

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續抽出試験 —

1994年8月

近藤康雄・藤原 武・森田泰治・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 Information Division, Department of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokaimura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1994

編集兼発行 日本原子力研究所

印 刷 株原子力資料サービス

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－

日本原子力研究所東海研究所燃料研究部

近藤 康雄・藤原 武・森田 泰治・久保田益充

(1994年6月20日受理)

4群群分離プロセスの内、溶媒抽出による超ウラン元素群の分離工程の化学工学的試験を行うために、溶媒抽出工程試験装置を設計・製作した。本試験装置は、2段または4段バンクを組み合わせることにより任意の段数のミキサー・セトラーが構成でき、種々の有機相／水相の組み合わせによる試験が可能である。 La および Nd を含む模擬廃液を用いた連続流動試験において、各元素の抽出挙動は、意図した挙動を再現し、製作したミキサー・セトラーは、抽出性能を損なうことなく任意のバンク段数に組み合わせ可能であることが実証された。また、個々のミキサー・セトラー内の連結部における各相の漏洩や流れの不連続も見られず、本試験装置が所期の性能を十分満足していることが確認された。

Development of Partitioning Method : Engineering-scale Test
on Partitioning Process (I)
—Demonstration of TRU Separation by Solvent Extraction Process
Experimental Apparatus—

Yasuo KONDO, Takeshi FUJIWARA, Yasuji MORITA 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 20, 1994)

A solvent extraction process experimental apparatus was designed as an engineering scale test facility for the TRU extraction process of four-group partitioning process. This apparatus has a feature that a variable bank-stage mixer-settler fixed together 2 or 4 stages banks makes it possible to examine the solvent extraction characteristics with various sets of organic and aqueous solutions. A demonstration test used a simulated solution with La and Nd showed that the variable bank-stage mixer-settler had an expected extractability of TRU from the solution, irrespective of the number of bank-stage. In addition, the leakage and discontinuity of flow patterns of organic and aqueous solutions were not found at the joint of the banks in the mixer-settler. We may conclude that this apparatus would be useful enough to examine the extraction characteristics of TRU by various organic solvents on an engineering scale.

Keywords : Partitioning, Solvent Extraction, TRU, Mixer-settler, Engineering Scale

目 次

1. はじめに	1
2. 溶媒抽出工程試験装置の概要	2
2.1 装置の設計方針	2
2.2 装置の仕様	2
3. 連続抽出試験	4
3.1 模擬廃液	4
3.2 試 薬	4
3.3 乳 酸	4
3.4 試験方法	5
3.5 結果と考察	6
4. まとめ	9
文 献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Outline of Solvent Extraction Process Experimental Apparatus	2
2.1 Design Principles for Experimental Apparatus	2
2.2 Technical Specification of Experimental Apparatus	2
3. Demonstration of TRU Separation by Solvent Extraction	4
3.1 Simulated Solution	4
3.2 Reagent	4
3.3 Lactic acid	4
3.4 Experimental Procedure	5
3.5 Results and Discussion	6
4. Summary	9
References	10

1. はじめに

使用済燃料の再処理によって発生する高レベル廃液を安全かつ合理的に処分すること、および廃液中に含まれる有用な元素を回収・利用することを目的として、高レベル廃液中に含まれる放射性核種を化学的性質、放射能毒性、半減期等に応じて、超ウラン元素群、Tc-白金族元素群、Cs-Sr群、その他の元素群の4群に分離する群分離プロセスの開発を進めている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。この目的を達成するために、群分離研究室ではこれまでに実廃液試験をも含めて各群の分離法について技術的検討を積み重ね、以下に示すいくつかの分離方法を開発し、実験室レベルでの実験ではあるものの、各分離法によって分離対象元素を目標とする回収率で回収可能であることを実証している。

(1) 超ウラン元素群の分離法

- ①溶媒抽出法 … ジイソデシルリン酸(DIDPA)を抽出剤とした溶媒抽出法⁽⁴⁾
- ②沈殿法 … 超ウラン元素のシュウ酸塩が難溶性であることを利用した沈殿法⁽⁵⁾

(2) Tc-白金族元素群の分離法

- ①活性炭吸着法 … 活性炭に高レベル廃液を通液し、Tcおよび白金族元素を選択的に吸着させて分離する方法⁽⁶⁾
- ②脱硝沈殿法 … 高レベル廃液をギ酸を用いて脱硝することにより、Tcおよび白金族元素を還元し、沈殿として回収する方法⁽⁷⁾

(3) Cs-Sr群の分離法

- イオン交換分離法 … チタン酸ーゼオライト混合無機イオン交換体に高レベル廃液を通液し、CsおよびSrを選択的に分離する方法⁽⁸⁾

現在開発を進めている4群群分離プロセスは、図1に示すように上記の分離法を組み合わせて、4群を一つのプロセスにおいて連続的に群分離していくようであるが、本プロセスの実用化にあたっては、これまでの実験室規模での実験に加えて、プラントを設計する際に必要となる化学工学的なデータをも蓄積する必要がある。

本報告書は、4群群分離プロセスの内、溶媒抽出による超ウラン元素群の分離工程の化学工学的試験を行うために設計・製作した溶媒抽出工程試験装置の概要および本装置を用いて実施した溶媒抽出工程の連続流動試験の結果をまとめたものである。

2. 溶媒抽出工程試験装置の概要

2.1 装置の設計方針

4群群分離プロセスでは、超ウラン元素の内で最も分離が困難とされているV価のNpをも含めてすべての超ウラン元素を一括抽出分離することを考えた抽出分離プロセスを提案し(図2参照)、連続向流接触抽出装置であるミキサー/セトラーを用いた抽出プロセスの実用化に取り組んでいる。これまでの研究により、図2のフロー中の個別の抽出または逆抽出工程における抽出特性はほぼ明らかになっているが、供給液をフロー図にしたがって連続的に処理した場合の抽出特性および運転上の問題点については、ほとんど明らかにされていない。そこで、複数のミキサー/セトラーをポンプまたは樋で接続し、供給液を複数の抽出工程において連続的に処理した場合の抽出特性および運転操作上の問題点を明らかにするための装置として、溶媒抽出工程試験装置の設計および製作をおこなった。本装置の設計上の特徴は以下の通りである。

(1) ミキサー/セトラーのバンク部が分割式である

ミキサー/セトラーにより抽出分離を行う際に必要となるバンクの段数は、処理する有機相と水相の組み合わせにより大きく異なる。このため、本装置のミキサー/セトラーは、2段または4段のバンクを組み合わせることにより任意のバンク段数のミキサー/セトラーが構成できる構造とし、種々の有機相／水相の組み合わせに対して柔軟に対応できるものとした。

(2) バンク部がアクリル製である

ミキサー/セトラーによる抽出操作において問題となるものに、第三相の生成、攪拌や分相の状態、液の流動性等があげられるが、本装置ではバンク部を透明のアクリルで製作することにより、これらの状態を目視により容易に観察可能な構造とした。

(3) 複数のミキサー/セトラーをポンプまたは樋により接続できる

供給液を複数の抽出工程において連続的に処理するためには、複数のミキサー/セトラーを何らかの方法で接続する必要がある。本装置では、一般に採用されている、バッファータンクを介してポンプにより処理液を下工程に送液する方式に加えて、各ミキサー/セトラーの設置高さを任意の位置に調整でき、複数のミキサー/セトラー間を樋により連結し、自然流下方式によっても処理液を下工程に移送できる構造とした。

(4) 適用可能な流量範囲が広い

ミキサー/セトラーに流す有機相および水相の流量は、これらの組み合わせにより大きく異なるため、装置の適応できる流量範囲は可能な限り広いことが望ましい。本装置では、流量を5~800ml/hと広い範囲で設定可能な定量ポンプを給液ポンプとして採用するとともに、最大流量が600ml/hおよび1200ml/hと容量の異なる2種類のバンクを製作することにより、非常に広い範囲の流量の試験をカバーすることを可能とした。

2.2 装置の仕様

溶媒抽出工程試験装置は、図3に示すように、ミキサー/セトラー、恒温槽、定量ポンプ、試験装置設置架台、制御ユニットおよび試薬タンクにより構成され、各ミキサー/セトラーはポンプまたは樋により連結することが可能である。また、付属装置として、一度の操作で10Lの有機相

試薬および水相試薬を調製することが可能な、有機相用試薬調製槽および水相用試薬調製槽を有している。各構成部品の概略仕様を以下に示す。

(1) ミキサー・セトラー

図4に示すように、2段または4段バンクを一つのユニットとした分割式ミキサー・セトラーであり、これらのユニットを組立用の特殊ボルトにより組立て、駆動用のモーターおよびギアボックスと組み合わせることによりミキサー・セトラーが構成される。より広い流動条件下で実験を行うことを可能とするために、小型および中型の2種類のミキサー・セトラーを製作した。分解時および組立時のミキサー・セトラーの様子を写真1に示す。

主要材質：バンク部 アクリル

ギア部 アルマイト

攪拌・流路型式：SONAL社製ミキサー・セトラー-Cyrano型に相当する型式

流量範囲：小型ミキサー・セトラー 最大 400ml/h

中型ミキサー・セトラー 最大 800ml/h

セトラーの容量：小型ミキサー・セトラー 約 50ml

中型ミキサー・セトラー 約100ml

(2) 恒温槽

型式：エアバス式恒温槽

主要材質：アクリル

設定温度範囲：室温～40°C

付属品：ウォーターバス式供給液温度調節器

(3) 定量ポンプ

型式：自給式微量定量ポンプ

設定流量範囲：5～5400 ml/h

(4) 試験装置設置架台

型式：アングルタイプの可動式

主要材質：ステンレス

主要機能：ミキサー・セトラーの設置面の高さを任意に設定可能

(5) 制御ユニット

制御範囲：攪拌用モーターの起動・停止

攪拌羽根の回転数の調整

給液ポンプの起動・停止

3. 連続抽出試験

設計・製作した溶媒抽出試験装置の性能を確認するために、図2に示した超ウラン元素の抽出分離プロセスのフローを6台のミキサーを用いて構成し、LaとNdを含む模擬廃液を用いて連続抽出試験を行った。図2に示した様に、本来の抽出分離プロセスではLaとNdは共に逆抽出(2)工程で有機相より逆抽出されるが、本連続抽出試験では逆抽出(1)工程のDTPA溶液のpHを4程度に上げてNdがここで逆抽出されるよう条件とした。これは、逆抽出(1)工程とそこからの逆抽出液を処理するための逆抽出(2)および逆抽出(4)工程のミキサーの性能を確認するためのものである。従って、本試験ではLaは希土類元素を代表し、NdはAmおよびCmを模擬するものであり、図5に示す各工程において理想的には次のような挙動をとる。

- ・抽出(1) (TRU元素の一括抽出工程) : LaおよびNdは有機相に抽出される。
- ・逆抽出(1) (Am-Cmの逆抽出工程) : Laは有機相に残留し、Ndは水相に逆抽出される。
- ・逆抽出(2) (希土類元素の逆抽出工程) : Laが水相に逆抽出される。Ndは存在しない。
- ・逆抽出(3) (Np-Puの逆抽出工程) : LaおよびNdはいずれも存在しない。
- ・抽出(2) (Am-Cmの再抽出工程) : Laは存在しない。Ndは有機相に抽出される。
- ・逆抽出(4) (Am-Cmの逆抽出工程) : Laは存在しない。Ndは水相に逆抽出される。

3.1 模擬廃液

供給液として用いた模擬廃液は、LaおよびNdをそれぞれ10mM含む0.5N硝酸溶液とした。添加した2成分の希土類元素は、上記のように各ミキサー内で目的とした元素の抽出及び逆抽出が行われていることを確認するために添加した元素である。各ミキサー内で目的とする元素の抽出および逆抽出が正常に行われていれば逆抽出(3)工程に供給される有機相中にはLaおよびNdの何れの元素も存在しないが、NpまたはPuを代用する適当な元素が見あたらないことから、逆抽出(3)工程が正常に機能していることを確かめるための元素は模擬廃液中に添加しなかった。

3.2 試薬

ジイソデシルリン酸(DIDPA)は(株)大八化学社製試薬(DP-10R)を用い、希釈剤としては、市販のn-Dodecaneを用いた。何れの有機試薬も新たな精製操作は行わずにそのまま使用した。抽出溶媒にはDIDPA 1026gにTBPを133g添加し n-Dodecane 2834gで希釈して、0.5M DIDPA-0.1M TBP-n-Dodecane溶媒としたもの(以下DIDPA溶媒と記す)を使用した。ジエチレントリアミン5酢酸(DTPA)は東京化成工業(株)社製試薬を用いた。逆抽出(1)工程の水相には0.05M DTPA-1M乳酸溶液としたもの(以下DTPA溶液と記す)を使用した。DTPA試薬の溶解、およびDTPA溶液のpH調整にはアンモニア水を用いた。硝酸(約13M)は中和滴定を行い、酸濃度を求めたものを使用した。その他の試薬はすべてJIS特級試薬を用いた。

3.3 乳酸

逆抽出(1)工程において使用するDTPA溶液には、溶液に緩衝作用を持たせるために乳酸を1M添加する必要がある。DTPA溶液の作成に使用した乳酸溶液の濃度は次の方法により求めた。なお、

DTPA溶液の調製には乳酸の原液を純水で2倍に希釈した乳酸水溶液を使用した。

- ①乳酸の原液を純水で2倍に希釈した乳酸水溶液10mlに、濃度既知(約4M)の水酸化カリウム水溶液を25ml加える。
- ②①の溶液が無くならない程度に純水を加えながら約1時間煮沸する。(けん化処理)
- ③②の溶液に純水を加えて液量を50mlとし、試料溶液とする。
- ④③の試料溶液を0.1N硝酸標準溶液で逆滴定することにより乳酸溶液中の乳酸の濃度を決定する。

3.4 試験方法

図5および図6に示した構成に組み上げた各ミキサーセトラーを用いて、樋連結による流動試験および、連続抽出試験(定量ポンプによる連結)を行った。定量ポンプにより供給される水相および有機相の流量は、試験前に各ミキサーセトラーの給液部に接続しているビニールチューブから流出する供給液を一定時間メスシリンダーに受けて測定し、表1に示す設定流量となるように調整した。

(1) 樋連結による流動試験

各ミキサーセトラーの流出液を下工程のミキサーセトラーへ自然流下方式により移送可能であることを確かめるために、6台のミキサーセトラーを図5に示す構成に専用の樋を用いて連結した。連結に使用した樋は設置状態で約4度の傾斜を持つように設計されている。図6に示す構成に組み上げた6台のミキサーセトラーに所定の水相および有機相を液張りして、個別に界面調整を行った後に樋により各ミキサーセトラーを連結した。水相②の供給液として0.5N硝酸溶液を用いた他は表1に示す条件で流動試験を行った。今回の樋連結による流動試験において専用の樋を用いて次工程に供給されるのは、逆抽出(1)工程から抽出(2)工程へ供給されるDTPA溶液以外はすべて有機相である。

