

$^{235}\text{U}(n, f)$ ^{99}Mo 製造廃液の処理技術-III
(高レベル廃液の処理)

1984年2月

本木 良藏・出雲三四六・小野間克行・本石 章司
井口 明・川上 泰・鈴木 恭平・佐藤 淳和*

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。

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

JAERI-M reports are issued irregularly.

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

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 所属 原子力資料サービス

$^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ 製造廃液の処理技術 - III
(高レベル廃液の処理)

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部
本木 良蔵・出雲三四六・小野間克行・本石 章司
井口 明・川上 泰⁺・鈴木 恭平⁺⁺・佐藤 淳和^{*}

(1984年1月20日受理)

原研アイソトープ事業部製造部では $^{235}\text{U}(n, f)$ 反応を利用して約 $20\text{Ci}/\text{バッチ}$ の ^{99}Mo の製造を行った。この製造により生じた放射性廃液は高レベル, 中レベル, 有機廃液の3種に分けて貯蔵した。中レベル廃液と有機廃液の処理とその結果についてはすでに報告した。本報告では高レベル廃液(VHLW)の処理技術の開発と処理の実際について述べる。

VHLWはUの濃度 $23\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, 核分裂生成物の濃度 $48\sim 89\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$, α 核種の濃度 $0.03\sim 0.05\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$, 硝酸の濃度約4モルであって全廃液量は 124l である。VHLWは含まれる核種, 濃度からして使用済燃料再処理の中レベル廃液と同様である。この廃液の処理の目的は原研の低レベル放射性廃液の基準まで放射能濃度を低減することにある。この処理方法として ^{137}Cs の除去にはフェロシアン化ニッケル共沈法, ^{90}Sr の除去にはオルトチタン酸スラリーによる吸着法, ^{106}Ru の除去には亜鉛粉-活性炭カラムを用いた。VHLWには再処理廃液の処理と同様に除染が困難なニトロシルルテニウム化合物が含まれている。この核種については亜鉛-活性炭カラムにより検出限界以下に除去できた。この吸着体は三井金属鉱業(株)と共同で新たに開発したものであって, 従来法に比べ ^{106}Ru に対して高い除去性能を有している。

全処理工程により得られた除染係数は α 核種: $10^5\sim 10^6$ 以上, ^{144}Ce : $10^5\sim 10^6$ 以上, ^{155}Eu : $10^3\sim 10^4$ 以上, ^{137}Cs : $10^4\sim 10^6$, ^{125}Sb : $10^3\sim 10^4$ 以上, ^{106}Ru : $10^4\sim 10^5$ 以上, ^{90}Sr : 約 10^4 であった。

+ 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}Mo reaction, III
(Treatment of the very hot liquid waste)

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

Department of Radioisotope Production
Radioisotope Center, JAERI

(Received January 20, 1984)

^{99}Mo production by $^{235}\text{U}(\text{n},\text{f})$ reaction had been carried out in the scale of about 20 Ci per batch in the Department of Radioisotope production, Radioisotope Center, JAERI. Radioactive liquid wastes arose from this production were divided into three categories of very hot level, medium level and organic liquid waste, and stored separately. The results of treatment of medium level liquid waste and organic liquid waste were already reported. The present paper describes the development of techniques for the treatment of Very Hot Liquid Waste (VHLW).

The VHLW contained uranium: $23 \text{ mg}\cdot\text{m}\ell^{-1}$, fission products: $48 \sim 89 \mu\text{Ci}\cdot\text{m}\ell^{-1}$, alpha nuclides: $0.03 \sim 0.05 \mu\text{Ci}\cdot\text{m}\ell^{-1}$, nitric acid: 4 M and the volume of stored waste was 124 ℓ . The VHLW was similar to the medium level liquid waste produced from the nuclear fuel reprocessing in terms of nuclides contained and radioactive concentration.

The purpose of treatment is to reduce the radioactive concentration of VHLW to the concentration of the low level radioactive liquid waste, defined by JAERI's regulation. The adopted treatment methods were coprecipitation of ^{137}Cs with nickel ferrocyanide, adsorption of ^{90}Sr with orthotitanic acid slurry and removal of ^{106}Ru with zinc-charcoal column. The VHLW contained nitrosyl ruthenium complexes of

⁺ Office of Planning, JAERI

⁺⁺ Office of Safety and Control, JAERI

^{*} Mitsui Mining & Smelting Co, Ltd.

which decontamination was difficult in treatment of reprocessing liquid waste. The radioactivity of this nuclide could be decreased into the level not detected in passed solution with zinc-charcoal column. This new absorbent method had been developed by co-operation with Mitsui Mining & smelting Co, Ltd. The column of zinc-charcoal mixture showed considerable effectiveness in comparison with the conventional methods.

Decontamination factors for overall treatment process were obtained as follows.

α -emitting nuclides	:	$> (10^5 \sim 10^6)$
^{144}Ce	:	$> (10^5 \sim 10^6)$
^{155}Eu	:	$> (10^3 \sim 10^4)$
^{137}Cs	:	$10^4 \sim 10^6$
^{125}Sb	:	$> (10^3 \sim 10^4)$
^{106}Ru	:	$> (10^4 \sim 10^5)$
^{90}Sr	:	$\sim 10^4$

Keywords: Molybdenum-99, Liquid Wastes, Reprocessing, Cesium-137, Strontium-90, Nickel Ferrocyanid, Orthotitanic Acid, Nitrosyl Ruthenium, Ruthenium-106, Zinc-charcoal Column, Radioactive Waste Processing, High-level Radioactive Wastes, $^{235}\text{U}(\text{n},\text{f})$ Reaction

目 次

1. 序 論	1
2. 処理方法の開発実験	3
2.1 放射能測定と除染係数	3
2.2 フェロシアン化ニッケル沈殿による ^{137}Cs の共沈除去	3
2.3 オルトチタン酸スラリーによる ^{90}Sr の除去	4
2.4 濾過条件	4
2.5 亜鉛粉-活性炭カラムによる ^{106}Ru の除去	5
2.6 亜鉛粉-活性炭カラムによる ^{106}Ru 以外の核種の除去	5
2.7 開発実験の結果と処理方式	6
3. 実廃液の処理	7
3.1 処理装置	7
3.2 処理工程	8
3.3 処理結果	9
3.3.1 一次共沈・吸着・濾過工程の結果	9
3.3.2 亜鉛粉-活性炭カラム工程の結果	10
3.3.3 二次共沈・吸着・濾過工程の結果	10
3.3.4 全処理工程の結果	10
4. まとめ	11
謝 辞	12
参考文献	12

Contents

1. Introduction	1
2. Developmental experiment of treatment methods	1
2.1 Activity measurement and decontamination factor	3
2.2 Removal of ^{137}Cs with nickel ferrocyanide coprecipitation ...	3
2.3 Removal of ^{90}Sr with orthotitanic acid slurry	3
2.4 Filtration condition	4
2.5 Removal of ^{106}Ru with zinc-charcoal column	4
2.6 Removal of nuclides other than ^{106}Ru with zinc-charcoal column	5
2.7 Results of developmental experiment and treatment method	5
3. Treatment of actual liquid waste	6
3.1 Apparatuses	7
3.2 Treatment process	7
3.3 Results of treatment of very hot liquid waste	8
3.3.1 Results of primary coprecipitation, adsorption and filtration process	9
3.3.2 Results of zinc-charcoal column process	9
3.3.3 Results of secondary coprecipitation, adsorption and filtration process	10
3.3.4 Results of overall treatment process	10
4. Conclusion	11
Acknowledgement	12
Reference	12

1. 序 論

原研製造部では1977年から²³⁵U(n, f)法を利用して1バッチ当たり20Ciの⁹⁹Moを製造¹⁾した。この際生じた放射性廃液は液性や放射能濃度により高レベル廃液(以下VHLWと記す)と中レベル廃液(以下MHLWと記す)と有機廃液に分けて貯蔵した。Fig. 1に⁹⁹Moの製造工程と各廃液の発生過程を示す。⁹⁹Moの製造工程は原子炉で中性子照射した二酸化ウランターゲットの硝酸による溶解後、ジ2エチルヘキシルりん酸-四塩化炭素による⁹⁹Moの抽出と逆抽出、四塩化炭素による洗浄、アルミナカラムによる精製等より成る。VHLWは⁹⁹Moが抽出された後の水相部分とこの抽出液を洗浄した硝酸溶液を、2基のタンクに混合貯蔵したものであって、大量のウランと大部分の核分裂生成物(以下FPと記す)を含んでいる。MHLWは放射性ヨウ素のスクラバー液と製造装置の洗浄水を混合貯蔵したものであり、有機廃液は抽出溶媒と四塩化炭素からなる。MHLW²⁾と有機廃液の処理はすでに終了しており、それらの経験に加えて新しい処理方法を考案してVHLWの処理技術の開発を行った。

VHLWの貯蔵用として100ℓのタンク3基が設置されている。定常製造では製造毎に一定量の廃液が生じ順次各タンクに貯蔵されるので、一定期間毎にその処理が必要となる。また、VHLWの長期貯蔵中には微量混入している四塩化炭素の分解生成物である塩酸によりタンク材質のステンレス鋼の腐食が進行して、貯蔵タンクの健全性が失われることが予想されるので廃液の処理技術を開発し処理することとした。これによって⁹⁹Moの一貫した製造技術が確立されることになる。

VHLWはFPの放射能濃度レベルや²³⁹PuとUを含むことから、核燃料サイクルの使用済燃料再処理より生ずる中レベル放射性廃液と似ている。VHLWの処理技術は類以しているこれら廃液の処理にも有効な技術になり得ると考えられる。これらを勘案してVHLWを原研の低レベル放射性廃液の基準濃度($\beta, \gamma: 10^{-3} \sim 10^{-5} \mu\text{Ci} \cdot \text{ml}^{-1}$, $\alpha: < 5 \times 10^{-5} \mu\text{Ci} \cdot \text{ml}^{-1}$)以下に低減することを目的として各核種の除去方法の開発を進めた。

Table 1に2基の貯蔵用タンクVHLW-IとIIに含まれる核種と放射能濃度、低レベル放射性廃液の基準以下の濃度とするに必要な除染係数(以下DFと記す)等について示す。この廃液は硝酸濃度約4モル、ウラン濃度 $23\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ であって¹⁰⁶Ru, ¹³⁷Cs, ¹⁴⁴Ce, ¹²⁵Sb, ¹⁵⁵Eu等が含まれている。これら全核種の濃度は $48 \sim 89 \mu\text{Ci} \cdot \text{ml}^{-1}$, Uや²³⁹Puなどの α 核種濃度は $0.03 \sim 0.05 \mu\text{Ci} \cdot \text{ml}^{-1}$ である。低レベル放射性廃液とするに必要なDFは α 核種が約 10^3 以上、全 β, γ 核種に対しては約 10^5 以上であってMHLWより約2桁高い。

一般に放射性廃液の処理には蒸発濃縮法や凝集沈殿法、イオン交換³⁾法等の化学処理方法が採用されている。VHLWに先立ちMHLWを処理したが、これには製造部が核燃料再処理廃液の群分離⁴⁾処理技術の一環として三井金属鉱業(株)と共同開発した凝集沈殿法⁴⁾の一種である電解浮上法やゼオライトカラムによる¹³⁷Csの除去、オルトチタン酸カラムによる⁹⁰Srの除去、及びメタチタン酸カラムによる²³⁹PuとUの除去等の無機イオン交換体による除去方法⁴⁾を採用した。Fig. 2にMHLWの処理工程を示す。MHLWの処理システムには亜鉛粉と活性炭を混合した吸着体⁵⁾⁶⁾が

採用されている。この方法は ^{99}Mo 製造廃液中の ^{106}Ru の除去のために、三井金属鉱業（株）と共同で新たに開発した方法である。硝酸溶液中ではルテニウムが多数の原子価を有することから種々の電荷を持つニトロソルテニウム化合物^{7) 8)}として溶存する。この化学形のルテニウムは複雑な化学的挙動を示すことで知られており、使用済燃料再処理施設から生ずる放射性廃液の処理では最も除去が困難な核種の一つであって排出される廃液中の放射能の大半を占めている。 ^{106}Ru は化学形によっては低温で蒸発するので、この種の化学形を多く含む廃液では蒸発濃縮法による処理効果は減少する。また、凝集沈殿やイオン交換反応等の化学的処理方法では除去の困難な溶存種に対して高い除去性能が得られていない。垂鉛粉-活性炭カラムはMHLW処理実験等により種々のルテニウム化合物に対して高い除去性能を有することが確認されている。

VHLWの処理にはMHLWの処理より約2桁高いDFが必要となるが無機イオン交換体は高塩濃度ではFPの除去性能が低下する。MHLWは0.3 M NaNO_3 溶液であったためその処理には塩濃度の影響は比較的小さく、必要なDFが得られた。従ってVHLWをNaOHで中和し、約13倍に希釈し各吸着体量を増したカラムを使用すればMHLW処理システムが適用できると考えられた。しかしながらこの方法では廃液量が1600ℓとなり処理期間が長びくことになる。また、VHLWの処理ではMHLWに用いた各吸着体のカラムを用いることとしているため増量は不可能なことからこの方法では処理に必要なDFは得られないことが明らかとなった。そこで次に述べるような方法による処理技術の開発を行った。

VHLWの処理ではまず多量に含まれているウランを除去することが必要で、そのため硝酸の中和後に $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の沈殿を濾別する。抽出法によるUとPuの除去も考えられるが新たに有機廃液を発生させるので望ましくない。中和と沈殿濾過による除去は α 核種以外の希土類元素等にも効果的である。

^{137}Cs の除去にはフェロシアン化ニッケルによる共沈法がある。この方法は日本原子力研究所の廃棄物処理場でも凝集沈殿法として採用されている。中和沈殿と共沈後の濾過の操作を連続して同時に行えるようにして固体廃棄物として処理する。

^{90}Sr は微細な粒径のオルトチタン酸粉末を用いてこれをスラリー状としてバッチ処理すれば前記の中和・共沈と同時に一括した濾過による固液分離が可能となる。これは ^{106}Ru を除く他の核種を同一容器で分離できることから装置製作上の利点となる。さらに、カラム法を主体とした方法では必要となる各吸着体毎のpH調整、流速調整、DFの測定、カラムの交換などが不要となり工程管理上も有利になると考えられた。

^{106}Ru の除去には、除去の困難なルテニウム溶存種に対して高い除去性能を有する方法が他に見当たらないことから、MHLWの大量処理において除去性能が実証されている垂鉛粉-活性炭カラム法を採用した。

本法ではVHLWの処理技術として中和・共沈・吸着と沈殿濾過によるU、FP等及び垂鉛粉-活性炭カラムによる ^{106}Ru 等の除去技術の開発、並びに処理装置と処理結果について報告する。

2. 処理方法の開発実験

2.1 放射能測定と除染係数

FPには α 核種、 β 核種、 $\beta-\gamma$ 核種があることからそれぞれの放射線の測定が必要となり2 π ガスフロー計数器、ガスフローGM管計数器、NaI(Tl)検出器、Ge(Li)検出器を用いた。

Table中の α と示した欄の数値は2 π ガスフロー α 線測定器によるU、 ^{239}Pu 等の α 核種全体のDFを、 $\beta-\gamma$ と示した欄の数値はガスフローGM計数器による ^{90}Sr 等の β 核種と ^{137}Cs 等の $\beta-\gamma$ 核種全体のDFを示す。 α 計数器とGM管による測定には採取した試料の0.1ml又は1mlをステンレス試料皿で加熱乾燥して測定した。 γ 線の測定にはポリエチレン製棒状瓶に試料溶液を入れて測定した。各核種のDFは工程毎の放射能濃度の比で算出した。

