

JAERI - M
84-153

放射性同位体製造資料-1283

電池材料の混合体カラムによる放射性
ルテニウムの除去方法の開発

1984年9月

本木良蔵

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）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, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 刷 (株)高野高速印刷

電池材料の混合体カラムによる放射性ルテニウム
の除去方法の開発

日本原子力研究所アイソトープ事業部製造部

本 木 良 蔵

(1984年7月31日受理)

ルテニウムは、多種類の原子価をもち、硝酸又は硝酸塩中では多くのニトロニトロシルルテニウム錯イオンとなる。この化学形の放射性ルテニウム (^{103}Ru , ^{106}Ru) は、Purex 法再処理等の各種放射性廃液の処理において、一般的な方法では除去が困難な核種の1つとして知られている。この核種を含む廃液を、電池構成物である陽極物質や陰極物質、減極剤の各粉体の混合物を充填したカラムに通液することによって放射性ルテニウムが効果的に除去されることを見出した。代表的な混合物は、亜鉛粉-活性炭、亜鉛・パラジウム-活性炭、亜鉛粉-二酸化マンガン・活性炭、亜鉛粉-フッ化炭素・活性炭カラム等である。これらのカラム法は、 ^{106}Ru 錯イオンや核分裂生成物に対し優れた除去効果を有し、 ^{106}Ru の全溶存種に対する除染係数は、 10^4 であった。そのうち通常の方法では除去の困難な化学種に対しては 10^2 が得られた。また、この電池材料カラムは、 ^{239}Pu , U , ^{144}Ce , ^{155}Eu , ^{125}Sb についても、検出限界以下に除去可能である。

電池材料カラムは、他の一般的な方法では除去されない多くの化学種の ^{106}Ru を効率的に除去する点で、優れた除去方式と考える。

Development of Removal Methods of Radioactive
Ruthenium by Using the Column Packed with
Cell Materials

Ryouzo MOTOKI

Department of Radioisotope production
Radioisotope Center, JAERI

(Received July 31, 1984)

Ruthenium is an element of various valencies and present in many chemical species of nitro-nitrosyl complexes in nitric acid or in solutions containing nitrates. Since radioactive ruthenium (^{103}Ru , ^{106}Ru) of those chemical species is contained in the wastes occurred on the fuel reprocessing by Purex method and others, it is one of the nuclides which are most difficult to be removed by the conventional methods of the radioactive waste treatments. It was found that this nuclide was effectively removed by passing the waste solution through a column packed with the mixture of powder of anode and cathode materials and depolarizers used in the electric cells. The typical mixtures were zinc-charcoal, zinc-palladium-charcoal, zinc-manganese dioxide-charcoal and zinc-carbon fluoride-charcoal. These column methods showed a surpassing removal efficiency for ^{106}Ru complexes and fission products. The decontamination factors of radioactive ruthenium were 10^4 for all kinds of ruthenium complexes and 10^2 for the species not easily removed by the conventional methods. It was also found that the concentrations of ^{239}Pu , U, ^{144}Ce , ^{155}Eu , and ^{125}Sb in the waste could be decreased to that below the limits of detection by the cell material columns.

Because ^{106}Ru of chemical species which was difficult to be removed by conventional methods could be efficiently separated from the waste solutions, it was concluded that the columns packed with cell materials are valuable tools in the radioactive waste treatments.

Keywords: Radioactive Waste Treatment, Reprocessing, Liquid Waste,
Radioactive Ruthenium, Removal Methods, Column, Cell Materials,
Depolarizers, Zinc, Charcoal

目 次

1. 序論	1
2. 電池材料	2
3. 除去実験	2
3.1 放射能測定	2
3.2 実験に使用した溶液	3
3.3 陰極材料としての亜鉛の選定	3
3.4 亜鉛・パラジウム-活性炭カラム	4
3.4.1 亜鉛粉・パラジウム粉-活性炭カラム	4
3.4.2 亜鉛・パラジウム電着活性炭カラム	4
3.5 亜鉛粉-減極剤・活性炭カラム	5
3.6 亜鉛粉-フッ化炭素・活性炭カラム	5
3.7 亜鉛粉-黒鉛粉カラム	6
4. 水素の生成	6
5. 結果	7
6. まとめ	7
7. ^{106}Ru 除去の今後の課題	8
謝辞	8
参考文献	8

Contents

1. Introduction	1
2. Cell materials	2
3. Removal experiment	2
3.1 Measurement of radioactivity	2
3.2 Solution used in the experiment	3
3.3 Selection of Zinc as the cathode material	3
3.4 Zinc-palladium-charcoal column	4
3.4.1 Zinc powder-palladium powder-charcoal column	4
3.4.2 Column of charcoal electrodeposited with zinc and palladium	4
3.5 Zinc-depolarizer-charcoal column	5
3.6 Zinc-carbon fluoride-charcoal column	5
3.7 Zinc-graphite column	6
4. Evolution of hydrogen gas	6
5. Results	7
6. Conclusion	7
7. Future problems of the removal of ^{106}Ru	8
Acknowledgments	8
Reference	8

1. 序 論

ルテニウムは多くの原子価をとりうる元素である上、硝酸または硝酸塩を含む溶液中では多種類のニトロニトロシル錯体として存在し、しかもこれらイオン及び錯体は条件によって複雑な挙動を示すことが知られている。このため、Purex 法による核燃料の再処理等で発生する廃液に含まれる放射性ルテニウム (^{103}Ru : $T_{1/2}$ 39 d, ^{106}Ru : $T_{1/2}$ 364 d) は除去の困難な核種であって、イオン交換法、凝集沈殿法、蒸発濃縮法等の処理の後に環境に排出される ^{106}Ru の放射能濃度は ^{137}Cs の約 20 倍となっている。さらに海洋中の海藻、魚貝類に濃縮されやすいことから環境安全上も注目すべき核種であるとされている。

ルテニウム錯体は種々の電荷の陽イオンや陰イオン、又は電荷を持たない化学種であって、半減期の長い ^{106}Ru が廃液処理の除去対象となる。再処理より生じた高レベル廃液 (以下 HLLW と記す) の処理処分では核分裂生成物 (以下 FP と記す) の除去のために陽イオン交換体のチタン酸ナトリウムや陰イオン交換樹脂の採用が報告されている。この方法による ^{106}Ru の除染係数 (以下 DF と記す) は前者が 5×10^2 、後者が 10^2 であるが溶液中の化学形によっては除去できないものがあるとされている。また、Kenna は除去の困難な溶存種に対し水酸化鉄共沈法とチタン酸鉄カラム法等で 10^2 の DF を得ている。小山は種々の化学形の中で共沈法により容易に除去されるものは陽イオンの Ru^{3+} 、 Ru^{4+} であって、陰イオンの RuO_4^{2-} や RuO_4^- と電荷を持たない錯体は全く除去されないとしている。このほか、鉄ウールやセルロース、活性炭、による吸着などの除去法が報告されている。イオン交換法や吸着法以外に蒸発濃縮法があるが、ルテニウムは化学形によっては蒸発しやすいので、この種のものが高い割合で含まれていると蒸発濃縮法の効率は低下する。

日本原子力研究所 (原研) では 1977 年から 1978 年にかけて $^{235}\text{U}(n, f)$ 反応を利用して約 20 Ci / バッチの ^{99}Mo を製造した。この製造法は中性子照射した二酸化ウランを硝酸に溶解し有機溶媒によって ^{99}Mo を抽出している点で Purex 法再処理と似ている。この製造により生じた廃液中の ^{106}Ru 濃度は原研の環境排出基準より高く、放射能濃度の低減が必要となった。 ^{106}Ru を含む ^{99}Mo 製造廃液は高レベル廃液 (以下 VHLW と記す) と中レベル廃液 (以下 MHLW と記す) であって両廃液の FP 濃度、液性を Table 1 と Table 2 に示す。 ^{106}Ru の濃度は VHLW-I が $2.5 \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 、VHLW-II が $5 \mu\text{Ci}/\text{ml}$ 、MHLW が $6 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ である。FP 濃度、液性から VHLW が再処理廃液の中レベル廃液、MHLW が再処理廃液の有機溶媒洗浄廃液にほぼ相当する。

^{99}Mo 製造廃液からの ^{106}Ru の除去を既存の共沈法やイオン交換法等、種々の除去方法を用いて試みた。ここで最も高い除去性能を示したのは活性炭であるが ^{99}Mo の製造廃液の処理には不十分であった。この経験に基づき還元作用を有する亜鉛粉を活性炭に混合したカラムを用いて ^{106}Ru を除去する新たな除去方法を開発した。このカラム法を MHLW と VHLW の処理工程で除去の困難な ^{106}Ru 溶存種の除去に実用した。ここでは亜鉛粉 2.5 kg と活性炭 1.5 kg を混合し充填したカラムと亜鉛を活性炭に電着した亜鉛電着活性炭 2 kg を充填したカラムを用い、大量の廃液処理が可能であることを実証した。

この亜鉛と活性炭の組合せが電池材料の組合せと類似していることに着目し、他の金属粉-活性炭カラムとの比較や種々の電池材料の粉末を混合充填したカラムについて検討し ^{106}Ru の除去性能の

向上を計った。

また ^{106}Ru の溶存種は廃液の発生過程、液性により化学種が異なると考えられる。 ^{99}Mo 製造廃液のほか、原研が再処理のHLLWの処理のために進めている群分離技術の開発の過程で生じた群分離工程液¹⁵⁾を用いて、電池材料を混合充填したカラムによる ^{106}Ru の除去性能を検討した。

2. 電池材料

電池には種々の電極材料や減極剤が用いられているので多種の組合せが考えられる。 ^{106}Ru の除去実験には(1)陽極材料である炭素の同素体の活性炭と天然黒鉛やフッ化炭素の各粉末¹⁶⁾を、(2)陰極材料として亜鉛、アルミニウム、錫、鉄、パラジウムの粉末を、(3)減極剤として二酸化マンガンと二酸化鉛の粉末を用いた。Table 3に実験に使用した組合せを示す。Table 4にこのカラム構成物質の粒度、純度等を示す。

これら電池材料等は水中で混合後カラムに充填したが、この場合材料の比重差により多層状態になる。電池材料の充填に用いたカラムは内径 8mm ～ 18mm であって全充填量が 6g 以上では内径 18mm のカラムを用いた。

3. 除去実験

^{99}Mo 製造廃液の処理法の開発において亜鉛粉-活性炭カラムの ^{106}Ru 除去に最適な条件は活性炭に対する亜鉛粉の混合比が 60% (重量比)以上、注入液の酸性度が $\text{pH}2$ 程度、注入液の硝酸ナトリウム濃度が約 2 モル以下等であることが確立されている。またこのカラムは ^{106}Ru を含む溶液の通液後に硝酸酸性水($\text{pH}2\sim3$)か水で洗浄すると、一旦低下した除去性能が回復し、洗浄による活性化によって多数回の反復使用が可能である。さらに除去の困難な ^{106}Ru 溶存種に対する亜鉛粉-活性炭カラムの除去性能は $\text{pH}2$ の通液では $\text{DF}10^2$ 程度であって、これ以下の硝酸濃度では除去性能は低下し中性、アルカリ性では除去効果が望めない弱点を有している。

広い pH 領域での使用と除去性能の向上を目的として陰極材料の選定実験や、パラジウム粉、減極剤、フッ化炭素を混入した電池材料カラムの開発を行った。また亜鉛粉-活性炭カラムより生ずるガスの分析、カラムを通過した液の液性の変化の測定、吸着能を有しない黒鉛を用いた実験等によって、電池材料充填カラムによる放射性ルテニウムの除去の反応機構を検討した。

なお、イオン交換樹脂高速液体クロマトグラフによる ^{99}Mo 製造廃液中の ^{106}Ru 化学種の電荷の検定を原研原子炉化学部燃焼率開発室佐藤忠氏に依頼した。

3.1 放射能測定

放射能は NaI(Tl) 検出器と Ge(Li) 検出器を用いた γ 線波高分析器による γ 線強度、 2π ガスフロー α 線カウンターによる α 線強度を測定し、通液中の除去性能は DF で、洗浄中の除去性能は原液との ^{106}Ru 濃度比(Co/C)で示した。 γ 線強度はポリエチレン製試料瓶に試料液を採取

向上を計った。

また ^{106}Ru の溶存種は廃液の発生過程、液性により化学種が異ると考えられる。 ^{99}Mo 製造廃液のほか、原研が再処理のHLLWの処理のために進めている群分離技術の開発の過程で生じた群分離工程液¹⁵⁾を用いて、電池材料を混合充填したカラムによる ^{106}Ru の除去性能を検討した。

2. 電池材料

電池には種々の電極材料や減極剤が用いられているので多種の組合せが考えられる。 ^{106}Ru の除去実験には(1)陽極材料である炭素の同素体の活性炭と天然黒鉛やフッ化炭素の各粉末¹⁶⁾を、(2)陰極材料として亜鉛、アルミニウム、錫、鉄、パラジウムの粉末を、(3)減極剤として二酸化マンガと二酸化鉛の粉末を用いた。Table 3に実験に使用した組合せを示す。Table 4にこのカラム構成物質の粒度、純度等を示す。

これら電池材料等は水中で混合後カラムに充填したが、この場合材料の比重差により多層状態になる。電池材料の充填に用いたカラムは内径 8mm ～ 18mm であって全充填量が 6g 以上では内径 18mm のカラムを用いた。

