

JAERI - M
86-077

^{99}Mo 製造に伴う高レベル廃液，中レベル
廃液中のルテニウムの溶存状態，および
廃液処理による溶存状態の変化

1986年5月

佐藤 忠・本木 良蔵・出雲 三四六

JAERI-M レポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の問合わせは、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 Division, Department
of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun,
Ibaraki-ken 319-11, Japan.

© Japan Atomic Energy Research Institute, 1986

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 山田軽印刷所

^{99}Mo 製造に伴う高レベル廃液，中レベル廃液中のルテニウムの
溶存状態，および廃液処理による溶存状態の変化

日本原子力研究所東海研究所化学部
佐藤 忠・本木 良蔵⁺・出雲三四六⁺

(1986年4月24日受理)

使用済核燃料の再処理により発生する廃液中には，他の核分裂生成物と共にルテニウムが溶存しているが，この元素の化学的性質の複雑さのため，廃液中の溶存状態，化学的挙動は，ほとんど明らかにされていない。

$^{235}\text{U}(n, f)$ ^{99}Mo 反応を用いた ^{99}Mo 製造工程から，高レベル廃液，中レベル廃液が生ずる。これ等の廃液はそれぞれ4M硝酸溶液，アルカリ性溶液であり，Purex法再処理で発生する高レベル廃液，中レベル廃液とそれぞれ化学的組成が類似しており，ルテニウムの溶存状態もそれぞれ類似していると考えられる。

高速液体クロマトグラフィを用い， ^{99}Mo 製造工程から発生する高レベル廃液，中レベル廃液中のルテニウムの溶存状態を調べた。またこれ等の廃液の除染処理の各工程後のルテニウムの溶存種の変化と存在率の変化を調べ，各除染工程におけるルテニウムの除去機構を検討した。アイソトープ部が開発した亜鉛粉-活性炭カラム法が，ルテニウム除去に対して有効なのは，一般に吸着除去が困難とされる負の電荷を持つ溶存種，電荷を持たない溶存種を同カラムが効果的に吸着除去するためである。高レベル廃液，中レベル廃液，および除染処理工程後の溶液中には，合計50種近いルテニウム溶存種が存在することを確認し，ルテニウムを含む廃液の発生事由，処理法，経過時間が異なれば，ルテニウム溶存種の種類，存在率が全く異なることを示した。

Chemical species of ruthenium in waste solution arising from ^{99}Mo production process by means of $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ and their change during waste treatments.

Tadashi SATO, Ryozeu MOTOKI⁺ and Mishiroku IZUMO⁺

Department of Chemistry, Tokai Research Establishment,
Japan Atomic Energy Research Institute,
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

(Received April 24, 1986)

Chemical complexities of ruthenium in nitric acid solution cause difficulties in removing this element from waste solution arising from reprocessing of spent nuclear fuel. The waste solution from the ^{99}Mo production process by means of $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ reaction has similar chemical composition to that of spent nuclear fuel reprocessing. Chemical species and their relative abundance are supposed to be quite similar in the both waste solutions.

Various ruthenium species in the waste solution arising from ^{99}Mo production process were separated by high performance liquid chromatography for the both high level (VH-1) and medium level (MH-1) aqueous waste solutions. Up to fifty species of ruthenium were separated by cation exchange chromatography with nitric acid. It is confirmed by the cation exchange behaviors that most of these species are anionic and neutral ones.

The transformation of chemical species of ruthenium and their relative abundance are determined after each waste treatment. The effectiveness of charcoal-zinc column treatment is ascribed to that the column removes not only positively charged ruthenium species but also negatively charged ruthenium species and neutral ruthenium species from slightly acidic solution.

keywords : Ruthenium, Moribuden, Species, Fission Products, Waste Treatment, Decontamination

⁺ Department of Isotopes

目 次

1. 序論	1
2. 放射性廃液および処理工程	1
2.1 $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ 製造に伴う VH 廃液および MH 廃液	1
2.1.1 VH 廃液	1
2.1.2 MH 廃液	2
2.2 廃液処理	2
2.2.1 VH 廃液の処理	2
2.2.2 MH-1 廃液の処理	2
2.2.3 試料溶液	3
3. 方法	3
3.1 カラム操作	3
3.2 核種の同定	3
3.3 ルテニウム溶存種の電荷の決定	4
3.3.1 正の電荷を持つルテニウム溶存種	4
3.3.2 負の電荷を持つルテニウム溶存種および電荷を持たないルテニウム溶存種	4
4. 廃液中のルテニウム溶存種	5
4.1 VH 廃液中のルテニウム溶存種	5
4.1.1 VH-1 廃液中の正の電荷を持つルテニウム溶存種	5
4.1.2 VH-1 廃液中の負の電荷を持つルテニウム溶存種および電荷を持たないルテニウム溶存種	5
4.2 廃液処理工程を受けた VH-1 廃液中のルテニウム溶存種	5
4.2.1 重ウラン酸ナトリウム沈殿処理ろ過液中のルテニウム溶存種	6
4.2.2 ゼオライトカラム通過液中のルテニウム溶存種	6
4.2.3 亜鉛粉-活性炭カラム通過液中のルテニウム溶存種	7
4.3 MH 廃液中のルテニウム溶存種	7
4.3.1 MH-1 廃液中の正の電荷を持つルテニウム溶存種	7
4.3.2 MH 廃液中の負の電荷を持つルテニウム溶存種および電荷を持たないルテニウム溶存種	7
4.3.3 MH 廃液の電解浮上処理-ゼオライトカラム-オルトチタン酸カラム-メタチタン酸カラム通過液中のルテニウム溶存種	7
5. まとめ	8

Contents

1. Introduction	1
2. Radioactive waste solution and processes of waste treatment	1
2.1 VH and MH waste solution arising from $^{235}\text{U}(n, f)^{99}\text{Mo}$ radioisotope production process	1
2.1.1 VH waste solution	1
2.1.2 MH waste solution	2
2.2 Waste treatment	2
2.2.1 Treatment of VH waste solution	2
2.2.2 Treatment of MH waste solution	2
2.2.3 Sample solution	3
3. Method	3
3.1 Separation procedure	3
3.2 Identification of nuclide	3
3.3 Determination of charges of ruthenium species	4
3.3.1 Positively charged ruthenium species	4
3.3.2 Negatively charged ruthenium species and neutral ruthenium species	4
4. Ruthenium species in waste solution	5
4.1 Ruthenium species in VH waste solution	5
4.1.1 Positively charged ruthenium species in VH-1 waste solution	5
4.1.2 Negatively charged ruthenium species and neutral ruthenium species in VH-1 waste solution	5
4.2 Ruthenium species in solution after waste treatment	5
4.2.1 Ruthenium species in filtrate of sodium diuranate precipitation	6
4.2.2 Ruthenium species in effluent from zeolite column	6
4.2.3 Ruthenium species in effluent from zinc-charcoal column	7
4.3 Ruthenium species in MH waste solution	7
4.3.1 Positively charged ruthenium species in MH-1 waste solution	7
4.3.2 Negatively charged ruthenium species and neutral ruthenium species in MH-1 waste solution	7

