

JAERI - M
83-197

放射性同位体製造資料-1278

$^{235}\text{U}(\text{n}\cdot\text{f})^{99}\text{Mo}$ 製造廃液の処理技術-II
(中レベル廃液処理結果)

1983年11月

出雲三四六・本木良蔵・小野間克行・本石章司

井口 明・川上 泰・鈴木恭平・佐藤淳和*

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

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。

入手の問合せは、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、お申しこしください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費頒布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

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

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1983

編集兼発行 日本原子力研究所
印 刷 株高野高速印刷

$^{235}\text{U}(\text{n} \cdot \text{f})$ ^{99}Mo 製造廃液の処理技術—II
(中レベル廃液処理結果)

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部

出雲三四六・本木良藏・小野間克行

本石 章司・井口 明・川上 泰⁺

鈴木恭平⁺⁺・佐藤淳和^{*}

(1983年10月27日受理)

アイソトープ事業部製造部では1977年7月から1979年3月まで $^{235}\text{U}(\text{n} \cdot \text{f})$ 反応を利用して ^{99}Mo の製造、供給を実施した。この製造に伴い高レベル廃液、中レベル廃液及び高放射性有機廃液の3種類の廃液が発生し、これを貯蔵した。そこでこれら廃液を処理するため1979年10月から処理技術の開発を始め、実廃液の処理を実施してきた。各廃液の処理結果についてはそれぞれ報告したが、本報告では中レベル廃液の処理に関し、基礎実験、中規模処理実験と、さらに実廃液(0.6 m³)の処理結果を述べる。

処理方法としては、最初に電解一戸過工程で U, Pu, ^{144}Ce を除去し、次にゼオライトカラムで ^{137}Cs を除去したのちオルトチタン酸カラムを用いて ^{90}Sr を除去する。さらに最初の工程で除去しきれない U, Pu はメタチタン酸カラムで除去する。その結果、これらの工程を経た廃液中には ^{106}Ru のみが残る。 ^{106}Ru 除去に関しては特に再処理プロセス廃液処理技術開発の観点から精力的に研究がなされている現状である。そこで ^{106}Ru の除去に、すでに我々が開発した亜鉛粉と活性炭を混合したカラムを用いた。

基礎実験の結果をもとに中レベル廃液を最大 30 ℥/回処理できる装置を製作し、1981年3月から6月まで22回の処理を実施した。その結果、全工程の平均除染係数としてそれぞれ次の値が得られた。

α 放射能 : 7.6×10^2

β 放射能 : 4.6×10^3

^{144}Ce : 10^5

^{137}Cs : 2.8×10^3

^{106}Ru : 8.4×10^2

特に、 ^{106}Ru 除去に、亜鉛粉と活性炭を混合したカラムは従来法に比べて極めて効果的であることを確認した。

+ 企画室

++ 安全管理室

* 三井金属鉱業(株)

Treatment of liquid waste from the production of Molybdenum-99 by
 $^{235}\text{U}(\text{n},\text{f})^{99}\text{Mo}$ reaction, II

(Method for treating Medium Level Liquid Waste)

Mishiroku IZUMO, Ryozo MOTOKI, Katsuyuki ONOMA, Shoji MOTOISHI
Akira IGUCHI, Yutaka KAWAKAMI⁺, Kyohei SUZUKI⁺⁺ and Toshikazu SATO*

Department of Radioisotope Production, Radioisotope Center, JAERI

(Received October 27, 1983)

Production and distribution of ^{99}Mo by the reaction of $^{235}\text{U}(\text{n},\text{f})$ had been carried out during the period from July 1977 to March 1979 in the Department of Radioisotope Production, Isotope Center, JAERI.

Liquid wastes arose from this production were divided into three categories of high level, medium level and high radioactive organic liquid wastes, and stored separately. In order to treat these liquid wastes developmental work on treating techniques started in October 1979 and the treatment of actual liquid wastes has been carried out.

The results of treating work related to the high level liquid waste and organic wastes were already reported. In this report, the results of experimental work and semi-scale treatment as well as the result of actual liquid wastes(0.6m^3) treatment were described.

As to the method of treatment, U, Pu and ^{144}Ce were initially removed with the electrolysis-filtration process and then ^{90}Sr was removed by using ortho titanic acid column. Furthermore, the residual U and Pu, which were failed to be removed at initial stage were removed with meta titanic acid column. Consequently, only ^{106}Ru remained in the liquid waste after these procedures. It becomes more important subject these days to establish the method of removal of ^{106}Ru in the view point of liquid waste reprocessing technology. We applied the column containing the mixture of zinc and charcoal, which has been already reported by us for the removal of ^{106}Ru .

+ Office of Planning, JAERI

++ Office of Safety and Control, JAERI

* Mitsui Mining and Smelting Co., Ltd, Nihonbashi, Chuoku, Tokyo, Japan

Twenty two times of treatment were conducted within three months started in March 1981 using the treating facility, having a capacity of 30 litters per batch, constructed based on the results of fundamental experiment.

As the results, following values of the average Decontamination Factor (DF) for overall process were obtained.

α -emitting nuclides : 7.0×10^2	β -emitting nuclides : 4.6×10^3
^{144}Ce : $> 10^5$	^{137}Cs : 2.8×10^3
^{106}Ru : 8.4×10^2	

Particularly, the column of Zinc-Charcoal mixture showed considerable effectiveness in comparison with the conventional methods.

Keywords: Molybdenum-99 Production, Ruthenium-106, Zinc-Charcoal Column, Treatment of Liquid Waste, Zeolite Column, Ortho-titanic Column, Meta-titanic Column, Electrolysis Method,

目 次

1. 序論	1
2. 基礎実験	3
2.1 除染係数と放射能測定法	3
2.2 電解・沪過工程の検討	3
2.3 ゼオライトカラムによる ¹³⁷ Csの除去	4
2.4 オルトチタン酸カラムによる ⁹⁰ Srの除去	5
2.5 メタチタン酸カラムによる α 放射能の除去	5
2.6 亜鉛粉一活性炭カラムによる ¹⁰⁶ Ruの除去	5
2.6.1 亜鉛一活性炭の混合比の影響	6
2.6.2 通液pHの影響	7
2.6.3 処理能力の比較	7
2.6.4 除去能力の回復効果	7
2.7 基礎実験の結果	8
3. 実廃液の処理	9
3.1 処理装置の設計・製作	9
3.2 処理工程	10
3.3 処理結果	10
3.3.1 α 放射能の除去	10
3.3.2 β 放射能の除去	11
3.3.3 ¹³⁷ Csの除去	11
3.3.4 ¹⁰⁶ Ruの除去	11
3.3.5 ¹⁴⁴ Ceの除去	12
3.3.6 各核種の総合除染結果	12
4. まとめ	13
謝 辞	14
参考文献	14

Contents

1. Introduction	1
2. A summary of fundamental experiment	3
2.1 Decontamination Factor and measurement of radioactivity	3
2.2 Investigation of electrolysis-filtration process.....	3
2.3 Removal of ^{137}Cs with Zeolite column	4
2.4 Removal of ^{90}Sr with Ortho- titanic acid column	5
2.5 Removal of α -emitter with Meta-titanic acid column	5
2.6 Removal of ^{106}Ru with Zinc-Charcoal column	5
2.6.1 Influence of mixing ratio of Zinc to Charcoal	6
2.6.2 Influence of pH	7
2.6.3 Comparison of treatment capacity and efficiency	7
2.6.4 Recovery effect of removal efficiency.....	7
2.7 Results of fundamental experiment	8
3. Treatment of actual liquid waste	9
3.1 Design and construction of apparatus for treatment	9
3.2 Treatment process	10
3.3 Results of treatment	10
3.3.1 Removal of α -emitter	10
3.3.2 Removal of β -emitter	11
3.3.3 Removal of ^{137}Cs	11
3.3.4 Removal of ^{106}Ru	11
3.3.5 Removal of ^{144}Ce	12
3.3.6 Total Decontamination Factor for each nuclide.....	12
4. Summary.....	13
References	14

1. 序論

原研、製造部では1972年から $^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})$ 法による ^{99}Mo の製造技術の開発に着手した。製造方法の開発、施設の設計、製作、検査、製造装置の開発および照射設備などの整備の完了をまって ^{99}Mo の定常製造（最大20 Ci／バッチ）と頒布を1977年7月から開始した。^{1), 2)} 1979年3月までの間に41バッチの製造を行いその結果は順次報告した。

(n, f)法による ^{99}Mo の製造はFig.1に示すようにターゲット物質である二酸化ウラン（濃縮度2.6%）を照射した後、これを10規定硝酸により溶解、水で希釈したのち30%D2EHPA—四塩化炭素による抽出、希硝酸による洗浄、希硝酸と過酸化水素による逆抽出、四塩化炭素による洗浄を経て、亜硝酸ナトリウムで過酸化水素を分解しアルミナカラムで精製し ^{99}Mo 製品を得る工程で行われる。図中に示すように各工程において種々の廃液が発生するが、これらを高レベル廃液（以下VH廃液と記す）、中レベル廃液（以下MH廃液と記す）および高放射性有機廃液（以下ORG廃液と記す）に分けて保管した。これらの廃液は次の理由により処理を行うこととした。

- 1) 廃液の長期貯蔵は、液性変化に起因する沈殿の生成あるいは腐食発生による貯蔵容器の健全性の喪失など安全管理面での問題を生ずる。
- 2) (n, f)法による ^{99}Mo 製造方法の開発のみにとどまらず、上記3種類の廃液処理技術の開発も合わせて行うことにより一貫した製造技術を確立し得ることになる。

特にFPを含む廃液処理には一般的には共沈法、蒸発法などが用いられ、最終的には濃縮液をアスファルトなどで固化体とし、処分する方法が進められている。しかしながらRuを含む廃液処理では共沈法によるその除去効果は、液性、条件にもよるが充分でなく、除染係数 10^2 以上を得ることは極めて困難である。また、蒸発法による場合はRuの蒸発、揮散が問題となる。

このような背景のもとで、廃液の組成が再処理廃液に類似しているこれらの廃液の処理技術は再処理廃液の処理にも有効な技術となり得ると考え処理法の開発を行った。

本報ではこれらの廃液のうちMH廃液処理法について述べる。MH廃液中の核種とその放射能濃度、量などをTable 1に示す。 ^{99}Mo 製造直後に発生するMH廃液は ^{235}U 照射により生成する多くのF.P核種を含有するが、約2年後には表に示すように半減期の長い ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{106}Ru , の β , γ 線放射性核種およびウランと ^{239}Pu の α 放射性核種を含有する。 ^{90}Sr は明確に検出されなかったが β 核種として存在している可能性がある。このように硝酸塩濃度が比較的低く、核分裂生成核種を中濃度($10^{-1} \sim 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mL}$)で含有し、その貯蔵量は約 0.6 m^3 である。

この廃液は原研東海研究所の放射性廃棄物の基準では中レベル液体廃棄物 ($1 \sim 1 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{mL}$)に分類される。しかしながらウラン、 ^{239}Pu のような α 核種を含む場合は α 核種の濃度を $5 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{mL}$ 以下に低減しなければ放射性廃棄物処理施設への移送はできない。このため希釈によって基準濃度に低減しようとすれば α 核種を考慮して約4倍に希釈する必要がある。処理場での最終処理は蒸発濃縮法であるためこのような廃液の増加は実際的でないことからこの種の廃液の処理システムを三井金属鉱業(株)と共同で開発し、基礎実験の一部を報告した。^{4), 5)}

本報告はこの処理システムを開発するために行った基礎実験の詳細と結果および基礎実験で得られた最適な処理工程により $30 \ell/\text{Run}$ の処理能力を有する装置で処理を実施した結果をまとめたものである。すなわち本法の場合は共沈法を前処理工程に、その後の工程は主要核種を単離するカラム法

を導入したもので、特に基礎実験で開発し、その効果を確認した亜鉛粉一活性炭混合カラムによるRuの除去方法が、多量の廃液処理に適するか否かを見極めることが目的の1つであった。なお、文中で亜鉛粉一活性炭カラムについて‘亜鉛粉一活性炭混合カラム’と記した場合は亜鉛粉と活性炭を混合したカラムを、‘亜鉛粉一活性炭カラム’と記した場合は亜鉛電着活性炭カラムと亜鉛粉一活性炭混合カラムの双方を示すものとする。

2. 基 硯 実 験

MH廃液中に含まれる主な放射性核種は、¹⁴⁴Ce, ¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ru, ⁹⁰Sr, ²³⁹Pu, Uである。¹⁴⁴Ce, ²³⁹Pu, U等の多価金属イオンは電解・沪過とメタチタン酸カラムを併用して除去し、¹³⁷Csはゼオライトカラム、⁹⁰Srはチタン酸カラムで除去することとした。これらの処理後なお残留する¹⁰⁶Ruの除去については現在までに種々検討されてきたがその化学的挙動がきわめて複雑なため有効な処理技術はまだ得られていない。ここでは亜鉛粉末と活性炭を混合充填したカラムにより効果的に除去する新らしい方法を見出しその処理条件を求めた。MH廃液処理システム開発の各工程毎の検討内容を次に述べる。

2.1 除染係数と放射能測定法

各工程での放射能の除去能力は除染係数（以下D Fという）で表示する。すなわちD Fは処理前後の放射能濃度の比であって、処理前の放射能濃度を処理後の放射能濃度で除した値である。D Fを求めるために採取した試料は α 放射体（ウラン、²³⁹Pu）、 β 放射体（⁹⁰Sr、その他の β 放射体）および γ 放射体（¹⁴⁴Ce, ¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ru）測定用の3ヶに分割する。 α 、 β 放射体測定試料はそれぞれ1.0, 0.1 mlをステンレス製試料皿に分取し約150°Cで蒸発乾涸したのちひきつづき370°Cで15分間加熱して作成し測定には2πガスフロー計数器による α 線測定と、GM計数管による β 線測定を行った。尚、本文では、 α 、 β 放射能で記した。 γ 放射体測定はポリエチレン製試料瓶に5 ml分取した試料についてNaI(Tl)検出器またはGe(Li)検出器と多重波高分析器を用いて行った。

2.2 電解・沪過工程の検討

MH廃液処理で α 放射能の除去に必要な最低D Fは4である。

電解法による工業廃液の処理については、すでに有害重金属（例えば水銀、カドミウム、クロム、亜鉛、など）の除去技術として、電解浮上法を三井金属鉱業株式会社が開発している。この方法における重金属イオンの除去機構は、次のとおりである。すなわちアルミニウム合金を陽極、SUSを陰極とした電解槽で廃液を電解すると、陽極からアルミニウムが溶け出し、同時に水酸化物となる。一方廃水中の重金属イオンは陰極に引きつけられ、アルカリ性となっている陰極近傍でOHイオンと結合して重金属水酸化物となり、これが陽極から生成した水酸化アルミニウムに包蔵されて、一種の共沈効果によって比較的広いpH領域で完全な沈殿として除去されるものである。この方法を放射性廃液処理に応用した結果については報告されており、連続処理が可能であることから多量の廃液処理に適していると判断される。MH廃液に含まれている¹⁴⁴Ce、ウランと²³⁹Pu（ α 放射能で示す）、¹⁰⁶Ru、¹³⁷Csの除去に中和・沪過法と電解・沪過法を用いた場合の筆者らの実験結果をTable 2に示す。実験に使用した電解装置は電解槽に3枚のアルミニウム合金の陽極板を立て、底部に陰極となるステンレス鋼板を置き、この電解槽3ヶを組合わせて仕切板の高さを変えることにより順次廃液を流していく構造とした。各槽の容積は250 mlである。