2.2 フェロシアン化ニッケル沈殿による ^{137}Cs の共沈除去

フェロシアン化金属塩による共沈法は放射性廃液の処理に実用されている。これを用いた凝集沈殿法に関して古屋による報告がある。この報告によると $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ではpH1~3、 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ではpH1~6、 $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ がpH1~8の範囲で ^{137}Cs を除去するとされている。VHLW中の ^{239}Pu 、U、 ^{144}Ce 、 ^{155}Eu 等はpH7以上で効果的に滷過分離される。オルトチタン酸による ^{90}Sr の除去でもpH7以上が望ましい。これらのことから除去能力が共通のpH領域を持つ $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の採用が最も適切と考えて除去実験を行った。

$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沈殿による ^{137}Cs の共沈効果を確認するため、VHLW-I廃液10mlにNaOHと $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ と $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の溶液を加え30分攪拌後G-4のガラスフィルターで減圧滷過して $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度、及びpHの変化と ^{137}Cs のDFとの関係を実験で調べた。

$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沈殿の濃度を0.05モル相当としてpHを変えたときのDFの変化をFig.3に示す。 ^{137}Cs のDFはpH8.5に近づくにつれて高くなる。pH7ではDF 1.7×10^3 、pH8.5では 7×10^4 の値が得られpH8以上ではほぼ一定となる傾向である。次にpH7.5として $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の沈殿を 10^{-3} モルから 10^{-1} モルに相当する量を生成させた場合のDFの変化をFig.4に示す。 ^{137}Cs のDFは $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度とともに高くなる。 10^{-3} モルではDF 10^2 、 10^{-1} モルでは 7×10^4 が得られた。これらの実験からpH8の溶液では $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度 10^{-2} モル以上とするとDF 10^4 以上が得られることが認められた。しかしながら $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の沈殿は極めて滷過性が悪く濃度が高くなるにつれ滷過時間は増加した。滷過条件の面では $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度が低い方が望ましいことから反復共沈により除去する方式とした。これについては2.7に述べる。

2.3 オルトチタン酸スラリーによる ^{90}Sr の除去

バッチ式吸着では吸着性能とスラリー移送の点から小粒径のオルトチタン酸粉末が望ましい。 ^{90}Sr の除去実験には重量比による粒度分布が100メッシュ以上40%、100~200メッシュ28%、200メッシュ以下32%のものを用いた。

VHLW-I 10ml をNaOHでpH8とした後、 $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度を 10^{-2} モルとしこれにオルトチタン酸粉末を加え30分攪拌する。その後G-4ガラスフィルターで濾過し α 核種、 ^{137}Cs 、 ^{90}Sr のDFとオルトチタン酸スラリー濃度との関係を求めた。この実験には ^{90}Sr のトレーサとして ^{85}Sr (比放射能 $1.2\text{mCi}\cdot\text{mg}^{-1}\text{Sr}$ 、 SrCl_2)を用いた。各実験のSrの濃度は $1.1\times 10^{-4}\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ である。結果をFig. 5に示す。

^{90}Sr のDFはオルトチタン酸スラリーの濃度とともに高くなる。 $5\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ではDF 10^2 、 $110\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ ではDF 10^3 である。しかしいずれもVHLW処理に必要なDF 10^4 以上は得られなかった。一方 α 核種のDFはオルトチタン酸スラリーの濃度とともに低下する。 $5\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ から $110\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ の範囲ではこのDFの差は約50倍である。

目的としたDF 10^4 を確保するにはこの実験範囲以上にオルトチタン酸の濃度を増すか、低い濃度でバッチ式吸着と濾過を反復する必要がある。廃棄物の増量を避けることを考慮すると反復吸着の方が有利であって、さらには α 核種のDFの低下も防ぐことになる。 $50\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ の濃度バッチ式吸着を2回反復すると ^{90}Sr のDFは 1.6×10^4 となり、ほぼ目的とした値が得られる計算となる。

pHとDFの関係はアルカリ側が有効であることがMHLW処理実験の中で明らかとなっていることから特に実験は行わなかった。

VHLW-I 50mlを用いオルトチタン酸スラリーの濃度を $10\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ 、 $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度を 2.5×10^{-3} モル、pH 8.3として攪拌時間と各核種のDFの関係を実験で求めた。ここでも ^{85}Sr をトレーサとして使用した。実験結果をFig. 6に示す。スターラーによる攪拌中に溶液のpHは約0.5程度酸性側に変動するので随時pHを約8に調整した。

^{90}Sr のDFは60分攪拌後では約 4×10^2 となり120分後でも大きな変化はない。 ^{137}Cs のDFは時間とともに少しずつ高くなる傾向を示すが大きな差は生じない。60分後の ^{137}Cs のDFは 2.5×10^2 程度である。 ^{106}Ru のDFは約20、 ^{125}Sb は 10^2 で一定であって攪拌時間によるDFの変化はない。 ^{144}Ce に関してはFig. 5には示していないが 10^5 以上のDFで一定である。攪拌時間を90分以上とすれば、各核種の除去効果は平衡に達する。

2.4 濾過条件

中和・共沈・バッチ式吸着によるVHLWの処理では、この工程で生じる沈殿の濾過性が問題となる。沈殿の粒径であるが、ウランの中和沈殿の $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ と $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ はG-3(20~30 μm)のガラスフィルターから沈殿の一部が通過する。G-4(5~10 μm)では濾過漏れがなく固液分離できる。中和・共沈・吸着後の濾過には5~10 μm 以下の保留粒子径のフィルターを用いなければならない。 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ はウラン濃度が高いことからその生成量は多く、さらに

$\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ と添加量の多いオルトチタン酸スラリーを同時に一括して滲過するためには、固液分離には広い滲過面積と比較的大きな滲過容器を必要とする。

実際の処理の滲過条件を把握するため、滲過速度、単位面積当りの処理液量、沈殿物の生成量について検討した。Fig. 7に 1.9MNaNO_3 、 $2.5 \times 10^{-3}\text{MNi}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、オルトチタン酸 $53\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ とした溶液の滲過状況を示す。比較の意味で同じウラン濃度の 1.9MNaNO_3 中和液の滲過状況も示す。沈殿の滲過にはG-4ガラスフィルター（直径40mm）を用い約75cmHgの減圧度で滲過した。

両者とも約10分後では滲過速度は平衡となり通液量は一定となる。この状況の滲過速度は、共沈・吸着が $0.086\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ のみが $0.11\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$ である。このフィルターの滲過限界を80mlとすると中和・共沈・吸着後の溶液の処理量は $6.4\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2}$ （VHLW $3.2\text{ml} \cdot \text{cm}^{-2}$ ）となりVHLW 124ℓに対して $3.9 \times 10^4\text{cm}^2$ の滲過面積を必要とする。発生する見掛けの沈殿体積はVHLW 50mlに対して、 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 沈殿のみでは約4ml、共沈吸着では約8mlである。 $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沈殿とオルトチタン酸粉末による体積増加分は約4mlとなり、約2倍の固体廃棄物が発生する。VHLW全量に対しては18ℓの廃棄物量となる。

2.5 亜鉛粉-活性炭カラムによる ^{106}Ru の除去

中和滲過とゼオライトカラムによりU、 ^{239}Pu 、 ^{144}Ce 、 ^{155}Eu 、 ^{147}Pm 、 ^{125}Sb 、 ^{137}Cs の大部分と ^{106}Ru の一部を除去した溶液に HNO_3 を加えpH 2として、亜鉛粉と活性炭各3gを混合充填した直径18mmのカラムに通液した。VHLW-Iの2倍希釈液の 1.9MNaNO_3 溶液200mlを通液したときのDFと通液量との関係をFig. 8に示す。流出液中の ^{106}Ru は通液量120mlまではGe(Li)検出器（ 134cm^3 ）を利用した測定で検出限界以下であってDF 2.5×10^2 以上である。さらに通液量を増すとDFは低下し、200mlでは40程度となる。通液前の工程でDF 18程度が得られていることから、これを加えると通液量120mlでは合計のDFは 5×10^3 程度となる。

VHLW-II中の ^{106}Ru を低レベル放射性廃液の濃度以下とするに必要なDFは 5×10^3 以上である。MHLWの実際処理では亜鉛粉2.5kg-活性炭1.5kgを混合充填した直径149mm、容量5ℓのカラムを用いた。VHLWの大量処理でもこのカラムを使用する計画である。亜鉛粉-活性炭各3gのカラムの処理能力をVHLW-Iの2倍希釈液120mlとすると、容量5ℓのカラムの処理能力は活性炭の使用量の比から500倍となり60ℓとなる。Fig. 9にMHLWの処理における通液と洗浄の反復使用の状況を示す。VHLWの処理でも洗浄による除去性能の回復効果は期待できる。したがって通液量60ℓ以内で通液、洗浄をくり返すならば ^{106}Ru のDFは 5×10^3 以上を廃液処理が完了するまで確保できることになる。亜鉛粉-活性炭カラムはpH 2の溶液を通液するなら塩濃度の影響がないと判断した。

2.6 亜鉛粉-活性炭カラムによる ^{106}Ru 以外の核種の除去

VHLWの中和滲液には微量ながら α 核種、 ^{144}Ce 、 ^{125}Sb などが検出される。亜鉛粉-活性炭カラムの注入液はカラム内でpH 7~10のアルカリ性となることから、これら核種が活性炭によ

り吸着されると考え実験を行った。VHLW-II 100ml に30% Tri-n-Butyl phosphate - ケロシン 100ml を加え、スターラーにより攪拌して ^{239}Pu と U を抽出除去した。水相を分離後これに 10M NaOH を加えて pH 1.5 としたのち、さらに 300ml に希釈して 1.5M NaNO₃ 溶液に調整した。この溶液 100ml を亜鉛粉-活性炭各 3g のカラムに通液した。抽出工程での α 核種の DF は 14 である。このため水相には少量の α 核種を含んでいる。カラム通過前後の Ge(Li) 検出器による γ 線スペクトルとシリコン半導体検出器による α 線スペクトルについて Fig. 10 と Fig. 11 に示す。

カラムの通過液には ^{238}U (4.19MeV) ^{234}U (4.77MeV) ^{239}Pu (5.16MeV) は検出されず α 核種の DF は 340 以上であった。通過前の低エネルギーの α 線スペクトルは、測定試料の塩濃度が高いため試料の自己吸収により生じるスペクトルである。カラム通過後の低エネルギー部分のスペクトルもこれと同様である。通過液の γ 線スペクトルには ^{137}Cs のみが検出されその他の核種は検出限界以下である。この実験では ^{106}Ru の DF として 1.6×10^4 以上が得られた。これは種々の化学形のルテニウム化合物の全てを吸着除去していることを示す。亜鉛粉-活性炭カラムは Ru の化学形に影響を受けずに ^{106}Ru を除去するものと考えられる。その他の核種については、 ^{144}Ce は DF 1.9×10^5 以上、 ^{155}Eu は DF 4.9×10^3 以上、 ^{125}Sb は DF 2.2×10^3 以上が得られた。 ^{147}Pm は ^{144}Ce 、 ^{155}Eu と同属であるから同様に除去されていると考える。pH 1.5 の注入液は通液中に pH 8.4 に変化している。

以上の結果から、亜鉛粉-活性炭カラムは ^{137}Cs 、 ^{90}Sr を除いて U、 ^{239}Pu 、 ^{144}Ce 、 ^{155}Eu 、 ^{125}Sb 、 ^{106}Ru 、 ^{147}Pm をほぼ完全に除去し得る性能を有していることが確認された。

2.7 開発実験の結果と処理方式

基礎実験をもとに組み立てた処理工程を Fig. 12 に示す。この工程は VHLW を NaOH で中和後、 $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ による共沈とオルトチタン酸スラリーによるバッチ式吸着を、亜鉛粉-活性炭カラムの工程を挟んだ一次と二次の 2 回に分けた方式としている。一次共沈と吸着剤の濃度を 2.5×10^{-3} モル、 $53 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ とし二次共沈と吸着剤の濃度を 10^{-3} モル、 $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ とした。一次の濃度を高く二次を低くしたのは一次共沈・吸着後の一次濾過器に MHLW 処理に用いた 18 ㍓の容器を用い、二次濾過器には沈殿物の収納容積が 1.5 ㍓の小容積の市販品を 3 基用いる計画にしたためである。

Fig. 3 から計算上得られる ^{137}Cs の DF は $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の濃度が 2.5×10^{-3} モルと 10^{-3} モルであるから $6 \times 10^2 \times 10^2 = 6 \times 10^4$ となる。 ^{90}Sr については Fig. 4 よりオルトチタン酸の濃度が $53 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ と $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ であるから $4 \times 10^2 \times 10^2 = 4 \times 10^4$ となる。この工程による実験結果を Table 2 に示す。

亜鉛粉-活性炭カラムの工程後では ^{144}Ce 、 ^{155}Eu 、 ^{125}Sb 、 ^{106}Ru が Ge(Li) (134 cm^3) 検出器の検出限界以下に減少し、 α 核種も検出されていない。全工程後では ^{137}Cs の DF 3.7×10^4 、 ^{106}Ru の DF 10^4 以上、 α 核種の DF 1.6×10^4 以上が得られている。 ^{85}Sr は検出限界以下であることから ^{90}Sr の DF は 4×10^3 以上である。 α 核種を除く他の全核種の DF を示す $\beta - \gamma$ の DF は全工程後では 6.3×10^4 である。 $\beta - \gamma$ の DF は低レベル放射性廃液の濃度以下とするに

必要なVHLW-Iの値の 4.8×10^4 より高いがVHLW-IIの 8.9×10^4 より幾分低い結果となっている。これは ^{90}Sr の除去が完全でないためである。 ^{90}Sr を除き他の核種は低レベル放射性廃液の基準の濃度以下となる。亜鉛粉-活性炭カラムにより発生する $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿は二次滲過工程で除去できる。亜鉛粉-活性炭カラムを二次滲過の前工程としたのはこのためでもある。VHLWの γ 線スペクトルをFig.13に、各工程の通過液の γ 線スペクトルをFig.14に示す。このスペクトルから各核種が3段階の工程で除去されているのが理解できる。最終工程後では処理前の廃液に含まれていた核種の γ 線は全く検出されなかった。

二次共沈・吸着後の滲過により発生する見掛けの沈殿量はVHLW100ml当り3.8mlである。この沈殿のG-4ガラスフィルターによる滲過速度は $0.31 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ である。一次滲過に比べて二次滲過より発生する見掛けの沈殿量はオルトチタン酸の濃度が約5分の1であるため、約4分の1であって滲過速度も約4倍早い。

これらの結果からVHLWを中和・共沈・吸着・滲過と亜鉛粉-活性炭カラムにより処理できると判断した。VHLWの全量処理に必要なオルトチタン酸の総量は約15kgである。発生する見掛けの沈殿量は計算上一次滲過が18ℓ、二次滲過が6ℓとなる。亜鉛粉-活性炭カラムにはMHLWの処理に用いたのと同じ5ℓのカラムを利用するので、これらVHLW全量処理より発生する固体廃棄物の総量は29ℓとなり減容比は4.3となる。

3. 実廃液の処理

VHLWの処理装置にはMHLWの処理に用いた容器やカラムを再利用した。このため処理装置は組込むセルの容積とMHLW処理容器の容積の制約を受ける。処理容器の容量が35ℓ~40ℓであることからFig.12に示した工程の処理液量を約300倍とし、中和後の NaNO_3 の濃度を約1.9モルとしているためVHLWの処理液量はVHLW-Iで15ℓ/Run、VHLW-IIで12.5ℓ/Runとした。

3.1 処理装置

RI製造棟309室の3基のセルに処理装置を組込んだ。このセルは鉛厚10cm、高さ1.2m、巾0.9m、長さ1.4mである。処理装置の系統図をFig.15に示す。この装置は(1)各VHLWタンクからの吸上系と受槽、(2)中和と一次共沈吸着のための槽と試薬注入系、(3)一次滲過系統、(4)亜鉛粉-活性炭カラム系、(5)二次共沈吸着槽と滲過系、(6)さらに各工程の除去能力確認のための試料の採取系統より構成されている。各槽には必要に応じて攪拌器、液面検知器、pHメータなどを取付けている。一次滲過系統は減圧滲過系と加圧滲過系のスラリーポンプを組込んだ。一次と二次の加圧滲過系統には滲過圧力の自動調節器を取付け一定圧力以下の断続した連続運転を可能とした。特に問題となる一次滲過工程において減圧系の滲過ではフィルターの目詰まりから流速の低下を生じる。この状態では滲過槽中に沈殿物が固体としてではなくスラリーとして存在し固体廃棄物としての処理が不可能となる。加圧滲過系ではフィルターの目詰まりから滲過圧力が上昇