(2) 連続抽出試験

樋連結による流動試験の終了後、ミキサーセトラー間の接続方式を前工程の流出液を一度バッファータンクに溜めた後に定量ポンプで次工程に供給する方式に組み替え、LaおよびNdを含む模擬廃液を用いた連続抽出試験を行った。水相および有機相の流量はミキサー内の滞留時間が1分以上となる様に設定した(表1)。連続抽出試験は全ての工程におけるLaおよびNdの分布が平衡に達することを目標として行い、ミキサーセトラー内の滞留量と設定流量の関係から運転時間を延べ24時間とした。運転終了後、セトラー部より水相および有機相を採取し、試料溶液中の元素濃度をプラズマ発光分析法を用いて測定した。本連続抽出試験の構成に組み上げた6台のミキサーセトラー内の各段において十分な段効率が得られていれば、LaおよびNdは上述した挙動を示すはずであり、LaおよびNdの分布を測定することによって本溶媒抽出試験装置の性能が確認できる。分析にはセイコー電子工業社製のシーケンシャル型SPS-1200VR分析装置を用いた。また、逆抽出(1)および抽出(2)工程の水相試料についてはpHの分布を測定し、逆抽出(2)、逆抽出(3)および逆抽出(4)工程の水相試料については0.1N水酸化ナトリウム標準溶液により中和滴定を行い、酸濃度

の分布を測定した。

3.5 結果と考察

(1) 様連結による流動試験

6台のミキサーを桶により連結した様子を写真2に示す。目視観察ではミキサーをトラーの流動状態に大きな変化は見られず、運転上の障害は特に観察されなかった。このことから、自然流下方式によっても複数台のミキサーを連結して運転することが可能であるといえる。

(2) 連続抽出試験

連続抽出試験時の各ミキサーの運転状態、および、試験終了後に行った水相および有機相の分析結果を以下に示す。

①抽出(1) (TRU元素の一括抽出工程)

抽出(1)工程は模擬廃液中のLaおよびNdを有機相に抽出するための工程であり、目視観察ではミキサー内の攪拌は十分に行われ、かつ、セトラーでの分相もほぼ完全に行われていた(写真3)。図7にLaおよびNdの有機相中の濃度分布を示す。LaおよびNdはほぼ完全に有機相に抽出されており、抽出(1)工程において模擬廃液中の元素の抽出が正常に行われたことが分かる。しかし、設定流量で運転した場合、有機相の出口段(12段目)でのLaおよびNdの有機相中の濃度は模擬廃液中の濃度の4分の1(2.5mM)になるはずであるが、いずれの濃度も1mMにも満たなかった。これは、供給液の設定流量(50ml/h)が使用した定量ポンプの流量範囲の下限界付近の流量であったことによりポンプの性能上設定流量を維持することができず、実際の流量が設定値よりも低くなつたためであり、表1に示した様に試験終了直後に測定した流量は12ml/hであった。このことから、微少流量での実験を行うためには定量ポンプの型式を再検討する必要があると言える。

②逆抽出(1) (Am-Cmの逆抽出工程)

逆抽出(1)工程は抽出(1)工程で有機相に抽出したLaおよびNdのうちNdのみを選択的に逆抽出するための工程である。写真4に示す様にセトラーでの分相が極めて悪く、比較的分相が良い状態であってもきれいに分相するのは水相のみであり、有機相側の白濁は運転中に解消することはなかった。これまでの実験結果から、DIDPA溶媒はpH4程度のDTPA溶液と接触させた場合には分相しにくいことが確かめられているが、写真5に示す一晩放置後の様子からも分かるように、十分なセトリング時間があれば有機相と水相は共にきれいに分相する。本試験では、ミキサーをトラーの運転停止後数十分で有機相、水相共にきれいに分相した。図8にLaおよびNdの有機相中の濃度分布を、図9に水相のpH分布を示す。有機相の出口段(16段目)での有機相中のNdの濃度はLaの濃度に対して十分に低く、本逆抽出(1)工程の目的とするNdの選択的な逆抽出は実現されているが、Ndの濃度分布の傾きから、段効率は余り高くないものと予想される。段効率の問題はセトラーでの分相状態が良くないことそのものに加えて、分相が悪いことによって運転の都合上、ミキサーの回転数を余り高くできなかったことも大きな原因と考えられる。また、有機相の入り口段(1段目)付近においてNdの濃度がLaの濃度を上回るのは、これらの段では図9に示す様に水相のpHが低

くなるため、水相のNdが再度有機相に抽出されるためである。以上のように、逆抽出(1)工程では分相が悪いことが運転上の問題点として挙げられる。このため、本工程では運転条件および抽出装置についての再検討が必要である。分相の問題を根本的に解決するためにはセトリング部を遠心式にすることが良いと考えられるので、今後は使用する溶液条件に適した抽出装置の開発に重点を置くべきであろう。

③逆抽出(2)（希土類元素の逆抽出工程）

逆抽出(2)工程は逆抽出(1)工程で有機相中に残留したLaを逆抽出する工程である。逆抽出(1)工程と同様に本工程においてもセトラーでの分相が悪く、有機相は常に白濁した状態であった（写真5）。また、有機相の白濁はセトリング時間を長くしても消失しにくく、有機相の入り口段から3段目付近までの白濁はミキサーセトラーの運転停止後一晩放置しても消失しなかった。通常、4N硝酸溶液とDIDPA溶媒が接触しても白濁は生じないことから、前工程に当たる逆抽出(1)工程においてアンモニアを抽出した有機相が本工程に供給され、水相の4N硝酸と接触したことが白濁の原因であると考えられる。図10にLaの有機相中の濃度分布を、図11に水相の酸濃度の分布を示す。大部分のLaは水相に逆抽出されているものの、有機相の出口段（6段目）に至っても供給有機相中のLaの数%以上が有機相に残留しており、Laの逆抽出が十分に行われていない。Laの逆抽出が十分に行われなかった原因としては図11に示す様に、有機相の入り口段（1段目）から数段にわたって水相の酸濃度が低下し、逆抽出のために働く段数が減少したことがまず最初に挙げられ、定量ポンプの流量低下も一因であると考えられる。また、水相の酸濃度が低下したのは、逆抽出(1)工程においてアンモニアを抽出した有機相が本工程に供給されたことによって、本工程の水相である4N硝酸の一部がアンモニアにより中和されたためであると考えられる。この様に、本工程では逆抽出(1)工程においてアンモニアを抽出した有機相が供給されることからいくつかの問題が生じるが、Laの逆抽出の問題はミキサーセトラーの段数を増やすことにより容易に解決でき、有機相の白濁も運転上は特に支障のないものである。従って、本工程も実用的には十分な性能が維持されているものといえるが、プロセス改善のため今後もさらに検討していく必要がある。

④逆抽出(3)（Np-Puの逆抽出工程）

今回の連続抽出試験では逆抽出(3)工程に供給される模擬廃液中の元素は存在しないはずであったが、図12に示す様に、逆抽出(2)工程において逆抽出しきれなかったLaが全ての段において検出された。また、写真6に示す様に始めのうちはセトラーでの分相も良好であったが、最終的には有機相入り口段（1段目）付近において結晶状の沈殿物が生成する、水相の供給液（0.8Mシュウ酸）タンク中でシュウ酸が析出する、0.8Mシュウ酸溶液は気泡の発生量が特に多く、水相を供給する定量ポンプの流量が全く維持できないなどの問題が生じた。一般に、希土類元素を数mM抽出した有機相と0.8Mシュウ酸溶液とを接触させると沈殿を生成するが、本試験では、生成した沈殿物を希硝酸に溶解して分析したところLaおよびNdは何れも検出されなかった。また、逆抽出(2)工程の4N硝酸の一部を供給有機相が本工程に供給していることから、図13に示す様に、有機相の入り口付近の段で水相の酸濃度が上昇している。このことから、有機相の入り口付近の段での沈殿生成は、有機相を介して前工程から供給された硝酸により水相の酸濃度が上昇し、シュウ酸そのものが析出したものと考えられる。従って、前工程からの硝酸の流入を抑制するために、逆抽出(2)工程に希硝酸（0.5N程度以下）によるスクラブ段を2段前後追加する事により有機相の入り口付近の

段での沈殿生成は抑制できるものと考えられる。シュウ酸が供給液タンク中で析出した問題については、0.8Mというシュウ酸濃度は15°C程度で飽和に達する濃度であり、気温低下などに伴い析出することは十分に考えられる。このため、シュウ酸溶液を0.8Mの濃度で使用する場合には、析出を防止するための保温措置等が必要である。できれば、流量条件などのミキサーの運転条件を検討し、本工程の目的を損なわない範囲でシュウ酸濃度を下げることが望ましい。

⑤抽出(2) (Am-Cmの再抽出工程)

抽出(2)工程は逆抽出(1)工程で水相に逆抽出したNdを、再度、有機相に抽出するための工程であり、本工程とその後の逆抽出(4)工程により水相をDTPA溶液から硝酸溶液に変えることができる。本工程は水相のpHが若干酸性側であることを除き水相と有機相の組み合わせは逆抽出(1)工程と同じであり、写真7に示す様に運転中のセトラーでの分相状態、および、本工程における運転上の課題は逆抽出(1)工程とほぼ同様であった。図14にLaおよびNdの有機相中の濃度分布を、図15に水相のpH分布を示す。本工程の水相供給液中には逆抽出(1)工程に供給されたLaおよびNdのうちNdのほぼ全量とLaのごく一部が含まれているため、水相の入り口段(8段目)においてLaも検出された。またNdの分布から、本工程に供給されたNdのうち数%は再抽出できずに水相ラフィネット中に残留していることが分かる。しかし、Ndの濃度が段数を追うごとに直線的に低下していることから、流量比やミキサーの段数などの運転条件を検討することにより十分な再抽出率を得ることができるものと考えられ、本工程も実用的には十分な性能が維持されていると言える。

⑥逆抽出(4) (Am-Cmの逆抽出工程)

逆抽出(4)工程は抽出(2)工程で有機相に再抽出したNdを硝酸溶液中に逆抽出するための工程である。本工程においても逆抽出(2)工程と同様に前工程でアンモニアを抽出した有機相が供給されるため、写真8に示す様に有機相は常に白濁した状態で、有機相の入り口段(1段目)から3段目付近までの段での有機相側の白濁はミキサーの運転終了後一晩放置いても消失しなかった。図16にLaおよびNdの有機相中の濃度分布を、図17に水相の酸濃度の分布を示す。本工程においても逆抽出(2)工程と同様の原因により有機相の入り口段から数段にわたって水相の酸濃度が低下し、Ndの逆抽出のために働く段数が減少したことから、Ndを十分に逆抽出することはできなかった。しかし、段数を増やすなどの運転条件の改善により十分な逆抽出率を得ることはできるものと考えられ、本工程も実用的には十分な性能が維持されていると言える。

(3) 試験装置の設計上の問題点

本溶媒抽出試験装置を運転する上での問題点として全ての工程に関係するのは定量ポンプの流量変動が大きかった事である。定量ポンプの流量が表1に示す設定流量となるように調整した後に連続抽出試験を開始したが、試験終了後に再測定したときの各ポンプの流量は初期の設定値と大きく異なり、特に、水相を供給する定量ポンプの流量変化幅が特に大きかった。定量ポンプが設定流量を維持できなかったのは、定量ポンプの容量に対して設定流量が小さすぎること、および、供給液中(主に水相の供給液)に発生する気泡が定量ポンプ内に蓄積していくことが大きな原因であると考えられる。このため、あらかじめ供給液の脱気を行う、発生した気泡がポンプに導入されないような工夫をする、ポンプの形式を変更する等の供給液の流量を維持するための対策

を今後検討していく必要がある。ミキサーセトラーを分割式としたことによって設計当初から問題視されていたバンク部の接続部分については液漏れなどの運転上のトラブルは全くなく、接続部分の前後に当たる段でのLaおよびNdの濃度分布の不連続などもほとんど見られなかった。このことから、ミキサーセトラー本体については設計意図通りのものであると言える。

4. ま　と　め

4群群分離プロセスの内、溶媒抽出による超ウラン元素群の分離工程の化学工学的試験を行うために、抽出条件に応じてバンクの段数や給液流量等が可変の、アクリル製分割式ミキサーセトラーにより構成される、溶媒抽出工程試験装置を設計・製作した。本試験装置は、2段または4段バンクを組み合わせることにより任意の段数のミキサーセトラーが構成でき、種々の有機相／水相の組み合わせに対して柔軟に対応できる反面、連結部での漏洩および各相の流動状態の不連続化が懸念される。設計・製作した溶媒抽出工程試験装置が所期の性能を有していることを確かめるために、現在群分離研究室で開発を進めている、超ウラン元素の抽出分離プロセスのフローを本試験装置により実際に構成し、LaおよびNdを含む模擬廃液を用いて連続抽出試験を行った。

図18および図19に、各抽出工程における有機相中のLaおよびNdの濃度分布を示す。これらの図は、第3章において示したLaおよびNdの有機相中の濃度分布を再掲したに過ぎないが、Am-Cmを代表したNdおよび希土類元素を代表したLaの抽出挙動は、各工程において意図した抽出操作が実現していることを示しており、設計・製作したミキサーセトラーは、抽出性能を損なうことなく任意のバンク段数に組み合わせ可能であることが実証された。また、個々のミキサーセトラー内での元素の濃度分布にも不連続な部分は特に見られず、バンクの連結部における各相の流動状態に特に問題はなかったものといえる。さらに、24時間の連続流動試験においても、ミキサーセトラー各部からの水相または有機相の漏洩、ミキサーセトラーの変形や割れの発生、ポンプまたはモーターによる装置の振動等、運転の支障となるトラブルも全く発生しなかった。しかし、本試験装置で採用した微量定量ポンプでは、設定流量がポンプの最大流量の1%未満の場合（本試験では最大流量5400ml/hに対して設定流量が50ml/h）、24時間の運転において初期に設定した流量を維持し続けることが難しく、表1に示したように40～80%の流量低下が生じた。この現象は、同じ型式のポンプを使用する限りにおいては避けられないものと考えられ、低流量での試験を行う場合には、別の型式のポンプを使用することが望ましいといえる。

以上のように、今回設計・製作を行った溶媒抽出工程試験装置は、超ウラン元素をはじめとした種々の群分離対象元素の抽出分離特性および、複数のミキサーセトラーを接続し、複数の工程を連続的に処理した場合の抽出特性および運転操作上の問題点を明らかにすることが可能である。

今後は、超ウラン元素の抽出分離工程だけでなく、Tcの抽出分離工程、溶媒抽出による高レベル廃液の酸濃度調整法等に関する試験も、本装置を用いて実施する計画である。

おわりに、本装置の設計・製作にあたった、石川島播磨重工業株式会社殿および協和精密株式会社殿に厚く謝意を表します。

を今後検討していく必要がある。ミキサーセトラーを分割式としたことによって設計当初から問題視されていたバンク部の接続部分については液漏れなどの運転上のトラブルは全くなく、接続部分の前後に当たる段でのLaおよびNdの濃度分布の不連続などもほとんど見られなかった。このことから、ミキサーセトラー本体については設計意図通りのものであると言える。