3. 除去実験

^{99}Mo 製造廃液の処理法の開発において亜鉛粉-活性炭カラムの ^{106}Ru 除去に最適な条件は活性炭に対する亜鉛粉の混合比が 60% (重量比)以上、注入液の酸性度が $\text{pH}2$ 程度、注入液の硝酸ナトリウム濃度が約 2 モル以下等であることが確立されている。またこのカラムは ^{106}Ru を含む溶液の通液後に硝酸酸性水($\text{pH}2\sim 3$)か水で洗浄すると、一旦低下した除去性能が回復し、洗浄による活性化によって多数回の反復使用が可能である。さらに除去の困難な ^{106}Ru 溶存種に対する亜鉛粉-活性炭カラムの除去性能は $\text{pH}2$ の通液では $\text{DF}10^2$ 程度であって、これ以下の硝酸濃度では除去性能は低下し中性、アルカリ性では除去効果が望めない弱点を有している。

広い pH 領域での使用と除去性能の向上を目的として陰極材料の選定実験や、パラジウ粉、減極剤、フッ化炭素を混入した電池材料カラムの開発を行った。また亜鉛粉-活性炭カラムより生ずるガスの分析、カラムを通過した液の液性の変化の測定、吸着能を有しない黒鉛を用いた実験等によって、電池材料充填カラムによる放射性ルテニウムの除去の反応機構を検討した。

なお、イオン交換樹脂高速液体クロマトグラフによる ^{99}Mo 製造廃液中の ^{106}Ru 化学種の電荷の検定を原研原子炉化学部燃焼率開発室佐藤忠氏に依頼した。

3.1 放射能測定

放射能は $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器と $\text{Ge}(\text{Li})$ 検出器を用いた γ 線波高分析器による γ 線強度、 2π ガスフロー α 線カウンターによる α 線強度を測定し、通液中の除去性能は DF で、洗浄中の除去性能は原液との ^{106}Ru 濃度比(Co/C)で示した。 γ 線強度はポリエチレン製試料瓶に試料液を採取

向上を計った。

また ^{106}Ru の溶存種は廃液の発生過程、液性により化学種が異ると考えられる。 ^{99}Mo 製造廃液のほか、原研が再処理のHLLWの処理のために進めている群分離技術の開発の過程で生じた群分離工程液¹⁵⁾を用いて、電池材料を混合充填したカラムによる ^{106}Ru の除去性能を検討した。

2. 電池材料

電池には種々の電極材料や減極剤が用いられているので多種の組合せが考えられる。 ^{106}Ru の除去実験には(1)陽極材料である炭素の同素体の活性炭と天然黒鉛やフッ化炭素の各粉末¹⁶⁾を、(2)陰極材料として亜鉛、アルミニウム、錫、鉄、パラジウムの粉末を、(3)減極剤として二酸化マンガンと二酸化鉛の粉末を用いた。Table 3に実験に使用した組合せを示す。Table 4にこのカラム構成物質の粒度、純度等を示す。

これら電池材料等は水中で混合後カラムに充填したが、この場合材料の比重差により多層状態になる。電池材料の充填に用いたカラムは内径 8mm ～ 18mm であって全充填量が 6g 以上では内径 18mm のカラムを用いた。

3. 除去実験

^{99}Mo 製造廃液の処理法の開発において亜鉛粉-活性炭カラムの ^{106}Ru 除去に最適な条件は活性炭に対する亜鉛粉の混合比が 60% (重量比)以上、注入液の酸性度が $\text{pH}2$ 程度、注入液の硝酸ナトリウム濃度が約 2 モル以下等であることが確立されている。またこのカラムは ^{106}Ru を含む溶液の通液後に硝酸酸性水($\text{pH}2\sim3$)か水で洗浄すると、一旦低下した除去性能が回復し、洗浄による活性化によって多数回の反復使用が可能である。さらに除去の困難な ^{106}Ru 溶存種に対する亜鉛粉-活性炭カラムの除去性能は $\text{pH}2$ の通液では $\text{DF}10^2$ 程度であって、これ以下の硝酸濃度では除去性能は低下し中性、アルカリ性では除去効果が望めない弱点を有している。

広い pH 領域での使用と除去性能の向上を目的として陰極材料の選定実験や、パラジウム粉、減極剤、フッ化炭素を混入した電池材料カラムの開発を行った。また亜鉛粉-活性炭カラムより生ずるガスの分析、カラムを通過した液の液性の変化の測定、吸着能を有しない黒鉛を用いた実験等によって、電池材料充填カラムによる放射性ルテニウムの除去の反応機構を検討した。

なお、イオン交換樹脂高速液体クロマトグラフによる ^{99}Mo 製造廃液中の ^{106}Ru 化学種の電荷の検定を原研原子炉化学部燃焼率開発室佐藤忠氏に依頼した。

3.1 放射能測定

放射能は $\text{NaI}(\text{Tl})$ 検出器と $\text{Ge}(\text{Li})$ 検出器を用いた γ 線波高分析器による γ 線強度、 2π ガスフロー α 線カウンターによる α 線強度を測定し、通液中の除去性能は DF で、洗浄中の除去性能は原液との ^{106}Ru 濃度比(Co/C)で示した。 γ 線強度はポリエチレン製試料瓶に試料液を採取

しそのまま、また α 線強度はステンレス試料皿に試料を採取し加熱乾燥後に測定した。

3.2 実験に使用した溶液

^{106}Ru の化学種には多くの種類があって、共沈と γ 過により容易に除去される化学形のものも含まれている。除去の困難な溶存種に対する電池材料カラムの除去性能を見るため種々の前処理を行った廃液を実験に使用した。MHLWについてはMHLW処理方式に採用された電解浮上法により生ずる水酸化アルミニウムによって陽イオンの ^{106}Ru 溶存種を共沈させ γ 別した。VHLWについては水酸化ナトリウムにより硝酸を中和し、これによって生じるウラン酸ナトリウムと ^{106}Ru の一部を共沈させ γ 別した。この共沈による前処理の ^{106}Ru のDFはMHLWで約4、VHLW-Iで約20、VHLW-IIで約 10^2 である。 ^{106}Ru の全化学種を除去対象とする実験ではVHLW-IIに30%りん酸トリブチル(TBP)-ケロシンを1対1の割合で加えUと ^{239}Pu を抽出分離した。Ge(Li)検出器による抽出後の有機相の γ 線スペクトルには ^{106}Ru が検出されていないことから、水相中には ^{106}Ru の全化学種が残留している。抽出分離での α 核種のDFは220であって水相には α 核種の0.45%が残っている。

再処理廃液のVHLWはTBPによる抽出、脱硝と γ 過、ジイソデシルりん酸(DIDPA)による抽出、ゼオライトカラムとオルトチタン酸カラムによる処理から成る群分離工程を経ているので除去の容易な ^{106}Ru の化学種は除かれていると考えられる。

これら前処理した各廃液は以後それぞれMHLW前処理廃液、VHLW-I前処理廃液、VHLW-II前処理廃液および、群分離工程液と称する。また ^{106}Ru の全化学種を含む抽出処理液はVHLW-II抽出廃液と称する。これら各廃液のpHや塩濃度調整には硝酸や水酸化ナトリウム水溶液、硝酸ナトリウム水溶液を用いた。

3.3 陰極材料としての亜鉛の選定

亜鉛粉以外に ^{106}Ru の除去に適した陰極材料を見出すためアルミニウム、錫、鉄、銅の粉末を活性炭に混合し ^{106}Ru の除去性能を比較した。用いた金属粉末はいずれも純度99.9%以上、粒度100 mesh以下で、粒度60~300 meshのツルミコール(株)GVA-100活性炭と水中で混合した後カラムに充填した。VHLW-II抽出廃液100 mlをpH1.5~2.7とし各カラムに通液した結果をTable 5に示す。

銅粉-活性炭カラムを除き他の金属粉-活性炭カラムの ^{106}Ru のDFは約 10^4 であって処理後ではGe(Li)検出器の検出限界以下であった。Fig.1とFig.2に亜鉛粉-活性炭カラムの通過前後の γ 線スペクトルと α 線スペクトルを示す。このカラムの通過液には ^{137}Cs 以外の ^{144}Ce 、 ^{155}Eu 、 ^{125}Sb 、 ^{106}Ru 、 ^{239}Pu 、Uは検出されていない。種々の金属粉-活性炭カラムの中で ^{106}Ru を含め他のFPに対し最も高い除去性能を示したのは亜鉛粉-活性炭カラムであって、注入前とのpH変化においても最もアルカリ性側となっている。これらの結果から陰極材料には亜鉛粉末を採用した。

銅粉-活性炭カラム以外の金属粉-活性炭カラムでは ^{106}Ru は検出限界以下に除去されている。この結果からこれらのカラムは ^{106}Ru の全化学種に対し優れた除去性能を有しているものと考えられる。銅粉-活性炭カラムではFPの除去性能が低い。これは銅の標準単極電位が+0.25(25℃)であ

ってカラム内に電気化学的反応が生じないためである。

Fig.3に pH 3としたMHLW前処理廃液の通液量と ^{106}Ru のDFの関係を亜鉛カラム、活性炭カラム、鉄粉-活性炭カラムと比較し、亜鉛粉-活性炭カラムの除去性能を示す。通液量100mlでの ^{106}Ru のDFは亜鉛粉カラムが約1、活性炭カラムが3.5である。亜鉛粉カラムの通過液を活性炭カラムに通液した場合の除去性能は活性炭カラムと同様である。亜鉛粉-活性炭カラムと鉄粉-活性炭カラムの比較では通液量250ml以上では亜鉛粉-活性炭カラムがより安定した除去性能を示した。

3.4 亜鉛・パラジウム-活性炭カラム

ルテニウムと同属であって硝酸に可溶なパラジウム(水素過電圧0V)^{*}粉を亜鉛粉-活性炭カラムに混入し ^{106}Ru の除去性能の向上を計った。またパラジウムを亜鉛とともに活性炭に電解還元により電着した亜鉛・パラジウム-活性炭の混合体を三井金属鉱業(株)で製作し、その ^{106}Ru の除去性能を調べた。

3.4.1 亜鉛粉・パラジウム粉-活性炭カラム

VHLW-II前処理廃液50mlをpH 2.1~12.5とし、亜鉛粉と活性炭各1gとパラジウム粉0.01gを混合充填したカラムに通液し、pHと ^{106}Ru のDFとの関係を求めた。用いたパラジウム粉は純度99.9%、粒度100mesh以下である。 ^{106}Ru のDFはいずれの溶液でも約 10^2 であって、酸性はもちろん、アルカリ性領域でも亜鉛粉-活性炭カラム以上に高い除去性能を示した。

前記と同様に混合充填した亜鉛粉・パラジウム粉-活性炭カラムにpHを2.2またはpH 9.8とした群分離工程液を通液した結果を亜鉛粉-活性炭カラムと比較してFig.4とFig.5に示す。両実験の100ml通過液の γ 線スペクトルを通過前と比較してFig.6とFig.7に示す。

亜鉛粉・パラジウム粉-活性炭カラムは群分離工程液を用いた除去実験でも酸性、アルカリ性領域において、亜鉛粉-活性炭カラム以上に優れた除去性能を示した。この傾向はpH 9.8の通液において顕著に現れている。この結果から発生過程が異なる二種類の廃液中の ^{106}Ru 溶存種に対し除去性能を有すると言える。また、洗浄による活性化は亜鉛粉-活性炭カラムと同様であってパラジウムを混入しても除去性能の回復効果に変わりがないことが分っている。

3.4.2 亜鉛・パラジウム電着活性炭カラム

金属粉と活性炭では比重差のため均一に混合することが難しく多層状態の混合体となる。両者をより均一に混合する目的で亜鉛とパラジウムを電着した活性炭を三井金属鉱業(株)で製作した。重量比で亜鉛を25~31%、パラジウムを1.7~2.1%電着した活性炭と亜鉛を15.4~35.1%電着した活性炭を試作し除去性能を比較した。MHLW前処理廃液を用いた除去結果をTable 6に示す。亜鉛・パラジウム電着活性炭カラムは亜鉛粉・パラジウム粉-活性炭カラムと同様であって酸性はもちろん、中性、アルカリ性の領域においても除去性能を有している。

* 0.05~1M H_2SO_4 水溶液の値

3.5 亜鉛粉-減極剤・活性炭カラム

電池の減極剤に用いられる二酸化マンガンには天然産のもの、電解二酸化マンガン、化学的に製造した二酸化マンガン等がある。 ^{106}Ru の除去実験には有機元素分析や窒素酸化物除去用に市販されている $\alpha\text{-MnO}_2$ を破碎し用いた。破碎後の粒径は50 mesh以下である。

pH 2.1とpH 4.0とした群分離工程液100 mlとpH 2.4硝酸酸性水30 mlを亜鉛粉と活性炭各1 gと二酸化マンガン粉0.5 gを混合充填したカラムに通液した結果をFig. 8に示す。また、同様の条件で粒度200 mesh以下の二酸化鉛粉を混合した亜鉛粉-二酸化鉛粉・活性炭カラムによる除去結果をFig. 9に示す。

両カラムの除去性能は同程度であって、硝酸酸性水洗浄により活性化され除去性能が回復している。pH約4の通液でもpH 2.1の通液と同程度の除去性能を示していることから、両カラムとも亜鉛粉-活性炭カラム以上に優れた除去性能を有している。

Fig. 10にpH約8.5とした群分離工程液を両カラムに通液した結果を示す。アルカリ性領域では亜鉛粉-二酸化マンガン粉・活性炭カラムの方が亜鉛粉・二酸化鉛粉-活性炭カラム以上に安定した除去性能を示した。この結果からアルカリ性の領域では二酸化マンガンの使用が望ましいことが明らかとなった。