必要なVHLW-Iの値の 4.8×10^4 より高いがVHLW-IIの 8.9×10^4 より幾分低い結果となっている。これは ^{90}Sr の除去が完全でないためである。 ^{90}Sr を除き他の核種は低レベル放射性廃液の基準の濃度以下となる。亜鉛粉-活性炭カラムにより発生する $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿は二次滲過工程で除去できる。亜鉛粉-活性炭カラムを二次滲過の前工程としたのはこのためでもある。VHLWの γ 線スペクトルをFig.13に、各工程の通過液の γ 線スペクトルをFig.14に示す。このスペクトルから各核種が3段階の工程で除去されているのが理解できる。最終工程後では処理前の廃液に含まれていた核種の γ 線は全く検出されなかった。

二次共沈・吸着後の滲過により発生する見掛けの沈殿量はVHLW100ml 当り3.8mlである。この沈殿のG-4 ガラスフィルターによる滲過速度は $0.31 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ である。一次滲過に比べて二次滲過より発生する見掛けの沈殿量はオルトチタン酸の濃度が約5分の1であるため、約4分の1であって滲過速度も約4倍早い。

これらの結果からVHLWを中和・共沈・吸着・滲過と亜鉛粉-活性炭カラムにより処理できると判断した。VHLWの全量処理に必要なオルトチタン酸の総量は約15kgである。発生する見掛けの沈殿量は計算上一次滲過が18 ℓ 、二次滲過が6 ℓ となる。亜鉛粉-活性炭カラムにはMHLWの処理に用いたのと同じ5 ℓ のカラムを利用するので、これらVHLW全量処理より発生する固体廃棄物の総量は29 ℓ となり減容比は4.3となる。

3. 実廃液の処理

VHLWの処理装置にはMHLWの処理に用いた容器やカラムを再利用した。このため処理装置は組込むセルの容積とMHLW処理容器の容積の制約を受ける。処理容器の容量が35 ℓ ~40 ℓ であることからFig.12に示した工程の処理液量を約300倍とし、中和後の NaNO_3 の濃度を約1.9モルとしているためVHLWの処理液量はVHLW-Iで15 ℓ/Run 、VHLW-IIで12.5 ℓ/Run とした。

3.1 処理装置

RI製造棟309室の3基のセルに処理装置を組込んだ。このセルは鉛厚10cm、高さ1.2m、巾0.9m、長さ1.4mである。処理装置の系統図をFig.15に示す。この装置は(1)各VHLWタンクからの吸上系と受槽、(2)中和と一次共沈吸着のための槽と試薬注入系、(3)一次滲過系統、(4)亜鉛粉-活性炭カラム系、(5)二次共沈吸着槽と滲過系、(6)さらに各工程の除去能力確認のための試料の採取系統より構成されている。各槽には必要に応じて攪拌器、液面検知器、pHメータなどを取付けている。一次滲過系統は減圧滲過系と加圧滲過系のスラリーポンプを組込んだ。一次と二次の加圧滲過系統には滲過圧力の自動調節器を取付け一定圧力以下の断続した連続運転を可能とした。特に問題となる一次滲過工程において減圧系の滲過ではフィルターの目詰まりから流速の低下を生じる。この状態では滲過槽中に沈殿物が固体としてではなくスラリーとして存在し固体廃棄物としての処理が不可能となる。加圧滲過系ではフィルターの目詰まりから滲過圧力が上昇

するが圧力上限と下限をもつ接点付圧力計を用いて設定し、その範囲内で電気信号によりスラリーポンプを断続的に自動運転できるようにした。これにより沈殿物の完全な移送が可能である。二次滲過系はスラリー濃度が低いことから単独系とし、 $1.5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ の液移送能力を持つダイヤフラム式ポンプを用いた。また一次滲過系には N_2 ガス加圧系を取付け固体廃棄物として搬出する前に滲過槽内の水分を十分に除去する系統とした。

一次滲過槽にはMHLW処理の電解で生じる沈殿滲過と同じ滲過槽を用いた。Fig. 16にこの槽の構造を示す。内部にはセルロース繊維にエポキシ樹脂を含浸させたプリーツ状のフィルターを5本並列に組込んでいる。このフィルターの全滲過面積は $1.7 \times 10^4 \text{ cm}^2$ 、保留粒子径は $3 \mu\text{m}$ である。沈殿の収納容積は 14 l である。 ^{235}U の廃棄量は1槽当り 15 g を上限として核燃料管理をしている。これに相当するVHLW量は 25 l である。 25 l のVHLWより発生する見掛けの沈殿量は 3.8 l となり、滲過容器は十分な収納容積を備えている。使用後の滲過槽は N_2 ガスを流し水分を除いたのち、気密にして遮蔽容器に収納した状態で処理場に輸送し保管廃棄される。ここでの長期保管を考慮してこの槽はステンレス鋼で製作し $3 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の水圧及び減圧にも耐えられる構造のものである。

二次滲過器には市販のプラスチックカートリッジフィルター3本を並列に設置した。フィルターは一次滲過槽に用いたものと同じである。この構造もFig. 16に示す。合計の滲過面積は 10^4 cm^2 、収納容積は 4.5 l である。沈殿の発生量から計算するとVHLW 118 l の処理能力となる。

オルトチタン酸粉末の供給には当初スラリーとしてダイヤフラムポンプを用いる予定であったがパイプ中に閉塞状態を生じ完全な注入移送は不可能であった。このため二次滲過器のプラスチックハウジングに粉末を入れ、 N_2 ガスで加圧移送する方式に変更した。二次の共沈・吸着・滲過の沈殿移送でも同様な問題が生じたので、ボールミルで粒度分布を小粒径側として使用した。Table 3に両者の粒度分布を示す。

亜鉛粉-活性炭カラムの構造についてはFig. 17に示す。このカラムの直径は 149 mm 、高さ 368 mm 、であって吸着体の充填部の容量は 5 l である。胴部は透明塩化ビニール製とし内部を観察できる構造とした。カラムの下部にはステンレス鋼の金網を設け吸着体の流出を防いでいる。流体の注入口と出口にはクイックカップラを設けカラムの交換を容易とした。

3.2 処理工程

Table 4に処理工程を示す。この処理工程をFig. 15に示した装置図に従い説明する。VHLWを①の受槽に減圧で吸上げ②の一次共沈・吸着槽に移す。受槽の洗浄液を移したのち 10 M NaOH を加え $\text{pH} 6$ 程度としこれに $0.5 \text{ M K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ と $1 \text{ M Ni}(\text{NO}_3)_2$ を加え約30分攪拌して $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の沈殿を熟成させる。さらに 4 M NaOH を加え $\text{pH} 8$ としオルトチタン酸粉末を N_2 ガスで加圧して供給する。希釈水を加え液量約 30 l としたのち90分間攪拌し ^{90}Sr の吸着を進行させる。 ^{90}Sr の吸着は60分後では一定となるが処理液量の増大と攪拌状態が基礎実験と異なるため、安全側の90分とした。吸着後③の一次滲過槽に減圧、またはスラリーポンプで沈殿物を移送し滲過する。一次共沈・吸着槽に洗浄水を入れ同様に移送する。

滲液を⑤ pH 調整槽に移し 1 M HNO_3 で $\text{pH} 2$ に調製する。その後⑥の亜鉛粉-活性炭カラムに

通液する。このカラムは亜鉛粉(60~80 mesh) 2.5 kgと活性炭(ツルミコール(株), GVA-100, 60~300 mesh) 1.5 kgを混合充填したものである。実験では1対1の割合で充填したカラムを用いたがここではMHLW処理時と同じ割合とするため、また多数回の反復使用をするため安全側の1.66倍とした。 ^{106}Ru の除去後pH2の HNO_3 溶液を通液してカラムを洗浄し次回の使用に備える。通過液と洗液を⑦の槽で一次共沈・吸着と同じ手順の二次共沈・吸着により、処理する。沈殿物を⑧の濾過器で二次濾過後、濾液中の α 核種濃度及び他の核種の濃度を測定し低レベル放射性廃液の基準以下であることを確認したのちRI棟の低レベル放射性廃液タンクに排出する。

3.3 処理結果

VHLWの処理は処理装置の組立後、通水試験、セミホット試験の装置稼動確認ののち廃液処理に移った。処理量はVHLW-I 15 ℓ /Run, VHLW-II 12.5 ℓ /Runを原則として行った。VHLW-Iは5Run, VHLW-IIは4Runの計9Runの処理で完了した。処理条件としてTable 4を原則としたがオルトチタン酸スラリーの濃度を変えてGM管測定によって ^{90}Sr のDFを推定した。

3.3.1 一次共沈・吸着・濾過工程の結果

VHLWの中和と一次共沈・吸着後の濾過にはRun4まで減圧系のみを用い減圧度75 cmHgで沈殿の移送を行った。1Runの処理液量30 ℓ の濾過時間は初回は15分程度であったが、2度目の濾過には約3時間を費やした。減圧濾過系のみでは濾過速度の低下からRun4で注入側の移送系に閉塞状態を生じ濾過不能となった。Run5以降は注入側にスラリーポンプを、出口側に真空ポンプを用い加圧と減圧で濾過をした。注入側の圧力は最大0.7 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ とした。この濾過方法によると濾過時間は2度目の濾過でも約40分程度で終了した。Run4で閉塞状態を生じた時点後からオルトチタン酸の添加量を1.6 kgから1.3 kgに減らした。Table 5に一次共沈・吸着・濾過工程の結果を示す。

$\beta-\gamma$ のDFは各Runを通じて約 10^3 と大きな差はない。オルトチタン酸スラリーの濃度を53 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ から43 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ に低下しても、ここでの単一工程のDFにはこの影響は現れていない。VHLW-IIの処理では ^{155}Eu , ^{106}Ru , ^{125}Sb のDFが高い値を示している。これはTable 1に示した各核種の濃度差によるものである。 ^{106}Ru のDFはVHLW-Iが約40~80, VHLW-IIが約400であって約5倍の差がある。VHLW-IIの ^{106}Ru の濃度はVHLW-Iの約2倍である。濃度比以上にDFの差が生じたことはVHLW-IIが共沈しやすい化学形のルテニウムをVHLW-Iより多く含んでいると推定される。この原因については不明である。

Run 1は全核種のDFが低い。これは条件の異なるコールド試験やセミホット試験にNo.1の濾過槽を用いており、濾過槽内に残留する溶液の液性の影響を受けたものと思われる。

一次濾過工程では濾過槽内の ^{235}U 量の制限から装置の稼動試験を含めVHLW全量処理に5個の濾過槽を用いた。濾過後の濾過槽には加圧した N_2 ガスを流し残留する廃液を追い出し密栓後に放射性廃棄物処理場に輸送し保管廃棄した。廃棄時の各槽の表面線量率は約3 $\text{R}\cdot\text{h}^{-1}$ であった。

3.3.2 亜鉛粉-活性炭カラム工程の結果

Table 6 に各Run 毎の ^{106}Ru , α , ^{144}Ce 等の DF を, Fig. 18 に各Run 毎の通液量と ^{106}Ru の DF の関係を示す。亜鉛粉-活性炭カラム工程後では一次滷過液に検出された α 核種, ^{144}Ce , ^{106}Ru が 4π ガスフロー α 線検出器と Ge(Li) (134 cc) 検出器の検出限界以下であった。Run 5 と 6 の ^{106}Ru の DF は 9 と 14 でありその前後の Run に比べ低下している。これはカラムで ^{106}Ru を除去したのちの洗浄不足に原因があり, 洗液移送系のバルブ操作とセル内の洗浄溜めとの配管ミスにより規定量の洗液が通液されていなかったためである。カラム洗浄の通液法を改良した後の Run では 10^2 以上の DF が得られている。カラム通過液が pH 10 以上に高いのは前回の Run の二次滷過の洗液の pH の影響を受けたためである。Photo 1 に使用後の亜鉛粉-活性炭カラムを示す。亜鉛の混入部は白色に変化している。

3.3.3 二次共沈・吸着・滷過工程の結果

二次滷過器の表面線量率は約 $2\text{ mR}\cdot\text{h}^{-1}$ である。Run 6 で容器が満たされたため新たなものと交換した。交換に際しては沈殿物とフィルターを滷過器内より取出し固体廃棄物として処理し, プラスチックハウジングは再び利用した。滷過圧力は Run を重ねるにつれて上昇したが $0.5\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で連続滷過をした。この工程の滷過に費やした時間は約 35 分が最長である。

Table 7 に二次共沈・吸着工程の結果を示す。カラム通過液に検出された ^{137}Cs と ^{106}Ru は検出限界以下まで除去されている。 $\beta-\gamma$ の DF は平均 20 程度であって滷液中には主に ^{90}Sr が残留している。

3.3.4 全処理工程の結果

Table 8 に全工程後の各核種の DF と放射能濃度を示す。全工程後の α 核種, ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{155}Eu , ^{125}Sb の VHLW-II の DF は VHLW-I よりも高い値を示している。これは各種の濃度差によるものでいずれの核種も完全に除去されている。全工程後に得られた DF は ^{137}Cs : $10^4 \sim 10^6$, ^{144}Ce : $10^5 \sim 10^6$ 以上, ^{155}Eu : $4 \times 10^3 \sim 10^4$ 以上, ^{125}Sb : $3 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3$ 以上, α 核種 : $10^5 \sim 10^6$ 以上, ^{106}Ru : $10^3 \sim 10^5$ である。 ^{144}Ce , ^{155}Eu の希土類が検出限界以下に除かれていることから同属の ^{147}Pm も同様と考えられる。GM 管測定による $\beta-\gamma$ の DF は Run 4 以後低下している。Run 4 では減圧滷過系の閉塞により長時間の滷過と原因追求の操作をしている。これが原因で DF の低下をもたらしたと考えられる。Run 5 以後の DF の低下はオルトチタン酸スラリーの濃度を低減させたためと考えられる。この結果 Run 4 以後では放射能濃度が $10^{-3}\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$ 以上となり低レベル放射性廃液の基準以上であって平均 2.5 倍高い。 ^{90}Sr の DF は最終廃液中の他の核種との濃度差が約 2 桁あることからこれらの影響を受けないとして約 6×10^3 と推定される。全工程後の各核種の濃度は α 核種 : $10^7 \sim 5 \times 10^{-8}\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$, ^{144}Ce : $10^4 \sim 6 \times 10^{-5}\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$, ^{137}Cs : $10^{-4} \sim 10^{-5}\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$, ^{106}Ru : $10^{-4} \sim 7 \times 10^{-5}\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$, ^{125}Sb : $10^{-5}\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$ と基準の濃度以下であった。

※ VHLW 全量処理後の亜鉛粉-活性炭カラムは約 2 年間放置し亜鉛と活性炭の炭素の電極間の電気化学的作用による水電解の発生ガスの測定を行った。水電解発生ガスの圧力は約 $0.5\text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で平衡となり徐々に低下した。

4. ま と め

^{235}U (n, f) ^{99}Mo による ^{99}Mo の製造により発生した VHLW を原研の低レベル放射性廃液の基準濃度以下に低減する目的で実施した処理技術の開発と実際の処理について報告した。VHLW は硝酸濃度約 4 モルであって U, ^{239}Pu , ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{125}Sb そして ^{144}Ce , ^{155}Eu , ^{147}Pm を含んでいる。その濃度は U が $23\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$, α 核種が最大で $0.05\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$, 他の核種は全体で最大 $89\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$ である。全廃液量は 124l であって含まれる核種, 濃度, 液性からして核燃料サイクル中の再処理プロセスより生じる中レベル廃液に相当する。

