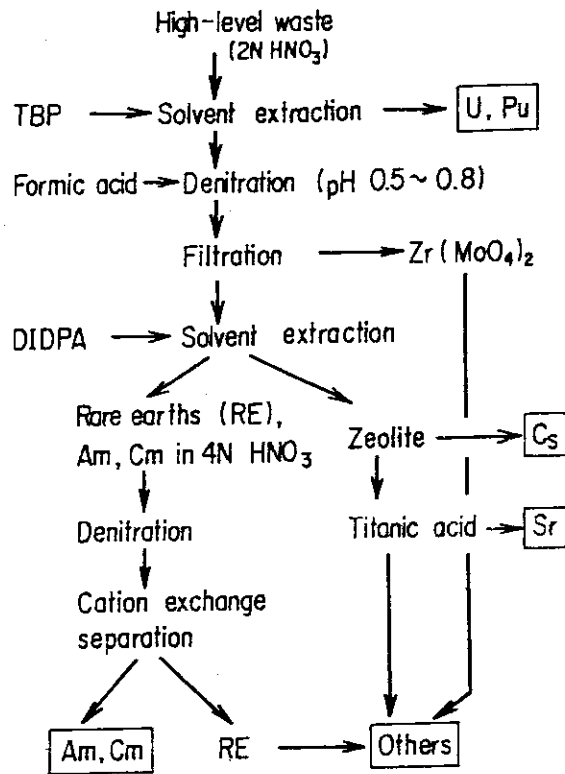


Fig. 1 Flow-sheet for the partitioning of high-level waste

Table 1 Chemical composition of the simulated high-level waste

	Estimated waste (M)	Simulated waste (M)		Estimated waste (M)	Simulated waste (M)
H <sup>+</sup>	2.0	2.0	Ru	0.034	0.034
Fe	0.038	0.038	Rh	0.0080	0.0080
Cr	0.0091	0.0091	Pd	0.018	0.018
Ni	0.0060	0.0061	Ag	0.00085	-
Al	0.00076	-	Cd	0.00085	-
Na	0.076	0.076	Te	0.0068	0.0068
U	0.0076	-	Y	0.0084	0.0084
Pu	0.00095	-	La	0.0147	-
NO <sub>3</sub>	3.0	3.0	Ce	0.0330	0.0477
PO <sub>4</sub>	0.0023	-	Pr	0.0137	0.0137
SiO <sub>3</sub>	0.0076	-	Nd	0.0434	0.0446
Mo	0.069	0.069	Pm	0.0012	-
Tc	0.015	-	Sm	0.0086	0.0115
Sr	0.0165	0.0165	Eu	0.0019	-
Ba	0.0207	0.0207	Gd	0.0010	-
Cs	0.0371	0.0371	Am	0.0012	-
Rb	0.0074	0.0074	Cm	0.00025	-
Zr	0.069	0.069			

2)  $\gamma$ 線スペクトルの測定 溶液の一部をポリエチレン製棒ビンに採取したのち、NaIあるいはGe(Li)検出器を備えた波高分析器により、 $\gamma$ 線スペクトルを測定した。測定の対象とした核種は、主に $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{155}\text{Eu}$ であった。

### 3. ケーブでの群分離試験

各工程ごとに試験の内容と主な結果について述べる。

#### 3.1 TBP抽出のための原液調製

第1回セミホット試験では、原研再処理廃液を含む模擬再処理廃液約1ℓを100℃まで加熱し、沈澱するものを予め除く操作を行った。このことにより、実際の高レベル再処理廃液により類似した組成の溶液を調製した。加熱した溶液を一夜放置後、沈澱を汙別した。汙液については、そのままTBP抽出のための原液とした。沈澱は酸に溶解し50mlの溶液の一部について $\alpha$ 放射能を測定した。この結果、模擬再処理廃液の加熱処理によって0.9%のPuが共沈することがわかった。

第2回セミホット試験では、原研再処理廃液9ℓをイオン交換分離した時のRE・Amフラクションと原研再処理廃液8mlをケーブ内のタンクに移した時点で3.21NHNO<sub>3</sub>溶液約7.1ℓとなったので、これをTBP抽出のための原液として約2NHNO<sub>3</sub>溶液1～1.5ℓにする必要があった。このため2ℓづつを脱硝容器に移し、約80℃に加熱したのち、硝酸量の1.4倍当量のギ酸を添加し、約2時間脱硝した。その後、容器温度を140℃に設定して濃縮した。液量が約500mlに低下したところで加熱を停止し、濃縮液を別の容器に移した。このような脱硝と濃縮の操作を4回繰り返した。その後、濃縮液をすべて脱硝容器に入れ全量を約1ℓに濃縮した。溶液の酸性度は、1.58Nとなった。この溶液に4N HNO<sub>3</sub>を加えて2.0N HNO<sub>3</sub>溶液とした。

#### 3.2 TBPによるPuの抽出

第1回及び第2回セミホット試験でのミキサーセトラの運転条件をFig. 2に示す。ミキサー

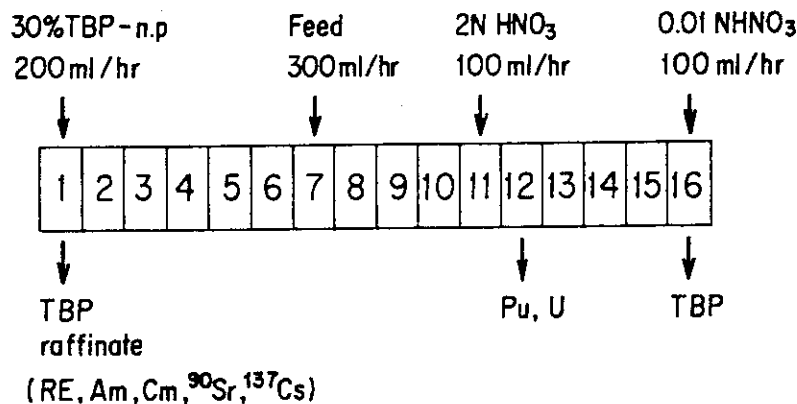


Fig. 2 Operating conditions of the mixer settler for extraction of Pu with TBP at the 1st and 2nd semihot experimental works

2)  $\gamma$ 線スペクトルの測定 溶液の一部をポリエチレン製棒ビンに採取したのち、NaIあるいはGe (Li) 検出器を備えた波高分析器により、 $\gamma$ 線スペクトルを測定した。測定の対象とした核種は、主に $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{154}\text{Eu}$ 、 $^{155}\text{Eu}$ であった。

### 3. ケーブでの群分離試験

各工程ごとに試験の内容と主な結果について述べる。

#### 3.1 TBP抽出のための原液調製

第1回セミホット試験では、原研再処理廃液を含む模擬再処理廃液約1ℓを100℃まで加熱し、沈澱するものを予め除く操作を行った。このことにより、実際の高レベル再処理廃液により類似した組成の溶液を調製した。加熱した溶液を一夜放置後、沈澱を汙別した。汙液については、そのままTBP抽出のための原液とした。沈澱は酸に溶解し50mℓの溶液の一部について $\alpha$ 放射能を測定した。この結果、模擬再処理廃液の加熱処理によって0.9%のPuが共沈することがわかった。

第2回セミホット試験では、原研再処理廃液9ℓをイオン交換分離した時のRE・Amフラクションと原研再処理廃液8mℓをケーブ内のタンクに移した時点で3.21NHNO<sub>3</sub>溶液約7.1ℓとなったので、これをTBP抽出のための原液として約2NHNO<sub>3</sub>溶液1～1.5ℓにする必要があった。このため2ℓづつを脱硝容器に移し、約80℃に加熱したのち、硝酸量の1.4倍当量のギ酸を添加し、約2時間脱硝した。その後、容器温度を140℃に設定して濃縮した。液量が約500mℓに低下したところで加熱を停止し、濃縮液を別の容器に移した。このような脱硝と濃縮の操作を4回繰り返した。その後、濃縮液をすべて脱硝容器に入れ全量を約1ℓに濃縮した。溶液の酸性度は、1.58Nとなった。この溶液に4N HNO<sub>3</sub>を加えて2.0N HNO<sub>3</sub>溶液とした。

#### 3.2 TBPによるPuの抽出

第1回及び第2回セミホット試験でのミキサーセトラの運転条件をFig. 2に示す。ミキサー

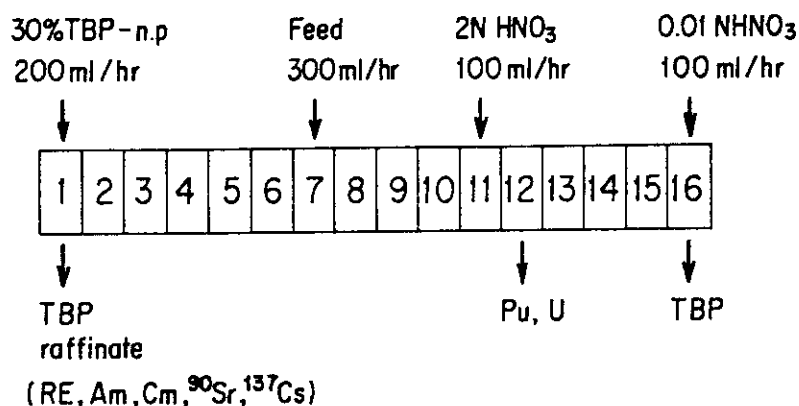


Fig. 2 Operating conditions of the mixer settler for extraction of Pu with TBP at the 1st and 2nd semihot experimental works

