

JAERI-Research
97-046



群分離法の開発：群分離プロセス前処理工程における
コロイドの生成防止及び除去

1997年7月

森田泰治・山口五十夫・藤原 武・溝口研一・久保田益充

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

本レポートは、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。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-11 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越しください。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。

This report is issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1997

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 いばらき印刷(株)

群分離法の開発：群分離プロセス前処理工程における コロイドの生成防止及び除去

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

森田 泰治・山口五十夫・藤原 武・溝口 研一・久保田益充

(1997年6月4日受理)

模擬高レベル廃液を用いた実験により、群分離プロセスDIDPA抽出工程への供給液の調整としての前処理において、廃液に対し加熱-脱硝の操作を加えると廃液中にコロイドが生成することを見出し、これが抽出工程の運転を阻害するので、コロイドの生成防止法及び生成した場合の除去法について検討した。

高レベル廃液に対する前処理として硝酸濃度が2M程度の高い状態で加熱を行った後に脱硝操作を加えると、約50%のZrが沈殿せずに液中に残るが、このZrがコロイドの主体であることがわかった。前処理における加熱等の条件の変更では、コロイド及びろ過の困難な微細沈殿の両者が共に生成しないような条件を見出すことはできなかった。有効な方法は、Zrと沈殿物を作るリン酸の添加であり、全Zr量の0.8~1.0倍量のリン酸を脱硝前に加えることが最適であることを明らかにした。

硝酸濃度が約0.5Mとなるよう前処理された廃液からのコロイドの除去法としても、Zr沈殿試薬の添加が効果的であった。この際、試薬添加後加熱することがより確実な方法であり、リン酸、パラモリブデン酸アンモニウム、オルトモリブデン酸ナトリウム及びテルル酸の4種の試薬を試験したが、いずれの場合もコロイドを沈殿物にして除去できることがわかった。4種の中では、パラモリブデン酸アンモニウムが、残留しても後の工程で特別な事象についての配慮が必要ない、生じた沈殿のろ過特性がよい、酸濃度の変化が無く余分な塩が加わらない等の点で、最も優れていると結論した。

Development of Partitioning Method : Prevention of Colloid Formation and
Removal of the Colloid in the Pre-treatment Step for Partitioning

Yasuji MORITA, Issoo YAMAGUCHI, Takeshi FUJIWARA,
Kenichi MIZOGUCHI and Masumitsu KUBOTA

Department of Chemistry and Fuel Research
Tokai Research Establishment
Japan Atomic Energy Research Institute
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received June 4, 1997)

The present study deals with the prevention of formation and the removal of colloid which is formed in simulated high-level liquid waste (HLLW) by heating and denitration of the waste as the pre-treatment step for partitioning. The colloid disturbs the extraction with diisodecylphosphoric acid for actinide separation.

The main component of the colloid was Zr, which remains in the pre-treated HLLW in a yield of about 50% if the HLLW was denitrated after heated. Modification of heating and denitration condition in the pre-treatment could not prevent the formation of either the colloid or the very fine precipitates which is very difficult to filtrate. Addition of phosphoric acid, which is one of the reagents for Zr precipitation, was found effective. Optimized method is to add phosphoric acid with 0.8 - 1.0 times amount of the total Zr in the HLLW before denitration.

As for the removal of the colloid formed in the pre-treated HLLW with reduced nitric acid concentration to about 0.5M, addition of reagents for Zr precipitation also is the most effective among the various method examined except very direct method of ultra filtration. Four reagents of phosphoric acid, ammonium paramolybdate, sodium orthomolybdate and telluric acid are examined for the colloid removal and all the reagents had the ability of colloid removal. It is concluded that paramolybdate has the most excellent character among the four reagents because it does not require the additional consideration in the following steps even if it remains in the solution after the colloid removal, it makes easiest-to-filter slurry among the reagent examined, it does not change the acid concentration and it does not bring extra salts.

Keywords : Partitioning, Simulated High-level Liquid Waste, Denitration, Colloid, Zirconium, Precipitation, Phosphoric Acid, Ammonium Paramolybdate, Sodium Orthomolybdate, Telluric acid

目 次

1. はじめに	1
2. 実験	3
2. 1 試薬	3
2. 2 方法	3
3. 結果と考察	5
3. 1 コロイド生成の確認	5
3. 2 前処理法の変更によるコロイド生成の防止	5
3. 2. 1 加熱・脱硝条件の変更	5
3. 2. 2 Zr沈殿促進試薬を添加する前処理法	7
3. 3 前処理後液からのコロイド除去	9
3. 3. 1 物理的方法	10
3. 3. 2 吸着法	11
3. 3. 3 沈殿法	11
4. 結論	33
謝辞	33
参考文献	34

Contents

1. Introduction	1
2. Experimental	3
2. 1 Reagents	3
2. 2 Procedure	3
3. Results and Discussion	5
3. 1 Confirmation of Colloid Formation	5
3. 2 Prevention of Colloid Formation by Modification of Pre-treatment Method	5
3. 2. 1 Modification of Heating and Denitration Condition	5
3. 2. 2 Addition of Reagents for Zr Precipitation	7
3. 3 Removal of Colloid from Pre-treated Solution	9
3. 3. 1 Physical Method	10
3. 3. 2 Adsorption Method	11
3. 3. 3 Precipitation Method	11
4. Conclusion	33
Acknowledgment	33
References	34

1. はじめに

群分離研究室では、使用核燃料の再処理により発生する高レベル廃液をより合理的に処分すること及び廃液中に存在する有用な元素を回収利用することを目的として、高レベル廃液中の元素を、その化学的性質や放射能毒性に応じて分離する群分離プロセスの開発を進めている^(1, 2)。現在、超ウラン元素群、Tc-白金族元素群、Sr-Cs群及びその他の元素群の4群に分離するプロセス(4群群分離プロセス)を開発しており、Fig. 1. 1に、そのブロックフローを示す。

群分離における最も重要な元素群である超ウラン元素の分離については、ジイソデシルリン酸(DIDPA: diisodecylphosphoric acid)による溶媒抽出法を開発した⁽³⁾。この方法により、3価のAm、Cm⁽⁴⁾ 及び4価のPu、6価のU⁽³⁾はもとより、5価の状態にあるNp⁽⁵⁾をも高い回収率で抽出分離できる。

DIDPA抽出工程へ高レベル廃液を供給するには、その硝酸濃度を約0.5Mに下げる必要がある。この抽出工程のための前処理法として、ギ酸による脱硝法を開発した^(6, 7)。得られた主な成果は次の2点である。添加するギ酸の量を廃液中の硝酸量の1.5倍当量として、高レベル廃液を直接脱硝すれば、硝酸濃度を約2Mから0.5M程度に下げることができ、同時にDIDPAに抽出されるZr、Moをともに~90%の回収率で沈殿として分離できる⁽⁷⁾。高レベル廃液を脱硝する前に十分に加熱すれば脱硝後の沈殿をろ過の容易なもの(易ろ過性沈殿)にすることができる⁽⁸⁾。これらは、模擬廃液を用いての実験の成果ではあるが、易ろ過性の沈殿が得られる方法を開発したことは、群分離プロセス実プラント化の観点から、重要な進展である。

一方、群分離研究室では、Fig. 1. 1に示した4群群分離プロセスについて、実際の高レベル廃液を用いた試験を実施するため、NUCEF α - γ セル内に群分離試験装置を設置した⁽⁹⁾。この装置は、2Lの高レベル廃液を処理することができ、濃縮・脱硝槽、ろ過装置、抽出装置、カラム吸着装置等を備えている。硝酸を用いた装置性能試験⁽¹⁰⁾を経て、現在模擬高レベル廃液による群分離試験を実施している。模擬廃液試験の第一の目的は、装置の元素分離性能を確認することであるが、最も重要である第二の目的は、元素分離挙動について後に行う実廃液試験の結果と比較するためのデータを取得することである。模擬廃液試験と実廃液試験とで結果を比較することで、模擬廃液試験の有効性と限界を知ることができる。これは、やや規模の大きい化学工学的観点からの群分離試験⁽¹¹⁾等では模擬廃液を使わざるを得ないという点で、重要な知見である。また、模擬廃液試験のもう一つの目的は、一連のプロセスを一つの模擬廃液で順に通して試験することである。これまでには、ほとんどの場合、4群群分離プロセスの各工程について、前の工程で生成する中間的廃液組成を考慮してはいるものの、個別に研究開発を行ってきている。

このような観点及び目的でのNUCEFセル内群分離試験装置による模擬廃液試験を実施していく過程で、DIDPA抽出工程において、有機相、水相が接触した後、両相がほとんど分相しないほどに激しく乳化する現象が観察された。この原因としては、前処理工程における脱硝操作によって模擬廃液中にコロイドが生成しているためであることが判明した。このコロイド生成は、脱硝前に加熱操作を加えた場合顕著になることもわかった。ある工程を試験するとき、前の工程と関連付けて行うことは重要であり、DIDPA抽出工程についても、脱硝操作によって調整した供給液を

用いた試験をおこなっている。しかし、先に述べた加熱操作も含む前処理法で調整した廃液についてのDIDPA抽出試験は未検討であった。加熱-脱硝の操作では、Zrの約50%が沈殿せずに液中に残る^(8, 12)。検討の結果、このZrがコロイドの主体であることがわかった。

本報告は、このような抽出工程の運転を阻害するコロイドについて、生成防止法或いは生成した場合の除去法を検討した結果をまとめたものである。検討内容は、(a)硝酸濃度を0.5Mに下げるという前処理工程のなかで、操作条件の変更や試薬の添加によってコロイドの生成防止或いは除去を行おうというものと、(b)前処理を行った後に生成しているコロイドを除去するというものの2つに分けられる。そして、いずれの場合も検討の主体は、Zrを沈殿させる試薬の添加であった。

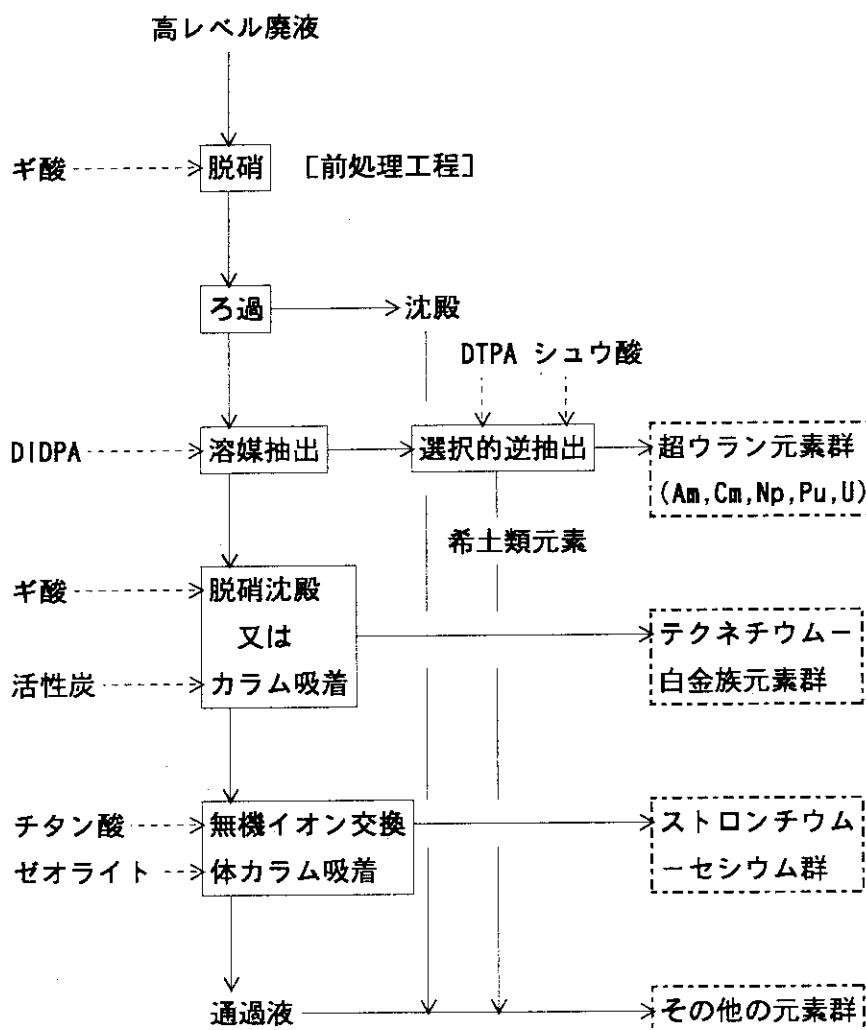


Fig. 1.1 現在開発中の4群群分離プロセス

2. 実験

2.1 試薬

Table 2.1に本研究で使用した模擬高レベル廃液の組成と添加した試薬の化学形を示す。この組成は、燃焼度28000MWd/tの使用済燃料の再処理によって発生する高レベル廃液が、燃料1t当たり500lであるとしたときのものである⁽⁴⁾。高レベル廃液の元素濃度は群分離プロセスの中で変化していくが、本報では、表に示した濃度を基準濃度とし、個々の元素(特に除去された元素を除く)の濃度がある比率aで低くなった場合に、その比率を付してa倍濃度模擬廃液と呼ぶ。例えば、抽出工程への供給液は、Fe濃度の関係から、Table 1.1の濃度と比べ1/2に希釀されなければならない⁽¹³⁻¹⁵⁾が、これは0.5倍濃度模擬廃液である。

抽出試験に用いたDIDPA溶媒は、0.5M DIDPA - 0.1M TBP - n-ドデカン溶液である⁽³⁾。

2.2 方 法

フラスコスケールでの加熱及び脱硝の操作は、環流冷却器付きの、100ml丸底フラスコ或いは100ml三角フラスコをそれぞれマントルヒーター或いはホットプレートで加熱することで行った。丸底フラスコを使用した場合は、加熱面が液面より上にも及んでいるのでフラスコ上部に廃液蒸発残留物が付着する。セル内装置の濃縮・脱硝槽では加熱面は液面より下となるよう設計されているので、三角フラスコとホットプレートを組み合わせて加熱する方が、セル内での加熱操作により近い方法となる。

様々な操作によって生じたスラリーからの沈殿の分離には、遠心分離法または東洋漉紙社製No.50ろ紙によるろ過法を用いた。コロイドの生成確認等で用いた限外ろ過フィルターは、日本ミリポア社製モルカット-IIのUFP1-LCC(分画分子量5000)及びUFP1-TGC(分画分子量10000)である。

ろ過比抵抗は、ルース(Ruth)の定圧ろ過速度式に基づく、測定及び計算により求めた^(8, 16)。コロイドの存在或いは除去されたことの確認は、DIDPA溶媒によるバッチ抽出法によった。即ち、確認すべき溶液を水相とし、DIDPA溶媒と5分間激しく振とうし、その後静置して、有機相と水相との分相状態を観察した。良好に分相するならば、コロイドは実質的に存在しないと判断できる。バッチ抽出の際には、有機相/水相比を2とし、水相中の硝酸濃度は0.5M、元素濃度は可能な限り0.25倍濃度(スクラブ液と混合した後を模擬)となるようにした。なお、DIDPA抽出工程においてNpの回収率を上げるため過酸化水素の添加が考えられており⁽⁵⁾、本研究でもいくつかの試料について過酸化水素を加えた場合と加えない場合とで比較を行ったが、コロイドの存在による分相状態の悪化の点で特に差は見られなかった。

超遠心法によるコロイド分離試験では、BECKMAN社製TLA-100.3型超遠心分離器を用いた。

凝集法によるコロイド分離試験では、ダイヤフロック社製高分子水溶性ポリマー凝集剤AP-825(強陰イオン性)及びNP-800(非イオン性)を用いた。

元素濃度は、アルカリ金属については炎光光度法により、他の元素についてはプラズマ発

光分析法により測定した。酸濃度の測定は、シュウ酸アンモニウムを錯形成剤として加える方法で行った。具体的には、0.05Mのシュウ酸アンモニウム水溶液約50mlをビーカーにとり、pHを測定した後、測定すべき試料を0.5~2ml加え、0.1M水酸化ナトリウム水溶液にてもとのpHになるまで滴定した。この方法により、Fe、Ru等の沈殿を抑えることができる。但し、Zrが存在するとその濃度の2倍量だけ低い測定結果が得られるので、補正を加えた。