Fig. 11に亜鉛粉-二酸化マンガン粉・活性炭カラムにpH約8.6とした群分離工程液100 mlを通液後、23~72時間放置し洗浄の有無による ^{106}Ru の流出と除去性能の回復について示す。図中Run1の後洗浄液を通液しなかった場合のRun2では ^{106}Ru のDFは著しい低下を示している。Run3の通液後の洗浄では原液との ^{106}Ru の濃度比(Co/C)は群分離工程液の通液中のDFより低下している。これは通液除去の操作後にカラムを長時間放置すると洗浄により吸着された ^{106}Ru が溶離されることを示している。電池材料カラムの活性化は通液除去の終了直後が望ましいことが分かった。

3.6 亜鉛粉-フッ化炭素・活性炭カラム

フッ化炭素は近年有機電解質とリチウムとの組合せにより高い起電力が得られることから陽極材料として開発された。このフッ化炭素は吸着能のない黒鉛粉から製造されることから、亜鉛粉とフッ化炭素の組合せに活性炭を混入し ^{106}Ru の除去性能を実験で確めた。用いたフッ化炭素は日本カーボン(株)製であって粒径は200 mesh以上である。

亜鉛粉とフッ化炭素粉と活性炭各1 gを50%エチルアルコール水を用いカラムに充填後、水40 mlを通液した。エチルアルコールはフッ化炭素が疎水性であることから浮遊を防ぐ目的で用いた。Fig. 12に群分離工程液100 mlをpH 2.2とpH 8.0とし通液後pH 2.4硝酸酸性水で洗浄し反復通液による ^{106}Ru の除去結果を示す。Run1のpH 2.2の通液では ^{106}Ru の除去性能は他の電池材料カラムと同様であってDF 10^2 以上である。Run2のpH 8.0の通液では約 2×10^2 のDFを示し、除去性能は一定である。

亜鉛粉-フッ化炭素・活性炭カラムはアルカリ領域でも優れた除去性能を有していることから、亜鉛粉-活性炭カラムの除去性能はフッ化炭素を添加することで改良されている。

3.7 亜鉛粉-黒鉛粉カラム

亜鉛粉と活性炭のカラムは炭素と亜鉛の混合体であることから活性炭と同素体である天然黒鉛を用いて ^{106}Ru の除去実験を行った。実験溶液には ^{106}Ru 化学種の全溶存種を除去対象とするためVHLW-II抽出廃液を用いた。VHLW-II抽出廃液を1.5M硝酸ナトリウム、pH1.5とし100mlを亜鉛粉と天然黒鉛粉、亜鉛粉と活性炭のそれぞれの3gの混合充填したカラムに通液し、各核種のDFを比較した。実験結果をTable 7に示す。100ml通過液のpHは亜鉛粉-活性炭カラムがpH 8.4、亜鉛粉-天然黒鉛粉カラムがpH 9.7であった。 ^{106}Ru のDFは前者が 1.6×10^4 以上と検出限界以下で、後者が6.1と低い結果を示した。 ^{106}Ru のDFに差が生じたのは活性炭の吸着能力が高いことによる。

亜鉛粉-天然黒鉛粉カラムの通過液について $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沈法と活性炭カラムによる ^{106}Ru の除去実験を行った。 Fe^{3+} $5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、pH 1.1とし通過した後の ^{106}Ru のDFは2である。これに対し活性炭2gのカラムの通過液中には ^{106}Ru は検出されずDFは730以上であった。これは亜鉛粉-天然黒鉛粉カラムの通過液中に ^{106}Ru が活性炭に吸着されやすい化学形に変化しているためであると考えられる。

亜鉛粉-天然黒鉛粉カラムの通過前後のルテニウム化学種の電荷についてイオン交換樹脂クロマトグラフにより調べた。この結果、通液前の陰イオンや電荷のない化学種は通液後陽イオンの化学種に変化していた。^{*18)}

4. 水素の生成

ボルタ電池やダニエル電池では水電解により陽極から水素ガスが生成する。 ^{106}Ru 除去に用いた電池材料カラムでも金属粉の周囲に気泡を生ずることから発生ガスの分析と発生ガス量の測定を行った。

活性炭30gを水中で100℃に加熱し吸着されている空気を放出した後、100mlメスシリンダーに60~80 meshの亜鉛粉30gと混合し気密系とした。さらに減圧とアルゴンガス注入により空気を置換のち発生ガスを液体窒素冷却トラップに回収した。捕集された発生ガスを日本ガスクロ工業KOR-70のガスクロマトグラフを用い定性分析した。発生ガス中には水素、酸素、窒素が検出されているが酸素と窒素の割合は空気と同じであって電極反応による水素が多量に発生している。同様に亜鉛粉と活性炭各10gをpH 1.5とpH 3.5の硝酸水中に混合し水素ガス圧を水銀U字管で測定した。この結果両カラムから発生した水素量は200時間後で約200mlであって、水素発生量を亜鉛粉のみのカラムと比較すると約60時間後では約40倍であった。

亜鉛粉-活性炭カラム内では電極反応により多量の水素ガスが発生する。この電極反応による発生期の水素は活性水素と呼ばれ、強い還元力を有していることから、電池材料カラム内は強い還元雰囲気有している。

* 原子炉化学部燃焼率測定開発室佐藤忠氏の私信による。

3.7 亜鉛粉-黒鉛粉カラム

亜鉛粉と活性炭のカラムは炭素と亜鉛の混合体であることから活性炭と同素体である天然黒鉛を用いて ^{106}Ru の除去実験を行った。実験溶液には ^{106}Ru 化学種の全溶存種を除去対象とするためVHLW-II抽出廃液を用いた。VHLW-II抽出廃液を1.5 M硝酸ナトリウム、pH1.5とし100 mlを亜鉛粉と天然黒鉛粉、亜鉛粉と活性炭のそれぞれの3 gの混合充填したカラムに通液し、各核種のDFを比較した。実験結果をTable 7に示す。100 ml通過液のpHは亜鉛粉-活性炭カラムがpH 8.4、亜鉛粉-天然黒鉛粉カラムがpH 9.7であった。 ^{106}Ru のDFは前者が 1.6×10^4 以上と検出限界以下で、後者が6.1と低い結果を示した。 ^{106}Ru のDFに差が生じたのは活性炭の吸着能力が高いことによる。

亜鉛粉-天然黒鉛粉カラムの通過液について $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 共沈法と活性炭カラムによる ^{106}Ru の除去実験を行った。 Fe^{3+} $5 \mu\text{g}/\text{ml}$ 、pH 11とし通過した後の ^{106}Ru のDFは2である。これに対し活性炭2 gのカラムの通過液中には ^{106}Ru は検出されずDFは730以上であった。これは亜鉛粉-天然黒鉛粉カラムの通過液中に ^{106}Ru が活性炭に吸着されやすい化学形に変化しているためであると考えられる。

亜鉛粉-天然黒鉛粉カラムの通過前後のルテニウム化学種の電荷についてイオン交換樹脂クロマトグラフにより調べた。この結果、通液前の陰イオンや電荷のない化学種は通液後陽イオンの化学種に変化していた。^{*18)}

4. 水素の生成

ボルタ電池やダニエル電池では水電解により陽極から水素ガスが生成する。 ^{106}Ru 除去に用いた電池材料カラムでも金属粉の周囲に気泡を生ずることから発生ガスの分析と発生ガス量の測定を行った。

活性炭30 gを水中で100°Cに加熱し吸着されている空気を放出した後、100 mlメスシリンダーに60~80 meshの亜鉛粉30 gと混合し気密系とした。さらに減圧とアルゴンガス注入により空気を置換のち発生ガスを液体窒素冷却トラップに回収した。捕集された発生ガスを日本ガスクロ工業KOR-70のガスクロマトグラフを用い定性分析した。発生ガス中には水素、酸素、窒素が検出されているが酸素と窒素の割合は空気と同じであって電極反応による水素が多量に発生している。同様に亜鉛粉と活性炭各10 gをpH 1.5とpH 3.5の硝酸水中に混合し水素ガス圧を水銀U字管で測定した。この結果両カラムから発生した水素量は200時間後で約200 mlであって、水素発生量を亜鉛粉のみのカラムと比較すると約60時間後では約40倍であった。

亜鉛粉-活性炭カラム内では電極反応により多量の水素ガスが発生する。この電極反応による発生期の水素は活性水素と呼ばれ、強い還元力を有していることから、電池材料カラム内は強い還元雰囲気^{*}を有している。

* 原子炉化学部燃焼率測定開発室佐藤忠氏の私信による。

5. 結 果

種々の電池材料粉を混合充填したカラムによる ^{106}Ru の除去法を開発してきた。これらカラムのpH約2の群分離工程液による除去性能の比較をFig.13に示す。亜鉛粉-活性炭カラムにパラジウム粉、減極剤の二酸化マンガン粉や二酸化鉛粉、フッ化炭素粉を混入するといずれの場合でも除去性能は向上している。これら各電池材料カラムの比較から、最も安定した除去性能を有す混合物は減極剤を混入した亜鉛粉-二酸化マンガン・活性炭カラムであって、100 ml通液量で ^{106}Ru のDF 5×10^2 を示している。

6. ま と め

^{99}Mo 製造廃液中の ^{106}Ru を除去する目的で、従来の共沈法並びに無機イオン交換体、イオン交換樹脂等の吸着体を用いる方法を検討したが有効な結果は得られなかった。しかしここでの経験を基に ^{106}Ru 錯イオンを除去されやすい化学形に変え除去する方法として、新たに種々の金属粉や電池の電池材料を用いる方法を開発した。これは ^{106}Ru に吸着能を有する活性炭を陽極物質に用いるカラム法である。

亜鉛粉-活性炭カラムにより ^{99}Mo 製造廃液中の ^{106}Ru を効率よく除去できることが分かったので、この方法にさらに検討を加え使用済核燃料再処理廃液を群分離した群分離工程液に適用し、亜鉛粉・¹⁹⁾パラジウム粉-活性炭カラム、亜鉛粉-減極剤粉・活性炭カラム、亜鉛粉-フッ化炭素・²⁰⁾活性炭カラムを開発し除去性能の向上を確めた。

これらの ^{106}Ru の除去法の開発から電池材料カラムは下記の様な特徴を有することが明らかになっている。

- (1) 電池材料カラムでは ^{106}Ru 錯イオンは活性炭に吸着されやすい化学形、例えば陽イオンの化学種に変化している。
- (2) 共沈法、イオン交換法などでは除去の困難な ^{106}Ru 錯イオンに対して除去性能を有する。
- (3) VHLW-II抽出廃液を用いた除去実験で 10^4 以上のDFを得ていることから含まれる ^{106}Ru の全化学種に対し除去性能を有する。
- (4) ^{106}Ru 以外に ^{239}Pu , U, ^{144}Ce , ^{155}Eu , ^{125}Sb に対しても除去性能を有する。
- (5) 亜鉛粉と活性炭の組合せにさらにパラジウム粉や二酸化マンガン、二酸化鉛、フッ化炭素を混入すると除去性能は向上し、酸性はもちろん中性、アルカリ性でも除去性能を発揮するようになる。
- (6) 電池材料カラムは ^{106}Ru の除去性能が低下しても硝酸酸性水、又は水の洗浄により活性化し除去性能が回復する。これにより多量の廃液処理が可能となる。
- (7) 電池材料カラム内では電極反応により活性水素が発生しており、カラム内は強い還元雰囲気となっている。
- (8) 粉体の各電極材料を混入していることから、カラム内の陽極と陰極の密度は高く、これによって ^{106}Ru 溶存種の化学形が変る頻度が高められている。

5. 結 果

種々の電池材料粉を混合充填したカラムによる ^{106}Ru の除去法を開発してきた。これらカラムのpH約2の群分離工程液による除去性能の比較をFig.13に示す。亜鉛粉-活性炭カラムにパラジウム粉、減極剤の二酸化マンガン粉や二酸化鉛粉、フッ化炭素粉を混入するといずれの場合でも除去性能は向上している。これら各電池材料カラムの比較から、最も安定した除去性能を有す混合物は減極剤を混入した亜鉛粉-二酸化マンガン・活性炭カラムであって、100 ml通液量で ^{106}Ru のDF 5×10^2 を示している。

6. ま と め

^{99}Mo 製造廃液中の ^{106}Ru を除去する目的で、従来の共沈法並びに無機イオン交換体、イオン交換樹脂等の吸着体を用いる方法を検討したが有効な結果は得られなかった。しかしここでの経験を基に ^{106}Ru 錯イオンを除去されやすい化学形に変え除去する方法として、新たに種々の金属粉や電池の電池材料を用いる方法を開発した。これは ^{106}Ru に吸着能を有する活性炭を陽極物質に用いるカラム法である。

亜鉛粉-活性炭カラムにより ^{99}Mo 製造廃液中の ^{106}Ru を効率よく除去できることが分かったので、この方法にさらに検討を加え使用済核燃料再処理廃液を群分離した群分離工程液に適用し、亜鉛粉・パラジウム粉-活性炭カラム¹⁹⁾、亜鉛粉-減極剤粉・活性炭カラム、亜鉛粉-フッ化炭素・活性炭カラム²⁰⁾を開発し除去性能の向上を確めた。