4.3.3 Ruthenium species in effluent from orthotitanic acid and metatitanic acid column after treatment with electrolysis and zeolite column	7
5. Conclusion	8

1. 序 論

核分裂により、比較的高い収率で生成する ^{103}Ru と ^{106}Ru は使用済核燃料のPurex法による再処理において、しばしば異常な挙動を示す。ウラン、プルトニウム製品中に混入し、その放射線量の増加の原因となり、また中、低レベル放射性廃液中の放射能の主要成分と成っている⁽¹⁾。ルテニウムが溶液中で異なった化学的性質を示す多数の溶存種を形成すること、およびそれ等多数の溶存種が種々な反応速度で相互に変化することが、この異常挙動の原因と考えられている⁽²⁾。

この溶液中のルテニウムの化学的挙動の複雑さのために、中、低レベル放射性廃液からルテニウムを一般的な廃液処理法である、水酸化物共沈等で除去することは困難であり、ルテニウム除去を目的とした、鉄カラム法、亜鉛粉-活性炭カラム法等の廃液処理法が提案されている^{(3),(4)}。

硝酸溶液中でルテニウムは、ニトロシルルテニウム(RuNO^{3+})を形成し、そのトリニトラト錯体がTBPに抽出されること、またこの錯体のヒドロキシ、アコ錯体への解離、ニトロ錯体への変化がルテニウムの異常挙動の原因であると最初にFletcher等により指摘された⁽⁵⁾。それ以降、Purex法におけるルテニウムの挙動を明らかにするため、また放射性廃液中のルテニウムの除去法の確立のため、Fletcher等の製法により調製したニトロシルルテニウム化合物を用いて、多数の研究が行われている。そしてその結果は、Fletcher等の提案したニトロシルルテニウム錯体の相互変化で説明されている。一方、実際の放射性廃液中のルテニウムの溶存状態と、その除去法に関する研究は少なく、その結果もニトロシルルテニウム錯体の相互変化のみで説明されており、放射性廃液中のルテニウムの溶存状態と、廃液処理における除去機構はほとんど解明されていない。

これまでに、使用済核燃料の硝酸溶解液中に溶存するルテニウムの化学種を、陽イオン交換樹脂-硝酸系的高速液体クロマトグラフィにより分離し、30種以上のルテニウム溶存種が比較的安定に存在することを明らかにし、また分離出来た各溶存種の陽イオン交換挙動から、それぞれの溶存種の持つ電荷を明らかにした⁽⁶⁾。

ここでは、 $^{235}\text{U}(n, f)$ ^{99}Mo 製造に伴い発生する高レベル廃液(以下VH廃液)、および中レベル廃液(以下MH廃液)中に存在するルテニウム溶存種の分離、検出に本方法を適用した。またアイソトープ部で行った、上記廃液処理法開発のための小規模実験中の各処理工程における、ルテニウムの溶存状態の変化を調べ、各工程におけるルテニウムの除去機構を検討した。

2. 放射性廃液および処理工程

2.1 $^{235}\text{U}(n, f)$ ^{99}Mo 製造に伴うVH廃液およびMH廃液

2.1.1 VH廃液

1. 序 論

核分裂により、比較的高い収率で生成する ^{103}Ru と ^{106}Ru は使用済核燃料のPurex法による再処理において、しばしば異常な挙動を示す。ウラン、プルトニウム製品中に混入し、その放射線量の増加の原因となり、また中、低レベル放射性廃液中の放射能の主要成分と成っている⁽¹⁾。ルテニウムが溶液中で異なった化学的性質を示す多数の溶存種を形成すること、およびそれ等多数の溶存種が種々な反応速度で相互に変化することが、この異常挙動の原因と考えられている⁽²⁾。

この溶液中のルテニウムの化学的挙動の複雑さのために、中、低レベル放射性廃液からルテニウムを一般的な廃液処理法である、水酸化物共沈等で除去することは困難であり、ルテニウム除去を目的とした、鉄カラム法、亜鉛粉-活性炭カラム法等の廃液処理法が提案されている^{(3),(4)}。

硝酸溶液中でルテニウムは、ニトロシルルテニウム(RuNO^{3+})を形成し、そのトリニトラト錯体がTBPに抽出されること、またこの錯体のヒドロキシ、アコ錯体への解離、ニトロ錯体への変化がルテニウムの異常挙動の原因であると最初にFletcher等により指摘された⁽⁵⁾。それ以降、Purex法におけるルテニウムの挙動を明らかにするため、また放射性廃液中のルテニウムの除去法の確立のため、Fletcher等の製法により調製したニトロシルルテニウム化合物を用いて、多数の研究が行われている。そしてその結果は、Fletcher等の提案したニトロシルルテニウム錯体の相互変化で説明されている。一方、実際の放射性廃液中のルテニウムの溶存状態と、その除去法に関する研究は少なく、その結果もニトロシルルテニウム錯体の相互変化のみで説明されており、放射性廃液中のルテニウムの溶存状態と、廃液処理における除去機構はほとんど解明されていない。

これまでに、使用済核燃料の硝酸溶解液中に溶存するルテニウムの化学種を、陽イオン交換樹脂-硝酸系の高速液体クロマトグラフィにより分離し、30種以上のルテニウム溶存種が比較的安定に存在することを明らかにし、また分離出来た各溶存種の陽イオン交換挙動から、それぞれの溶存種の持つ電荷を明らかにした⁽⁶⁾。

ここでは、 $^{235}\text{U}(n, f)$ ^{99}Mo 製造に伴い発生する高レベル廃液(以下VH廃液)、および中レベル廃液(以下MH廃液)中に存在するルテニウム溶存種の分離、検出に本方法を適用した。またアイソトープ部で行った、上記廃液処理法開発のための小規模実験中の各処理工程における、ルテニウムの溶存状態の変化を調べ、各工程におけるルテニウムの除去機構を検討した。

2. 放射性廃液および処理工程

2.1 $^{235}\text{U}(n, f)$ ^{99}Mo 製造に伴うVH廃液およびMH廃液

2.1.1 VH廃液

アイソトープ部では $^{235}\text{U}(n, f)$ ^{99}Mo 反応による ^{99}Mo 製造を昭和52年から昭和54年にかけて行い、発生した廃液は放射能濃度、液性に依じて各タンクに貯蔵した。 ^{99}Mo の製造工程の概略をFig. 1に示す。