4. ま　　と　　め

4群群分離プロセスの内、溶媒抽出による超ウラン元素群の分離工程の化学工学的試験を行うために、抽出条件に応じてバンクの段数や給液流量等が可変の、アクリル製分割式ミキサーセトラーにより構成される、溶媒抽出工程試験装置を設計・製作した。本試験装置は、2段または4段バンクを組み合わせることにより任意の段数のミキサーセトラーが構成でき、種々の有機相／水相の組み合わせに対して柔軟に対応できる反面、連結部での漏洩および各相の流動状態の不連続化が懸念される。設計・製作した溶媒抽出工程試験装置が所期の性能を有していることを確かめるために、現在群分離研究室で開発を進めている、超ウラン元素の抽出分離プロセスのフローを本試験装置により実際に構成し、LaおよびNdを含む模擬廃液を用いて連続抽出試験を行った。

図18および図19に、各抽出工程における有機相中のLaおよびNdの濃度分布を示す。これらの図は、第3章において示したLaおよびNdの有機相中の濃度分布を再掲したに過ぎないが、Am-Cmを代表したNdおよび希土類元素を代表したLaの抽出挙動は、各工程において意図した抽出操作が実現していることを示しており、設計・製作したミキサーセトラーは、抽出性能を損なうことなく任意のバンク段数に組み合わせ可能であることが実証された。また、個々のミキサーセトラー内での元素の濃度分布にも不連続な部分は特に見られず、バンクの連結部における各相の流動状態に特に問題はなかったものといえる。さらに、24時間の連続流動試験においても、ミキサーセトラー各部からの水相または有機相の漏洩、ミキサーセトラーの変形や割れの発生、ポンプまたはモーターによる装置の振動等、運転の支障となるトラブルも全く発生しなかった。しかし、本試験装置で採用した微量定量ポンプでは、設定流量がポンプの最大流量の1%未満の場合(本試験では最大流量5400ml/hに対して設定流量が50ml/h)、24時間の運転において初期に設定した流量を維持し続けることが難しく、表1に示したように40～80%の流量低下が生じた。この現象は、同じ型式のポンプを使用する限りにおいては避けられないものと考えられ、低流量での試験を行う場合には、別の型式のポンプを使用することが望ましいといえる。

以上のように、今回設計・製作を行った溶媒抽出工程試験装置は、超ウラン元素をはじめとした種々の群分離対象元素の抽出分離特性および、複数のミキサーセトラーを接続し、複数の工程を連続的に処理した場合の抽出特性および運転操作上の問題点を明らかにすることが可能である。

今後は、超ウラン元素の抽出分離工程だけでなく、Tcの抽出分離工程、溶媒抽出による高レベル廃液の酸濃度調整法等に関する試験も、本装置を用いて実施する計画である。

おわりに、本装置の設計・製作にあたった、石川島播磨重工業株式会社殿および協和精密株式会社殿に厚く謝意を表します。

文 献

- (1) M.KUBOTA, H.NAKAMURA, S.TACHIMORI, T.ABE and H.AMANO : Proc. Int. Symp., Vienna, June 2-6, 1980, IAEA-SM-246/24, p.351, (1981).
- (2) M.KUBOTA, I.YAMAGUCHI, K.OKADA, Y.MORITA, N.NAKANO and H.NAKAMURA : Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol.26, p.551, (1984).
- (3) M.KUBOTA, S.DOJIRI, I.YAMAGUCHI, Y.MORITA, I.YAMAGISHI, T.KOBAYASHI and S.TANI : Proc. 1989 Joint Int. Waste Management Conf., p.537, (1989).
- (4) Y.MORITA, S.TANI and M.KUBOTA : Proc. International Symposium Advanced Nuclear Energy Research -Near-Future Chemistry in Nuclear Energy Field-, p.234, (1989).
- (5) 小林 勉、森田泰治、久保田益充 : JAERI-M 88-026, 17p. (1988).
- (6) I.YAMAGISHI and M.KUBOTA : J. of Nuclear Science and Technology, vol.26, p.1038, (1989).
- (7) Y.KONDO and M.KUBOTA : J. of Nuclear Science and Technology, vol.29, p.140, (1992).
- (8) 森 良平、山口五十夫、久保田益充 : JAERI-M 86-013, 20p., (1986).

表 1 連続抽出試験で使用した供給液の種類と流量

供給液 No.	連続抽出試験で使用した供給液	設定流量 (ml/h)	終了後流量*
水相①	0.5N 硝酸	50±5	37
水相②	0.5N 硝酸 または 模擬廃液	50±5	12
水相③	0.05M DTPA + 1M 乳酸	400±40	246
水相④	4N 硝酸	50±5	30
水相⑤	0.8M シュウ酸	200±20	21
水相⑥	0.05M DTPA + 1M 乳酸 (逆抽出(1)工程の流出液)	400±40	570
水相⑦	4N 硝酸	100±10	72
有機相①	DIDPA溶媒	200±20	202
有機相②	DIDPA溶媒 (抽出(1)工程の流出液)	200±20	132
有機相③	DIDPA溶媒 (逆抽出(1)工程の流出液)	200±20	149
有機相④	DIDPA溶媒 (逆抽出(2)工程の流出液)	200±20	162
有機相⑤	DIDPA溶媒	400±40	380
有機相⑥	DIDPA溶媒 (抽出(2)工程の流出液)	400±40	279