リン酸の分析は、日本ダイオネクス社製DX-500(分離カラム:Shodex RSpak KC-811×2)を用いたイオンクロマトグラフィー法によった。

Table 2.1 使用した模擬廃液の組成と添加した試薬の化学形

元素	濃度(M)	添加した試薬の化学形
HNO ₃	2.0	HNO ₃
Na	0.076	NaNO ₃
Cr	0.0091	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Fe	0.038	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Ni	0.0060	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Rb	0.0074	RbNO ₃
Sr	0.0165	Sr(NO ₃) ₂
Y	0.0084	Y(NO ₃) ₃ 硝酸溶液
Zr	0.069	ZrO(NO ₃) ₂ ·2H ₂ O
Mo	0.069	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O
Ru	0.034	RuNO(NO ₃) ₃ 硝酸溶液
Rh	0.0080	Rh(NO ₃) ₃ 硝酸溶液
Pd	0.018	Pd(NO ₃) ₂ 硝酸溶液
Te	0.0068	H ₂ TeO ₄ ·2H ₂ O
Cs	0.0371	CsNO ₃
Ba	0.0207	Ba(NO ₃) ₂
La	0.0147	La(NO ₃) ₃ 硝酸溶液
Ce	0.0330	Ce(NO ₃) ₃ 硝酸溶液
Pr	0.0137	Pr(NO ₃) ₃ 硝酸溶液
Nd	0.0446	Nd(NO ₃) ₃ 硝酸溶液
Sm	0.0086	Sm(NO ₃) ₃ 硝酸溶液
Eu	0.0019	Eu(NO ₃) ₃ 硝酸溶液
Gd	0.0010	Gd(NO ₃) ₃ 硝酸溶液

3. 結果と考察

3.1 コロイド生成の確認

セル内群分離試験装置による第1回模擬廃液試験の前処理工程では、1倍濃度、2M硝酸の模擬廃液2lに対し、加熱開始後約1.5時間、液温が95°Cを越えほぼ一定温度に到達した時点でギ酸を徐々に添加するという方法で脱硝した。脱硝後液をセル内フィルターでろ過したろ液(これをセル内前処理後液①と呼ぶ)を供給液としてミキサーセトラーによるDIDPA抽出試験を行ったところ、水相、有機相が全く分相しないほどに激しく乳化した。この原因を明らかにするべくいくつか検討したが、上記セル内前処理後液①に対し、分画分子量5000のフィルターで限外ろ過を行ったところ、そのろ液は、バッチ抽出法によりDIDPA溶媒と混合しても乳化せず、きれいに2相に分相することがわかった。一方、このセル内前処理後液①について、5Cろ紙でろ過しても、抽出時の乳化現象を抑えることはできなかった。また、特に微細沈殿が浮遊している様子はなかった。即ち、肉眼では観察できず、限外ろ過フィルターで除去できる物質、つまりはコロイドが抽出時の乳化現象の原因であることが明らかになった。

Fig. 3.1に、セル内前処理後液①中に残る元素の処理前模擬廃液に対する割合を▲のプロットで示す。先にも述べたように、模擬廃液に対し、脱硝前に特に加熱操作をせず、脱硝操作を行えば、Zr及びMoのほとんどが共に沈殿する⁽⁷⁾。本前処理操作は、これをねらったものであったが、実際の結果では、Zrの約50%、Moの約10%が液中に残留した。これは、ギ酸添加前に1.5時間もの時間を要し、実質的に加熱を行った後に脱硝を始めるという操作になったことによるものである。廃液の硝酸濃度が2Mといったある程度高い状態で加熱を行ってから、脱硝操作を行うと、Zr及びMoはほぼ上記比率で液中に残留することが既に明らかになっている^(8, 12)。

Zrの約50%、Moの約10%が液中に残留するセル内前処理後液①に対し、限外ろ過を行うと、かなりの割合のZr及びMoが除去された。Fig. 3.1での、各元素についての棒グラフのうち下側の灰色の部分が限外ろ過通過液中の割合を、白色の部分が限外ろ過フィルターをろ過前の溶液と同じ濃度である0.5Mの硝酸で洗い出した際に回収された割合を示す。両者の和は、限外ろ過前の割合によく一致しており、この結果の正当性とフィルターに捕捉されたものが容易に洗い出せる存在であることを示している。Zr、Moの他にTeのほとんどとRuの約20%も限外ろ過フィルターに捕捉されており、コロイドとして存在していたことになる。以上の4元素についてセル内前処理後液①においてコロイドとして存在しているものの濃度を求めてみると、Zr 0.0134M、Mo 0.0023M、Te 0.0023M、Ru 0.0026Mとなった。即ち、このコロイドはZrを主体とするものであることがわかった。

3.2 前処理法の変更によるコロイド生成の防止

3.2.1 加熱・脱硝条件の変更

最初に、前処理工程における加熱・脱硝の条件を変更することでコロイドの生成を防止するこ

とが可能か否かについて検討した。試みたのは、①セル内前処理後液①の再加熱、②80°Cでの脱硝及びその後の加熱、③加熱後の脱硝、④加熱後ろ過した後に脱硝の4系列の方法である。いずれも、25~60mlの規模での丸底フラスコによる加熱・脱硝である。操作法とその結果をまとめてFig 3. 2に示す。

セル内前処理後液①を加熱したのみ(①)では特に変化は見られなかった。80°Cで脱硝した場合(②)、生じた沈殿は難ろ過性であったが、脱硝後液の遠心分離上澄みの限外ろ過速度が大きかったことから、コロイドは存在しているとしても少ないと考えられた。限外ろ過前の遠心分離上澄みには、微細沈殿が浮遊しており、限外ろ過を行わずにDIDPA溶媒と接触させたときの乳化は、主としてこの微細沈殿によるものと思われた。微細沈殿を除去できれば、この方法の適用も可能であろうが、この沈殿は、4000rpm、5分の遠心分離によっても沈降しないほどに微細であり、セルでの操作で除去できるとは考えられない。結局、この微細沈殿とコロイドとは、肉眼で確認できるかどうかの違いはあるものの、抽出時に悪影響を及ぼす点では同じである。

③の加熱後に脱硝するという方法では、脱硝時の温度が100°C、80°Cいずれの場合でも微細沈殿は生じなかったもののコロイドが生成した。先にも述べたように、この方法による前処理では、沈殿は易ろ過性となるが、Zrが50%程度溶液中に残留する^(8, 12)。脱硝後にZrが液中に残るような方法は適用不可と判定できる。

そこで次に試験したのは、④の加熱後ろ過してから、そのろ液に対し脱硝操作を加えるという方法である。この方法によればZrのほとんどを沈殿として除去できる⁽¹²⁾。結果は、図中に示したように、加熱(ここでは80°C)により生じた沈殿は易ろ過性であったが、脱硝後の沈殿は難ろ過性であった。しかしながら、80°Cでの脱硝により生じた沈殿の方が、100°C脱硝でのそれに比べ、ややろ過特性がよく、時間がかかるものの50ろ紙で重力落下によりろ過することが可能であった。そのろ液についてDIDPA溶媒と接触させたときは、分相がやや遅いが、乳化することなく、界面にいくつかの泡粒が残る程度であった。結論として、Fig 3. 2に示した今回試験したいくつかの前処理法で、沈殿のろ過特性が良くかつコロイドの生成もないような方法を見出すことはできなかったが、80°C加熱-ろ過-80°C脱硝という方法が、沈殿のろ過が一応可能で、コロイドの生成もわずかであるという結果であり、最適であると考えられた。

以上のフラスコスケールでの実験の結果をもとに、セル内の装置により、80°C加熱-ろ過-80°C脱硝という前処理法の試験を実施した。具体的には、硝酸濃度2Mの模擬廃液2lを80°Cで約9時間加熱後、生じた沈殿をろ過分別し、ろ液について80°Cで脱硝(反応開始後7時間加熱を継続)するという方法である。この試験において、脱硝後のスラリーをろ過したところ予想外にろ過速度が速く、また、ろ液の元素分析の結果、Zr、Mo、Teは、それぞれ52%、20%、81%がろ液中に残留していた。このように沈殿のろ過特性、元素沈殿率ともにフラスコスケールでの実験と異なる結果となったのは、セル内の脱硝・濃縮沈殿槽に対する、加熱操作後、脱硝前の洗浄操作が十分でなく、加熱時に生じた沈殿が槽内に残留していたためと推定した。即ち、ろ過を行わずに脱硝したのと同じ操作となってしまったわけである。この前処理法により生じた溶液(以下セル内前処理後液②)は、Zrが残留しているためコロイドを含有しており、抽出工程への供給液としては使用できなかった。脱硝槽の洗浄を完全に行うには、遠隔操作となるセル内の装置では不可能であり、少なくとも現有のセル内装置での群分離試験でこの前処理法は適用できないと判断せざる

を得ない。

なお、これまでに記述した2回のセル内前処理において脱硝時のギ酸の添加は、液温が上昇してからであったが、加熱開始前にギ酸を添加してから脱硝を行うという方法も試みた。この際、試験前には脱硝槽に対しできうる限りの洗浄を行い、脱硝時の操作温度は80°Cとした。この方法で得た脱硝後液中の沈殿は難ろ過性であり、結局セル外へ持ち出してろ過することとなった。ろ液は、残留率約30%のZrを含むものであったが、DIDPA溶媒と接触した際の乳化はなく、抽出工程へ供給可能なものであった。とりあえず、この前処理後液を用いて模擬廃液による群分離試験を実施したが、セル外へ持ち出さなければならない程に脱硝後の沈殿が難ろ過性であり、抽出試験での分相状態も完全ではなく、また加熱や保管によって沈殿の生じていない高レベル廃液は存在しないといつてよいこと等を考慮すると、実廃液による群分離試験に適用することは不可能と考えられる。

3.2.2 Zr沈殿促進試薬を添加する前処理法

前項で述べた加熱・脱硝の条件を変更することによるコロイド生成の防止は、難ろ過性の微細沈殿が生じることが避けられないこと、また、コロイドの主体がZrであることから、次に、前処理工程において積極的にZrを沈殿物とするような試薬を添加するという方法について検討した。Zr沈殿試薬としては、まずリン酸が挙げられる⁽¹⁷⁾。試薬の添加時期としては、a) 加熱前、b) 加熱後脱硝前、c) 脱硝後ろ過前の3つが考えられる。脱硝ろ過後の溶液に対して、つまりはこれまで通りに前処理した後に、Zr沈殿試薬を添加することも考えられるが、これについては次節で述べる。

(1) リン酸添加時期

1倍濃度、2M硝酸の模擬廃液25mLについて、加熱→脱硝の操作を加える過程で、1.4Mリン酸1mLを、a) 加熱前及びb) 加熱後脱硝前の2つのポイントで加え、元素の沈殿挙動を調べた。リン酸添加量は、初期Zr量と比較して $[H_3PO_4]/[Zr]_{init} = 0.82$ の比率とした。Fig. 3.3に、最終的な沈殿を除去した脱硝後液での元素残留率について、両者を比較して示す。Zrの沈殿率は、a) 加熱前添加で99.1%、b) 加熱後添加で99.7%であった。両者ともに、抽出操作を行ったときの乳化は起こらず、コロイド生成防止或いは除去という目的を達成している点では差がなかった。他の元素の挙動の点では、Feの沈殿率が異なるのみであり、加熱後添加の場合約38%のFeが沈殿した。Feは、DIDPA抽出工程において、濃度が高くなると第三相を生成する妨害元素である^(14, 15)ので、前処理の段階で除去する或いは濃度を下げる方が好ましい。この点で加熱後添加の方が勝る。さらに、加熱前添加では、リン酸添加によって生ずるリン酸ジルコニウムを主体とする沈殿がペースト状であり、これを含むスラリーは攪拌性が悪くなり、加熱時に突沸しやすいという欠点が見出された。加熱後添加では、リン酸添加時に既にモリブデン酸ジルコニウムを主体とする沈殿が存在しているので、このような現象は見られなかった。

高レベル廃液は、群分離工程へ供給される前にどのような操作を経ているか確定できないので、まず最初に硝酸濃度が2M以上の高い状態で沈殿する元素を加熱することによって沈殿させ、その後群分離プロセス固有の操作を施す方がよいと考えられる。以上、あらゆる点で、加熱後脱硝前

にリン酸を添加する方がよいと結論できる。

さて、先にも述べたように、リン酸添加時期として、c)脱硝後ろ過前も考えられる。脱硝後にリン酸を添加して、再度加熱するという方法を探るとその分工程数が1つ多くなり、脱硝前に添加する方法に比べ利点があるとは思われない。そこで、リン酸添加後室温での攪拌でコロイドの除去が可能かどうかを調べた。しかし、リン酸を初期Zr量に対して4倍量加えても、抽出時の乳化を完全には抑えることができないという結果を得た。

結論として、前処理工程において、Zr沈殿試薬としてリン酸を加える場合、その添加時期は、加熱後、脱硝前が最適である。

(2) リン酸添加量

加熱後、脱硝前にリン酸を加える場合の最適添加量を求めるための実験を行った。0.5倍濃度の模擬廃液25mLを6時間加熱後、1.4Mリン酸を所定量添加して、次に脱硝するという方法である。元素沈殿挙動の結果をFig. 3, 4に示す。ここで、横軸は全Zr量に対する添加したリン酸量の比であり、Zrのプロットに対し○で囲んであるものは、処理後液についてのDIDPA抽出試験においてエマルジョンが生成せずに2相がきれいに分相したものである。 $[H_3PO_4]/[Zr]_{init}$ 比を0.8以上とすれば、DIDPA抽出工程への供給に適した前処理を行うという目的を達成することができる。 $[H_3PO_4]/[Zr]_{init}$ 比が0.4では、抽出試験において乳化とまではならないが、2分の静置後も水相にあぶく状のものが残った。

なお、処理後液中に残るリン酸の濃度をイオンクロマトグラフ法により分析した結果、 $[H_3PO_4]/[Zr]_{init}=0.8$ の点で検出限界以下の $<2\times10^{-5}M$ であった。 $[H_3PO_4]/[Zr]_{init}=2.5$ の点では、0.032Mのリン酸が残留していたので、後の工程で何らかの影響を及ぼす可能性がある。また、ろ過比抵抗の測定を行った結果、 $[H_3PO_4]/[Zr]_{init}=0.8$ の点で、 $2.7\times10^{11}m/kg$ の値を得た。この方法で生成する沈殿は易ろ過性であるといえる。

Fig. 3, 4と同じデータについて縦軸を元素濃度としてプロットしたものをFig. 3, 5に示す。抽出時の分相を良くするために、残留するZrの濃度を少なくとも $2\times10^{-4}M$ 以下とすればよいことがわかった。その他の元素の挙動に関しては、Fe及びRuの残留率が、リン酸添加量の増加と共に一旦減少した後再び上昇している点が着目される。共沈現象をより顕在化させるため、模擬廃液濃度を1倍として、再実験を行った。その結果を、さらに多くの元素について調べた結果も含めてFig. 3, 6に示す。残留率の数値に多少の差はあるが、Fe, Ruの挙動は、Fig. 3, 4に示した結果と同じであった。しかし、ここで重要なのは、Csの共沈現象である。Csの残留率は、リン酸添加量の増加と共に減少し、 $[H_3PO_4]/[Zr]_{init}=8.2$ では、37%ものCsが共沈している。リン酸ジルコニウムは、Csの吸着剤として古くから知られており、0.5M硝酸溶液においても吸着能力がある⁽¹⁸⁾。Csの共沈の原因はこの吸着現象によるものと考えられる。リン酸ジルコニウムには様々な結晶形(及び無定形)が存在し、結晶形の違いによりCsに対する吸着能も大きく異なる⁽¹⁹⁾ので、今後この観点での検討が必要である。