^{99}Mo 製造法は照射済ウランターゲットの硝酸溶液より ^{99}Mo をDEHPAにより選択的に抽出し、更に逆抽出、精製する工程が基本である。この結果、ウラン、長寿命核分裂生成物を含む4Nの硝酸溶液が高レベル廃液として発生する。VH廃液の液性と含まれる長寿命核分裂生成物の濃度をTable 1に示す。

このVH廃液はウラン含量、比放射能、混入溶媒の種類は異なるが、使用済核燃料のPurex法による再処理で発生する高レベル廃液と硝酸濃度の観点からはほぼ同じものである。VH廃液はタンク2基に分けて貯蔵され、VH-1は昭和52年2月より昭和53年7月の間に、VH-2は昭和53年11月より昭和54年3月の間に生じた廃液を貯蔵したものである。VH-1廃液の発生終了から2年後に、本実験を開始した。

2.1.2 MH廃液

抽出溶媒洗浄工程、放射性ヨウ素回収工程、装置洗浄工程からは中レベル廃液(MH-1)が発生する。この廃液の液性と含まれる核種の濃度をTable 2に示す。この廃液は、硝酸ナトリウム0.3M、亜硝酸ナトリウム0.027Mを含むpH13の水酸化ナトリウム溶液であり、ルテニウムの溶存状態は、高レベル廃液中のそれと全く異なると考えられ、アルカリ性廃液という点でPurex法による再処理で発生する溶媒洗浄廃液に近い。

従って、ルテニウムの溶存状態もこれに似ていると考えられる。

2.2 廃液処理

両廃液の処理方法を要約すれば以下のようなものである。

2.2.1 VH廃液の処理

1. 水酸化ナトリウムで中和し、重ウラン酸ナトリウムを沈殿させ、これに希土類元素の ^{144}Ce 、 ^{155}Eu 、 ^{147}Pm 、アクチノイドの ^{239}Pu 、そして ^{125}Sb 等を共沈させ、口過によりこれ等の放射性元素を除去する。
2. ゼオライトカラムに、上記処理した口液を通過させ、 ^{137}Cs を除去する。
3. 続いて亜鉛粉-活性炭カラムを通過させ、 ^{106}Ru を除去する。
4. オルトチタン酸カラムにより ^{90}Sr を除去する。

VH-1廃液の処理工程と主な核種の除染係数をTable 3に示す。

2.2.2 MH-1廃液の処理

1. アルミニウム合金を陽極、ステンレス鋼板を陰極とした電解槽で、水酸化アルミニウムスラッジを発生させる電解浮上法により、希土類元素、アクチノイドを共沈させ、口過により除去する。

2. ゼオライトカラムによる¹³⁷Csの除去。
3. メタチタン酸カラムによる²³⁹Pu, Uの除去。
4. オルトチタン酸カラムによる⁹⁰Srの除去。
5. 亜鉛粉-活性炭カラムによる¹⁰⁶Ruの除去。

MH-1 廃液の処理工程と主な核種の除染係数を Table 4 に示す。

2.2.3 試料溶液

VH-1 廃液については、VH-1 原廃液、その重ウラン酸ナトリウム沈殿口過液 (2-2)、ゼオライトカラム通過液 (2-9)、亜鉛粉-活性炭カラム通過液 (2-14) について、ルテニウムの溶存状態の検討を行った。

3. 方 法

ルテニウムの溶存状態の検討に用いた高速液体クロマトグラフ、およびその操作、核種の同定法、ルテニウム溶存種の電荷の決定法、各溶存種の相対的存在率の測定法等は、先に使用済核燃料の硝酸溶解液中のルテニウムの溶存状態の研究に使用したものと全く同じであり、その概要を以下に示す。

3.1 カラム操作

0.12 ϕ cm \times 60 cm または 0.12 ϕ cm \times 1300 cm のテフロンチューブに、スラリー法で陽イオン交換樹脂 (昭和電工製, HC-125, 12.5 \pm 0.5 μ m) を充填し、1 N 硝酸で十分に洗浄する。このチューブを Fig. 2 に示す液体クロマトグラフのカラムとして使用する。

サンプリングバルブ (V_3) により試料溶液 0.1 ml (VH 廃液については 1 N 硝酸で希釈後直ちに、その他の試料溶液はそのまま) を 50 kg/cm² の圧力でカラムに注入する。ついで 1 N 硝酸を溶離液として 50 kg/cm² の圧力で溶離する。カラムからの流出液をキャピラリー状プラスチックシンチレーター付の放射線検出器に導き、流出液中の放射能を連続的に測定する。プリンターにより、一定時間ごとに放射能計数値を印字し、これから溶離曲線を描く。放射線検出器通過後の流出液をフラクションコレクターにより適当なフラクションに分け、核種の同定とルテニウム溶存種の相対的存在率の測定に使用する。

3.2 核種の同定

フラクションコレクターで分取した流出液中の放射性核種は、Ge(Li) γ 線スペクトロメトリにより同定した。この方法を適用出来ない⁹⁰Sr および⁹⁰Y は比例計数管による β 放射能の崩壊-生成曲線の解析により、また¹⁴⁷Pm は Al 板による β 線の吸収曲線の解析によりそれぞれ同定した。

2. ゼオライトカラムによる¹³⁷Csの除去。
3. メタチタン酸カラムによる²³⁹Pu, Uの除去。
4. オルトチタン酸カラムによる⁹⁰Srの除去。
5. 亜鉛粉-活性炭カラムによる¹⁰⁶Ruの除去。

MH-1 廃液の処理工程と主な核種の除染係数を Table 4 に示す。

2.2.3 試料溶液

VH-1 廃液については、VH-1 原廃液、その重ウラン酸ナトリウム沈殿口過液 (2-2)、ゼオライトカラム通過液 (2-9)、亜鉛粉-活性炭カラム通過液 (2-14) について、ルテニウムの溶存状態の検討を行った。

3. 方 法

ルテニウムの溶存状態の検討に用いた高速液体クロマトグラフ、およびその操作、核種の同定法、ルテニウム溶存種の電荷の決定法、各溶存種の相対的存在率の測定法等は、先に使用済核燃料の硝酸溶解液中のルテニウムの溶存状態の研究に使用したものと全く同じであり、その概要を以下に示す。

3.1 カラム操作

0.12 ϕ cm \times 60 cm または 0.12 ϕ cm \times 1300 cm のテフロンチューブに、スラリー法で陽イオン交換樹脂 (昭和電工製, HC-125, $12.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$) を充填し、1 N 硝酸で十分に洗浄する。このチューブを Fig. 2 に示す液体クロマトグラフのカラムとして使用する。