この実験の電解条件は電解液量100 ml、電流密度0.5 mA/ml、電解時間90分、電解開始

時の電解液の酸性度は pH 6 ~ 7とした。その結果、¹⁰⁶Ru, ¹³⁷Cs はいずれの方法でも除去されないが、¹⁴⁴Ce, ウラン, ²³⁹Pu の除去には電解・沪過が有効であった。電解・沪過による¹⁴⁴Ce の除去について、電解液の pH 及び電解時間と D F の関係を Table 3 に示す。電解液 pH 5 ~ 9 で電解時間 80 分以上であれば¹⁴⁴Ce は完全に除去される。

¹⁴⁴Ce 以外の各核種の D F と電解時間の関係を知るため電解液 pH 5.2, 7.4, 9.0, の場合について実験を行ったが、除去効果の傾向はほぼ同じであるため電解液 pH 5.2 の場合につき Fig. 2 に示す。ここで⁹⁰Sr の除去効果の確認には⁸⁵Sr をトレーサーとして用いた。またそれぞれの D F の測定は電解時間に応じて電解液を一部採取してガラスフィルター (G - 4 : 5 ~ 10 μm) による沪過をおこない沪液の放射能濃度から求めた。その結果、¹⁴⁴Ce の除去効果は電解液の pH 5.2 ~ 9.0 の範囲で電解時間 80 分を超えた場合、D F は 10³ 以上であり、ほぼ完全に除去される。この場合でも最も効果的な電解液の pH は 7 程度である。¹⁴⁴Ce 以外の各核種の電解・沪過による除去では α 放射能の D F は電解時間とともに増加し 100 分後では 8 ~ 10 となる。β 放射能の D F は電解時間にあまり影響されず、10 分以上では約 10 で一定である。¹³⁷Cs に対する除去効果はほとんどない。¹⁰⁶Ru, ⁹⁰Sr に対しては電解時間とともに若干増加の傾向である。これらの実験結果から電解法はウラン, ²³⁹Pu, ¹⁴⁴Ce などの陽イオンとなる元素の除去に適しており、電解液 pH は 5 ~ 9 の範囲、電解時間は 80 ~ 100 分が適当である。¹³⁷Cs に対しては除去効果は期待できないが⁹⁰Sr, ¹⁰⁶Ru の 50% は除去される。とくに¹⁰⁶Ru に対しては 2.6 のべるごとく共沈しやすい Ru の溶存種がここで除去されると考えられる。

2.3 ゼオライトカラムによる¹³⁷Cs の除去

MH 廃液処理で¹³⁷Cs の除去に必要な最低 D F は 10² である。

ゼオライトカラムによる¹³⁷Cs の除去効果を確認するため電解・沪過工程で¹⁴⁴Ce, ウラン, ²³⁹Pu を除去した沪液の pH をそれぞれ 3.0, 5.0 および 9.8 に調整し、3 g のゼオライト（モルデナイト、30 ~ 50 mesh）を充填したカラムに線速度 0.65 cm/min で通液した場合の¹³⁷Cs の D F と酸性度の関係を Fig. 3 に示す。カラム容量単位 (column volume unit)^{*} の増加にともない D F は低下するが、酸性の場合に低下が著しく pH 9.8 と pH 3 の場合を比較すると通液初期はほぼ同じ D F 10² を示すが、カラム容量単位 80 では約 1 衍の相違が生ずる。したがってゼオライトカラムはアルカリ性で用いるのが望ましく、工程面では電解・沪過後の沪液の pH が 9 ~ 10 の範囲となるためひきつづくゼオライトカラムへの通液には pH の調整が不要になる利点がある。ゼオライトカラムの処理能力を確認するため通液 pH 8, 線速度 1.0 cm/min, ゼオライト 1 g の条件でカラム容量単位と D F の関係を求めた。結果を Fig. 4 に示す。D F はカラム容量単位に応じて指數函数的に低下する。処理に必要な最低 D F 10² の時の処理能力はカラム容量単位約 100 であり安全を考慮して 10³ の D F を得ようとすれば、その時のカラム容量単位は 40 で処理能力は MH 廃液 80 mL/g である。したがって計算上は MH 廃液 0.6 m³ を処理するために約 7.5 kg のゼオライトが必要となる。

* カラムを通過した溶液の交換回数を表わす。

2.4 オルトチタン酸カラムによる⁹⁰Srの除去

MH廃液処理で⁹⁰Sr（β放射能測定による）の除去に必要な最低DFは 1.3×10^2 である。

ゼオライトカラムにより¹³⁷Csはほぼ完全に除去されるためカラム通過液に含まれる核種は⁹⁰Sr,¹⁰⁶Ru, およびごく微量のウランである。このうち⁹⁰Srを除去する目的でオルトチタン酸カラムを用いて実験をおこなった。⁹⁰Sr-⁹⁰Yはβ放射体であるからβ線測定によるDFの算出では¹⁰⁶Ruのβ線が重複して⁹⁰Srの正確なDFの測定はできない。このためゼオライトカラム通過液に⁹⁰Srのトレーサーとして⁸⁵Srを加え、⁸⁵Srのγ線（0.514 MeV）を測定してDFを求めた。通液pHを5.2, 7.4, 8.0及び9.0とし、線速度を0.3 cm/minとした場合のカラム容量単位とDFの関係をTable 4に示す。その結果、通液pH 5.2, 7.4では流出が早く、pH 8~9の場合はカラム容量単位120でもDF 10^3 以上を維持できる。

したがってオルトチタン酸カラムは、通液pH 8~9、線速度0.3 cm/minの条件で使用すれば充分な除去能力を有していることが確認された。

1 g当たりのMH廃液処理能力は0.3 ℥以上であり、0.6 m³の廃液処理に計算上は約2 kgのオルトチタン酸で充分となる。

2.5 メタチタン酸カラムによるα放射能の除去

メタチタン酸カラムによるα放射能の除去効果を確認する上で、電解・汎過、ゼオライトカラム、及びオルトチタン酸カラムの各処理工程を経た溶液にはα放射能量が少ないためこの溶液を引き続き用いた場合、α放射能の除去効果を充分把握することはできない。このため電解・汎過後の汎液に高レベル廃液（α放射能濃度： $10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{m}\ell$ 、化学形：炭酸ウラニル）を加えてα放射能濃度を高めた溶液を調製して実験に使用した。メタチタン酸カラムに通液する溶液のpHを5.3, 7.4及び8.8とし、線速度0.6 cm/minとした場合のカラム容量単位とDFの関係をTable 5に示す。その結果、メタチタン酸カラムによるα放射能の除去能力は通液pHがアルカリ性の方が効果的で、pH 8.8の場合、カラム容量単位50程度まではほぼ完全に除去することが可能である。メタチタン酸カラムを通過した液のpHは、通液前のpH 5.3~8.8の範囲ではいずれもpH 4~5となる。通液pH 8.8におけるメタチタン酸1 g当たりの処理能力はウラン濃度0.23 mg/mℓのとき125 mℓ相当である。MH廃液中のウラン濃度は0.003 mg/mℓ程度であるから実際の廃液処理における処理能力はこの実験結果よりも多くなることが予想される。

2.6 亜鉛粉-活性炭カラムによる¹⁰⁶Ruの除去

一般に放射性廃液中のルテニウム（¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Ru）の除去はRuが多くの原子価をもつことから困難な問題として取上げられる。とくに核分裂により大量に生成する¹⁰³Ru, ¹⁰⁶Ruは使用済核燃料のPurex法による再処理で発生する低、中、高レベル廃液中に分布し、挙動が複雑であることからその後の廃液処理を困難としている核種の一つである。¹⁰³Ru（T_{1/2}: 39.5日）は崩壊による減衰を期待できるとしても¹⁰⁶Ru（T_{1/2}: 368日）は長期間に亘って廃液中に存在する。このためルテニウムの除去技術開発は各国において種々の方法が試験されている。^{7), 8)}

ルテニウムは溶液中では多種の価数をもつ複雑な化学形で存在し、その状態も、液性、時間などにより逐次変化するためなお一層複雑になり单一の手法のみでは完全に除去することはできない。そのため共沈法とカラム法を併用する手法がとられるがルテニウムの溶存状態によってはいずれの方法も効果的でない場合が多い。⁷⁾ I l'enko らの研究によると硝酸溶液中に生成する化学形のうちその大部分は水酸化鉄等の水酸化物共沈法と水酸化チタン、シリカゲル、活性炭等による吸着法で除去できるが、化学形が陰イオンである Ru は一般的に除去が難かしいとしている。MH廃液はアルカリ性であることから水酸化物沈澱等により除去されやすい化学形の Ru はすでに U と共に沈しておらず、むしろ除去の困難な Ru が溶存していると考えられる。Kenna ⁸⁾ が F P を含む廃液について水酸化チタンで処理したのち、なお残っている数%の Ru を除去するため種々実験を行っているがそれによれば共沈法の場合、その最良の条件は NaOH の液性下で塩化第2鉄を共沈剤としてルテニウムを Fe(OH)₂ の沈澱とともに除去することにより D F 550±60 が得られるとしている。また同じくカラム法では水酸化チタンに鉄を吸着させたカラムを用い、D F 170±20を得たことを報告している。

そこで筆者らは Kenna らの報告している共沈法での最良の条件で MH 廃液中の ¹⁰⁶Ru を除去する追試をおこなった。結果は、Table 6 に示すように、報告されている高い D F は得られず、処理する溶液によって同一の方法であっても D F は大きく変化することが判った。追試に用いた MH 廃液の場合、電解・戻過工程を経ているため共沈法により除去されやすい化学形の ¹⁰⁶Ru はすでに除去されていると考えても、同一液性に調整した実験結果としては D F の相違が大きい。このことはルテニウムの溶存種によって適用する方法が効果的であるか否かがきまることを裏付けるものである。同様にカラム法についても水酸化チタンに Fe²⁺ を吸着させたものを使用し、¹⁰⁶Ru の除去追試験をおこなった。その結果、通液初期の段階では高い D F が得られるが通液量の増加とともに吸着させた Fe²⁺ が離脱し D F は急激に低下することを確認し多量の廃液処理には不適当であることがわかった。しかし Fe²⁺ が水酸化チタンに吸着されている間は Ru 吸着性が強いことから Fe²⁺ が廃液中の Ru を還元して水酸化チタンに吸着されやすい化学形に変換するためと考え還元剤として金属粉を使うことを試みた。吸着体についても水酸化チタン以外に活性炭、アルミナ等についても検討し、亜鉛粉と活性炭を混合したカラムがルテニウムの除去に対して極めて効果的であることを見い出し報告した。^{3), 4)} ここではこれまでの報告に加えて、亜鉛粉-活性炭混合カラムについて、多量の廃液処理の可能性、使用条件及び処理能力の面から亜鉛を活性炭に電着した亜鉛電着活性炭カラムとの比較で実験した結果について述べる。

2.6.1 亜鉛-活性炭の混合比の影響

¹⁰⁶Ru 除去に対する亜鉛と活性炭の混合比（重量比で示す、以下同じ）の関係を Fig. 5 に示す。亜鉛粉-活性炭混合カラムの場合は亜鉛粉（60～80 mesh）と活性炭（ツルミコール GVA, 60～300 mesh 以下）を均一に混合してカラムを作成した。

一方、亜鉛電着活性炭の場合は活性炭（ツルミコール GVA, 60～300 mesh 以下）に亜鉛を電着（三井金属鉱業株式会社中央研究所試作品）にしたものを持ちいた。通液条件のうち線速度に関しては 1.0 cm/min 以下が適していることが判明しているのでいずれも 0.88 cm/min 程度で行った。通液酸性度はのちになって pH 2 程度が ¹⁰⁶Ru 除去に効果的であることが判明したがこの段階では pH 3～5 の範囲で行った。その結果、亜鉛粉-活性炭混合カラムでは亜鉛粉の増加につれて ¹⁰⁶Ru の D F は増加する。混合比 1.0 以上の測定結果は示していないが、別に行なった亜鉛粉のみによ

る¹⁰⁶Ru 除去実験でのDFは1.5程度であることから混合比0.8～1.0程度が効果的と考えられる。また亜鉛電着活性炭カラムの場合、混合比0.5以上が効果的である。混合比1.0以上の亜鉛電着活性炭を製造することは困難であることもあって0.8までについて測定した。これによると0.4以上では除去能力は一定となる。いずれのカラムもここで示した条件下での最高DFは2×10²前後である。

2.6.2 通液pHの影響

亜鉛一活性炭カラムの使用上の問題として、常圧下で通液した場合広いpH領域でカラム内に気泡が発生しスムーズな通液が困難となり特に硝酸酸性のpH 1～2程度での気泡発生が著しい。しかしながらpH 2程度であれば加圧しながら通液するとカラム内に発生したガスは流出液とともにカラムからおし出されスムーズな通液状態が得られる。この実験では亜鉛と活性炭の最も効果的混合比の条件で、常圧で流量調整しながらpH 2～7.5の範囲で通液して¹⁰⁶RuのDFの関係を求めた。結果をFig.6に示す。

すなわち混合比を亜鉛電着活性炭カラムで0.6、亜鉛粉一活性炭混合カラムで1.0とし、同じ線速度(0.88 cm/min)で活性炭1g当たり30 mL通液したときの各pHでの¹⁰⁶RuのDFである。通液pHは硝酸で調整した。その結果、いずれのカラムもこの実験の範囲内ではpH 2程度が効果があり、pHの増加とともにDFは低下する。pH 2と7では約1桁程DFに差を生ずる。

2.6.3 処理能力の比較

亜鉛電着活性炭カラムと、亜鉛粉一活性炭混合カラムの最適使用条件、すなわち混合比0.6と1.0、通液pH 2、線速度0.7 cm/minにおける廃液処理量とDFの関係を求めた。結果をFig.7に示す。その結果、亜鉛電着活性炭の場合、処理液量の少ない場合は極めて効果的に¹⁰⁶Ruを除去しカラム容量単位3.6程度まではDF 10²以上を確保できるが、処理液量の増加とともにDFは低下しカラム容量単位7.0では1.0近くまで指指数函数的に低下する。一方、亜鉛粉一活性炭混合カラムでもDFに相違はあるが処理液量の少ない段階では亜鉛電着活性炭の場合とほぼ同じ傾向を示す。しかしながら処理液量が増加した場合、亜鉛電着活性炭と異なり、DFは徐々に平衡に達し、カラム容量単位5.0～1.00の間では有意な低下を認め難い。

これらの結果からDF 10²以上の効果を望む場合は亜鉛電着活性炭を用い、カラム容量単位3.0～4.0で使用を停止して新しいカラムと交換するべきである。DF 4.0～5.0の範囲で可能な場合は亜鉛粉一活性炭混合カラムを用いる方が有利であり、その場合の処理能力はカラム容量単位1.00前後までとなる。亜鉛電着活性炭の場合、亜鉛が極めて微細であるため初期段階では反応一吸着機構が理想的に進行する。しかし通液pHが2であることも加わり通液とともに亜鉛の溶解が進行し徐々に亜鉛一活性炭の混合比がFig.5で示した低混合比側に移行することによりDFの低下がおこるものと考えられる。亜鉛粉一活性炭混合カラムの場合も原理的には同じであるが溶解による混合比の低下が亜鉛電着活性炭に比べておそらく、結果的に処理能力の増加になると考えられる。

