

JAERI - M
84-024

放射性同位体製造資料-1282

$^{235}\text{U}(\text{n}, \text{f})^{99}\text{Mo}$ 製造廃液の処理技術 - I
(高放射性有機廃液の処理技術)

1984年2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・中村 治人
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。
入手の間合わせは、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）あて、お申しこしてください。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 株式会社高野高速印刷

$^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ 製造廃液の処理技術 - I
(高放射性有機廃液の処理技術)

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 良蔵・小野間克行
本石 章司・井口 明・川上 泰⁺¹
鈴木 恭平⁺²・中村 治人⁺³・佐藤 淳和*

(1984年1月25日受理)

日本原子力研究所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 $^{235}\text{U}(n, f)$ 反応を利用した ^{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。本報告では高放射性有機廃液の処理に関し、基礎実験と実廃液(80ℓ)の処理結果を述べる。有機廃液中に含まれる主核種は α 放射体のウラン、プルトニウムと γ 放射体の ^{95}Zr - ^{95}Nb で、これらは炭酸ナトリウム溶液で抽出される。この際二相の分離を促進するために少量のエチルアルコールの添加が効果的であることを見出した。その結果、 α 放射体、 ^{95}Zr - ^{95}Nb とも 2×10^3 の高い除染係数が得られた。

炭酸ナトリウム溶液中に抽出された α 放射体、 ^{95}Zr - ^{95}Nb を沈殿物として処理するため炭酸塩に変換したのち、ウラン沈殿の生成に一般に用いられる NaOH 、 NH_4OH のほか、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による沈殿生成を試みた。いずれの場合も α 放射体で 10^3 以上、 ^{95}Zr - ^{95}Nb で $10^2 \sim 10^3$ の除染係数が得られたが、沈殿の滷過が難しく多量の廃液処理には不相当と判断した。これに比べ抽出した炭酸塩に直接、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて CaU_2O_7 沈殿を生成した場合、その除染係数は前記の各塩と同等かそれ以上であるうえに沈殿の滷過が極めて容易であることから実際の廃液処理に適した方法と判断した。

実廃液の処理では α 放射体、 ^{95}Zr - ^{95}Nb を含む沈殿は廃棄物容器を兼用した構造の滷過器内で滷過、脱水、乾燥ののち高レベル固体廃棄物とした。滷液中には極く少量の ^{137}Cs 、 ^{125}Sb が検出されたがその濃度は $10^{-4} \sim 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ と低レベル廃液の基準内であった。一方、抽出処理後の有機廃液は加熱蒸留法でD2EHPAと四塩化炭素に分離し、D2EHPAは固化処分のため廃棄物処理施設へ移管した。四塩化炭素は再利用するべく一時保管した。

+ 1) 企画室

+ 2) 安全管理室

+ 3) 環境安全研究部

*) 三井金属鉱業(株)

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

(Method for treating high radioactive organic liquid waste)

Mishiroku IZUMO, Ryoza MOTOKI, Katsuyuki ONOMA,
Shoji MOTOISHI, Akira IGUCHI, Yutaka KAWAKAMI⁺¹,
Kyohei SUZUKI⁺², Haruto NAKAMURA⁺³ and Toshikazu SATO*

Department of Radioisotope Production, Radioisotope Center, JAERI

(Received January 25, 1984)

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

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

In this report, the results of experimental work and treatment of actual high radioactive organic liquid waste (80 litre) are described. The significant nuclides of α -emitting U Pu, and γ -emitting $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ contained in the organic liquid waste solution were extracted with sodium carbonate solution. In this procedure, the effect of adding small amount of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ to promote separation into two layers was found, resulting in getting the decontamination factors of as high as 2×10^3 for both α -emitters and $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$. In order to treat the α -emitter and $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ extracted with the sodium carbonate solution as solid state, the neutralization by NaOH , NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was tried

+1 Office of Planning, JAERI

+2 Office of Safety and Control, JAERI

+3 Department of Environmental Safety Research, Tokai, JAERI

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

after converting carbonate into nitrate.

Each treatment brought the DF of higher than 10^2 for α -emitter and $10^2 - 10^3$ for $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$. However, the precipitates thus obtained were found to be not suitable for large scale liquid waste treatment because of difficulty of filtration.

While on the other hand, for the procedure in which the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was directly added to carbonate to form CaU_2O_7 precipitate, the decontamination factors were higher or same as the case of previously described salts. Moreover, the filtration of precipitates was much easier. Therefore, this latter procedure was considered to be suited for practical liquid waste treatment. The precipitates containing α -emitters and $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$ were processed to be high level solid state waste by the procedures of filtration, dehydration and drying in the special vessel which has functions of waste container as well as filtration.

Very small amount of ^{137}Cs and ^{125}Sb were detected in the filtrate and their radioactive concentrations were as low as $10^{-4} - 10^{-5}$ $\mu\text{Ci}/\text{ml}$, which were well within the limitation for the low level liquid waste.

On the other hand, the organic liquid waste after extraction process was separated into D2EHPA and CCL_4 by distillation method. Then D2EHPA was transferred to Waste Management and Decontamination Division for solidification and CCL_4 was temporarily stored for reuse after refinement.

Keywords:

Molybdenum-99, Radioactive Organic Liquid Waste, Uranium, Uranate, Plutonium-239, Zirconium-95, Niobium-95, Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid, Carbon Tetrachloride, Ethyl Alcohol, Radioactive Waste Processing, High-level Radioactive Wastes, Sodium Carbonate.

目 次

1. 序 論	1
2. 有機廃液処理基礎実験	3
2.1 除染係数と放射能測定法	3
2.2 炭酸ナトリウム処理法	3
2.2.1 抽出条件の検討	3
2.2.2 分相促進剤（エチルアルコール）の添加効果	4
2.3 ウラン酸塩の生成と滷過	5
2.3.1 硝酸ウランへ変換後の中和と滷過	5
2.3.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による直接中和と滷過	6
3. 実有機廃液の処理	7
3.1 処理方法の決定	7
3.2 処理装置の設計と製作	7
3.3 処理結果	8
3.3.1 有機廃液の抽出処理工程	8
3.3.2 ウラン酸塩の滷過処理工程	8
3.3.3 処理後有機廃液の蒸留分離	9
4. まとめ	9
参考文献	10

Contents

1. Introduction	1
2. Fundamental experiment for treatment	3
2.1 Decontamination factor and measurement of radioactivity	3
2.2 Treatment method with sodium carbonate	3
2.2.1 Examination of extraction condition	3
2.2.2 Effect of addition of ethyl alcohol on separation in layers	4
2.3 Formation and filtration of uranate	5
2.3.1 Neutralization and filtration after conversion to $UO_2(NO_3)_2$	5
2.3.2 Direct neutralization and filtration with $Ca(OH)_2$	6
3. Treatment of actual organic liquid waste	7
3.1 Selection of treatment process	7
3.2 Design and construction of apparatus for treatment	7
3.3 Results of treatment	8
3.3.1 Extraction treatment process of organic liquid waste	8
3.3.2 Filtration treatment process of uranate	8
3.3.3 Distillation separation of treated organic liquid waste	9
4. Conclusion	9
References	10

1. 序 論

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部では1972年から $^{235}\text{U}(n, f)$ 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、施設的设计、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。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。¹⁾²⁾

(n, f)法による ^{99}Mo の製造はFig.1に示すような工程で行われる。ターゲット物質である二酸化ウラン(濃縮度2.6%)を原子炉で照射する。これを10規定硝酸により溶解し、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て ^{99}Mo 製品を得る。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(以下有機廃液と記す)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にした。

- (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。

本報ではこれら廃液のうち有機廃液の処理法について述べる。定常製造によって生じた有機廃液の全量は80ℓである。このうち1978年7月までの28回分(50.4ℓ)は有機廃液タンク-1(以下ORG-1タンクと記す)に、同年8月から1979年3月までの16回分(約29ℓ)は有機廃液タンク-2(以下ORG-2タンクと記す)に貯蔵した。タンクの形状は直径345mmφ、高さ1,272mmの円筒形で容量100ℓ、材質はステンレス鋼304L、肉厚5mmで、タンクの内側は鏡面処理を施してある。タンクに取付けてある廃液注入管、吸上管、および差圧測定用ガスパーズ管も同じ材質で管の外径は12.5mmφ、肉厚は1mmである。貯蔵時の有機廃液の組成は15% D2EHPA-四塩化炭素で、抽出工程で完全な相分離ができないため水相(硝酸溶液)が少量混入しタンク内ではFig.2に示した二相の状態での貯蔵された。貯蔵を開始して1年7ヶ月後の1979年2月になってORG-1タンクの液量測定値に異常が認められた。タンク内の液量は差圧伝送器で液位の圧力を調べその差圧から求められるが、それまでの液量と差圧の比例関係が崩れ、Fig.2に示すように差圧は貯蔵液量“零”の値(図中の⑤)を示した。測定機器およびタンクに至るガスパーズ管の点検を入念に行うとともに、数回の再測定を行ったが“零”値であった。このため廃液の漏洩調査を行ったがその事実はなかった。これらの状況からタンク内のガスパーズ管の液面付近(図中の⑥)に腐食が発生し、その部分でパーズガスの洩れがあって正常な差圧が指示されないものと推定した。腐食の進行が懸念されるためORG-1タンクの有機廃液を同型の未使用タンクに遠隔移送するとともに水相(7ℓ)と分離し、有機廃液と水相を採取し検査した。同時にORG-2タンクの有機廃液の採取、検査も行った。その結果をTable 1に示す。水相には ^{137}Cs 、 ^{144}Ce - ^{144}Pr 、 ^{103}Ru 、 ^{106}Ru - ^{106}Rh が検出され、さらにステンレス鋼成分であるFe、Cr、Niおよび四塩化炭素の放射線分解により発生する Cl^- が検出された。ステンレス鋼304Lの組成はFe:70%、Cr:18.4%、Ni:9.9%であるが、検出された各元素の割合はそれぞれ77%、8.3%、14%であって腐食によるステンレス鋼の溶出

割合はCrに比べFe, Niが多い。Feの検出量を基準にORG-1タンクのスチンレス鋼の溶出量を計算した結果、重量で195g, 容積にして24.4cm³と算出された。この容量のスチンレス鋼が有機廃液最大貯蔵時の面積から均一に溶出したと仮定すれば、その腐食のりは0.057mmで肉厚の1.14%に相当する。このためORG-1タンクに有機廃液を貯蔵した二相の状態を模擬し、⁶⁰Co照射による四塩化炭素の放射線分解とスチンレス鋼の腐食について試験を行った。その結果、二相の界面部分では特異的な腐食が進行することを確認、報告した。³⁾ 四塩化炭素の放射線分解により発生する酸の生成についてはあらかじめ計算による解析を行い、これによるスチンレス鋼の腐食は生じたとしても極めて緩慢であり、予定している5~10年の貯蔵には充分耐え得ると判断していた。しかしながらハロゲンイオンであるCl⁻の存在により生ずる局部腐食(孔食, すきま腐食)は特に二界面で著しく発生することが判り、腐食はORG-2タンクにおいても例外でないと判断した。このようなことから有機廃液の長期貯蔵は困難であり、早期に全量を処理することが必要となった。初期の計画では最終貯蔵液が注入されたのち80週間貯蔵して放射能が減衰するのを待って有機廃液にエチルアルコールと水を加えて攪拌し、次にパーミキュライトと石コウを加えてスチンレス鋼製の固体廃棄物容器内で固化する方法を予定していた。しかしながら放射能の減衰を待つ時間的余裕がないことから東海研究所保健物理部放射性汚染処理第一課と処理について協議を行った。その結果、有機廃液から主な核種であるα放射体のウラン、プルトニウムと、γ放射体の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbが除去でき、かつ有機廃液をD2EHPAと四塩化炭素に分離できれば、分離後のD2EHPAは焼却又は固化処分が可能であるとの結論に達した。したがって以下のことを基本方針に有機廃液の処理法の開発に取り組んだ。

- (1) 有機廃液に含まれている主な核種であるα放射体のウラン、プルトニウムと、γ放射体の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを有機廃液から除去し、これらを沈殿させたのち濾過して固体廃棄物として処理する。この際、発生する濾液は低レベル液体廃棄物(10⁻³~10⁻⁵μCi/ml)を目標とし、既設の廃液処理施設に排出する。
- (2) 主な核種除去後の有機廃液はD2EHPAと四塩化炭素に分離し、D2EHPAは放射性汚染処理第一課で焼却又は固化処分を行う。

この目的のためには、まずD2EHPAに抽出されているウラン、プルトニウム、⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを逆抽出することが必要である。ウランの逆抽出では、ウラン粗精錬の一方法であるDapex法において硝酸ウラニルをD2EHPAに抽出したのち炭酸ナトリウムを用いて行っている。すなわち、その反応は $UO_2^{2+} + 2 R_2HPO_4 \rightarrow UO_2(R_2PO_4)_2 + 2 H^+$ で $UO_2(R_2PO_4)_2$ としてウランを抽出したのち $UO_2(R_2PO_4)_2 + 3 Na_2CO_3 \rightarrow UO_2(CO_3)_3^{4-} + 4 Na + 2 NaR_2PO_4$ の反応で $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ として逆抽出するが、同時に発生する NaR_2PO_4 は水相と有機相の間に第三相を形成し二相分離の障害となる。このためDapex法では3% TBP-ケロシン溶媒を添加して第三相を消去している。