* : 連続抽出試験を終了した直後に測定した流量。

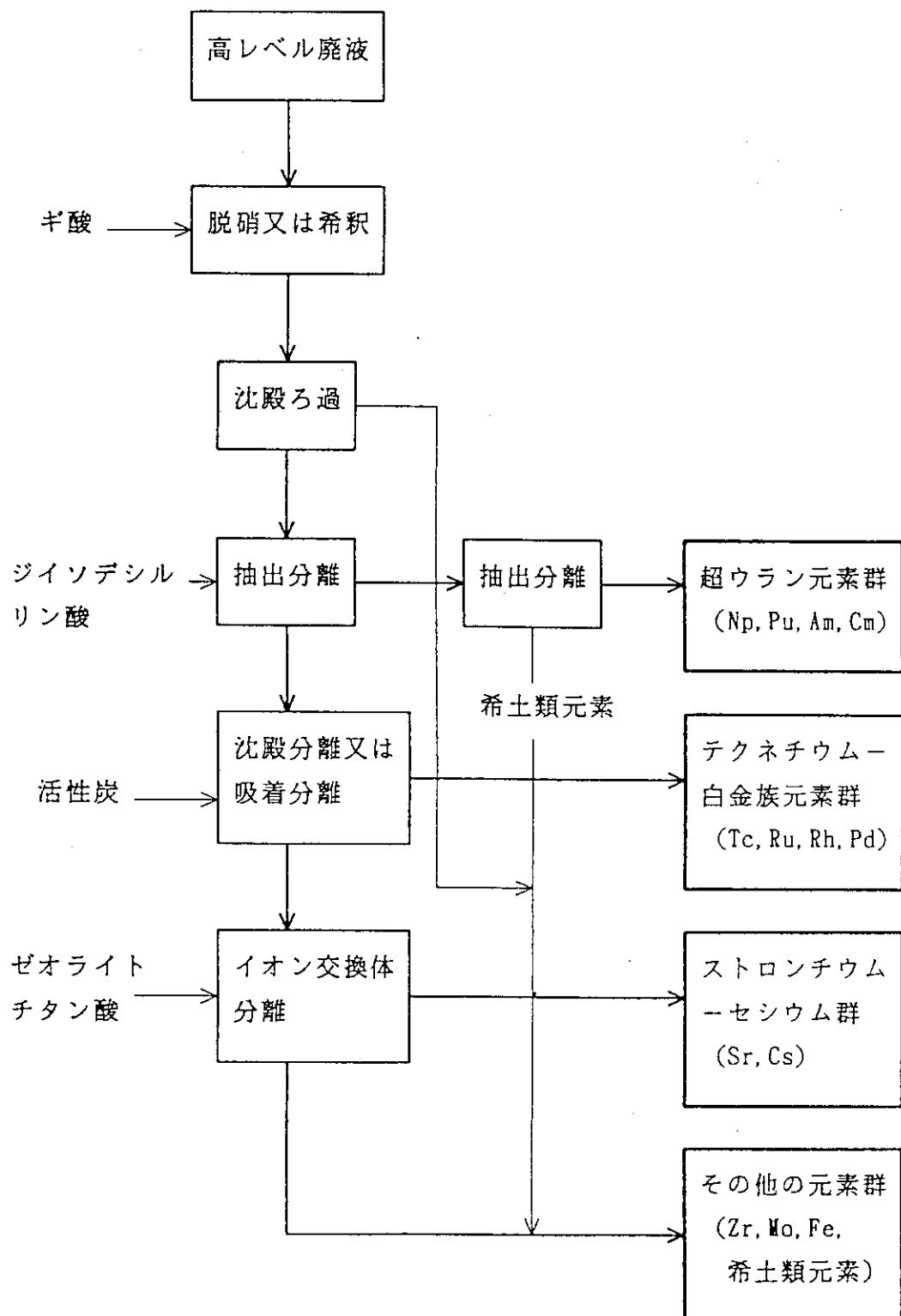


図1 4群群分離プロセスの概略フロー

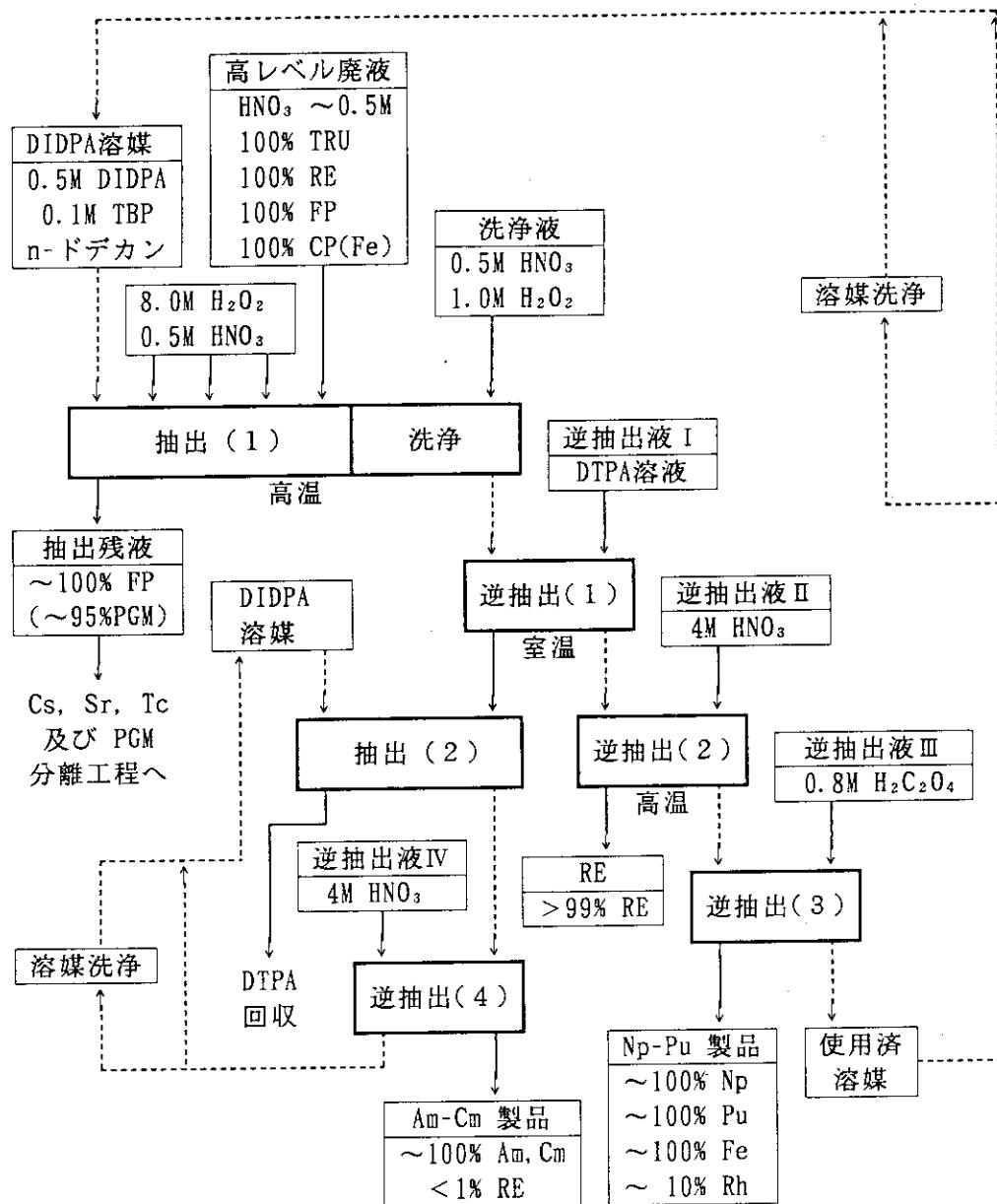


図2 高レベル廃液からの超ウラン元素群の抽出分離プロセス

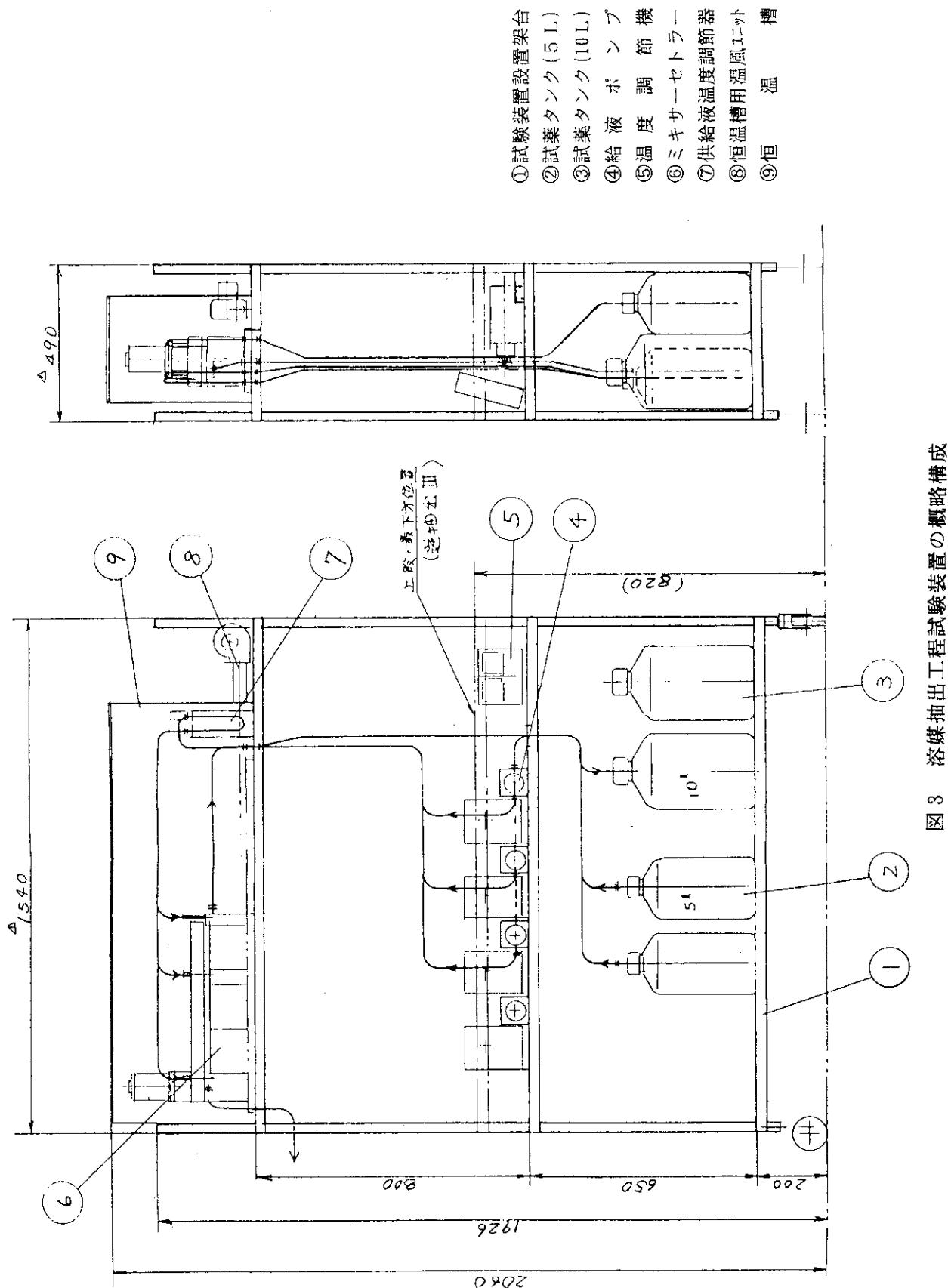


図3 溶媒抽出工程試験装置の概略構成

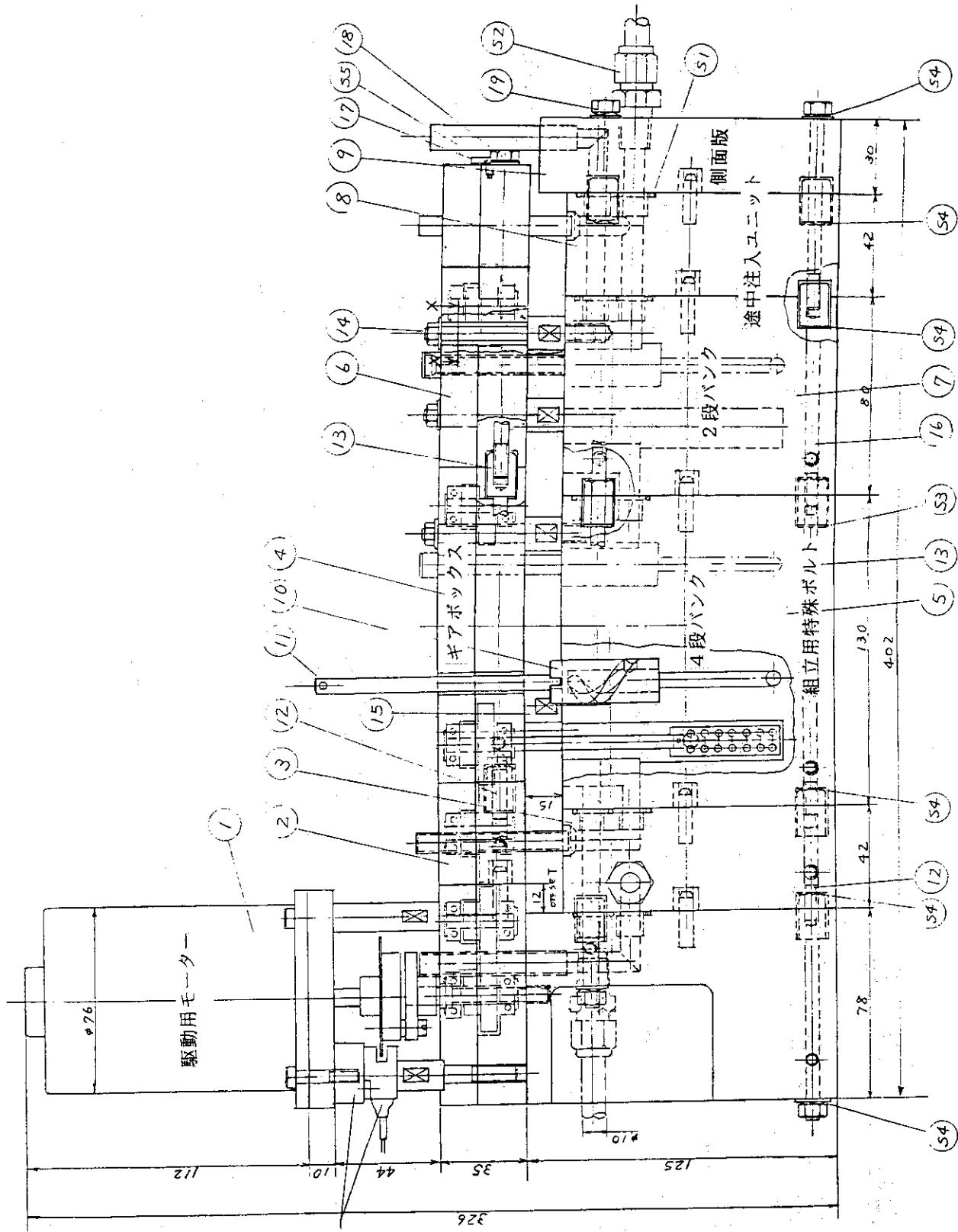


図4 ミキサーセトラーの構成例（小型ミキサーセトラー）

溶媒抽出分離工程

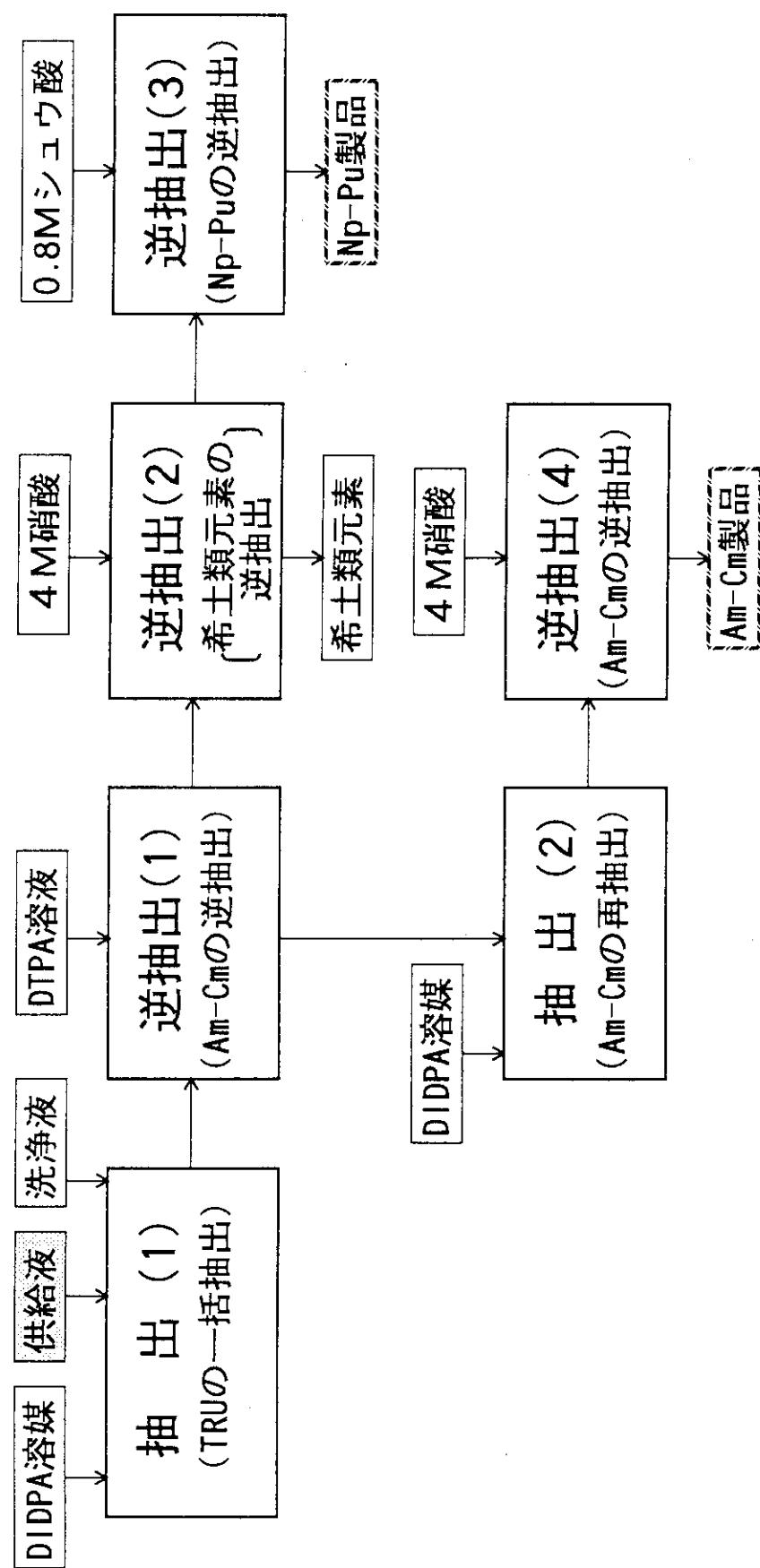
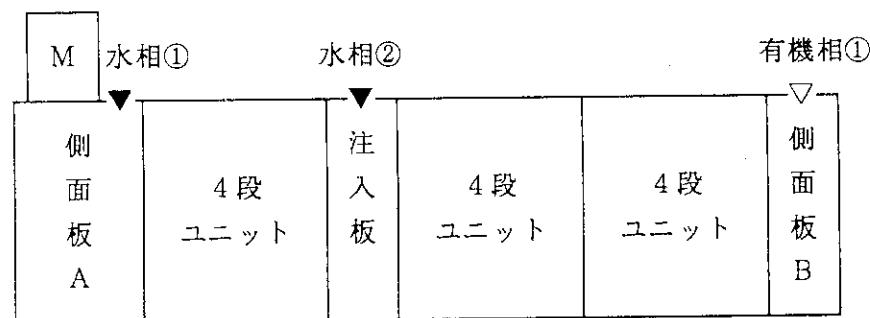
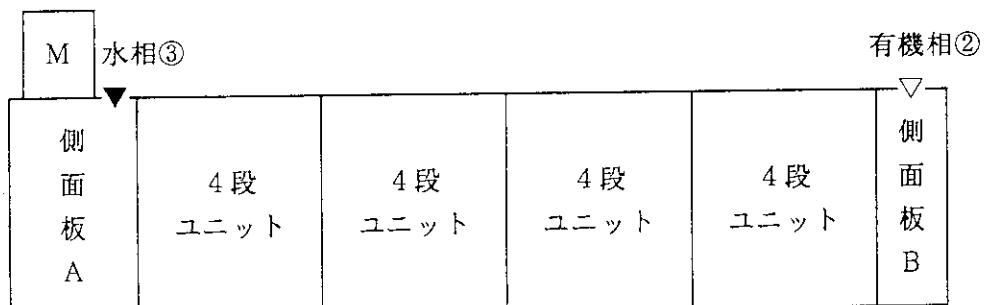


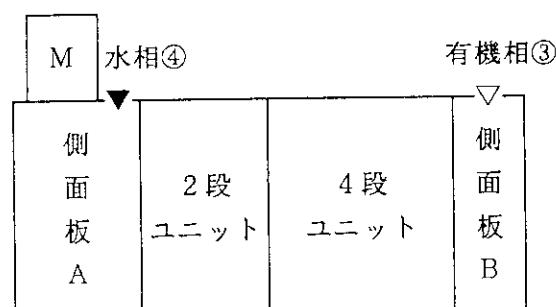
図 5 連続抽出試験における抽出分離プロセスのフロー



(a) 抽出(1)工程 1 2段

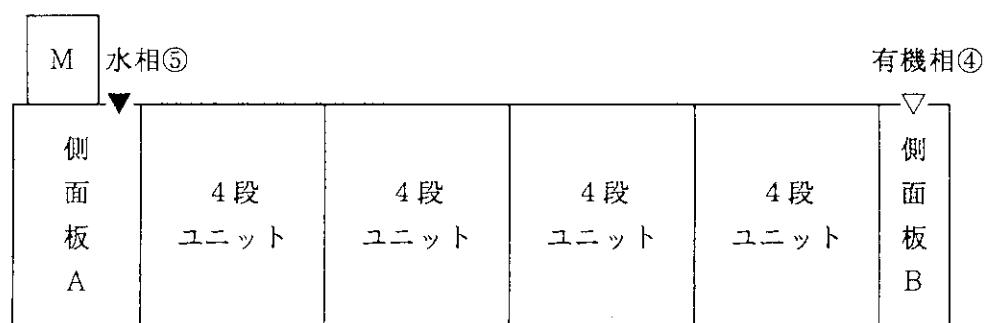


(b) 逆抽出(1)工程 1 6段

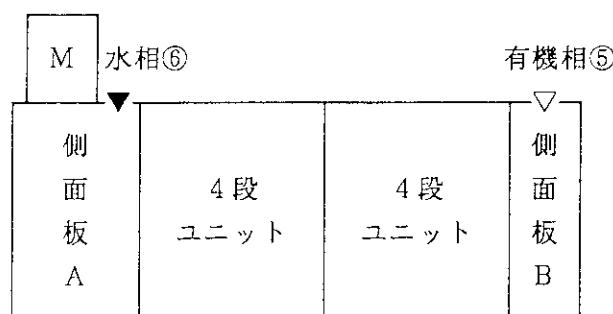


(c) 逆抽出(2)工程 6段

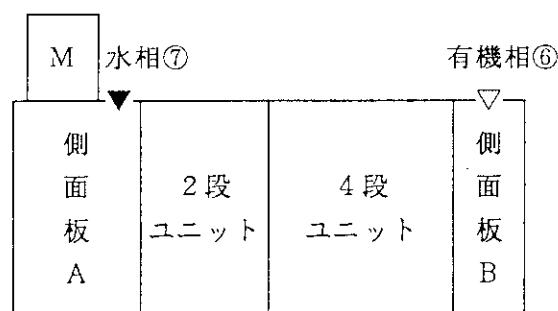
図6 使用したミキサー・セトラーのバンク部の組み合わせの概念図(1/2)



(d) 逆抽出(3)工程 16段



(e) 抽出(2)工程 8段



(f) 逆抽出(4)工程 6段

図6 使用したミキサーsettラーのバンク部の組み合わせの概念図(2/2)