VHLW の処理上の問題は, 硝酸濃度と放射能濃度が高いことで高い DF を必要するとともにこの値を得る上での障害となる硝酸の濃度の低下または硝酸ナトリウムの影響を受けない方法の開発が必要であった。処理方式として VHLW の中和による $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の沈殿生成と $\text{Ni}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ による ^{137}Cs の共沈, オルトチタン酸スラリーによる ^{90}Sr の吸着について検討した。 ^{137}Cs の共沈と ^{90}Sr の吸着の方法は 1 回の工程では除去性能が低いことから処理を繰り返し目標の除染係数を得ることとした。含まれる FP の中で除去の最も困難な ^{106}Ru に対しては亜鉛粉-活性炭カラムを用いた。他核種に対する除去実験ではこの吸着体はランタニドの ^{144}Ce , ^{155}Eu , ^{147}Pm , アクチニドの ^{239}Pu , U, 白金族の ^{106}Ru をほぼ完全に除去することが認められた。容量 5l の処理に用いた亜鉛粉-活性炭カラムの除去性能は基礎実験と同様であって, ^{106}Ru を Ge(Li) 検出器の検出限界以下まで除去した。このことから亜鉛粉-活性炭カラムはニトロシルルテニウム化合物の全溶存種に対し除去性能を有しているといえる。

実際の処理には VHLW の中和の後に一次共沈・吸着と滲過分離を行い, 亜鉛粉-活性炭カラムの通過液を二次共沈・吸着・滲過分離する処理方式とした。この方法では一次共沈・吸着・滲過の工程で各核種に対して $10^2\sim 10^4$ の DF が得られ, 高レベル固体廃棄物を一個所に集中できる。また希釈して MHLW 処理法によるよりも大巾に処理時間を短縮し, 処理工程の管理を容易とした。

全工程で得られる各核種の DF は α 核種: $10^5\sim 10^6$ 以上, ^{144}Ce : $10^5\sim 10^6$ 以上, ^{137}Cs : $10^4\sim 10^6$, ^{155}Eu : $10^3\sim 10^4$ 以上, ^{125}Sb : $10^3\sim 10^4$ 以上, ^{106}Ru : $10^4\sim 10^5$ 以上である。 ^{90}Sr の DF は標準処理工程では約 10^4 であって目的とした値の約 $1/2$ の除去性能であった。その他の核種は低レベル放射性廃液の基準の濃度以下である。全工程後の処理液中には VHLW 原液に存在する核種の γ 線と α 線のスペクトルは検出されていない。

使用済燃料再処理施設から生ずる放射性廃液の蒸発濃縮法による各核種の除染係数は約 10^4 である。開発した処理方式はこれと同等の除去性能を有している。 ^{106}Ru に対しては検出限界以下に除去していることからさらに優れた方法と言える。

この方法の問題点は共沈・吸着工程の沈殿物の発生量が多いことで, 見掛けの沈殿量と亜鉛粉-活性炭の充填体積からでは減容比は約 4~5 である。用いた滲過容器の全容積と亜鉛粉-活性炭カラム容積の合計からでは約 1.5 となる。一次滲過系の閉塞からオルトチタン酸スラリーの濃度を減らした。 ^{90}Sr の DF はスラリー濃度に対応して低下していることから, 実験結果と同様

と考えられるので、さらに高いDFを得るには吸着工程のオルトチタン酸スラリーの濃度を高める必要がある。

謝 辞

^{106}Ru の化学形の検定と処理方法の開発に御援助いただいた原子炉化学部燃焼率測定開発室の佐藤忠氏及びオルトチタン酸の粉末を製造していただいた三菱化成工業(株)柴田和博参事を始めとする皆様に厚くお礼を申し上げます。

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, 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
“ $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ 製造廃液の処理技術-II(中レベル廃液の処理結果)” JAERI-M 83-197(1983)
- 3) 石原健彦, 松村 隆, 桑島謙臣, 瀬川 猛, 都築清次, 市川龍資, 浜田達二, 日本原子力学会誌“特集, 放射性廃棄物の処理処分” No.4 Vol 14(1972)
- 4) 久保田益光, 山口五十夫, 中村治人, 岡田賢造, 水野文夫, 佐藤淳和, “群分離法の開発: 無機イオン交換体カラム法による ^{90}Sr 及び ^{137}Cs を含む廃液の処理法の開発” JAERI-M 82-144(1982)
- 5) 中村治人, 本木良蔵, 川上 泰, 本石章司, 宮崎和英, 佐藤淳和, “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)
- 6) Nakamura, H., Motoki, R., Sato, T et al. : “Removal of Ru-106 with zinc-charcoal column” IAEA WMRA 13 p128 (1982)
- 7) 星野忠也, 渡利一夫, “核燃料再処理工程における放射性ルテニウム” 化学の領域28-3 (1974)
- 8) 吾勝永子 “ニトロシルルテニウムニトロ錯体の化学” JAERI-M 9159(1980)
- 9) 古屋仲芳男, 京都大学学位論文(1980年3月) “フローテーション法による放射性廃液処理に関する基礎的研究”

と考えられるので、さらに高いDFを得るには吸着工程のオルトチタン酸スラリーの濃度を高める必要がある。

謝 辞

^{106}Ru の化学形の検定と処理方法の開発に御援助いただいた原子炉化学部燃焼率測定開発室の佐藤忠氏及びオルトチタン酸の粉末を製造していただいた三菱化成工業(株)柴田和博参事を始めとする皆様に厚くお礼を申し上げます。

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, 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
“ $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ 製造廃液の処理技術-II (中レベル廃液の処理結果)” JAERI-M 83-197 (1983)
- 3) 石原健彦, 松村 隆, 桑島謙臣, 瀬川 猛, 都築清次, 市川龍資, 浜田達二, 日本原子力学会誌“特集, 放射性廃棄物の処理処分” No.4 Vol 14 (1972)
- 4) 久保田益光, 山口五十夫, 中村治人, 岡田賢造, 水野文夫, 佐藤淳和, “群分離法の開発: 無機イオン交換体カラム法による ^{90}Sr 及び ^{137}Cs を含む廃液の処理法の開発” JAERI-M 82-144 (1982)
- 5) 中村治人, 本木良蔵, 川上 泰, 本石章司, 宮崎和英, 佐藤淳和, “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)
- 6) Nakamura, H., Motoki, R., Sato, T et al. : “Removal of Ru-106 with zinc-charcoal column” IAEA WMRA 13 p 128 (1982)
- 7) 星野忠也, 渡利一夫, “核燃料再処理工程における放射性ルテニウム” 化学の領域 28-3 (1974)
- 8) 吾勝永子 “ニトロシルルテニウムニトロ錯体の化学” JAERI-M 9159 (1980)
- 9) 古屋仲芳男, 京都大学学位論文 (1980年3月) “フローテーション法による放射性廃液処理に関する基礎的研究”

と考えられるので、さらに高いDFを得るには吸着工程のオルトチタン酸スラリーの濃度を高める必要がある。

謝 辞

^{106}Ru の化学形の検定と処理方法の開発に御援助いただいた原子炉化学部燃焼率測定開発室の佐藤忠氏及びオルトチタン酸の粉末を製造していただいた三菱化成工業(株)柴田和博参事を始めとする皆様に厚くお礼を申し上げます。

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, 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 “ $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ 製造廃液の処理技術-II (中レベル廃液の処理結果)” JAERI-M 83-197 (1983)
- 3) 石原健彦, 松村 隆, 桑島謙臣, 瀬川 猛, 都築清次, 市川龍資, 浜田達二, 日本原子力学会誌 “特集, 放射性廃棄物の処理処分” No.4 Vol.14 (1972)
- 4) 久保田益光, 山口五十夫, 中村治人, 岡田賢造, 水野文夫, 佐藤淳和, “群分離法の開発: 無機イオン交換体カラム法による ^{90}Sr 及び ^{137}Cs を含む廃液の処理法の開発” JAERI-M 82-144 (1982)
- 5) 中村治人, 本木良蔵, 川上 泰, 本石章司, 宮崎和英, 佐藤淳和, “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)
- 6) Nakamura, H., Motoki, R., Sato, T et al. : “Removal of Ru-106 with zinc-charcoal column” IAEA WMRA 13 p128 (1982)
- 7) 星野忠也, 渡利一夫, “核燃料再処理工程における放射性ルテニウム” 化学の領域28-3 (1974)
- 8) 吾勝永子 “ニトロシルルテニウムニトロ錯体の化学” JAERI-M 9159 (1980)
- 9) 古屋伸芳男, 京都大学学位論文 (1980年3月) “フローテーション法による放射性廃液処理に関する基礎的研究”

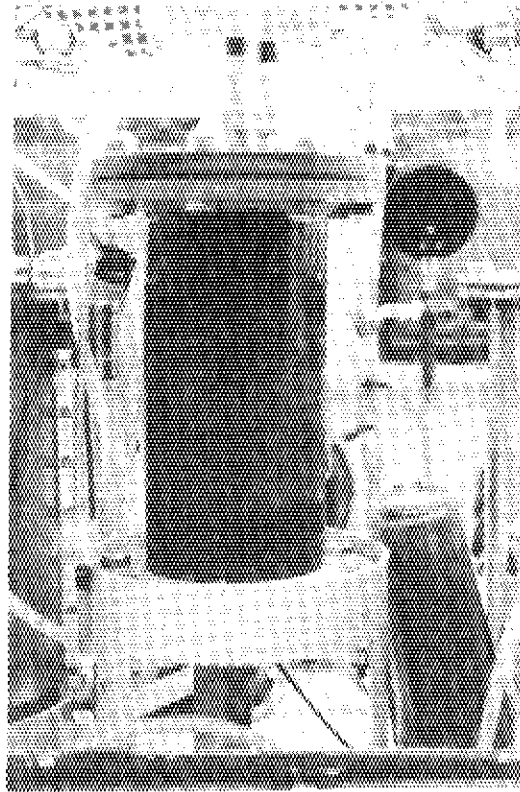


Photo. 1 Zinc-charcoal column

Table 1 Activity concentration of VHLW (Assayed in July 1981) and decontamination factor necessary for the low level liquid waste

Nuclide	V H L W - I		V H L W - II	
	Concentration ($\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$)	D F	Concentration ($\mu\text{Ci}\cdot\text{ml}^{-1}$)	D F
^{106}Ru	2.5	2.5×10^3	5	5×10^3
^{137}Cs	11	"	14	"
^{144}Ce	22	"	55	"
^{125}Sb	0.22	0.2 "	0.34	0.3 "
^{155}Eu	0.21	0.2 "	0.28	0.3 "
^{90}Sr	11	11 "	14	14 "
^{147}Pm	~ 3	3 "	~ 3	3 "
α	0.03	0.6 "	0.05	1 "
$\beta-\gamma$	48	48 "	89	89 "

Concentration of Uranium : $23 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$

Normality of HNO_3 : VHLW-I 3.8 M , VHLW-II 4.5 M

Volume of VHLW : VHLW-I 73 ℓ , VHLW-II 51 ℓ

Table 2 Decontamination factor obtained with each process in experimental scale

Nuclide Process	α	$\beta - \gamma$	^{144}Ce	^{155}Eu	^{137}Cs	^{106}Ru	^{125}Sb	* $^{90}\text{Sr} (^{85}\text{Sr})$
Coprecipitation Adsorption Filtration	6.4×10^2	3.9×10^2	6.2×10^3	1.7×10^3	1.9×10^3	27	1.3×10^2	2.9×10^2
Zinc - charcoal Column	> 26	7	47	> 5	1	> 350	> 34	2
Coprecipitation Adsorption Filtration	ND	24	ND	ND	19	ND	ND	> 7
After the total treatment procedure	$> 1.6 \times 10^4$	6.3×10^4	$> 3.0 \times 10^5$	$> 8.0 \times 10^4$	3.7×10^4	$> 10^4$	$> 4.0 \times 10^3$	$> 4.0 \times 10^3$

* Activity of ^{85}Sr tracer : 0.026 mCi (1.2 mCi·mg⁻¹ Sr)

Concentration of Sr : 1.1×10^{-4} mg·ml⁻¹

Table 3 Distribution of orthotitanic acid particles for ^{90}Sr adsorption

Particle size (mesh)	Primary adsorption (%)	Secondary adsorption (%)
50 ~ 100	25.6	15.7
100 ~ 200	55.9	71.7
< 200	18.5	12.6

(Weight percent)

Table 4 Treatment method of VHLW

Treatment Process	Treatment Condition	Treatment Process	Treatment Condition
Volume of VHLW	VHLW-I 15 ℓ, VHLW-II 12.5 ℓ	Zinc-charcoal column	0.2 ℓ·min ⁻¹ (1.1 cm·min ⁻¹) (Zinc 2.5 kg) (Charcoal 1.5 kg)
Washing	H ₂ O 5 ℓ	Column washing	pH 2 HNO ₃ 3 ℓ 0.2 ℓ·min ⁻¹ (1.1 cm·min ⁻¹)
Neutralization Coprecipitation	10M NaOH ~ 5.6 ℓ, ~ pH 6 0.5M K ₄ [Fe(CN) ₆] 0.15 ℓ 1M Ni(NO ₃) ₂ 0.15 ℓ	Adjustment of pH	1M HNO ₃ ~ 0.15 ℓ, ~ pH 6
Mixing	30 min	Coprecipitation	0.5M K ₄ [Fe(CN) ₆] 0.06 ℓ 1M Ni(NO ₃) ₂ 0.06 ℓ
Adjustment of pH	4M NaOH ~ 0.1 ℓ, ~ pH 8	Adjustment of pH	4M NaOH ~ 0.1 ℓ ~ pH 8
Adsorption	Ortho H ₄ TiO ₄ 1.6 kg	Mixing	30 min
Dilution	H ₂ O 4 ℓ	Adsorption	Ortho H ₄ TiO ₄ 0.3 kg
Mixing	90 min	Mixing	90 min
Filtration		Filtration	
Washing	H ₂ O 3 ℓ	Washing	pH 8 solution 3 ℓ
Adjustment of pH	1M HNO ₃ ~ 0.15 ℓ, pH 2	Assay	

Table 5 Results of primary filtration process after neutralization, coprecipitation and adsorption

Run No	Volume(%)	pH	H ₄ TiO ₄ (kg)	Filter	α DF	β-γ DF	¹⁴⁴ Ce DF	¹⁵⁵ Eu DF	¹³⁷ Cs DF	¹⁰⁶ Ru DF	¹²⁵ Sb DF
1	VH-I, 10	8.3	1.5	NO.1	1.7 × 10 ³	8.5 × 10 ²	6.0 × 10 ²	2.7 × 10 ²	9.0 × 10 ²	7.6 × 10	5.8 × 10 ²
2	" 15	8.2	1.6	NO.1	4.7 × 10 ³	1.1 × 10 ³	6.7 × 10 ³	5.6 × 10 ³	1.3 × 10 ³	5.6 × 10	3.0 × 10 ³
3	" 15	7.7	1.6	NO.2	4.8 × 10 ³	7.0 × 10 ²	2.3 × 10 ³	5.6 × 10 ³	2.8 × 10 ³	7.5 × 10	7.3 × 10 ²
4	" 15	8.2	1.6	NO.2	1.5 × 10 ⁴	1.1 × 10 ³	7.0 × 10 ³	5.6 × 10 ³	6.2 × 10 ³	4.2 × 10	3.0 × 10 ³
5	" 16	8.4	1.3	NO.2	2.2 × 10 ⁴	1.1 × 10 ³	1.6 × 10 ⁴	5.9 × 10 ³	4.3 × 10 ³	8.3 × 10	5.2 × 10 ²
6	VH-II, 12.5	8.2	1.3	NO.3	4.8 × 10 ⁴	1.4 × 10 ³	8.0 × 10 ³	1.5 × 10 ⁴	6.0 × 10 ³	3.5 × 10 ²	7.8 × 10 ³
7	" 12.5	8.0	1.3	NO.3	3.4 × 10 ⁴	1.8 × 10 ³	1.2 × 10 ⁴	1.5 × 10 ⁴	4.6 × 10 ³	4.7 × 10 ²	7.8 × 10 ³
8	" 12.5	8.0	1.3	NO.4	2.5 × 10 ⁴	7.9 × 10 ²	3.3 × 10 ³	1.5 × 10 ⁴	1.7 × 10 ³	3.3 × 10 ²	7.8 × 10 ³
9	" 13	8.1	1.3	NO.4	3.7 × 10 ⁴	1.1 × 10 ³	7.8 × 10 ³	1.5 × 10 ⁴	4.9 × 10 ³	4.8 × 10 ²	8.0 × 10 ²