これらの ^{106}Ru の除去法の開発から電池材料カラムは下記の様な特徴を有することが明らかになっている。

- (1) 電池材料カラムでは ^{106}Ru 錯イオンは活性炭に吸着されやすい化学形、例えば陽イオンの化学種に変化している。
- (2) 共沈法、イオン交換法などでは除去の困難な ^{106}Ru 錯イオンに対して除去性能を有する。
- (3) VHLW-II抽出廃液を用いた除去実験で 10^4 以上のDFを得ていることから含まれる ^{106}Ru の全化学種に対し除去性能を有する。
- (4) ^{106}Ru 以外に ^{239}Pu , U, ^{144}Ce , ^{155}Eu , ^{125}Sb に対しても除去性能を有する。
- (5) 亜鉛粉と活性炭の組合せにさらにパラジウム粉や二酸化マンガン、二酸化鉛、フッ化炭素を混入すると除去性能は向上し、酸性はもちろん中性、アルカリ性でも除去性能を発揮するようになる。
- (6) 電池材料カラムは ^{106}Ru の除去性能が低下しても硝酸酸性水、又は水の洗浄により活性化し除去性能が回復する。これにより多量の廃液処理が可能となる。
- (7) 電池材料カラム内では電極反応により活性水素が発生しており、カラム内は強い還元雰囲気となっている。
- (8) 粉体の各電極材料を混入していることから、カラム内の陽極と陰極の密度は高く、これによって ^{106}Ru 溶存種の化学形が変る頻度が高められている。

電池材料カラムは従来の除去法以上に優れた除去性能を有している。別報の大量の⁹⁹Mo製造廃液の処理結果からも実用性は高いと考えられる。

¹⁰⁶Ruを吸着させた亜鉛粉と活性炭の混合体を約730℃加熱し焼却処理法を検討した。¹⁰⁶Ruの飛散分は他のFPと同じく約1%であることから、焼却処理は可能と考えられる。電池材料カラムの処分法が確立することによってさらに利用価値は高まるものとする。

7. ¹⁰⁶Ru除去の今後の課題

放射性廃液中の¹⁰⁶Ruの除去技術として電池材料を用いるカラム法が有効であることを見出し、その除去性能を実証した。このカラムは強い還元雰囲気をもっていることが¹⁰⁶Ru溶存種を除去しやすい化学形に変化させているものと考えられるが、除去機構については不明である。電池材料には実験範囲以上に多くの組合せが考えられる。この点でも検討する必要がある。放射性廃液の処理には凝集沈殿法が多く用いられるので、電池材料の結合体はバッチ式吸着体として応用できる可能性もある。これら多くの問題が今後の研究課題として残されている。

謝 辞

⁹⁹Mo製造廃液の処理工程の¹⁰⁶Ru錯イオンの電荷の検定や除去実験に指導いただいた原子炉化学部燃焼率測定開発室の佐藤忠氏、群分離工程液を提供していただいた環境安全研究部群分離研究室の久保田益充、山口五十夫、森田泰治、岡田賢造の諸氏、JAERI-M作成に種々の助言をいただいた原子炉化学部分析センター吉田善行氏、¹⁰⁶Ru除去方法の開発実験に協力をいただいた三井金属鉱業(株)の佐藤淳和氏と製造部製造課の本石章司、小野間克行、出雲三四六の諸氏、水素のガス分析に御指導をいただいた製造部製造技術課加藤岑生氏の皆様に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 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)
- 2) Il'enko, E. I., Nikol'skii, B.P. et al., "Adsorption of ruthenium from aqueous solutions by ion-exchange resins" Trudy Komissii Akad, Nauk S.S.S.R., Inst, Geokhimi, Anal, Khim., 9, 148 (1958)
- 3) 岩島清, 渡利一夫, 榎本好和：環境試料中の放射性ルテニウム, Radio isotopes 16-12 (1967)
- 4) 岩島清, 森田茂樹：環境中の放射性ルテニウム, Radio isotopes 28-3 (1979)
- 5) 天沼, 阪田貞弘監修：放射性廃棄物処理処分に関する研究開発, (1983)
- 6) R.W. Lynch et al : SAND-75-5907
- 7) B.T. Kenna, "Removal of trace ¹⁰⁶Ru in nuclear waste processing"

電池材料カラムは従来の除去法以上に優れた除去性能を有している。別報の大量の ^{99}Mo 製造廃液の処理結果からも実用性は高いと考えられる。

^{106}Ru を吸着させた亜鉛粉と活性炭の混合体を約 730°C 加熱し焼却処理法を検討した。 ^{106}Ru の飛散分は他の FP と同じく約 1% であることから、焼却処理は可能と考えられる。電池材料カラムの処分法が確立することによってさらに利用価値は高まるものとする。

7. ^{106}Ru 除去の今後の課題

放射性廃液中の ^{106}Ru の除去技術として電池材料を用いるカラム法が有効であることを見出し、その除去性能を実証した。このカラムは強い還元雰囲気有していることが ^{106}Ru 溶存種を除去しやすい化学形に変化させているものと考えられるが、除去機構については不明である。電池材料には実験範囲以上に多くの組合せが考えられる。この点でも検討する必要がある。放射性廃液の処理には凝集沈殿法が多く用いられるので、電池材料の結合体はバッチ式吸着体として応用できる可能性もある。これら多くの問題が今後の研究課題として残されている。

謝 辞

^{99}Mo 製造廃液の処理工程の ^{106}Ru 錯イオンの電荷の検定や除去実験に指導いただいた原子炉化学部燃焼率測定開発室の佐藤忠氏、群分離工程液を提供していただいた環境安全研究部群分離研究室の久保田益充、山口五十夫、森田泰治、岡田賢造の諸氏、JAERI-M 作成に種々の助言をいただいた原子炉化学部分析センター吉田善行氏、 ^{106}Ru 除去方法の開発実験に協力をいただいた三井金属鉱業(株)の佐藤淳和氏と製造部製造課の本石章司、小野間克行、出雲三四六の諸氏、水素のガス分析に御指導をいただいた製造部製造技術課加藤岑生氏の皆様に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 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)
- 2) Il'enko, E. I., Nikol'skii, B. P. et al., "Adsorption of ruthenium from aqueous solutions by ion-exchange resins" Trudy Komissii Akad, Nauk S.S.S.R., Inst, Geokhimi, Anal, Khim., 9, 148 (1958)
- 3) 岩島清，渡利一夫，榎本好和：環境試料中の放射性ルテニウム，Radio isotopes 16-12 (1967)
- 4) 岩島清，森田茂樹：環境中の放射性ルテニウム，Radio isotopes 28-3 (1979)
- 5) 天沼，阪田貞弘監修：放射性廃棄物処理処分に関する研究開発，(1983)
- 6) R.W. Lynch et al : SAND-75-5907
- 7) B.T. Kenna, "Removal of trace ^{106}Ru in nuclear waste processing"

電池材料カラムは従来の除去法以上に優れた除去性能を有している。別報の大量の⁹⁹Mo製造廃液の処理結果からも実用性は高いと考えられる。

¹⁰⁶Ruを吸着させた亜鉛粉と活性炭の混合体を約730℃加熱し焼却処理法を検討した。¹⁰⁶Ruの飛散分は他のFPと同じく約1%であることから、焼却処理は可能と考えられる。電池材料カラムの処分法が確立することによってさらに利用価値は高まるものとする。

7. ¹⁰⁶Ru除去の今後の課題

放射性廃液中の¹⁰⁶Ruの除去技術として電池材料を用いるカラム法が有効であることを見出し、その除去性能を実証した。このカラムは強い還元雰囲気有していることが¹⁰⁶Ru溶存種を除去しやすい化学形に変化させているものと考えられるが、除去機構については不明である。電池材料には実験範囲以上に多くの組合せが考えられる。この点でも検討する必要がある。放射性廃液の処理には凝集沈殿法が多く用いられるので、電池材料の結合体はバッチ式吸着体として応用できる可能性もある。これら多くの問題が今後の研究課題として残されている。

謝 辞

⁹⁹Mo製造廃液の処理工程の¹⁰⁶Ru錯イオンの電荷の検定や除去実験に指導いただいた原子炉化学部燃焼率測定開発室の佐藤忠氏、群分離工程液を提供していただいた環境安全研究部群分離研究室の久保田益充、山口五十夫、森田泰治、岡田賢造の諸氏、JAERI-M作成に種々の助言をいただいた原子炉化学部分析センター吉田善行氏、¹⁰⁶Ru除去方法の開発実験に協力をいただいた三井金属鉱業(株)の佐藤淳和氏と製造部製造課の本石章司、小野間克行、出雲三四六の諸氏、水素のガス分析に御指導をいただいた製造部製造技術課加藤岑生氏の皆様に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 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)
- 2) Il'enko, E. I., Nikol'skii, B. P. et al., "Adsorption of ruthenium from aqueous solutions by ion-exchange resins" Trudy Komissii Akad, Nauk S.S.S.R., Inst, Geokhimi, Anal, Khim., 9, 148 (1958)
- 3) 岩島清，渡利一夫，榎本好和：環境試料中の放射性ルテニウム，Radio isotopes 16-12 (1967)
- 4) 岩島清，森田茂樹：環境中の放射性ルテニウム，Radio isotopes 28-3 (1979)
- 5) 天沼，阪田真弘監修：放射性廃棄物処理処分に関する研究開発，(1983)
- 6) R.W. Lynch et al : SAND-75-5907
- 7) B.T. Kenna, "Removal of trace ¹⁰⁶Ru in nuclear waste processing"

電池材料カラムは従来の除去法以上に優れた除去性能を有している。別報の大量の⁹⁹Mo製造廃液の処理結果からも実用性は高いと考えられる。

¹⁰⁶Ruを吸着させた亜鉛粉と活性炭の混合体を約730℃加熱し焼却処理法を検討した。¹⁰⁶Ruの飛散分は他のFPと同じく約1%であることから、焼却処理は可能と考えられる。電池材料カラムの処分法が確立することによってさらに利用価値は高まるものとする。

7. ¹⁰⁶Ru除去の今後の課題

放射性廃液中の¹⁰⁶Ruの除去技術として電池材料を用いるカラム法が有効であることを見出し、その除去性能を実証した。このカラムは強い還元雰囲気有していることが¹⁰⁶Ru溶存種を除去しやすい化学形に変化させているものと考えられるが、除去機構については不明である。電池材料には実験範囲以上に多くの組合せが考えられる。この点でも検討する必要がある。放射性廃液の処理には凝集沈殿法が多く用いられるので、電池材料の結合体はバッチ式吸着体として応用できる可能性もある。これら多くの問題が今後の研究課題として残されている。

謝 辞

⁹⁹Mo製造廃液の処理工程の¹⁰⁶Ru錯イオンの電荷の検定や除去実験に指導いただいた原子炉化学部燃焼率測定開発室の佐藤忠氏、群分離工程液を提供していただいた環境安全研究部群分離研究室の久保田益充、山口五十夫、森田泰治、岡田賢造の諸氏、JAERI-M作成に種々の助言をいただいた原子炉化学部分析センター吉田善行氏、¹⁰⁶Ru除去方法の開発実験に協力をいただいた三井金属鉱業(株)の佐藤淳和氏と製造部製造課の本石章司、小野間克行、出雲三四六の諸氏、水素のガス分析に御指導をいただいた製造部製造技術課加藤岑生氏の皆様に深く感謝する。

参 考 文 献

- 1) 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)
- 2) Il'enko, E. I., Nikol'skii, B.P. et al., "Adsorption of ruthenium from aqueous solutions by ion-exchange resins" Trudy Komissii Akad, Nauk S.S.S.R., Inst, Geokhimi, Anal, Khim., 9, 148 (1958)
- 3) 岩島清，渡利一夫，榎本好和：環境試料中の放射性ルテニウム，Radio isotopes 16-12 (1967)
- 4) 岩島清，森田茂樹：環境中の放射性ルテニウム，Radio isotopes 28-3 (1979)
- 5) 天沼，阪田貞弘監修：放射性廃棄物処理処分に関する研究開発，(1983)
- 6) R.W. Lynch et al : SAND-75-5907
- 7) B.T. Kenna, "Removal of trace ¹⁰⁶Ru in nuclear waste processing"

SAND-78-2019 (1978)

- 8) 小山睦夫：各種原子価のルテニウムの溶存条件と水酸化第二鉄への共同沈澱，日本化学雑誌 82-9 (1961)
- 9) 杉本仙市，榊隆雄：放射性廃液中の放射ルテニウムの鉄ウールによる除染，Radio isotopes 28-6
- 10) Y. Kawakami：Large scale production of ^{99}Mo ，Isotope news, p.6~7 (October, 1977)
- 11) 中村治人，川上泰，本木良蔵，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)
- 12) Waste management research abstracts No13, IAEA, VIENNA, (1982)
- 13) 出雲三四六，本木良蔵，小野間克行，本石章司，佐藤淳和他： $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ 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 (1983.11)
- 14) 本木良蔵，出雲三四六，小野間克行，本石章司，佐藤淳和他： $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ 製造廃液の処理技術-II (高レベル廃液の処理) JAERI-M 84-015 (1984.2)
- 15) 久保田益充，山口五十夫，岡田賢造，森田泰治，中村治人，群分離法の開発：動燃再処理廃液による群分離試験，その1，JAERI-M 83-011 (1983)
- 16) 渡辺信淳，福田雅太郎，特許出願公告，昭48-25565，昭48-25566
- 17) JAERI-M 83-197 p.3
- 18) 公表予定
- 19) 本木良蔵，佐藤淳和他：放射性ルテニウムを含む放射性廃液の処理方法，特許出願中 (1984)
- 20) 本木良蔵，佐藤淳和他：電池材料の混合体カラムによる放射性ルテニウムの除去方法，特許出願中 (1984)

Table 1 Radioactivity concentration of MHLW
(Assayed in March 1981)