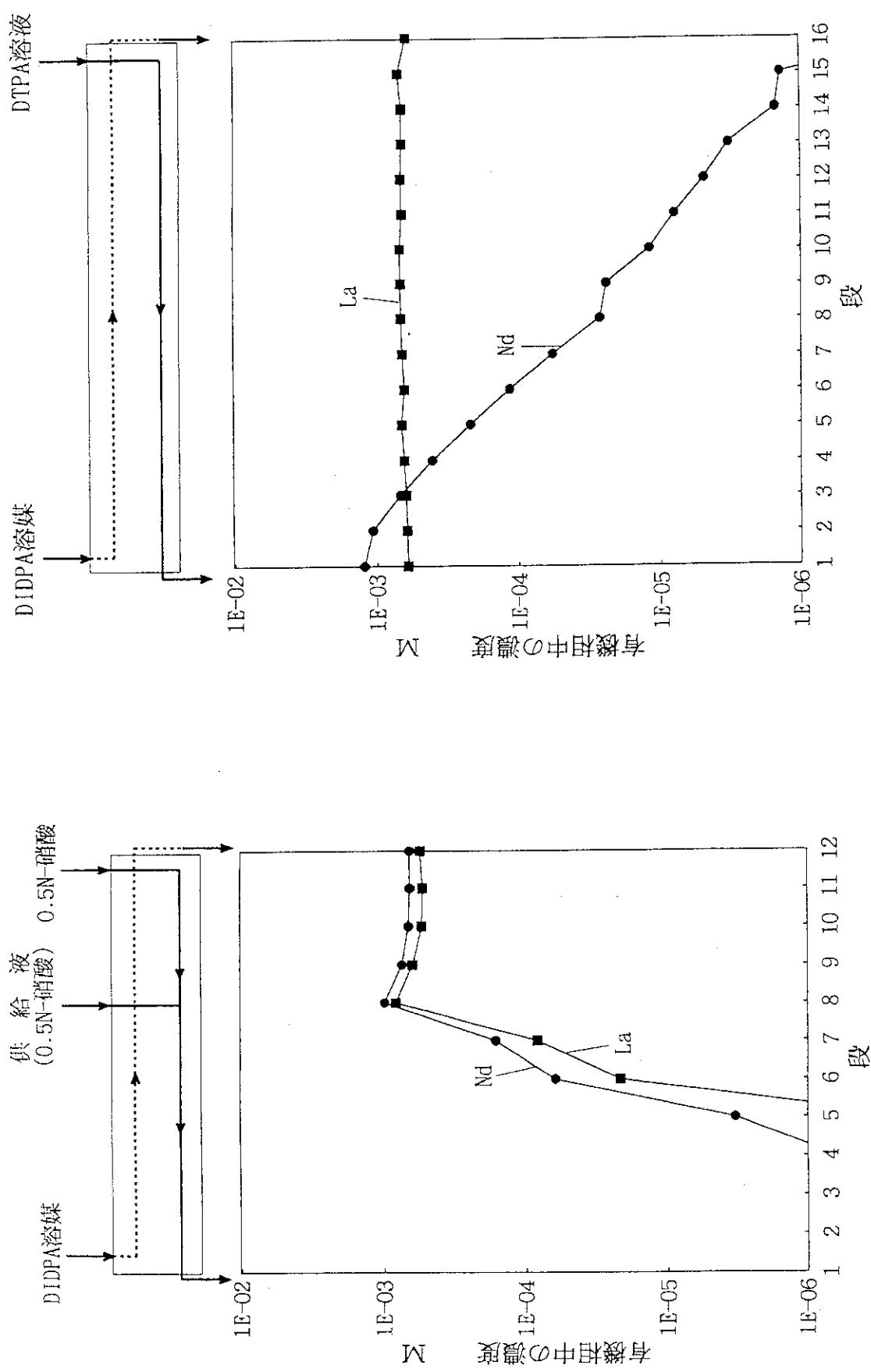


図 7 抽出(1)工程における有機相中のLaおよびNdの濃度分布

図 8 逆抽出(1)工程における有機相中のLaおよびNdの濃度分布

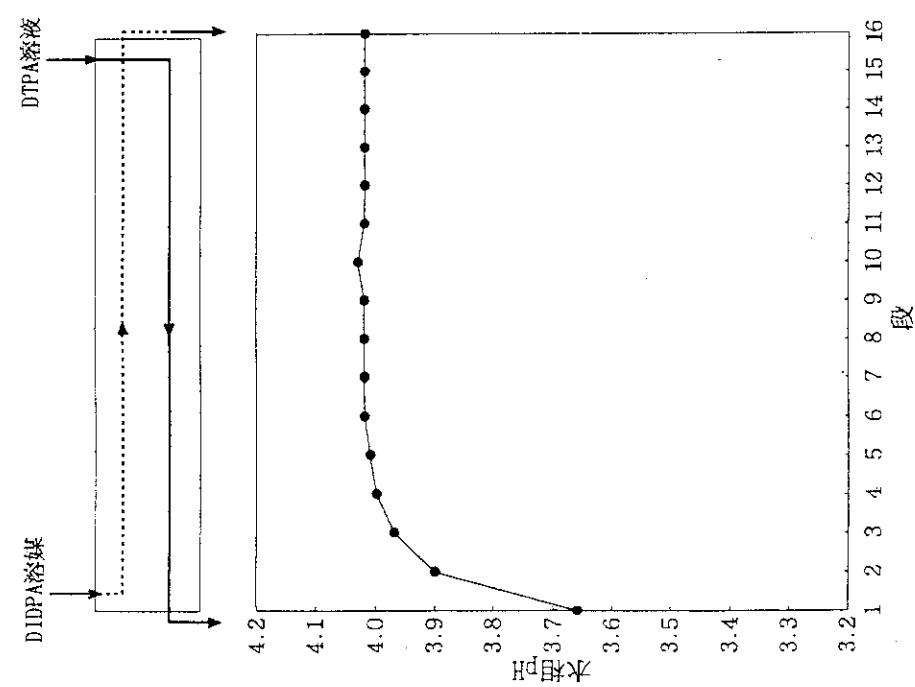


図9 逆抽出(1)工程における水相のpH分布

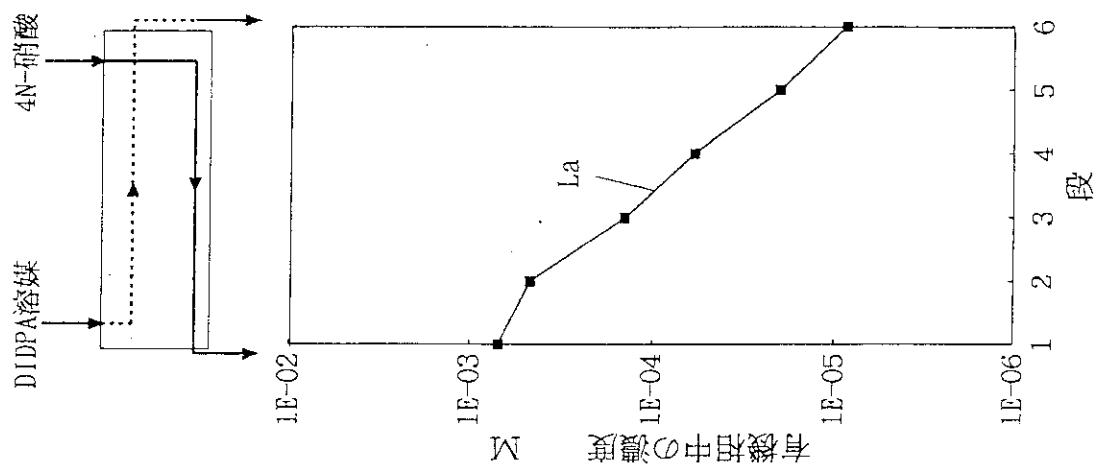


図10 逆抽出(2)工程における有機相中のLaの濃度分布

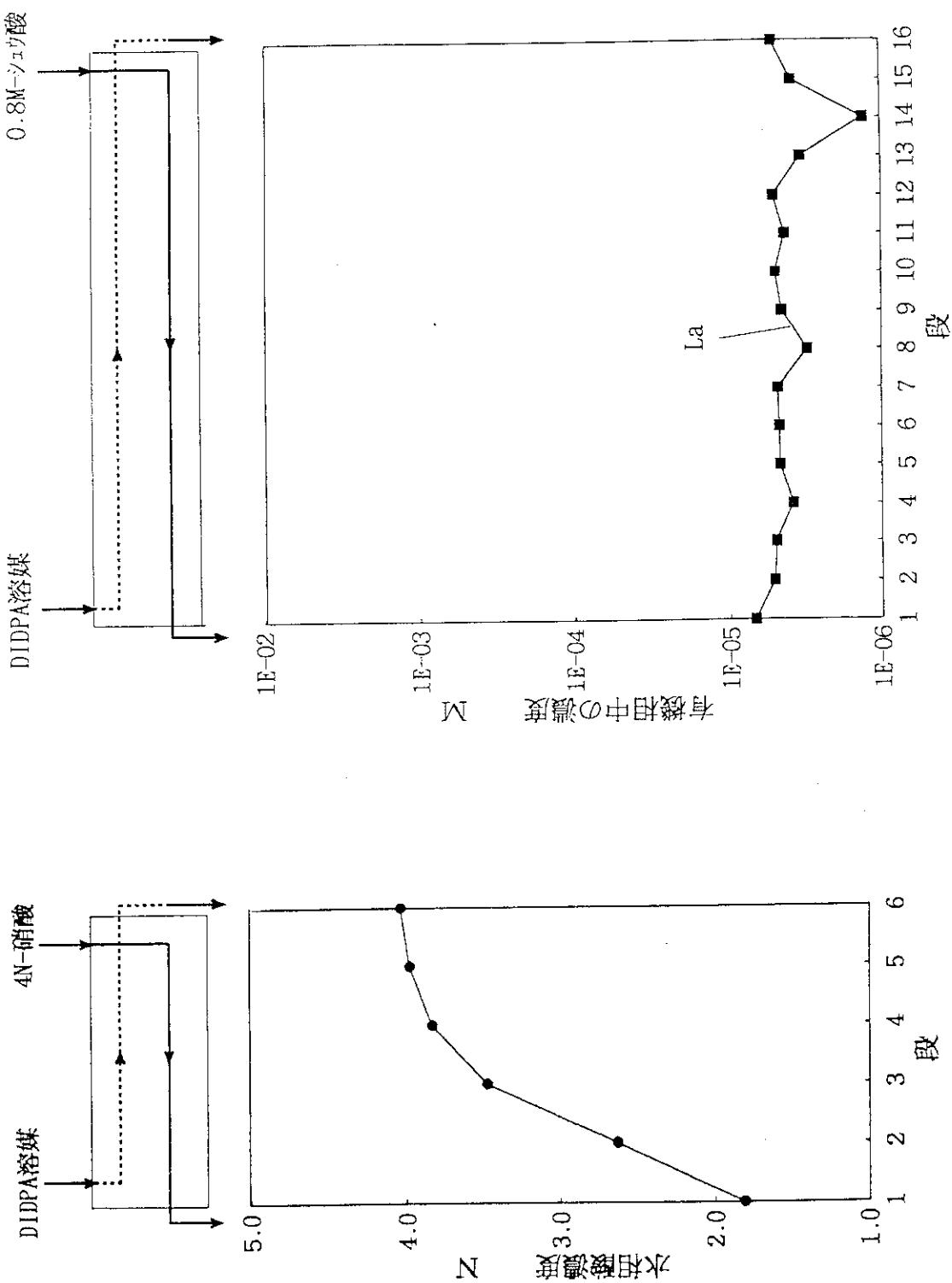


図11 逆抽出(2)工程における水相の酸濃度分布

図12 逆抽出(3)工程における有機相中のLaの濃度分布

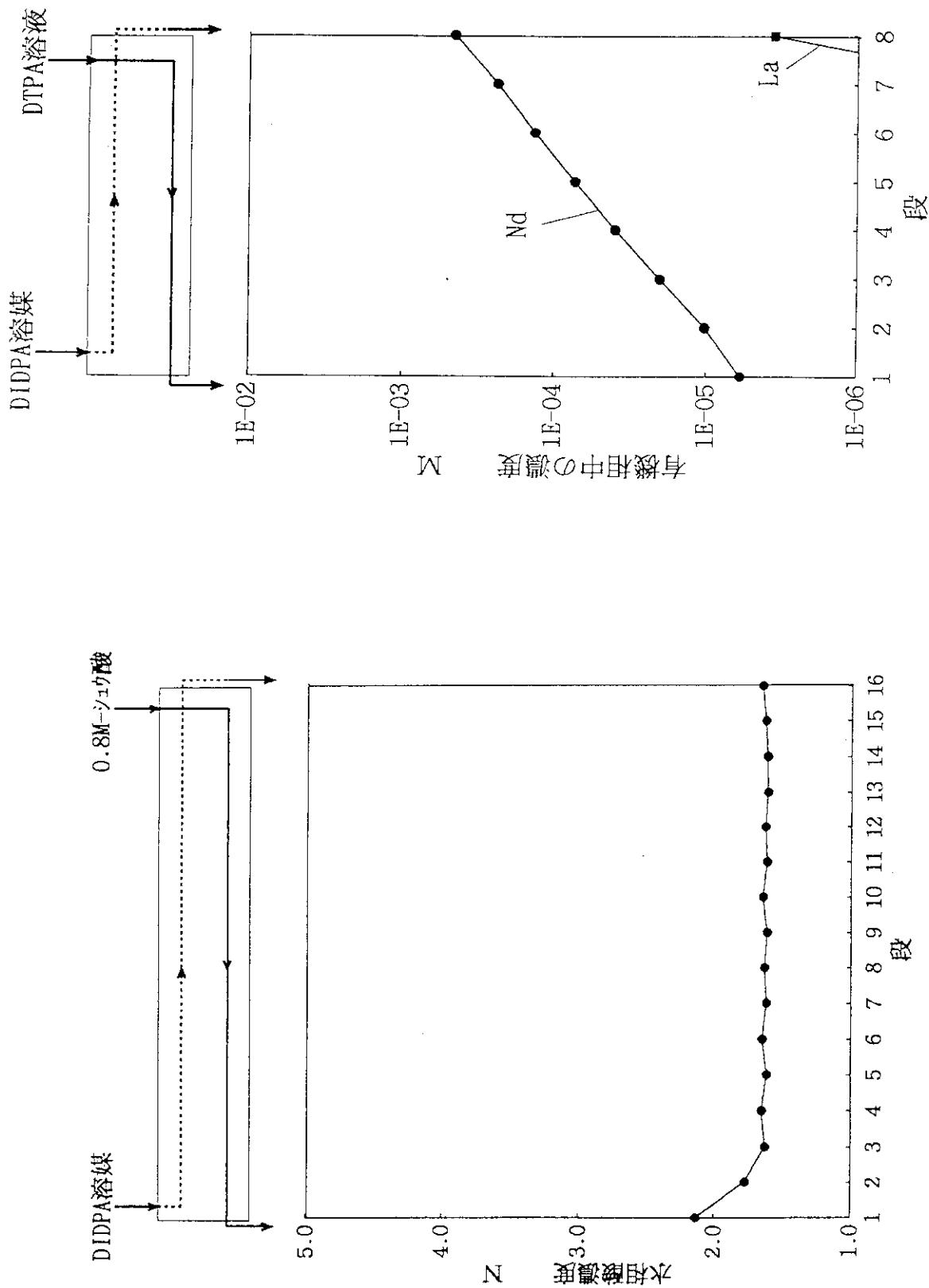