2.6.4 除去能力の回復効果

亜鉛粉一活性炭混合カラムによる¹⁰⁶Ruの除去実験を実施している段階で、反復使用によって当カラムの効果的な使用法を見い出した。Fig.7で示したように亜鉛粉一活性炭混合カラムは通液量の増加とともにDFは低下し、平衡に達するよう見えるがさらに通液を継続すればDFは徐々に低下す

る傾向である。しかしながら所定のDFに低下した時点で通液を停止し、カラムを水あるいは硝酸で洗浄したのち再び通液すればDFは初期の値に回復する。

洗浄による回復効果をFig.8に示す。回復効果の程度はカラムを洗浄しない場合、水で洗浄した場合、および通液pHと同じ値の硝酸溶液で洗浄した場合のそれぞれで変化する。水または硝酸溶液による洗浄はほぼ一定した形態で回復効果を示す。吸着された¹⁰⁶Ruが洗浄によって流出する割合は全吸着量に対して水洗浄で約2%，pH3の硝酸溶液の洗浄では0.5%以下である。したがってカラムの洗浄はpH2～3の硝酸溶液が適している。カラムの洗浄をおこなわずに通液した場合を図中④で示した。この場合通液初期に¹⁰⁶Ruは流出し通液とともにカラムを洗浄している効果が現われ次第にDFは増加する。しかし図中①，②，③で示したような大巾な回復効果はみられない。これらの結果から考察してカラム容量単位の増加に応じてDFが低下する傾向ではあるが、通液一洗浄一通液をくりかえした使用によって結果的にカラムの処理能力を維持し、使用期間を延長せしめることができる。このことから多量の廃液処理時に固体廃棄物量を減少できる見通しを得た。

2.7 基礎実験の結果

MH廃液を処理するための基礎的実験の各処理工程の効果、必要性について述べた。基礎実験の各工程の最良条件を組合せたフローシートを作成しMH廃液2ℓを実験室規模で処理してこれまでの結果と比較した。処理工程をTable 7に示す。

処理工程と各核種の平均DFをTable 8に示す。各工程毎の各核種の除去効果は基礎実験で得られた値とほぼ合致した。処理後廃液の放射能濃度は原研東海研究所における低レベル放射性廃液となることが確認された。

以上の基礎実験の結果から本処理方法により貯蔵中のMH廃液全量を処理できる見通しを得た。

3. 実 廃 液 の 処 理

3.1 処理装置の設計・製作

廃液処理を実施する場所は、貯蔵している廃液の移送配管が設置されているラジオアイントープ製造棟309室の鉛セル（03, 04, 05の各セル）とした。各セルの寸法は $1.3^w \times 1.2^h \times 0.9^D$ mである。処理装置の系統をFig.9に示す。装置はMH廃液を汲上げる廃液受槽（40ℓ, SUS製）、廃液を硝酸でpH 5～6に調製する中和槽（75ℓ, SUS製）、電解槽（55ℓ, 透明塩ビ製, photo-1）、沪過槽（20ℓ, SUS製, photo-2）、沪液受槽（40ℓ, SUS製）、ゼオライトカラム（25ℓ, SUS製）、オルトメタチタン酸2床カラム（5ℓ, 透明塩ビ製, photo-3）及び処理液のpH調整と放射能濃度測定試料の採取を行う検水槽（60ℓ, ガラス製）から構成される。本装置の処理能力は最大30ℓ/Runで設計した。沪過槽とゼオライトカラムを別として、材質にSUSを用いた各槽に共通した機能は、pH測定、液位測定、攪拌などでありその構造は円筒型で耐圧、気密構造である。処理中の安全確保の1つとしていずれにも加圧安全弁を取付けた。

沪過槽の形状、構造をFig.10に示す。容器の大きさは、収納する既存の鉛しゃへい容器の内寸法及び高放射性固体廃棄物の一時貯蔵施設の関係で $290\phi \times 360\text{h}$ mmとした。

容器の構造材料はステンレス鋼で、内部にはセルロース繊維にエポキシ樹脂を含浸したプリーツ状のカートリッヂフィルター（保留粒子径 $3\mu\text{m}$ 、沪過面積 0.34m^2 /本）を5本並列に収納した。

ゼオライトカラムは沪過槽とほぼ同じ形状であって沪過槽のフィルター設置部分にゼオライト1.2kgを充填したカラムとした。沪過槽とゼオライトカラムは処理の実施によりいずれもその容器自体が固体廃棄物容器となるため容器の製作、検査は密封性、構造強度、取扱安全性を考慮し特に入念におこなった。

またこれらはセル外に設置した鉛容器内に収納し、セル内の装置と配管を接続して使用した。交換時には配管を瞬時に切り離して鉛容器ごと固体廃棄物保管施設へ輸送のうち収納容器のみを施設内に保管廃棄した。

オルトメタチタン酸2床カラム（各1.5kg充填）、亜鉛粉一活性炭混合カラム（2.5kg～1.5kg充填）の構造は同一である。その形状をFig.11に示す。供給液は上部から注入され下部から流出する。上部の一端にはカラム内の空気抜き、またはカラム洗浄液を供給するためのノズルを有している。いずれの接続部分もクイックコネクターを用い着脱操作を容易にした。両カラムとも使用後はノズルの付いた上下フランジを専用の盲フランジに交換、密封し固体廃棄物として処分する予定である。本装置による処理所要時間は約11時間/Runである。MH廃液全量処理による廃棄物発生量は、処理に必要なDFを定めた上で各カラムに充填する吸着材の量とカラム容量単位の関係についての基礎実験の結果から求めた。その結果、沪過槽1ヶ、ゼオライトカラム1ヶ、オルトメタチタン酸カラム3ヶ、亜鉛粉一活性炭混合カラム6ヶ程度と算出された。また各槽、各カラムの前後にはサンプリング部分を設け、試料の採取、測定をおこない処理能力を求めた。

3.2 処理工程

基礎実験で得られた最適処理工程を $30\ell/\text{Run}$ の処理規模に拡大した処理の工程、操作条件、液量及び時間を含めたフローシートを Table 9 に示す。

工程組立ての上で有利なこととして最初の液性調整のあと電解・沪過工程後の pH は 9 ~ 10 の範囲になり次のゼオライトカラム通液条件に適合する。さらにゼオライトカラム通過液の pH は 8 ~ 9 でオルトチタン酸、メタチタン酸カラムの通液条件に適合する。したがって電解一沪過後の溶液は 3 ケのカラムに連続して通液することが可能であることからオルトチタン酸、メタチタン酸は同一カラム内に 2 床状態で充填したカラム構造とした。

各カラムに対する流速の調整は定量ポンプを用いて圧送する方法とした。このため先にのべたように亜鉛粉一活性炭混合カラムの場合、カラム内に気泡の発生があっても流出液とともに追い出されるので安定した通液速度を維持することが可能である。

この工程では途中 2 回の液性調整を行うだけで他の工程はほぼ自動的に連続運転ができる。

3.3 処理結果

MH 廃液 (660ℓ) の処理作業は処理量 $30\ell/\text{Run}$ を原則に合計 22 Run を 1981 年 2 月から同年 6 月までの間に実施した。ゼオライトカラム、オルト-メタチタン酸 2 床カラムについては各 1 ケのカラム使用で処理した。

亜鉛粉一活性炭混合カラムの場合は亜鉛粉一活性炭の充填の方法によって除去性能が変化する傾向にあるため MH 廃液全量処理に合計 4 本のカラムを使用した。その内容は、No.1 カラムは亜鉛粉と活性炭をあらかじめ混合して両者がよく均一化したのちに充填したものでありこのカラムでは 2.6.4 でのべた処理能力の回復効果を比較、検討するため合計 450ℓ (カラム容量単位 90) までの使用を試みた。

No.2, 3 のカラムは亜鉛粉と活性炭を層状に充填したものでそれぞれ No.2 カラムで 30ℓ , No.3 カラムで 90ℓ の処理を行った。

No.4 カラムは亜鉛電着活性炭を充填したカラムで 120ℓ の処理をおこない 2.6.3 でのべた亜鉛電着活性炭の処理能力、性能を比較した。以下処理結果をのべる図において亜鉛粉一活性炭カラムの表示中に記した数字は使用したカラム番号を示している。

3.3.1 α 放射能の除去

各工程での α 放射能の DF を処理した Run に応じて測定した結果を Fig. 12 に示す。電解・沪過工程での DF はほぼ一定で平均 4.5 である。亜鉛粉一活性炭混合カラムによる平均 DF は 1.4 である。これに比べオルト-メタチタン酸 2 床カラムでは処理量 90ℓ (カラム容量単位 30) までは DF 10^2 以上を示したが、その後は急激に低下し $10 \sim 30$ 前後の DF である。このため平均 DF は 4.0 程度となった。全工程 DF において Run 6 の部分に低下がみられるがこの Run ではオルト-メタチタン酸 2 床カラムを使用しなかったためである。 α 放射能に対する全 Run の全工程総合 DF の平均は 7.6×10^2 である。

3.3.2 β 放射能の除去

3.3.1と同じく β 放射能のDFをFig.13に示す。電解・汎過工程によるDFは一定で平均3.5、亜鉛粉一活性炭混合カラムの場合はカラムの番号によって変動している。この形態は3.3.4でのべる ^{106}Ru の除去に類似していることから ^{106}Ru 除去による β 放射能の減少と考えられる。平均DFは4.0である。オルトメタチタン酸2床カラムによる β 放射能の除去形態は α 放射能の除去形態にはほぼ同じで処理量300mℓ以上(カラム容量単位100以上)でのDFは約1.0である。

したがって2.4でのべた ^{86}Sr トレーサー使用による ^{90}Sr に対するオルトチタン酸の除去能力は観察されなかった。全Runの平均DFは4.2程度である。このようしたことから本来オルトチタン酸で除去される ^{90}Sr はMH廃液中には極めて少量しか含まれておらず、ここで除去された β 放射能は ^{106}Ru によるものが大部分であろう、全工程の平均DFは 4.6×10^3 である。Run6の部分が低下しているのは α 放射能の除去でのべたのと同じ理由によるものである。

3.3.3 ^{137}Cs の除去

ゼオライトカラムによる ^{137}Cs のDFをFig.14に示す。Run4までの部分は流出液中に ^{137}Cs が全く検出されなかつたので図に表示していない。流出液中に ^{137}Cs が検出されたRun5以降につき表示した。Run11までは低下の傾向を示したがそれ以降はDF 2×10^3 程度である。カラム容量単位36までの平均DFはRun4までの部分をのぞいて 2.8×10^3 である。2.3でのべた同じカラム容量単位と比較するとDFは約1.0倍上回っている。この主たる原因是線速度を約5分の1に低下したためと考えられる。結果的に ^{137}Cs はゼオライトカラムのみで処理の目的とした濃度以下まで除去することができた。

3.3.4 ^{106}Ru の除去

各工程における ^{106}Ru のDFを処理量、RunNoに応じて測定した結果をFig.15に示す。電解・汎過工程のいわゆる共沈効果による平均DFは4である。オルトメタチタン酸2床カラムによる平均DFは4.3程度であるがこの場合は徐々に低下の傾向を示し処理量300ℓ以上(カラム容量単位100以上)では有意な効果が認められない。亜鉛一活性炭カラムの場合カラム供給液のpHを3程度で実施したRun6までのDFは1.0~3.0の範囲であるが供給液のpHを2.6.2でのべた最適条件の1.8~2.2でおこなったRun7以降では最高 4×10^2 のDFが得られ、全体的に安定した除去能力を示した。しかしながら後述するように亜鉛電着活性炭の場合、供給液pH 1.8~2.2の範囲で、使用初期のDFは 2×10^2 であるが、カラム容量単位24程度でDFは1.0に急激に低下することがRun16に認められた。亜鉛一活性炭カラムによる全Runを通じての ^{106}Ru の平均DFは8.7である。全工程による全Runの平均DFは 8.4×10^2 で亜鉛一活性炭カラムによる除去が有効であることが確認された。

処理に使用した4本の亜鉛一活性炭カラムのうち最も処理量の多いNo.1亜鉛粉一活性炭混合カラムについて30ℓ/Run処理中に3~5回のサンプリングをおこない処理量とDFの関係を求めた。結果をFig.16に示す。図中、Run1, 2, 3は供給液pH 3程度の通液で ^{106}Ru を除去したのち同じpH 3の硝酸溶液2ℓ(カラム容量の2/5)でカラムを洗浄した場合、Run7, 8, 10, 11, 17, 18, 19, 20は供給液pH 1.8~2.2の範囲で通液して ^{106}Ru を除去したのち同じpH 2の硝酸溶液10ℓ(カラム容量の2倍)で洗浄した場合である。Run9, 21では洗浄を行なわずにRun

10, 22の通液を継続した場合、また、Run 12では同じく洗浄を行なわずにカラムを約20日間程度静置したのちにRun 17で通液した場合である。その結果、全体的傾向としてRun当りの通液初期と終了時ではDFは $1/5 \sim 1/10$ に低下している。供給液のpH 3と2の場合でDFは約1桁変動する。通液後にpH 2~3の硝酸溶液でカラムを洗浄しておけば、次の通液初期に回復効果がみられることが明らかとなり、洗浄を行なわなかったRun 9, 21では次のRun 10, 22に回復効果がみられない。さらに洗浄せずに(Run 12)ある期間後に通液、使用した場合(Run 17)は明らかに除去性能の低下が認められた。

このように供給液のpHによってDFに有意な相違が認められるとともに2.6.4でのべた除去能力の回復効果が実際の多量の廃液処理においても再現され、亜鉛粉一活性炭混合カラムにおいて処理量を増加せしめる上で重要な回復効果は、洗浄する溶液のpH、量に影響され、かつ回復効果を得るために洗浄操作は不可欠であることが確認された。

全体的に通液初期のDFは多くの場合 1×10^3 程度であり、30ℓ/Run通液後(カラム容量単位:6)のDFは 1×10^2 以上である。しかしながら処理量の増加にともない各Runの通液終了時のDFは徐々に低下しNo.1カラムではカラム容量単位90でのDFは50程度であった。No.1カラムと同様に亜鉛電着活性炭(亜鉛含有率30%重量比)を用いたNo.4カラムを対象にサンプリングした結果をFig.17に示す。

ここでカラム洗浄はpH 2の硝酸溶液10ℓでおこなった。その結果、回復効果は同じく観察された。使用初期段階では $10^3 \sim 10^4$ と高いDFを示すがRun当りの通液初期と終了時の変動が大きく $1/10 \sim 1/100$ の低下を認めた。さらに処理量120ℓ(カラム容量単位24)でDFはそれまでの 10^2 から10に急激に低下する。この傾向は2.6.3でのべた亜鉛電着活性炭カラムとほぼ同じでありその原因も同じであると考えられる。このように、亜鉛電着活性炭カラムの場合、亜鉛粉一活性炭混合カラムに比べて同一のDFを維持するときの処理液量は約1/4であるが、その反面、約10倍の高いDFを得ることができる。その上カラムが大型化すれば亜鉛粉一活性炭混合カラムでは再現性ある充填は困難でそのことによる性能の変化もおこりうる。その点亜鉛電着活性炭カラムの充填、調整は亜鉛粉一活性炭混合カラムに比べて簡単で再現性に優れる利点を有している。