セトラに1ℓ以上のフィード原液を通したのち運転を停止し、各バンクから水相及び有機相をサンプリングした。第1回セミホット試験の結果、得られた $\alpha$ 放射能の分布及び溶液の酸性度の変化をFig. 3に示す。また第2回セミホット試験で得られた $\alpha$ 放射能、 $^{154,155}\text{Eu}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の分布及び酸性度の変化をFig. 4に示す。

第1回セミホット試験と第2回セミホット試験の場合で、 $\alpha$ 放射能の分布曲線に多少の差がみられるものの、No.7からNo.1バンクにかけての有機相での $\alpha$ 放射能の減少の傾向は全く一致した。水相については、 $\alpha$ 放射能が減少はしているがその傾向は大きく異なった。この原因は、有機相での $\alpha$ 放射能の減少がPu濃度の減少を示しているのに対し、水相ではPuとAmの両方が検出されていることによる。TBP抽出系においてAmの挙動がEuと同じとした場合、Fig. 4から明らかなようにTBPによってAmはほとんど抽出されず、その分配比は約0.06にすぎない。No.7からNo.1バンクにかけて水相でのAmの濃度が変わらず、Puの濃度が有機相での $\alpha$ 放射能の減少に比例しているとすれば、水相での $\alpha$ 放射能の減少は第1回及び第2回セミホット試験について、Fig. 5及びFig. 6に示すように2成分に分けることができる。ここで実線の傾きは有機相での $\alpha$ 放射能の傾きと一致しており、点線はAmによる $\alpha$ 放射能強度を示している。

この結果から、第1回セミホット試験ではNo.1バンクの水相に含まれる $\alpha$ 放射能の約30%がPuによるものであり、第2回セミホット試験では約7%がPuによるものである。このような解析法が正しいかどうかを実証するため、第2回セミホット試験でのNo.1バンクの水相についてPuとAmの分離定量を次の方法<sup>14)</sup>により行った。

No.1バンクの水相4mlにconc HNO<sub>3</sub> 4mlを添加して、8N HNO<sub>3</sub> 8mlの溶液とし、これを陰イオン交換カラム(Diaion SA-100, 100~200メッシュ, 6mm $\phi$ ×7cm)にフィードした。8N HNO<sub>3</sub> 15mlでカラムを洗滌し、Amを完全にカラムから除いたのち、脱イオン交換水2mlと2N HCl 30mlでPuを溶離した。Amフラクションについてはその一部を、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、HNO<sub>3</sub>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、 $\alpha$ 放射能測定用試料とした。

この結果、No.1バンクの水相に含まれる $\alpha$ 放射能の9.3%がPuによるものであることがわかった。この値は先に求めた値7%とほぼ一致しており、ミキサーセトラ各バンクの $\alpha$ 放射能分布曲線の解析によって、No.1バンクの水相に含まれるPuの量を求めることができることを示している。同時に、TBPによってほとんど抽出されない別の化学形のPuが存在していないことを意味する。

No.7からNo.1バンクにかけてのPuの分配比は、有機相での $\alpha$ 放射能の減少直線と水相でのPu放射能の減少直線とを比較することで求めることができるが、その値は第1回及び第2回セミホット実験系ともほぼ一致し、約2.9であった。このことは模擬再処理廃液を使用した場合でも、原研再処理廃液のみの場合でも、Puの分配比が変化していないことを意味する。

ミキサーセトラから流れ出るTBP raffinate フラクション、Puフラクション、TBPフラクションに含まれる放射能の濃度と1時間当り流れ出る放射エネルギーをTable 2及びTable 3に示す。この結果、第1回セミホット試験ではPuの3.2%がTBP raffinate フラクションに、40%がTBPフラクションに移っていくことがわかった。また第2回セミホット試験では、Puの1.5%がTBP raffinate フラクションに、18%がTBPフラクションに移っていくことがわかった。

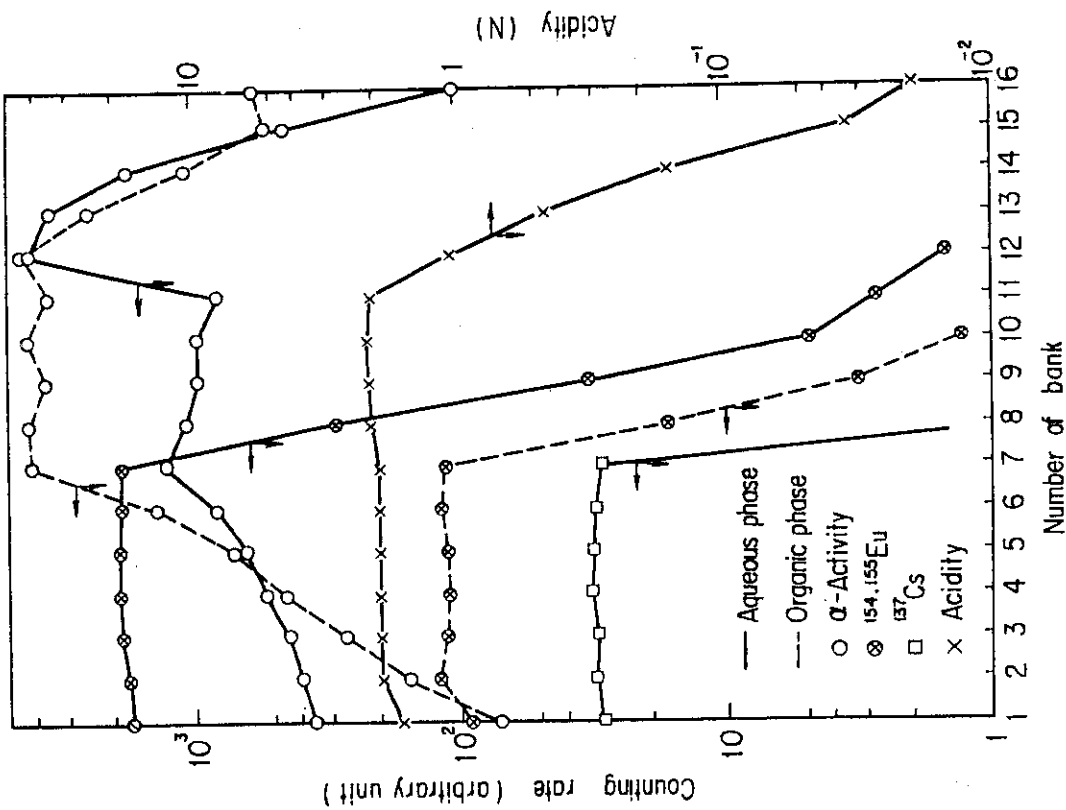


Fig. 3 Concentration profile for  $\alpha$ -activity and  $\text{HNO}_3$  in the mixer settler used for TBP extraction at the 1st semihot experimental works

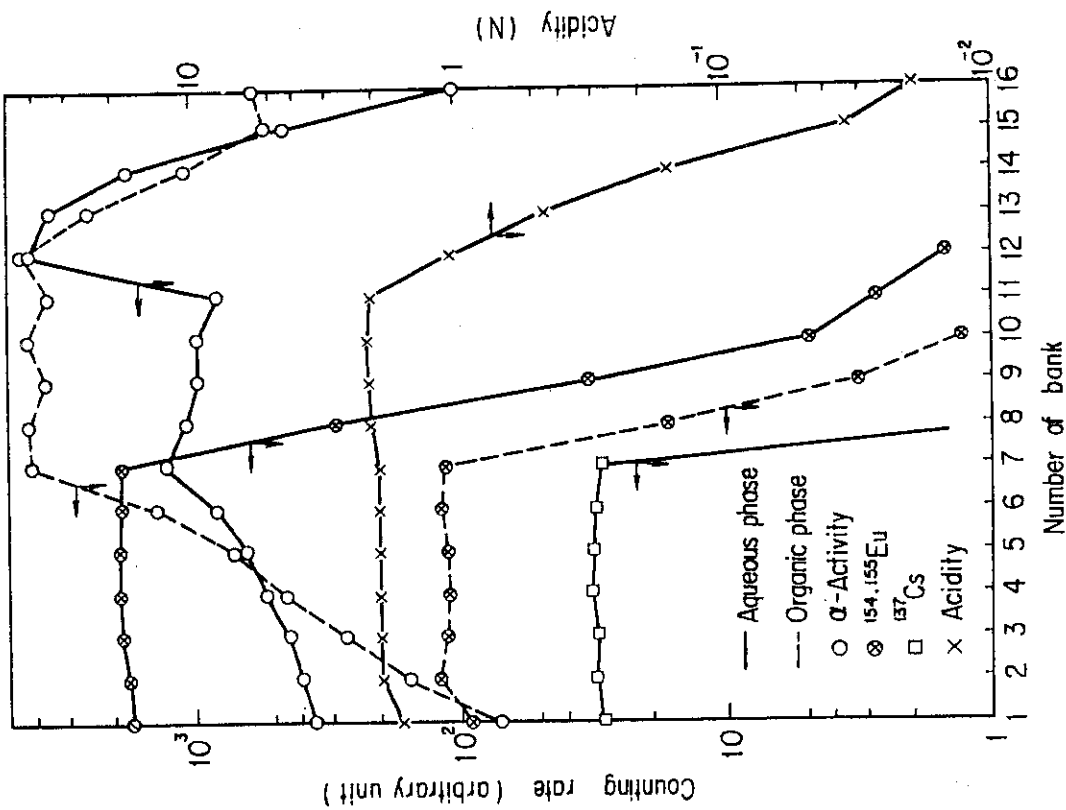


Fig. 4 Concentration profile for  $\alpha$ -activity,  $^{154,155}\text{Eu}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $\text{HNO}_3$  in the mixer settler used for TBP extraction at the 2nd semihot experimental works