Nuclide	Radioactivity concentration ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)
^{106}Ru	6×10^{-2}
^{137}Cs	1×10^{-1}
^{144}Ce	2×10^{-2}
α	2×10^{-4}
$\beta \cdot \gamma$	4×10^{-1}

pH of MHLW : pH~13
 Concentration of NaNO_3 : 0.3M
 Concentration of NaNO_2 : 0.027M
 Total volume : 600l
 Concentration of U : 3.0mg/ml

Table 2 Radioactivity concentration of VHLW
(Assayed in July 1981)

Nuclide	VHLW-I	VHLW-II
	Radioactivity concentration ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)	Radioactivity concentration ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)
^{106}Ru	2.5	5
^{137}Cs	11	14
^{144}Ce	22	55
^{125}Sb	0.22	0.34
^{155}Eu	0.21	0.28
^{90}Sr	11	14
^{147}Pm	~3	~3
α	0.03	0.05
$\beta \cdot \gamma$	48	89

Concentration of U : 23mg/ml
 Normality of HNO_3 : VHLW-I 3.8M, VHLW-II 4.5M
 Volume of VHLW : VHLW-I 73l, VHLW-II 51l

Table 3 Combinations of cell materials

No	Anodes	Depolarizer	Cathode
1	Charcoal	—	Zn
2	Charcoal	PbO ₂	Zn
3	Charcoal	MnO ₂	Zn
4	Charcoal	—	Zn Pd
5	Charcoal (CF) _n *	—	Zn
6	Natural graphite	—	Zn

* (CF)_n : Carbon fluoride

Table 4 Characteristics of cell materials

Cell materials	Particle size (mesh)	Purity (%)	Note
Charcoal	60~300	—	Tsurumicoal CO, LTD, GVA-100
Natural graphite	< 200	—	Tokai carbon CO, LTD
(CF) _n	> 200	—	Nippon carbon CO, LTD, CF75
MnO ₂	< 50	—	α Type
PbO ₂	< 200	—	
Al	< 100	99.9	
Sn	< 100	99.9	
Cu	< 100	99.9	
Fe	< 100	99.9	
Zn	60~80 or < 100	99.9	
Pd	< 100	99.9	

— unknown

Table 5 DF of radioactive nuclides on the treatment of waste with metal powder-charcoal column and pH of passed solution

No.	Radioactive nuclide Adsorbent	Decontamination factor						pH
		α	^{155}Eu	^{144}Ce	^{125}Sb	^{106}Ru	^{137}Cs	
1	Al-charcoal	2	1	1	1	8.3×10^3	1	4.5
2	Sn-charcoal	> 53	2.9×10^3	16	1.4×10^3	8.3×10^3	1	6.3
3	Cu-charcoal	1	1	1	2	32	3	3.1
4	Fe-charcoal	2	2.8×10^3	1.0×10^5	1.3×10^3	8.3×10^3	1	6.0
5	Zn-charcoal	> 340	4.9×10^3	1.9×10^5	2.2×10^3	1.6×10^4	1	8.4

Metal powder : < 100 mesh, 3g
 Charcoal : 3g (GVA-100)
 Purity of metals : 99.9%
 Volume of feed solution : 100ml
 Concentration of NaNO_3 : 1.6M~2.5M
 Flow rate : 0.24~0.4cm/min
 pH of feed solution : No.1~4 - pH2.7, No.5 - pH1.5
 Waste : VHLW-II

Table 6 Df of ^{106}Ru on the treatment of waste with column of charcoal electrodeposited with zinc and palladium

Adsorbent No.	Electrodeposition ratio		pH of feed solution	DF of ^{106}Ru
	Zn (%)	Pd (%)		
1	25.2	0	3.1	84
2	31.1	0	3.1	92
2	"	0	7.0	73
2	"	0	8.2	16
3	15.4	0	3.1	117
4	35.1	0	3.1	124
5	25.2	1.7	3.0	215
5	"	"	4.6	185
5	"	"	6.1	101
5	"	"	7.0	180
5	"	"	8.2	297
6	31.1	2.1	3.0	190
6	"	"	8.2	158

Waste : MHLW
 Adsorbent : 1g
 Feed volume : 30ml
 Charcoal : GVA-100

Table 7 DF of radioactive nuclides on the treatment of waste with zinc-charcoal column and zinc-graphite column, and pH of passed solution

Radioactive nuclide Adsorbent	Decontamination factor						pH of passed solution
	α	^{155}Eu	^{144}Ce	^{125}Sb	^{106}Ru	^{137}Cs	
Zn-Charcoal	> 340	4.9×10^3	1.9×10^5	2.2×10^3	1.6×10^4	1	8.4
Zn-graphite	> 340	4.9×10^3	1.0×10^5	2.2×10^3	6	1	9.7

Zinc : < 100 mesh, 3 g
 Charcoal : 3 g (GVA-100)
 Natural graphite : < 200 mesh, 3 g
 Volume of feed solution : 100 ml
 Concentration of NaNO_3 : 1.5 M
 Flow rate : 0.24 cm/min
 pH of feed solution : pH 1.5
 Waste : VHLW-II

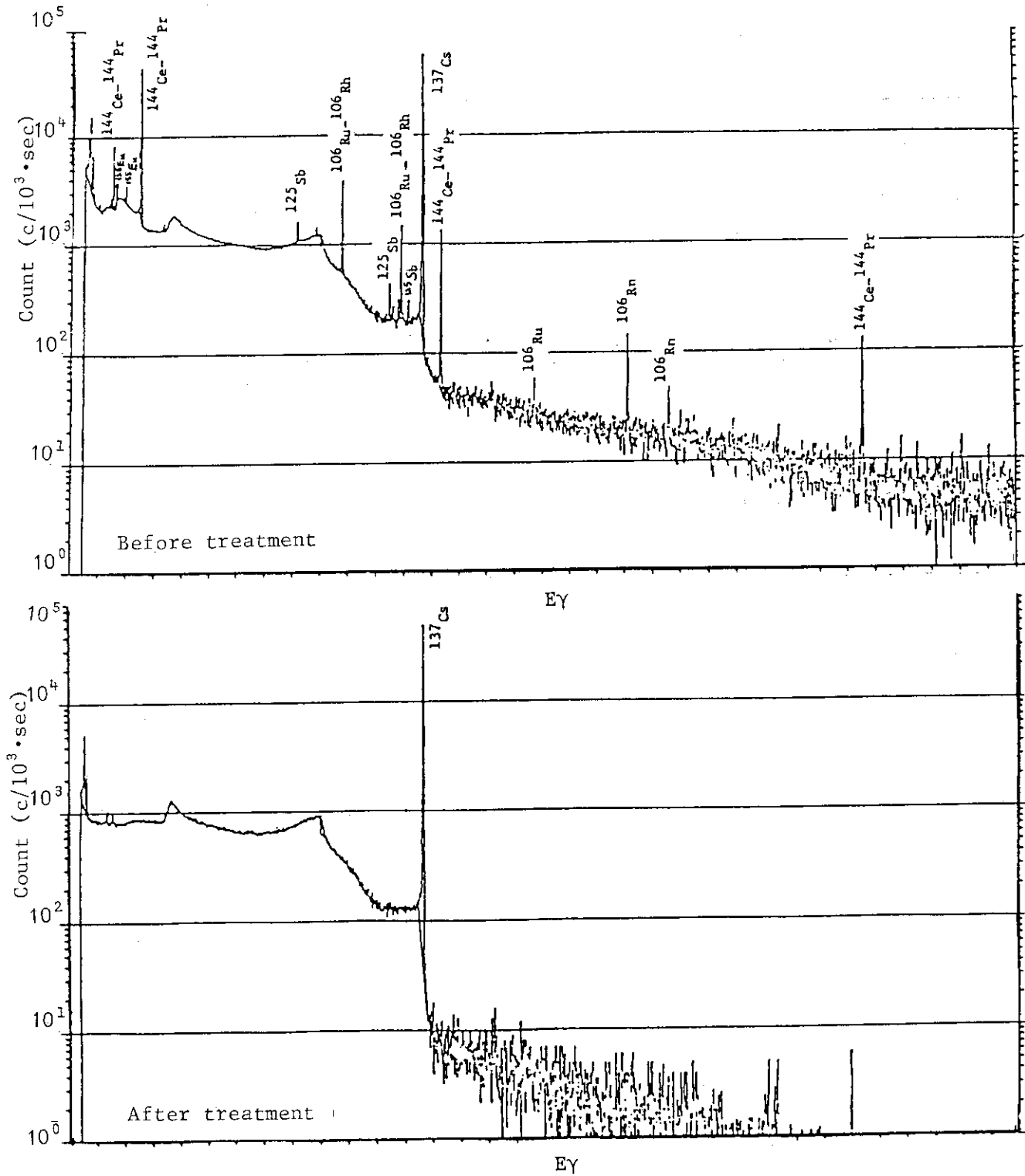


Fig. 1 Gamma ray spectrum of solution before and after treatment with zinc-charcoal column

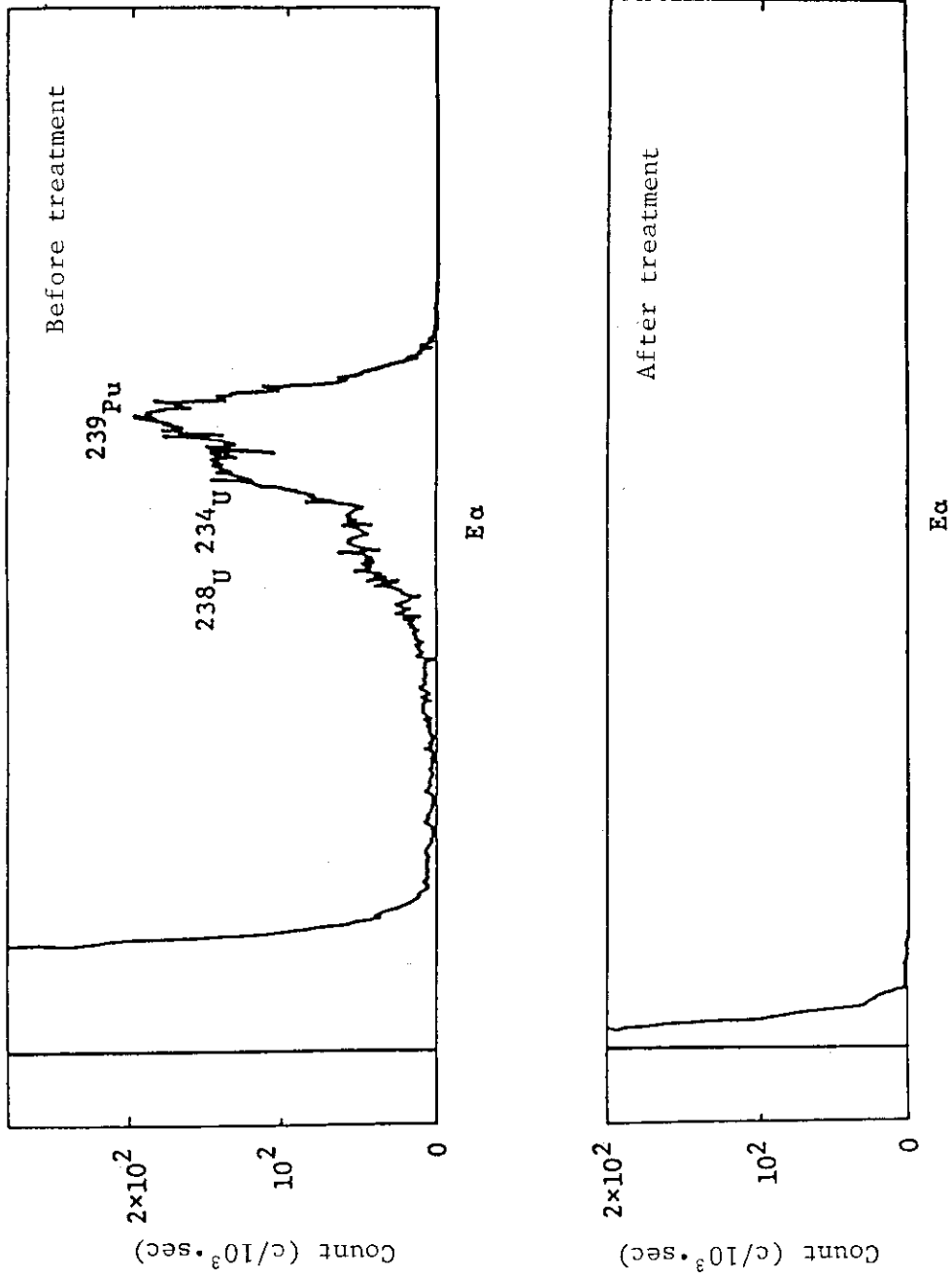
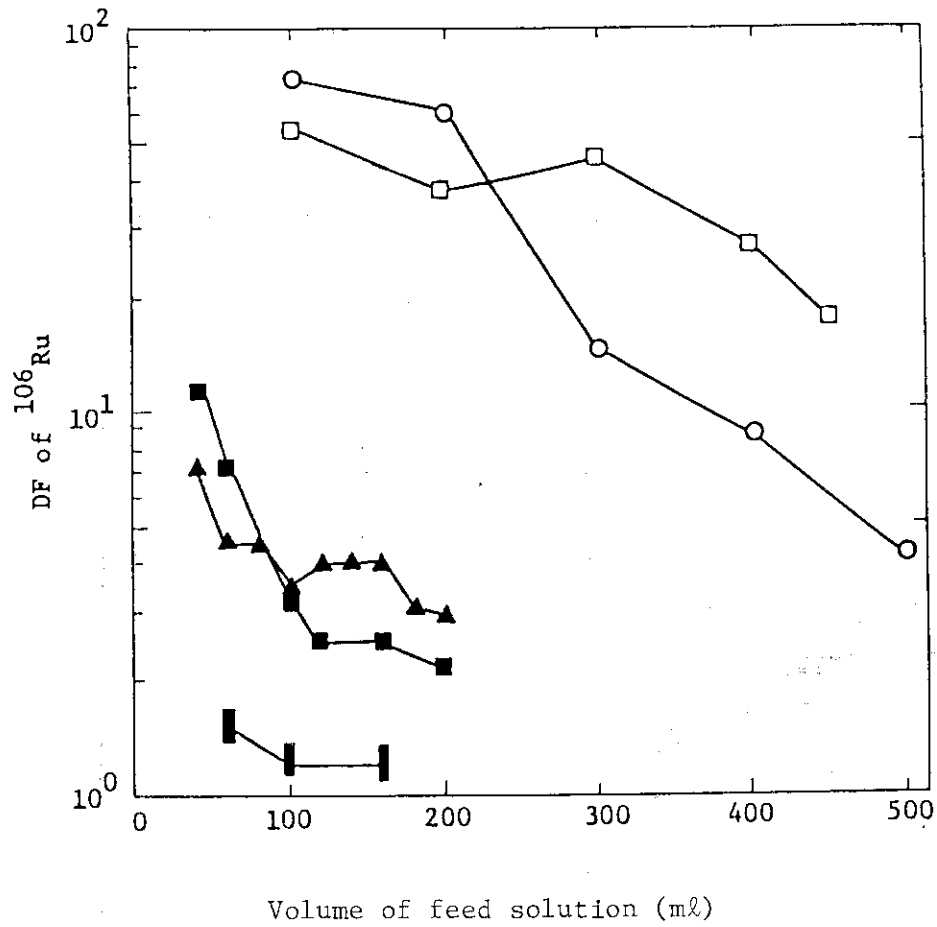