亜鉛粉一活性炭カラムによる ^{106}Ru の除去には通液pHの影響が大きいことから、供給液pH 2としたときのカラム流出液のpH変化を連続測定しDFとの関係を調べた。その結果をFig.18に示す。通液初期の流出液pHは7で約5ℓ通液中に変化するが、これはカラムに残留している溶液が順次おしだされているため完全に置換完了する5ℓ以上ではpH 7で一定となる。供給液pHと流出液pHの間には5程度の差が生ずる。DFは通液とともに低下するが流出液pH変化と直接関連している傾向はみられない。

3.3.5 ^{144}Ce の除去

^{144}Ce の電解・沪過工程のみで完全に除去され、そのDFは全Runを通じて 10^5 以上である。

3.3.6 各核種の総合除染結果

全Runの各核種の平均DFを処理工程との関係でTable 10に示す。処理後の放射能濃度は低レベル放射性廃液区分の下限値であり所期の目的通りほぼ完全に処理を完了した。

4. まとめ

$^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})$ 法による ^{99}Mo 製造で発生した MH 廃液の処理法開発と実廃液処理結果につき報告した。

MH 廃液はウラン、 ^{239}Pu 、 ^{144}Ce 、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr 及び ^{106}Ru を $10^{-1} \sim 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 濃度で含有する稀アルカリ溶液であって再処理工場で発生する低レベル廃液に相当する。保有量は 0.6 m^3 で、稀釈排水処理することが不適当であることからこの種の廃液処理技術を開発する方向で基礎実験を継続してきた。とくに在来技術の中に ^{106}Ru の除去に有効な技術が見当らないためこの開発と実証に重点を置いた。また ^{106}Ru 以外の核種に対してもその除去方法はそれぞれ存在するが核分裂生成物を含有する廃液の効果的処理システムを確立するという観点から検討、実験をおこなった。その結果、処理システムの開発では、前処理工程としての電解・沪過で ^{144}Ce を完全に、 α 、 β 、 ^{106}Ru の一部（各 DF ~ 4）を除去したのちはカラム法による処理方法とした。すなわちゼオライトカラムで ^{137}Cs を、オルトメタチタン酸の 2 床カラムで α 核種、 ^{90}Sr を、亜鉛粉一活性炭カラムで ^{106}Ru をそれぞれ除去する。この処理システムによって MH 廃液約 0.6 m^3 を $30 \text{ l}/\text{Run}$ で 22 Run で処理を完了した。その結果、全工程の総合 DF の平均値は、 α 放射能： 7.6×10^2 、 β 放射能： 4.6×10^3 、 ^{144}Ce ： $> 10^5$ 、 ^{137}Cs ： 2.8×10^3 および ^{106}Ru ： 8.4×10^2 であり、処理後の廃液の放射能濃度は $10^{-5} \sim 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ と極低レベル廃液の範囲となった。

この処理システムの開発で特徴的なことは、沈澱法では除去できない ^{106}Ru の除去に亜鉛粉と活性炭を混合（または亜鉛を電着）したカラムが有効であることを見い出したことである。すなわち、亜鉛粉一活性炭カラム（混合比 0.5 ~ 1.0）を用い、硝酸酸性で pH 2、線速度 $1.0 \text{ cm}/\text{min}$ 以下で通液したのち隨時、カラムを洗浄し、回復効果を得ながら通液をくりかえすことにより、亜鉛粉一活性炭混合カラムではカラム容量単位：約 80、亜鉛電着活性炭カラムでカラム容量単位約 20 までは、それぞれ DF 10^2 を確保でき多量の廃液処理にも有効で応用可能であることが実証された。このカラムによる ^{106}Ru 除去性能は適切な使用条件下でほぼ完全であり、使用条件にもよるが共沈法などでは除去できない溶存種の ^{106}Ru に対し DF 10^2 以上を得、これを維持できる方法として在来技術をしげるものである。

以上、この種の廃液処理に当処理システムは多量の廃液の場合でも対応可能であり、とくに ^{106}Ru 除去には亜鉛粉一活性炭カラムの導入が最も効果的で、かつ不可欠であることが実証された。今後、再処理工場の稼動によって発生する ^{106}Ru を含む中、低レベル放射性廃液等 ^{106}Ru を含む廃液の処理技術の方法として役立てば幸いである。

謝 辞

本廃液処理の遂行に当り、 ^{106}Ru の化学的挙動に関して有益な知見を受け、協力していただいた原子炉化学部燃焼率測定開発室の佐藤忠氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Y. Kawakami, : " Large Scale Production of ^{99}Mo ", Isotope News, pp. 6~7 (October 1977).
- 2) 出雲三四六, 岡根章五, 反田孝美, 青山三郎, JAERI-M 7619 (1978年4月) " ^{99}Mo 製造施設の換気設備" (放射性ヨウ素の挙動と活性炭フィルタの除去性能)
- 3) 角田直己, 動燃事業団における放射性廃棄物の処理・処分, 原子力工業第29巻第4号 (1983) p.31~38.
- 4) 中村, 川上, 木本, 本石, 宮崎, 佐藤: " 放射性ルテニウムを含む廃液の処理法 ", 特許出願公開昭57-50698 (1982).
- 5) H. Nakamura, R. Motoki, T. Sato, et al. : " Removal of Ru-106 with zinc-charcoal column ". IAEA/WMRA/13-81/11 (1982).
- 6) 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, 電解浮上法およ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).
- 7) Il'enko, E. I., Nikol'skii, B. P. et al, " Adsorption of ruthenium from aqueous solutions by ion-exchange resins " Trudy Komissii Anal. Khim., A Kad. Nauk S.S.R., Inst. Geokhimi, Anal. Khim, 9, 148 (1958).
- 8) Kenna, B.T., " Removal of trace ^{106}Ru in nuclear waste processing " SAND-78-2019 p.53 (1978).

謝 辞

本廃液処理の遂行に当り、 ^{106}Ru の化学的挙動に関して有益な知見を受け、協力していただいた原子炉化学部燃焼率測定開発室の佐藤忠氏に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) Y. Kawakami, : " Large Scale Production of ^{99}Mo ", Isotope News, pp. 6~7 (October 1977).
- 2) 出雲三四六, 岡根章五, 反田孝美, 青山三郎, JAERI-M 7619 (1978年4月) " ^{99}Mo 製造施設の換気設備" (放射性ヨウ素の挙動と活性炭フィルタの除去性能)
- 3) 角田直己, 動燃事業団における放射性廃棄物の処理・処分, 原子力工業第29巻第4号 (1983) p.31~38.
- 4) 中村, 川上, 本木, 本石, 宮崎, 佐藤: " 放射性ルテニウムを含む廃液の処理法 ", 特許出願公開昭57-50698 (1982).
- 5) H. Nakamura, R. Motoki, T. Sato, et al. : " Removal of Ru-106 with zinc-charcoal column ". IAEA/WMRA/13-81/11 (1982).
- 6) 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, 電解浮上法およ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).
- 7) Il'enko, E. I., Nikol'skii, B. P. et al, " Adsorption of ruthenium from aqueous solutions by ion-exchange resins " Trudy Komissii Anal. Khim., A Kad. Nauk S.S.R., Inst. Geokhimi, Anal. Khim, 9, 148 (1958).
- 8) Kenna, B.T., " Removal of trace ^{106}Ru in nuclear waste processing " SAND-78-2019 p.53 (1978).

Table 1 Characteristics of medium level liquid waste by
 ^{235}U (n,f) ^{99}Mo production

Nuclide	Half-life	Concentration ($\mu\text{Ci}/\text{m}^3$)	Total activity (mCi)
^{106}Ru	36.9 (d)	6×10^{-2}	36
^{137}Cs	30.1 (y)	1×10^{-1}	60
^{144}Ce	28.4 (d)	2×10^{-2}	12
α emitter		2×10^{-4}	0.24
β emitter		4×10^{-1}	240
Concentration of U		3.0 (mg/ℓ)	1.8 (g)

Characteristics of waste : 0.14M NaOH

Concentration of sodium nitrate : 0.3 mol

Concentration of sodium nitrite : 0.027 mol

Stored volume : 600 ℓ

As of March, 1981

Table 2 Comparison of decontamination factor by neutralization -filtration with electrolysis - filtration

Nuclide Process	α emitter	^{144}Ce	^{106}Ru	^{137}Cs
Neutralization - filtration	1.4	42	1.0	1.0
Electrolysis - filtration	3.1	10^3	1.5	1.0

Table 3 Effect of electrolysis time and pH of electrolyte on decontamination factor of ^{144}Ce

<small>Electrolysis time(min)</small> <small>pH of electrolyte</small>	10	20	40	60	80	100
5.2	—	20	18	44	$> 10^3$	$> 10^3$
7.4	6	15	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$
9.0	18	8	22	39	$> 10^3$	$> 10^3$

Electrolysis volume : 200 ml

Current density : 1.5 mA/ml

Filtration : Sintered-glass filter, G-4 Type ($5\sim 10\mu\text{m}$)

Table 4 Effect of column volume unit and pH on decontamination factor of ^{90}Sr with ortho-titanic acid column

<small>Charged volume (ml)</small> <small>Column volume unit</small> <small>pH of feeding solution</small>	90	120	160	250	320	470	600
18	24	32	50	64	94	120	—
5.2	$> 10^3$	870	550	—	—	—	—
7.4	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	550	—	—	—
8.0	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$	$> 10^3$
9.0	$> 10^3$	$> 10^3$	$= 10^3$	$> 10^3$	—	—	—

— not measured

^{85}Sr concentration : $0.2 \sim 0.3 \mu\text{Ci}/\text{mL}$

Sr content : $2.5 \times 10^{-5} \sim 3.8 \times 10^{-5} \text{ mg/mL}$

Weight of ortho-titanic acid : 2g

Column bed space : 5 cm³

Linear velocity : 0.3 cm/min

Table 5 Effect of column volume unit and pH on decontamination factor of α emitter with meta-titanic acid column

Charged volume Column (ml) pH of feeding solution	100	150	175	200	250	320	385
	22	33	39	44	56	71	85
5.3	78	36	—	230	—	—	—
7.4	160	>500	—	>500	—	—	—
8.8	>500	>500	>500	>500	>500	28	6

— not measured

Content of U : 0.08 ~ 0.23 mg/ml

Concentration of α emitter : $1 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

Weight of meta-titanic acid : 2g (10 mesh)

Column bed space : 4.5 cm³

Linear velocity : 0.6 cm/min

Table 6 Results of removal of ^{106}Ru by coprecipitation

Alkali base	Coprecipitant	pH		DF of ^{106}Ru
		Before precipitation	After precipitation	
NaOH	Fe ²⁺	3.3	10.1	2.5
	Fe ³⁺	2.5	11.4	2.1
	Co ²⁺	3.8	10.1	2.2
Na ₂ S	Fe ²⁺	3.3	6.3	2.3
	Fe ³⁺	2.5	5.9	2.2
	Co ²⁺	3.8	7.1	4.3

Experimental condition

- 1) Liquid waste solution MH-1 was treated by electrolysis-filtration, and ^{137}Cs was removed with zeolite column and then residual of ^{106}Ru was used for this experiment.
- 2) No. 5C filter paper was used for filtration after coprecipitation.

Table 7 Flow of the fundamental experiment of the MHLW treatment

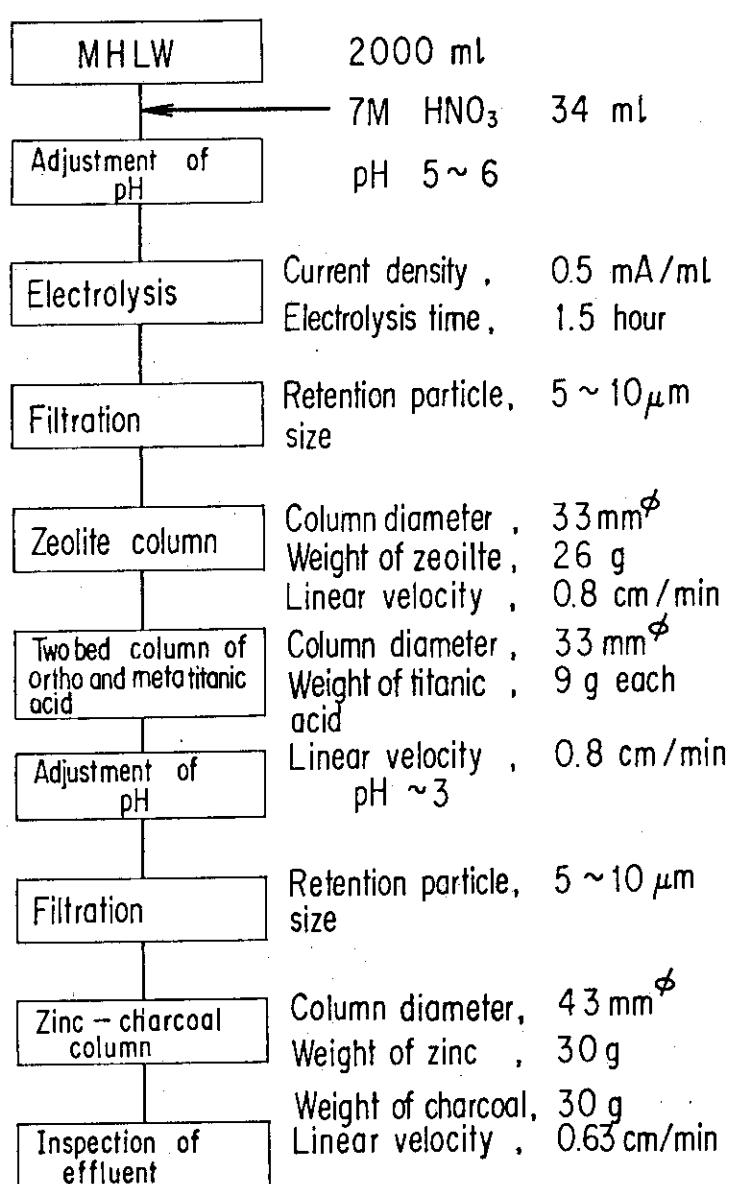


Table 8 Results of treatment by fundamental experiment

Nuclide Process	α emitter	β emitter	^{144}Ce	^{137}Cs	^{106}Ru
Electrolysis - filtration	9	3	$>10^3$	1	2
Zeolite column	1	3	1	$>10^3$	1
Two bed column of ortho and meta titanic acid.	38	5	1	1	2
Zinc-charcoal column	1	45	1	1	90
Total decontamination factor	3.4×10^2	2×10^3	$>10^3$	$>10^3$	3.6×10^2
Concentration of original solution ($\mu\text{Ci}/\text{mL}$)	2×10^{-4}	4×10^{-1}	2×10^{-2}	1×10^{-1}	6×10^{-2}
Concentration of treated solution ($\mu\text{Ci}/\text{mL}$)	5.8×10^{-7}	2×10^{-4}	2×10^{-5}	1×10^{-4}	16×10^{-4}