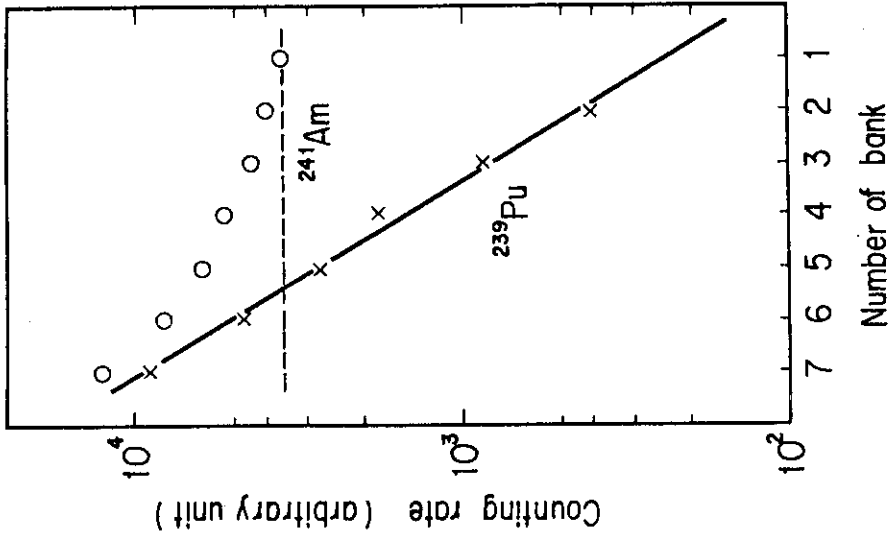


Fig. 6 Analysis of concentration profile curve for  $\alpha$ -activity in the mixer settler at the 2nd semi-hot experimental works

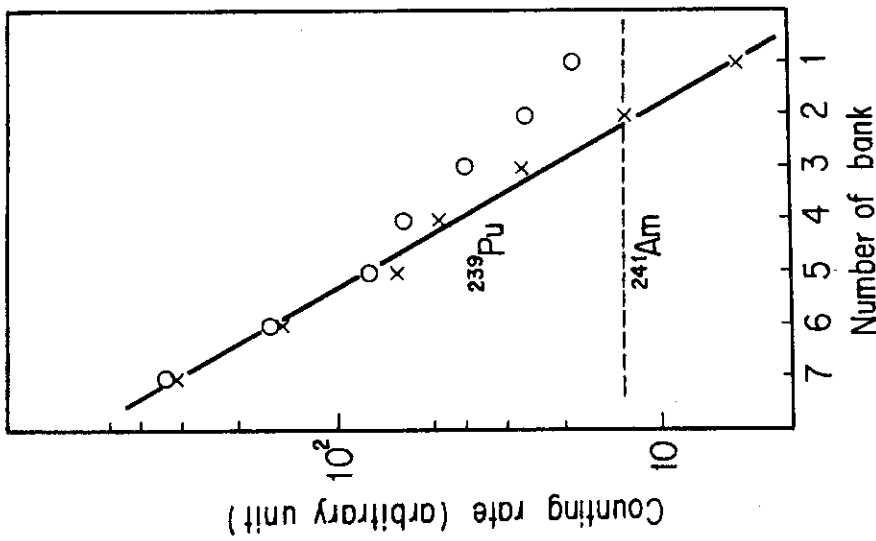


Fig. 5 Analysis of concentration profile curve for  $\alpha$ -activity in the mixer settler at the 1st semi-hot experimental works

Table 2 Distribution of  $\alpha$ -activity during TBP extraction at the 1st semihot experimental works

Fraction	Flow rate (ml/hr)	Activity concentration (counts/0.1ml)	Activity flow rate (counts/hr)
TBP raffinate	$\sim 402$	19 $\left( \begin{array}{l} {}^{241}\text{Am} \ 13 \\ {}^{239}\text{Pu} \ 6 \end{array} \right)$	$7.6 \times 10^4$ $\left( \begin{array}{l} {}^{241}\text{Am} \ 5.2 \times 10^4 \\ {}^{239}\text{Pu} \ 2.4 \times 10^4 \end{array} \right)$
Pu	$\sim 101$	421 ( ${}^{239}\text{Pu}$ )	$4.3 \times 10^5$ ( ${}^{239}\text{Pu}$ )
TBP	$\sim 200$	151 ( ${}^{239}\text{Pu}$ )	$3.0 \times 10^5$ ( ${}^{239}\text{Pu}$ )

Table 3 Distribution of  $\alpha$ -activity during TBP extraction at the 2nd semihot experimental works

Fraction	Flow rate (ml/hr)	Activity concentration (counts/0.1ml)	Activity flow rate (counts/hr)
TBP raffinate	$\sim 403$	3519 $\left( \begin{array}{l} {}^{241}\text{Am} \ 3277 \\ {}^{239}\text{Pu} \ 242 \end{array} \right)$	$1.4 \times 10^7$ $\left( \begin{array}{l} {}^{241}\text{Am} \ 1.3 \times 10^7 \\ {}^{239}\text{Pu} \ 9.8 \times 10^5 \end{array} \right)$
Pu	$\sim 101$	41501 ( ${}^{239}\text{Pu}$ )	$4.2 \times 10^7$ ( ${}^{239}\text{Pu}$ )
TBP	$\sim 198$	5771 ( ${}^{239}\text{Pu}$ )	$1.1 \times 10^7$ ( ${}^{239}\text{Pu}$ )

このことにより、群分離の第1目標である再処理廃液から98%以上のPuを回収するという目的はほぼ達成されており、TBPに抽出されないPuの化学種がほとんど存在しないことから考えて、さらに抽出バンクを増加すればより充分であることもわかった。しかしながら、TBPに抽出されたPuを回収するにはさらに逆抽出用のバンクを増加しても難しく、今後TBPを精製する工程において回収する方法を検討していくことが必要である。

以上は、放射能の挙動について述べたが抽出の際の酸についての物質収支をTable 4, 5に示す。ミキサーセトラに入る酸及び出て行く酸の物質収支は、ほとんど一致している。Puを0.01 N HNO<sub>3</sub>で逆抽出して得られるPuフラクションの濃度は約1 Nに達するが、これはNo. 1からNo. 11バンクの間でTBPに抽出されたHNO<sub>3</sub>がPuと同様に抽出されている結果である。なおTBP中のHNO<sub>3</sub>濃度は、Fig. 3から明らかのように約0.47 Nに達することがわかった。

### 3.3 TBP raffinate フラクションの脱硝 (DIDPA 抽出のための原液調製)

TBP raffinate フラクションのHNO<sub>3</sub>濃度は約2 Nであり、DIDPAによるAm, REのためのフィード原液(pH~0.5)とするためには、ギ酸による脱硝が必要である。この際、TBP raffinate フラクションに添加するギ酸の量は、TBP raffinate フラクションに含まれる金属イオンの種類や濃度などによって変化することから、ケープでの脱硝操作に先立ってTBP raffinate フラクションの少量を用いた脱硝試験を実験室内のフード内に設置した脱硝装置により、行った。

第1回セミホット試験で得られたTBP raffinate フラクション20 mLを100 mLのフラスコに入れ、80°Cにして脱硝したところ、気泡の成長が大きくなり、水冷却管内にまで達した。この現象は長時間持続する傾向を示したため、実験を中止した。この原因については第4章で明らかにするが、いずれにしろケープ内に設置した装置のみを用いて簡単に発泡現象をおさえることが困難と考えられたので、第1回セミホット試験ではTBP raffinate フラクションの脱硝を中止した。このため、DIDPA抽出のための原液としては新たに模擬再処理廃液1 L、原研再処理廃液10 mL及び<sup>241</sup>Amトレーサを混合した溶液を次に述べる方法により、脱硝することで調製した。

混合溶液に添加したギ酸の量は硝酸量の1.53倍当量とし、80°Cで約3時間脱硝した。この際、第2回コールド試験の結果とその原因を探索中に明らかとなったことであるが(第4章参照)、脱硝時の容器の温度についてはDIDPA抽出時の乳濁現象をおさえるため、約80°Cに保つことが必要であった。脱硝後の沈殿は、一夜放置後に汙別した。汙液のpHは0.58となった。沈殿に失われた<sup>241</sup>Amの量は、沈殿のγ線スペクトルの測定から検出限界以下の0.01%以下であることがわかった。なお、脱硝の際にNO<sub>x</sub>吸収塔でHNO<sub>3</sub>として回収された量は0.59グラム当量で脱硝原液に含まれたHNO<sub>3</sub>量の26%であった。

2 Lの脱硝容器内に付着している沈殿の除去には、1 N NaOH 1 Lを100°Cに加熱後、30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 mLを添加して約2時間加熱を続けたのち、4 N HNO<sub>3</sub> 1 Lと30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50 mLを加えた。2時間後にフィルターを通して溶液をタンクに移し、脱硝容器を洗滌した。

第2回セミホット試験では、TBP raffinate フラクションの液量が約2.2 Lとなったので、脱硝容器中で約1 Lに濃縮した。この溶液を一部サンプリングし、実験室のフード内でギ酸による脱硝試験を行った。第1回セミホット試験で認められたような発泡現象はなく(第4章参照)、



Table 4 Mass balance for HNO<sub>3</sub> during TBP extraction at the 1st semihot experimental works