サンプリングバルブ (V_3) により試料溶液 0.1 ml (VH 廃液については 1 N 硝酸で希釈後直ちに、その他の試料溶液はそのまま) を 50 kg/cm^2 の圧力でカラムに注入する。ついで 1 N 硝酸を溶離液として 50 kg/cm^2 の圧力で溶離する。カラムからの流出液をキャピラリー状プラスチックシンチレーター付の放射線検出器に導き、流出液中の放射能を連続的に測定する。プリンターにより、一定時間ごとに放射能計数値を印字し、これから溶離曲線を描く。放射線検出器通過後の流出液をフラクションコレクターにより適当なフラクションに分け、核種の同定とルテニウム溶存種の相対的存在率の測定に使用する。

3.2 核種の同定

フラクションコレクターで分取した流出液中の放射性核種は、Ge (Li) γ 線スペクトロメトリにより同定した。この方法を適用出来ない⁹⁰Sr および⁹⁰Y は比例計数管による β 放射能の崩壊-生成曲線の解析により、また¹⁴⁷Pm は Al 板による β 線の吸収曲線の解析によりそれぞれ同定した。

3.3 ルテニウム溶存種の電荷の決定

3.3.1 正の電荷を持つルテニウム溶存種

陽イオン交換樹脂に吸着されるルテニウム溶存種は、正の電荷を持つと推定される。その電荷は、溶存種の分配係数を同一条件で他の典型的陽イオン、例えば、 Cs^+ 、 Sr^{2+} 、 Y^{3+} および Ce^{3+} と比較することにより、ほぼ推定出来る。より正確には、溶離液濃度（硝酸濃度）を変えて溶離を行い、各濃度における分配係数を測定し、硝酸活量の対数に対してその溶存種の分配係数の対数をプロットすれば、その勾配からその溶存種の持つ電荷数が決定出来る。この方法を用い、 $0.12 \phi \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$ のカラムから硝酸濃度を変えて溶離を行い、 1 N 硝酸における分配係数が 10^{-25} (Cs^+ より前に溶離される) を示す溶存種は、 $1+$ の電荷を持つことを明らかにした。分配係数 $30-100$ を示すルテニウム溶存種 (Cs^+ と Sr^{2+} の間に溶離される) は、 $2+$ の電荷を持ち、分配係数 $300-2000$ を示すルテニウム溶存種 (Sr^{2+} と Ce^{3+} の間および Ce^{3+} の後に溶出する) は $3+$ 電荷を持つことを確認した。また、 $3+$ の電荷を持つ溶存種の内 2 種は、その分配係数が他の典型的 $3+$ のイオン (Y^{3+} 、 Ce^{3+}) より異常に小さいことから、この 2 種の $3+$ の電荷を持つルテニウム溶存種は、単純な $3+$ の電荷を持つイオンとは考えられず、 RuNO^{3+} 、 $\text{Ru}[\text{IV}]\text{NO}_3^{3+}$ の様な多数の原子から成る錯イオンであると推定した。

3.3.2 負の電荷を持つルテニウム溶存種および電荷を持たないルテニウム溶存種

陽イオン交換樹脂に吸着されないルテニウム溶存種は負の電荷を持つか、または電荷を持たない（中性）と推定される。 $0.12 \phi \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$ カラムからフリーカラムポリウムの直後およびそれに続くピーク中には多数のルテニウム溶存種が存在し、これらの溶存種は、 $0.12 \phi \text{ cm} \times 1300 \text{ cm}$ のカラムにより相互に分離出来る。この内、分配係数が $0-0.5$ である溶存種は、Donnan 膜平衡より負の電荷を持つと考えられる。陽イオン交換樹脂に対してより小さい分配係数を持つ溶存種は、より高い負の電荷を持つと推定される。またこれ等の溶存種は陰イオン交換樹脂に強く吸着される。しかし、正の電荷を持つ溶存種の場合と異なり、陰イオン交換挙動の複雑さのために溶離液（硝酸）の活量に対する分配係数の依存性が測定出来ず、溶存種の負の電荷数を定量的に明らかにすることは出来なかった。

陽イオン交換カラムから分配係数約 1 で溶出する多数のルテニウム溶存種は、陰イオン交換樹脂に対しても分配係数約 1 を示す。このことから、これ等多数の溶存種は電荷を持たないと考えられる。

4. 廃液中のルテニウム溶存種

4.1 VH廃液中のルテニウム溶存種

4.1.1 VH-1 廃液中の正の電荷を持つルテニウム溶存種

Fig. 3にVH-1 廃液を1 N硝酸で10倍に希釈後直ちに長さ60 cmの陽イオン交換樹脂カラムで分離を行い、得たクロマトグラムを示す。長寿命核分裂生成物である ^{125}Sb , ^{137}Cs , ^{90}Sr — ^{90}Y , ^{147}Pm , ^{144}Ce と共に多数のルテニウム溶存種によるピークが存在する。この内ルテニウム溶存種は、負の電荷を持つ溶存種A, 電荷を持たない溶存種N, B_2 , B_3 で示す1+の電荷を持つ溶存種, C_1 で示す2+の電荷を持つ溶存種, および D_1 , D_2 で示す3+の電荷を持つ溶存種2種である。 D_2 で示した3+の電荷を持つ溶存種は、ニトロシルルテニウム (RuNO^{3+})と推定され、 D_1 で示した3+の電荷を持つ溶存種は、($\text{Ru}[\text{IV}]\text{NO}_3^{3+}$)と推定されている。他の1+および2+の電荷を持つ溶存種については、化学形を推定する手掛かりは得られていない。

4.1.2 VH-1 廃液中の負の電荷を持つルテニウム溶存種および電荷を持たないルテニウム溶存種

長さ1300 cmのカラムを用いることにより、硝酸溶液中のルテニウムの負の電荷を持つ溶存種、電荷を持たない溶存種を相互に分離出来る。

Fig. 4に、VH-1 廃液を1 N硝酸で10倍に希釈後、直ちに1300 cmのカラムに注入し、1 N硝酸で溶離して得たクロマトグラムを示す。負の電荷を持つ溶存種が流出すると考えられる分配係数0-0.5に相当する位置 (elution time 5000-7000) に1-8で示す多数のルテニウム溶存種によるピークが存在する。また電荷を持たない溶存種が流出すると考えられる分配係数1.0-2.0に相当する位置 (elution time 11000-20000) に17-31で示すルテニウム溶存種によるピークが存在する。その他、分配係数0.5-1.0に相当する位置 (elution time 7000-11000) にいくつかのルテニウム溶存種による小さなピークが存在する。また、18で示すピークは大きなテリングを示している。これは、約4 Nの硝酸溶液であるVH-1 廃液を、イオン交換クロマトグラフィの都合上、1 N硝酸で10に希釈したため、4 N硝酸中では安定であったが、1 N硝酸中では不安定で、より大きな分配係数を持つ溶存種へ変化する溶存種が存在するためか、または分離の結果、平衡のズレが生じ分配係数の大きな溶存種が連続的に生成するためと思われる。31で示すピークはピーク巾が他のピークと比べて著しく広い。これは、この溶存種が不安定であり、より大きな分配係数を持つ溶存種とより小さな分配係数を持つ溶存種へ、分離中に変化することを示している。