Table 6 Results of zinc-charcoal column process

Run No	Change of pH	α DF	β-γ DF	¹⁴⁴ Ce DF	¹⁵⁵ Eu DF	¹³⁷ Cs DF	¹⁰⁶ Ru DF	¹²⁵ Sb DF
1	1.7 - 7.4	38	5	270	15	7	180	6
2	1.7 - 10.4	14	9	26	ND	1	320	ND
3	1.5 - 10.7	14	2	76	ND	2	320	4
4	2.0 - 10.5	3	1	25	ND	1	110	ND
5	2.0 - 10.5	6	2	12	ND	2	9	6
6	2.0 - 10.4	20	2	100	ND	3	14	ND
7	1.9 - 7.6	28	1	75	ND	2	150	ND
8	2.1 - 8.2	35	2	280	ND	2	210	ND
9	2.0 - 7.9	26	2	120	ND	1	140	9

ND : Not detected

Table 7 Results of secondary filtration process after coprecipitation and adsorption

Run No	pH	H ₄ TiO ₄ (kg)	Filter	α DF	β - γ DF	¹⁴⁴ Ce DF	¹⁵⁵ Eu DF	¹³⁷ Cs DF	¹⁰⁶ Ru DF	¹²⁵ Sb DF
1	8.0	0.3	No.1	ND	26	ND	ND	35	ND	ND
2	8.2	0.3	No.1	"	41	"	"	20	"	"
3	8.1	0.3	No.1	"	190	"	"	59	"	"
4	8.4	0.3	No.1	"	14	"	"	49	4	"
5	8.4	0.2	No.1	"	18	"	"	48	2	"
6	8.2	0.2	No.2	"	18	"	"	58	20	"
7	8.2	0.2	No.2	"	11	"	"	100	ND	"
8	8.2	0.2	No.2	"	30	"	"	32	"	"
9	8.2	0.2	No.2	"	25	"	"	49	"	"

ND : Not detected

Table 8 Decontamination factor and concentration of nuclides after treatment of VHLW

Item	Run No	α	$\beta - \gamma$	^{144}Ce	^{155}Eu	^{137}Cs	^{106}Ru	^{125}Sb
Total decontamination factor	1	6.3×10^4	1.0×10^5	1.6×10^5	4.1×10^3	2.2×10^5	1.3×10^4	3.5×10^3
	2	6.6×10^4	4.1×10^5	1.7×10^5	5.6×10^3	2.6×10^4	1.8×10^4	3.0×10^3
	3	6.7×10^4	2.6×10^5	1.7×10^5	5.6×10^3	3.3×10^5	2.4×10^4	2.9×10^3
	4	4.5×10^4	1.5×10^5	1.7×10^5	5.6×10^3	3.0×10^5	1.8×10^4	3.0×10^3
	5	1.3×10^5	3.9×10^4	1.9×10^5	5.6×10^3	4.2×10^5	1.5×10^3	3.1×10^3
	6	9.6×10^5	5.0×10^4	8.0×10^5	1.5×10^4	1.0×10^6	9.8×10^4	7.8×10^3
	7	9.5×10^5	2.0×10^4	9.0×10^5	1.5×10^4	9.2×10^5	7.0×10^4	7.8×10^3
	8	8.8×10^5	4.7×10^4	9.2×10^5	1.5×10^4	1.1×10^5	6.9×10^4	7.8×10^3
	9	9.6×10^5	5.5×10^4	9.4×10^5	1.5×10^4	2.4×10^5	6.7×10^4	7.2×10^3
Activity concentration ($\mu\text{Ci}\cdot\text{m}^{-3}$)	1	4.7×10^{-7}	4.8×10^{-4}	1.4×10^{-4}	5.1×10^{-5}	5.0×10^{-5}	1.9×10^{-4}	6.3×10^{-5}
	2	4.5×10^{-7}	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-4}	3.8×10^{-5}	4.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}	7.3×10^{-5}
	3	4.5×10^{-7}	1.8×10^{-4}	1.3×10^{-4}	3.8×10^{-5}	3.3×10^{-5}	1.0×10^{-4}	7.6×10^{-5}
	4	6.7×10^{-7}	3.2×10^{-3}	1.3×10^{-4}	3.8×10^{-5}	3.6×10^{-5}	1.4×10^{-4}	7.3×10^{-5}
	5	2.3×10^{-7}	1.2×10^{-3}	1.2×10^{-4}	3.8×10^{-5}	2.6×10^{-5}	1.7×10^{-4}	7.1×10^{-5}
	6	5.2×10^{-8}	1.7×10^{-3}	6.9×10^{-5}	1.9×10^{-5}	1.4×10^{-5}	5.1×10^{-5}	4.4×10^{-5}
	7	5.3×10^{-8}	4.4×10^{-3}	6.1×10^{-5}	1.9×10^{-5}	1.5×10^{-5}	7.1×10^{-5}	4.4×10^{-5}
	8	5.7×10^{-8}	3.3×10^{-3}	5.9×10^{-5}	1.9×10^{-5}	1.3×10^{-4}	7.2×10^{-5}	4.4×10^{-5}
	9	5.2×10^{-8}	1.6×10^{-3}	5.9×10^{-5}	1.9×10^{-5}	5.8×10^{-4}	7.5×10^{-5}	4.7×10^{-5}

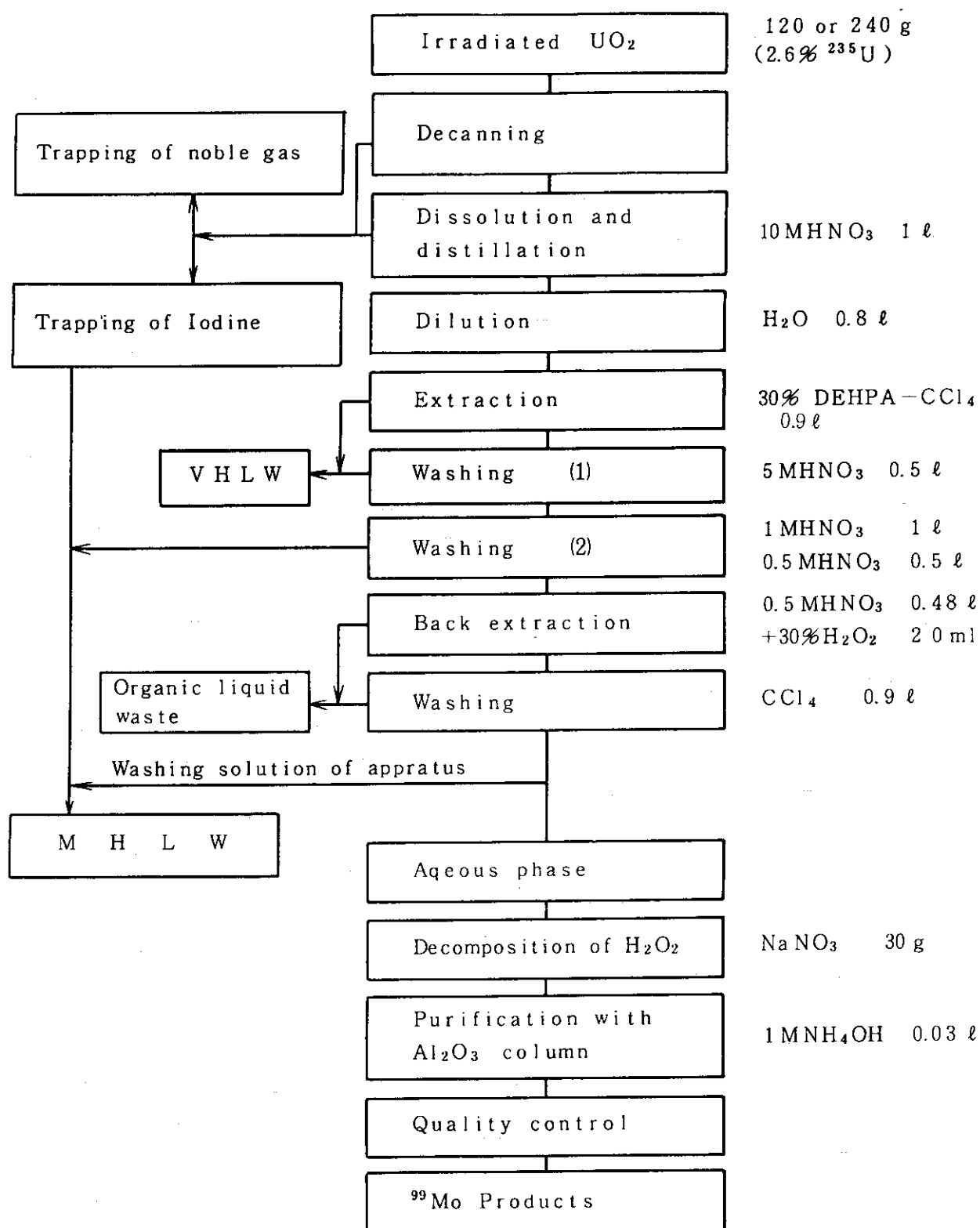
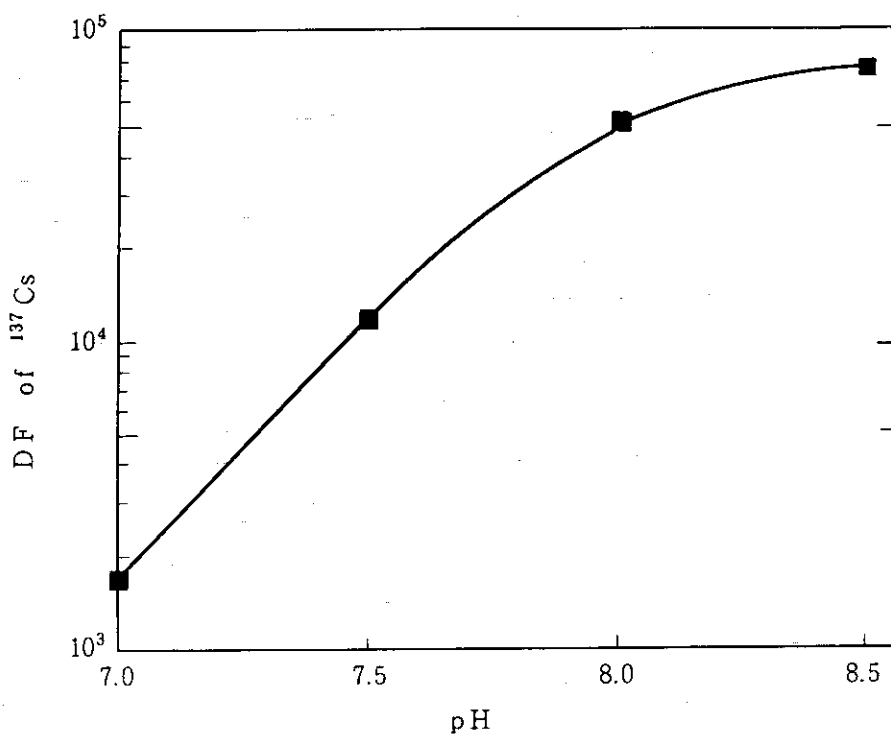


Fig. 1 Flow diagram of ⁹⁹Mo production from irradiated UO₂ by solvent extraction

Treatment process	Condition	Removal nuclide
M H L W		
Adjustment of pH	pH 12.5 → pH 5 ~ 6	
Electrolysis	0.5 A · ℓ ⁻¹ , 1 h	
Filtration	Pore size 3 μm	¹⁴⁴ Ce, U
Adjustment of pH	pH 9 ~ 10	
Zeolite column	Zeolite 12 kg Bed volume 18 ℓ	¹³⁷ Cs
Orthotitanic acid and metatitanic acid column	Orthotitanic acid 1.5 kg Metatitanic acid 1.5 kg Bed volume 3 ℓ	⁹⁰ Sr U, ²³⁹ Pu
Adjustment of pH	pH 4 → pH 2	
Zinc-charcoal column	Zinc powder 2.5 kg Charcoal 1.5 kg Bed volume ~4.5 ℓ	¹⁰⁶ Pu
Assay		
Disposal		

Fig. 2 Method of MHLW treatment



Concentration of NaNO₃ : 1.9 M
Concentration of Ni₂(Fe(CN)₆) : 0.05M
Mixing time : 30 min
Filter : G-4 (5~10μm) glass filter

Fig. 3 Relation between decontamination factor of ¹³⁷Cs and pH of nickel ferrocyanide solution

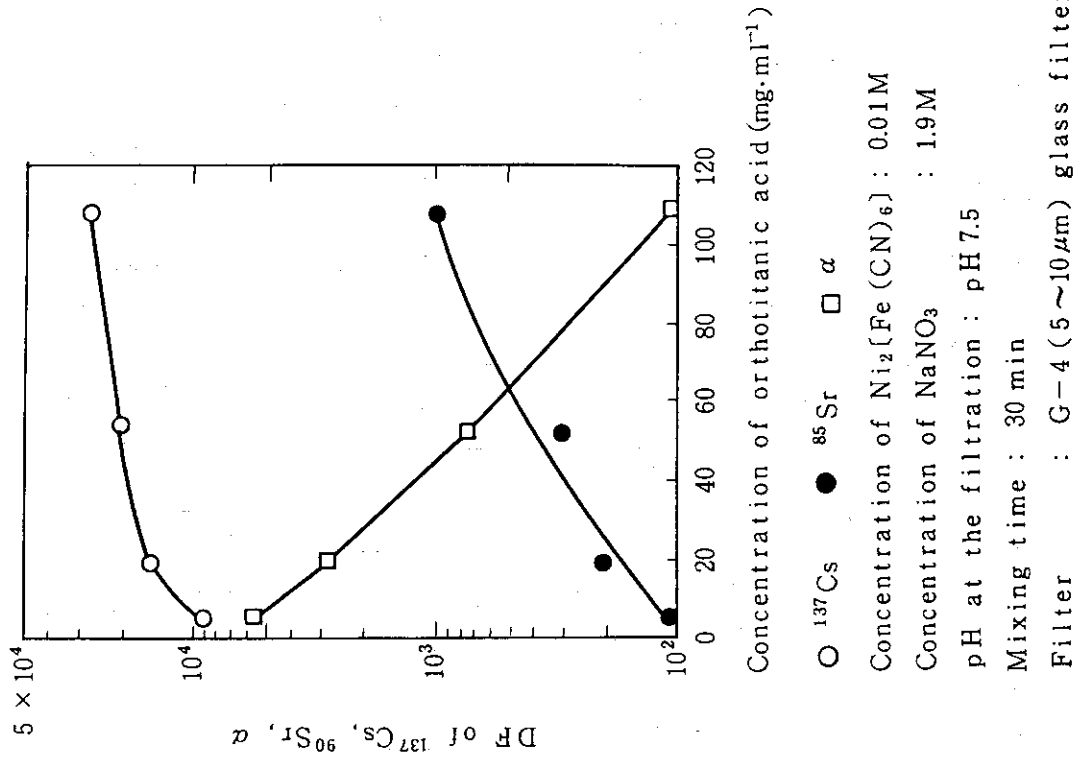


Fig. 5 Relation between concentration of orthotitanic acid and decontamination factor of several nuclides