		Acidity (N)	Flow rate (ml/hr)	Mass flow rate (meq/hr)
In	Feed	~ 2.0	~ 300	~ 600
	2NHNO <sub>3</sub>	2.07	102	211
	0.01NHNO <sub>3</sub>	0.0128	101	1.3
	TBP	0	~ 200	0
				~ 812
Out	TBP raffinate	1.77	~ 402	~ 712
	Pu	0.96	~ 101	~ 97
	TBP	0.002	~ 200	~ 0.4
				~ 809

Table 5 Mass balance for HNO<sub>3</sub> during TBP extraction at the 2nd semihot experimental works

		Acidity (N)	Flow rate (ml/hr)	Mass flow rate (meq/hr)
In	Feed	1.92	~ 300	~ 576
	2NHNO <sub>3</sub>	2.07	103	213
	0.01NHNO <sub>3</sub>	0.0107	101	1.08
	TBP	0	198	0
				~ 790
Out	TBP raffinate	1.69	~ 403	~ 679
	Pu	1.03	~ 101	~ 104
	TBP	0	~ 198	~ 0
				~ 783

群分離試験装置での脱硝は可能と判断した。濃縮液に含まれる  $\text{HNO}_3$  量の 1.5 倍当量のギ酸を脱硝容器に添加し、脱硝した。反応後の溶液の酸性度は、0.702 N で pH 0.49 となった。なお NaOH による滴定曲線からは、ほとんどがギ酸溶液と考えられた。

### 3.4 DIDPAによるRE・Amの抽出

第1回セミホット試験でのミキサーセトラの運転条件を Fig. 7 に示す。なお RE・Am の抽出剤としてコールド試験では 0.5 M DIDPA-n.p を使用していたが、抽出中に沈澱が生じやすいこと、相分離が迅速でないこと、DIDPA に抽出された Zr, Fe などの除去が容易でないことなどの理由から、第1回セミホット試験からは TBP を添加し、0.5 M DIDPA-0.1 M TBP-n.p を抽出剤として使用した。

第1回セミホット試験の初期段階では、ミキサーセトラのバンク内に沈澱の生成が認められた。この原因は、実験室での基礎実験からフィード原液に含まれる Fe などの影響によるものと考えられたので、抽出のためのフィード原液の濃度を模擬再処理廃液の濃度の 2 分の 1 にすることにした。このためバンク内の沈澱を除去したのち、2 倍に希釈したフィード原液を再びミキサーセトラに通した。約 1 ℓ のフィード原液を通したのち、ミキサーセトラの運転を停止し、各バンクから有機相、水相をそれぞれサンプリングした。その後再び 0.5 N  $\text{HNO}_3$  溶液をフィード原液としてミキサーセトラを運転し、バンク内を洗滌した。

各バンクの有機相、水相における  $\alpha$  放射能及び  $^{154}, ^{155}\text{Eu}$  の分布を Fig. 8 に示す。 $\alpha$  放射能の分布曲線は  $^{154}, ^{155}\text{Eu}$  の分布曲線と全く一致しており、 $\alpha$  放射能のすべては  $^{241}\text{Am}$  によるものと考えられる。この図から No. 7 のバンクから入ったフィード原液からわずか 4 段の抽出で 99.9% 以上の  $^{241}\text{Am}$  が抽出されていること、また有機相からは 5 段の逆抽出操作で 99.9% 以上が水相に移っていることが明らかである。No. 1 バンクの水相 (DIDPA raffinate 溶液の出口) と No. 16 バンクの有機相 (DIDPA の出口) の放射能濃度を測定して求めた結果によれば、99.96% 以上の  $^{241}\text{Am}$  が抽出されること、また約 0.09% の  $^{241}\text{Am}$  が逆抽出されず有機相に移っていることがわかった。

抽出の際の酸についての物質収支を Table 6 に示す。これからは、ミキサーセトラから出ていく有機相にも約 0.1 N の酸が含まれ、ミキサーセトラに入る酸の約 10% が移っていくことがわかった。

第2回セミホット試験でのミキサーセトラの運転条件を Fig. 9 に示す。第1回セミホット試験のときに比べて、フィード原液の入口を No. 7 から No. 6 バンクに、0.1 N  $\text{HNO}_3$  の入口を No. 11 から No. 10 バンクに、RE・Am フラクシオンの出口を No. 12 から No. 11 バンクに変更した。このことにより 4 N  $\text{HNO}_3$  による逆抽出の段数を増し、その様子を把握できるようにした。

第2回セミホット試験では、抽出操作を開始してから約 2 時間後にフィード原液をミキサーセトラに送るポンプの性能が低下した。このため新たに遠隔で交換ができ、ケーブル外から流速を直接制御できるパルス型ポンプをケーブル内に設置した。約 1.7 ℓ のフィード原液をミキサーセトラに送ったところで抽出操作を停止し、各バンクから有機相と水相の一部をそれぞれサンプリングした。その後再び 0.5 N  $\text{HNO}_3$  600 ml をフィード原液として、ミキサーセトラのバンク内を洗

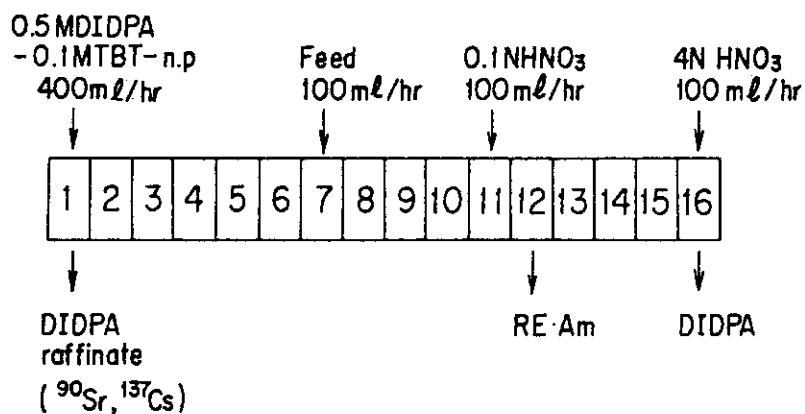


Fig. 7 Operating conditions of the mixer settler for extraction of RE and Am with DIDPA at the 1st semihot experimental works

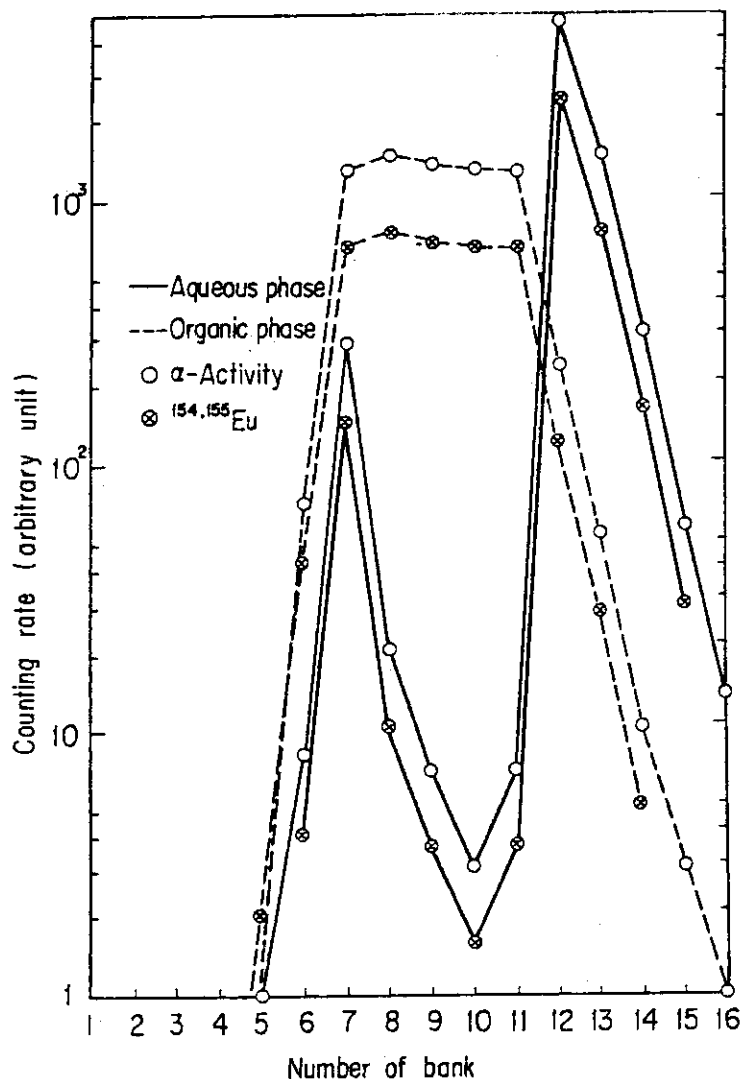


Fig. 8 Concentration profile for α-activity and <sup>154,155</sup>Eu in the mixer settler used for DIDPA extraction at the 1st semihot experimental works

Table 6 Mass balance for HNO<sub>3</sub> during DIDPA extraction at the 1st semihot experimental works

	Acidity (N)	Flow rate (ml/hr)	Mass flow rate (meq/hr)
In {	Feed	~ 0.5	~ 50
	0.1NHNO <sub>3</sub>	0.106	11
	4NHNO <sub>3</sub>	4.22	434
	DIDPA	0	0
			~ 495
Out {	DIDPA raffinate	~ 0.5	~ 100
	RE·Am	3.41	~ 351
	DIDPA	0.122	~ 50
			~ 501