図13 逆抽出(3)工程における水相の酸濃度分布

図14 抽出(2)工程における有機相中のLaおよびNdの濃度分布

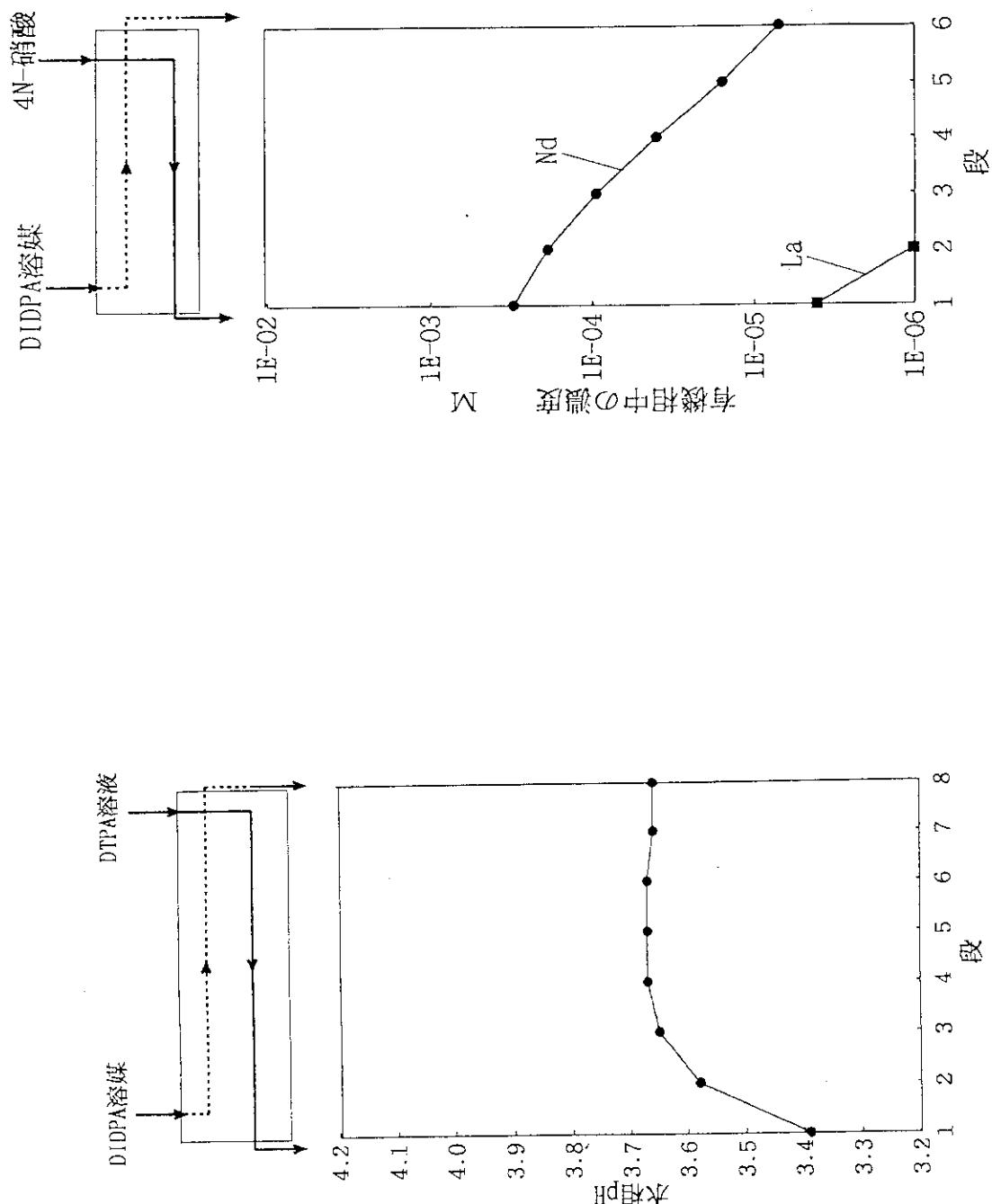


図15 抽出(2)工程における水相のpH分布

図16 逆抽出(4)工程における有機相中のLaおよびNdの濃度分布

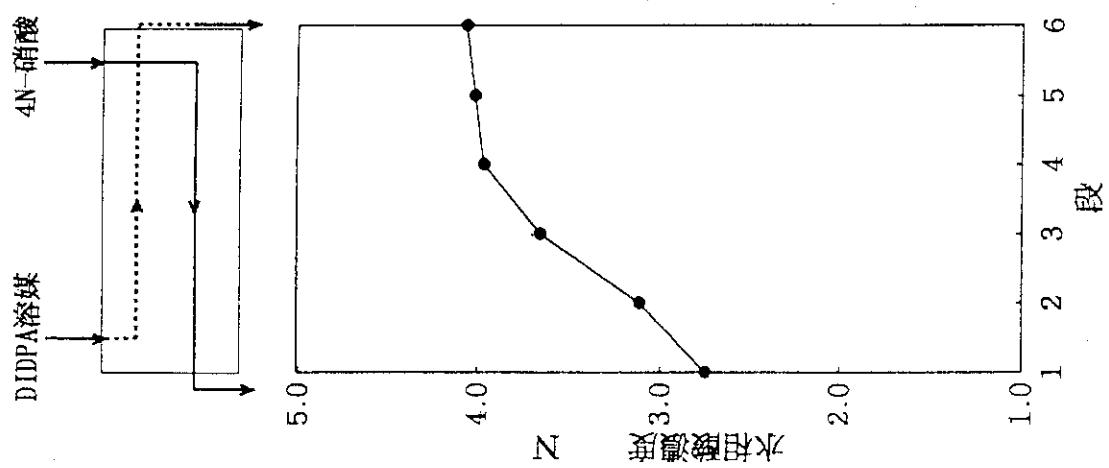


図17 逆抽出(4)工程における水相の酸濃度分布

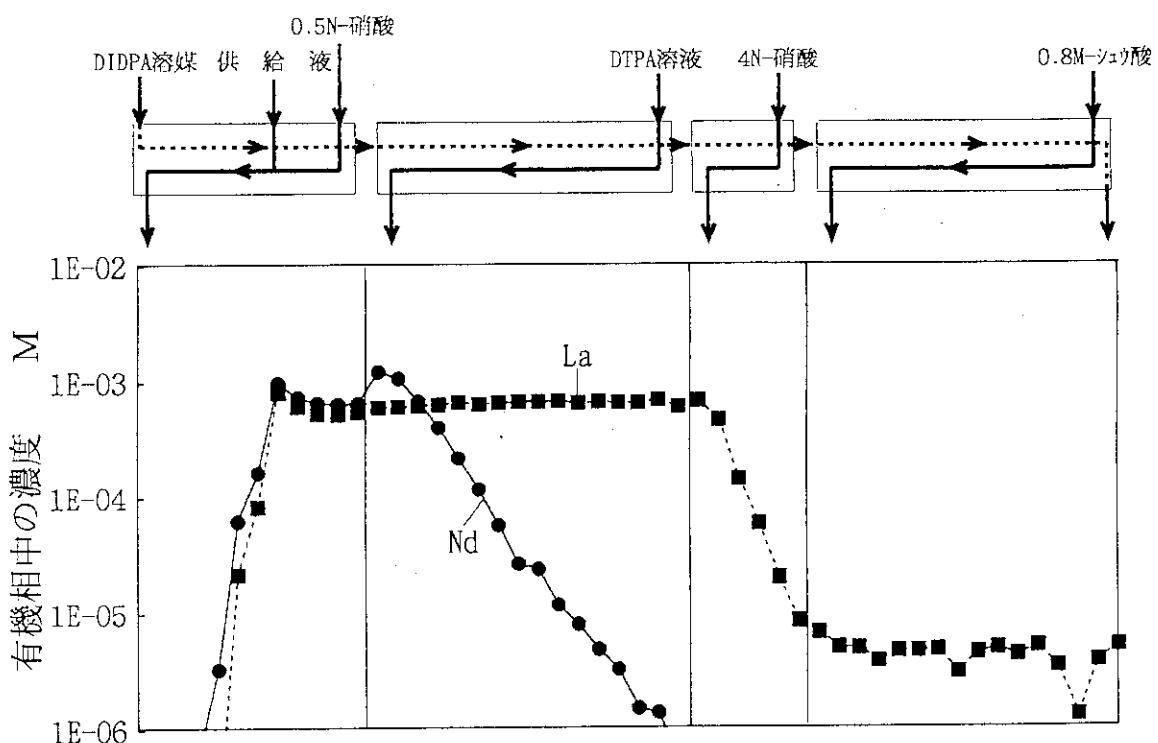


図18 連続抽出試験の各工程における有機相中のLaの濃度分布

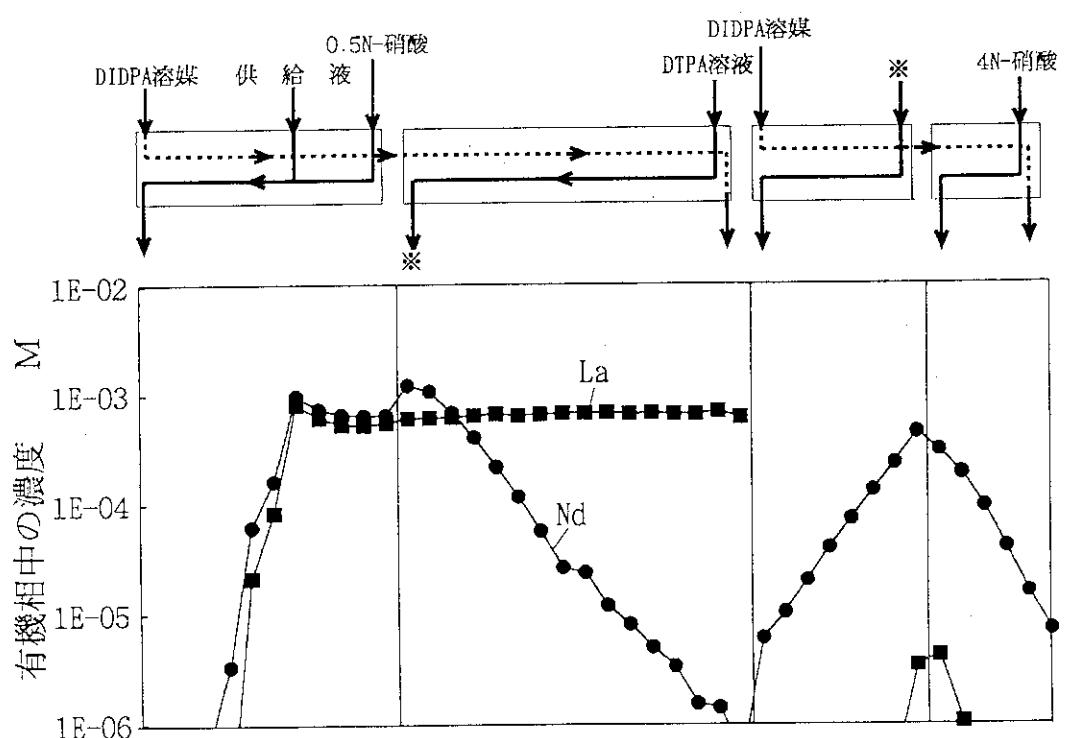
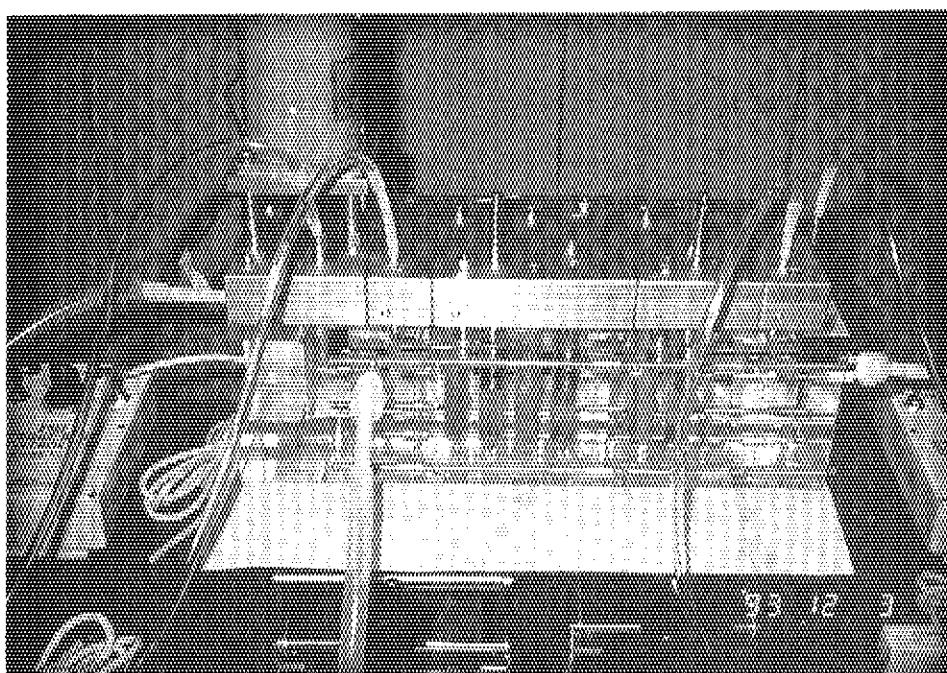