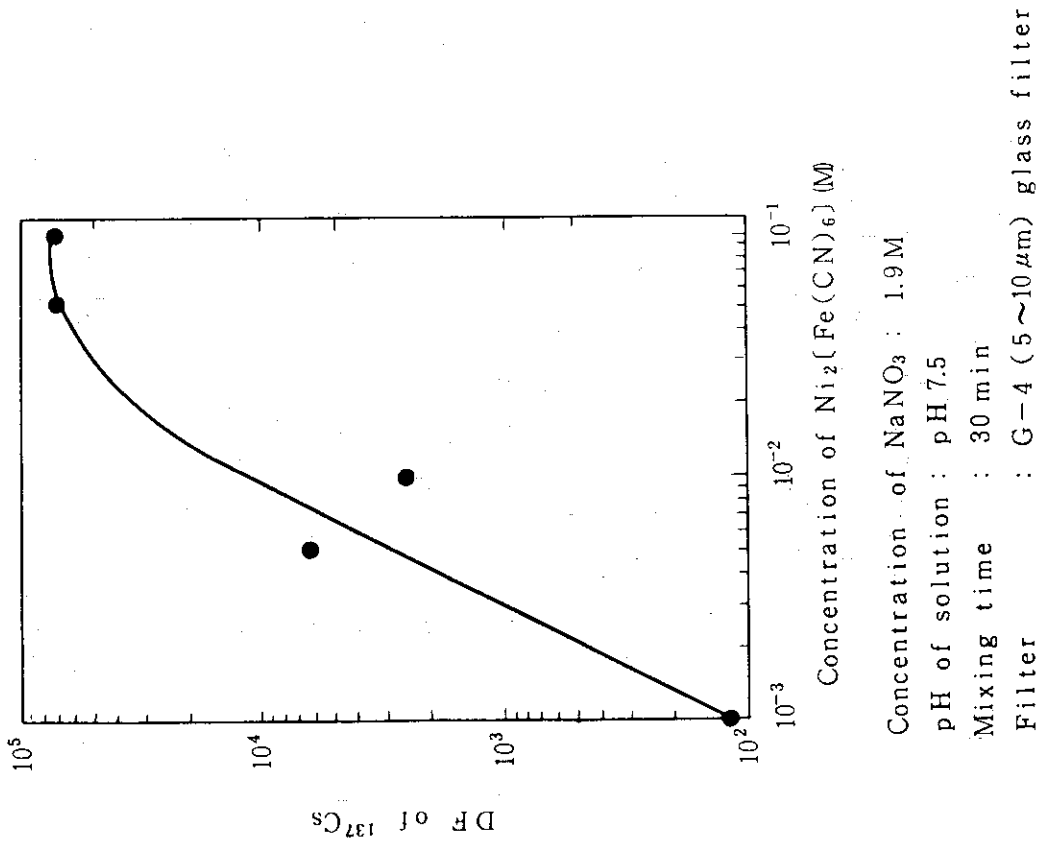


Fig. 4 Relation between decontamination factor of ^{137}Cs and concentration of nickel-ferrocyanide precipitation

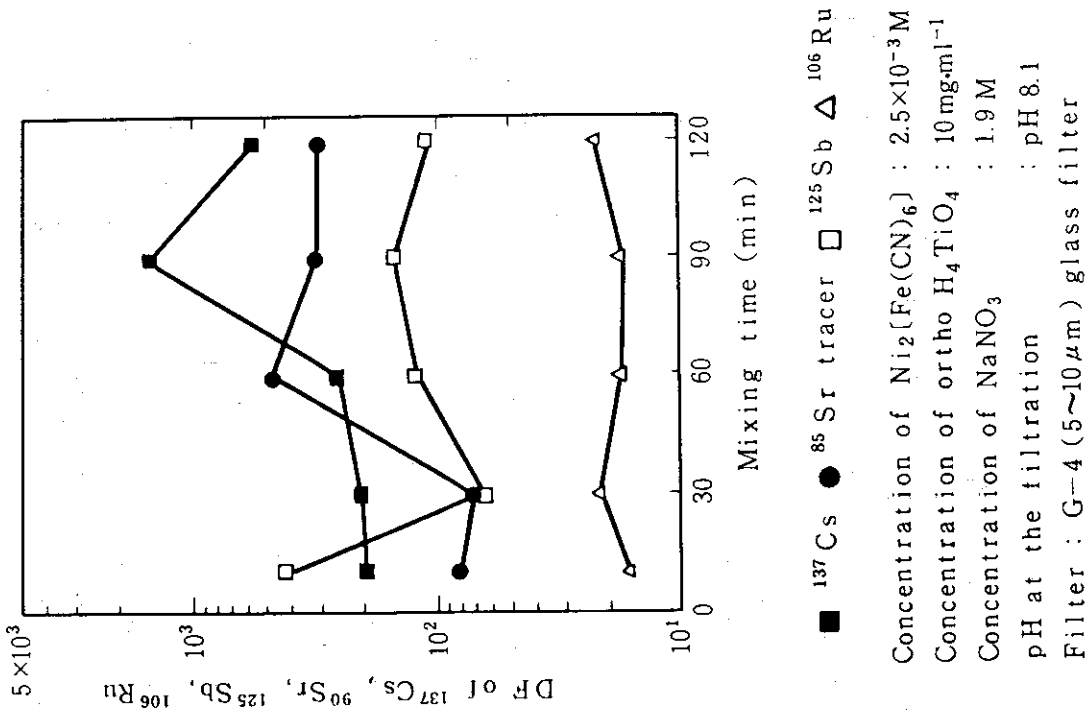


Fig.6 Relation between mixing time and decontamination factor of several nuclides

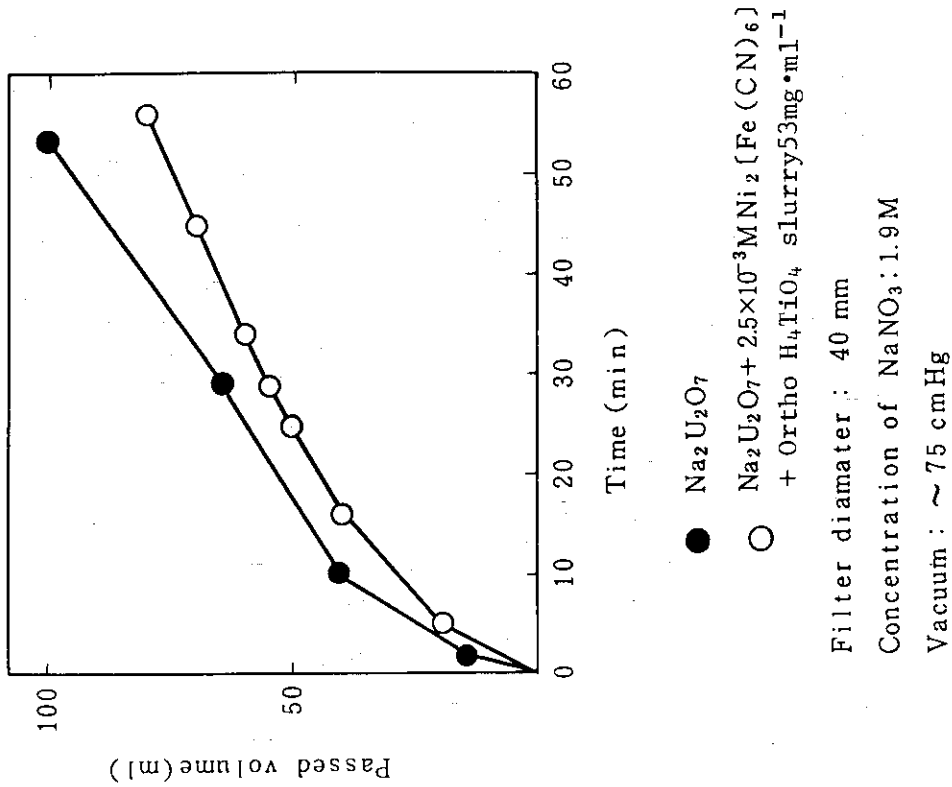
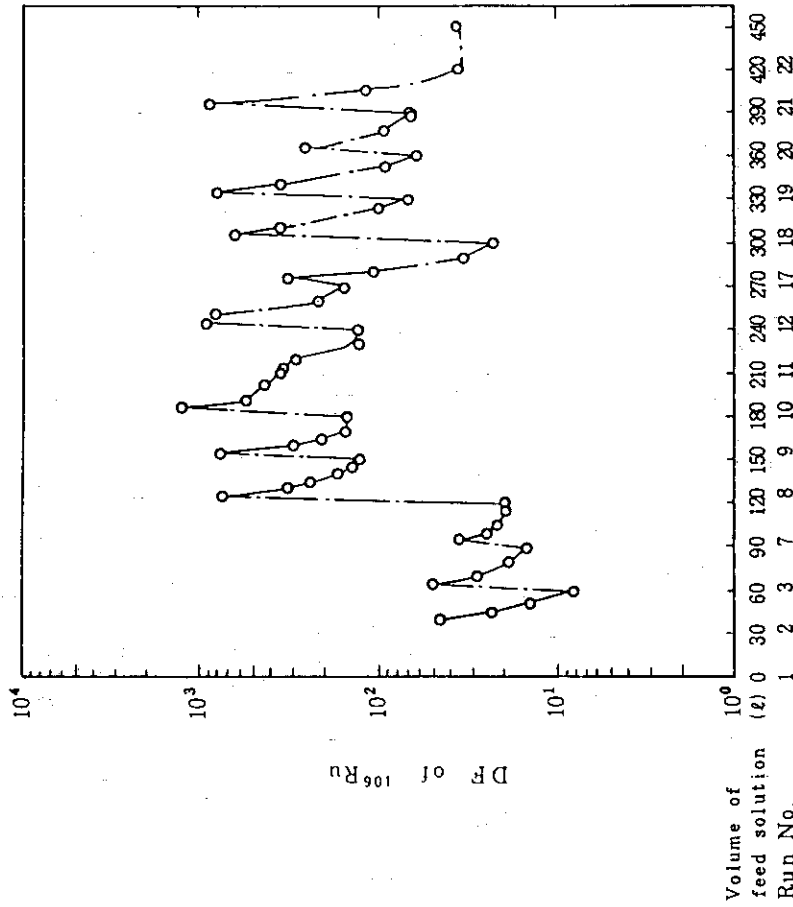
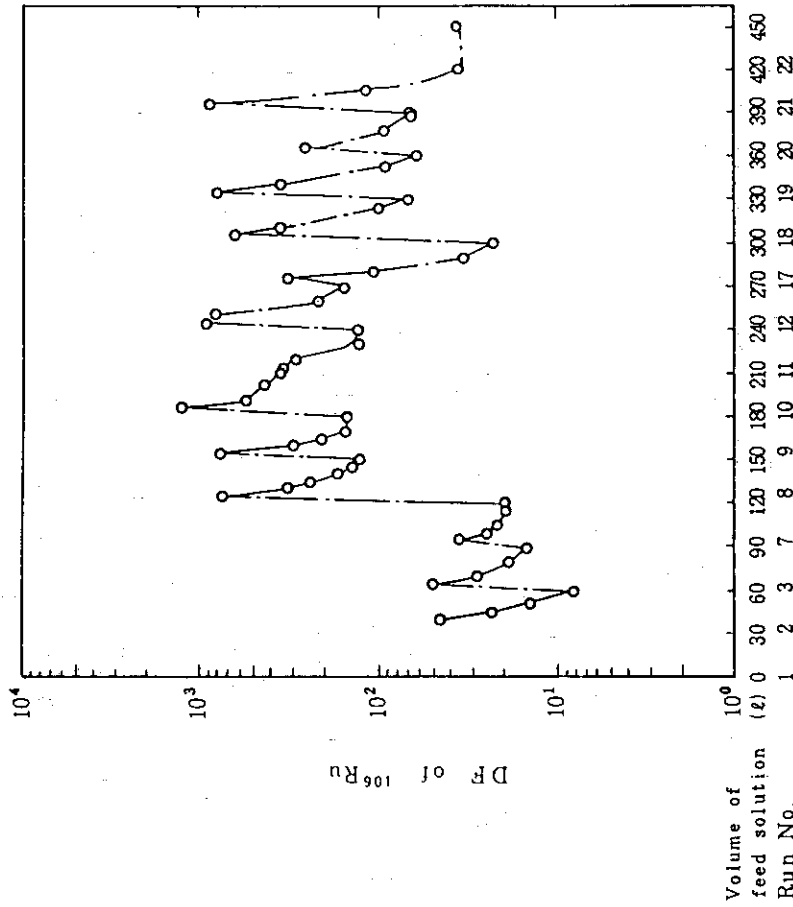


Fig. 7 Filtration condition of each precipitate with G-4 ($5 \sim 10 \mu\text{m}$) glass filter



Zinc : 3 g (60~80 mesh)
 Charcoal : 3 g (Turumicoal CO,LTD, GVA-100, 60~300 mesh)
 Bed volume : 10cm³, Concentration of NaNO₃ : 1.9M
 pH of feed solution : pH2, Flow rate : 0.3 cm·min⁻¹

Fig. 8 Dependence of decontamination factor of ^{106}Ru on volume of treated solution with the zinc-charcoal column



Feed solution pH: 3.4, 3.0, 3.1, 1.8, 1.8, 1.8, 1.8, 1.8, 1.8, 2.1, 1.9, 2.2, 2.2, 2.0
 Passed solution pH: 8.8, 9.0, 10.0, 10.0, 8.3, 8.2, 7.1, 7.0, 7.0, 8.5, 8.3, 7.2, 7.0, 7.1, 7.0
 Zinc : 2.5 kg (60~80 mesh)
 Charcoal : 1.5 kg (GVA-100)
 Flow rate: 1.25 cm·min⁻¹