またD2EHPAと同じリン酸系のTBPを抽出剤とした燃料再処理のPurex法では、溶媒の洗浄のため一般に炭酸ナトリウム溶液を用いて⁹⁵Zr-⁹⁵Nbなどを逆抽出しているが、ここでも第三相の生成を防ぐため同様に数%のTBP-ケロシン(またはドデカン)を添加している。これらの既存技術を背景に有機廃液中のα放射体、⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを高除染率で逆抽出する条件を求め、さらに逆抽出したα放射体、⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを固体廃棄物とするために最適な沈殿の生成条件を求めた。

2. 有機廃液処理基礎実験

2.1 除染係数と放射能測定法

各処理工程での放射能の除去能力は除染係数（以下DFという）で表示する。すなわちDF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。DFを求めるために、採取した試料は、ウランとプルトニウムの α 放射体（以下 α 放射体に起因する放射能は α 放射能という）、 ^{95}Zr - ^{95}Nb の γ 放射体（以下 ^{95}Zr - ^{95}Nb という）測定用の2ヶに分割する。 α 放射体測定には試料の0.1ml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き37.0°Cで15分間加熱して作成し、2 π ガスフロー計数管による α 線測定を行った。 ^{95}Zr - ^{95}Nb 測定には試料の5mlをポリエチレン製試料瓶に分取し、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 ^{95}Zr の0.757 Mev、 ^{95}Nb の0.765 Mevの γ 線測定を行った。なお、有機廃液の β 放射能はほとんどが ^{95}Zr - ^{95}Nb に起因するものでありその γ 線測定によりDFを算出した。

2.2 炭酸ナトリウム処理法

2.2.1 抽出条件の検討

(1) 炭酸ナトリウム濃度とDF

有機廃液（有機相）5mlと炭酸ナトリウム溶液（水相）5mlの液比1:1で抽出したときの水相濃度と α 放射能、 ^{95}Zr - ^{95}Nb のDFをFig.3に示す。いずれのDFも水相濃度が濃くなると増加するが、分相に要する時間は濃度により15分（0.5M）、30分（1.0M）、60分（1.5M）、120分（2.0M）程度である。1.5Mと2Mの場合は第三相を生ずるが、この現象は高濃度ほど顕著になる。一方、炭酸ナトリウムの溶解度の関係から2.0Mが使用上の上限であり、DFおよび分相時間の双方から考慮して1~1.5Mが実用上は適当と判断した。Dapex法では一般に1.0M炭酸ナトリウム溶液を使用している。

(2) 水相/有機相の液比とDF

水相に1.5M炭酸ナトリウム溶液を用い、有機廃液は5mlとして、水相/有機相の液比を0.5~5までの範囲で抽出したときの液比と α 放射能、 ^{95}Zr - ^{95}Nb のDFをFig.4に示す。 α 放射能では液比3程度にDFのピークを認めるが、 ^{95}Zr - ^{95}Nb では液比が大きくなるとDFは低下する傾向にある。 α 放射能の場合、液比1と3でDFに2.7倍の差を生ずるが、むしろ小さい液比で抽出回数を多くすることにより効果的にDFを向上できることを考え、液比は1~2が適当であると判断した。Dapex法での液比は1~1.5である。

(3) 各濃度における抽出回数とDF

有機廃液5mlを用い、液比を1とし、炭酸ナトリウムの濃度を0.5~2.0Mの範囲で抽出を3回くりかえしたときの α 放射能のDFをFig.5に、 ^{95}Zr - ^{95}Nb のDFをFig.6に示す。 α 放射能の場合1.0~2.0Mの範囲で抽出のくりかえし操作は効果的であることが判る。例えばFig.4における1.5M炭酸ナトリウム溶液、液比3のときのDFが5.0程度であるのに対し、同量の水相量となる液比1で3回抽出時の1.5M炭酸ナトリウム溶液でのDFは5.0となり、約1.0倍である。

$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の DF は 2.0 M 炭酸ナトリウムの場合をのぞいて抽出回数による効果はほとんど認められない。

以上の結果から考えられる最適な抽出条件は、1.5 M 炭酸ナトリウムを用い、液比 1 で抽出操作を 3 回くりかえす場合であり、この条件での DF は α 放射能： 7.5×10^2 ， $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ ： 4×10^1 である。

2.2.2 分相促進剤（エチルアルコール）の添加効果

2.2.1 の抽出実験から、1.5～2.0 M の炭酸ナトリウムを用いたときに見られる第三相の生成を防いで相分離を完全にするとともに、両相に分散する微量の有機相あるいは水相を消去できればさらに高い除染効果が得られると考え分相促進剤の検討をおこなった。Dapex 法、Purex 法では数 % の TBP-ケロシン（またはドデカン）を添加しているが、これは抽出剤の再利用を前提としているため同質の溶媒を用いるものであり、溶解度向上の効果をねらいとしている。しかしながら廃溶媒処理の観点からすれば廃液量の増加となる。そこで水相、有機相のいずれにも可溶で、界面活性効果のあるエチルアルコールを分相促進剤として添加することを試みた。その結果、両相は極めて短時間で分相し、第 3 相も全く発生しないことを見出した。分相および除染効果の双方からエチルアルコールの添加量を検討した結果、有機相の 5 % 程度の添加が適当であることが判った。実際の処理時の容量を考慮すれば、この効果をより明らかに確認するためには小容量（～10 ml）の有機廃液を用いた実験のみでは不適當であると考え、有機廃液の量を多くして実験を行った。実験には実験中の被曝低減の目的から有機廃液を模擬有機廃液（所定濃度のウランを含む同組成の有機溶媒）で約 30 倍に薄めた実験用有機廃液（ウラン濃度：37 mg/ml， α 放射能： $7 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ ， ^{95}Zr ： $8 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ ， ^{95}Nb ： $1.5 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ ）を調製した。この実験用有機廃液 1 l を用い、エチルアルコールを 5 % 添加した実験例とその結果を示す。

実験例 1

実験用有機廃液 1 l に 2.0 M 炭酸ナトリウム溶液 1 l を加え 30 分間攪拌する。次に実験用有機廃液の 5 % にあたる 50 ml のエチルアルコールを添加し 1 分間程度攪拌してエチルアルコールを全体に混合する。これを分液ロートに移して 30 分間静置のち二相の分離を行う。この操作を 3 回行った時の α 放射能、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の DF の合計をエチルアルコールを添加しない場合との比較で Table 2 に示す。

実験例 2

実験例 1 と同じ条件、方法で 1.5 M 炭酸ナトリウム溶液を用いて抽出した場合の DF を実験例 1 と同様に Table 2 に示す。また実験例 2 の結果を Fig. 7 に示す。実験例 1.2 とともにほぼ同様な結果であり、抽出を 3 回くりかえした時の DF は、エチルアルコールを添加した場合、添加しない場合に比べて α 放射能で 5～9 倍、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ で 4.1～5.7 倍の除去能力の向上が確認された。エチルアルコールを添加した場合に得られる α 放射能の DF： $2.6 \sim 2.9 \times 10^3$ によって実験用有機廃液中の α 放射能濃度は $7 \times 10^{-6} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 程度となり、 2π ガスフローカウンターによる計数は検出限界以下となる。したがって Fig. 7 においてエチルアルコール添加による α 放射能の抽出 3 回目の DF が抽出 2 回目の DF とほぼ同じであるのは 2 回目の抽出により充分に除去されたことを示すものである。同様にエチルアルコールを添加した場合の $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の DF： $1.6 \sim 2.0 \times 10^3$ によって実験用有機廃液中の $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 濃度は ^{95}Zr ： $4 \times 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ ， ^{95}Nb ： $1 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 程度となる。

このようにエチルアルコールの添加によって、分相は静置と同時にすみやかに進行し、第三相の発生は全くみられない。また、両相に分散する微量の有機相あるいは水相もなく二相は透明となるため相分離が容易となり除染効果は相乗的に向上する結果を得た。

以上、炭酸ナトリウム処理法における抽出条件を実験の結果、炭酸ナトリウム濃度 1.5 M、液比 1 で抽出を 3 回くりかえし、各回で有機相の 5 % (全体の 2.5 %) のエチルアルコールを添加すれば、 α 放射能、 ^{95}Zr - ^{95}Nb に対する DF はともに 2×10^3 程度が得られることが判った。この DF で有機廃液を処理した後の有機廃液に残る放射能濃度を計算した結果、有機廃液の処理完了の目標時である 1980 年 7 月時点で、 α 放射能は ORG-1、2 タンクの有機廃液ではともに $1 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb は ORG-1 タンクの有機廃液で $1 \times 10^{-4} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 、ORG-2 タンクの有機廃液で $2.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 程度となり、低レベル有機廃液として焼却又は固化処分を可能とする放射能レベルになる見通しが得られた。

2.3 ウラン酸塩の生成と濾過

炭酸ナトリウム処理法により有機廃液から抽出されたウランは、炭酸ウラニル ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$) の化学形となっている。炭酸ウラニルは NaOH 、 NH_4OH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ によってウラン酸塩となって沈殿を生成する。この際、 ^{239}Pu 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb は水酸化物として共沈する。このためウラン、 ^{239}Pu 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb の沈殿を濾過し、一括して固体廃棄物とする一方、濾液については低レベル放射性廃液 ($10^{-3} \sim 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{ml}$) として処理できる。これらの塩基性化合物のうちどれが沈殿濾過に最適なものであるかを実験により求めた。実験は、炭酸ウラニルを硝酸ウラニルに変換したのち各塩基性化合物を生成した場合と炭酸ウラニルに各塩を直接加えて各塩基性化合物を生成した場合 (以下、直接中和という) につき沈殿の濾過性、DF の比較をおこなった。

2.3.1 硝酸ウランへ変換後の中和と濾過

ウラン、 ^{239}Pu 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb を含む炭酸ウラニル溶液に硝酸を加えて硝酸ウラニルを調製する。炭酸ウラニル溶液は pH 1.0 ~ 1.0.5 の範囲にあり、硝酸による酸性化で pH 6 前後で炭酸ガスの発生、pH 5 ~ 4 で黄色沈殿を生成し、pH 3 以下になると淡黄色の透明な硝酸ウラニルに変化する。次にこの硝酸ウラニル溶液に最も一般的な NaOH 、 NH_4OH および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えてウラン酸塩の沈殿を生成する。この場合の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による CaU_2O_7 沈殿の生成と中和滴定曲線を Fig. 8 に示す。各沈殿の濾過は No 5 B (約 $4 \mu\text{m}$) 濾紙を用いて行ったがその条件、濾過速度および DF を Table 3 に示す。ここで、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ による沈殿生成の場合、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のみによる中和反応は極めておそいため、pH 4 ~ 5 の範囲まで NaOH で中性に近づけ pH 5 ~ 8 までの沈殿生成時に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を加えた。

実際の廃液を処理する時の濾過には減圧または加圧による方法が実用的である。このため濾過器に直径 4 cm のガラスフィルター ($5 \sim 10 \mu\text{m}$) を用いて、同様の沈殿を減圧で濾過して濾過速度と DF を求めた。その結果を Table 4 に示す。以上の結果から

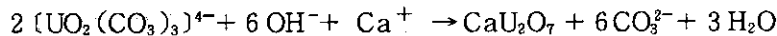
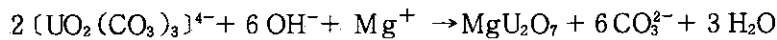
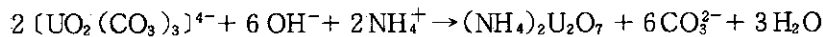
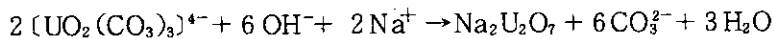
- (1) 常圧濾過時の濾過性は CaU_2O_7 、 MgU_2O_7 、 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ の順で良く、沈殿濾過による DF は各ウラン酸塩とも α 放射能: 2.8×10^2 以上 (濾液に放射能を認めない)、 ^{95}Zr - ^{95}Nb : $1 \sim 1.5 \times 10^3$ とほぼ同じである。

(2) 減圧滲過では、 $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ の沈殿は粒径が微細であるため滲過もれにより α 放射能、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ いずれのDFも低下する。 MgU_2O_7 沈殿では α 放射能のDFは1.7程度と低いが、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ のDFは 1×10^3 以上で常圧滲過の場合とほぼ同じである。 CaU_2O_7 沈殿は、その形状が顆粒状であり滲過もれが生じないため、DFは α 放射能： 3.8×10^2 以上、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ ： 1.6×10^3 で安定している。滲過速度の順位は常圧滲過時と同様である。

以上、炭酸ウラニルを硝酸ウラニルに変換したのちウラン酸塩として沈殿せしめた場合、 CaU_2O_7 沈殿がDF、滲過性ともに良好で処理に適した沈殿であると判断した。固液分離によりほぼすべてのウラン、 ^{239}Pu 、および $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ を固体廃棄物として処理でき、滲液は原液放射能濃度に対して α 放射能で $10^2 \sim 10^3$ の1、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ で $1 \sim 2 \times 10^3$ 分の1となる。