図19 連続抽出試験の各工程における有機相中のNdの濃度分布



(A) 分解時



(B) 組立時

写真1 ミキサーセトラーの概念（小型ミキサーセトラー）

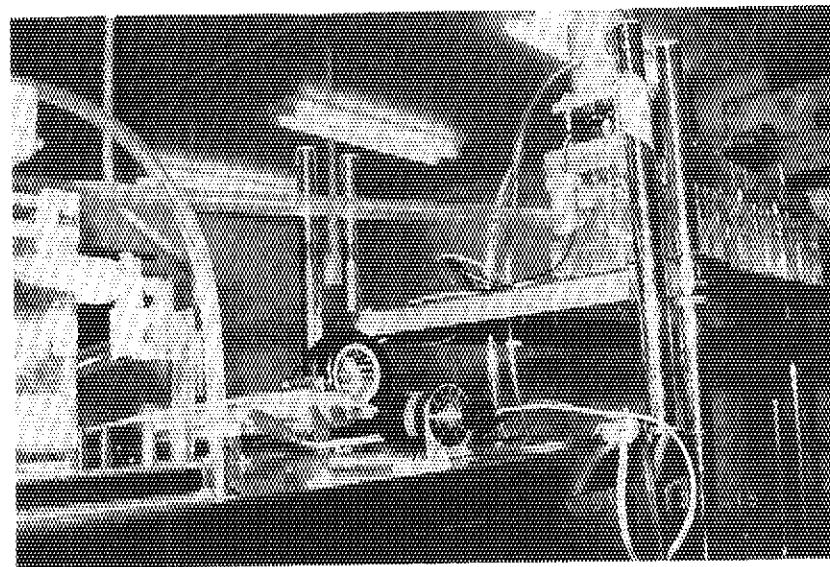
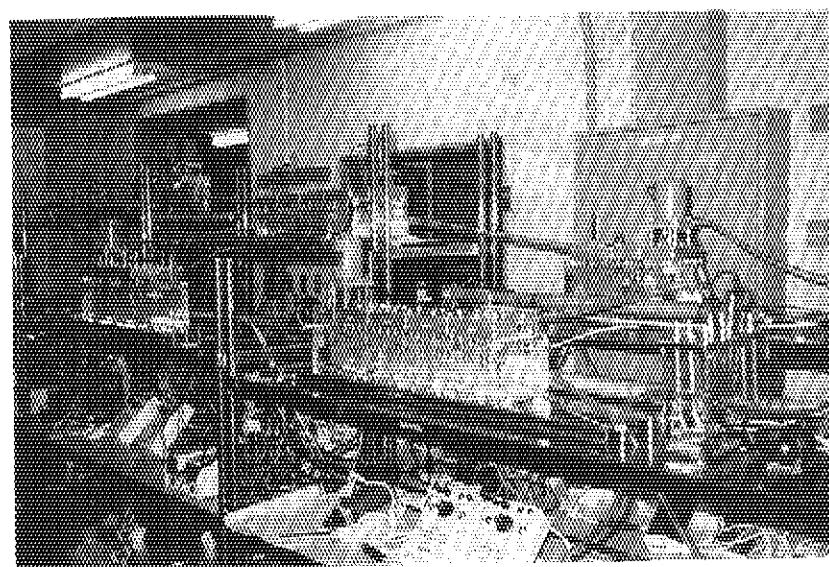


写真2 繩により連結したミキサーstraße

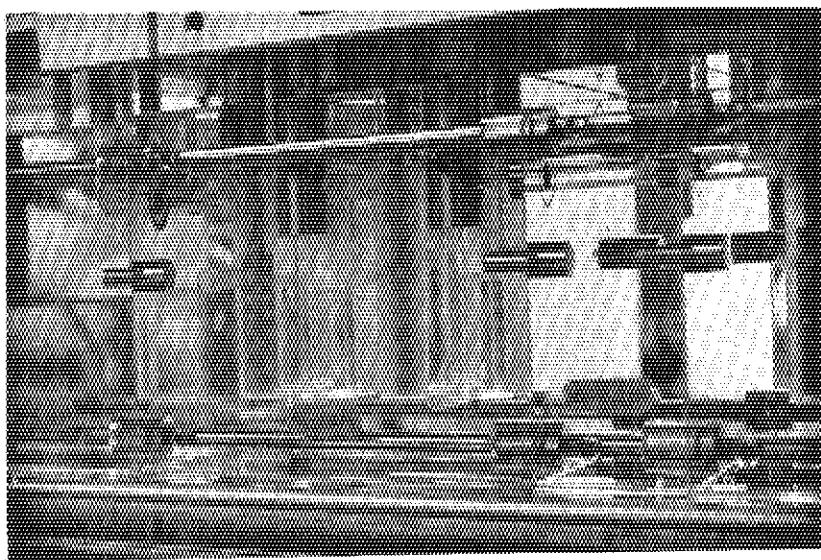
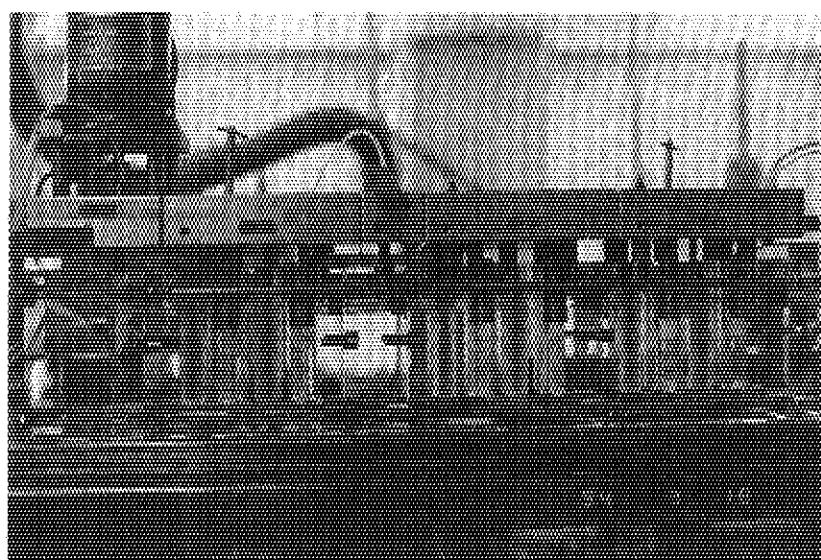


写真3 抽出(1)工程のミキサーセトラーの様子（流動時）(1/2)

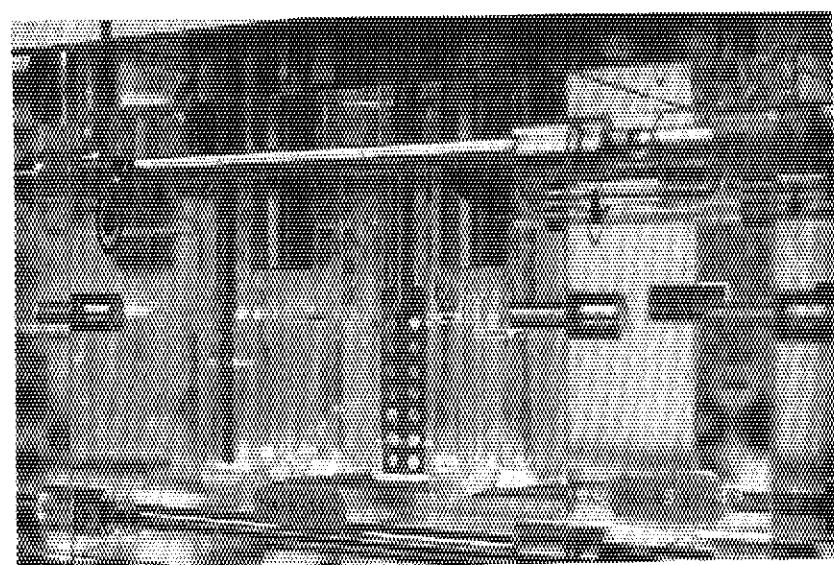


写真3 抽出(1)工程のミキサーセトラーの様子（流動停止後）(2/2)

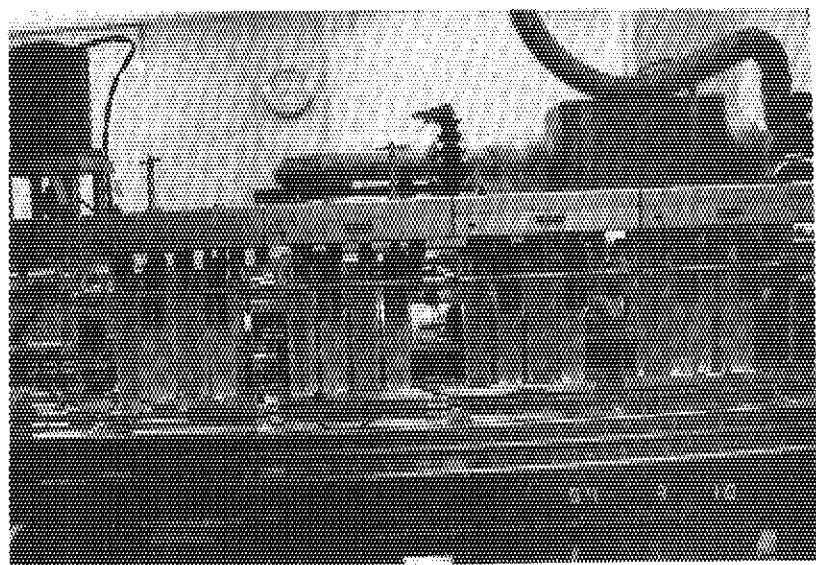


写真4 逆抽出(1)工程のミキサーの様子（流動時）(1/2)



写真4 逆抽出(1)工程のミキサーセトラーの様子（流動停止後）(2/2)

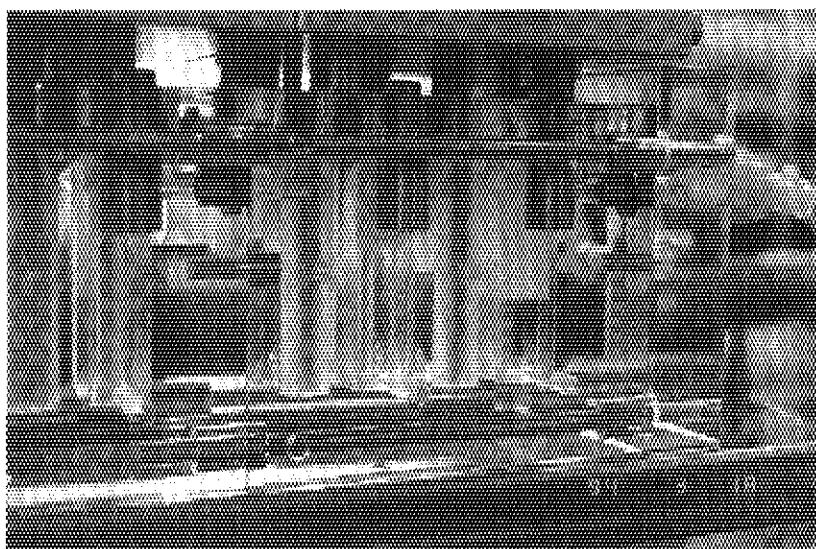
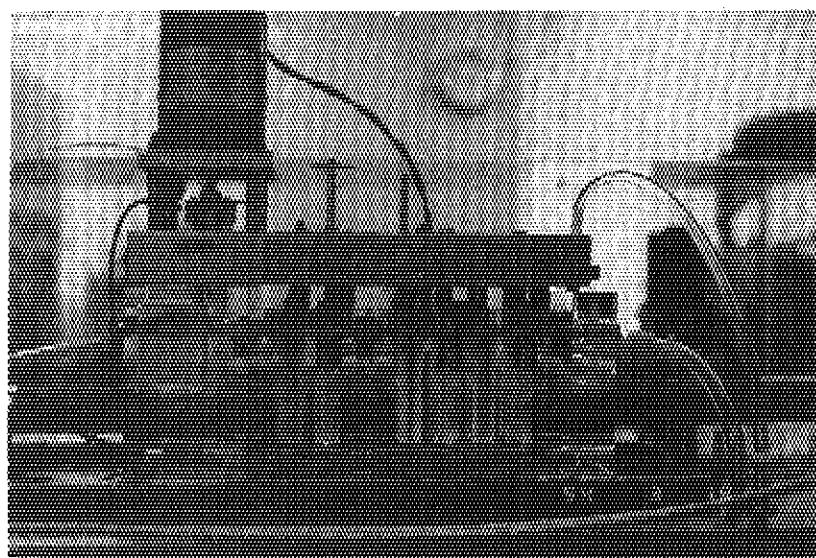


写真5 逆抽出(2)工程のミキサーセトラーの様子（流動時）(1/2)

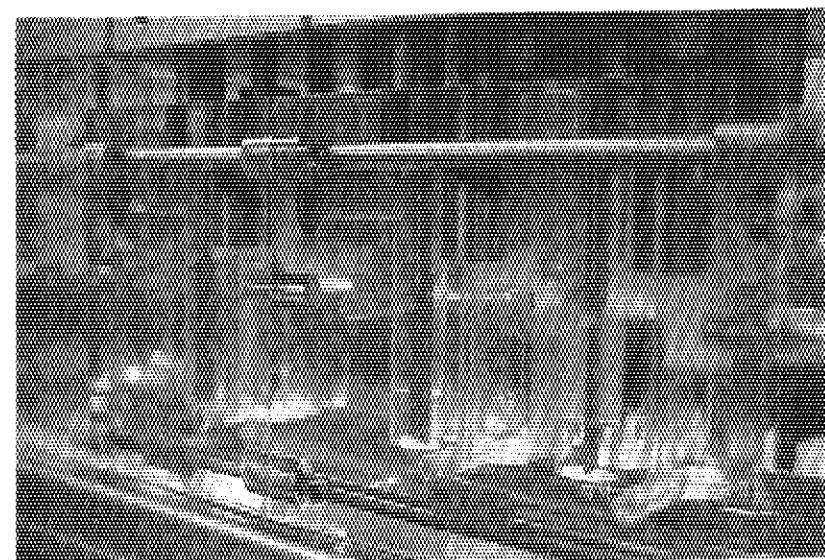
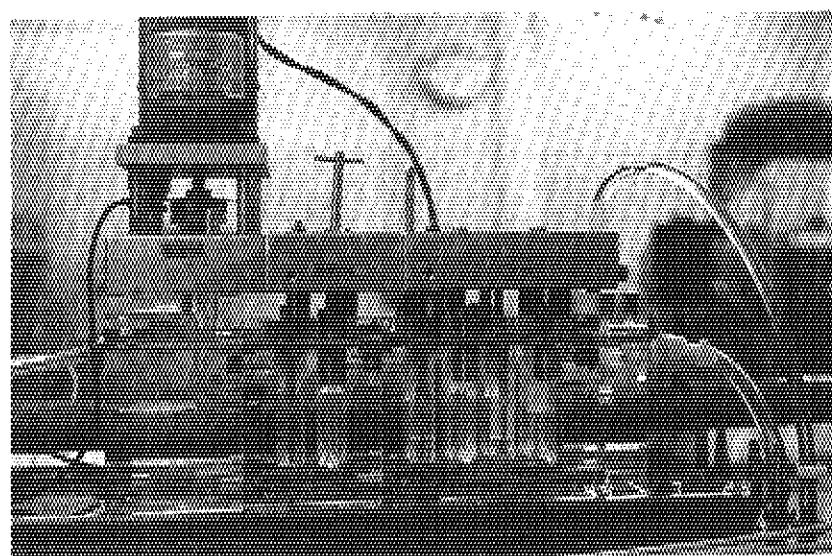


写真 5 逆抽出(2)工程のミキサーをトレーの様子（流動停止後）(2/2)