Fig. 9 Removal of ^{106}Ru with the zinc-charcoal column at MHLW treatment

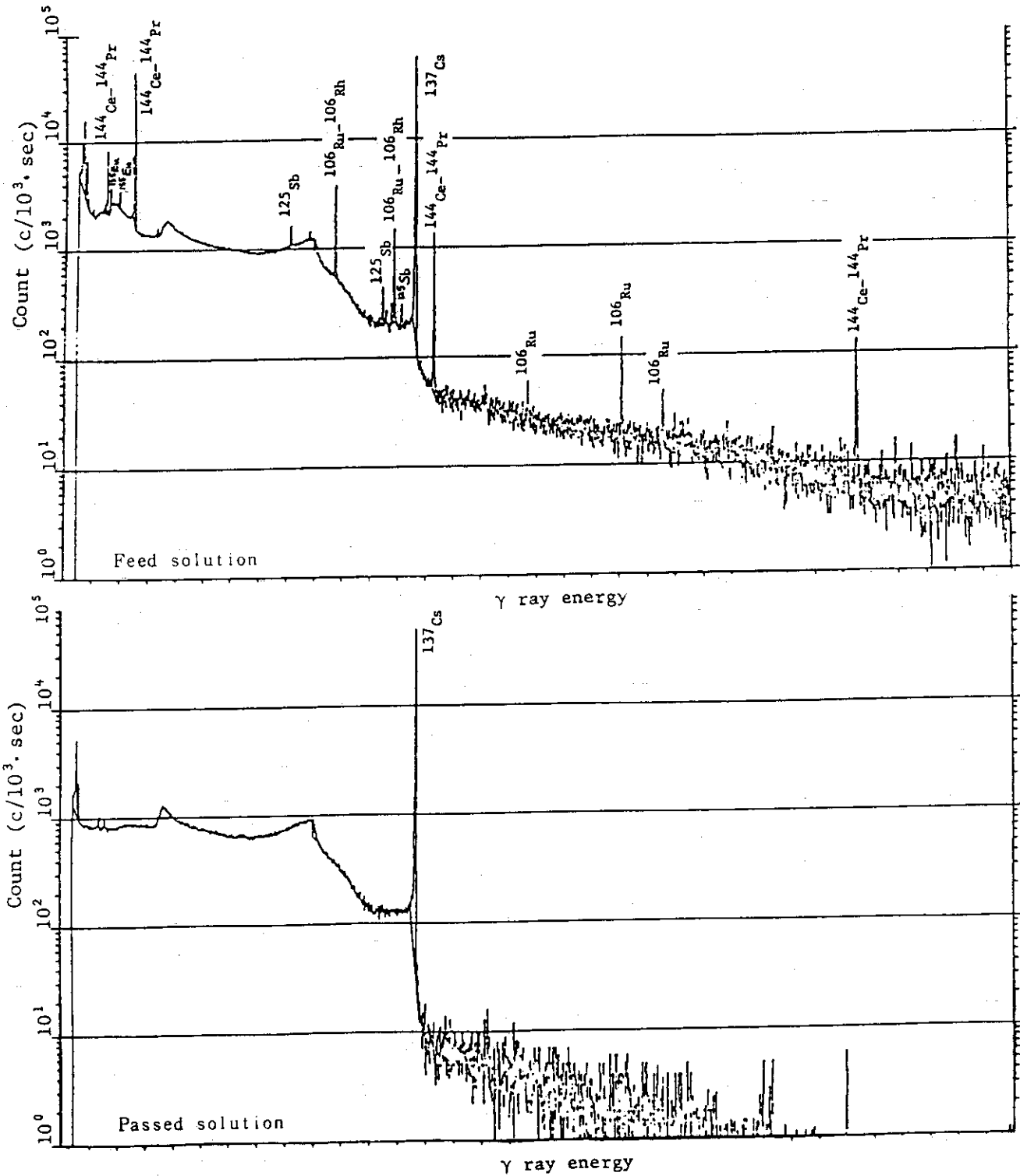
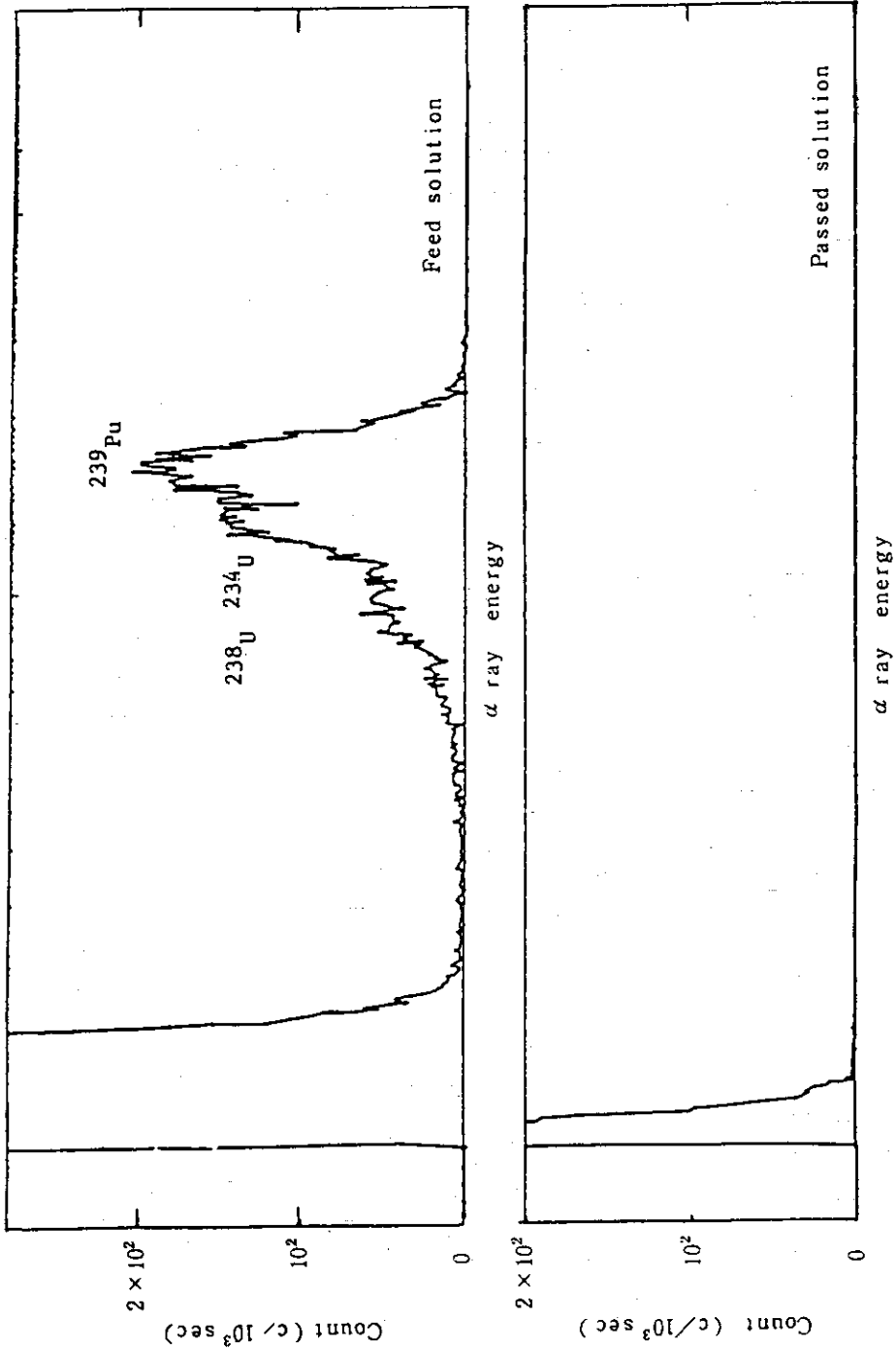


Fig. 10 Gamma ray spectrum of feed solution and passed solution from the zinc-charcoal column



Charcoal : 3g (GVA-100), Zinc : 3g (100~200 mesh)

Fig. 11 Alpha ray spectrum of feed solution and passed solution from the zinc-charcoal column

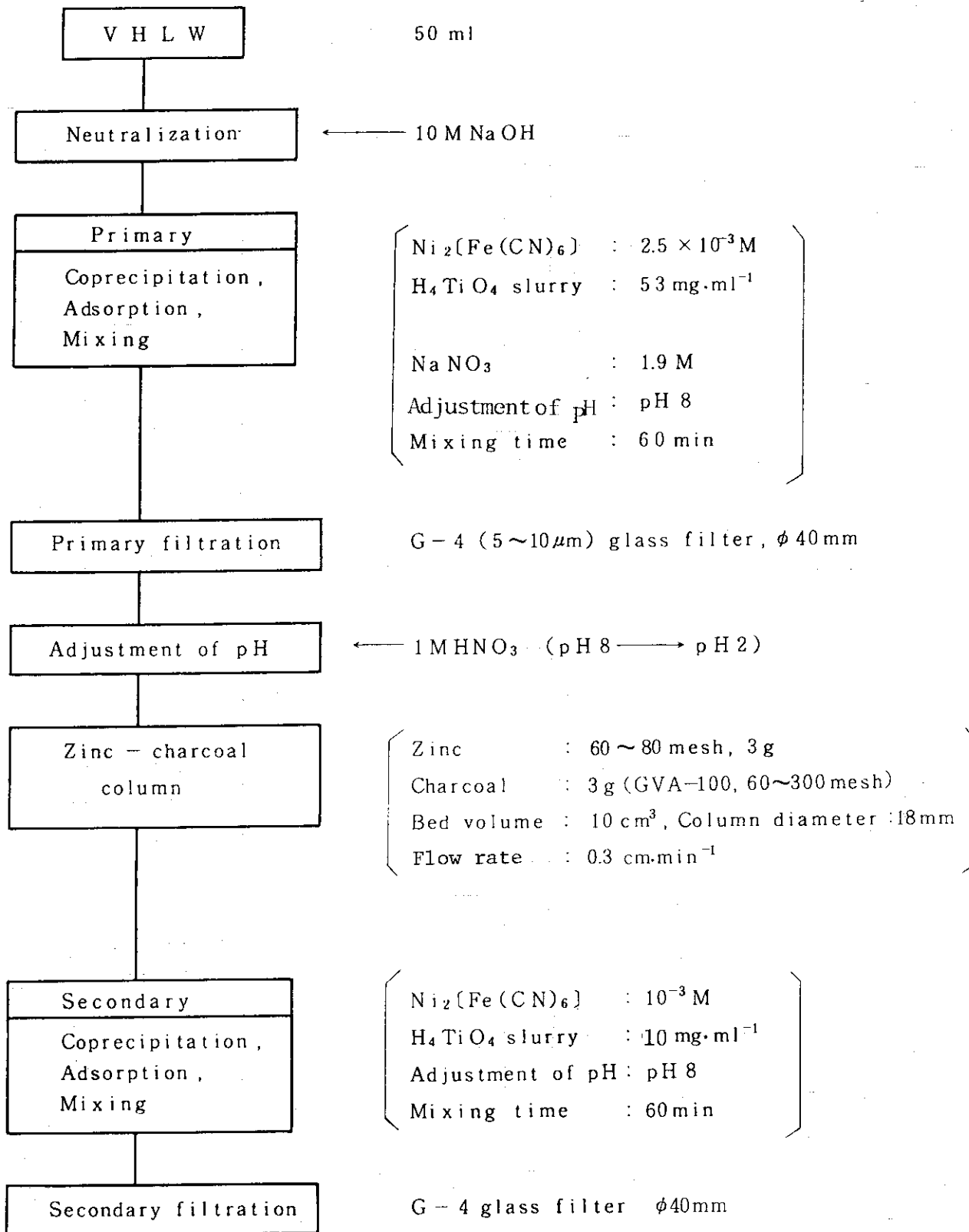


Fig. 12 Flow sheet of experimental procedure for VHLW treatment

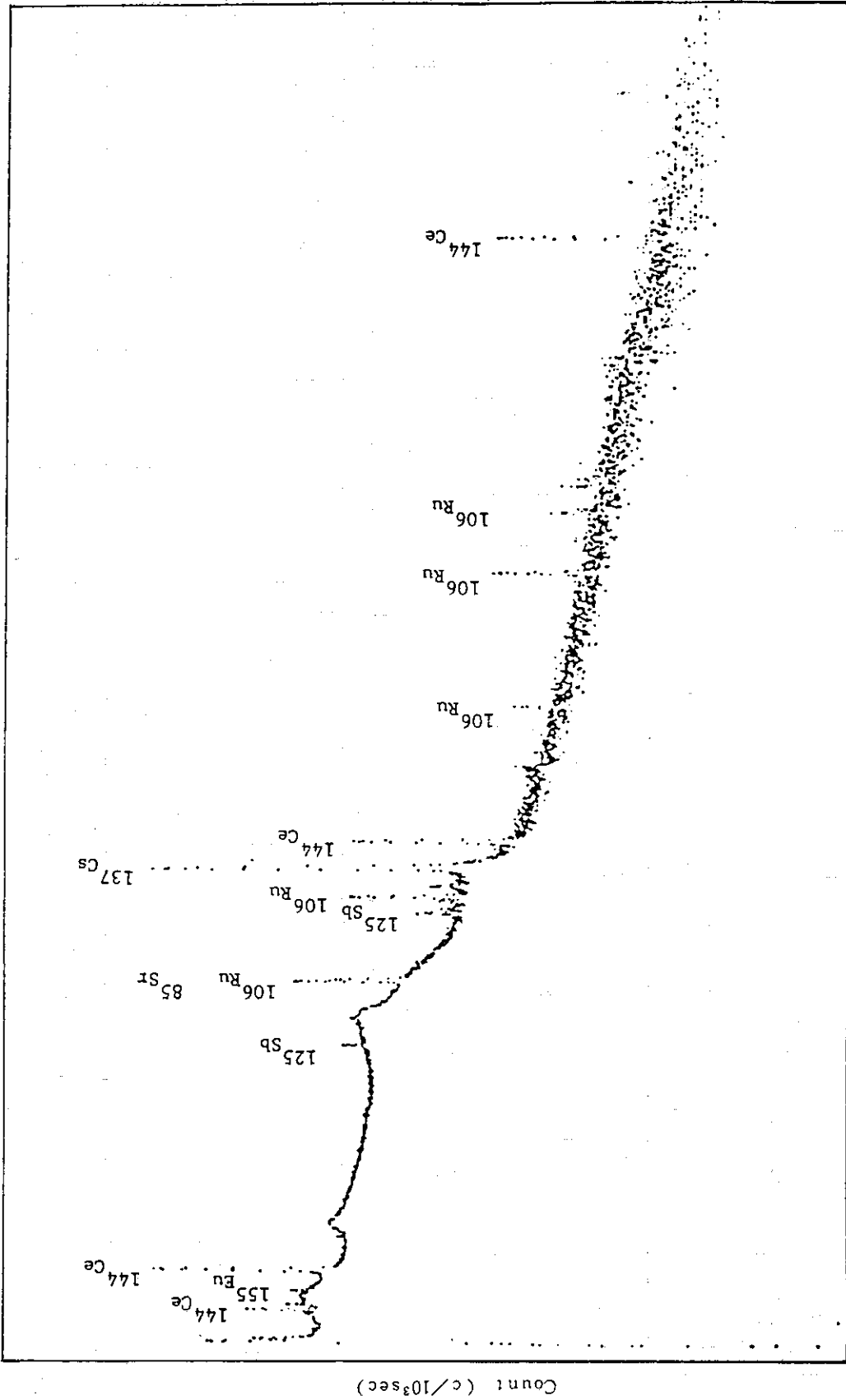
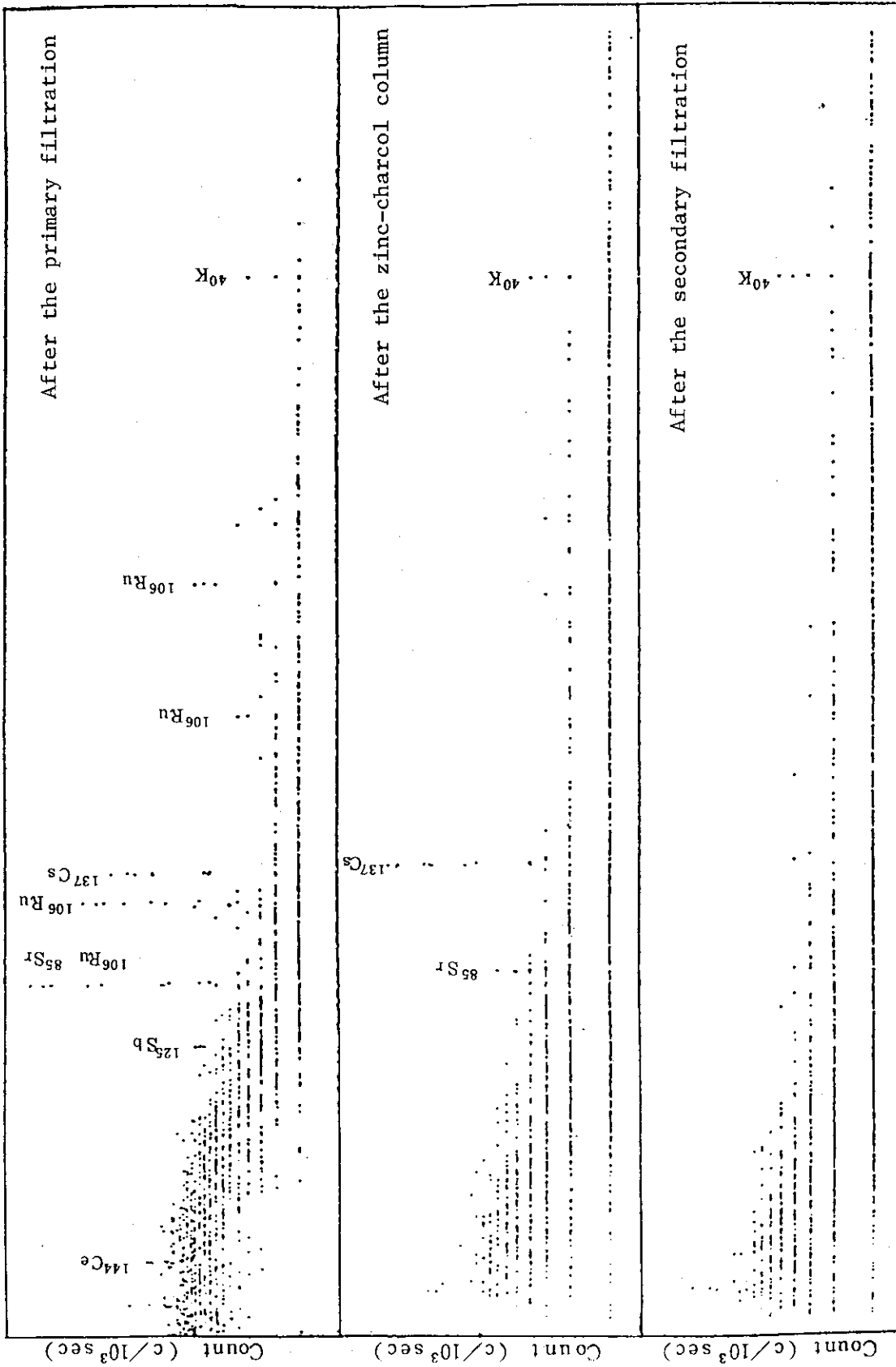
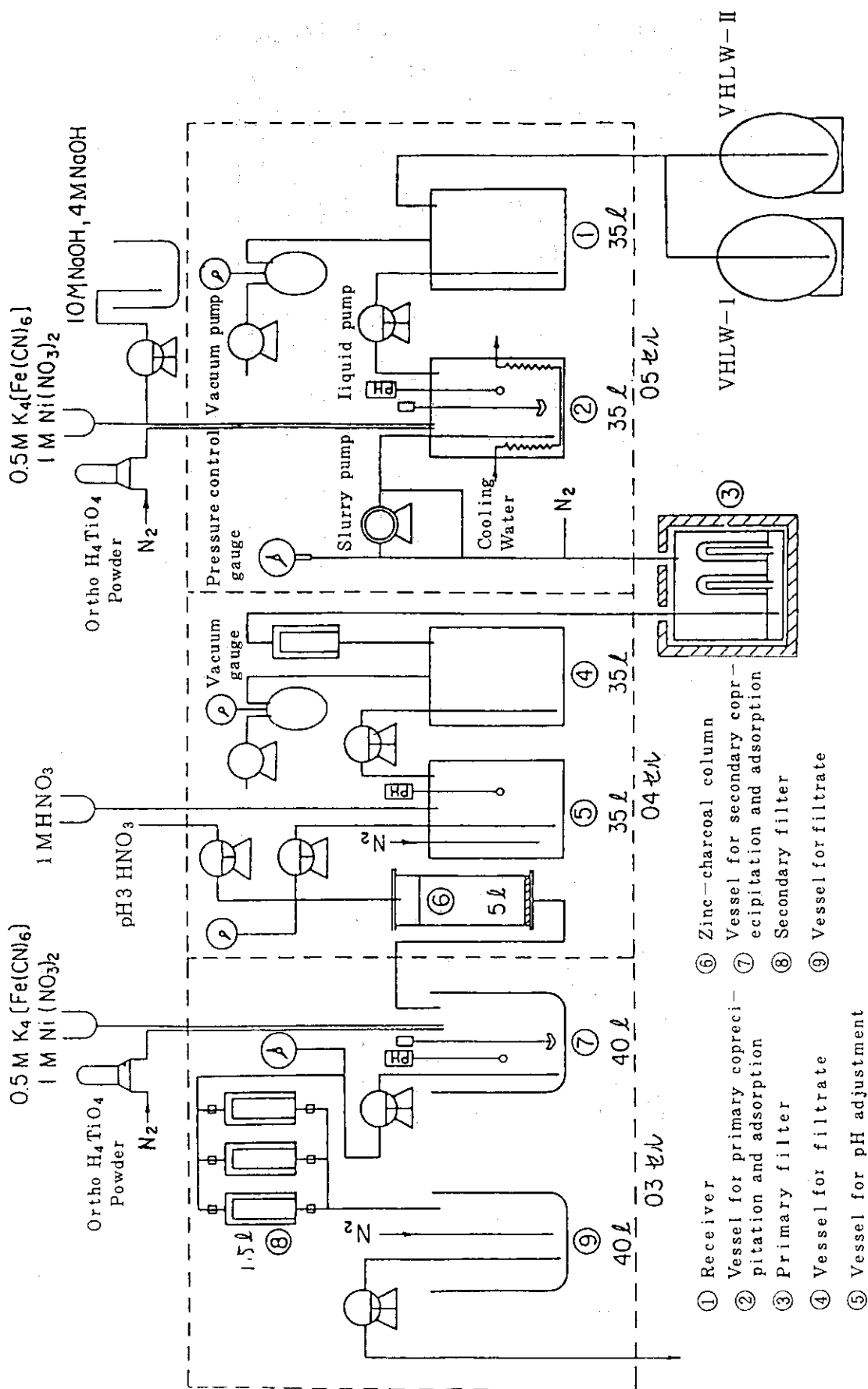