2.3.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による直接中和と滲過

炭酸ウラニルに NaOH 、 NH_4OH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えてウラン酸塩を生成する反応は次の通りである。



これらの反応に従い直接中和による沈殿生成を試みたが、一般的な NaOH 、 NH_4OH による場合、その沈殿の滲過性は極めて悪い。また、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ による沈殿は滲過性が良好である反面、反応が極めて遅く、いずれも実用的でない。一方、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による沈殿は滲過性が良好で反応も速く、DFもよいことからこの系の沈殿生成を中心に実験を行った。

ウラン（濃度： 8.3 mg/ml ）、 ^{239}Pu 、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ を含む炭酸ウラニル溶液 200 ml に $2\text{M}\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合の CaU_2O_7 生成曲線をFig. 9に示す。沈殿は黄褐色の顆粒状となる。次にこの沈殿を直径 4 cm のガラスフィルター（ $5 \sim 10 \mu\text{m}$ ）で減圧滲過した液量と時間の関係を、2.3.1.でのべた硝酸ウラニルに $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えた沈殿の場合との比較でFig. 10に示す。直接中和による CaU_2O_7 沈殿の滲過性は極めてよいことが明白である。また滲過性を向上させる目的で CaU_2O_7 沈殿生成後に高分子凝集剤を適量添加した実験も行ったが、滲過速度は逆に低下することが判った。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による直接中和沈殿の数例の実験結果をTable 5に示す。

以上のことから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ による直接中和による方法は

- (1) 滲過性は極めて良好で、硝酸ウラニルに変換したのちの CaU_2O_7 沈殿に比べ、減圧滲過の際の速度は $10 \sim 20$ 倍になる。
- (2) 減圧滲過によるDFは α 放射能： $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 、 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ ： $1 \sim 3 \times 10^3$ で安定し滲過もれによるDFの低下がみられない。
- (3) 炭酸ウラニルから硝酸ウラニルへの変換工程を省略できる。

ことが判り多量の実廃液を処理する方法として優れていると判断した。

3. 実有機廃液の処理

3.1 処理方法の決定

実際の有機廃液の処理は処理装置、施設の関係から10ℓ/バッチとした。基礎実験の結果から決定した処理工程をFig. 1 1に示す。抽出には1.5 M炭酸ナトリウム溶液を用い、液比1で抽出を3回くりかえす。各回で有機廃液の5%のエチルアルコールを添加、攪拌する。この抽出工程により有機廃液の α 放射能、 ^{95}Zr - ^{95}Nb はともに 2×10^3 分の1程度に減少する。次に、この α 放射能、 ^{95}Zr - ^{95}Nb を含む炭酸ウラニル溶液3.15ℓに2 M $\text{Ca}(\text{OH})_2$ をゆっくり添加、攪拌し、PH 10.5から12.5の間で CaU_2O_7 沈殿を生成する。沈殿は攪拌しながら減圧移送をおこない、鉛しゃへい容器内に設置した専用濾過器内で固液分離する。この工程により濾液の放射能は、 α 放射能で $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 分の1、 ^{95}Zr - ^{95}Nb で $1 \sim 3 \times 10^3$ 分の1となる。したがって、この処理工程により有機廃液の α 放射能、 ^{95}Zr - ^{95}Nb の99.9%相当は CaU_2O_7 沈殿に包含される。濾過後の沈殿は約70%の水分を含み、その体積は2.3~2.7ℓ/バッチである。これを空気圧入により水分を押し出し乾燥するが、強制的な加熱による脱水操作でないため、35~40%の水分が残ることを予め実験で確認した。濾過器は、数バッチ使用して濾過能力が低下した場合、鉛しゃへい容器ごと処理施設に輸送して濾過器のみを遠隔操作で廃棄保管する。処理後の有機廃液は放射能を検査ののち、蒸留によりD2EHPAと四塩化炭素に分離することとした。

3.2 処理装置の設計と製作

廃液処理を実施する場所は、貯蔵している廃液を移送する配管が設置されているR I棟309室の鉛セル(03, 04, 05の各セル)とした。各セルの寸法は1.3w×1.2h×0.9Dmである。セル内に設置した処理装置の系統をFig. 1 2に示す。有機廃液を汲上げる受槽(15ℓ, SUS製)中の(A); 以下同じ)抽出槽(30ℓ, ガラス製(B))沈殿生成槽(40ℓ, ガラス製(C))濾液受槽(40ℓ, SUS製(D))、処理廃液受槽(30ℓ, SUS製(E))、蒸留・分離槽(10ℓ, ガラス製(F))および固体廃棄物容器の規格を有する濾過器(20ℓ, SUS製(G))から成る。

抽出槽の部分では、羽根型攪拌機で攪拌して抽出分離後の水相(上層)をポンプで沈殿槽に移す。2,3回目の抽出操作も同様に行う。処理後の有機廃液(下層)は、水相を沈殿槽に移送ののち処理廃液受槽に移すが、この際、水相と有機相の分離を完全に行うため分液ロート状の分離槽(5ℓ, ガラス製(H))を経由する。本装置は簡単な系統・構造であるが、高放射性固体廃棄物容器の規格を有する濾過器の構造については、密封性、構造強度、濾過性能の最適化及び取扱安全性を考慮した。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 $290 \phi \times 360$ mmとした。濾過器の形状をFig. 1 3に示す。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ジフィルター(保留粒子径 $3 \mu\text{m}$, 濾過面積 0.34 m^2 /本)を5本並列に収納した。カートリッジフィルターの収納本数は、容器の容積と沈殿収納容積の関係、濾過面積と処理量、濾過時間、フィルター面における沈殿の厚さなどを考慮して決定した。すなわち有機廃液の処理に合致した条件で1本のカートリッジで濾過試験を

行い、その結果を基に収納本数を計算した。この容器は、有機廃液 10ℓ/バッチの処理で生ずる沈殿を 4 バッチ分収納し、滷過時間は使用初期で 5 分（流速：6ℓ/分）4 バッチ時には 30 分（流速：1ℓ/分）、各カートリッジ表面の沈殿厚は 5.6 mm/バッチで 4 バッチでは 22.5 mm、また 4 バッチ分の沈殿体積は沈殿収納容積の約 80%程度と計算された。密封性の検査は溶接部分、パッキング部分につき水圧（3 kg/cm²）、減圧試験を行った。滷過器を鉛しゃへい容器内に収納したあとの溶液の供給、排出には専用パイプをプラグ孔（Fig. 1 3 の③と⑤）に接合して使用し、使用後はプラグで密封して廃棄する。処理装置を製作、設置ののち通水作動、試薬試験を行い、次に少量の実有機廃液を模擬有機廃液で稀釈してセミホット試験を行った。その結果、名核種が 3.1 でのべた分布を示すことをあらかじめ確認した。

3.3 処理結果

3.3.1 有機廃液の抽出処理工程

3.1 でのべた処理方法により有機廃液 80ℓ を処理した結果を Table 6 に示す。処理量は 10ℓ/バッチを原則としたが、処理番号 6 は ORG-1 タンク廃液よりも放射能濃度の高い ORG-2 タンク廃液の処理に移るため約 3 分の 1 の規模で行った。抽出工程における α 放射能、⁹⁵Zr-⁹⁵Nb の DF は基礎実験の値に比べて全体的に悪い結果しか得られなかった。特に ORG-1 タンクに貯蔵されていた有機廃液の抽出処理工程での ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb のうち ⁹⁵Nb の DF が実験値に比べて低い結果となった。この原因は、有機廃液にはステンレス鋼の腐食により溶出した成分（Fe, Cr, Ni）が多く存在し、これらが抽出時に妨害イオンとして作用したためと考えられる。実験時には 2.2.2 でのべたように有機廃液を模擬有機廃液で約 30 倍に稀釈して行ったためこの要因を見落す結果となった。実際の処理においても水相には赤褐色の第二鉄化合物（Fe(OH)⁺²）と考えられる浮遊性沈殿の発生が多く観察された。処理番号 6 の場合は処理する有機廃液量を 3 分の 1 規模としたため抽出後の二相の分離操作が処理装置の性能に合致しなかった。そのため各回の抽出工程で水相の残存する量が多くなり抽出回数による DF の向上効果が得られなかった。また処理番号 8 の場合は多量の有機廃液の処理においてエチルアルコールの添加効果を調べるため抽出工程の 2 回目、3 回目にエチルアルコールを添加せず、1.5 M 炭酸ナトリウム溶液のみで抽出した結果であり、 α 放射能、⁹⁵Zr-⁹⁵Nb とも明らかに DF が低下した。有機廃液 80ℓ の抽出処理工程の平均 DF は α 放射能： 8×10^2 、⁹⁵Zr： 1×10^3 、⁹⁵Nb： 3.5×10^2 で、いずれの核種も 99.5% 以上は除去することができた。

3.3.2 ウラン酸塩の滷過処理工程

有機廃液を抽出処理した水相の炭酸ウラニル溶液に 2 M Ca(OH)₂ を加えて CaU₂O₇ 沈殿を生成し、滷過した処理結果を抽出処理工程と同じく Table 6 に示した。この処理工程における DF は α 放射能： $2 \times 10^2 \sim 2 \times 10^3$ 、⁹⁵Zr： $1 \sim 2.6 \times 10^3$ 、⁹⁵Nb： $5 \sim 8 \times 10^3$ の範囲で、80ℓ 処理での平均 DF はそれぞれ、 α 放射能： 6.4×10^2 、⁹⁵Zr： 1.6×10^3 、⁹⁵Nb： 5.5×10^3 である。沈殿を滷過した滷液の r 線スペクトルを Fig. 1 4 に示す。¹³⁷Cs と ¹²⁵Sb が検出（いずれも $10^{-4} \sim 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 程度）されたが、¹³⁷Cs は有機廃液に混入している微量の水相中に存在しているものが抽出工程で水相に移り、沈殿生成、滷過工程を経て検出されたものである。また、¹²⁵Sb は ⁹⁹Mo 製造工程によって全体の約 10% が有機廃液に、90% が高レベル廃液に分布するが、抽出工程で有機廃液中の一部が水

相に移り¹³⁷Csと同じ形態で検出されたものである。有機廃液の全量処理するために使用した濾過器は3ヶで、濾過器の表面線量はORG-1タンクの有機廃液処理で0.6~0.8 R/hr, ORG-2タンクの場合は1.5 R/hrであった。

3.3.3 処理後有機廃液の蒸留分離

α 放射能, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを炭酸ナトリウム抽出法で除去した処理後の有機廃液は1.5% D2EHPA-四塩化炭素溶液である。最終処分を容易にし、かつ、廃棄物減容化の観点から処理後の有機廃液をD2EHPAと四塩化炭素に蒸留分離する実験を行った。その結果

- (1) 加熱による常圧蒸留で四塩化炭素の80~85%は容易に回収される。残留する20~15%については、CuSO₄, Na₂CO₃を少量加えて蒸留を継続することで全量回収される。
- (2) D2EHPAは130℃前後の温度で変色し、150℃で分解する。このため局部加熱が生じないようにし蒸留時の液温は四塩化炭素の沸点(76.7℃)よりも高い80~85℃前後に制御することが望ましい。
- (3) キャリアー・ガス(例えばN₂)の導入は四塩化炭素の蒸留速度にさほど影響を与えるものではないが突沸防止のために有効である。

ことが判った。分留して回収した四塩化炭素の γ 線スペクトルをFig.15に示す。このようにいずれの核種も検出されず、2 π ガスフローカウンターによる α 線の測定でも検出限界以下であった。これにより四塩化炭素の再利用は可能であるが一度は放射性となったこともあり利用は管理区域内の実験に限ることとした。一方、四塩化炭素と分離したD2EHPAの γ 線スペクトルをFig.16に示す。¹²⁵Sbと⁹⁵Nbが主たる残存核種で、その濃度は¹²⁵Sb:~10⁻³ μ Ci/ml, ⁹⁵Nb:~10⁻³ μ Ci/ml, α 放射能:10⁻⁴~10⁻⁵ μ Ci/mlのオーダーである。D2EHPAの最終処分の方法(焼却又は固化)は保健物理部放射性汚染処理第一課に委ねることになるため、当部ではD2EHPAと四塩化炭素に分離するまでとした。

4. ま と め

²³⁵U(n, f)法による⁹⁹Mo製造で発生した中レベル廃液, 高レベル廃液および高放射性有機廃液のうち、貯蔵タンクの腐食が進行していると危惧された有機廃液(1.5% D2EHPA-四塩化炭素)を処理した結果をまとめた。処理した有機廃液は80ℓ, 含有している主な核種と元素は, α 放射体のウラン, プルトニウム, γ 放射体の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbおよびステンレス鋼の腐食により溶出しているFe, Cr, Ni, さらに四塩化炭素の放射線分解生成物であるCl⁻であった。有機廃液からこれらの核種を除去したのちD2EHPAと四塩化炭素に分離し, D2EHPAは焼却, または固化処分, 四塩化炭素は再利用することを, 一方, 有機廃液から除去した放射性核種は沈殿法により一括した固体廃棄物とすることを目的に処理実験を行った。