4.2 廃液処理工程を受けたVH-1 廃液中のルテニウム溶存種

4.2.1 重ウラン酸ナトリウム沈殿処理口過液中のルテニウム溶存種

VH-1 廃液を前処理した溶液を、60 cmのカラムで分離した時のクロマトグラムを Fig. 5 に示す。この処理により希土類元素は効果的に除去出来るはずであるが、少量の ^{144}Ce が除去出来ずに残っている。電荷を持たないルテニウム溶存種、1+の電荷を持つ溶存種の内、Fig. 4でB₃で示した溶存種、C₁で示した2+の電荷を持つ溶存種、D₁で示したRu〔IV〕NO₃³⁺と推定される溶存種は、大巾に存在率が下がるかまたは検出限界以下に減少した。重ウラン酸ナトリウム共沈によるルテニウムの除染係数が約20と大きいことから、上記溶存種の存在率の低下は、重ウラン酸ナトリウムに共沈したか、共沈し易い溶存種へと変化したためと思われる。いずれにしても、ここで検出されたルテニウム溶存種は中性溶液中で安定と考えられる。大きな水和イオン半径を持ち、3+の電荷を持つRuNO₃³⁺と推定される溶存種が重ウラン酸ナトリウム沈殿口過液中に残っていることは注目に値する。しかしRuNO₃³⁺が、重ウラン酸ナトリウムに共沈しないのか、共沈除去されたが新たに他の溶存種から生成したのかは明らかでない。

重ウラン酸ナトリウム沈殿処理口過液を1300 cmのカラムで分離した時のクロマトグラムを Fig. 6 に示す。

重ウラン酸ナトリウム沈殿処理により、Fig. 4中で4, 5, 6で示した負の電荷を持つルテニウム溶存種、および大部分の電荷を持たないルテニウム溶存種が大巾に減少している。しかし、これ等のルテニウム溶存種の減少が直接重ウラン酸ナトリウムに共沈したためか、液性が変わったため別の溶存種に変化し、それが重ウラン酸ナトリウムに共沈したのかは明らかでない。

4.2.2 ゼオライトカラム通過液中の溶存種

重ウラン酸ナトリウム沈殿処理したVH-1 廃液をゼオライトカラムを通過させ ^{137}Cs を除去する。この通過液を60 cmカラムで分離し、得たクロマトグラムを Fig. 7 に示す。ゼオライトカラムにより大部分の ^{137}Cs は除去されるが、少量の ^{137}Cs が流出液中に検出された。 ^{90}Sr 、 ^{144}Ce もほとんど除去されない。

正の電荷を持つルテニウム溶存種すべて、B₅で示した1+の電荷を持つ溶存種、D₂で示したRuNO₃³⁺と推定される溶存種は、本処理を受けた溶液中に検出されず、ゼオライトカラムに吸着されたものと思われる。他の典型的な3+の電荷を持つCe³⁺が吸着されないにもかかわらず、3+の電荷を持つRuNO₃³⁺と推定されるイオンが、ゼオライトカラムに吸着されるのは、このイオンの持つ大きな水和イオン半径に関係するものと思われる。ゼオライトカラム通過液中の主なルテニウム溶存種は、負の電荷を持つ溶存種であるが、カラム通過前と比較して電荷を持たない溶存種の存在率が大きくなっている。

ゼオライトカラム通過液を1300 cmのカラムで分離した場合のクロマトグラムを Fig. 8 に示す。負の電荷を持つ溶存種の内、より大きな負の電荷を持つと推定される、ルテニウム溶存種の存在率が大巾に増加している。また電荷を持たない溶存種も、細いピーク巾を持つ29, 31で示す溶存種が主になり、この二つの溶存種の存在が、電荷を持たない溶存種の増加の原因となっている。ここで31で示した溶存種は、VH-1 廃液中に存在し、不安定と考えられる巾の広いピークを示す溶存種と同じ溶離位置に現れるが、ピークの形の違いから別の溶存種と考えられる。

ゼオライトカラム通過による、この様な大巾な溶存状態の変化が、僅かなpHの変化によるも

のか、別の原因によるものか明らかでない。

4.2.3 亜鉛粉—活性炭カラム通過液中のルテニウム溶存種

VH-1 廃液を重ウラン酸ナトリウム沈殿処理、ゼオライトカラム通過後、亜鉛粉—活性炭カラム通過処理液について 60 cm のカラムで得たクロマトグラムを Fig. 9 に示す。本処理の目的はルテニウムを除去することであり、クロマトグラムから明らかな様に、ルテニウム溶存種によるピークは、全て検出されず、これ迄の処理で除去出来なかった微量の ^{137}Cs と ^{90}Sr — ^{90}Y のみが見い出された。更に負の電荷を持つ溶存種、電荷を持たない溶存種の検出に、より高感度である 1300 cm のカラムによる分離でも、Fig. 10 に示す様に、ルテニウム溶存種は全く検出されなかった。ゼオライトカラム通過後、残っていた負の電荷を持つ溶存種、電荷を持たない溶存種が、完全に亜鉛粉—活性炭カラムに吸着されることを示している。一般に、吸着処理が困難とされている負の電荷を持つ溶存種、電荷を持たない溶存種が亜鉛粉—活性炭カラムにほぼ完全に吸着されることが、このカラムのルテニウム除去の有効性に寄与していると思われる。

4.3 MH 廃液中のルテニウム溶存種

4.3.1 MH-1 廃液中の正の電荷を持つルテニウム溶存種

MH 廃液は ^{99}Mo 製造工程で生じるアルカリ性廃液であり、その中のルテニウム溶存種の種類と分布は、硝酸溶液中のそれ等と大いに異なると思われる。

この廃液を 60 cm のカラムで分離した場合のクロマトグラムを Fig. 11 に示す。VH-1 廃液中にも存在した、 $3+$ の電荷を持つ溶存種 D_2 、 (RuNO^{3+}) 、および $1+$ の電荷を持つ溶存種 B_5 、また $2+$ の電荷を持つ溶存種 C_1 の存在が認められる。この外に $1+$ の電荷を持つ溶存種 B_3 、負の電荷を持つ溶存種 A 、電荷を持たない溶存種 N が存在する。特に電荷を持たないルテニウム溶存種の存在率が VH-1 廃液に比べて大きい。