Fig. 13 Gamma ray spectrum of nuclides in the VHLW-I
(including ⁸⁵Sr tracer)



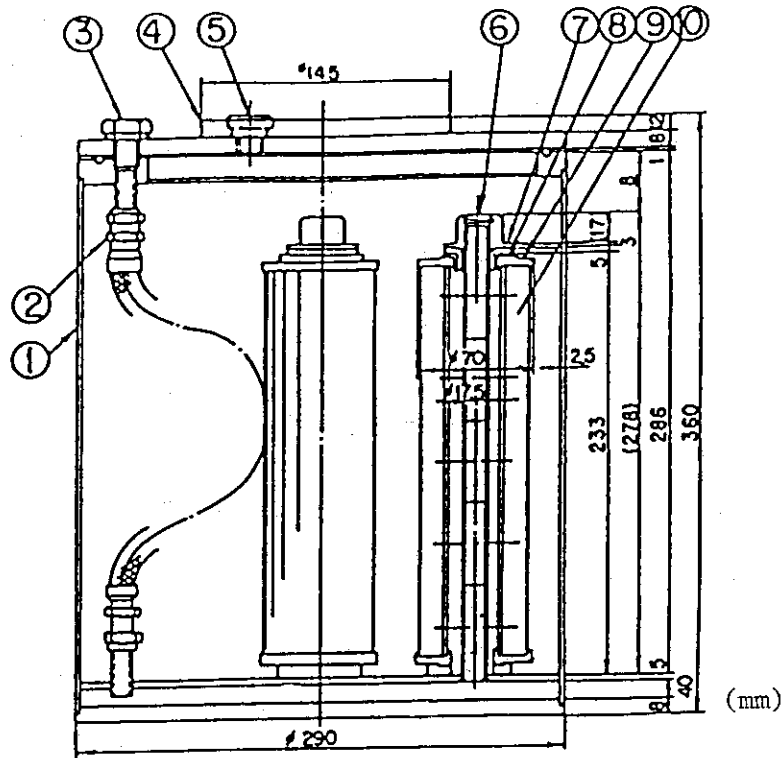
7 ray energy

Fig. 14 Gamma ray spectrum of nuclides in the each treatment process



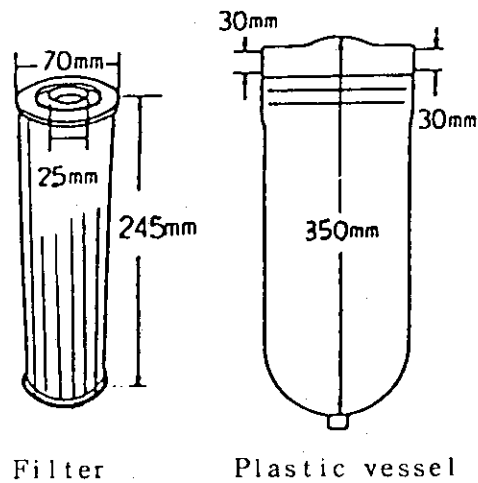
VHLW Storage tank

Fig. 15 Apparatus for VHLW treatment



- ① Vessel
- ② Flexible hose
- ③ Outlet lid
- ④ Plate for electromagnet plate
- ⑤ Inlet lid
- ⑥ Cap
- ⑦ Packing
- ⑧ Bushing
- ⑨ Packing
- ⑩ Filter element

Primary filter



Secondary filter

Fig. 16 Structure of filter vessel

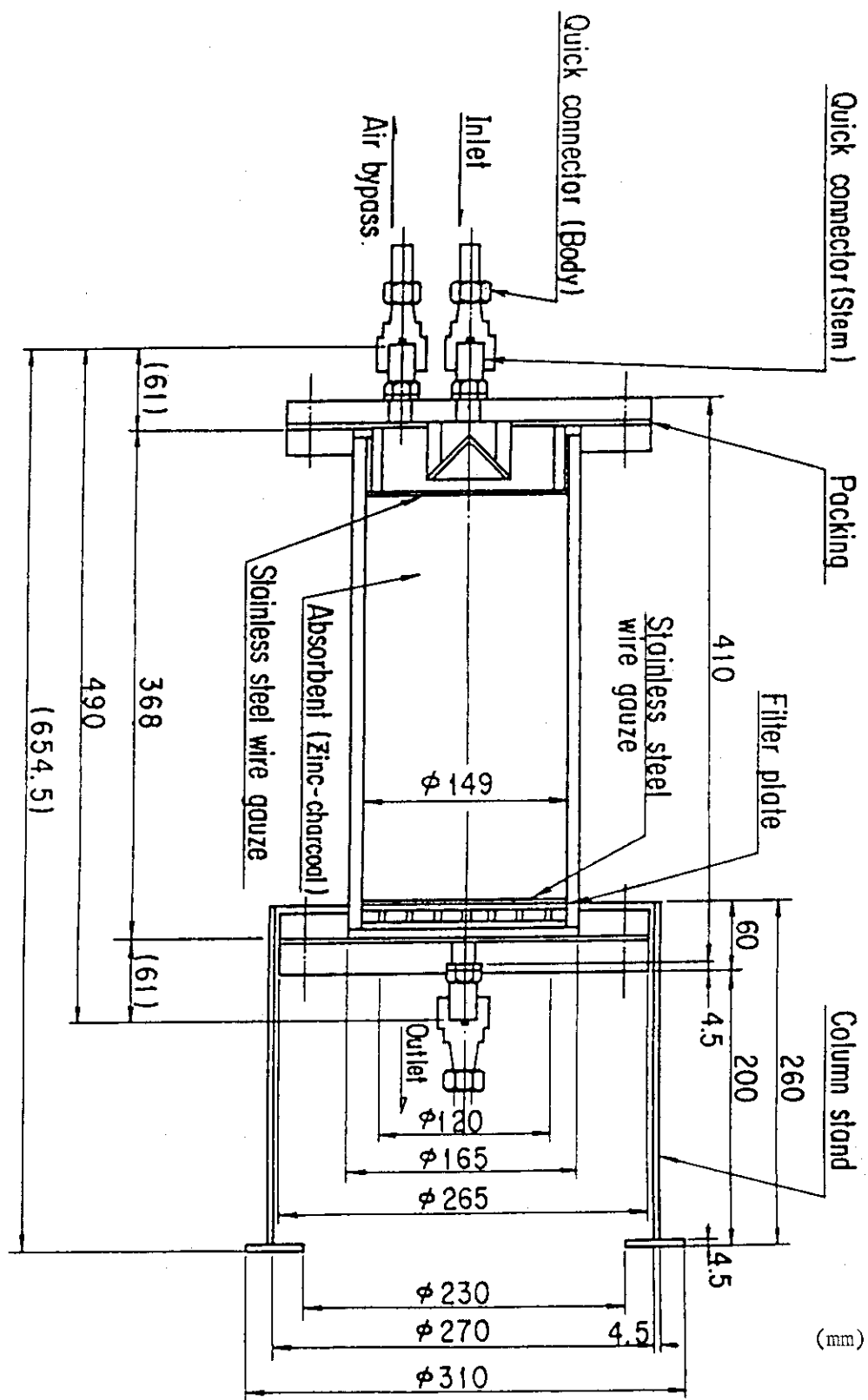
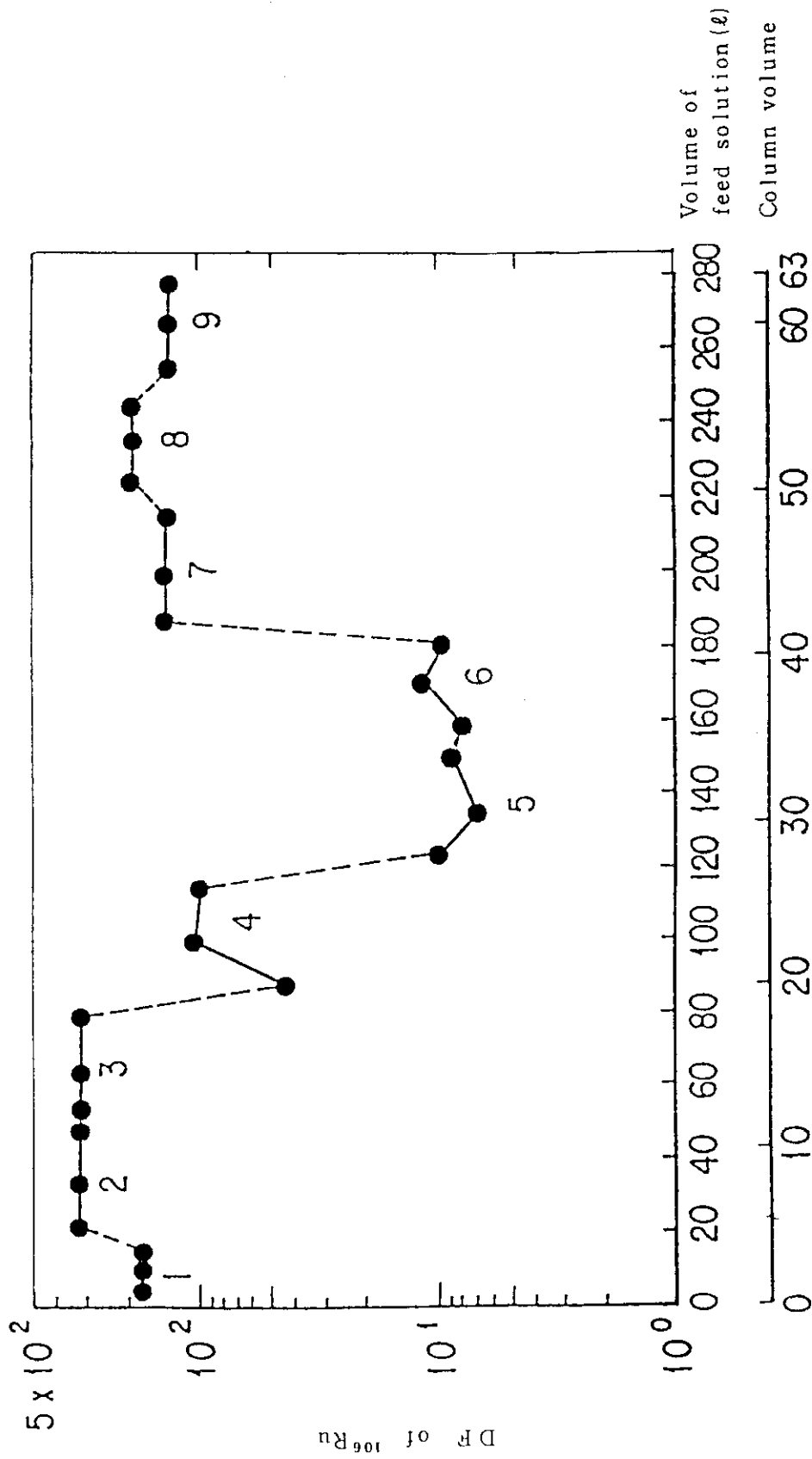


Fig. 17 Structure of zinc-charcoal column



Zinc : 2.5 kg (60~80 mesh), Charcoal : 1.5 kg, Tsurumicoal CO, LTD, GVA-100 (60~300 mesh)
 pH of feed solution : pH 1.7~pH 2.0 Concentration of NaNO_3 : ~1.9M

Fig. 18 Decontamination factor of ^{106}Ru with the zinc-charcoal column.