結局、リン酸を大過剰に加えることは避けなければならず、添加量として最適点が存在することになる。全Zr量に対し、0.8~1.0倍量、加熱で約50%のZrが沈殿するので、加熱後の溶液中に残るZrに対して1.6~2.0倍量のリン酸を添加するのが最適と考えられる。ちなみに、このとき

のCs共沈率は約10%である。

(3) セル内前処理試験

以上の結果をふまえ、第2回群分離プロセス模擬廃液試験の一環として、脱硝前にリン酸を加える前処理法の試験をセル内で実施した。ここでは、今後のため加熱に換えて濃縮操作を行い、その後リン酸を添加して脱硝操作を行うという方法を探った。具体的には、0.25倍濃度、0.5M硝酸の模擬廃液8ℓを約2.2ℓまで濃縮し、次にリン酸を $[H_3PO_4]/[Zr]_{init} = 0.82$ の比で添加し、続けて硝酸に対し1.5倍当量のギ酸を加えて脱硝した。ろ過後の前処理後液の硝酸濃度は0.521Mとなり、Zrは99.5%以上が沈殿として除去され、その濃度は 1.6×10^{-4} M以下となった。この前処理後液をDIDPA抽出工程への供給液として使用したところ、乳化、エマルジョンの生成は全く起こらず、水相、有機相はほぼ完全に分相した。即ち、本前処理法の有効性が実証できた。

しかし、記述がやや前後するが、脱硝後液をろ過する際のスラリーの移送において配管内閉塞現象が発生した。これは、前処理法の変更により試験装置設計時の予想より沈殿量がはるかに多くなったことが主たる原因であると考えられる。1倍濃度の模擬廃液2ℓを前処理した後の沈殿物の量は、スラリーを十分静置した後の見かけの体積で約0.55ℓであった。別ルートにテフロンパイプを仮設し、このパイプを上下させて沈殿を移動しやすいうようにすることによってスラリー移送を行うことができたが、本前処理法は、現有的セル内群分離試験装置には適さないと言わざるを得ない。脱硝前にリン酸を添加するという前処理法はろ過操作が1回でよいという利点がある反面、その分ろ過の際の単位液量当たりの沈殿量が多くなり、スラリー移送に問題がある。

なお、仮ルートでのろ過(減圧度約-53kPa=-400mmHg)において、約2.3ℓのろ過に要した時間は約40分だったので、沈殿物は易ろ過性であったといえる。

3.3 前処理後液からのコロイド除去

前節3.2では、群分離プロセスのDIDPA抽出工程の前処理の段階でリン酸を添加することでコロイドの生成防止或いは除去が可能であること、リン酸添加時期としては高レベル廃液の硝酸濃度を0.5Mに下げるための脱硝操作の前が最適であることを述べた。ここで使用した模擬高レベル廃液は、揮発性元素を除くすべての核分裂生成物が全量溶解しているとしたものである。しかし、実際にこの前処理工程へ入ってくる高レベル廃液は、使用済燃料の溶解工程や、ピューレックス再処理プロセス共除染工程で発生するTBPラフィネットの濃縮・脱硝工程において、一部の元素が取り除かれたものである。このような群分離プロセス前処理工程の前の段階での操作は不確定な部分もあり、どの段階でコロイドが生成するか、元素組成がどう変化するか等、コロイド除去をふくめた群分離プロセス前処理工程へ影響しうる要素の検討は容易ではない。そこで、高レベル廃液に対する前処理をこれまでどおりに行い、硝酸濃度が0.5Mとなった廃液についてコロイドが生成しているならば、これを除去する工程を組み込むという観点での検討を行った。この方法によれば、コロイド除去工程は、高レベル廃液の操作経緯からはほとんど独立させることができる。

3. 3. 1 物理的方法

(1) ろ過法

セル内前処理後液①に対して分画分子量5000の限外ろ過フィルターによりコロイドを除去できることは、すでに3. 1節で述べた。この前処理後液については分画分子量10000の限外ろ過フィルターによる処理によっても同様の効果が得られることを見出した。しかし、実験室にてプラスコスケールで濃縮加熱・脱硝の前処理を行った模擬廃液では、分画分子量10000のフィルターではコロイドを十分には除去することができず、分画分子量5000が必要であった。なお、分画分子量5000のフィルターの実質的な孔径は、1.6~1.8nmである。前処理の多少の条件の違いによりコロイドの大きさは変化すると言えるが、いずれにしても、コロイドの大きさは、「コロイド」と名付けたとおりに、限外ろ過でなければ決して除去できないほど小さい。

限外ろ過が群分離プロセスの実プラントへ適用できるならば、最も直接的で、完全なコロイド除去法であることは確かである。限外ろ過を工業的に行うようなシステムも存在する⁽²¹⁾が、圧力をかけなければならないという点で、放射性核種を取り扱う施設への適用には細心の注意を払わねばならない。少なくとも現状のNUCEF群分離試験施設での限外ろ過の使用は不可能である。

(2) 超遠心分離

この方法も、実プラントへの適用は容易ではないが、コロイドの性質を知る上でも役立つ可能性があるので試みた。その結果、コロイドを含む前処理された模擬廃液について、 $4.24 \times 10^5 G$ で超遠心を行ったところ、15分或いは45分の操作では不十分であり、抽出試験において2相がきれいに分相するほどにコロイドを沈降させるには、2時間の運転が必要であった。

なお、このような超遠心分離を行った後の模擬廃液は、下層から上層へ向かい色(主として白金族元素による)が薄くなっているのが観察された。おおまかに上層及び下層よりサンプリングし、元素分析を行ったところ、Zr、Mo、Teの濃度はともにほぼ0となっていたが、コロイドではなくイオンとして存在するはずの他の元素についても濃度分布があり、下層の濃度は上層のそれの1.5倍ほどにもなっていた。同様の現象はコロイドを含まない模擬廃液においても観測されているので、避け得ないものである。

(3) 凝集法

凝集法では、ダイヤフロック高分子凝集剤AP-825(強陰イオン性)及びNP-800(非イオン性)について試験した。このうちNP-800についてはコロイド除去効果があることがわかったが、凝集後のろ過に問題があることも判明したので、ろ過助剤(珪藻土)をも添加する方法について検討した。その結果、ろ過助剤1gをえた0.5倍濃度の前処理後液20mlに対し、NP-800を0.05g以上加えれば、抽出時に乳化の原因となるコロイドは沈殿物として5Cろ紙によるろ過で除去することがわかった。但し、この処理を行った後の抽出試験では、分相は良好であったが、水相中に高分子凝集剤の残留が原因と考えられる糸引き状物質が存在していた。後のプロセスへ与える影響大と考えられ、また、凝集後のろ過も可能ではあるが容易ではないので、この方法についてはこれ以上の検討を行わなかった。

3. 3. 2 吸着法

吸着法は、セル内での試験に容易に適用できる方法である。しかし、シリカゲル、活性炭、天然モルデナイト、A型及びX型ゼオライト、陽イオン及び陰イオン交換樹脂、活性アルミナをバッチ吸着法により試験してみたが、いずれもコロイドを除去することはできなかった。わずかに陽イオン交換樹脂には効果があったが、他の元素も大きく影響されるので適用不可能である。

3. 3. 3 沈殿法

加熱・脱硝を経て硝酸濃度を0.5Mとした前処理後液よりコロイドを除去するもう一つの方法として、Zrを沈殿させる試薬の添加について検討した。この試験に用いた溶液は、3. 2. 1項で述べたセル内前処理後液②であり、これは、硝酸濃度0.56M、元素濃度約0.55倍で、コロイドを含有する。Zr、Mo及びTeの濃度は、それぞれ0.023M(40%除去)、0.0057M(85%除去)及び0.0032M(15%除去)である。

(1) 非加熱法

最初に、Zr沈殿試薬添加後、室温での攪拌によってコロイドを沈殿として除去できるか否かについて試験した。沈殿試薬としては、3. 2. 2と同様にリン酸を選択した。必要攪拌時間を知るための予備試験においては、被処理液(セル内前処理後液②)10mlに対し、14Mリン酸0.05mlを加え、攪拌時間と、生じた沈殿をろ過(5Cろ紙、非吸引)した後のろ液に対するDIDPA溶媒バッチ抽出試験の様子との関係を調べた。その結果、2時間以上の攪拌で抽出時の分相が十分良好になることがわかった。

次に、攪拌時間を2時間として、最適リン酸添加量を求めるための実験を行った。実験条件と抽出試験等の結果をまとめてTable 3. 1に示す。この実験では、被処理液10mlに対し1.4Mリン酸を0~2ml加えたが、抽出試験において最もよい分相状態が得られたのが、No. 3のリン酸を0.1ml添加した場合で、30秒の静置できれいな界面が得られるような分相状態であった。しかし、この場合のリン酸添加量は被処理液中に残っていたZr量に対する比 $[H_3PO_4]/[Zr]_{res}$ で0.65であり、3. 2. 2項(2)で述べた脱硝前にリン酸を加える場合の最適添加量である1.6~2.0に比べ小さく、1/3程である。リン酸添加量を増やし、 $[H_3PO_4]/[Zr]_{res} \sim 2$ とすると分相状態は逆に悪化し、またさらにリン酸添加量を増加させたとき、分相状態は再び改善された。このような分相状態の変化と、簡易な方法で予備的に調べたろ過速度とは相関があり、分相の良好なものはろ過速度も速いという結果であった。脱硝前リン酸添加の場合は、このようなリン酸添加量依存性は見られなかった。

行った実験のうち、No. 3、6、9について、ろ液中に残留する元素を分析した結果をFig. 3. 7に示す。Zrの残留濃度は、No. 3で $7.4 \times 10^{-5} M$ 、No. 6で $2.9 \times 10^{-4} M$ 、No. 9で $1.4 \times 10^{-4} M$ であった。脱硝前リン酸添加の場合について求めたZr残留濃度に対する境界値 $2 \times 10^{-4} M$ と比較して、今回のサンプルごとの分相状態に違いは一応説明できる。しかし、なぜ十分な量のリン酸を加えたNo. 6の試料でZrの沈殿率が低かったかはこの結果のみからは推定できない。同じ実験を再度行ったが結果は同様であった。室温での攪拌ということで反応が十分進行していない可能性もある。この

ため、次に、試薬添加後加熱するという方法について検討した。

(2) 加熱法

加熱することで沈殿生成反応を十分進行させることができ、添加する試薬の選択肢が拡がると考えられる。即ち、Zrに対し沈殿生成能力が低い試薬についても使用できるようになる。そこで、リン酸の他に、パラモリブデン酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)⁽²¹⁾、オルトモリブデン酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)及びテルル酸($\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)⁽⁷⁾について試験した。いずれの試薬を用いた場合でも、被処理液であるセル内前処理後液②20mlを三角フラスコに採り、これに上記試薬の約0.7M水溶液を所定量加え、ホットプレート上で加熱し、沸騰状態で5時間保持するという方法により実験した。これによって得たスラリーに対し、加熱終了後、0.5~1時間放冷し、遠心分離を行い、上澄みについて抽出試験及び元素分析を行った。Fig. 3. 8~11に各試薬ごとの元素沈殿挙動の結果を示す。ここで、縦軸は被処理液中の元素量に対する遠心分離上澄みに残留する量の割合であり、横軸は被処理液中のZr量に対する添加した試薬量(モリブデン酸、テルル酸にあっては元々被処理液中に含まれるMo、Teを含まない。パラモリブデン酸にあってはMoとしての濃度で評価する。)の比である。また、Zrのプロットに対し○で囲んであるものは、抽出試験においてよい分相状態が得られた試料である(△は中間的)。いずれの試薬においてもある量以上加えれば、DIDPA抽出工程に供給できるようコロイドを除去するという目的を達成できることがわかった。

リン酸添加のFig. 3. 8と、同じくリン酸を添加しているが非加熱室温攪拌の場合の結果を示しているFig. 3. 7とを比較する。最も大きな違いはMo及びTeの残留率である。 $[\text{H}_3\text{PO}_4]/[\text{Zr}]_{\text{res}} = 3$ の点でのMo、Teの残留率は、非加熱の場合ともに約20%であるのに対し、加熱した場合は90%にも達している。3. 1節で述べたようにMo、Teもコロイドの構成元素であり、Zrと結合している。リン酸を加えると、リン酸の方がより強くZrと結合するため、Mo、Teの結合部分がリン酸と置き換わると考えられる。加熱操作を加えた場合、この反応が十分進行し、Mo、Teはコロイドから離れ溶液中にイオンとして存在することになること、また、加熱しない場合は、この交換反応が到達すべき点まで進行せず、その結果コロイドが十分沈殿していなかったということが推定できる。Table 3. 1に示したNo. 3でコロイドが十分除去されたのは、この交換反応が起こる前の段階としてコロイドの+の電荷を持った部分を中和するのに最小限必要なだけのリン酸が加えられたためと考えられる。

以上で、非加熱の場合のコロイド沈殿挙動のリン酸添加量依存性についてほぼ説明できたと考える。また、上記から容易に推定できるように、非加熱の場合のリン酸添加によるコロイド除去においてリン酸添加量を大過剰ではなく必要最小限に抑えようとしたとき、最適添加量は、Zr濃度だけではなく、MoやTeの濃度にも依存することになる。これを考慮して最適添加量を求めるにはさらに詳しい検討が必要であり、また、コロイドの性状も生成時の条件によって様々に変化することも考えられるので、非加熱でコロイドを沈殿として除去する方法の適用は難しいと結論せざるを得ない。

次に、加熱とした場合の最適添加試薬について考える。リン酸では、コロイド除去後に残留した場合、それ以降の抽出工程等で悪い影響を及ぼす可能性もあるので、高レベル廃液の元々

含まれているMoやTeの方が好ましい。MoやTeを添加すると処理後液中のこれらの元素の濃度が増加するが、濃度增加に対してのみ配慮すればよく、これまで対象となっていたいなかったような特別な事象について配慮する必要はない。Fig. 3. 12にZr残留濃度の試薬添加量依存性を示す。○及び△の囲みはFig. 3. 8～3. 11と同じ意味である。コロイド除去能力は予想のとおりリン酸が最も高いが、モリブデン酸でも十分の能力があると判断できる。パラモリブデン酸とオルトモリブデン酸とでは差がない。テルル酸ではやや必要量が多い。抽出試験において分相が良好となるようなZr濃度は、 3×10^{-4} Mであると言えるが、モリブデン酸添加の場合、Zr残留濃度が 6×10^{-4} Mでも分相が良好であった。

他の元素のうち共沈が顕著なFe、Ru及びCsの挙動について、試験した4つの試薬を比較したものをFig. 3. 13～3. 15に示す。Feの共沈率は、リン酸を加えた場合に最も高く、次いでモリブデン酸→テルル酸の順であったが、Ruでは、モリブデン酸を加えた場合に最も多く共沈し、リン酸で最も少ないという結果であった。しかし重要なのは、先にも述べたようにCsの共沈現象である。Fig. 3. 15に示したようにいずれの試薬を添加してもCsの共沈が発生している。テルル酸添加の場合のCs残留率は、分析誤差のため100%を越えているが、テルル酸添加量の増加とともに単調に減少しているので、Csの共沈はあったと考えられる。しかし、共沈量が最も少ない。パラモリブデン酸とオルトモリブデン酸とでは添加量が少ない場合で差があるようにも見えるが、Csの分析誤差が大きいので、オルトモリブデン酸の方が勝るとは結論できない。Csの共沈を最少にするため沈殿試薬を過剰に加えることは避けなければならないこと、また、試薬添加量を最適にしたときのCsの共沈量について、その共沈メカニズムの把握や共沈したときの回収法を含めて、さらに詳しい検討が必要である。今回の実験から判定できる最適添加量は、モリブデン酸添加の場合で、被処理液中のZr量に対して2～3倍量である。なお、このときの処理後液中のMo濃度は、他の沈殿しない元素の濃度が1倍濃度となるよう規格化した場合で、模擬廃液中濃度の20～50%である。