Weight of zeolite : 26 g

Weight of ortho titanic acid : 9 g

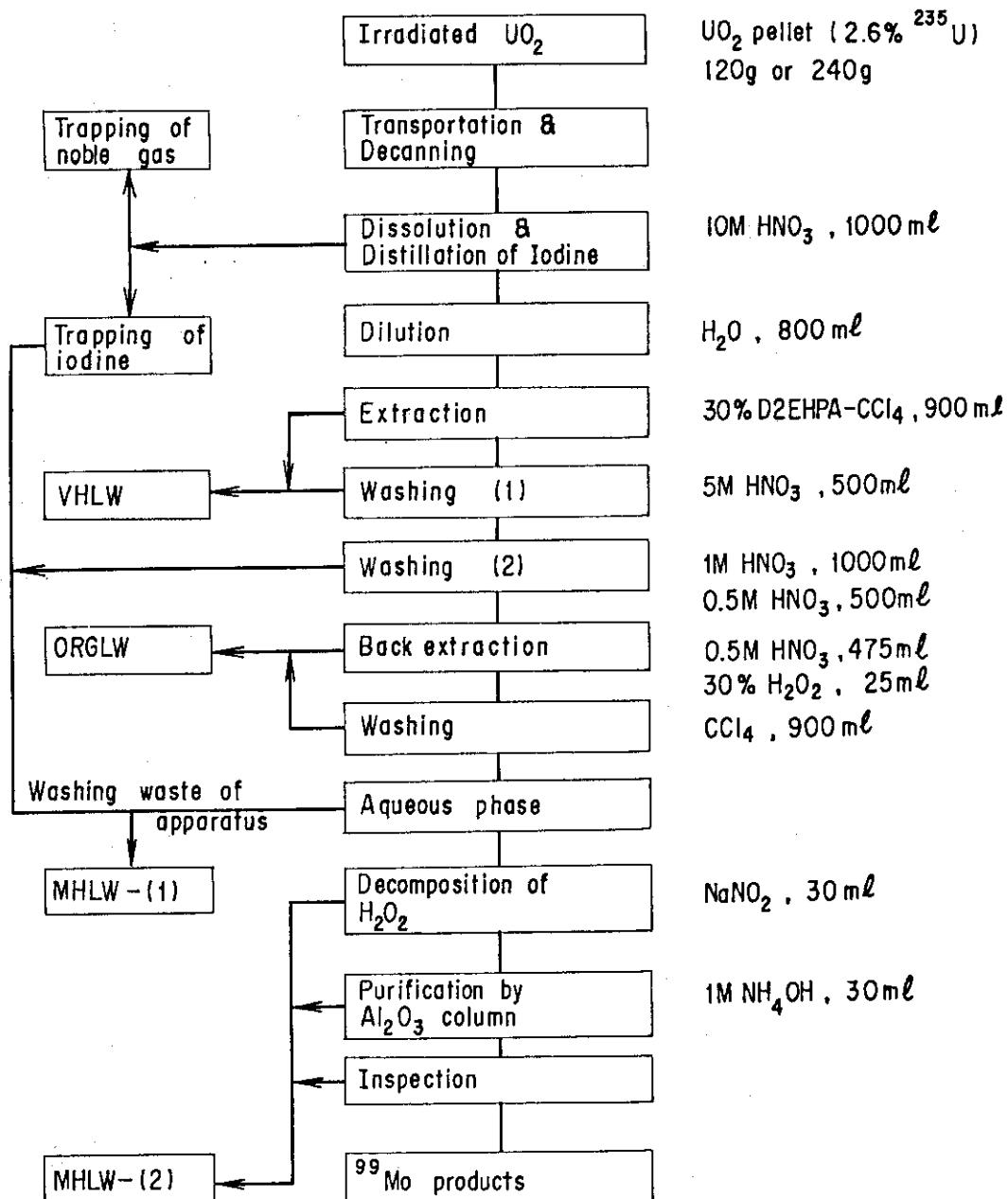
Weight of meta titanic acid : 9 g

Table 10 Summarization of decontamination factor in each treatment process in practical scale

Nuclide Process	α emitter	β emitter	^{144}Ce	^{137}Cs	^{106}Ru
Electrolysis - filtration	4.5	3.5	10^5	1	4.0
Zeolite column	—	—	—	2.8×10^3	—
Two bed column of ortho and meta titanic acid	40	42	—	—	4.3
Zinc - charcoal column.	14	40	—	—	87
Total DF of the whole process	7.6×10^2	4.6×10^3	10^5	2.8×10^3	8.4×10^2
Concentration of original solution ($\mu\text{Ci}/\text{mL}$)	2×10^{-4}	4×10^{-1}	2×10^{-2}	1×10^{-1}	6×10^{-2}
Concentration of treated solution ($\mu\text{Ci}/\text{mL}$)	2.6×10^{-7}	8.7×10^{-5}	2×10^{-7}	3.5×10^{-5}	7×10^{-5}

Table 9 Flow of MHLW treatment in practical scale

Process	Operation	Conditions	Treatment volume (l)	Process time (min)
MHLW	Suction		30	30
Adjustment of pH 1ℓ	3.5M HNO ₃	pH 12.5 → pH 5 ~ 6	31	10
Electrolysis		Current density: 0.5A·ℓ ⁻¹ Electrolysis: 1.5 hour time	31	90
Filtration (¹⁴⁴ Ce,U removal)	Pressurized filtration (1ℓ/min)	Retention par- : 3μm ticle size	31	30
Measurement of pH		Confirmation, pH 9 ~ 10	31	5
Zeolite column (¹³⁷ Cs removal)	Pressurized filtration (0.1ℓ/min)	Linear velocity: 0.17 (cm/min) Weight of Zeolite : 12kg/column Column bed space : 18ℓ	31	300
Two bed column of Ortho and Meta titanic acid (β,α emitter removal)	Pressurized flow (0.1ℓ/min)	Linear velocity : 0.62(cm/min) Weight of ortho titanic acid : 1.5kg/column Weight of meta titanic acid : 1.5kg/column Column bed space : 3ℓ	31	
Adjustment of pH	1N. HNO _{0.5 ~ 1ℓ}	pH 4 → pH2	32	10
Zinc - charcoal column (¹⁰⁶ Ru removal)	Pressurized flow (0.23ℓ /min)	Linear velocity : 1.25 (cm/min) Weight of zinc : 2.5kg/column Weight of charcoal : 1.5 kg /column Column bed space : 4ℓ βγ : (1x10 ³ μCi/mℓ) α : (5x10 ⁵ μCi/mℓ)	32	140
Inspection of effluent				30
			32	645

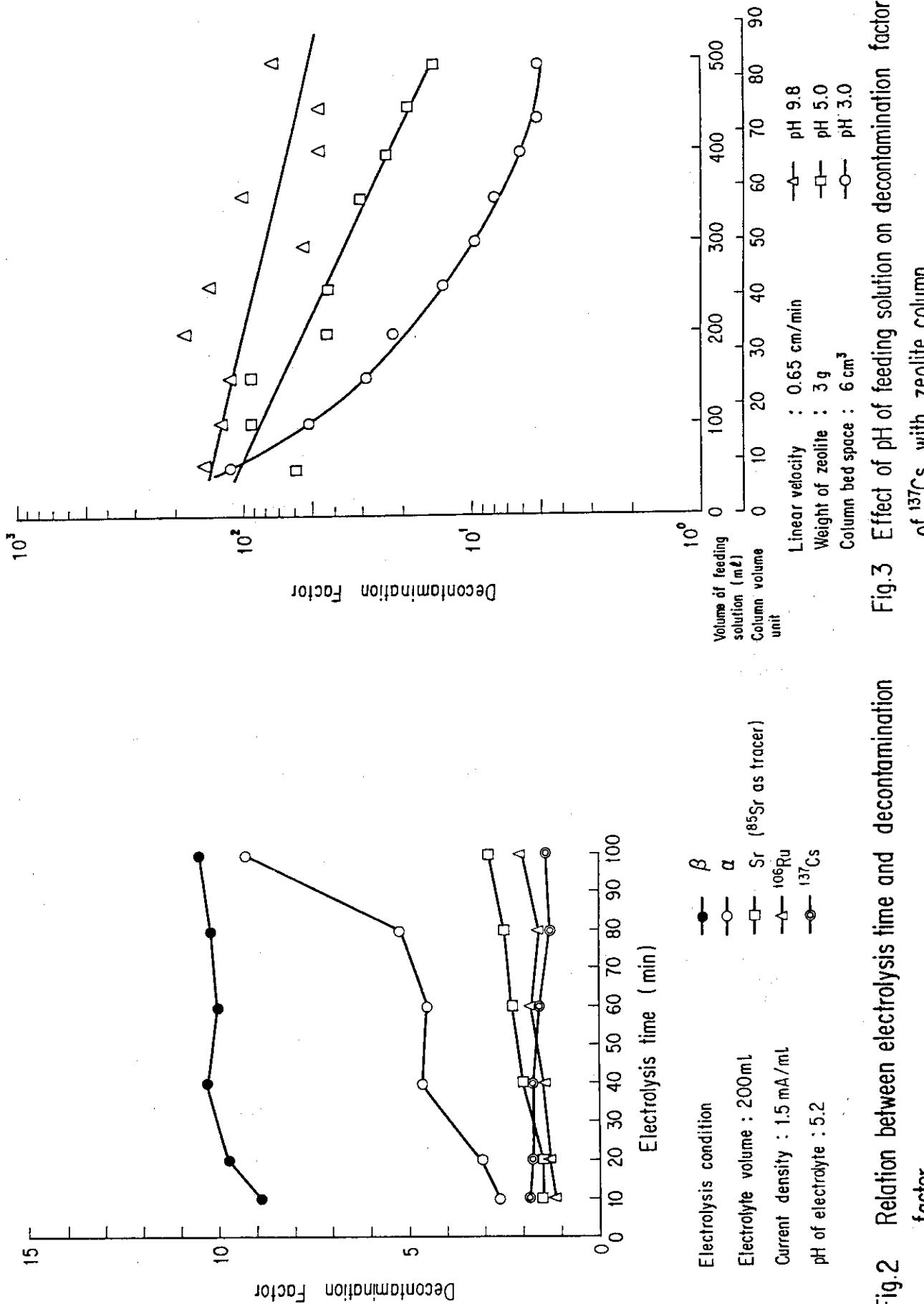


VHLW: Very Hot Liquid Waste

ORGLW: ORGANIC Liquid Waste

MHLW: Medium Hot Liquid Waste

Fig. 1 Flow diagram of ^{99}Mo production from irradiated UO_2 by solvent extraction



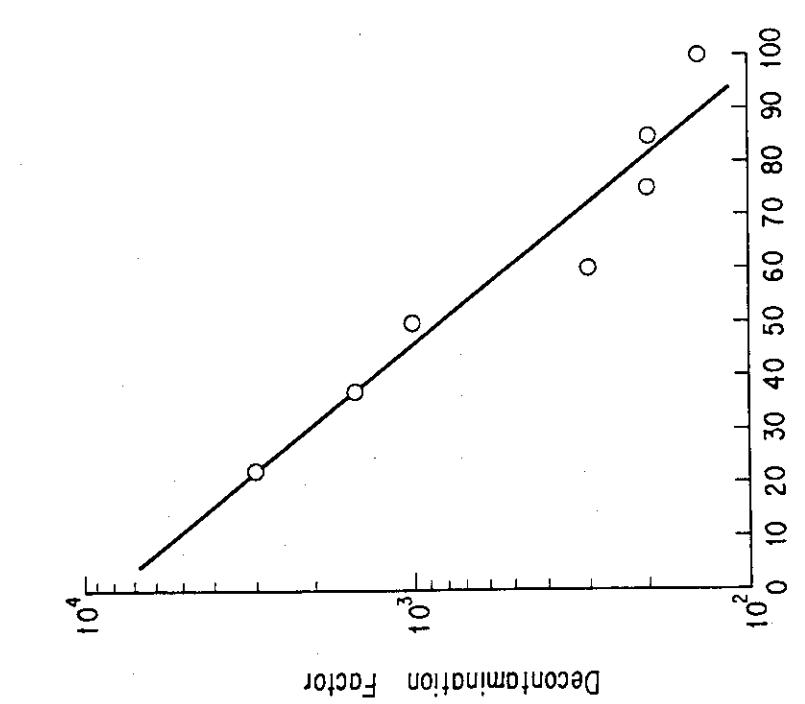


Fig. 4 Relation between decontamination factor for ^{137}Cs and the column volume unit with zeolite column

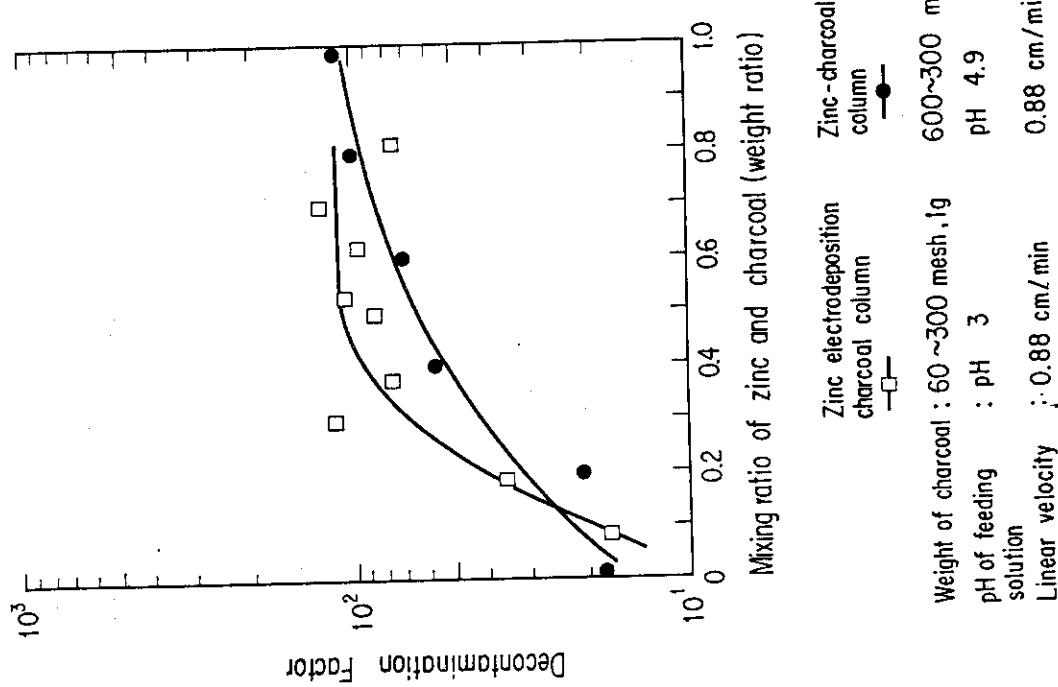


Fig. 5 Relation between decontamination factor for ^{106}Ru and mixing ratio of zinc-charcoal in the terms of zinc electrodeposition charcoal and zinc-charcoal mixture