4.3.2 MH 廃液中の負の電荷を持つルテニウム溶存種および電荷を持たないルテニウム溶存種

MH-1 廃液を 1000 cm のカラムで分離した場合のクロマトグラムを Fig. 12 に示す。負の電荷を持つ溶存種の相対的存在率が、VH-1 廃液中のそれと異なるほか、特に電荷を持たないルテニウム溶存種相互の存在率分布が VH-1 廃液と大きく異なり、 1 N 硝酸中で不安定と考えられる溶存種が大部分を占めている。アルカリ性溶液中では安定な溶存種が、 1 N 硝酸でカラムより溶離するため、分離の途中で他の溶存種へ変化するためと思われる。

4.3.3 MH 廃液の電解浮上処理—ゼオライトカラム—オルトチタン酸カラム—メタチタン酸カラム通過液中のルテニウム溶存種

上記溶液を 60 cm のカラムで分離した場合のクロマトグラムを Fig. 13 に示す。この溶液中のルテニウム溶存種の分布は、処理前の MH-1 廃液、VH-1 廃液およびその廃液処理済溶液中のルテニウム溶存種の存在率分布と全く異なり、負の電荷を持つ溶存種以外に、おそらく $1+$ の電荷を持つ分配係数 $2.6 - 7.8$ を示す数種の溶存種が存在する。これ等の小さな分配係数を示す溶存種は、

今までに見い出されておらず、本処理液中に初めてその存在が確認された。このことは、液性、処理法が変われば更に多数のルテニウム溶存種が存在する可能性を示している。

同じ溶液を 1000 cm のカラムで分離した場合のクロマトグラムを Fig. 14 に示す。処理前の MH-1 廃液中のルテニウム溶存種の存在率分布と比べて、電荷を持たない溶存種の存在率が大幅に減少し、負の電荷を持つ溶存種相互の存在率も大いに異なる。廃液処理により、VH-1 廃液が、ほぼ似た液性となった溶液 (2-9) 中のルテニウム溶存種の存在率分布とも異なる。廃液の液性が同じでも発生事由、処理法、経過時間が異なれば、ルテニウムの溶存状態はまったく異なることを示している。

5. ま と め

Table 5 に VH-1 廃液、MH-1 廃液、および各除染処理を行った後の廃液中のルテニウム溶存種の相対的存在率を、各溶存種の分配係数の順に示す。

Table 6 に上記廃液中に含まれる、負の電荷を持つ溶存種、電荷を持たない溶存種の相対的存在率を分配係数の順に示す。ここで*印はその位置に溶出するルテニウム溶存種が、1 N 硝酸中で不安定であるか、他の溶存種と平衡に達し易いために、クロマトグラム上では広がったピークを示す溶存種である。

これ等の表からも明らかな様に、VH-1 廃液、MH-1 廃液および、これ等の廃液の除染処理工程を受けた溶液中には、50 種近いルテニウム溶存種が、少なくとも検出可能な程度に安定に存在することが確かめられた。この様な多数のルテニウム溶存種の存在は、ニトロシルルテニウム錯体の相互変化のみで説明することは不可能であり、ニトロシルルテニウム以外に、多数の溶存種を形成するルテニウム化学種を考慮する必要がある。

アイソトープ部が開発した、亜鉛粉-活性炭カラムがルテニウム除去に有効であるのは、吸着除去が困難であった負の電荷を持つルテニウム溶存種、特に電荷を持たないルテニウム溶存種が、同カラムにより効果的に吸着されるためである。ルテニウムの吸着機構は明らかでないが、亜鉛と活性炭の接触による電気化学的作用の結果、活性炭がルテニウム溶存種を吸着し易く成ったのか、または、亜鉛によりルテニウム溶存種が活性炭に吸着しやすい溶存種に変化し、その溶存種が活性炭に吸着するためと思われる。

高速液体クロマトグラフィによるルテニウムの溶存状態の測定法は、実廃液にも適用できることが実証された。今後、使用済核燃料の再処理における燃料溶解液中のルテニウム溶存状態の解明、再処理の各工程中のルテニウムの挙動と溶存状態の関係等、核分裂生成物中で最も化学的挙動が複雑なルテニウムに関する問題が、本方法の適用により解決されることが期待される。

今までに見い出されておらず、本処理液中に初めてその存在が確認された。このことは、液性、処理法が変われば更に多数のルテニウム溶存種が存在する可能性を示している。

同じ溶液を 1000 cm のカラムで分離した場合のクロマトグラムを Fig. 14 に示す。処理前の MH-1 廃液中のルテニウム溶存種の存在率分布と比べて、電荷を持たない溶存種の存在率が大幅に減少し、負の電荷を持つ溶存種相互の存在率も大いに異なる。廃液処理により、VH-1 廃液が、ほぼ似た液性となった溶液 (2-9) 中のルテニウム溶存種の存在率分布とも異なる。廃液の液性が同じでも発生事由、処理法、経過時間が異なれば、ルテニウムの溶存状態はまったく異なることを示している。

5. ま と め

Table 5 に VH-1 廃液、MH-1 廃液、および各除染処理を行った後の廃液中のルテニウム溶存種の相対的存在率を、各溶存種の分配係数の順に示す。

Table 6 に上記廃液中に含まれる、負の電荷を持つ溶存種、電荷を持たない溶存種の相対的存在率を分配係数の順に示す。ここで*印はその位置に溶出するルテニウム溶存種が、1 N 硝酸中で不安定であるか、他の溶存種と平衡に達し易いために、クロマトグラム上では広がったピークを示す溶存種である。

これ等の表からも明らかな様に、VH-1 廃液、MH-1 廃液および、これ等の廃液の除染処理工程を受けた溶液中には、50 種近いルテニウム溶存種が、少なくとも検出可能な程度に安定に存在することが確かめられた。この様な多数のルテニウム溶存種の存在は、ニトロシルルテニウム錯体の相互変化のみで説明することは不可能であり、ニトロシルルテニウム以外に、多数の溶存種を形成するルテニウム化学種を考慮する必要がある。

アイソトープ部が開発した、亜鉛粉-活性炭カラムがルテニウム除去に有効であるのは、吸着除去が困難であった負の電荷を持つルテニウム溶存種、特に電荷を持たないルテニウム溶存種が、同カラムにより効果的に吸着されるためである。ルテニウムの吸着機構は明らかでないが、亜鉛と活性炭の接触による電気化学的作用の結果、活性炭がルテニウム溶存種を吸着し易く成ったのか、または、亜鉛によりルテニウム溶存種が活性炭に吸着しやすい溶存種に変化し、その溶存種が活性炭に吸着するためと思われる。