一方、リン酸添加の場合において、先にFig. 3. 6で示した脱硝前添加の試験結果とFig. 3. 8に示した本試験の結果を比較したものをFig. 3. 16に示す。ここでFig. 3. 8の結果は、 $[H_3PO_4]/[Zr]$ 比、元素残留率ともにもの前処理(加熱-脱硝)前の元素濃度に対する比に換算した。図からわかるように、Zr、Te、Ruの元素残留率は両者の間で差はなかったが、Fe及びCsについては脱硝前添加の場合の方が沈殿率が大きかった。この原因の一つとして、脱硝前添加では元素濃度が高く、その分固液比が高くなつたことが考えられるが、結論付けるには元素濃度依存性のデータが必要である。少なくとも、本節で述べている前処理後即ち脱硝ろ過後の溶液に対しコロイド除去操作を行うという方法が、元素沈殿挙動の点で、脱硝前に試薬を添加する方法に比べ劣っていることはないということが結論できる。なお、パラモリブデン酸或いはテルル酸を脱硝前に添加するという方法についても追加して試験したが、上記リン酸添加の場合の比較とほぼ同様の結果であった。即ち、この2種の試薬によつても脱硝前に添加することでZrを十分な収率で沈殿させることができるが、他の元素の共沈の点で特に優れた面を見出すことはできなかつた。

前処理後の溶液に対し4種の試薬を添加してコロイドを沈殿物にしたときの、その沈殿のろ過特性について調べた結果をTable 3. 2に示す。平均ろ過比抵抗を求めるに当たって、スラリー密度等の測定を厳密には行つていないので、その絶対値についてはあまり信頼度が高くないが、

相対値としては信頼でき、少なくとも4つの試薬相互の比較を行うことは可能である。平均ろ過比抵抗は、パラモリブデン酸アンモニウムを添加したときが最も小さく、次いで、リン酸→オルトモリブデン酸ナトリウム→テルル酸の順に大きくなった。即ち、生じた沈殿のろ過特性の点でパラモリブデン酸アンモニウムがコロイド除去試薬として最も優れていることがわかった。ちなみに、パラモリブデン酸添加の場合、ろ過面積2.24cm²、減圧度-53kPa(-400mmHg)での0ml~10mlのろ過に要した時間は約11分であった。

Fig. 3.17にコロイド除去処理後の酸濃度を示す。横軸は、添加した試薬がすべて溶液中に溶解しているとしたときの濃度である。太い実線は試薬を加える際水溶液を添加することによる被処理液の希釈効果を示すもので、これよりずれたとき添加試薬そのもの及び沈殿生成反応による酸濃度変化があったことになる。酸濃度は、酸であるリン酸及びテルル酸を加えた場合増加し、オルトモリブデン酸ナトリウムでは減少した。このためナトリウム塩の添加はあまり好ましくない。

以上をまとめると、試験したリン酸、パラモリブデン酸アンモニウム、オルトモリブデン酸ナトリウム及びテルル酸の4つの試薬において、添加した後、加熱し、コロイドを沈殿として除去する場合、次の3つの理由からパラモリブデン酸アンモニウムが最も優れていると結論できる。

- a) 十分なコロイド除去能力があり、かつ、Moは、元々高レベル廃液に含まれている元素であるので、たとえ残留しても後の工程で特別な事象についての配慮は必要ない。
- b) ろ過特性が最もよい。
- c) 酸濃度の変化が無く、余分な塩が加わらない。

今後、このパラモリブデン酸アンモニウム添加後加熱することによってコロイドを除去する方法について、セル内群分離試験装置による実験を行う計画である。

Table 3.1 リン酸添加室温搅拌によるコロイド除去試験
 被処理液：セル内前処理後液② 10ml
 室温搅拌 2 時間

No.	1.4Mリン酸 添加量(ml)	$[H_3PO_4]/[Zr]_{res}$ $([H_3PO_4]/[Zr]_{init})$	抽出試験での 分相状態	ろ過速度* (ml/min)
1	0	0 (0)	×	—
2	0.05	0.325 (0.19)	×	0.073
3	0.1	0.65 (0.38)	○(30秒)	0.22
4	0.2	1.65 (0.76)	△	0.098
5	0.3	1.95 (1.14)	×	0.055
6	0.4	2.60 (1.52)	×	0.056
7	0.5	3.25 (1.9)	×	0.074
8	1.0	6.5 (3.8)	○(1分)	0.14
9	2.0	13.0 (7.6)	○(1分)	0.33

* : ロートを用いた50ろ紙によるろ過の初期段階においてろ液が1mlになるまでに要した時間より算出

Table 3.2 コロイド除去操作で生じた沈殿のろ過特性
 被処理液：セル内前処理後液② 20ml
 加熱処理 5 時間

添加試薬	平均ろ過比抵抗 [m/kg]
リン酸	3.7×10^{12}
パラモリブデン酸アンモニウム	1.2×10^{12}
オルトモリブデン酸ナトリウム	5.3×10^{12}
テルル酸	2.5×10^{13}