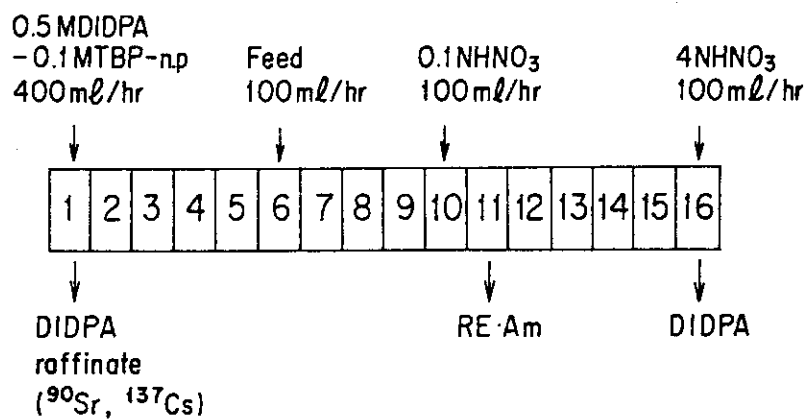


Fig. 9 Operating conditions of the mixer settler for extraction of RE and Am with DIDPA at the 2nd semihot experimental works

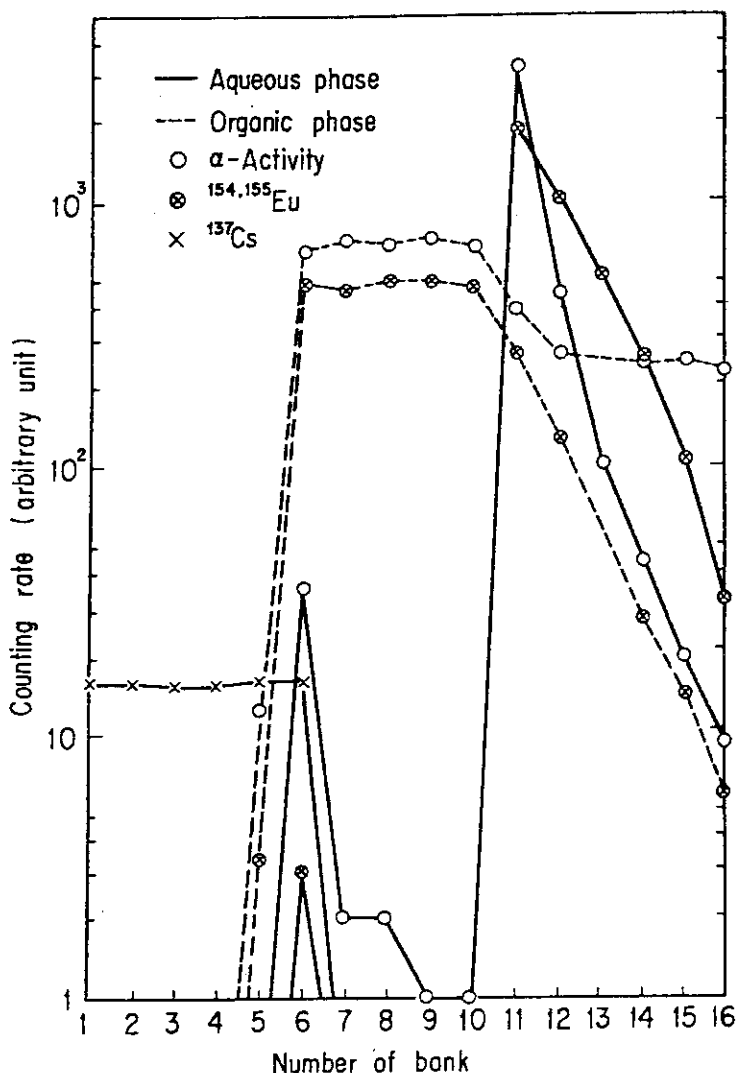


Fig. 10 Concentration profile for  $\alpha$ -activity,  $^{154,155}\text{Eu}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the mixer settler used for DIDPA extraction at the 2nd semihot experimental works

Table 7 Mass balance for  $\text{HNO}_3$  during DIDPA extraction at the 2nd semihot experimental works

	Acidity (N)	Flow rate (ml/hr)	Mass flow rate (meq/hr)
In {	Feed	0.702	96.9
	$0.1\text{NHNO}_3$	0.106	101
	$4\text{NHNO}_3$	4.13	99.0
	DIDPA	0	378
			488
Out {	DIDPA raffinate	0.391	$\sim 198$
	RE·Am	3.70	$\sim 99$
	DIDPA	0.12	$\sim 378$
			$\sim 488$

滲した。

各バンクの有機相、水相における $\alpha$ 放射能、 $^{154},^{155}\text{Eu}$ 及び $^{137}\text{Cs}$ 放射能の分布をFig. 10に示す。No.1からNo.4バンクの水相、有機相では $\alpha$ 放射能が全く検出されず、99.9%以上のPuやAmがDIDPAにより抽出されていることがわかった。この結果は、第1回セミホット試験の結果と非常に良く一致した。しかしながら、第2回セミホット試験では逆抽出操作をNo.11からNo.16までのバンクで行っているにもかかわらず、有機相にはほとんど変らない濃度で $\alpha$ 放射能が検出された。この原因は、 $^{241}\text{Am}$ がEuとほとんど同じ挙動をとることから考えて $^{241}\text{Am}$ によるものではなく、Puによるものであることが $\alpha$ 線スペクトルの測定により確認できた。

第2回セミホット試験での抽出時における酸についての物質収支をTable 7に示す。

### 3.5 RE・Amフラクションの濃縮と脱硝

第1回及び第2回セミホット試験ともDIDPA抽出後のRE・Amフラクションを脱硝容器に移し、容器温度を120℃に設定して約1ℓに濃縮したのち、含まれる硝酸量の1.5倍当量のギ酸を加えて脱硝した。脱硝後の液量は約1.9ℓとした。第2回コールド試験では、この脱硝によって溶液の酸濃度が3.51Nから0.524Nに低下した。この際、分解した $\text{HNO}_3$ の39%が $\text{NO}_x$ 吸収塔により、 $\text{HNO}_3$ として回収された。

### 3.6 イオン交換カラムによるREとAmの分離

カラム温度を70℃にしたのち、1ℓのフィードポンベに脱硝後のRE・Amフラクションを入れ、これを脱イオン交換水で置換しながら第1カラム（内径10mm、長さ150cm、Dowex 50W×8、100～200メッシュ、H型）に圧送した。この際、カラムでの流速は約15ml/minとした。第1カラム通過後の溶液の放射能は、ケーブ地下室に設置したNaI検出器で連続的に測定した。

第1回セミホット試験では、脱硝したRE・Amフラクションを約1.65ℓを流したところで $^{241}\text{Am}$ による放射能が検出された。1.91ℓではほぼ放射能は平衡に達した。このことから、第1カラムはほぼ吸着平衡の状態に達したと判断した。この後はカラムに脱イオン交換水を圧送し、流出液の放射能濃度を検出限界以下とした。

サージポンベ内の脱イオン交換水を溶離剤である0.05M DTPA (diethylene triamine penta acetic acid) 溶液(pH6.5)で置換したのち、第1カラム、第2カラム（内径7.5mm、長さ150cm、Dowex 50W×8、100～200メッシュ、H型）及び第3カラム（内径7.5mm、長さ150cm、Diaion CPK-08、400メッシュ、H型）を連結し、第1カラムに吸着したREとAmの溶離を開始した。この際の溶離剤の流速は10.1ml/minとし、第3カラムからの流出液の放射能強度を吸着の場合と同様、地下室に設けたNaI検出器で40秒ごとに連続的に測定した。またケーブ内では、第3カラムの側面に設置したNaI検出器でカラム内での $\gamma$ 放射能の移動を連続的に測定した。地下室で $\gamma$ 放射能の流出が確認された時点からケーブ内に設置したサンプリング装置の運転を開始し、55秒間隔で流出液をサンプリングした。

溶離剤を1.243 ml通したところで、カラム途中に設置した測定器の放射能強度が最大となり、地下室の測定器では、Fig. 11に示すように1.556 mlから $^{241}\text{Am}$ の溶出が始まった。この結果は、Fig. 12に示す第2回コールド試験で得られたREの溶離曲線の結果と極めてよく一致しており、1.670 mlから1.770 mlで検出されている放射能ピークは $^{90}\text{Y}$ や $^{147}\text{Pm}$ による制動放射線によるものと考えられる。 $^{241}\text{Am}$ の99.9%以上は1.556 mlから1.610 mlの間で溶出されているが、この54 mlの間で溶出されるREの量は、Fig. 12に示すようにNo.1カラムに吸着した全てのREを溶出するのに必要な溶離剤の量が約2,000 mlであることから計算すると、最大に見積もっても全RE量の約3%にすぎない。 $^{241}\text{Am}$ の量がグラム量存在するようになれば、溶離曲線はREの場合と同様に台型となり、REを含まないAmを多量に分離することができるようになる。

第2回セミホット試験では、第1回セミホット試験と全く同様に実験を進めたが、原研再処理廃液のみを用いていることからRE担体の濃度が低く第1カラムはほとんどREで飽和されない状態のまま、0.05 M DTPA (pH 6.5)による溶離を開始した。溶離剤を2,449 ml流したところで、カラム途中での放射能強度が最大となった。地下室では、2,810 ml流したところで $\gamma$ 放射能が検出されるようになった。約2,825 mlで放射能強度は最大となったが、この時点で放射能強度は異常に高く、測定器の作動が不安定になった。このためFig. 13には、ケーブ内で連続的にサンプリングしたフラクションを電離箱型サーベメータにより、測定して求めた溶離曲線を示す。