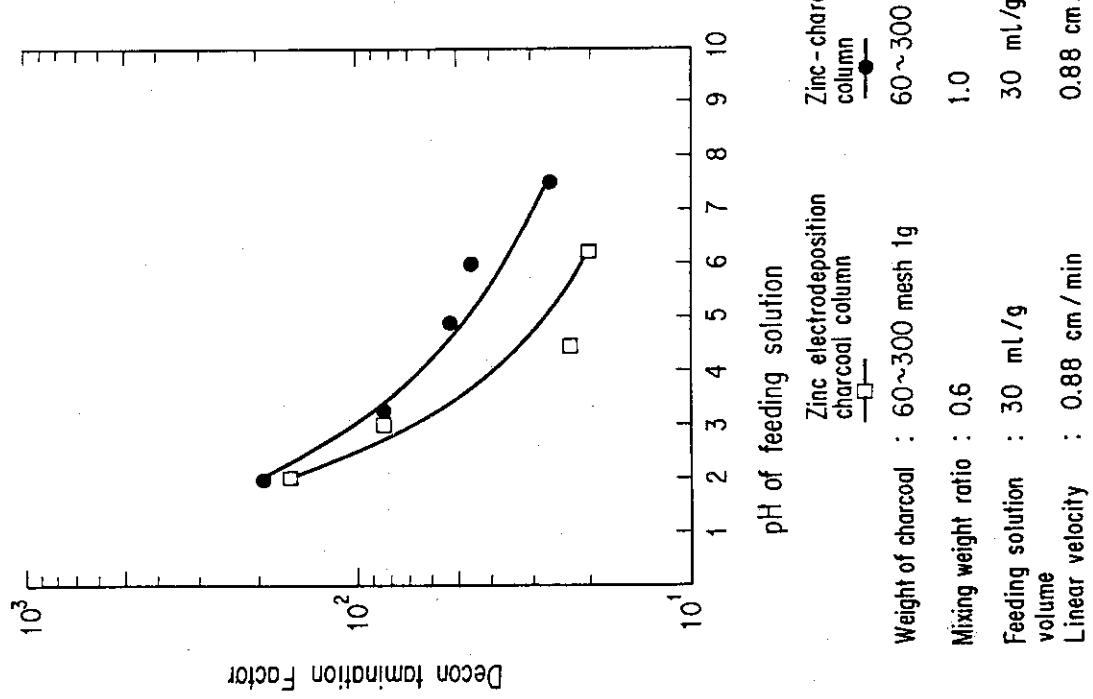


Fig. 6 Relation between decontamination factor for ^{106}Ru and pH of feeding solution in the terms of zinc electrodeposition charcoal and zinc-charcoal mixture

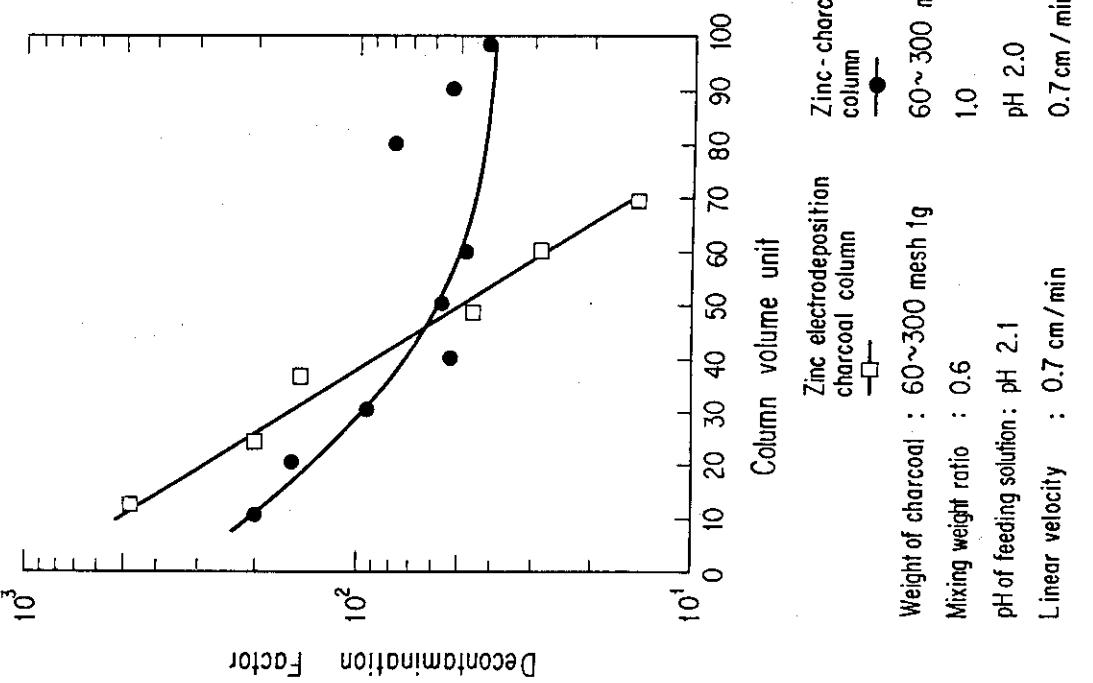


Fig. 7 Relation between decontamination factor for ^{106}Ru and column volume unit in the terms of zinc electrodeposition charcoal and zinc-charcoal mixture

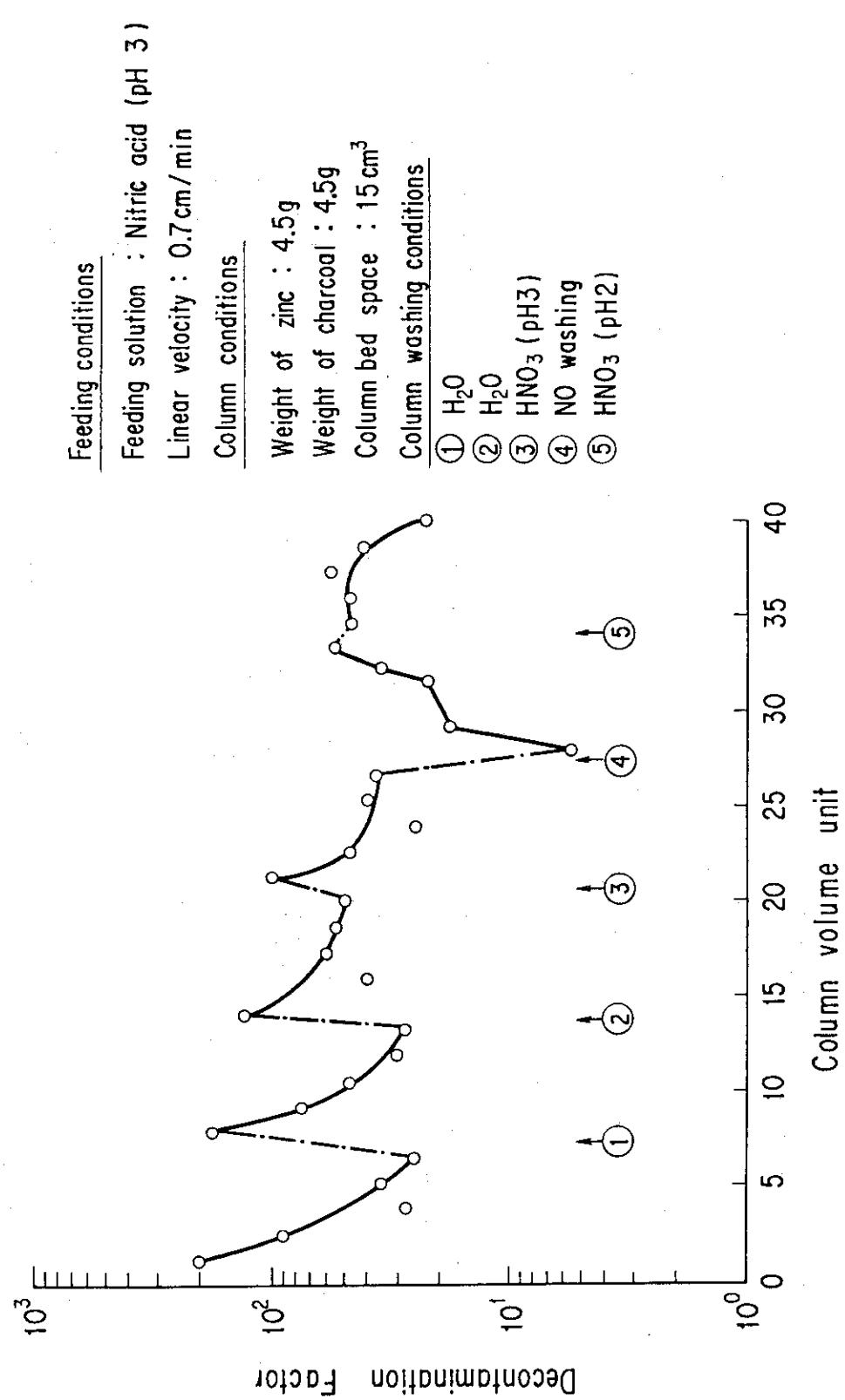


Fig. 8 Recovery effect on decontamination factor for ¹⁰⁶Ru by repetitive use of zinc-charcoal column