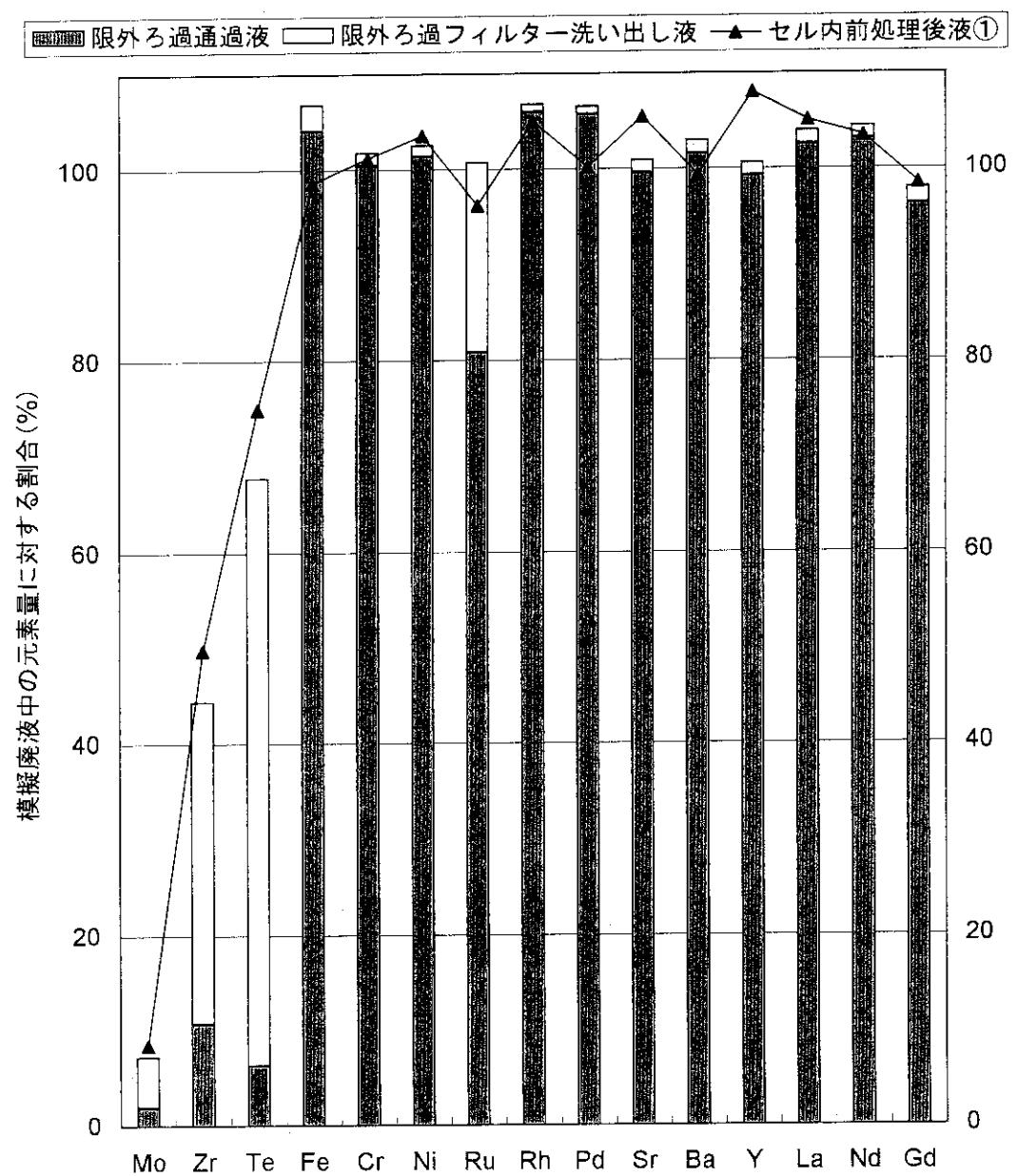


Fig. 3. 1 セル内前処理後液①の組成とその限外ろ過

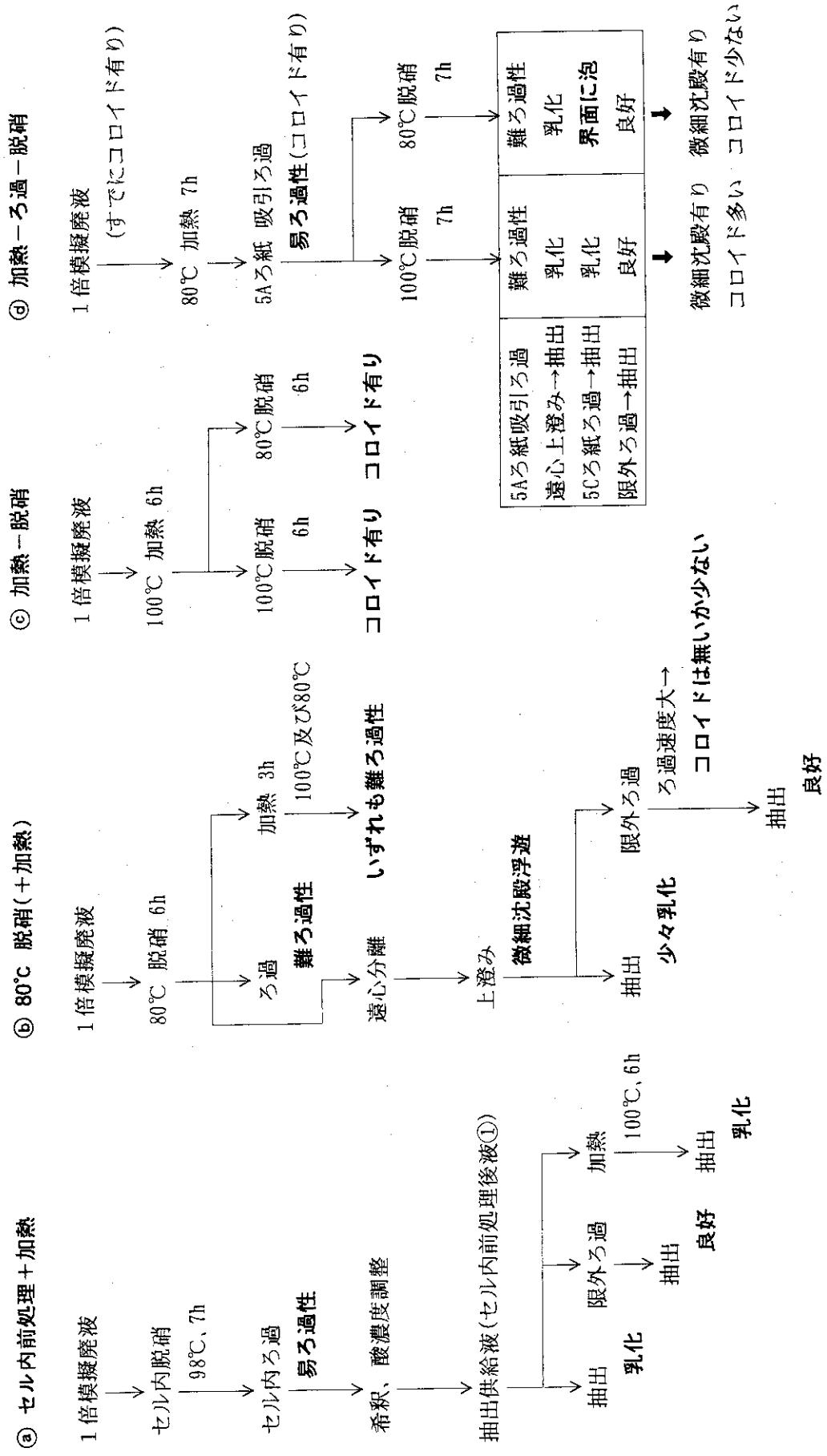


Fig. 3.2 加熱-脱硝条件の変更によるコロイド生成のない前処理法の検討

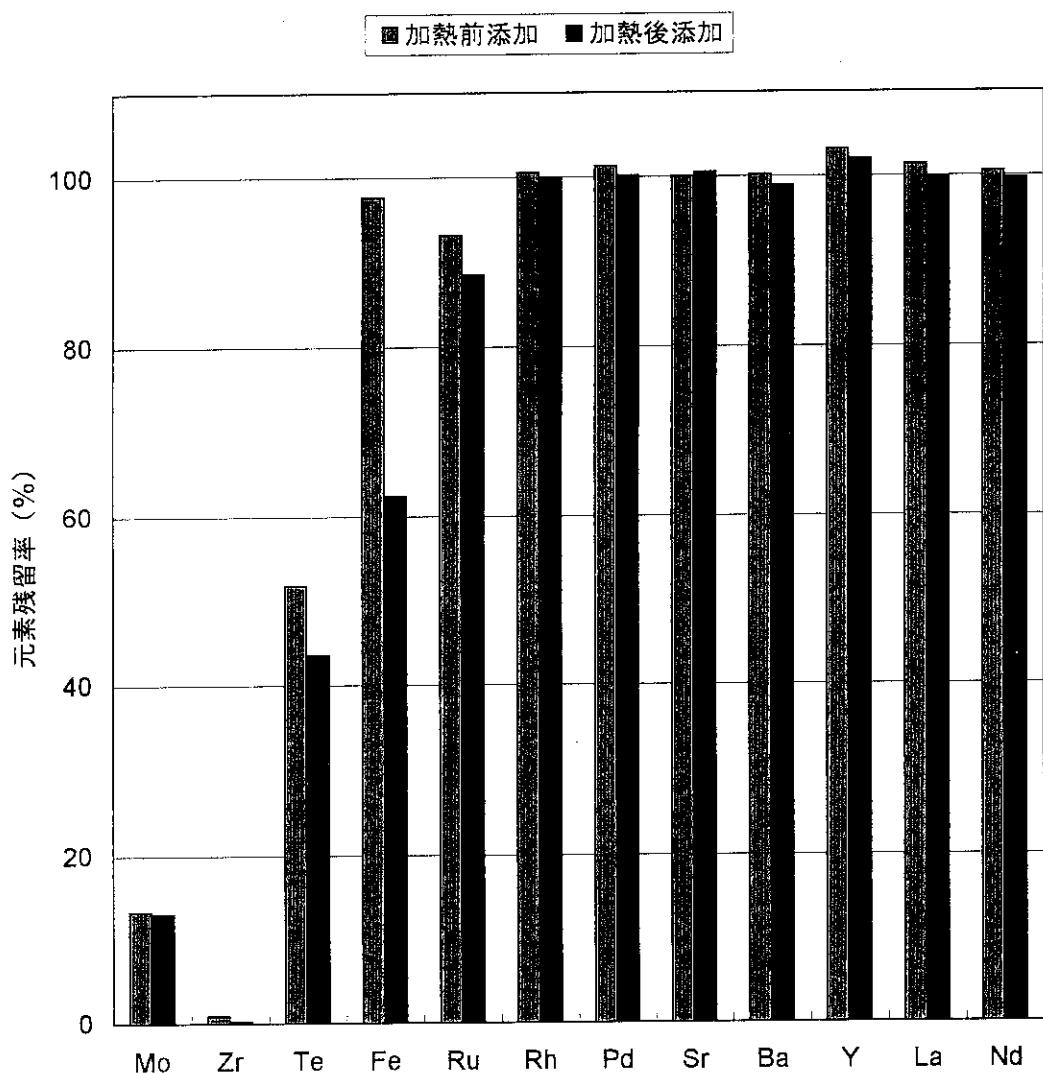


Fig. 3.3 リン酸添加時期の違いによる脱硝後の元素残留率の差

被処理液：1倍濃度模擬廃液 25ml

リン酸添加量： $[H_3PO_4]/[Zr]_{init}=0.82$

加熱及び脱硝：100°C、各6時間

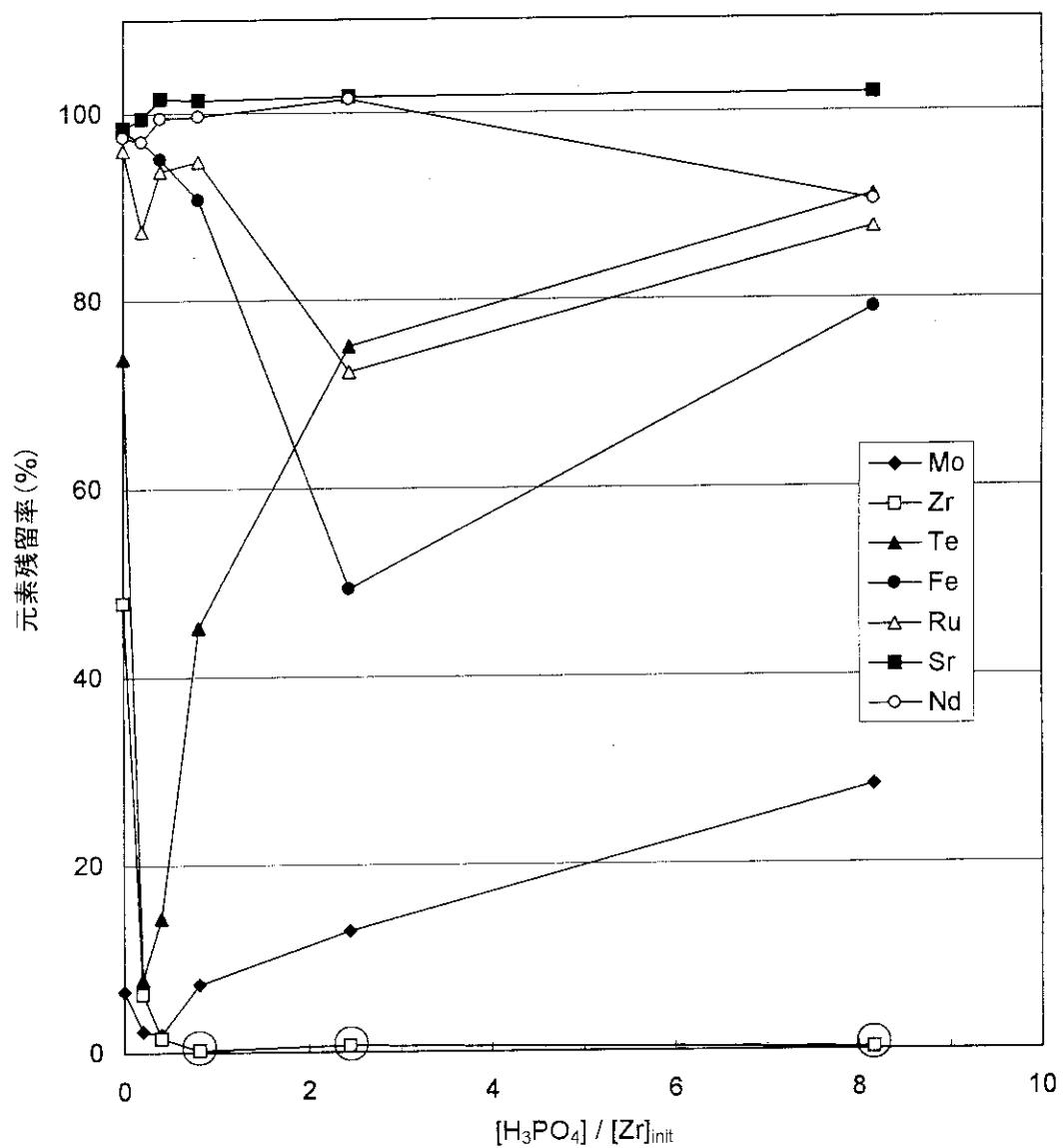


Fig. 3.4 元素残留率のリン酸添加量依存性（加熱後リン酸添加）
被処理液：0.5倍濃度模擬廃液 25ml
加熱及び脱硝：100°C、各7時間

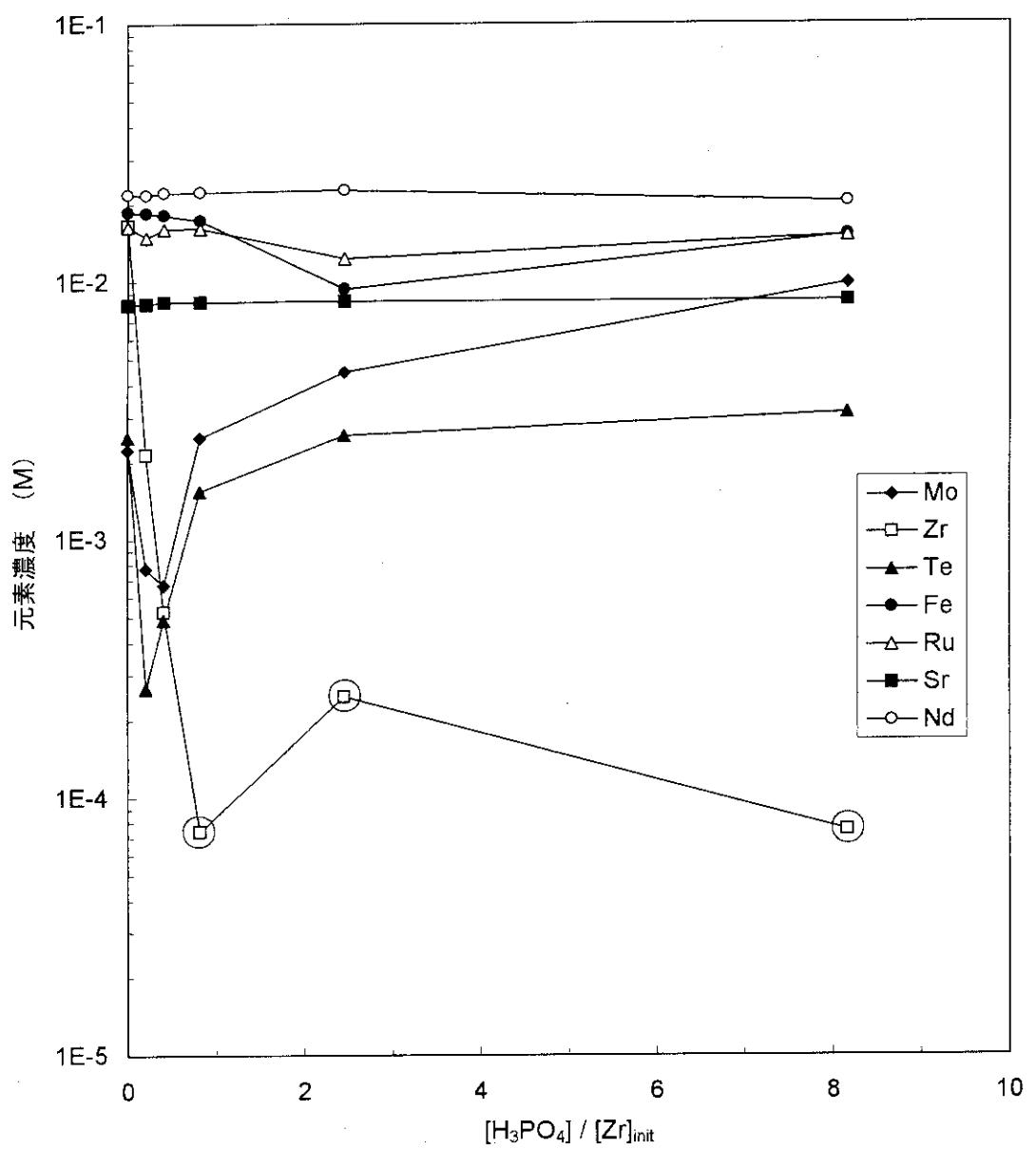


Fig. 3.5 元素残留濃度のリン酸添加量依存性

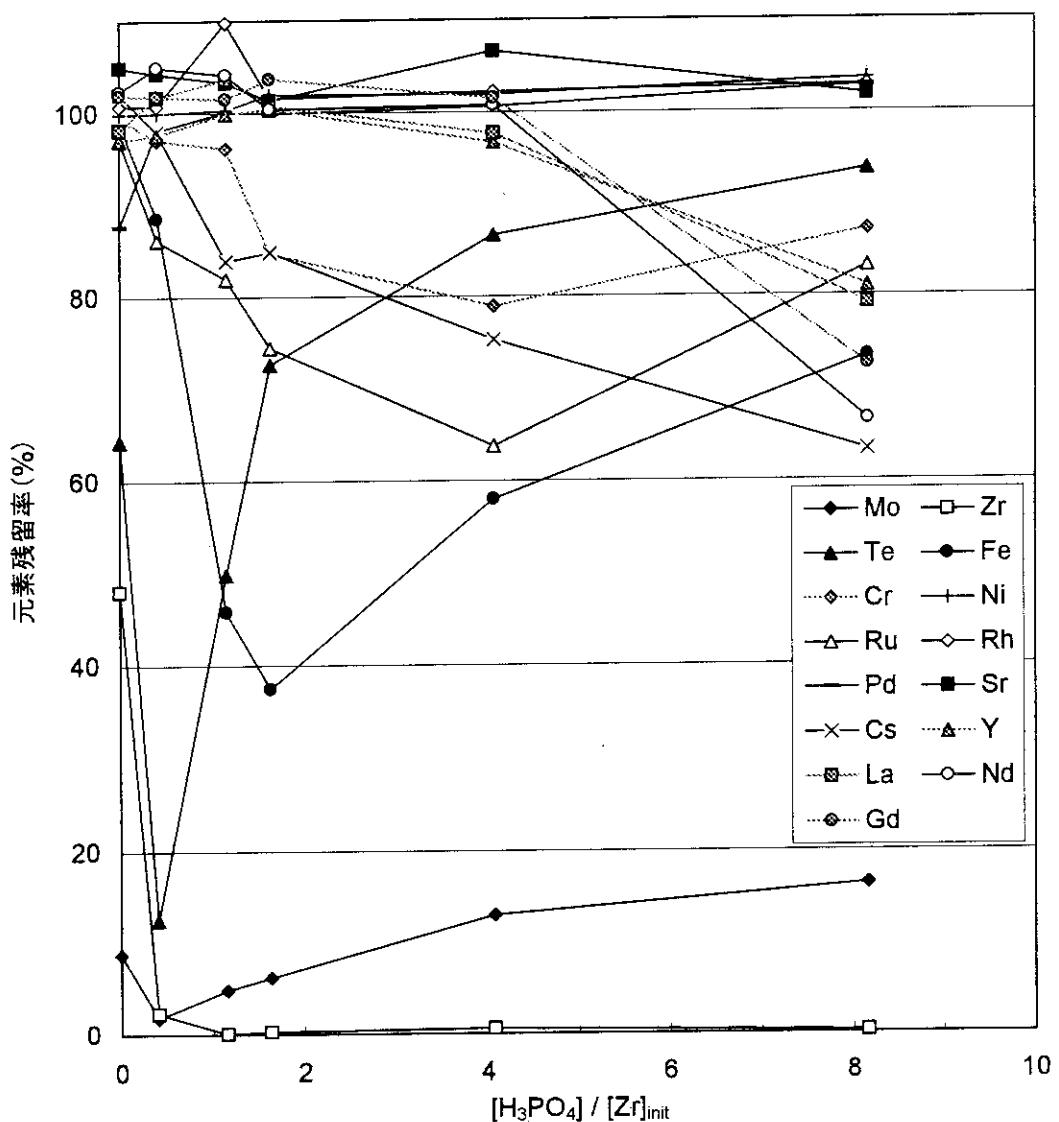


Fig. 3.6 元素残留率のリン酸添加量依存性(加熱後脱硝前リン酸添加)
被処理液: 1倍濃度模擬廃液 25ml
加熱及び脱硝: 100°C、各7時間

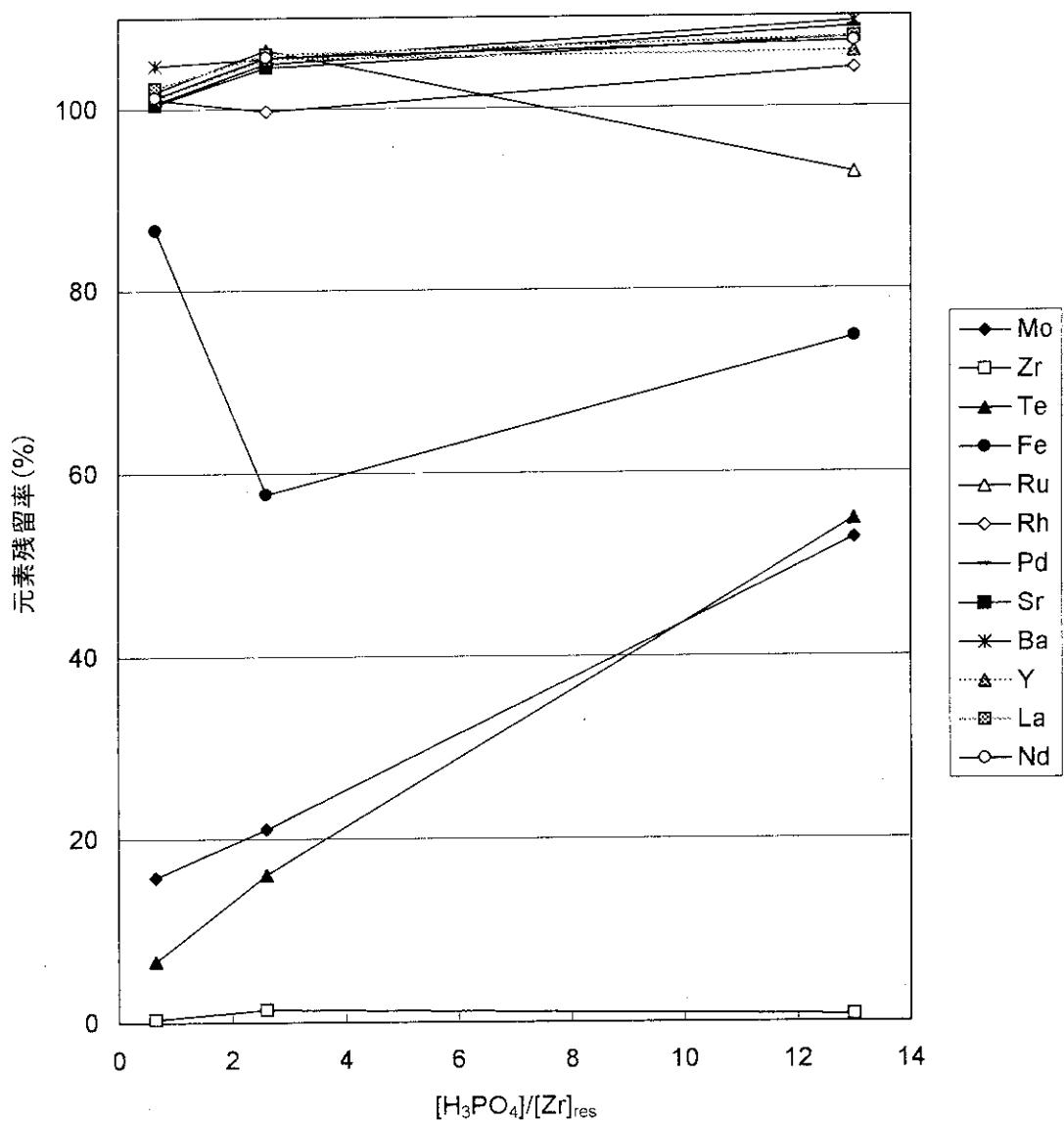


Fig. 3.7 セル内前処理後液②に対する非加熱コロイド除去試験における元素残留率のリン酸添加量依存性

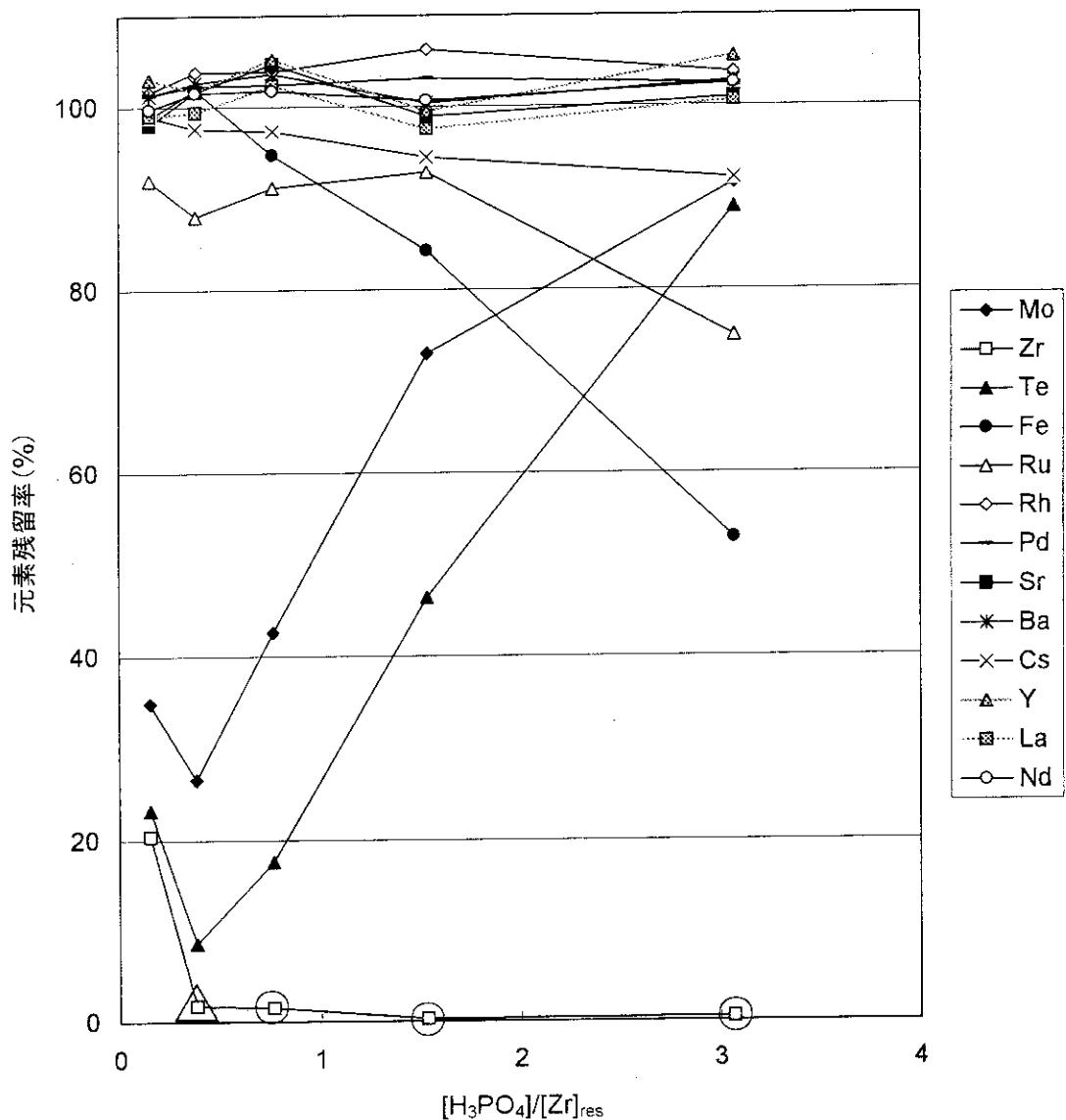


Fig. 3.8 リン酸添加による加熱処理コロイド除去試験
被処理液：セル内前処理後液② 20ml
加熱：100°C、5時間

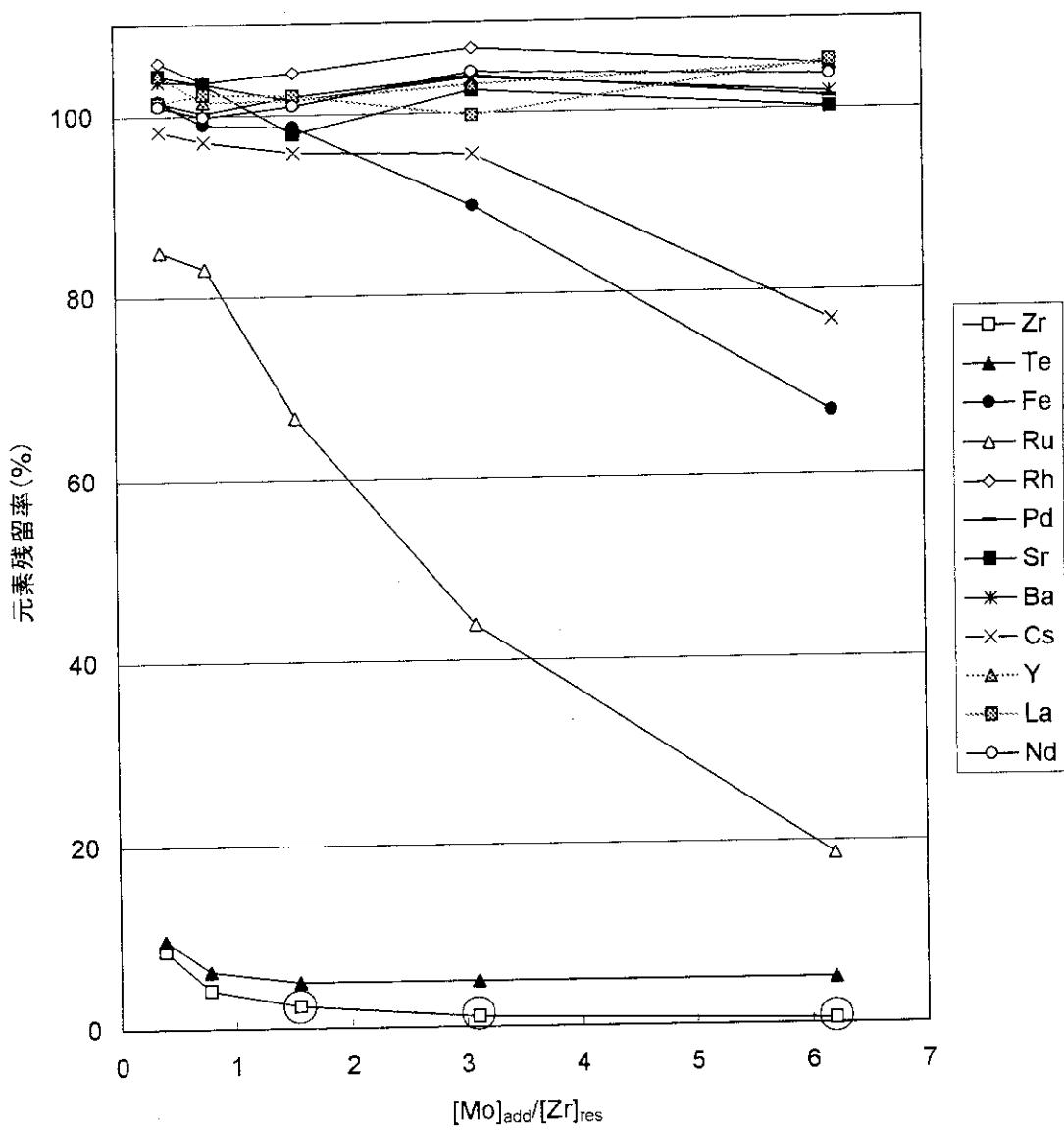


Fig. 3.9 パラモリブデン酸アンモニウム添加による加熱処理コロイド除去試験
被処理液：セル内前処理後液② 20ml
加熱：100°C、5時間

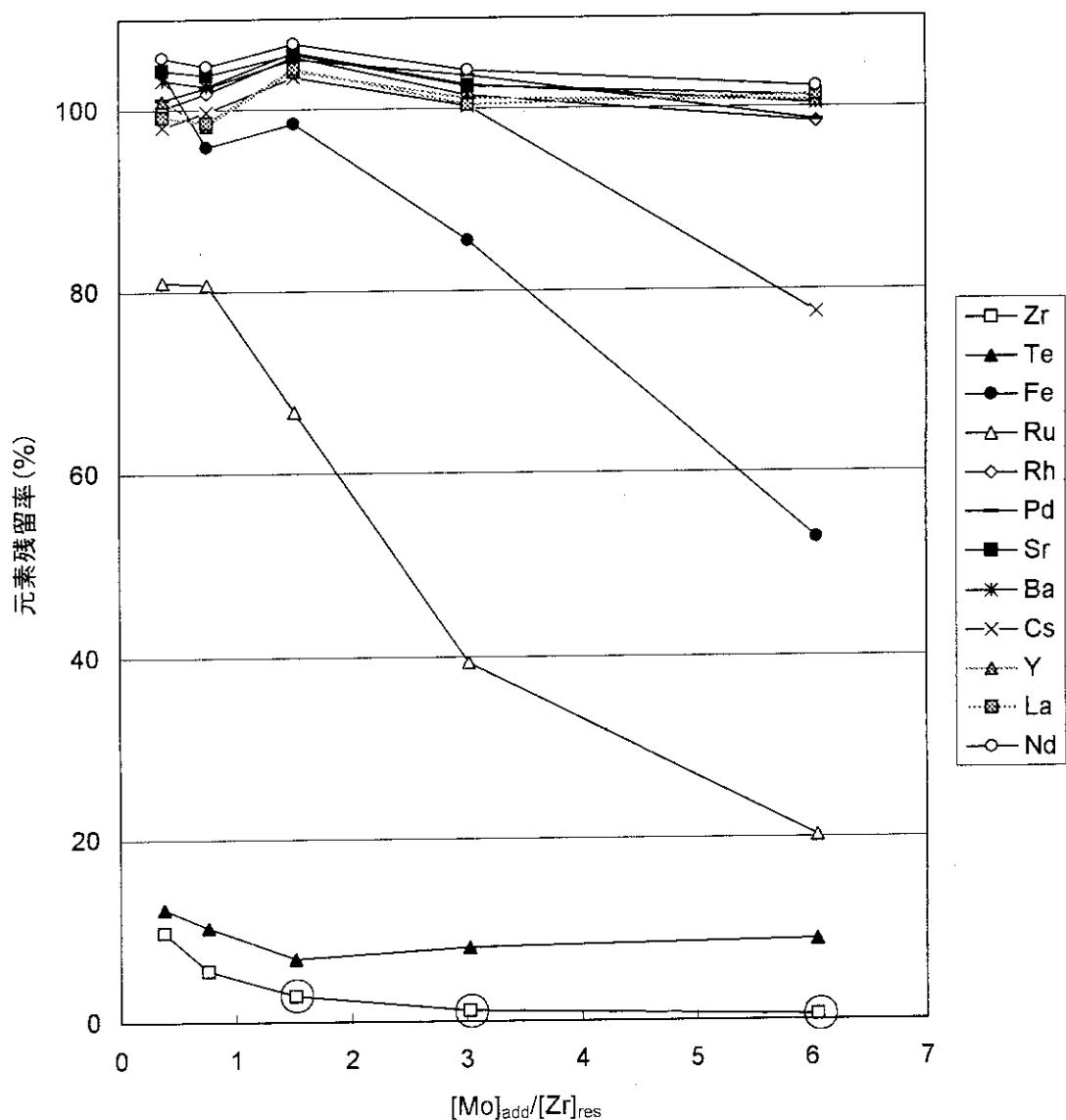


Fig. 3.10 オルトモリブデン酸ナトリウム添加による加熱処理コロイド除去試験
被処理液：セル内前処理後液② 20ml
加熱：100°C、5時間

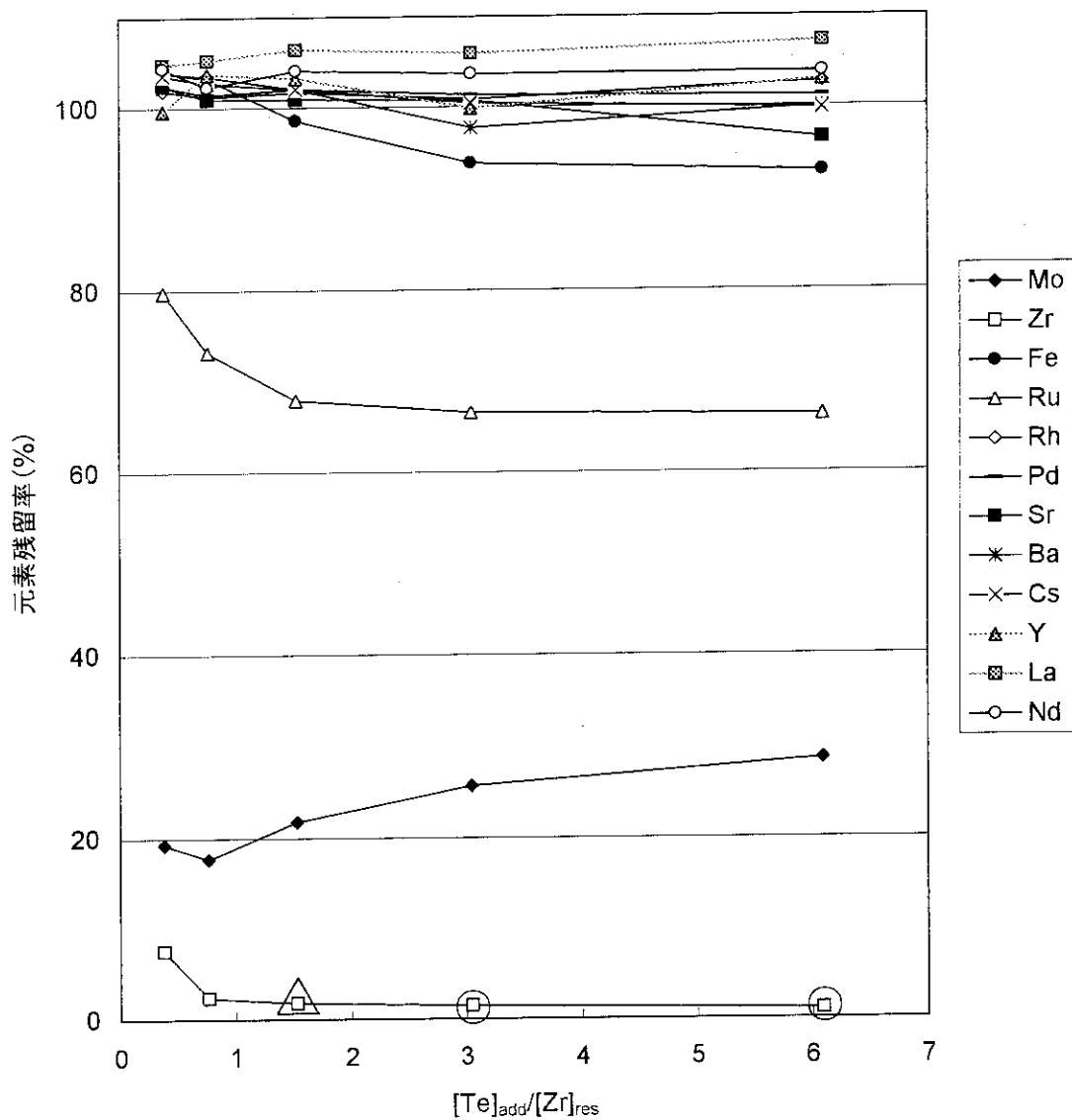


Fig. 3.11 テルル酸添加による加熱処理コロイド除去試験
被処理液：セル内前処理後液② 20ml
加熱：100°C、5時間

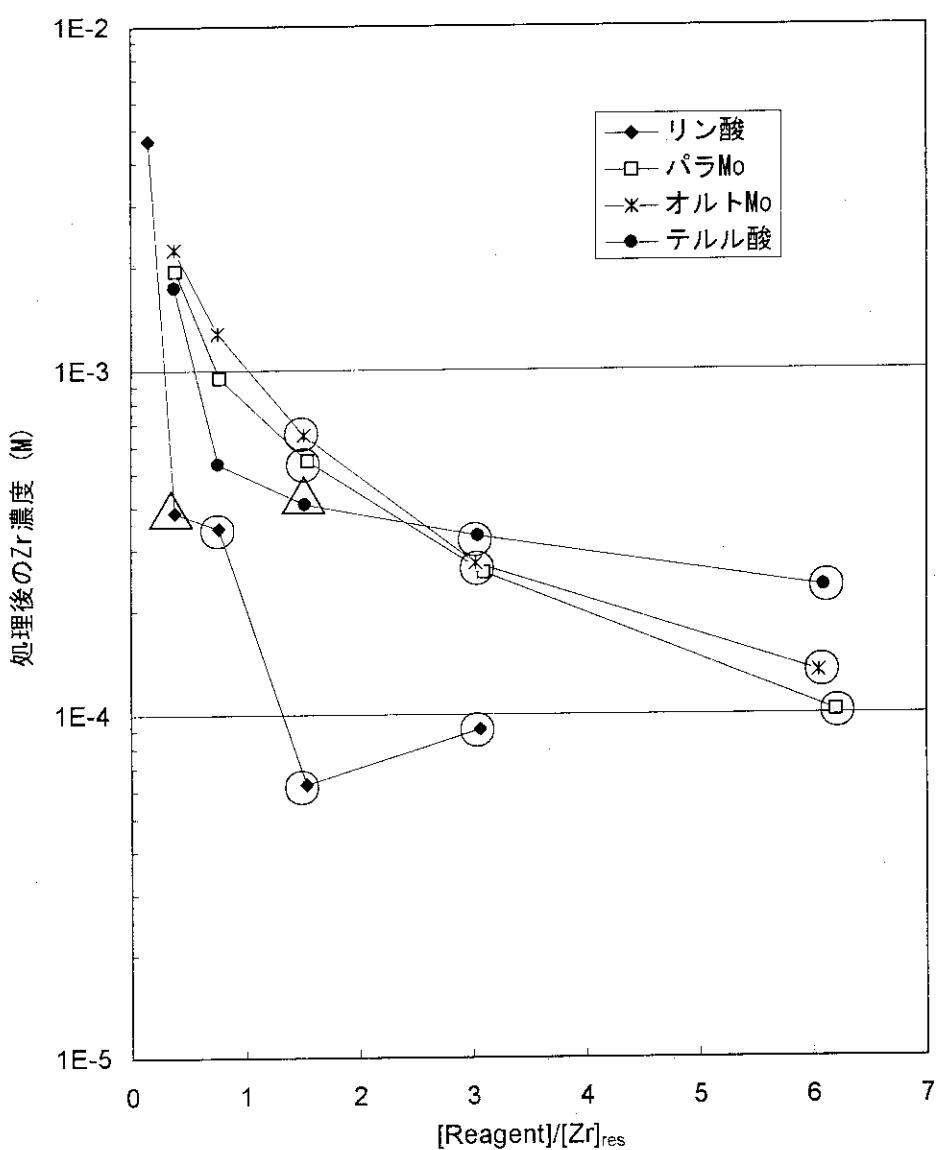


Fig. 3.12 加熱処理コロイド除去試験におけるZrの挙動
被処理液：セル内前処理後液② 20ml
加熱：100°C、5時間

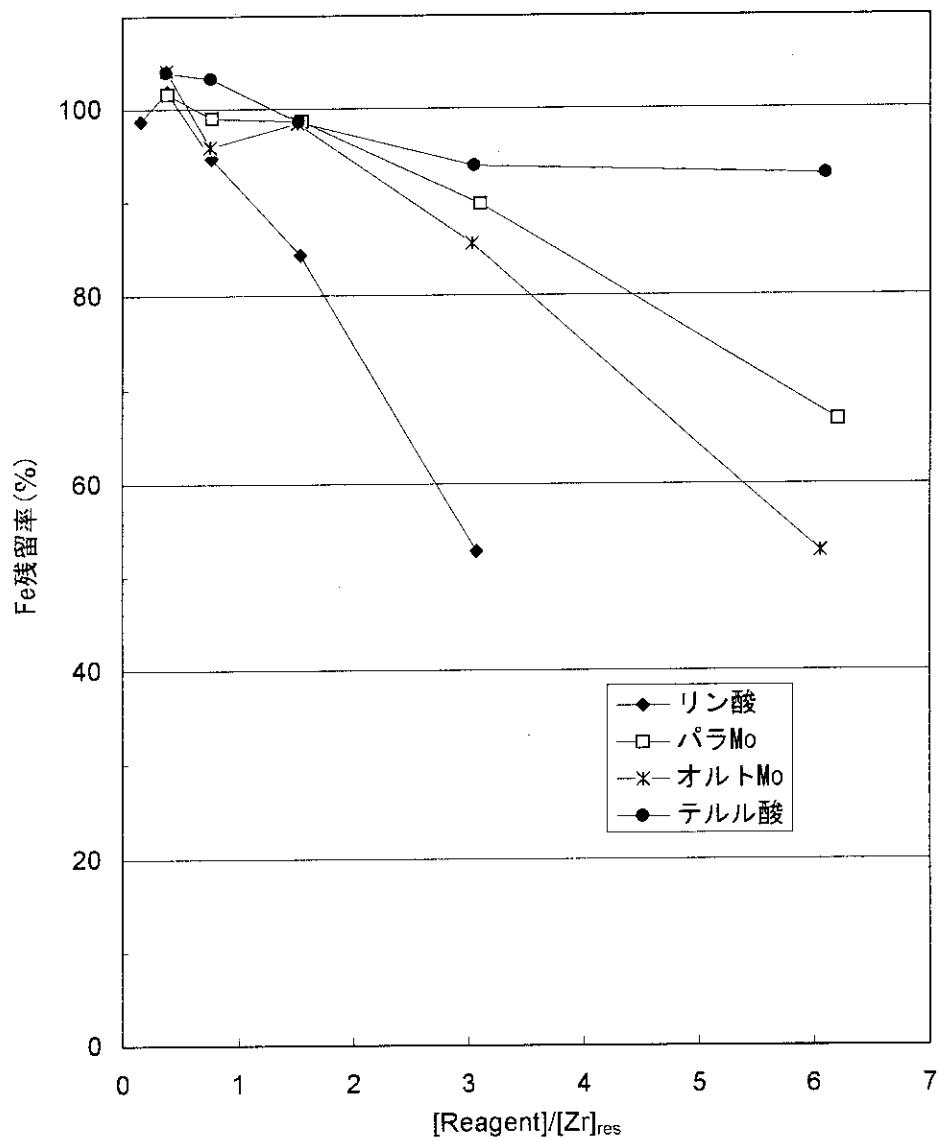


Fig. 3.13 加熱処理コロイド除去試験におけるFeの挙動
 被処理液：セル内前処理後液② 20ml
 加熱：100°C、5時間

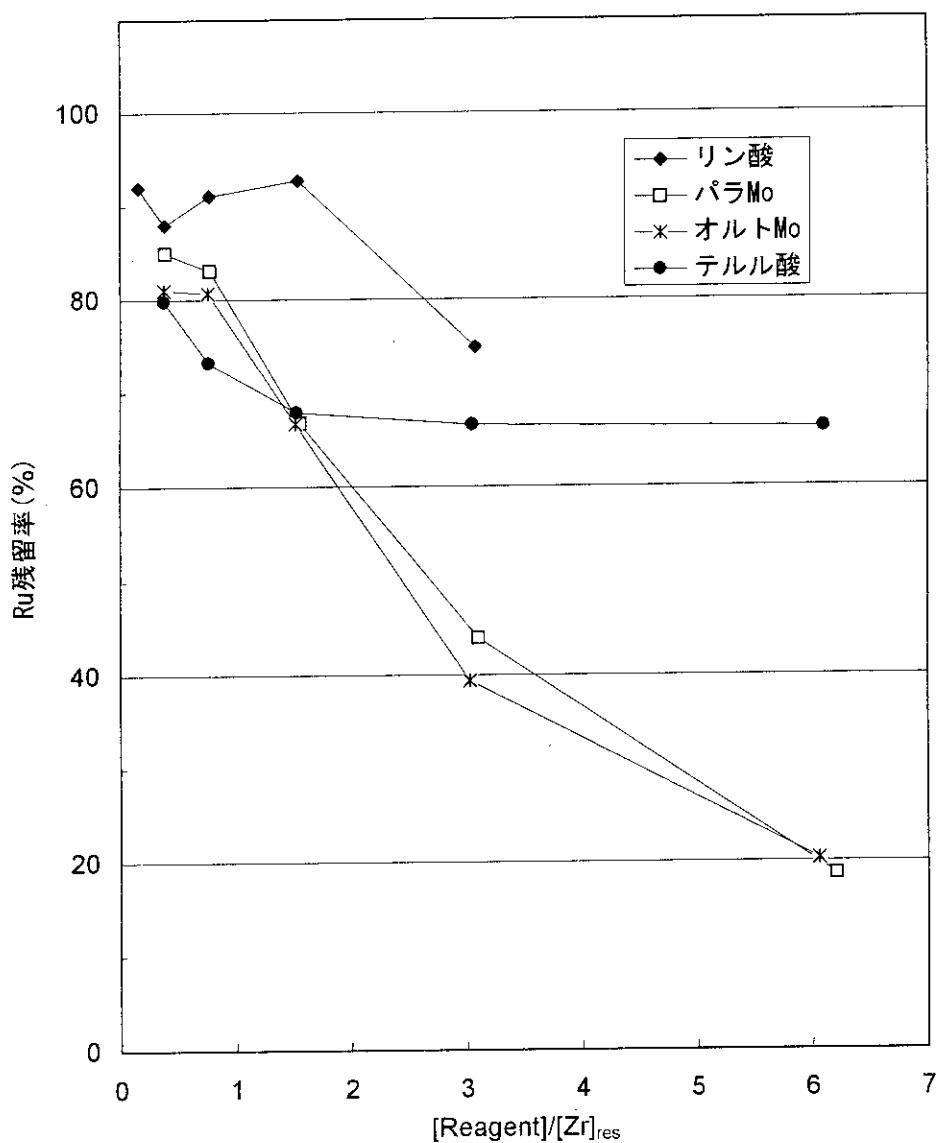


Fig. 3.14 加熱処理コロイド除去試験におけるRuの挙動
 被処理液：セル内前処理後液② 20ml
 加熱：100°C、5時間

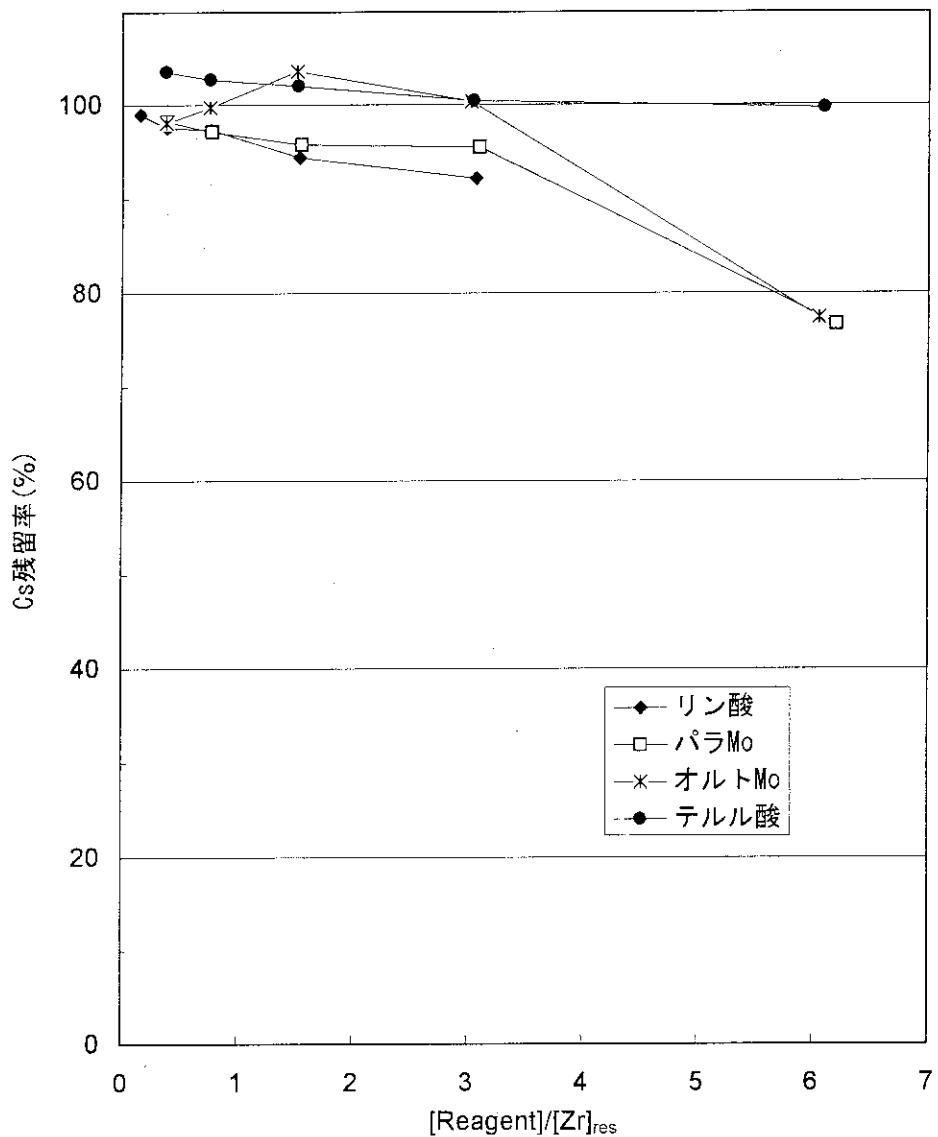