分離フラクションの $\gamma$ 線スペクトルの測定から、溶離曲線の前端部にみられるピークは $^{154}, ^{155}\text{Eu}$ によるものであり、後部の放射能は $^{144}\text{Ce}$ によるものであることがわかった。 $^{241}\text{Am}$ はEuのピーク前端部で溶出していると考えられるが、REの全量がごくわずかの試料では帯分離法によるAmとREの分離はほとんど意味のないことから、ここでは特に $^{241}\text{Am}$ の溶離曲線を求めなかった。

第2回セミホット試験での目的は、第1カラムにフィードするREの量が少なくなった時に溶出位置がどのように変化するかを調べることであった。この結果、放射能の溶出の始まりは第1回セミホット試験の場合の1.556 mlに比べてきわめておそく、2,810 mlとなった。これは第1カラムの大部分が、展開カラムとして使用された結果によるものである。

### 3.7 DIDPA raffinate フラクションからの $^{137}\text{Cs}$ , $^{90}\text{Sr}$ の無機イオン交換体による分離

第1回セミホット試験の結果得られたDIDPA raffinateフラクションの一部に2 N NaOH溶液を加えてpHを約3.5にした溶液を2, 3日間室温で放置しても沈澱物が生成しないことを確認したのち、ケーブ内のDIDPA raffinateフラクションに2 N NaOHを添加し、pH 3.7の溶液とした。この溶液をケーブ内に設置したポンプにより、無機イオン交換体カラム(ゼネライト; 50 g. オルトチタン酸; 200 g)に通した。流速は約300 ml/hrとし、流出液は1時間ごとにサンプリングした。流出液の一部について、 $^{137}\text{Cs}$ による $\gamma$ 放射能及び $^{90}\text{Sr}$ - $^{90}\text{Y}$ による $\beta$ 放射能強度をそれぞれ測定した。得られた破過曲線をFig. 14に示す。

曲線のうち谷の部分はポンプを一時停止し、一夜放置後に再び運転したことによるもので、その間に吸着がより進行した結果である。フィード原液中の $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ 濃度の1%が流出液に

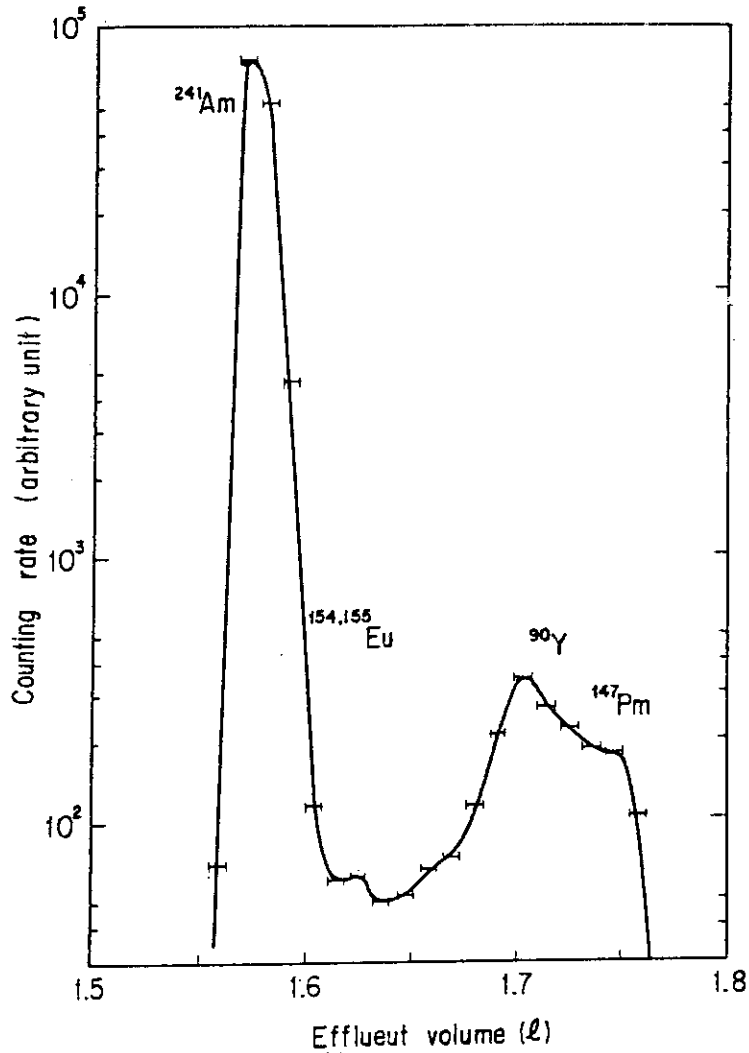


Fig. 11 Elution of  $^{241}\text{Am}$  and rare earths from the cation exchange column with DTPA at the 1st semihot experimental works

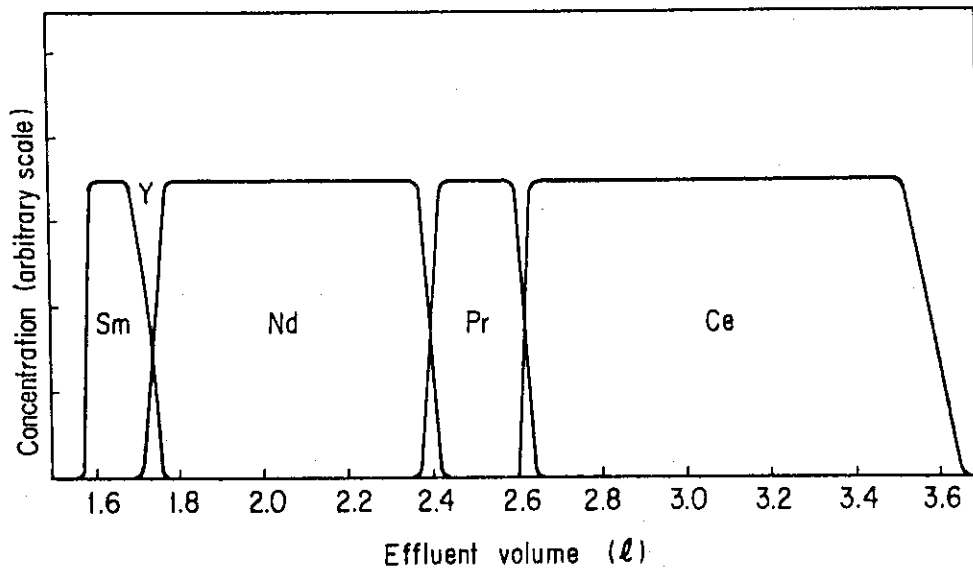


Fig. 12 Elution of rare earths from the cation exchange column with DTPA at the 2nd cold experimental works



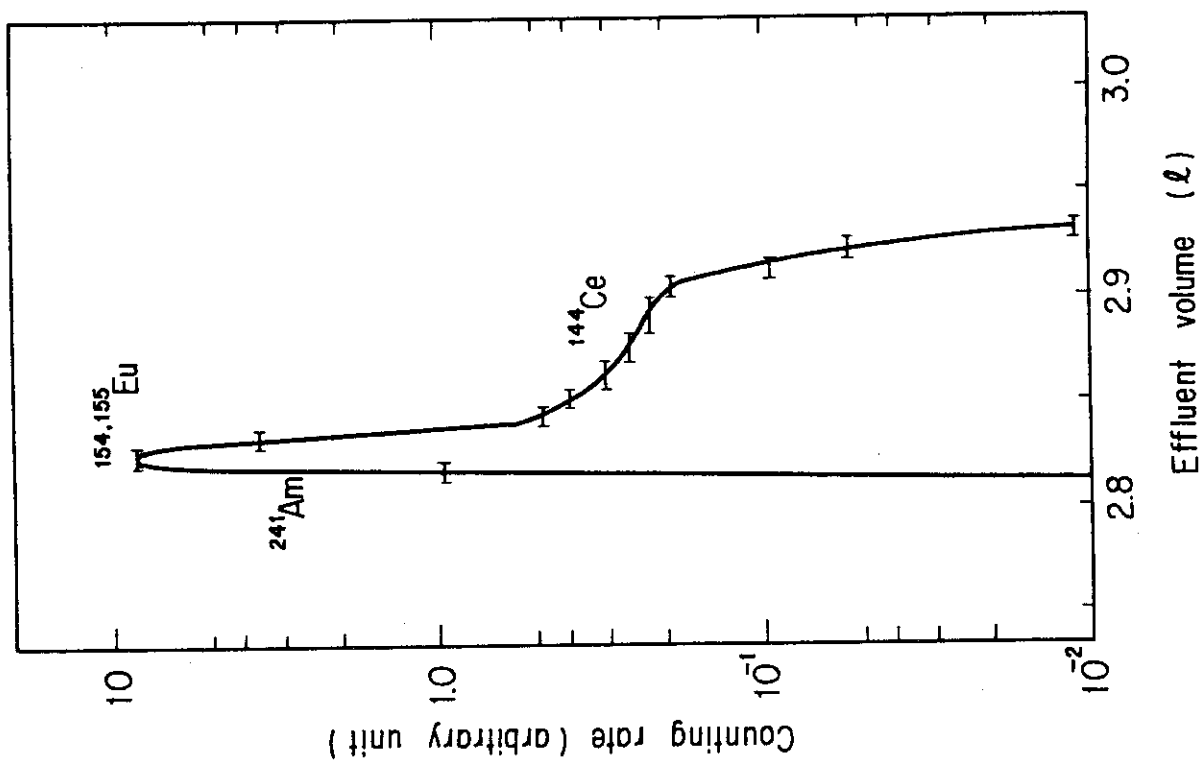


Fig. 13 Elution of rare earths from the cation exchange column with DTPA at the 2nd semihot experimental works