有機廃液から上記の核種を除去する方法として炭酸ナトリウム溶液による抽出処理法を重点的に実験した。その結果, 1.5M炭酸ナトリウム溶液を水相として, 水相/有機相の液比を1で, 抽出操作を3回くりかえすことで α 放射能:7.5 \times 10², ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb:4 \times 10¹のDFが得られることを確認した。しかしながらこの抽出工程においては, 二相間に発生する第三相の形成が除去効果を低下させ

相に移り¹³⁷Csと同じ形態で検出されたものである。有機廃液の全量処理するために使用した濾過器は3ヶで、濾過器の表面線量はORG-1タンクの有機廃液処理で0.6~0.8 R/hr, ORG-2タンクの場合は1.5 R/hrであった。

3.3.3 処理後有機廃液の蒸留分離

α 放射能, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nbを炭酸ナトリウム抽出法で除去した処理後の有機廃液は1.5% D2EHPA-四塩化炭素溶液である。最終処分を容易にし、かつ、廃棄物減容化の観点から処理後の有機廃液をD2EHPAと四塩化炭素に蒸留分離する実験を行った。その結果

- (1) 加熱による常圧蒸留で四塩化炭素の80~85%は容易に回収される。残留する20~15%については、CuSO₄, Na₂CO₃を少量加えて蒸留を継続することで全量回収される。
- (2) D2EHPAは130℃前後の温度で変色し、150℃で分解する。このため局部加熱が生じないようにし蒸留時の液温は四塩化炭素の沸点(76.7℃)よりも高い80~85℃前後に制御することが望ましい。
- (3) キャリアー・ガス(例えばN₂)の導入は四塩化炭素の蒸留速度にさほど影響を与えるものではないが突沸防止のために有効である。

ことが判った。分留して回収した四塩化炭素の γ 線スペクトルをFig.15に示す。このようにいずれの核種も検出されず、2 π ガスフローカウンターによる α 線の測定でも検出限界以下であった。これにより四塩化炭素の再利用は可能であるが一度は放射性となったこともあり利用は管理区域内の実験に限ることとした。一方、四塩化炭素と分離したD2EHPAの γ 線スペクトルをFig.16に示す。¹²⁵Sbと⁹⁵Nbが主たる残存核種で、その濃度は¹²⁵Sb:~10⁻³ μ Ci/ml, ⁹⁵Nb:~10⁻³ μ Ci/ml, α 放射能:10⁻⁴~10⁻⁵ μ Ci/mlのオーダーである。D2EHPAの最終処分の方法(焼却又は固化)は保健物理部放射性汚染処理第一課に委ねることになるため、当部ではD2EHPAと四塩化炭素に分離するまでとした。

4. ま と め

²³⁵U(n, f)法による⁹⁹Mo製造で発生した中レベル廃液, 高レベル廃液および高放射性有機廃液のうち、貯蔵タンクの腐食が進行していると危惧された有機廃液(1.5% D2EHPA-四塩化炭素)を処理した結果をまとめた。処理した有機廃液は80ℓ, 含有している主な核種と元素は, α 放射体のウラン, プルトニウム, γ 放射体の⁹⁵Zr-⁹⁵Nbおよびステンレス鋼の腐食により溶出しているFe, Cr, Ni, さらに四塩化炭素の放射線分解生成物であるCl⁻であった。有機廃液からこれらの核種を除去したのちD2EHPAと四塩化炭素に分離し, D2EHPAは焼却, または固化処分, 四塩化炭素は再利用することを, 一方, 有機廃液から除去した放射性核種は沈殿法により一括した固体廃棄物とすることを目的に処理実験を行った。

有機廃液から上記の核種を除去する方法として炭酸ナトリウム溶液による抽出処理法を重点的に実験した。その結果, 1.5M炭酸ナトリウム溶液を水相として, 水相/有機相の液比を1で, 抽出操作を3回くりかえすことで α 放射能:7.5 \times 10², ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb:4 \times 10¹のDFが得られることを確認した。しかしながらこの抽出工程においては, 二相間に発生する第三相の形成が除去効果を低下させ

る原因であるため同様の条件で分相促進剤としてエチルアルコールを有機相の5%程度を抽出の各回毎に添加することを試みた。その結果、エチルアルコールを添加しない場合のDFに比べて、 α 放射能では5~9倍の 2×10^3 のDFが、 ^{95}Zr - ^{95}Nb では4.1~5.7倍の 2×10^3 のDFがそれぞれ得られることを見出した。次にこれらの核種を抽出した炭酸ウラニル溶液にNaOH, NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて各ウラン酸塩の沈殿を生成、 H_2O 通過した場合、炭酸ウラニルを硝酸ウラニルに変換したのち上記の各ウラン酸塩の沈殿を生成、 H_2O 通過した場合のDFと H_2O 通過性を比較した。その結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を炭酸ウラニル溶液に直接加えて CaU_2O_7 沈殿を生成、 H_2O 通過すれば、 α 放射能、 ^{95}Zr - ^{95}Nb は効果的に共沈し、そのDFは α 放射能： $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb ： $1 \sim 3 \times 10^3$ が得られ、沈殿の H_2O 通過性も他のウラン酸塩に比べて優れていることが判った。

実験の結果から有機廃液の処理工程を決め、 10ℓ /バッチの処理を1980年5月から7月まで実施、完了した。有機廃液 80ℓ の抽出処理工程の平均DFは α 放射能： 8×10^2 、 ^{95}Zr ： 1×10^3 、 ^{95}Nb ： 3.5×10^2 、 CaU_2O_7 沈殿の生成、 H_2O 通過処理工程の平均DFは α 放射能： 6.4×10^2 、 ^{95}Zr ： 1.6×10^3 、 ^{95}Nb ： 5.5×10^3 であった。 H_2O 液中には ^{137}Cs 、 ^{125}Sb が検出されたがいずれも $10^{-4} \sim 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 程度であった。処理後の有機廃液は蒸留法によってD2EHPA (12ℓ)と四塩化炭素 (68ℓ)に分離し、前者は固化処分のため廃棄物処理施設へ引渡した。後者は再利用するべく一時保管した。

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) S.TACHIMORI, M.IZUMO: Radiolysis of DEHPA- CCl_4 Solvent Mixture in the Presence of Aqueous Solutions, Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol, 67No2 (1981) 329-337
- (4) 本木良蔵, 出雲三四六, 小野間克行, 佐藤淳和: ウランおよび核分裂生成物を含むアルキルリン酸からウランおよび核分裂生成物を分離する方法, 特許出願公開 昭57-139698 (1982)

る原因であるため同様の条件で分相促進剤としてエチルアルコールを有機相の5%程度を抽出の各回毎に添加することを試みた。その結果、エチルアルコールを添加しない場合のDFに比べて、 α 放射能では5~9倍の 2×10^3 のDFが、 ^{95}Zr - ^{95}Nb では41~57倍の 2×10^3 のDFがそれぞれ得られることを見出した。次にこれらの核種を抽出した炭酸ウラニル溶液にNaOH, NH_4OH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を加えて各ウラン酸塩の沈殿を生成、 H_2O を過した場合と、炭酸ウラニルを硝酸ウラニルに変換したのち上記の各ウラン酸塩の沈殿を生成、 H_2O を過した場合のDFと H_2O を過性を比較した。その結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を炭酸ウラニル溶液に直接加えて CaU_2O_7 沈殿を生成、 H_2O を過すれば、 α 放射能、 ^{95}Zr - ^{95}Nb は効果的に共沈し、そのDFは α 放射能： $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ 、 ^{95}Zr - ^{95}Nb ： $1 \sim 3 \times 10^3$ が得られ、沈殿の H_2O を過性も他のウラン酸塩に比べて優れていることが判った。

実験の結果から有機廃液の処理工程を決め、 10ℓ /バッチの処理を1980年5月から7月まで実施、完了した。有機廃液 80ℓ の抽出処理工程の平均DFは α 放射能： 8×10^2 、 ^{95}Zr ： 1×10^3 、 ^{95}Nb ： 3.5×10^2 、 CaU_2O_7 沈殿の生成、 H_2O を過処理工程の平均DFは α 放射能： 6.4×10^2 、 ^{95}Zr ： 1.6×10^3 、 ^{95}Nb ： 5.5×10^3 であった。 H_2O 液中には ^{137}Cs 、 ^{125}Sb が検出されたがいずれも $10^{-4} \sim 10^{-5} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 程度であった。処理後の有機廃液は蒸留法によってD2EHPA (12ℓ)と四塩化炭素 (68ℓ)に分離し、前者は固化処分のため廃棄物処理施設へ引渡した。後者は再利用するべく一時保管した。

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) S. TACHIMORI, M. IZUMO: Radiolysis of DEHPA- CCl_4 Solvent Mixture in the Presence of Aqueous Solutions, Journal of Radioanalytical Chemistry, Vol, 67No2 (1981) 329-337
- (4) 本木良蔵, 出雲三四六, 小野間克行, 佐藤淳和: ウランおよび核分裂生成物を含むアルキルリン酸からウランおよび核分裂生成物を分離する方法, 特許出願公開 昭57-139698 (1982)

Table 1 Characteristics of organic liquid waste by $^{235}\text{U}(n,f)^{99}\text{Mo}$ production

As of September 1979

Nuclide	Half life	No.1 storage tank	No.2 storage tank	Aqueous phase of No.1 storage tank
		50.4(L)	29.0(L)	7(L)
Concentration ($\mu\text{Ci/ml}$)				
^{95}Zr	65.5(d)	2.5×10^1	2.0×10^2	ND
^{95}Nb	35.1(d)	5.4×10^1	1.0×10^3	ND
^{106}Ru	369 (d)	ND	ND	1.7×10^{-1}
^{137}Cs	30.1(y)	1.0×10^{-3}	2.7×10^{-3}	3.2×10^0
^{144}Ce	284 (d)	ND	ND	1.4×10^0
α -emitter		2.0×10^{-1}	2.5×10^{-1}	1.0×10^{-3}
β -emitter		7.2×10^0	1.0×10^2	1.0×10^2
Concentration of dissolved element (mg/ml)				
Fe		ND	ND	1.9×10^1
Cr		ND	ND	2.1×10^0
Ni		ND	ND	3.5×10^0
Cl		ND	ND	3.0×10^1
U		2.1×10^1	2.7×10^1	1.0×10^{-1}

ND: Not detected

Table 2 Effect of addition of ethyl alcohol on decontamination factor of α -emitter and ^{95}Zr - ^{95}Nb in the extraction method

Concentration of Na_2CO_3 (M)	The number of repetition of extraction	DF of α -emitter		DF of ^{95}Zr - ^{95}Nb	
		Without $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$	With $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$	Without $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$	With $\text{C}_2\text{H}_5(\text{OH})$
2.0	1	24	66	10	27
	2	110	1200	29	830
	3	320	2900	40	1660
1.5	1	24	57	15	28
	2	150	2100	32	280
	3	540	2600	35	2000

Table 3 Decontamination factors of α -emitter and ^{95}Zr - ^{95}Nb by means of spontaneous filtration depending on each reagent of neutralization

Reagent of neutralization	Concentration of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (mg/ml)	pH of the end on the reaction	Sedimentation Velocity (cm/hr)	Filtration condition			DF	
				Concentration of U (mg/ml)	Filter size (μm)	Linear velocity (cm/min)	α -emitter	^{95}Zr - ^{95}Nb
NaOH	8.7	10.2	0.48	8.4	4	0.032	> 280	1100
NH_4OH	8.7	9.0	0.75	8.5	4	0.038	> 280	1500
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	8.7	9.2	6.45	7.0	4	0.079	> 280	1300
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	8.7	11.0	6.00	7.6	4	0.085	> 280	1580

Table 4 Decontamination factors of α -emitter and ^{95}Zr - ^{95}Nb by means of filtration under reduced pressure depending on each reagent of neutralization