Fig. 3.15 加熱処理コロイド除去試験におけるCsの挙動
被処理液：セル内前処理後液② 20ml
加熱：100°C、5時間

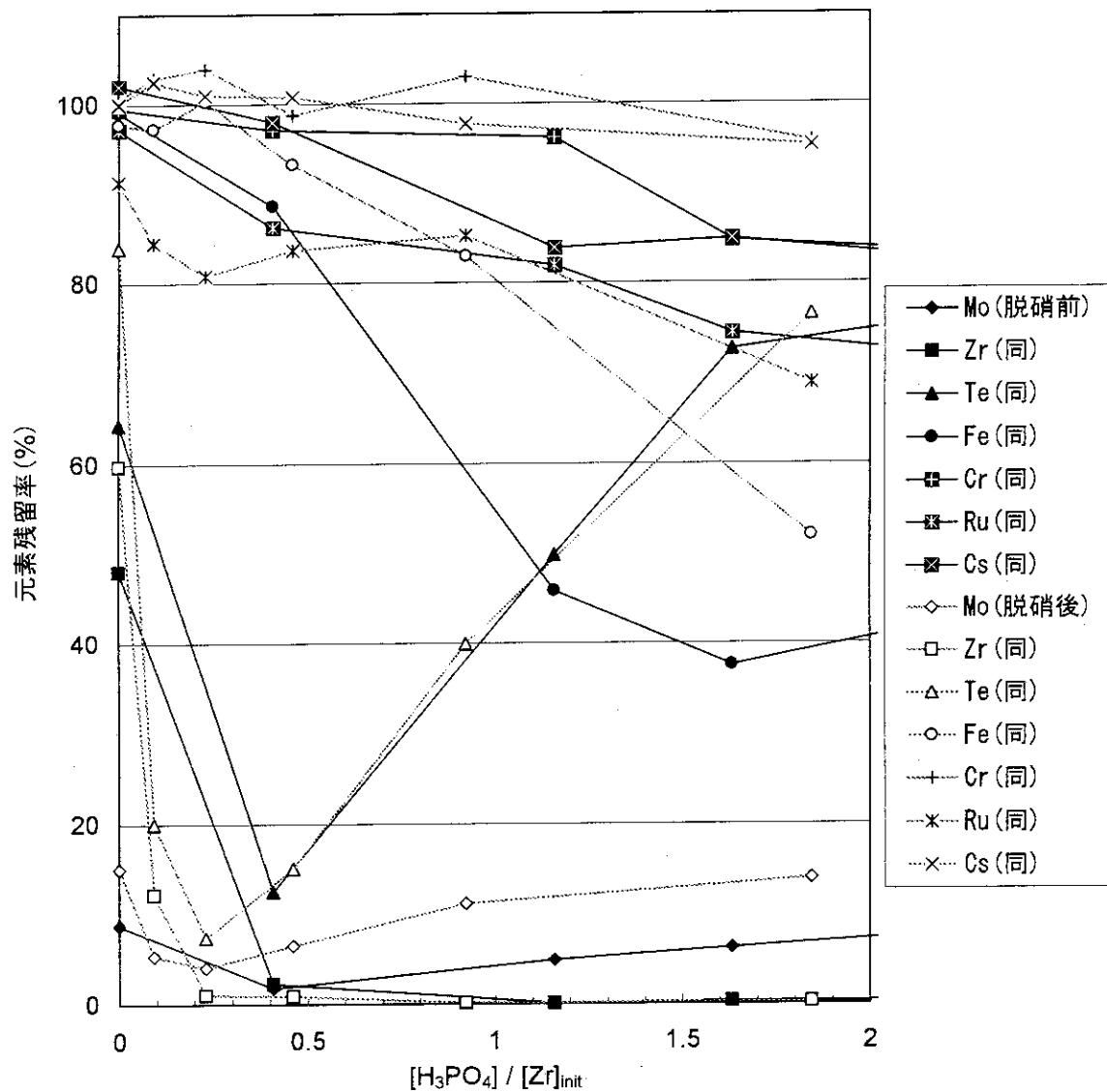


Fig. 3.16 元素残率のリン酸添加時期による違い(脱硝前添加及び脱硝ろ過後添加)
 脱硝前添加：加熱－添加－脱硝、添加時の元素は1倍濃度
 脱硝ろ過後添加：加熱－脱硝－ろ過－添加－加熱、添加時0.55倍濃度

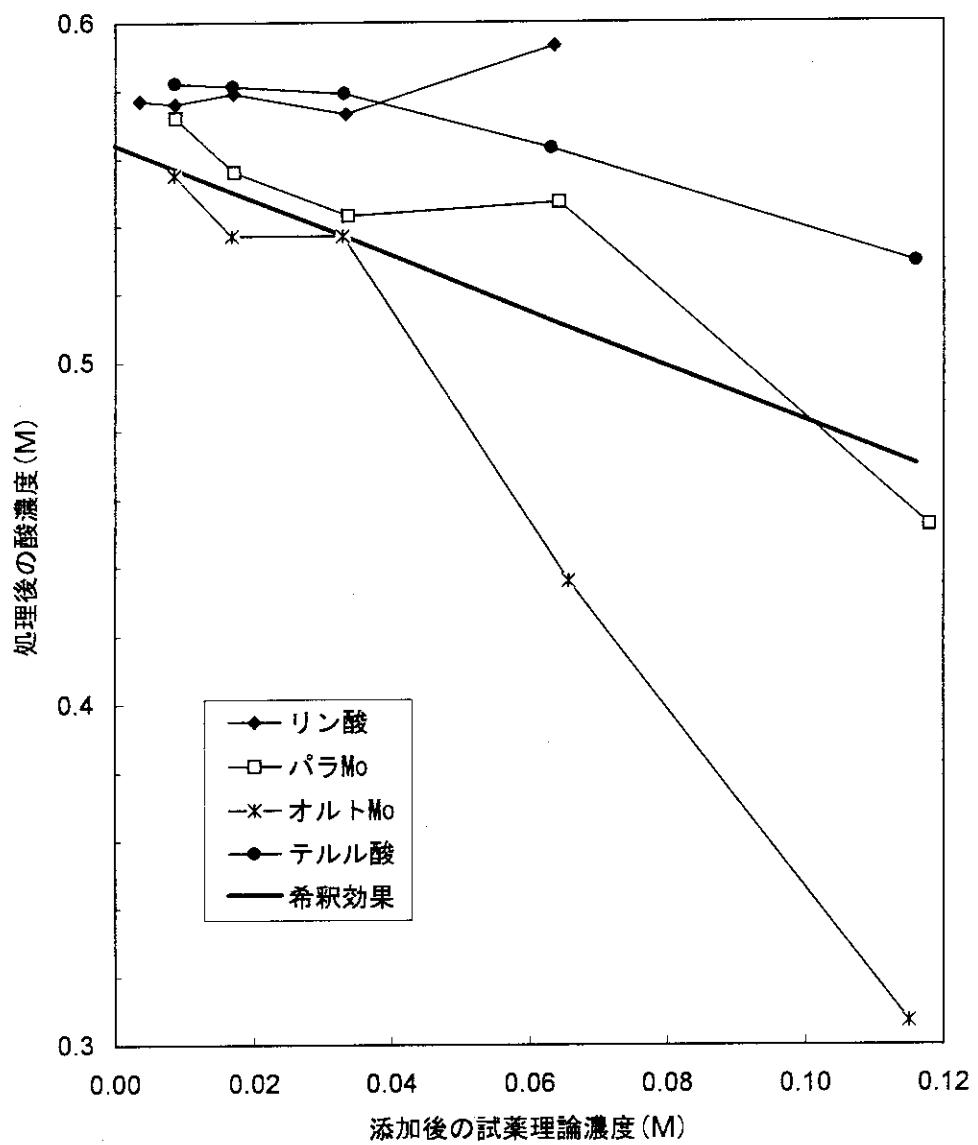


Fig. 3.17 加熱処理コロイド除去後の酸濃度

4. 結 論

加熱一脱硝の操作により模擬高レベル廃液中に生成するコロイドについて、生成防止法及び除去法について検討し、次の結果を得た。ここで脱硝は、硝酸濃度を0.5M程度まで下げる操作であり、超ウラン元素分離のためのDIDPA抽出工程の前処理として必要なものである。

- 1) コロイドは、模擬廃液が脱硝前に硝酸濃度が約2Mといった高い状態で加熱され、Zrが液中に残留するような条件のとき生成する。
- 2) 加熱、脱硝の操作条件の変更は、コロイドの生成を抑えることができたとしても、ろ過のほとんど不可能な微細沈殿が生成してしまうため、実際への適用はできない。
- 3) 加熱一脱硝の過程で、Zr沈殿試薬としてリン酸を添加することで、コロイドのない前処理後液を調整できる。リン酸添加時期としては加熱後、脱硝前が、添加量としては全Zr量に対して0.8~1.0倍量が最適である。この方法は、コロイドに関連して加熱やろ過等の操作の数が増えないという利点がある反面、ろ過の際の単位液量当たりの沈殿量が多くなり、スラリー移送が難しくなる。
- 4) 前処理後液中に生成したコロイドの除去では、実プラントに適用できるならば、限外ろ過法が他のどの方法より直接的で完全な方法である。
- 5) Zr沈殿試薬添加によるコロイド除去では、パラモリブデン酸アンモニウムを加えて加熱する方法が最も優れている。この際の最適添加量は、加えるMo量の被処理液中のZr量に対する比として2~3倍量である。

総合して、DIDPA抽出工程のための前処理として、易ろ過性沈殿が得られるような条件で加熱一脱硝により硝酸濃度を0.5Mに下げ、生じた沈殿をろ過した後、上記5)で述べたパラモリブデン酸添加一加熱一ろ過の操作からなるコロイド除去工程を加えるという方法が最適であると判断する。

実際の高レベル廃液においてコロイドの生成は確認されていないので、これを確認するとともに、生成した場合の除去について、本研究の結果に基づき実廃液を用いて試験することが今後の最も重要な課題である。

謝 辞

イオンクロマトグラフィーによるリン酸の分析に助力いただいた燃料サイクル安全工学部プロセス安全研究室の渡辺眞希男氏、及び超遠心分離器の運転に協力いただいたホット試験室WASTEF課の田村行人氏に感謝いたします。

4. 結 論

加熱-脱硝の操作により模擬高レベル廃液中に生成するコロイドについて、生成防止法及び除去法について検討し、次の結果を得た。ここで脱硝は、硝酸濃度を0.5M程度まで下げる操作であり、超ウラン元素分離のためのDIDPA抽出工程の前処理として必要なものである。

- 1) コロイドは、模擬廃液が脱硝前に硝酸濃度が約2Mといった高い状態で加熱され、Zrが液中に残留するような条件のとき生成する。
- 2) 加熱、脱硝の操作条件の変更は、コロイドの生成を抑えることができたとしても、ろ過のほとんど不可能な微細沈殿が生成してしまうため、実際への適用はできない。