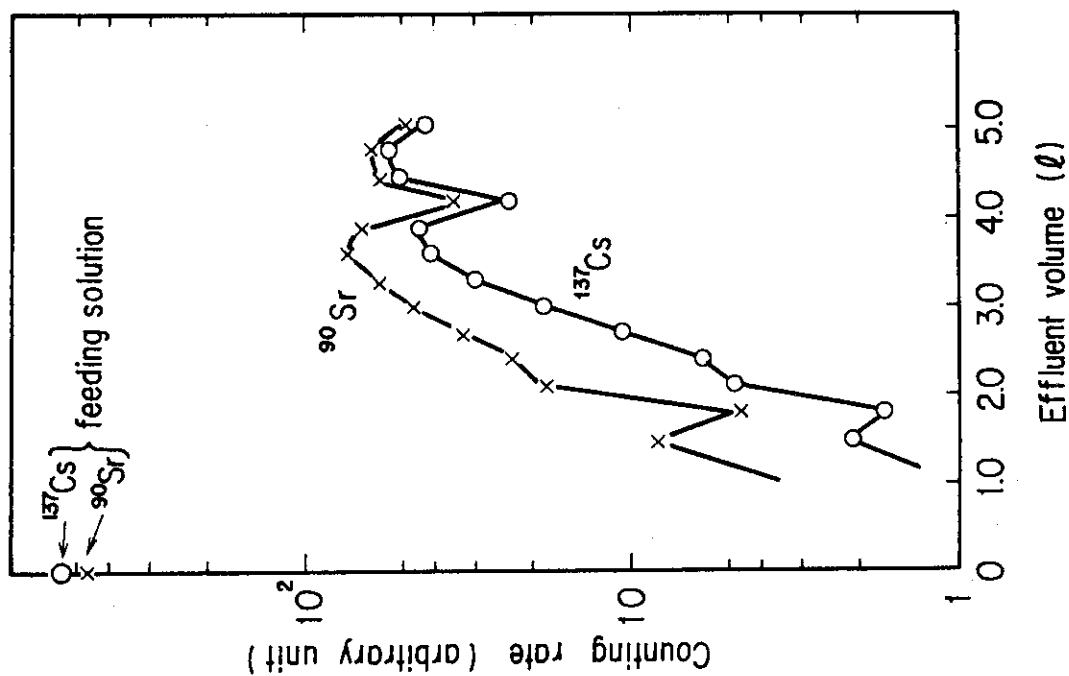


Fig. 14 Break-through of  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  from the inorganic ion exchanger column (zeolite; 50g, titanatic acid; 200g)

含まれるようになるまでにカラムに注ぐことのできた溶液の量は $^{90}\text{Sr}$ で約1.2ℓ,  $^{137}\text{Cs}$ で約2.2ℓであった。 $^{90}\text{Sr}$ についての値はフィード原液中のCr, Ni, Sr, Ru, Rh, Pd, Baイオンがすべてチタン酸に飽和吸着するとして求めた溶液の処理量約5.8ℓ(約300 meq)の約20%に相当した。また $^{137}\text{Cs}$ についての値は, フィード原液中のCsイオンがすべてゼネライトに飽和吸着するとして求めた溶液の処理量約7.2ℓ(約50 meq)の約30%に相当した。このような値は実験室での基礎実験から予想される値と比べても低く, カラムに充填した無機イオン交換体がほとんど有効に作用しておらず, カラムの設計に欠陥があることを示している。このため現在新たにカラムを製作し, コールド試験を進めている。

## 4. 群分離試験中に発生した化学的問題点の解明

### 4.1 TBP raffinate フラクシオンの脱硝時における発泡現象

3.3で前述したようにTBP抽出後のraffinateフラクシオンの一部についてギ酸による脱硝試験を行ったところ、気泡の成長がみられ、反応容器から液があふれ出る傾向を示した。この原因を解明するため、種々の化学組成の2N HNO<sub>3</sub>溶液を同量の30% TBP-n.pで振り、得られた水相の20 mlを冷却管を備えた100 mlフラスコに入れ、ギ酸による脱硝試験を行った。試験条件と発泡現象の有無をTable 8に示す。

表中(1)は、模擬再処理廃液(HLW)をTBPで処理することなく直接脱硝した時、(2)は模擬再処理廃液をTBPで処理したのち脱硝した時、TBPで処理したのち水相と同量の希釈剤n.pで5回洗滌したのち脱硝した時及び10回洗滌したのち脱硝した時、(3)(4)(5)はNdやFeの濃度を模擬再処理廃液中の濃度と同じにした2N HNO<sub>3</sub>溶液をTBPで処理したのち脱硝した時、(6)はTBP処理ののち脱硝することなく沸騰した時、(7)はZrの0.1N HNO<sub>3</sub>溶液をTBPで処理したのちそのまま沸騰した時、(8)は(7)と同じ条件でDBP(dibutyl phosphate)で処理した時、(9)はMBP(monobutyl phosphate)で処理した時を示す。

これらの結果からは、模擬再処理廃液中のZrとTBPが共存する溶液を脱硝することによって、発泡現象が起ることがわかった。発泡の現因となるTBPを水相から希釈剤によって除くには、少なくとも5回の洗滌では不十分で10回洗滌のとき、発泡現象がみられなくなった。ケープ内装置で10回もの洗滌操作を行うことは不可能であることから、第1回セミホット試験ではTBP raffinate フラクシオンの脱硝試験を中止した。

### 4.2 DIDPA 抽出時における乳濁現象

第2回コールド試験の際に模擬再処理廃液を脱硝し、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が乳濁し、水相と有機相の分離が不可能になった。この原因を解明するため、貴金属元素を含む模擬再処理廃液及び貴金属元素を含まない模擬再処理廃液について種々の抽出実験を行った。試験条件と乳濁現象の有無をTable 9に示す。

表中(1)は、貴金属元素を含まない模擬再処理廃液を容器温度110℃に設定した群分離試験装置で脱硝し、その後DIDPAで抽出した時、(2)は同じ条件で貴金属元素を含む模擬再処理廃液について試験した時、(3)は貴金属元素を含む模擬再処理廃液を液温103℃で脱硝したのちDIDPAで抽出した時、(4)は同じ条件で貴金属元素を含まない模擬再処理廃液について試験した時、(5)は模擬再処理廃液を脱硝することなくNaOHを添加して、pH0.5~1.5にした溶液を103℃で沸騰したのちDIDPAで抽出した時、(6)は貴金属元素を含む模擬再処理廃液を液温80℃で脱硝したのち、DIDPAで抽出した時を示す。

これらの結果からは、貴金属元素を含む模擬再処理廃液を103℃以上の温度でギ酸により脱硝

Table 8 Investigation on foaming in denitration of TBP raffinate solution

			Appearance of foaming
(1)	HLW	denitration	No
(2)	HLW - TBP extraction	"	Yes
	5 times washing with diluent	"	Yes
	10 times	"	No
(3)	Nd, Fe - TBP extraction	"	No
(4)	Ru, Rh, Pd -	"	No
(5)	Zr -	"	Yes
(6)	" -	only boiling	No
(7)	Zr in 0.1M $\text{HNO}_3$ -	"	No
(8)	" - DBP extraction	"	No
(9)	" - MBP extraction	"	Yes

Table 9 Relationship between denitration condition and emulsification in DIDPA extraction

		Vessel temperature	Appearance of emulsification	
(1)	HLW-Ru, Rh, Pd	denitration	110°C	No
(2)	HLW	"	"	Yes
(3)	"	"	103°C	Yes
(4)	HLW-Ru, Rh, Pd	"	"	No
(5)	HLW (pH0.5 ~ 1.5)	only boiling	"	No
(6)	HLW	denitration	80°C	No

した溶液について抽出操作を行った時に乳濁現象があらわれることがわかった。抽出時の乳濁現象をおさえるためには、脱硝時の容器温度を80℃程度にすることが必要であった。

## 5. 群分離試験装置の改良

第1回、第2回コールド試験及び第1回、第2回セミホット試験中に実施した装置上の改良点は、次のようである。

- (1) ケーブ内に設置したポンプによりミキサーセトラにフィード原液を移送しているが、この時の流速をケーブ外から常時監視できるようにした。
- (2) 第2回セミホット試験の実施に先立ってDIDPA抽出用のミキサーセトラを交換し、RE・Am抽出用のバンクを少なくし、逆抽出用のバンクを増したものに変更した。
- (3) ケーブ内の配管途中に組込まれていたフィード原液移送用ポンプの使用を止め、新たに遠隔で交換できるパルス型ポンプの使用により、ケーブ外からの流量の制御とポンプ内や配管に空気が入っていても、溶液の移送ができるようになった。
- (4) フラクションコレクターでの注射針の上下作動機構にボールベアリングを取付け、連続的なサンプリングに失敗がないように改良した。
- (5) フラクションコレクターでのサンプリングの間隔を1分以内で使用する必要があることから、それに適したタイマーに交換した。

## 6. 結 言

ケーブでの群分離試験によって、分離の対象として最も重要な元素である超プルトニウム元素が、99.9%以上の収率で模擬再処理廃液から分離できることを確認した。またPuについても、目的とする98%以上の収率で模擬再処理廃液から分離することができた。たとえ数%のPuがTBP raffinateフラクションに移ったとしても、次のDIDPA抽出の際に99%以上が抽出されることがわかった。

$^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の無機イオン交換体による分離試験では、交換体そのものの性能がすぐれていることは実験室での試験から明らかであるが、無機イオン交換体を充填したカラムの設計に欠陥があり、99%以上の収率で分離できた溶液の処理量は、交換容量から計算した値のおよそ20%にすぎないものであった。このため現在、新たなカラムを製作し、コールド試験を進めている。