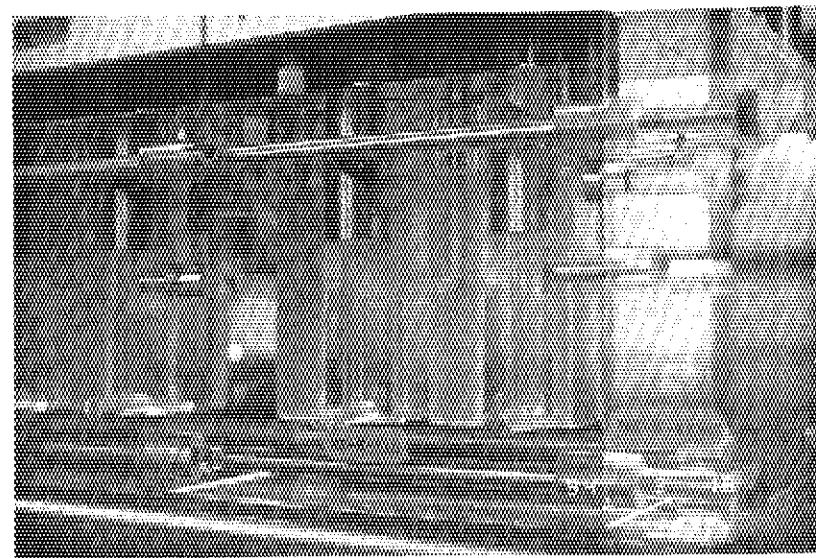
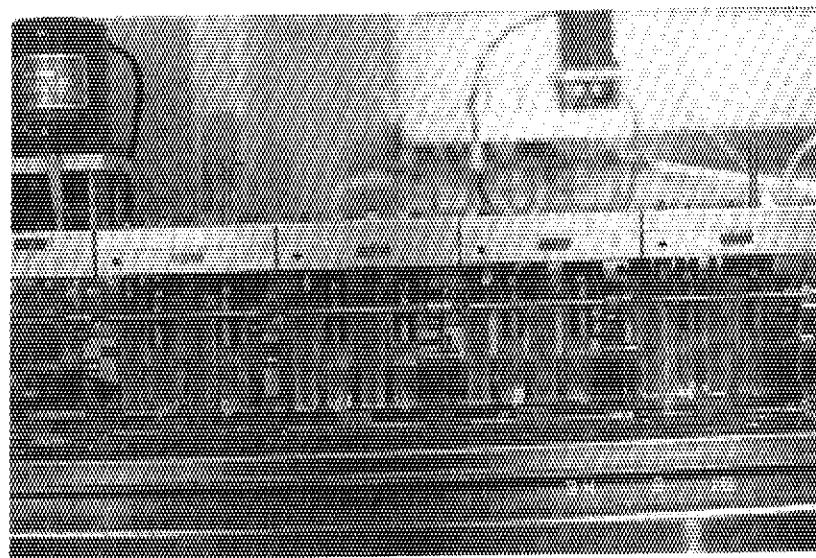


写真 6 逆抽出(3)工程のミキサーセトラーの様子（流動時）(1/2)

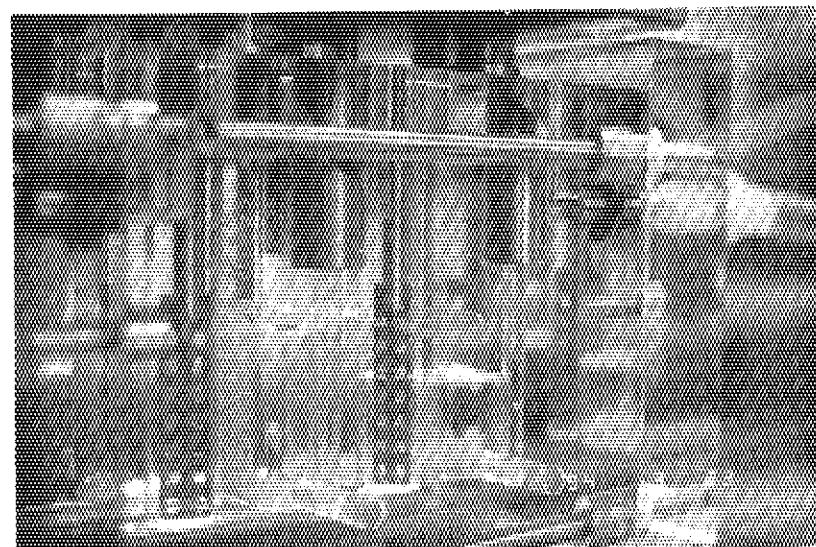
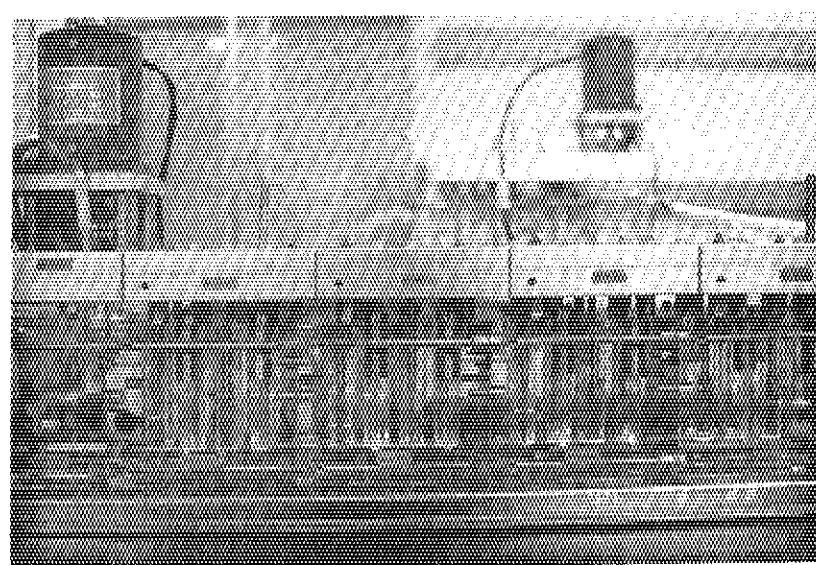


写真 6 逆抽出(3)工程のミキサー セトラーの様子（流動停止後）(2/2)

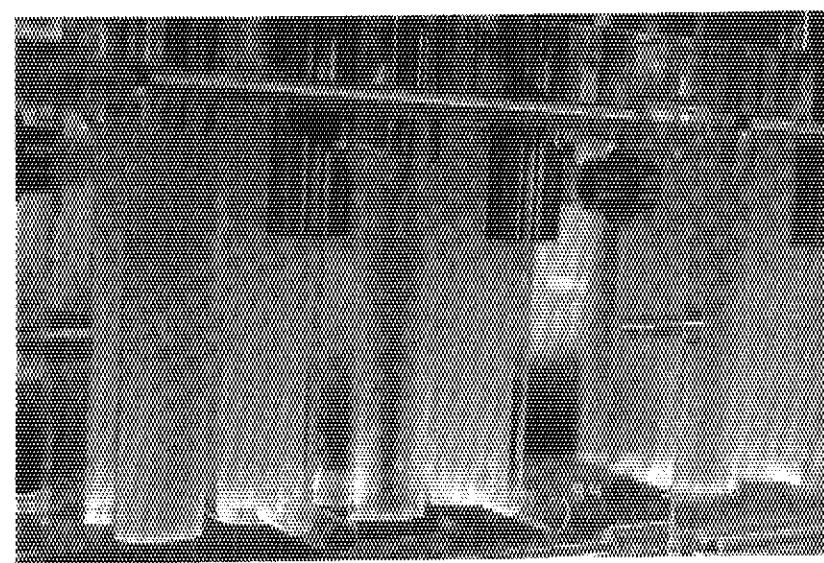
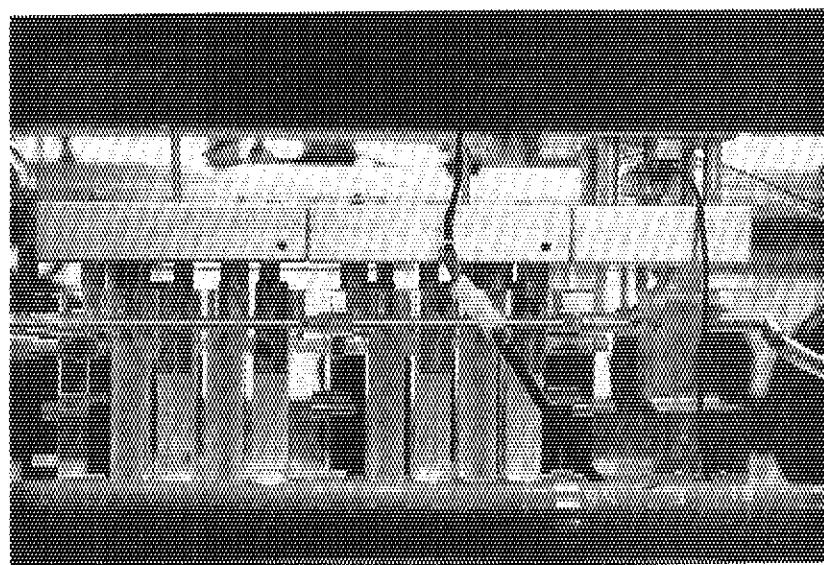


写真 7 抽出(2)工程のミキサーセトラーの様子（流動時）(1/2)

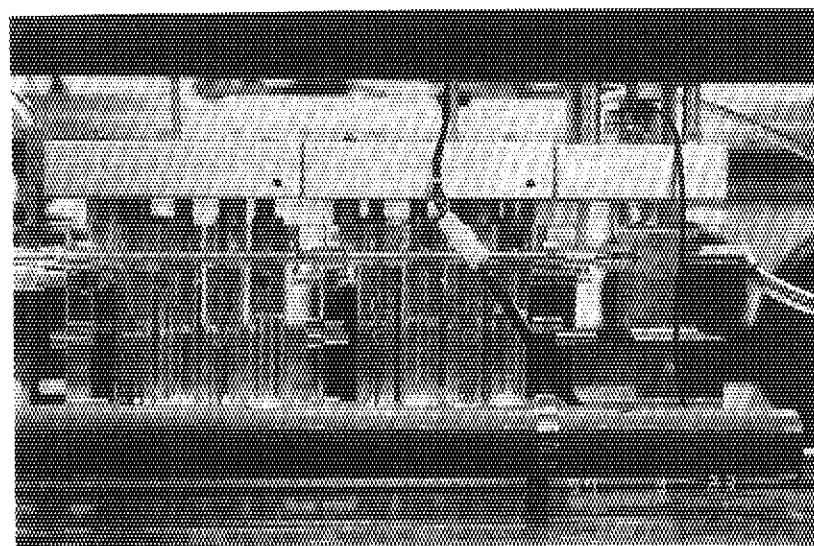


写真7 抽出(2)工程のミキサーセトラーの様子（流動停止後）（2/2）

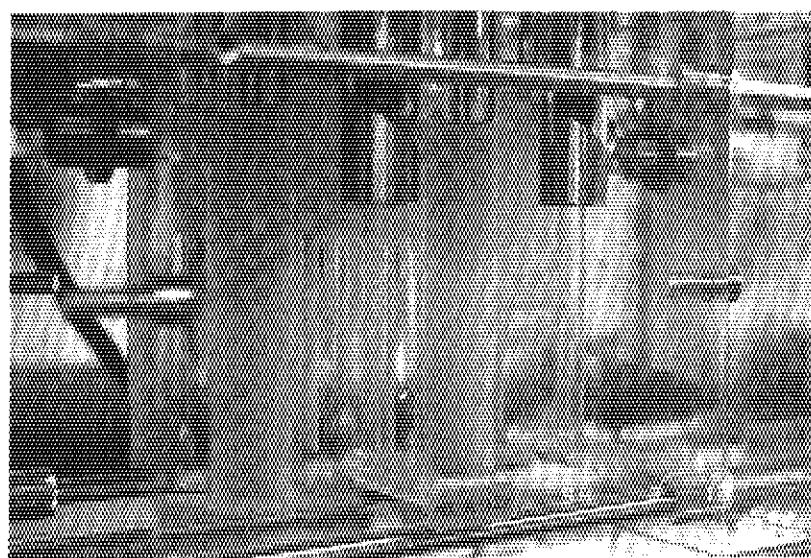
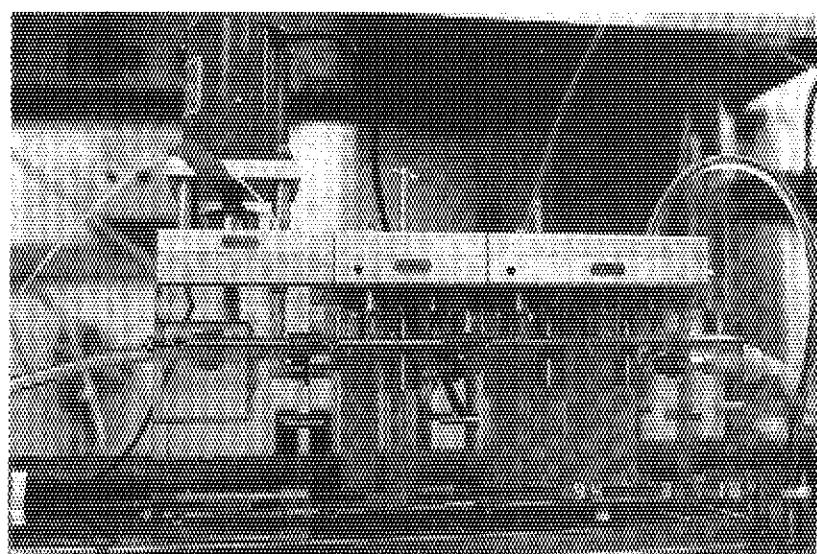


写真 8 逆抽出(4)工程のミキサー セトラーの様子（流動時）(1/2)

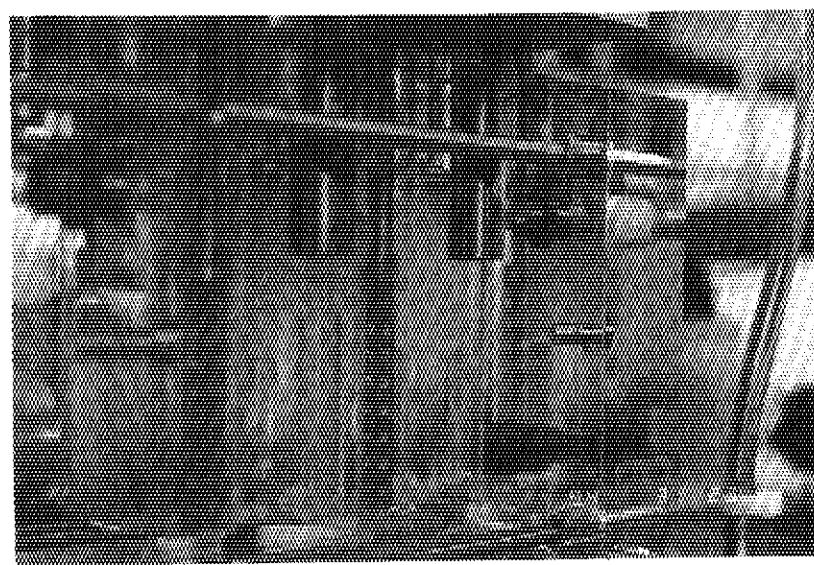


写真 8 逆抽出(4)工程のミキサーセトラーの様子（流動停止後）(2/2)