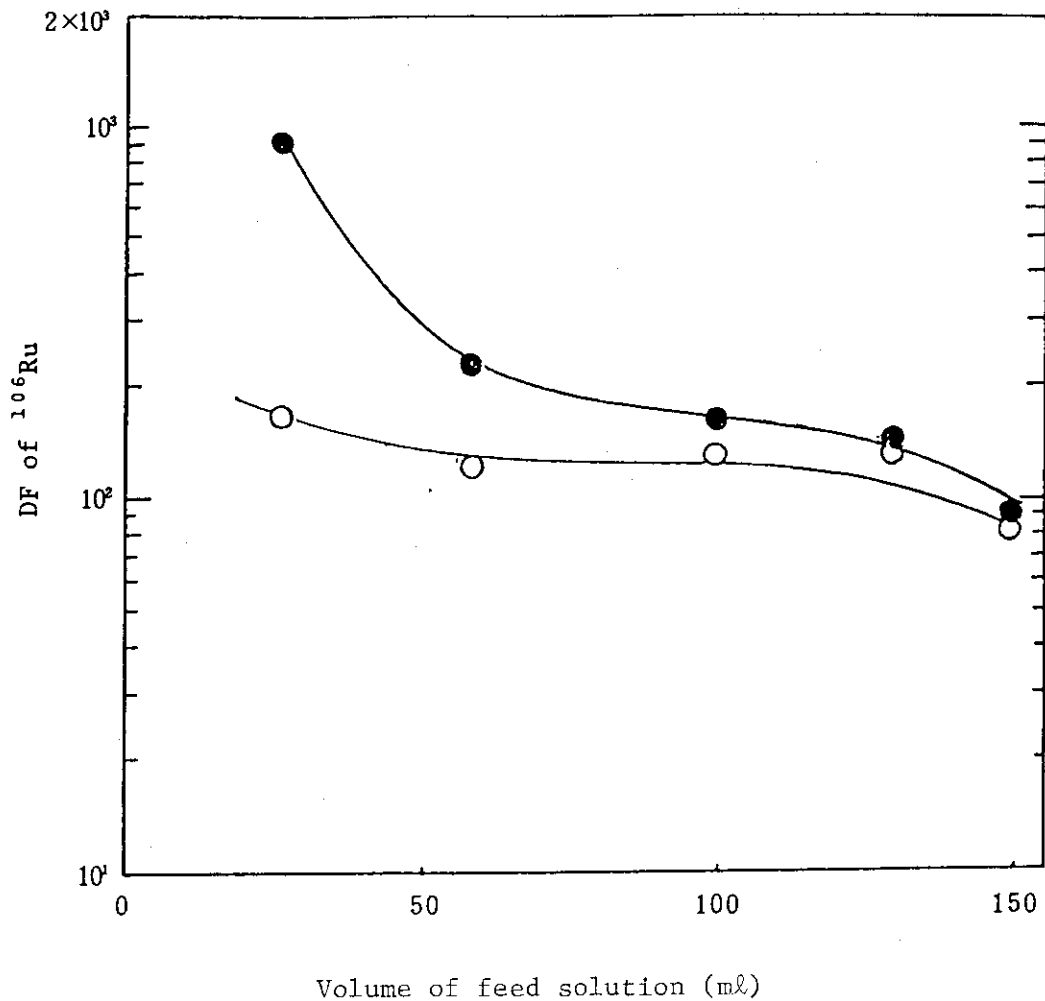
Fig. 2 Alpha ray spectrum of solution before and after treatment with zinc-charcoal column



- Zn-Charcoal column
- Fe-Charcoal column
- ▲ Charcoal column
- First Zn column, then charcoal column
- ▮ Zn column

Metal grain size : <100 mesh, Charcoal : 3 g (GVA-100)
 Metal weight : 5 g , Concentration of NaNO₃ : 0.4 M
 pH of ¹⁰⁶Ru solution: pH3 , Waste : MHLW
 Flow rate : 0.66 cm/min,

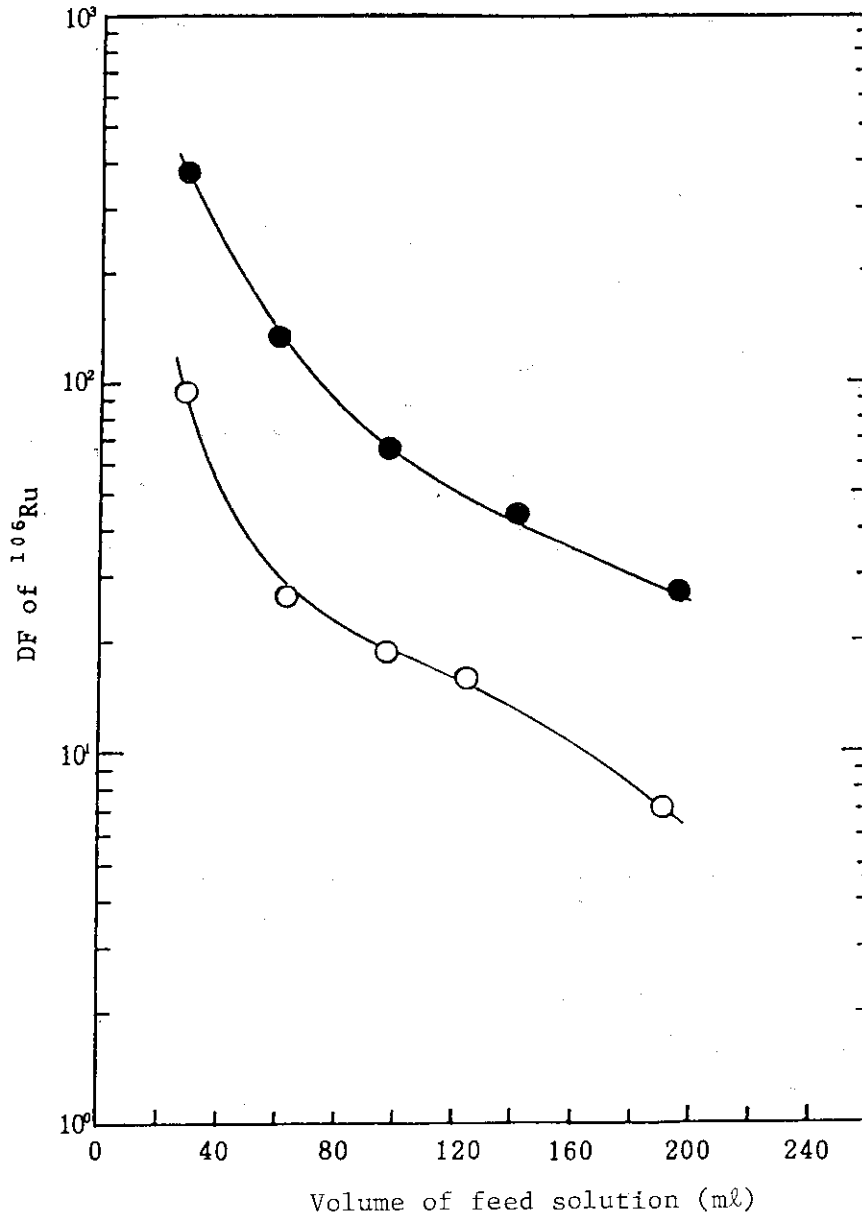
Fig. 3 Relation between DF of ¹⁰⁶Ru and volume of solution treated with columns of metal-charcoal, zinc and charcoal



- Zinc-palladium-charcoal column
- Zinc-charcoal column

Zinc : 60 ~ 80 mesh, 1 g
 Palladium : < 100 mesh, 0.01 g
 Charcoal : 1 g (GVA-100)
 Feed solution : Partitioning process solution
 pH of feed solution: pH 2.2
 Concentration of NaNO_3 : 0.4 M
 Bed volume : ~3 ml
 Flow rate : 2.8 cm/min

Fig. 4 Removal of ^{106}Ru from the partitioning process solution with zinc-charcoal column and zinc-palladium-charcoal column



● Zinc-palladium-charcoal column

○ Zinc-charcoal column

Zinc : 60 ~ 80 mesh, 1 g
 Palladium : < 100 mesh, 0.01 g
 Charcoal : 1 g (GVA-100)
 Feed solution : Partitioning process solution
 pH of feed solution: pH 9.8
 Concentration of NaNO_3 : 0.4 M
 Bed volume : ~3 ml
 Flow rate : 2.8 cm/min

Fig. 5 Removal of ^{106}Ru from the partitioning process solution with zinc-charcoal column and zinc-palladium-charcoal column