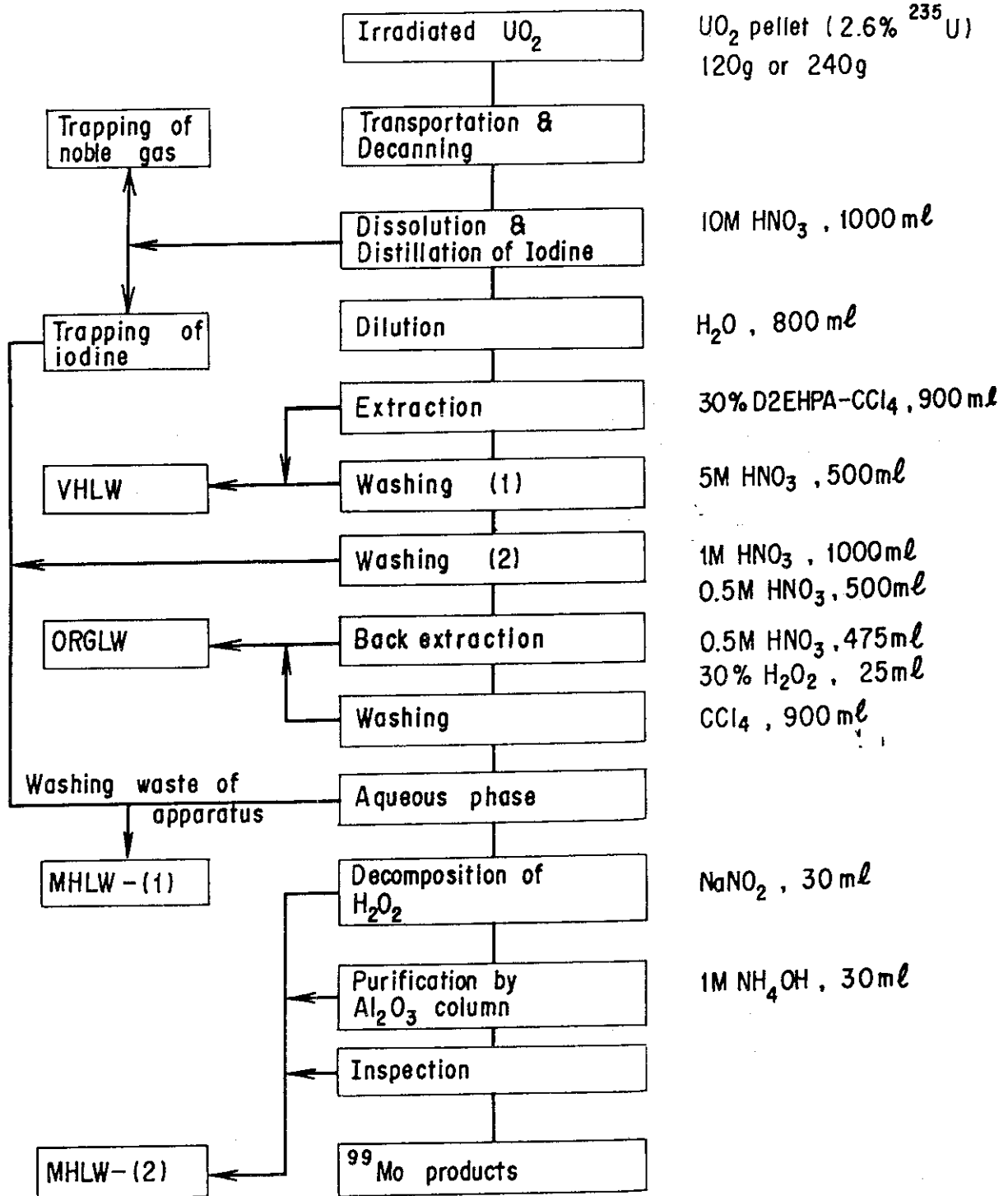
No.	Reagent of neutralization	Concentration of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (mg/ml)	Concentration of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (mg/ml)	pH of the end on the reaction	Filtration condition			DF	
					Concentration of U (mg/ml)	Filter size (μm)	Linear velocity (cm/min)	α -emitter	^{95}Zr - ^{95}Nb
1	NaOH	7.0	5.5	11.5	3.6	5~10	0.05	6	20
2	NH_4OH	11.7	8.8	10.0	8.3	5~10	0.06	35	420
3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	12.0	9.7	7.8	6.5	5~10	0.14	17	1150
4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	17.8	14.5	9.6	13.7	5~10	0.17	380	1710
5	"	17.8	14.5	11.0	13.5	5~10	0.18	380	1580

Table 5 Decontamination factors of α -emitter and ^{95}Zr - ^{95}Nb by means of filtration under reduced pressure based on direct neutralization with $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Reagent of neutralization	Concentration of $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3$ (mg/ml)	Flocculant	pH of the end on the reaction	Filtration condition			DF	
				Concentration of U (mg/ml)	Filter size (μm)	Linear velocity (cm/min)	α -emitter	^{95}Zr - ^{95}Nb
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	8.3	Yes	12.8	6.6	5~10	0.25	320	5050
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	8.3	No	12.8	6.7	5~10	1.36	660	1900
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	8.3	No	13.0	6.8	5~10	3.82	1200	3000
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	8.3	No	12.6	7.5	5~10	2.19	550	1500

Table 6 Results of organic liquid waste treatment in practical scale

Run No.	Tank No.	Treatment volume (L/batch)	DF of extraction process			DF of neutralization-filtration process			Sedimentation volume (L)	Linear velocity (cm/min)	Concentration of filtrate (μci/ml)
			α-emitter	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb	α-emitter	⁹⁵ Zr	⁹⁵ Nb			
1	1	10	520	520	10	400	1030	4590	5.0	0.30	10 ⁻⁴
2	1	10	2340	260	32	210	1030	4990	5.0	0.10	*
3	1	10	1170	520	20	180	1030	4900	4.0	0.40	*
4	1	10	680	1030	10	320	1030	4540	4.0	0.25	*
5	1	9	1190	1040	68	400	1030	5080	6.0	0.11	*
6	2	3	300	400	360	970	1000	5300	4.0	0.18	10 ⁻⁴
7	2	10	520	1600	1600	380	2660	5300	5.0	0.16	*
8	2	10	60	190	23	970	2660	8000	5.5	0.15	*
9	2	8	360	4000	1040	1900	2660	6800	6.0	0.08	*
Mean		8.8	800	1060	350	640	1570	5500	4.9	0.2	10 ⁻⁴



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

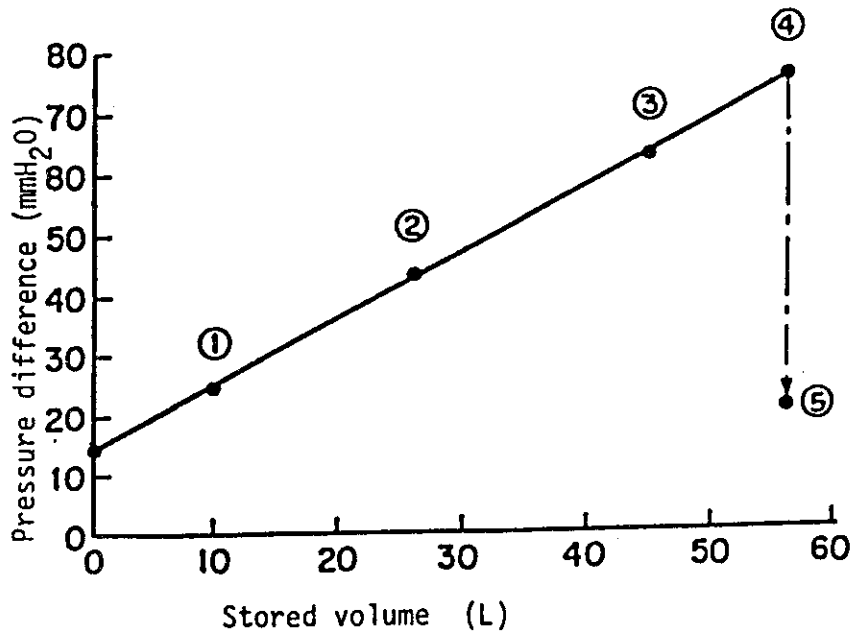
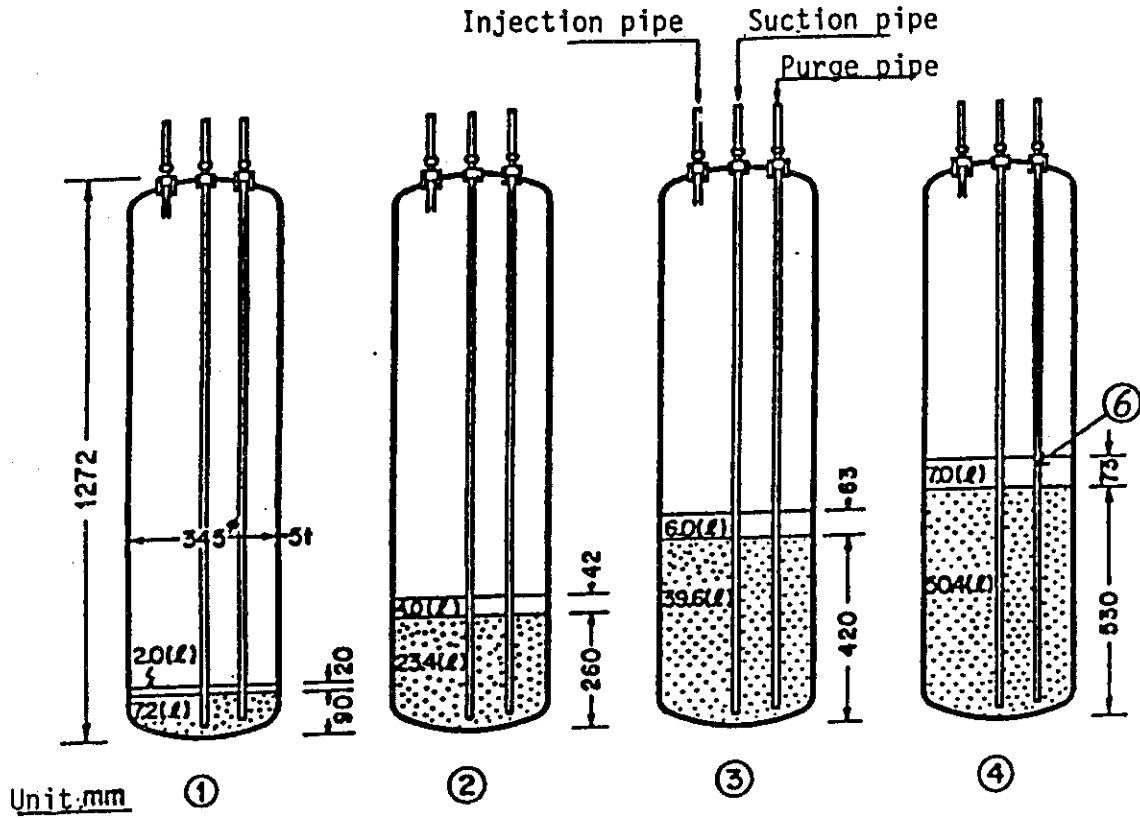


Fig. 2 Relation between pressure difference by purge gas and stored volume of organic liquid waste

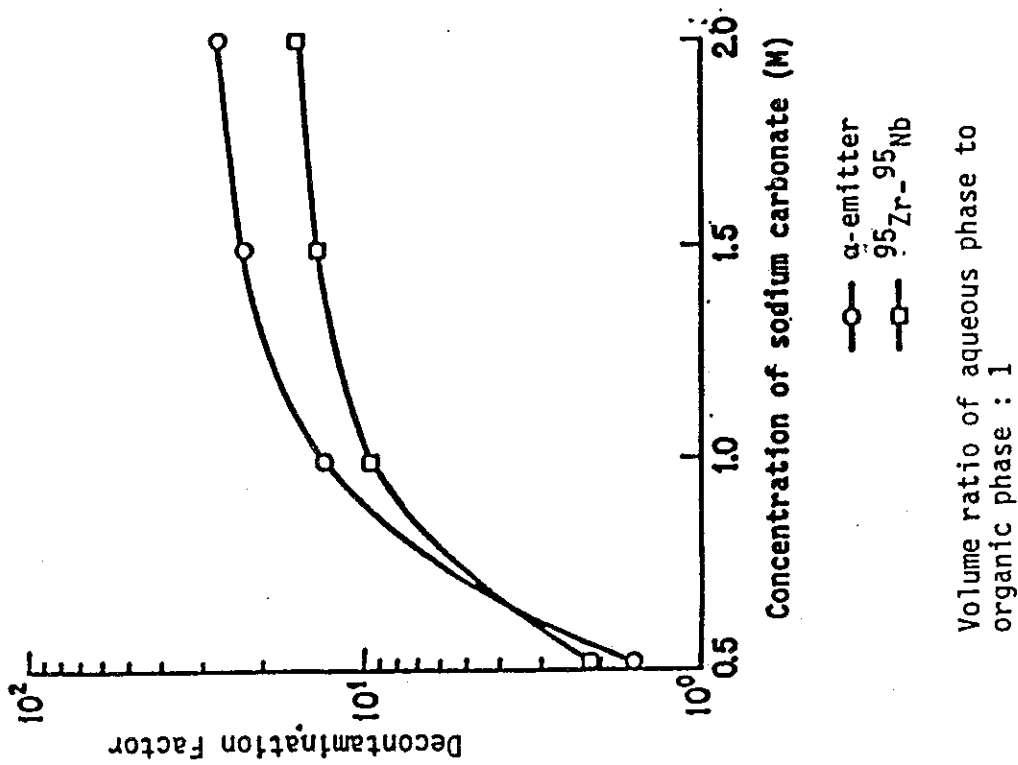


Fig. 3 Effect of concentration of sodium carbonate on decontamination factors of α -emitter and ^{95}Zr - ^{95}Nb in the extraction method