このように $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の分離についてカラムの性能を高める試験が残っているものの、群分離試験の第1目標である再処理廃液から99.9%以上の超プルトニウム元素及び98%以上のPuを回収するという目的は達成されており、現在検討中の分離スキムが群分離法として極めて有効であることをベンチスケールで実証することができた。ケーブ内の群分離試験装置では、現在原研再処理廃液10ℓを使用しての分離試験を進めており、装置の安全性を充分確認したのち、今年度中には動燃再処理廃液(約1kCi)を用いての実廃液による群分離試験を実施する予定であ

した溶液について抽出操作を行った時に乳濁現象があらわれることがわかった。抽出時の乳濁現象をおさえるためには、脱硝時の容器温度を80℃程度にすることが必要であった。

## 5. 群分離試験装置の改良

第1回、第2回コールド試験及び第1回、第2回セミホット試験中に実施した装置上の改良点は、次のようである。

- (1) ケーブ内に設置したポンプによりミキサーセトラにフィード原液を移送しているが、この時の流速をケーブ外から常時監視できるようにした。
- (2) 第2回セミホット試験の実施に先立ってDIDPA抽出用のミキサーセトラを交換し、RE・Am抽出用のバンクを少なくし、逆抽出用のバンクを増したものに変更した。
- (3) ケーブ内の配管途中に組込まれていたフィード原液移送用ポンプの使用を止め、新たに遠隔で交換できるパルス型ポンプの使用により、ケーブ外からの流量の制御とポンプ内や配管に空気が入っていても、溶液の移送ができるようになった。
- (4) フラクションコレクターでの注射針の上下作動機構にボールベアリングを取付け、連続的なサンプリングに失敗がないように改良した。
- (5) フラクションコレクターでのサンプリングの間隔を1分以内で使用する必要があることから、それに適したタイマーに交換した。

## 6. 結 言

ケーブでの群分離試験によって、分離の対象として最も重要な元素である超プルトニウム元素が、99.9%以上の収率で模擬再処理廃液から分離できることを確認した。またPuについても、目的とする98%以上の収率で模擬再処理廃液から分離することができた。たとえ数%のPuがTBP raffinateフラクションに移ったとしても、次のDIDPA抽出の際に99%以上が抽出されることがわかった。

$^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の無機イオン交換体による分離試験では、交換体そのものの性能がすぐれていることは実験室での試験から明らかであるが、無機イオン交換体を充填したカラムの設計に欠陥があり、99%以上の収率で分離できた溶液の処理量は、交換容量から計算した値のおよそ20%にすぎないものであった。このため現在、新たなカラムを製作し、コールド試験を進めている。

このように $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の分離についてカラムの性能を高める試験が残っているものの、群分離試験の第1目標である再処理廃液から99.9%以上の超プルトニウム元素及び98%以上のPuを回収するという目的は達成されており、現在検討中の分離スキムが群分離法として極めて有効であることをベンチスケールで実証することができた。ケーブ内の群分離試験装置では、現在原研再処理廃液10ℓを使用しての分離試験を進めており、装置の安全性を充分確認したのち、今年度中には動燃再処理廃液(約1kCi)を用いての実廃液による群分離試験を実施する予定であ

した溶液について抽出操作を行った時に乳濁現象があらわれることがわかった。抽出時の乳濁現象をおさえるためには、脱硝時の容器温度を80℃程度にすることが必要であった。

## 5. 群分離試験装置の改良

第1回、第2回コールド試験及び第1回、第2回セミホット試験中に実施した装置上の改良点は、次のようである。

- (1) ケーブ内に設置したポンプによりミキサーセトラにフィード原液を移送しているが、この時の流速をケーブ外から常時監視できるようにした。
- (2) 第2回セミホット試験の実施に先立ってDIDPA抽出用のミキサーセトラを交換し、RE・Am抽出用のバンクを少なくし、逆抽出用のバンクを増したものに変更した。
- (3) ケーブ内の配管途中に組込まれていたフィード原液移送用ポンプの使用を止め、新たに遠隔で交換できるパルス型ポンプの使用により、ケーブ外からの流量の制御とポンプ内や配管に空気が入っていても、溶液の移送ができるようになった。
- (4) フラクションコレクターでの注射針の上下作動機構にボールベアリングを取付け、連続的なサンプリングに失敗がないように改良した。
- (5) フラクションコレクターでのサンプリングの間隔を1分以内で使用する必要があることから、それに適したタイマーに交換した。

## 6. 結 言

ケーブでの群分離試験によって、分離の対象として最も重要な元素である超プルトニウム元素が、99.9%以上の収率で模擬再処理廃液から分離できることを確認した。またPuについても、目的とする98%以上の収率で模擬再処理廃液から分離することができた。たとえ数%のPuがTBP raffinateフラクションに移ったとしても、次のDIDPA抽出の際に99%以上が抽出されることがわかった。

$^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の無機イオン交換体による分離試験では、交換体そのものの性能がすぐれていることは実験室での試験から明らかであるが、無機イオン交換体を充填したカラムの設計に欠陥があり、99%以上の収率で分離できた溶液の処理量は、交換容量から計算した値のおよそ20%にすぎないものであった。このため現在、新たなカラムを製作し、コールド試験を進めている。

このように $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の分離についてカラムの性能を高める試験が残っているものの、群分離試験の第1目標である再処理廃液から99.9%以上の超プルトニウム元素及び98%以上のPuを回収するという目的は達成されており、現在検討中の分離スキムが群分離法として極めて有効であることをベンチスケールで実証することができた。ケーブ内の群分離試験装置では、現在原研再処理廃液10ℓを使用しての分離試験を進めており、装置の安全性を充分確認したのち、今年度中には動燃再処理廃液(約1kCi)を用いての実廃液による群分離試験を実施する予定であ

る。なおケーブ内装置の運転と並行して、現在は脱硝条件を少量で試験するための装置やpH 滴定装置、測定試料調製装置などをRI 製造棟 404 室のセル内に準備中であり、高レベル再処理廃液による群分離試験においては、ケーブ内装置と連携をとりながら運転する予定である。

今後は、このように高レベル再処理廃液の群分離試験にそなえた装置の整備を進めながら、TBP raffinate フラクションを脱硝する際の発泡現象をできるだけ少なくするための方法、TBP や DIDPA の精製法 - 特に Pu を除去する方法、群分離によって発生する二次廃棄物の処分方法などについても検討する予定である。



## 文 献

- 1) 中村治人：“再処理高レベル廃液の群分離”，原子力誌，21，293（1979）
- 2) M. Kubota, H. Nakamura, S. Tachimori, T. Abe, H. Amano：“Removal of Transplutonium Elements from High-level Waste”，IAEA-SM-246/24（1981）
- 3) 久保田益充，山口五十夫，中村治人，館盛勝一，佐藤 彰，天野 恕：“高レベル再処理液群分離法の開発（分離装置の試作とコールド試験）”，JAERI-M7206（1977）
- 4) 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-M9049（1980）
- 5) S. Tachimori, A. Sato, H. Nakamura：“Extraction of Lanthanoids with Di-isodecyl Phosphoric Acid from Nitric Acid Solution”，J. Nucl. Sci. Tech., 15, 421（1978）
- 6) S. Tachimori, H. Nakamura, A. Sato：“A Study of Radiation Effects on the Extraction of Americium with Acidic Organophosphates”，J. Radioanal. Chem., 50, 143（1979）
- 7) H. Nakamura, I. Yamaguchi, M. Kubota：“Effects of Platinum Group Elements on Denitration of High-level Liquid Waste with Formic Acid”，J. Nucl. Sci. Tech., 15, 760（1978）
- 8) M. Kubota, I. Yamaguchi, H. Nakamura：“Effects of Nitrite on Denitration of Nuclear Fuel Reprocessing Waste with Organic Reductants”，J. Nucl. Sci. Tech., 16, 426（1979）
- 9) M. Kubota, T. Fukase：“Formation of Precipitate in High-level Liquid Waste from Nuclear Fuel Reprocessing”，J. Nucl. Sci. Tech., 17, 729（1980）
- 10) M. Kubota, Y. Konami, H. Nakamura, H. Amano：“Radiation Stability of Macroporous and Gel Type Cation Exchangers”，J. Radioanal. Chem., 45, 73（1978）
- 11) 久保田益充，中村治人，天野 恕，神波康夫，青柳充建，宍戸信之：“高放射性物質の分離に適したポーラス型陽イオン交換樹脂を充填した加圧カラムの運転特性”，未公刊資料（1976）
- 12) 中村治人，久保田益充，四方英治，阿部俊彦，宮崎和英，水野文夫，佐藤淳和：“群分離法の開発：セルシウムを吸着した焼成ゼネライトの耐浸出性試験と鉛充填技術の開発”，未公刊資料（1980）

- 13) 山口五十夫, 久保田益充, 中村治人, 天野 恕: “核燃料再処理廃液に含まれる長寿命FPRIの陽イオン交換法による分離試験”, 未公刊資料(1974)
- 14) 久保田益充, 山口五十夫, 中村治人, 天野 恕: “原研核燃料再処理廃液に含まれる放射性及び非放射性物質の検出と定量”, 未公刊資料(1974)
- 15) 中村治人, 久保田益充, 四方英治, 阿部俊彦, 佐藤淳和, 宮崎和英: “群分離処理法の開発: 電解浮上法及び無機イオン交換体による二次廃液の処理”, 未公刊資料(1980)