- 3) 加熱-脱硝の過程で、Zr沈殿試薬としてリン酸を添加することで、コロイドのない前処理後液を調整できる。リン酸添加時期としては加熱後、脱硝前が、添加量としては全Zr量に対して0.8~1.0倍量が最適である。この方法は、コロイドに関連して加熱やろ過等の操作の数が増えないという利点がある反面、ろ過の際の単位液量当たりの沈殿量が多くなり、スラリー移送が難しくなる。
- 4) 前処理後液中に生成したコロイドの除去では、実プラントに適用できるならば、限外ろ過法が他のどの方法より直接的で完全な方法である。
- 5) Zr沈殿試薬添加によるコロイド除去では、パラモリブデン酸アンモニウムを加えて加熱する方法が最も優れている。この際の最適添加量は、加えるMo量の被処理液中のZr量に対する比として2~3倍量である。

総合して、DIDPA抽出工程のための前処理として、易ろ過性沈殿が得られるような条件で加熱-脱硝により硝酸濃度を0.5Mに下げ、生じた沈殿をろ過した後、上記5)で述べたパラモリブデン酸添加-加熱-ろ過の操作からなるコロイド除去工程を加えるという方法が最適であると判断する。

実際の高レベル廃液においてコロイドの生成は確認されていないので、これを確認するとともに、生成した場合の除去について、本研究の結果に基づき実廃液を用いて試験することが今後の最も重要な課題である。

謝 辞

イオンクロマトグラフィーによるリン酸の分析に助力いただいた燃料サイクル安全工学部プロセス安全研究室の渡辺眞希男氏、及び超遠心分離器の運転に協力いただいたホット試験室W A S T E F 課の田村行人氏に感謝いたします。

参考文献

- (1) Kubota, M., Yamaguchi, I., Morita, Y., Kondo, Y., Shirahashi, K., Yamagishi, I., Fujiwara, T. : "Proc. of Int. Conf. and Technology Exposition on Future Nuclear Systems : Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options (GLOBAL'93)", 588 (1993).
- (2) Kubota, M. : "4th Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'94)", Proc. Vol. I, Session 7A, Paper No. 2 (1994).
- (3) Morita, Y., Fujiwara, T., Shirahashi, K., Watanabe, M., Tatsugae, R., Kubota, M. : "Proc. of Int. Conf. on Evaluation of Emerging Fuel Cycle Systems (GLOBAL'95)", 1163 (1995).
- (4) Kubota, M., Nakamura, H., Tachimori, S., Abe, T., Amano, H. : "Management of Alpha-Contaminated Wastes", 551 (IAEA-SM-246/24) (1981).
- (5) Morita, Y., Tani, S., Kubota, M. : "Proc. of 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91)", 348 (1991).