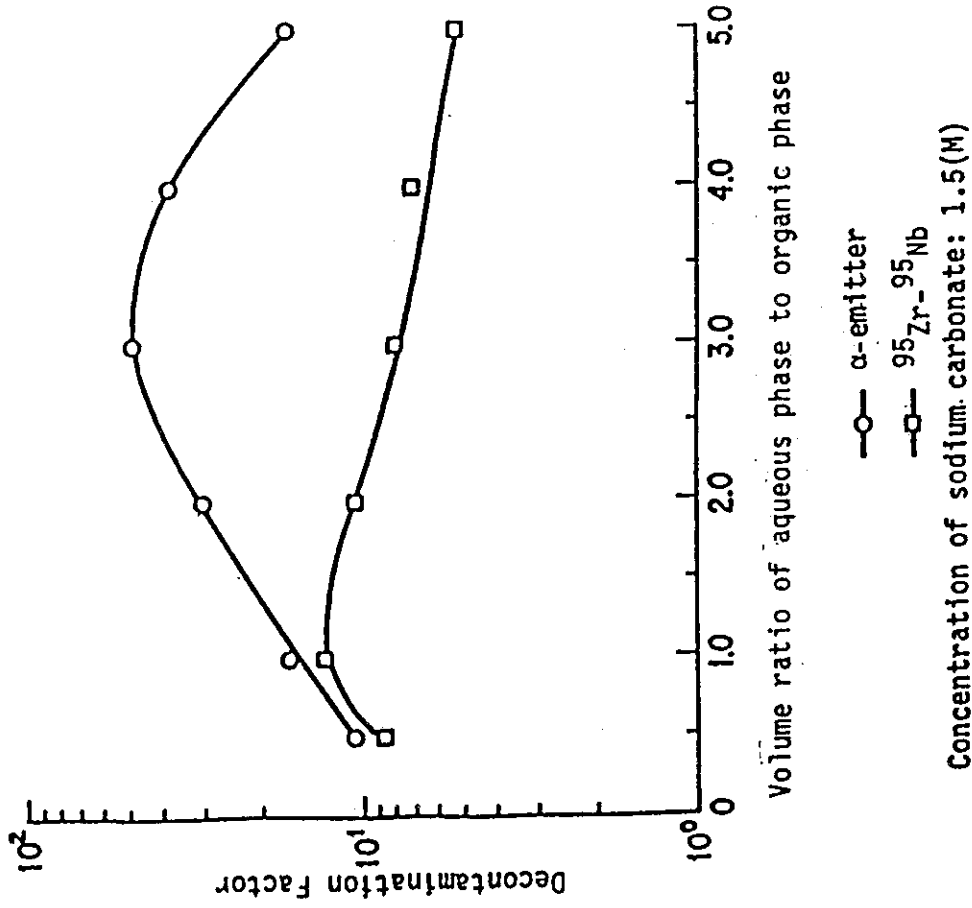


Fig. 4 Effect of volume ratio of aqueous phase to organic phase on decontamination factors of α -emitter and ^{95}Zr - ^{95}Nb in the extraction method

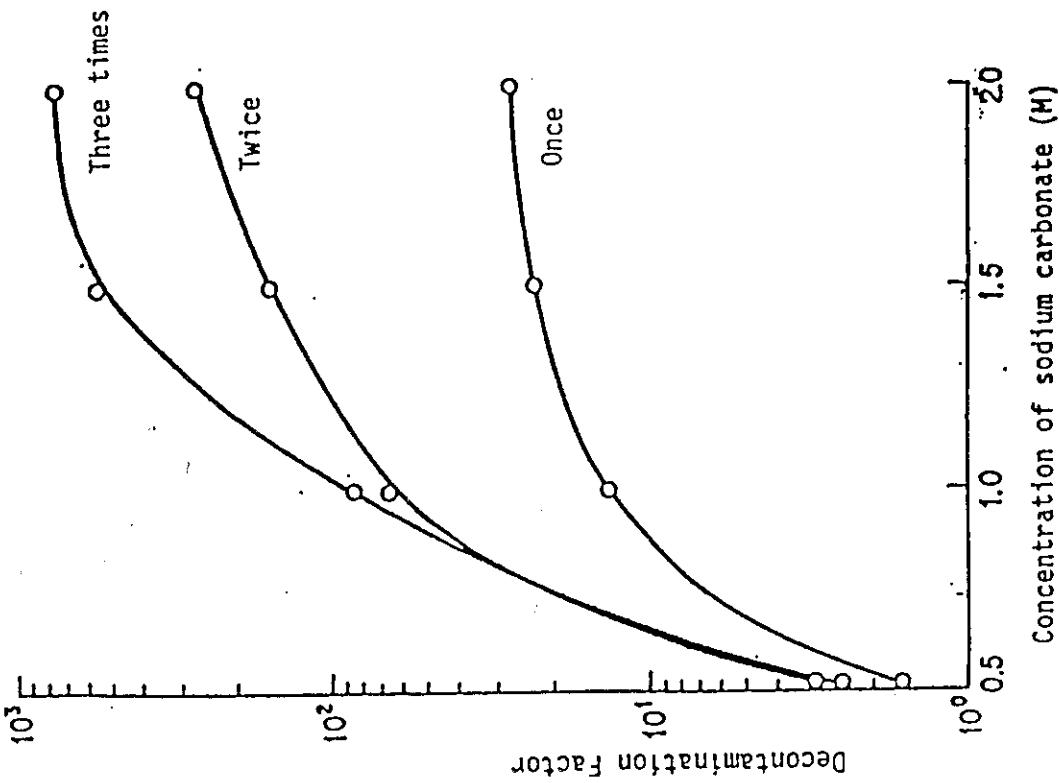


Fig. 5 Relation between decontamination factors for α -emitter and various concentration of sodium carbonate in the terms of the number of repetition of extraction

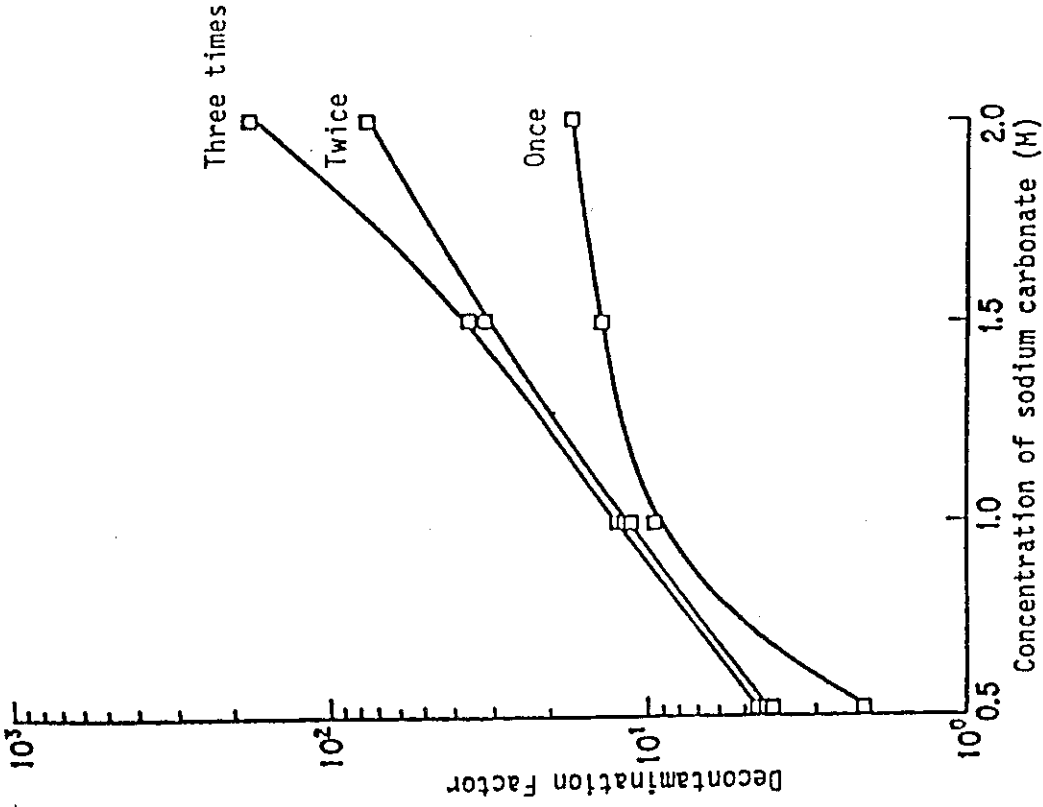
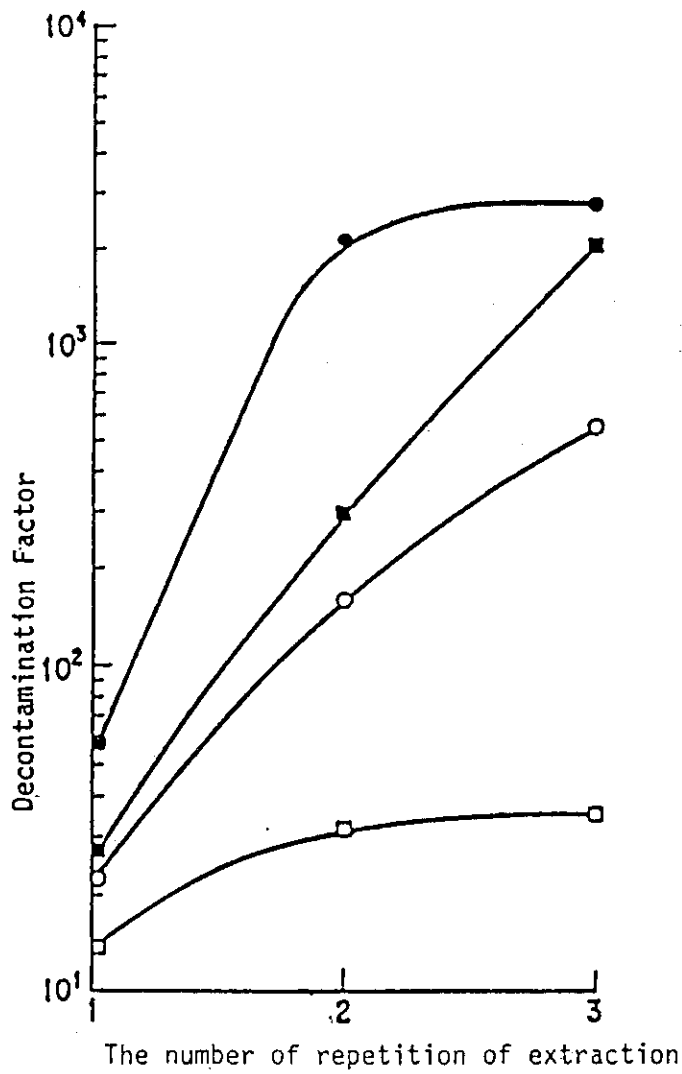


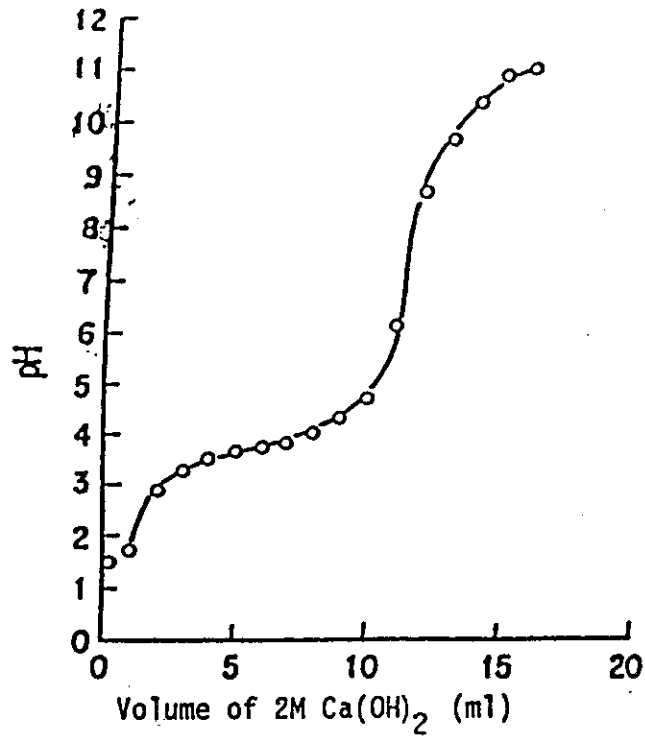
Fig. 6 Relation between decontamination factors for ^{95}Zr - ^{95}Nb and various concentration of sodium carbonate in the terms of the number of repetition of extraction



(Concentration of sodium carbonate: 1.5(M))