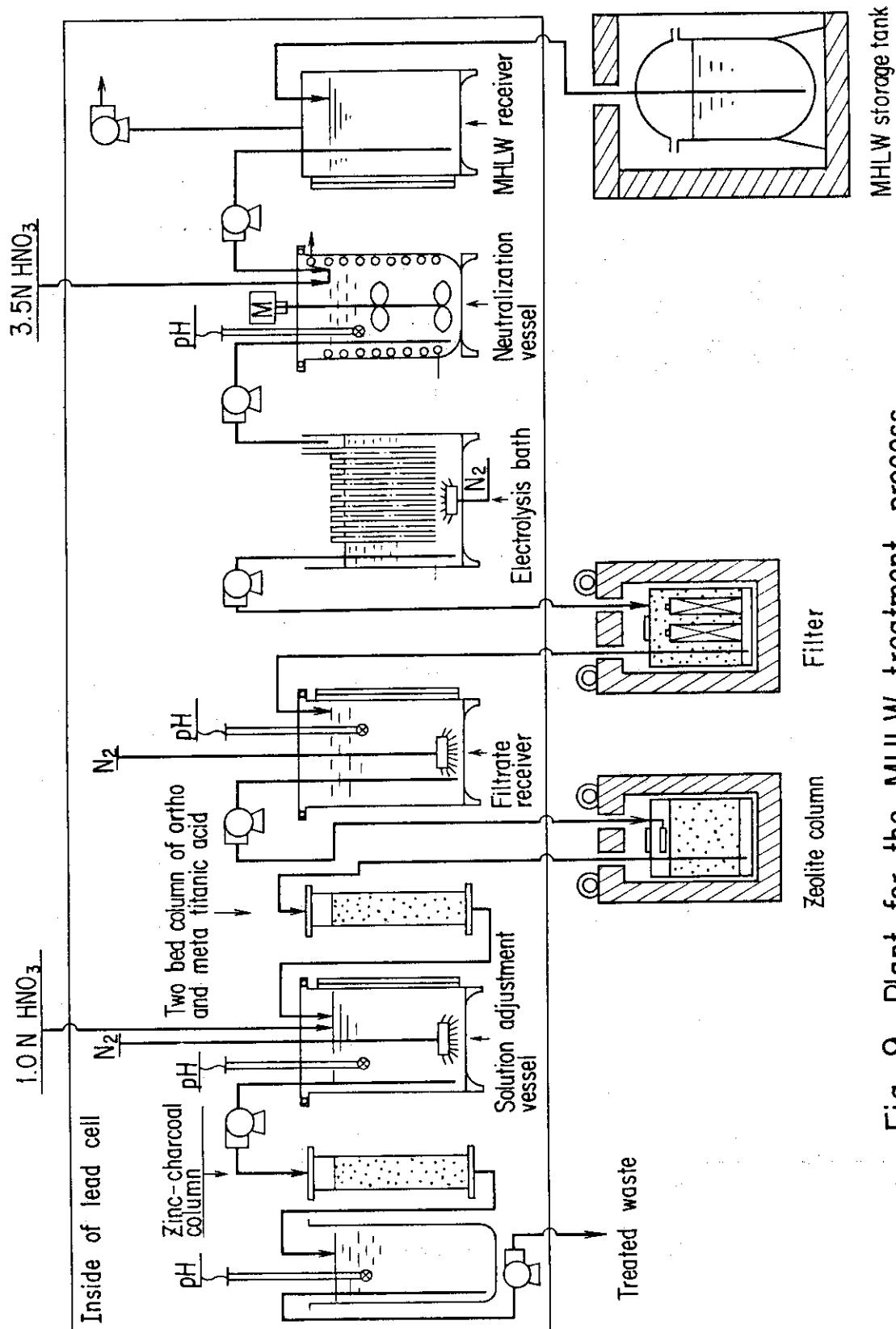


Fig. 9 Plant for the MHLW treatment process

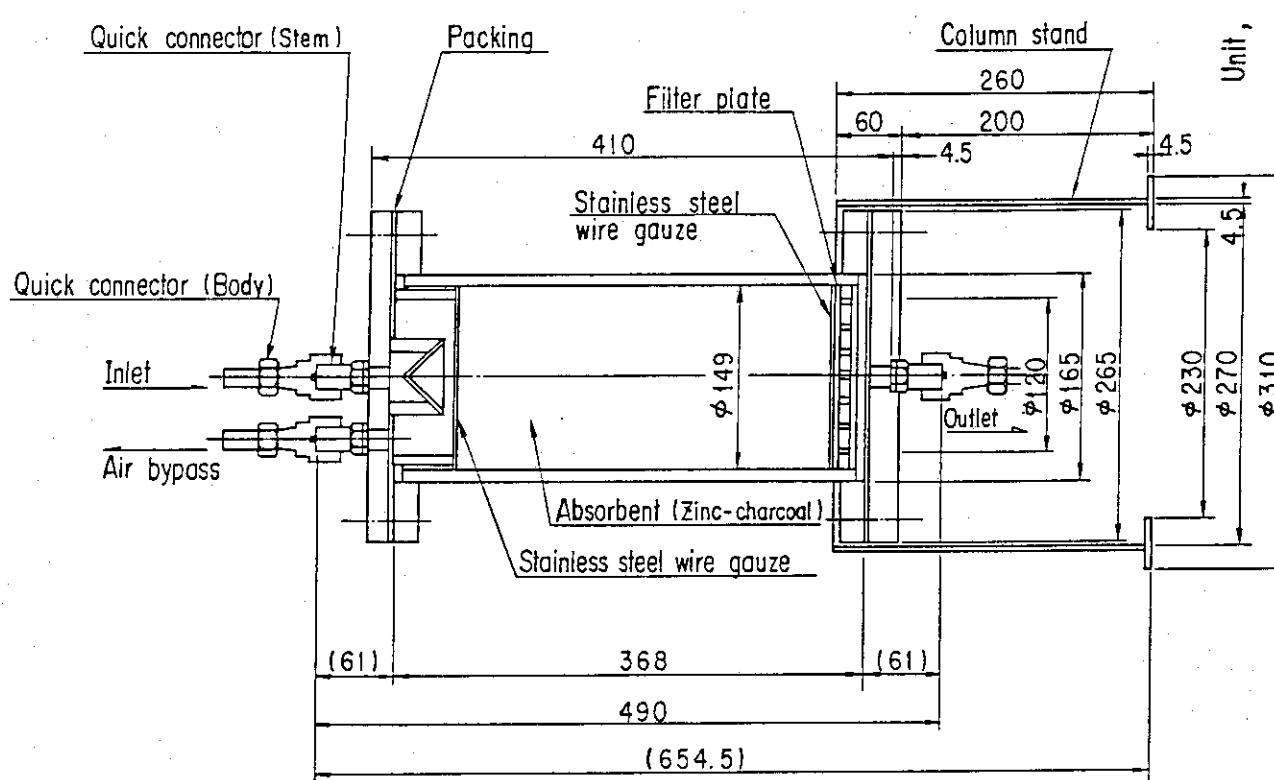


Fig. 11 The structure of the zinc-charcoal column

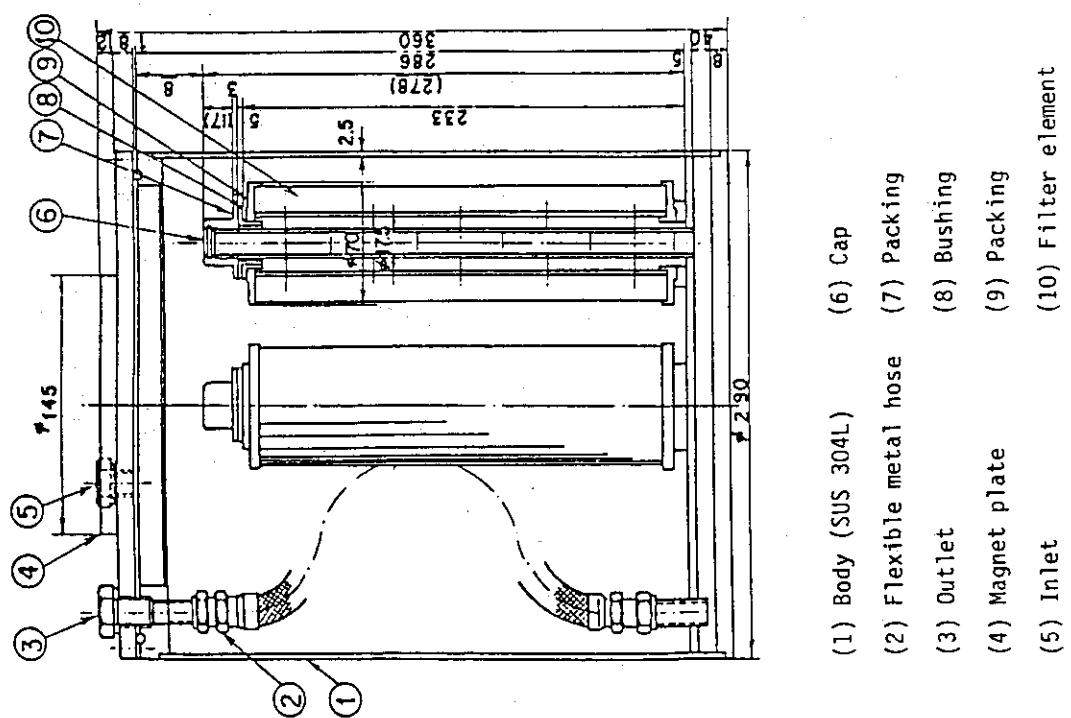


Fig. 10 Structure of filter

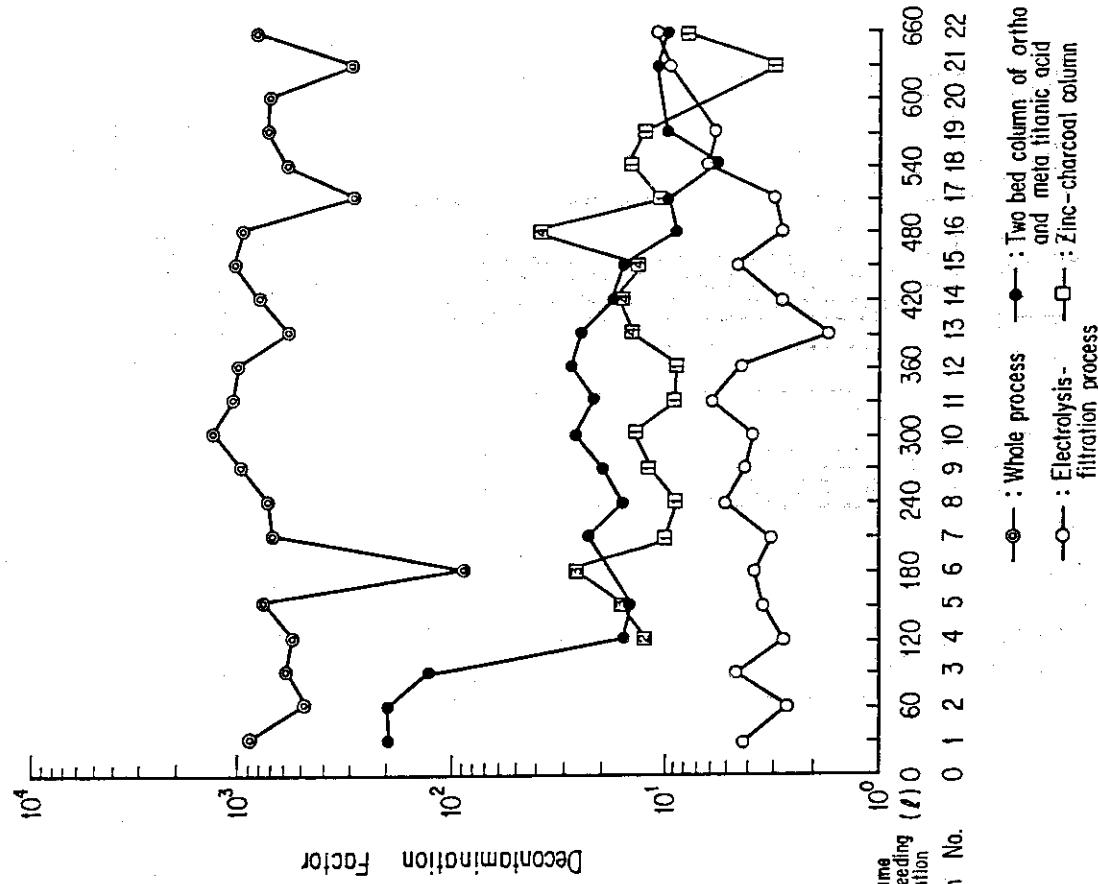
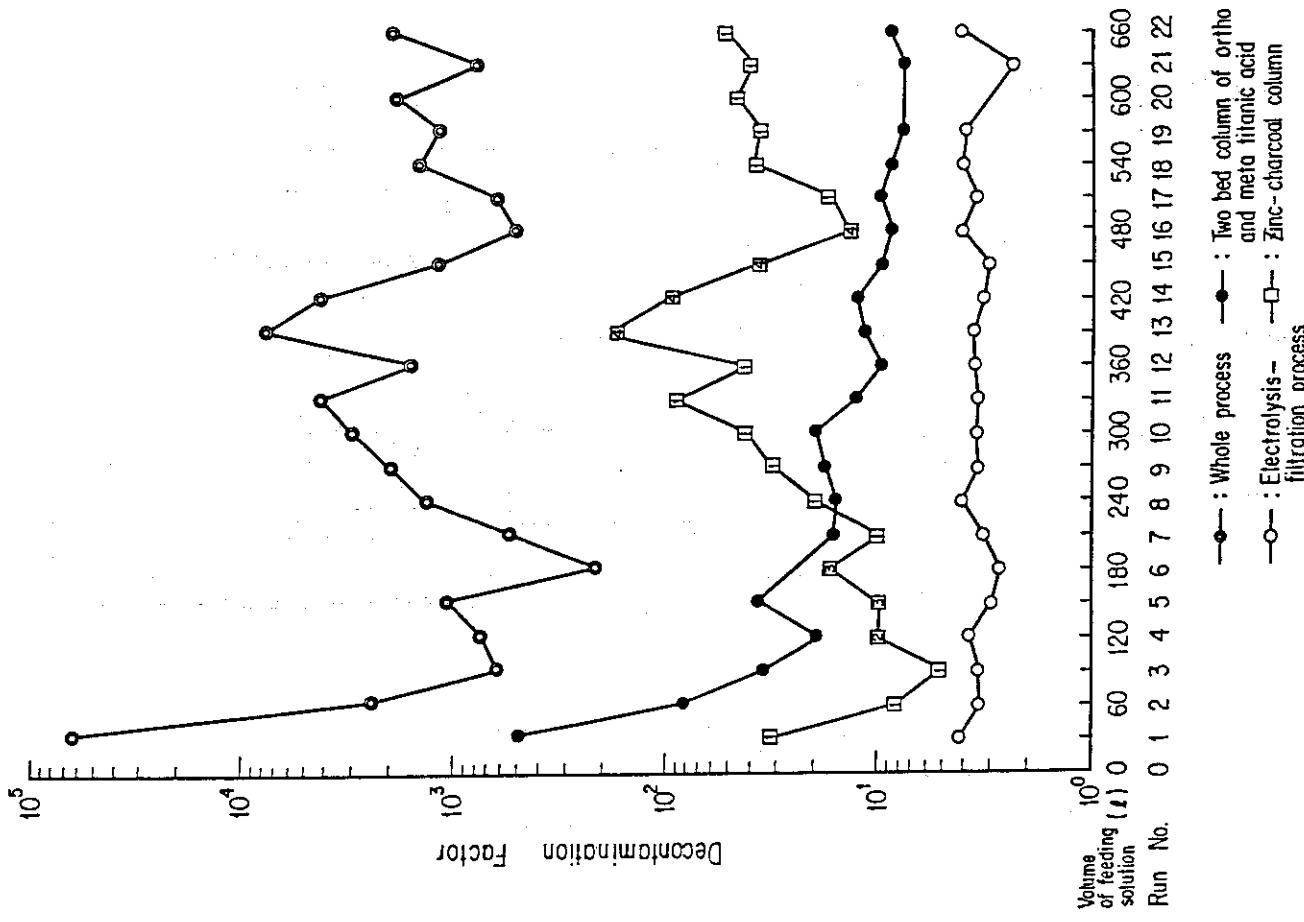