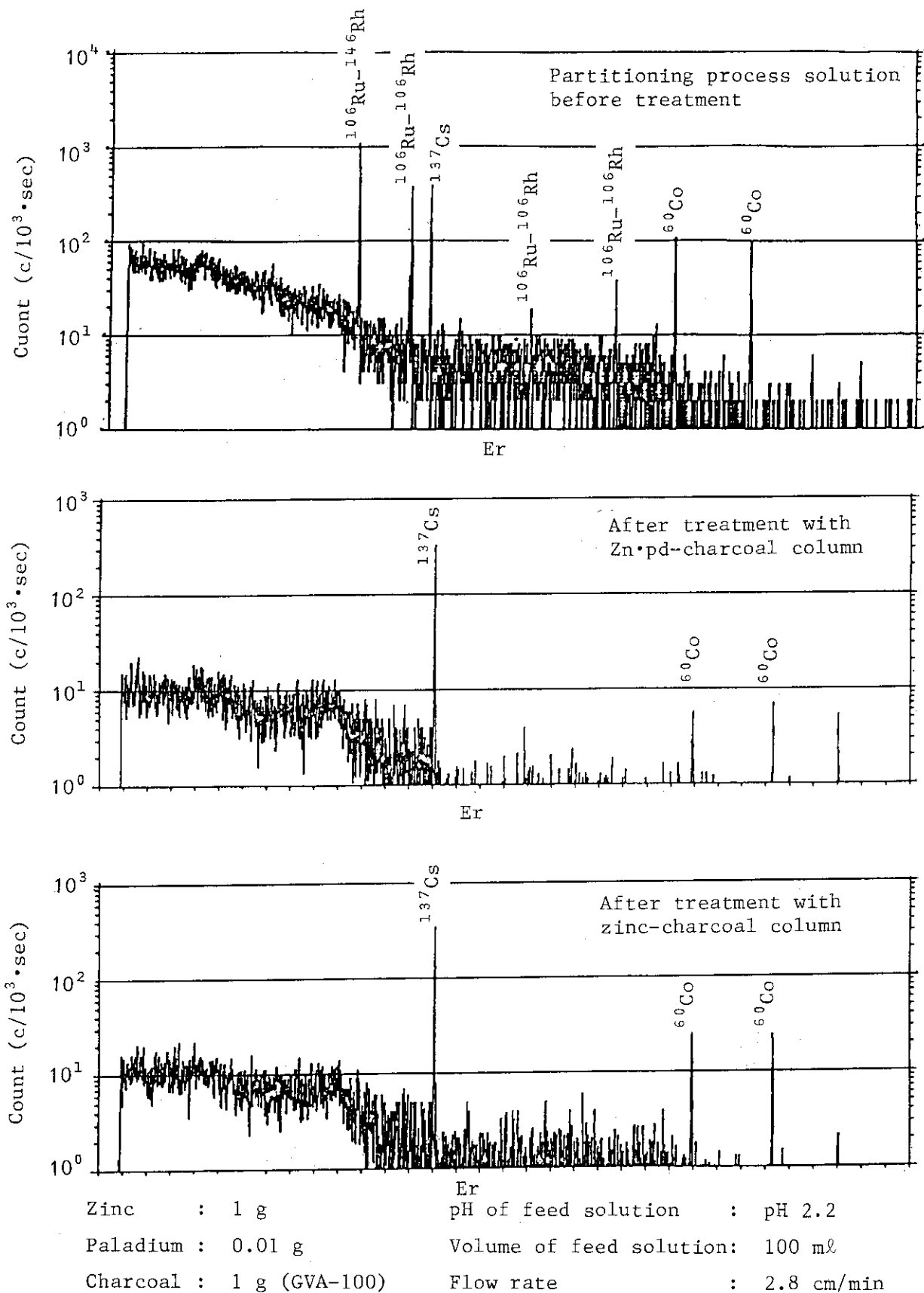
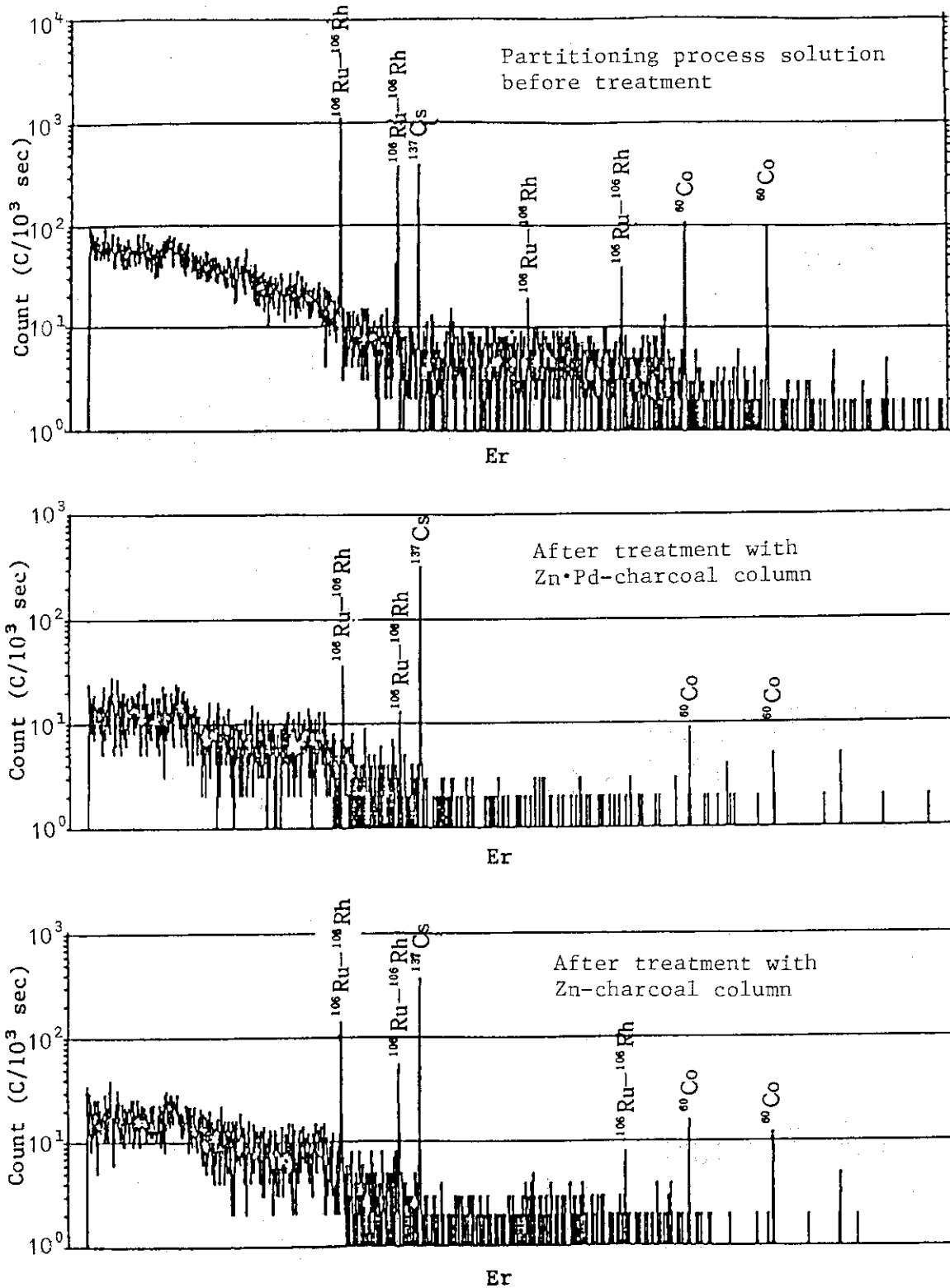
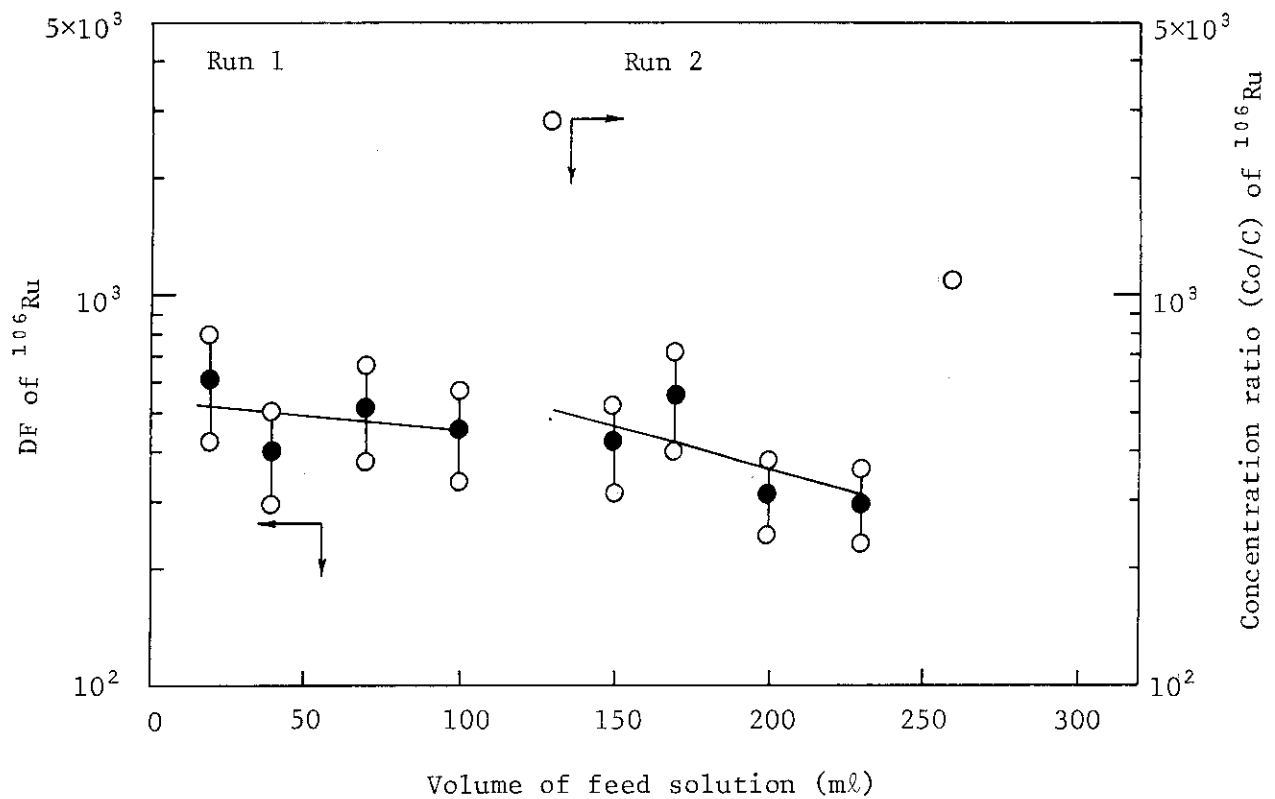


Fig. 6 Gamma ray spectrum of partitioning process solution before and after treatment with zinc-charcoal column and zinc-palladium·charcoal column



Zinc	: 1 g	pH of feed solution	: pH 9.8
Palladium	: 0.01 g	Volume of feed solution:	190 ml
Charcoal	: 1 g (GVA-100)	Flow rate	: 3 cm/min

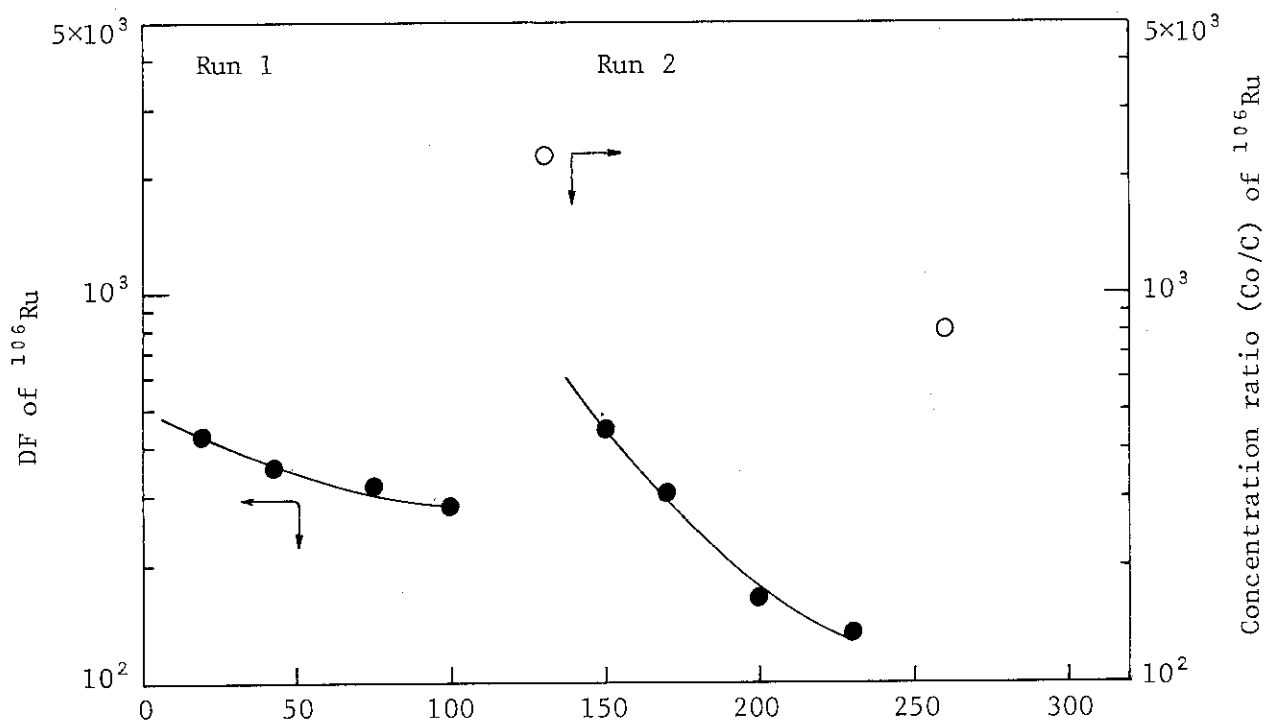
Fig. 7 Gamma ray spectrum of partitioning process solution before and after treatment with zinc-charcoal column and zinc-palladium-charcoal column



Volume of feed solution (ml)			
0 - 25	25 - 50	50 - 100	100 - 150
pH2.1 partitioning process solution	pH2.4 HNO ₃	pH4.0 partitioning process solution	pH2.4 HNO ₃

Zinc : 1 g < 100 mesh Bed volume : 4 ml
MnO₂ : 0.5 g < 50 mesh Flow rate : 1.6 cm/min
Charcoal : 1 g (GVA-100)
Concentration of NaNO₃ : 0.5 M

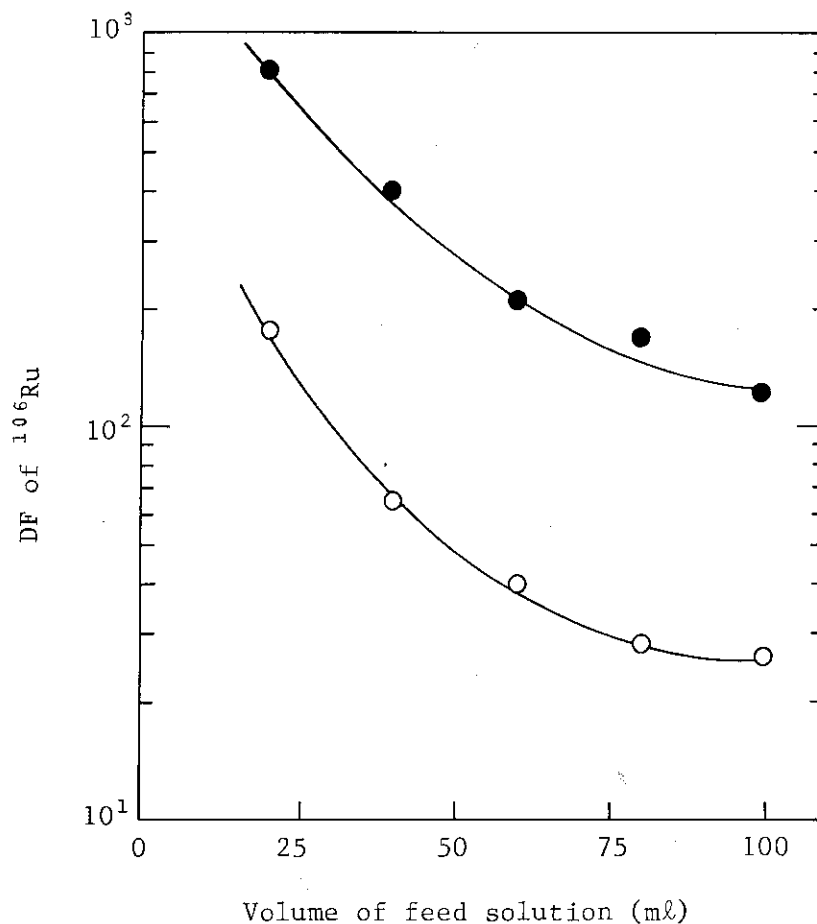
Fig. 8 Removal of ¹⁰⁶Ru by repeated use of Zinc-manganese dioxide • charcoal column