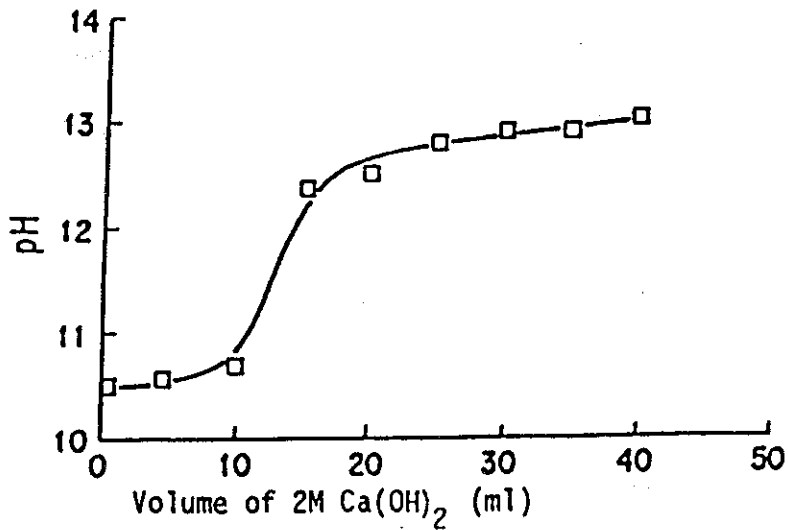
- — α-emitter } Without ethyl alcohol
- — ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb } Without ethyl alcohol
- — α-emitter } With ethyl alcohol
- — ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb } With ethyl alcohol

Fig. 7 Effect of addition of ethyl alcohol on decontamination factors of α-emitter and ⁹⁵Zr-⁹⁵Nb in the extraction method



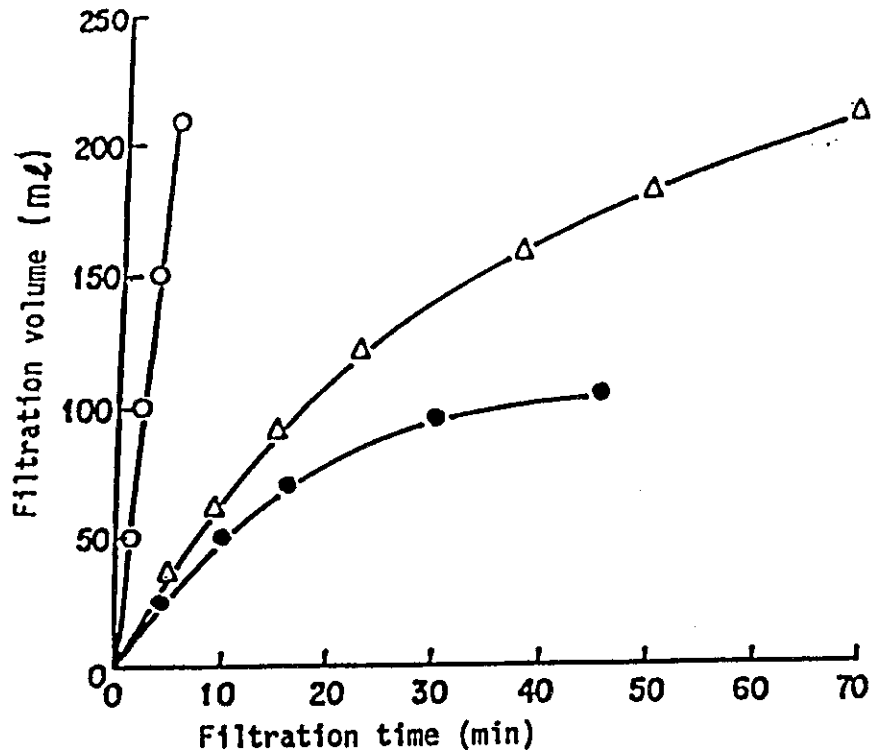
(Uranyl nitrate (concentration of U:15 mg/ml):220 ml)

Fig. 8 Neutralization curve of uranyl nitrate by calcium hydroxide



(Uranyl carbonate(concentration of U:8 mg/ml):200ml)

Fig. 9 Neutralization curve of uranyl carbonate by calcium hydroxide



Neutralization conditions

Δ : $UO_2(NO_3)_2 + Ca(OH)_2$

\circ : $UO_2(CO_3)_3 + Ca(OH)_2$

\bullet : $UO_2(CO_3)_3 + Ca(OH)_2 + Flocculant$

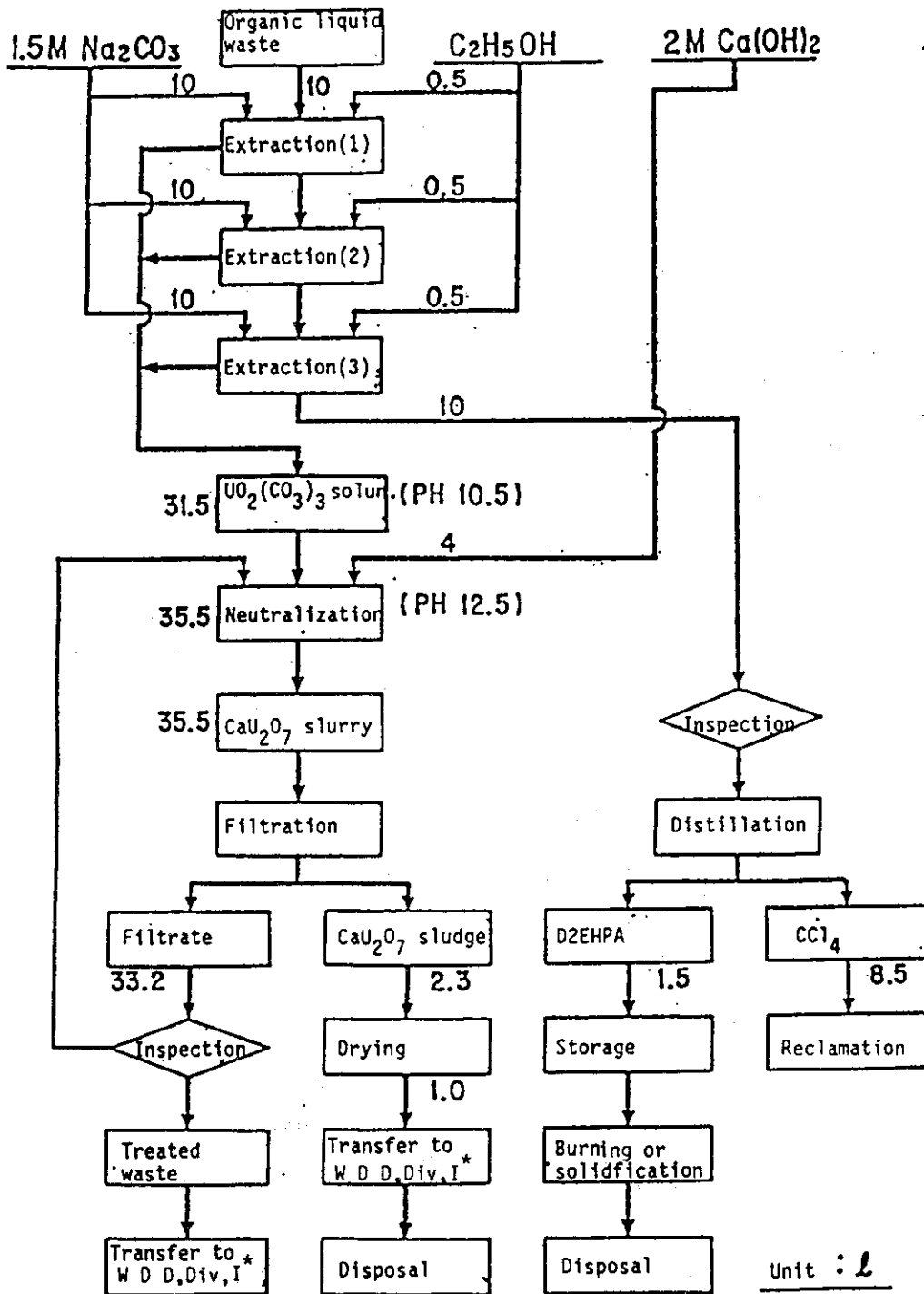
Filtration conditions

Retention particle size : 5-10 μm

Area of cross-section : 12.56 cm^2

Filtration under reduced: 68cm Hg pressure

Fig.10 Variation of filtration speed caused by neutralization method of CaU_2O_7



* Waste Disposal Decontamination Division, I

Fig.11 Flow of organic liquid waste treatment in practical scale

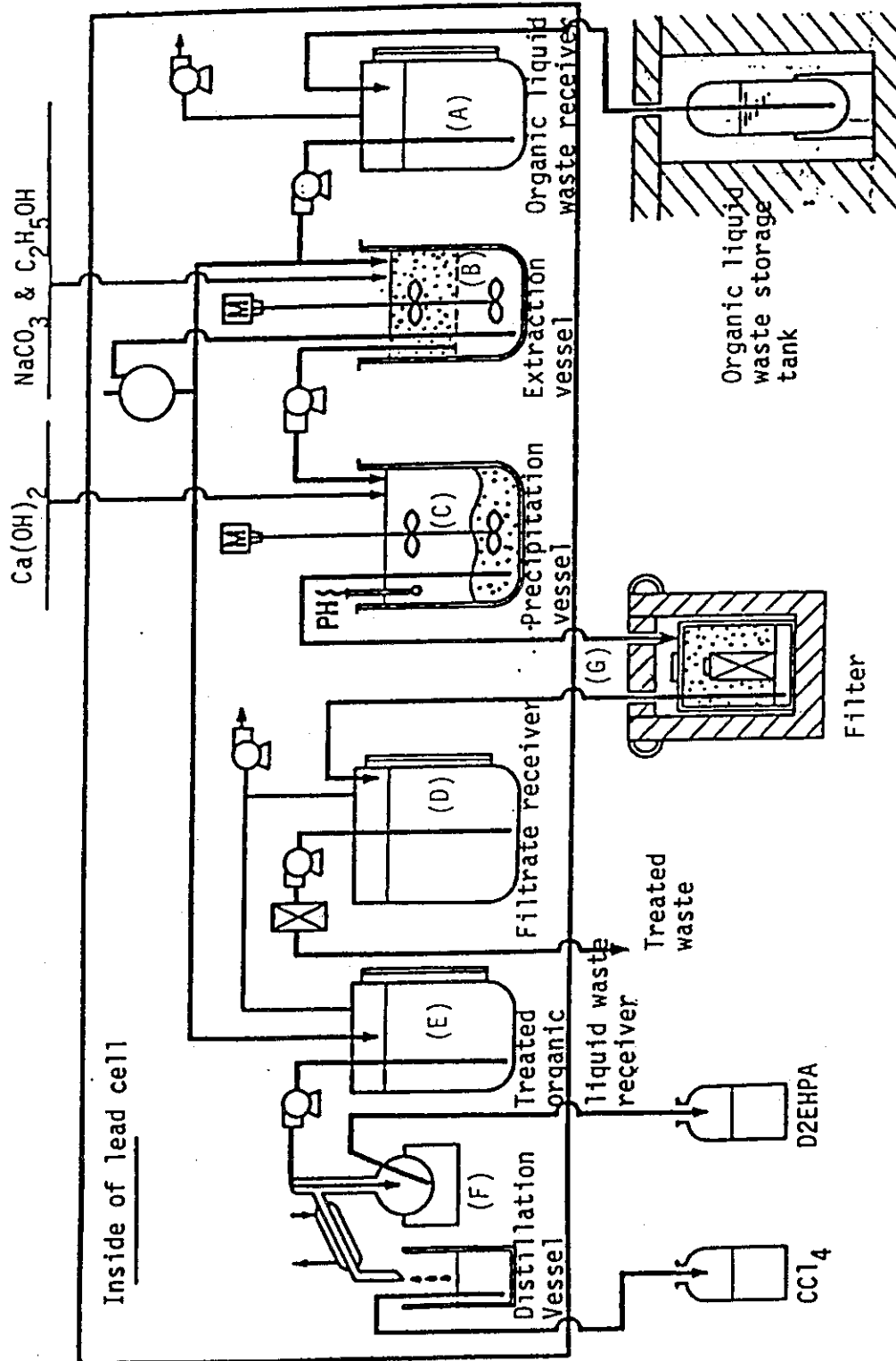
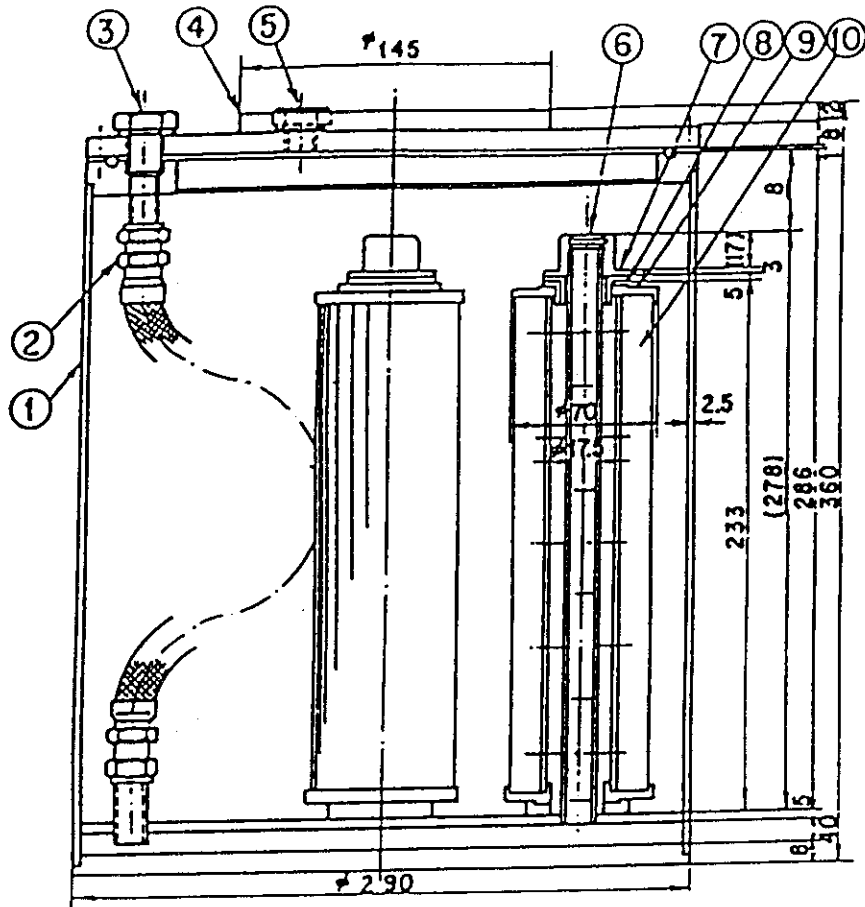