高速液体クロマトグラフィによるルテニウムの溶存状態の測定法は、実廃液にも適用できることが実証された。今後、使用済核燃料の再処理における燃料溶解液中のルテニウム溶存状態の解明、再処理の各工程中のルテニウムの挙動と溶存状態の関係等、核分裂生成物中で最も化学的挙動が複雑なルテニウムに関する問題が、本方法の適用により解決されることが期待される。

Reference

- 1) J. Rodier et al.; Bull. Information Scint. Tech., 70, (1970)
- 2) A. Siczek and M. Steindler; Atomic Energy Review, 164 (1978)
- 3) S. Sugimoto; Radioisotopes, 28, 361 (1974)
- 4) R. Motoki et al.; JAERI-M-84-015 (1984)
- 5) J. Fletcher et al.; J. Inorg. Nucl. Chem., 1, 378 (1955)
- 6) T. Sato; To be Published

Table 1 Radioactivities in VH-1 waste solution

	Concentration
^{106}Ru	5.0 $\mu\text{Ci/ml}$
^{137}Cs	11
^{144}Ce	55
^{125}Sb	0.3
^{155}Eu	0.2
^{90}Sr	11
U	23 mg/ml
HNO_3	3.8 M/l

At July 1980, Beginning
of the Experiment

Table 2 Radioactivities in MH-1 waste solution

	Concentration
^{106}Ru	6×10^{-2} $\mu\text{Ci/ml}$
^{137}Cs	1×10^{-1} "
^{144}Ce	2×10^{-2} "
^{90}Sr	1×10^{-1} "
U	1×10^{-2} mg/ml
NaNO_3	3×10^{-1} mol/l
NaNO_2	3×10^{-2} "
pH	13

At July 1980, Beginning
of the Experiment

Table 3 Decontamination factors of principal nuclides in VH-1 waste solution for each treatments

Treatment	Decontamination	Factor	Sample Name
VH-1 (50 ml) Neutralization with NaOH Dilution	alpha activity	137Cs	VH-1
		144Ce	
Filtration (150ml, PH=8.5)	19	2	2-2
Pass Through Zeolite Column	2	3x10 ³	
Acidify with HNO ₃ (250ml, PH=2)	2.2	N.D	2-9
Pass Through Zinc-Charcoal Column	N.D	1	2-14
Pass Through Orthotitanic Acid Column	N.D	2	

N.D = Not Detected

Table 4 Decontamination factors of principal nuclides in MH-1 waste solution for each treatments

Treatment	Decontamination			Factor	Sample Name
	alpha activity	^{106}Ru	^{137}Cs	^{144}Ce	
MH-1 (2 l)					MH-1
Neutrization with NaOH					
Electrolysis					
Filtration	12	2.5	1	3×10^3	
Pass Through Zeolite Column					
Pass Through Orthotitanic Acid Column					
Pass Through Metatitanic Acid Column	34	1.4	4×10^4	N.D	1-A-9
Pass Through Charcoal Column	N.D	3.4	N.D	N.D	

N.D = Not Detected

Table 5 Abundance of various ruthenium species in VH-1 and MH-1 waste solution after each treatment

Peak No.	Kd	VH-1	VH-1(2-2)	VH-1(2-9)	MH-1	MH-1(1-A-9)
1.	0	0.58	0.84	0.81	0.16	0.41
2.	1	0.33		0.19	0.46	
3.	2.6					0.11
4.	3.9					0.07
5.	6.4					0.21
6.	7.1					0.17
7.	7.8					0.10
8.	11.6	0.02				
9.	16.5				0.15	
10.	19.3	0.04	0.04		0.15	
11.	40.9	0.01				
12.	347	0.02				
13.	395	0.02	0.12		0.05	

Table 6 Abundance of anionic and neutral ruthenium species in VH-1 and MH-1 waste solution after each treatment

Peak No.	Kd	VH-1	VH-1(2-2)	VH-1(2-9)	MH-1	MH-1(1-A-9)
1.	0.063	0.09	0.03	0.02	0.07	
2.	0.097				0.02	
3.	0.13	0.002	0.27	0.21	0.004	0.24
4.	0.18	0.13				
5.	0.19	0.11				
6.	0.21	0.10			0.13	0.01
7.	0.24				0.01	
8.	0.27	0.06	0.15	0.30	0.03	0.07
9.	0.33		0.11		0.01	0.38
10.	0.38	0.003		0.22		0.01
11.	0.42					0.04
12.	0.48	0.0005			0.01	
13.	0.52					0.04
14.	0.65	0.002				
15.	0.71	0.001				
16.	0.75	0.002				
17.	0.81	0.08				0.03
18.	0.90	0.07			0.02	

Peak No.	Kd	VH-1	VH-1(2-2)	VH-1(2-9)	MH-1	MH-1(1-A-9)
19.	0.96		0.02			
20.	1.02	0.04				
21.	1.14	0.04				
22.	1.26	0.17				
23.	1.32	0.01				
24.	1.35				0.02	0.02
25.	1.49		0.02			
26.	1.58				0.37*	
27.	1.59	0.007				
28.	1.73		0.17*			
29.	1.86		0.05	0.07		
30.	1.87				0.07*	
31.	1.95	0.02*		0.01*		
32.	2.04		0.05*			
33.	2.10					0.04
34.	2.21				0.12*	
35.	3.07				0.07*	
36.	3.08					0.02