Fig. 12 Decontamination factor of α emitter with each process

Fig. 13 Decontamination factor of β emitter with each process

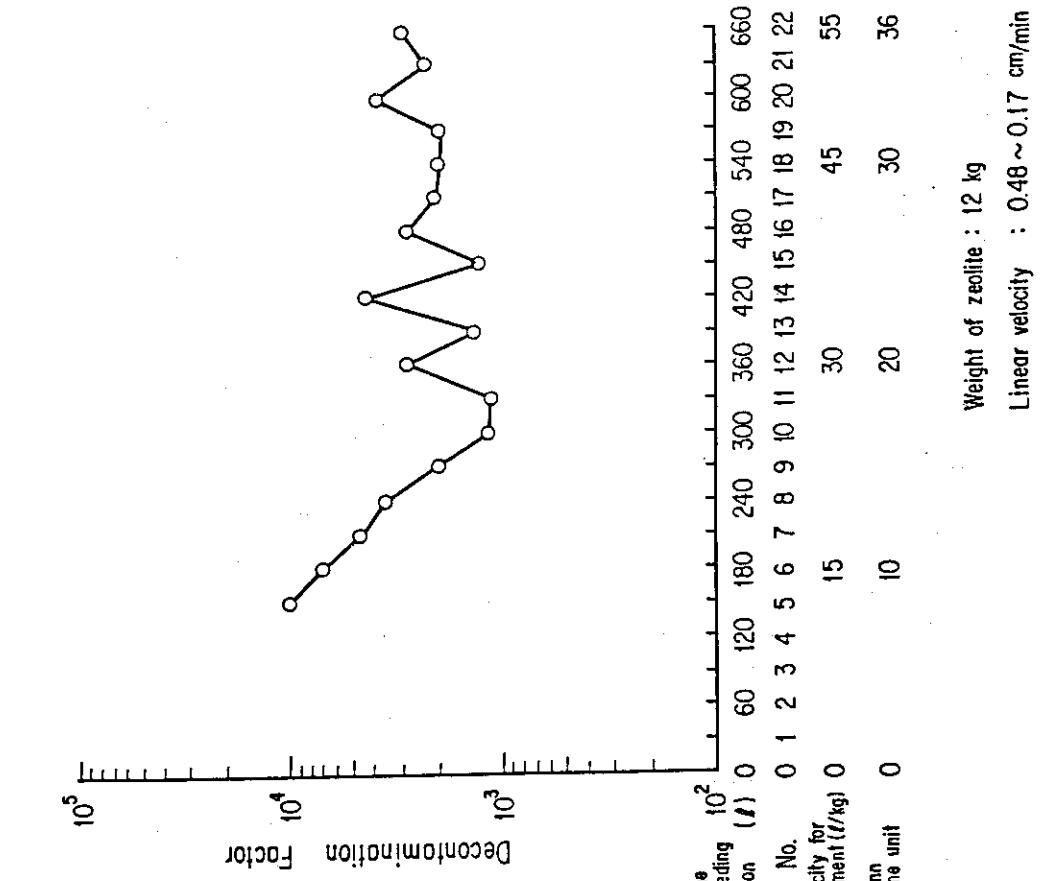


Fig. 14 Decontamination factor of ^{137}Cs with zeolite column

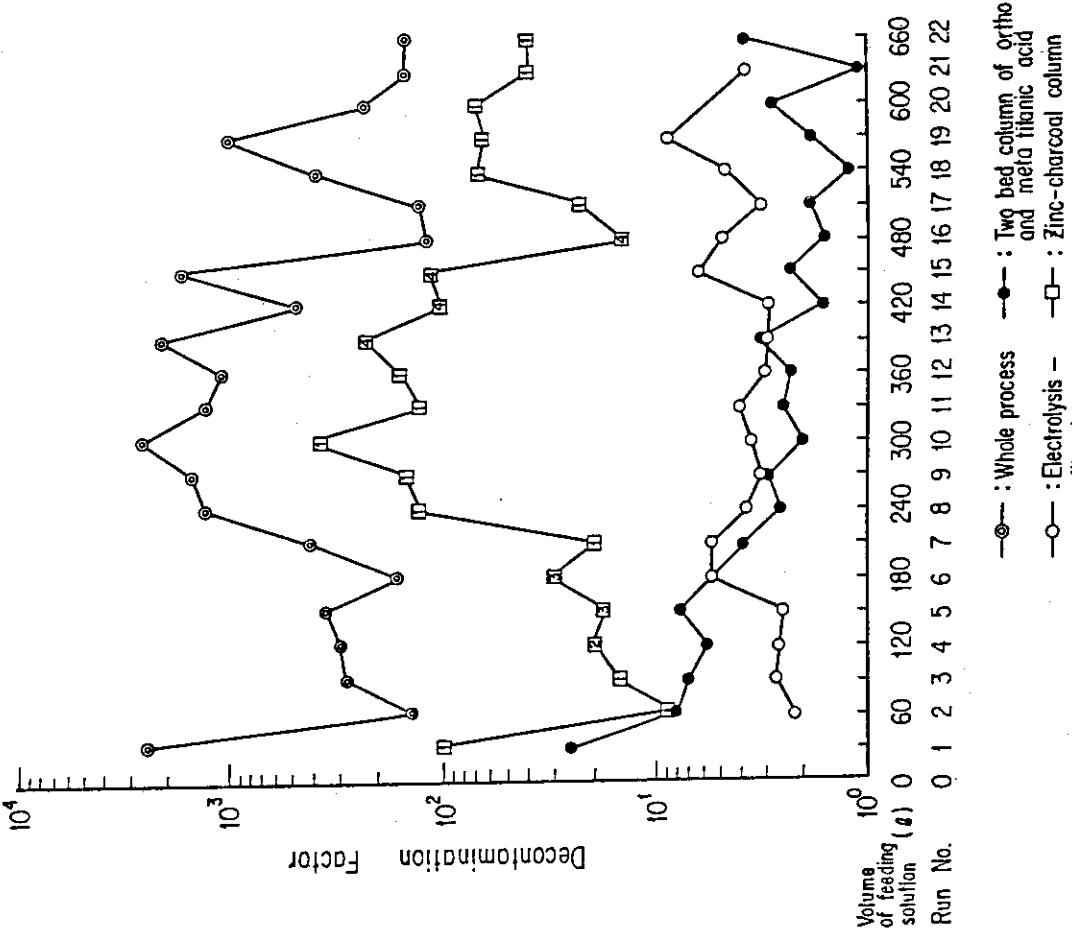
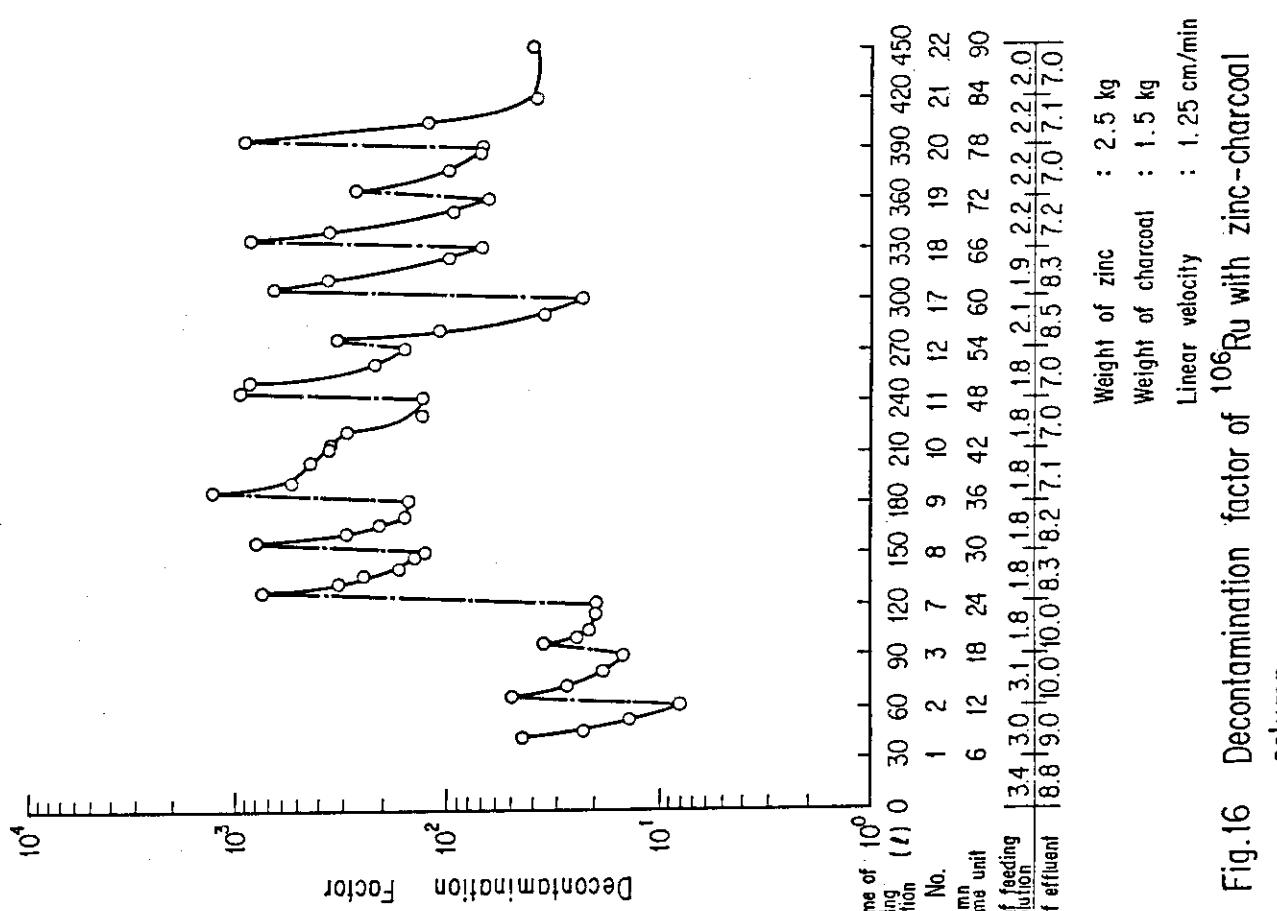
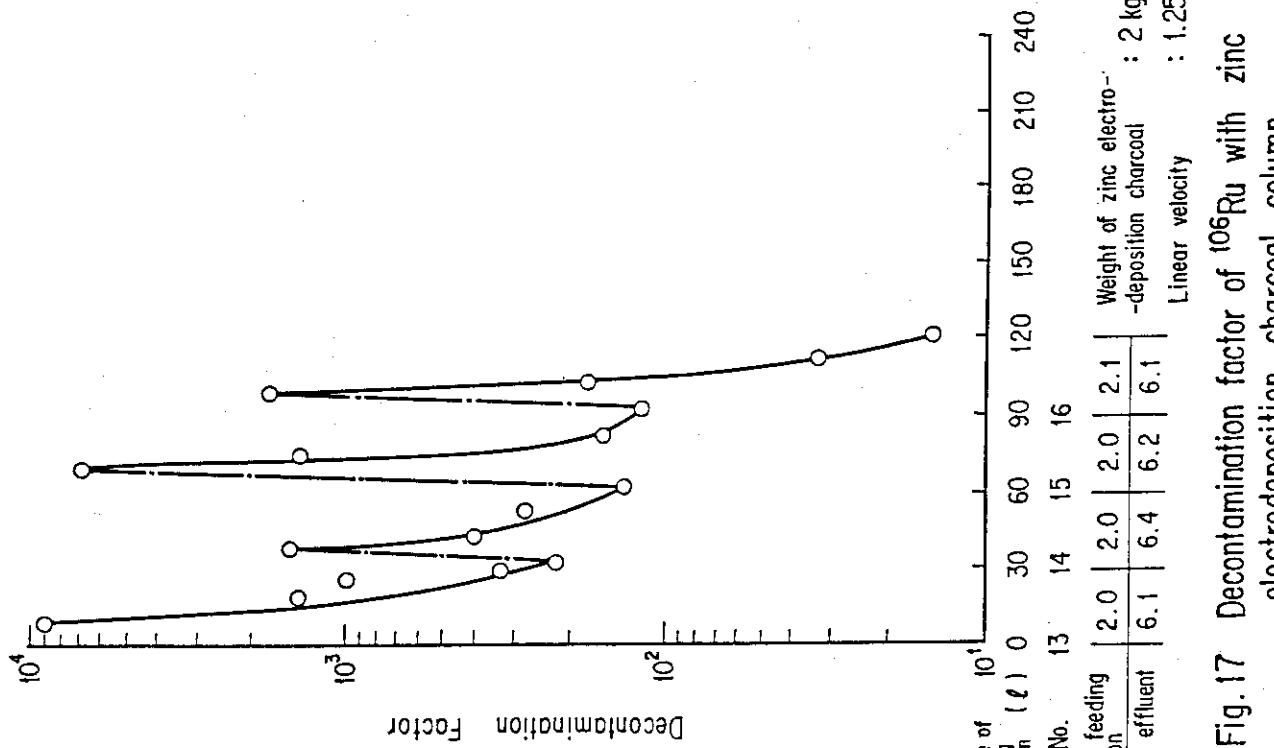


Fig. 15 Decontamination factor of ^{106}Ru with each process

Fig. 16 Decontamination factor of ^{106}Ru with zinc-charcoal columnFig. 17 Decontamination factor of ^{106}Ru with zinc electrodeposition charcoal column

Weight of zinc	: 2.5 kg	pH of feeding solution	2.0 2.0 2.1
Weight of charcoal	: 1.5 kg	pH of effluent	6.1 6.4 6.2 6.1
Linear velocity	: 1.25 cm/min		

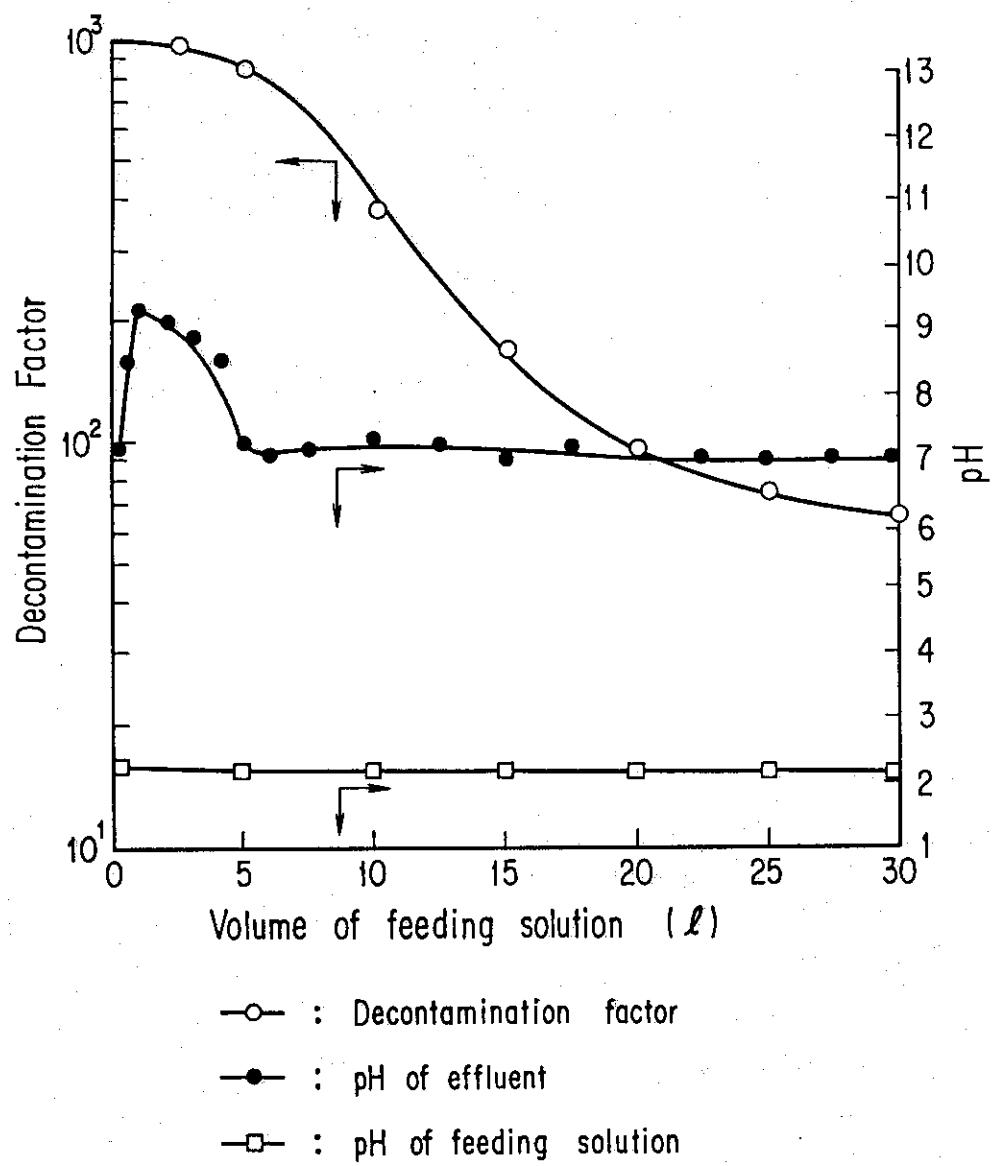


Fig. 18 The relation between ^{106}Ru removal and pH of feeding solution

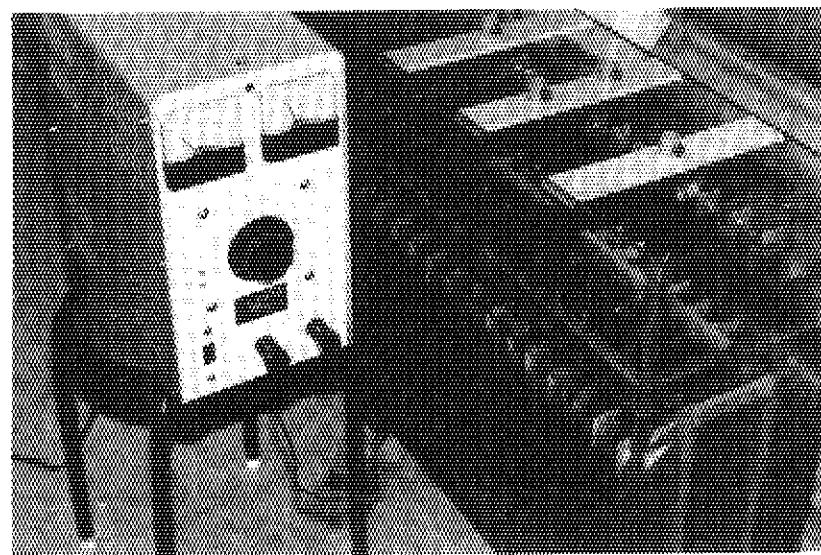


Photo. 1 Electrolysis bath and control equipment

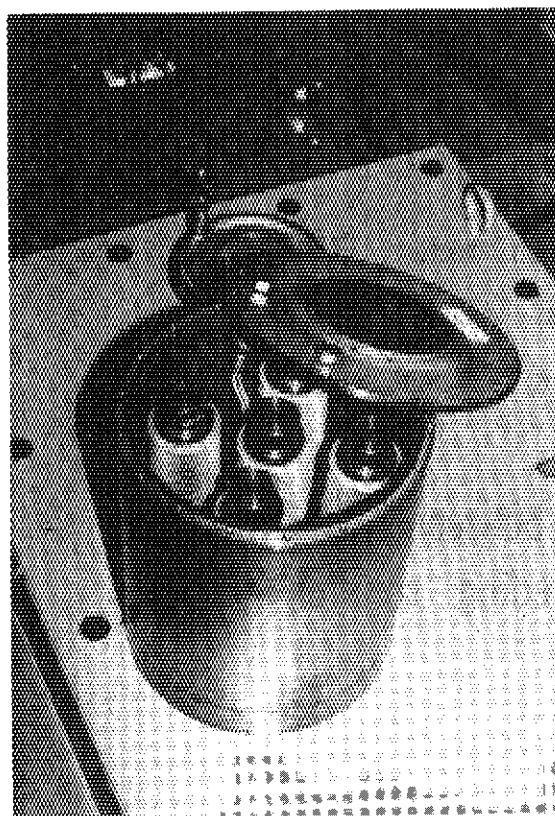


Photo. 2 Filter

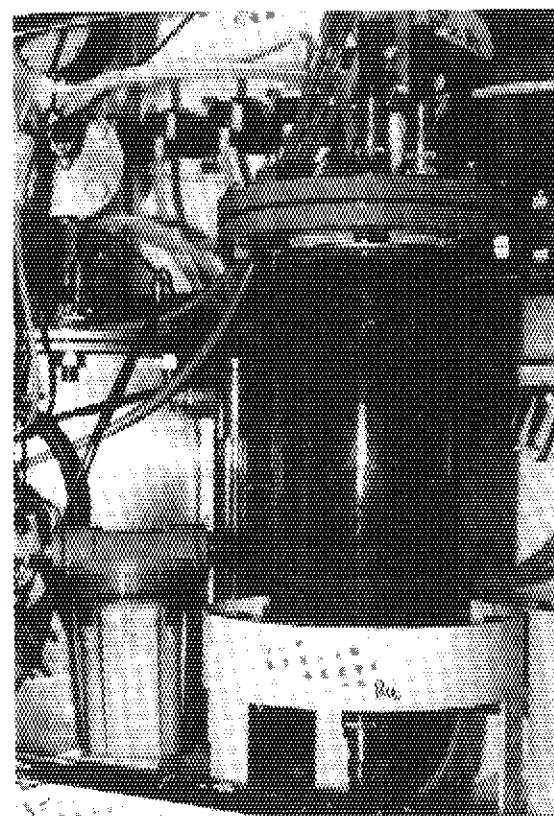


Photo. 3 Zinc-Charcoal column