Volume of feed solution (ml)			
pH2.2 partitioning	pH2.4	pH4.2 partitioning	pH2.4
process solution	HNO ₃	process solution	HNO ₃

Zinc : 1 g < 100 mesh Bed volume : 4 ml
 PbO₂ : 0.5 g < 200 mesh Flow rate : 1.8 cm/mm
 Charcoal : 1 g (GVA-100)
 Concentration of NaNO₃ : 0.5 M

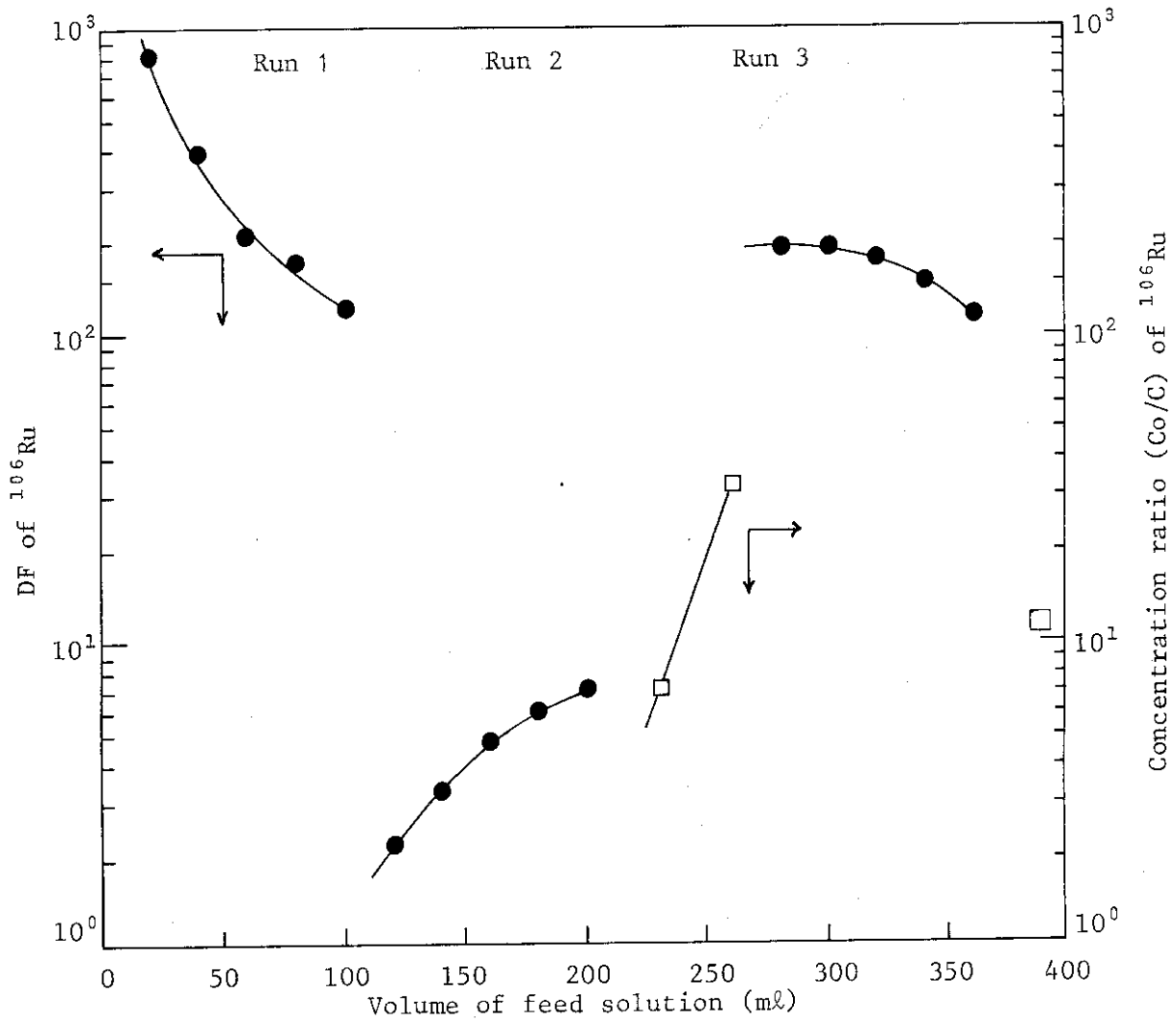
Fig. 9 Removal of ¹⁰⁶Ru by repeated use of Zinc-lead dioxide • charcoal column



- Zinc-manganese dioxide-charcoal column
- Zinc-lead dioxide-charcoal column

Zinc	: 1 g <100 mesh	Bed volume	: 4 ml
MnO ₂	: 0.5 g <50 mesh	Flow rate	: 1.8 cm/min
PbO ₂	: 0.5 g <200 mesh	Concentration of NaNO ₃	: 0.5 M
Charcoal	: 1 g (GVA-100)		
pH of feed solution : 8.5 ~ 8.6			
Feed solution : Partitioning process solution			

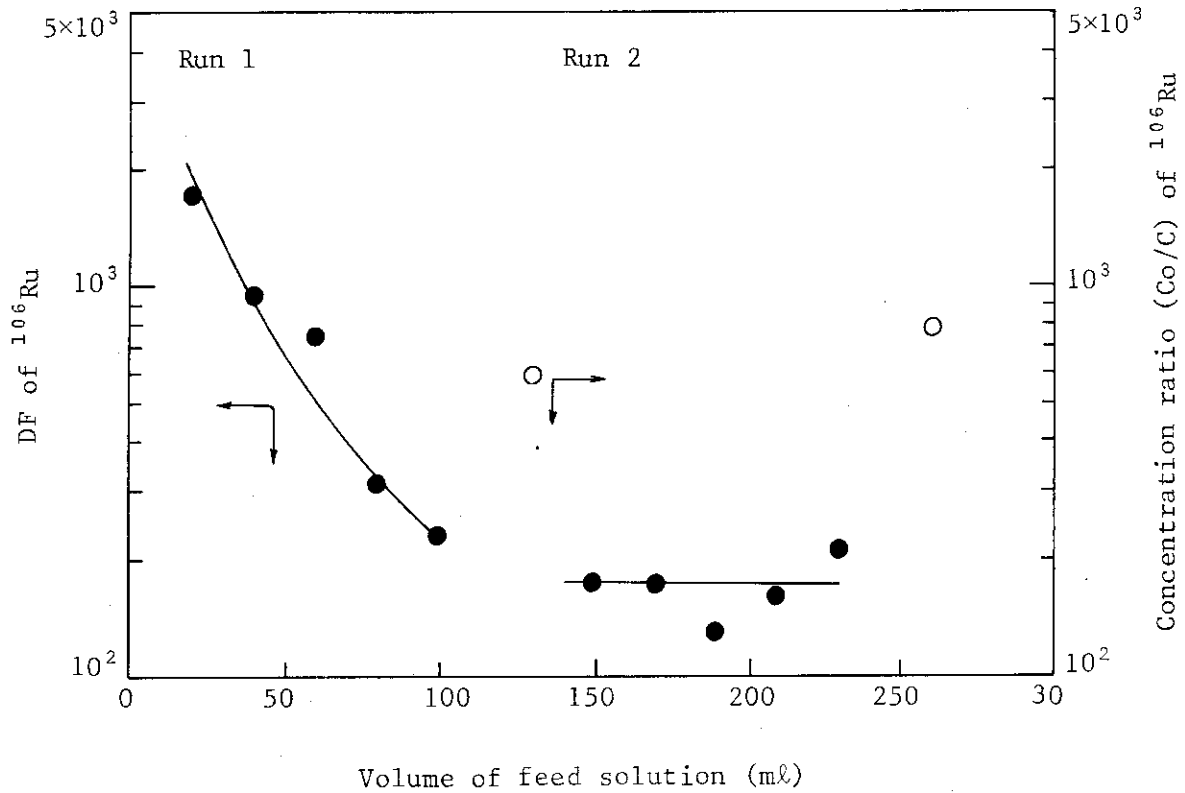
Fig. 10 Removal of ¹⁰⁶Ru in the pH8.5 ~ 8.6 Solution with zinc-manganese dioxide-charcoal column and zinc-lead dioxide-charcoal column



pH8.6 parti-	pH8.8 parti-	pH2.5	pH8.6 partitiong	pH2.5
tioning process	tioning process	HNO ₃	process solution	HNO ₃
solution	solution			

Zinc : 1 g < 100 mesh Bed volume : 4.3 ml
 MnO₂ : 0.5 g < 50 mesh Flow rate : 1.8 cm/min
 Charcoal : 1 g (GVA-100) Concentration of NaNO₃ : 0.5 M
 Wassing : After 23 ~ 72 hours old

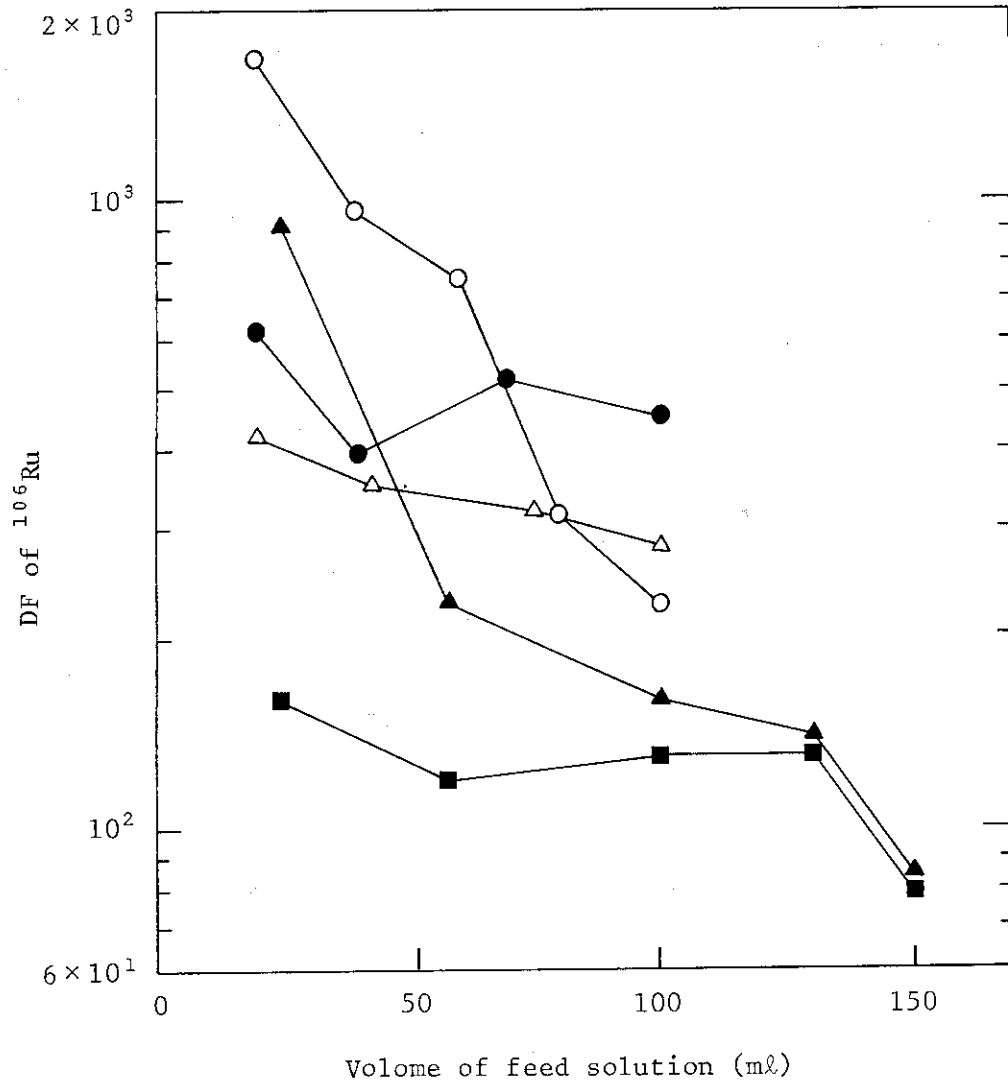
Fig. 11 Removal of ^{106}Ru by repeated use of Zinc-manganese dioxide · charcoal column



Volume of feed solution (ml)			
pH2.2 partitioning process solution	pH2.4 HNO ₃	pH8.0 partitioning process solution	pH2.4 HNO ₃

Zinc : 1 g <100 mesh Charcoal : 1 g (GVA-100)
 (CF)n: 1 g, (CF 75) Flow rate : 1.3 cm/min
 Bed volume : 4 ml Concentration of NaNO₃ : 0.5 M

Fig. 12 Removal of ^{106}Ru by repeated use of zinc-carbon fluoride-charcoal column



- Zinc - carbon fluoride · charcoal
- Zinc - manganese dioxide · charcoal
- ▲ Zinc · palladium - charcoal
- △ Zinc - read dioxide · charcoal
- Zinc - charcoal column

pH of feed solution: 2.1 ~ 2.2

Fig. 13 Results of ^{106}Ru removal with columns of various cell materials