- (6) Nakamura, H., Yamaguchi, I., Kubota, M. : J. Nucl. Sci. Technol., 15, 760 (1978).
- (7) Kubota, M., Fukase, T. : J. Nucl. Sci. Technol., 17, 783 (1980).
- (8) 松村昌明, 近藤康雄, 久保田益充 : JAERI-M 93-009, "群分離法の開発 : 模擬高レベル廃液の脱硝により生成するスラリーのろ過特性" (1993).
- (9) 山口五十夫, 龍ヶ江良三, 森田泰治, 近藤康雄, 白橋浩一, 山岸功, 藤原武, 藤本啓一, 谷津修, 藤田民義, 黒羽根史朗, 青山三郎, 久保田益充 : JAERI-Tech 94-030, "群分離法の開発 : NUC E F内に建設した群分離試験施設" (1994).
- (10) 山口五十夫, 森田泰治, 近藤康雄, 山岸功, 藤原武, 渡邊雅之, 溝口研一, 龍ヶ江良三, 青山三郎, 久保田益充 : JAERI-Tech 96-009, "群分離法の開発 : NUC E F内群分離試験装置によるコールド試験(I)" (1996).
- (11) 近藤康雄, 藤原武, 森田泰治, 久保田益充 : JAERI-Tech 94-008, "群分離法の開発 : 群分離プロセスの化学工学的試験(I) - 溶媒抽出工程試験装置による連続抽出試験 - " (1994).
- (12) Kondo, Y., Matsumura, M., Kubota, M. : J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 177, 311 (1994).
- (13) 久保田益充, 山口五十夫, 中村治人, 館盛勝一, 佐藤彰 : JAERI-M 9627, "群分離法の開発 : 群分離試験装置によるコールド及びセミホット試験" (1981).
- (14) 山口五十夫, 岡田賢造, 久保田益充, 中村治人 : JAERI-M 85-161, "群分離法の開発 : 高レベル廃液に含まれる金属イオンのD I D P Aによる抽出挙動" (1985).
- (15) 森田泰治, 久保田益充 : JAERI-M 89-139, "群分離法の開発 : ジイソデシルリン酸抽出における鉄の挙動" (1989).
- (16) 化学工学協会編 : "ろ過工学", 横書店, (1974).
- (17) 近藤康雄, 久保田益充 : 日本原子力学会誌, 35, 317 (1993).
- (18) Baetsle, L.H., Van Deyck, D., Huys, D., Guery, A. : EUR-2497e, "Studies on the

Separation of Cs-137 and Sr-90 from Fission Products in an Acid Medium on Mineral Ion Exchangers" (1965).

- (19) 阿部光雄 : 分析化学, 23, 1561 (1974).
- (20) 妹尾学, 高木誠, 武田邦彦, 寺本正明, 橋本勉 編 : "分離科学ハンドブック", 共立出版(株), 東京, 255 (1993).
- (21) Kondo, Y., Matsumura, M., Kubota, M. : J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles, 177, 301 (1994).