Fig.12 Plant for the organic liquid waste treatment process



- | | |
|-------------------------|---------------------|
| (1) Body (SUS 304L) | (6) Cap |
| (2) Flexible metal hose | (7) Packing |
| (3) Outlet | (8) Bushing |
| (4) Magnet plate | (9) Packing |
| (5) Inlet | (10) Filter element |

Fig.13 Structure of filter

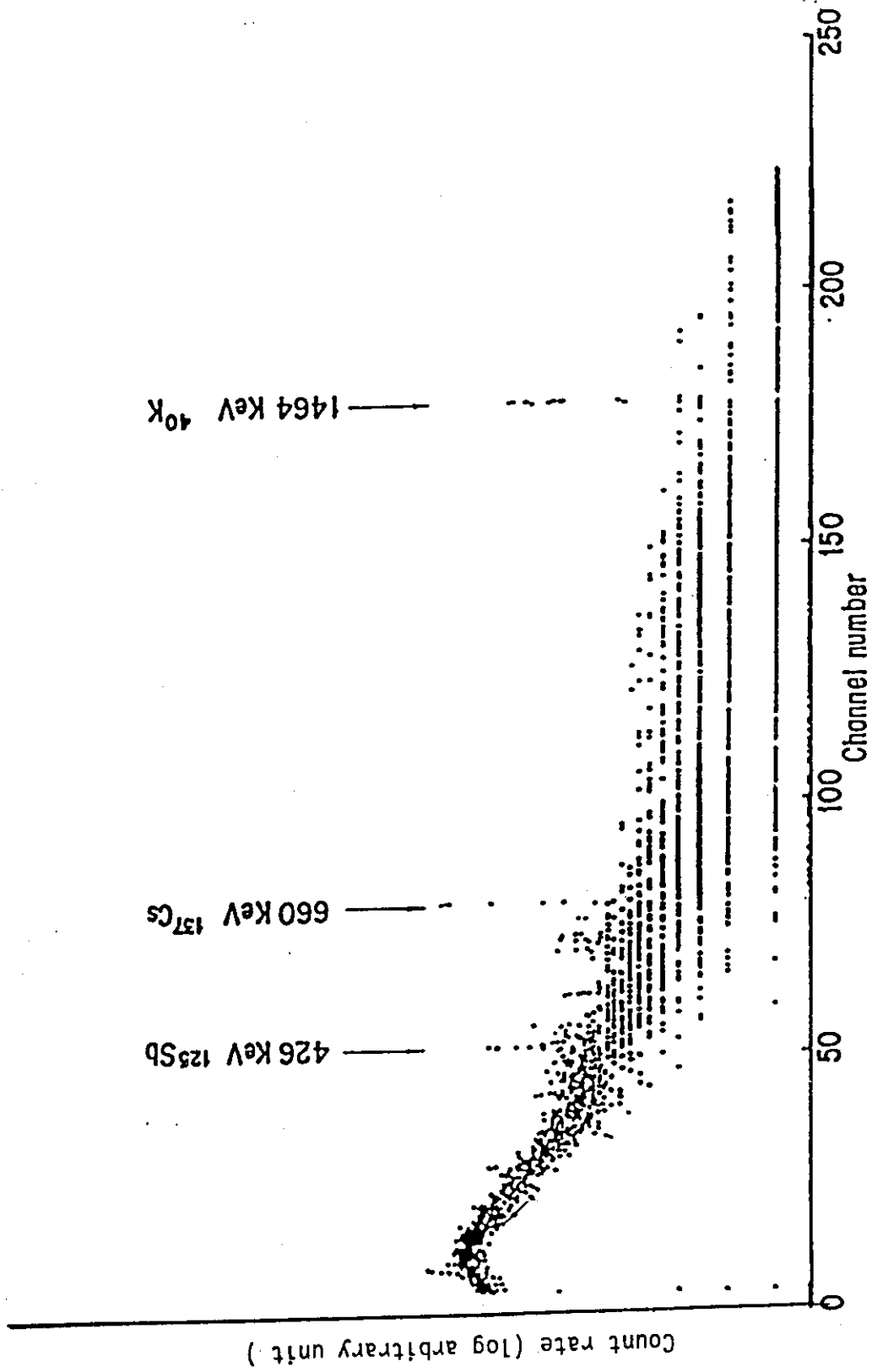


Fig.14 Gamma-ray spectrum of filtrate

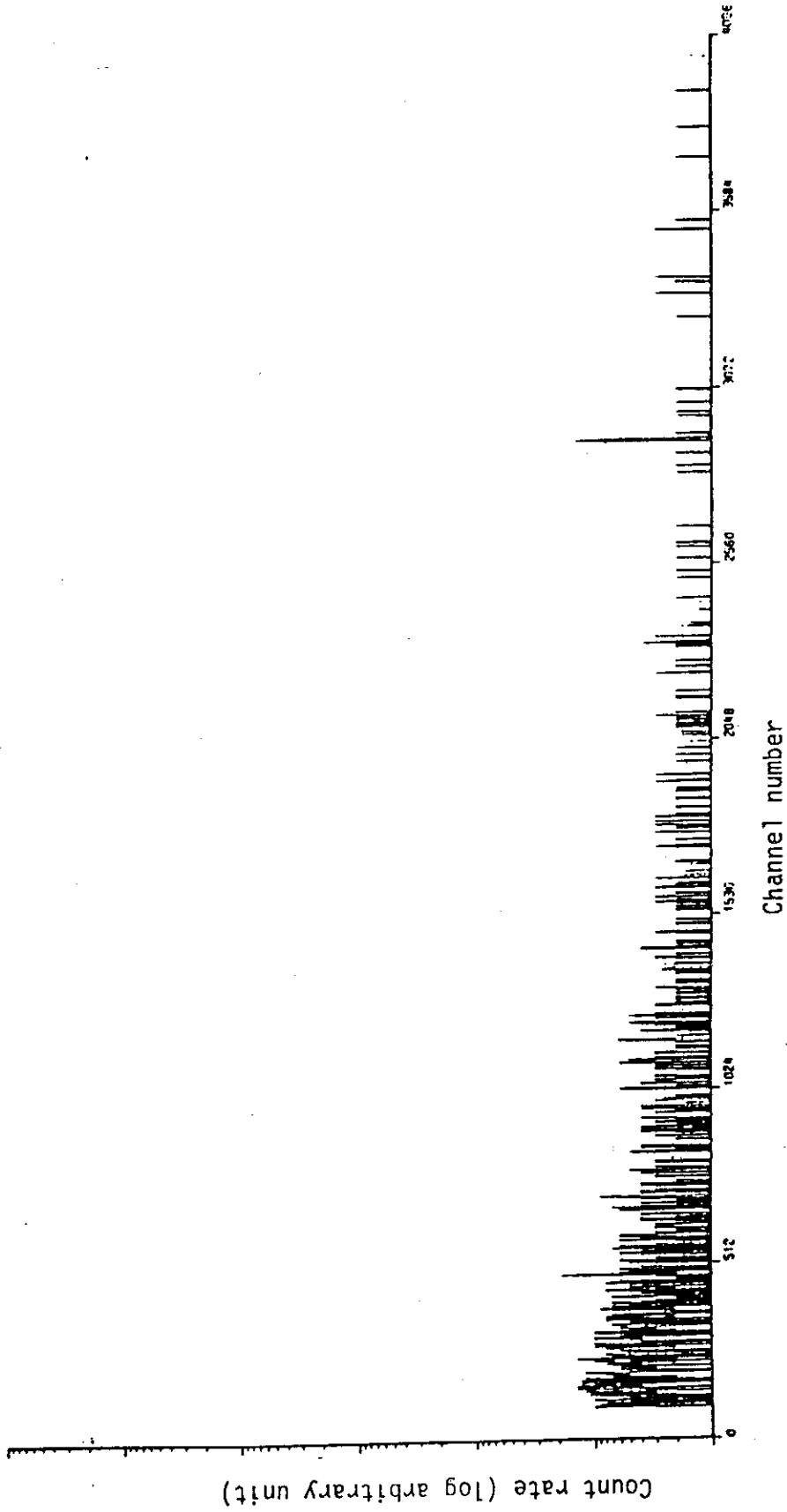


Fig.15 Gamma-ray spectrum of treated CCl₄

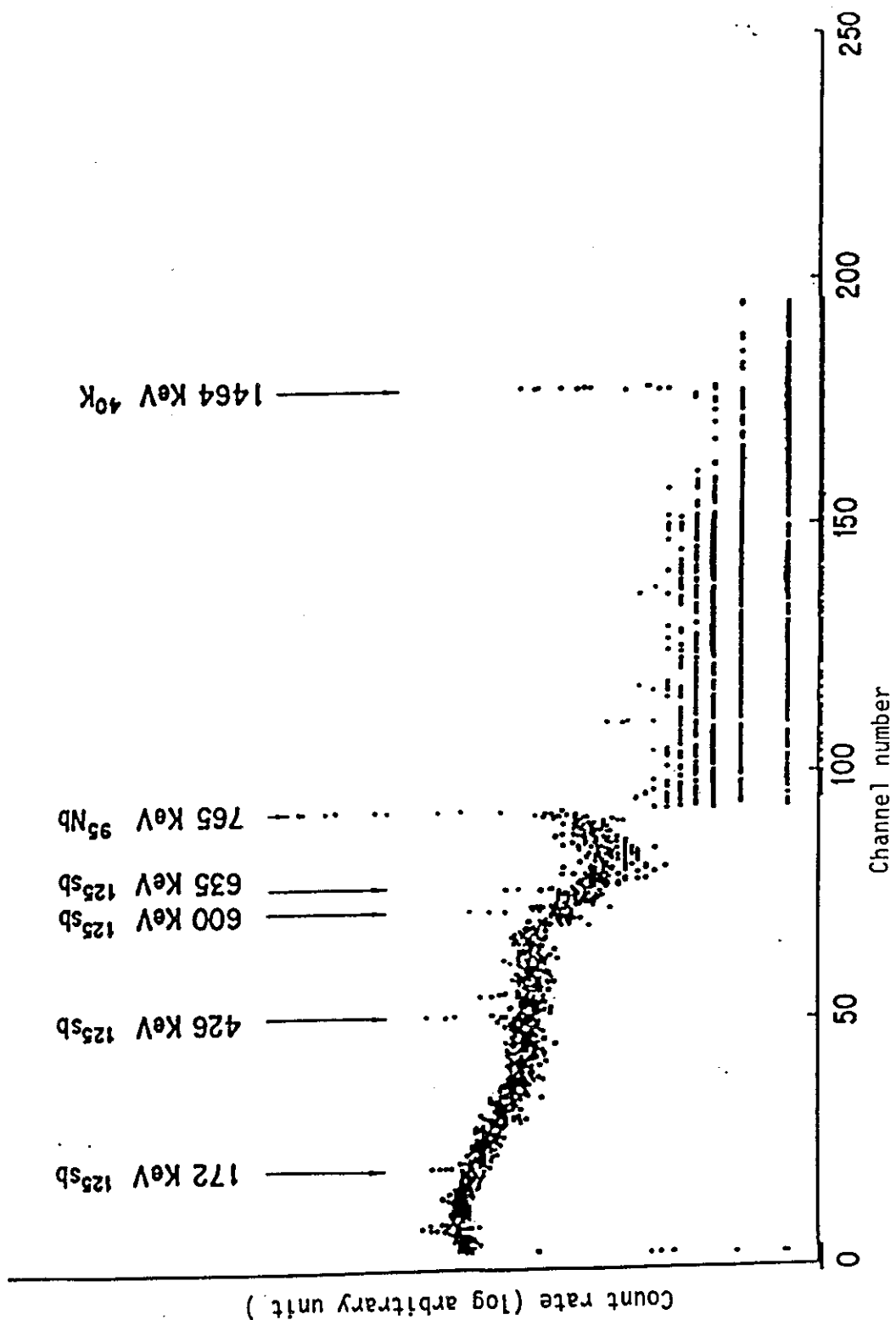


Fig.16 Gamma-ray spectrum of treated D2EHPA