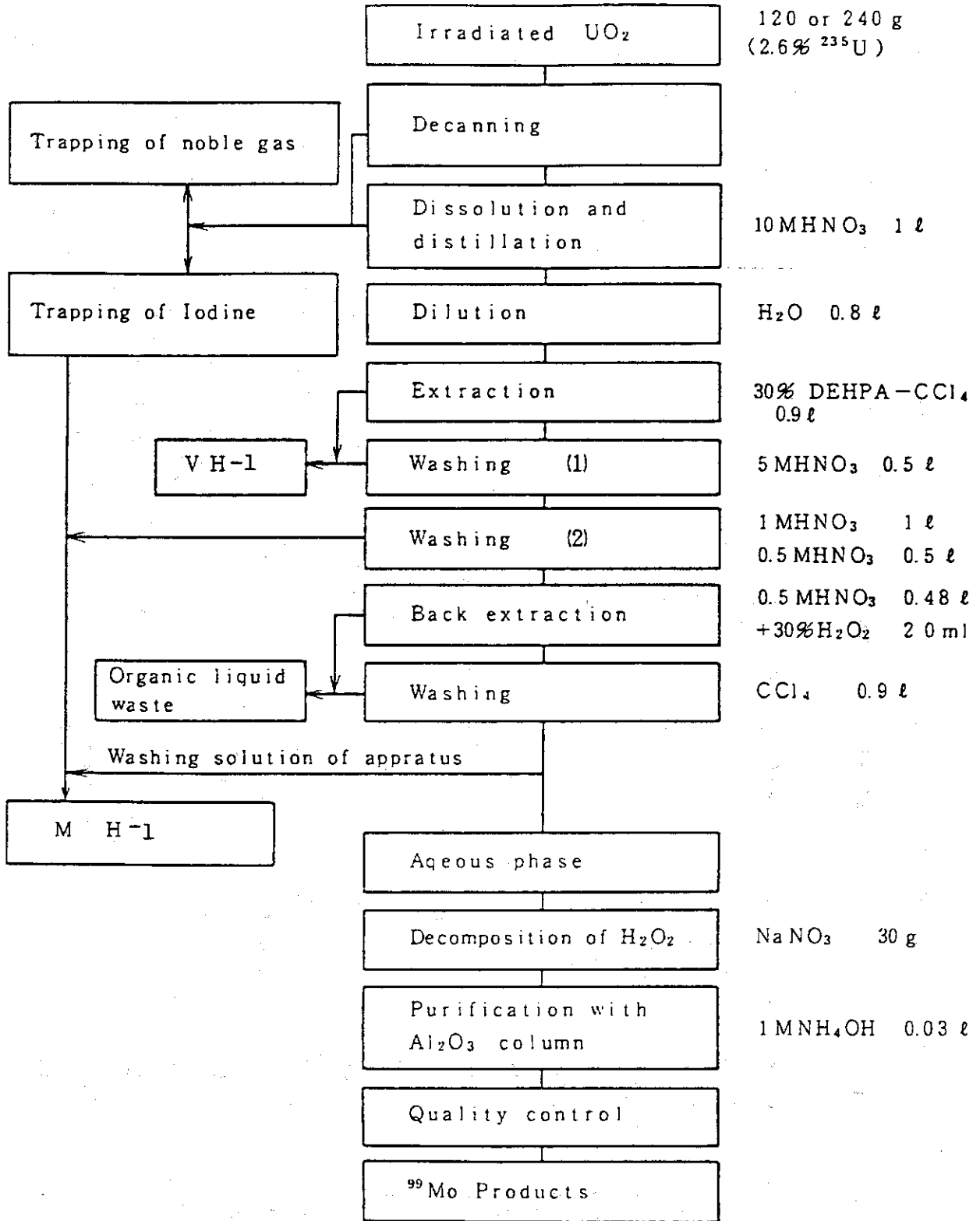


Fig. 1 Flow diagram of ^{99}Mo isotope production by $^{235}\text{U}(n, \text{fission})^{99}\text{Mo}$ reaction

- V₁ Pressure Valve
- V₂ Feed Valve
- V₃ Sampling Valve
- R Reservoir
- G Pressure Gauge
- F Filter
- S Sampling Loop
- C Column
- D Detector
- H.V. High Voltage Power Supply
- P.A. Pre Amplifier
- M.A. Main Amplifier
- P.H.A. Pulse Hight Analyzer
- Rec. Recorder
- C.T. Counter-Timer
- P Printer
- D.C. Drop Counter
- R.M. Rate Meter

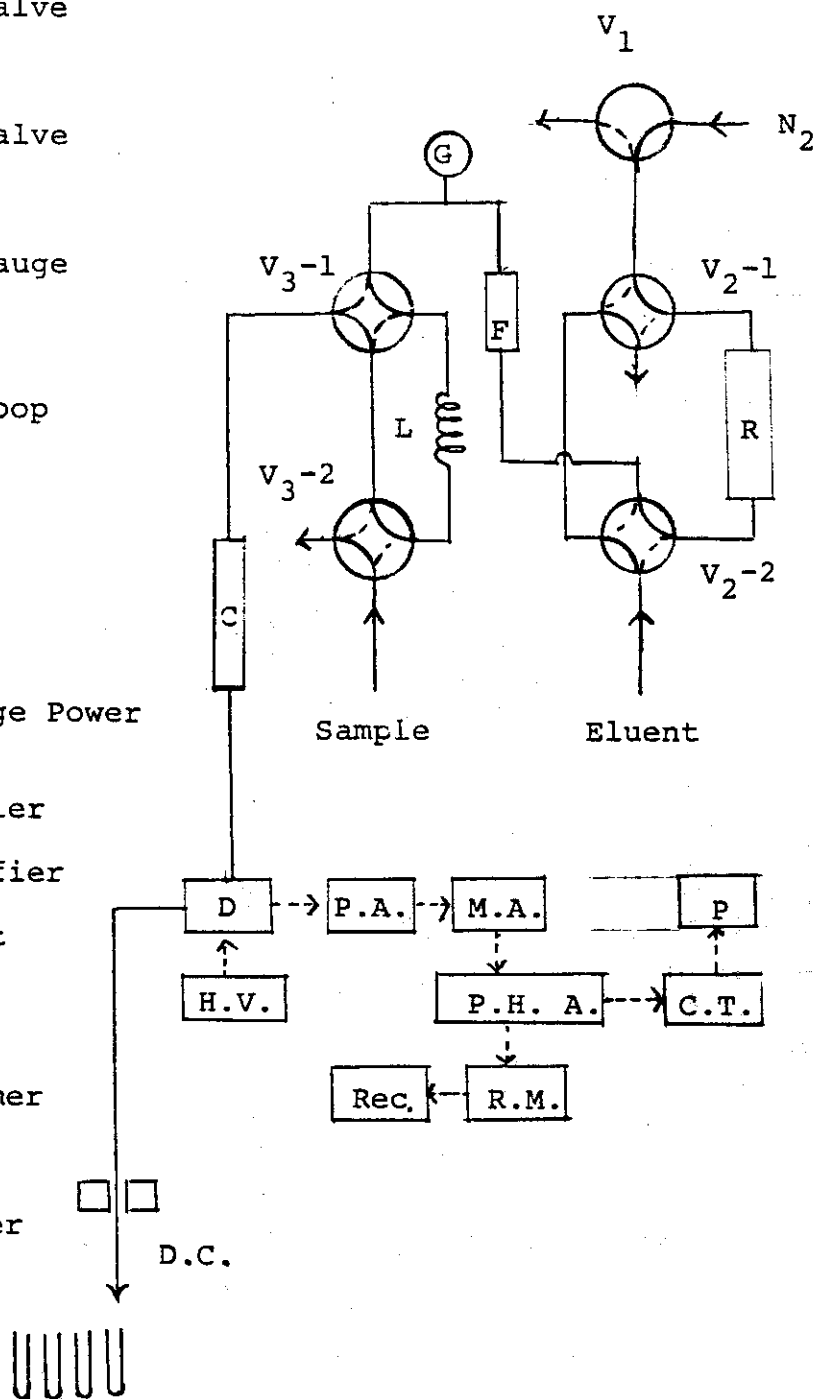


Fig. 2 Schematic illustration of high performance Liquid chromatography

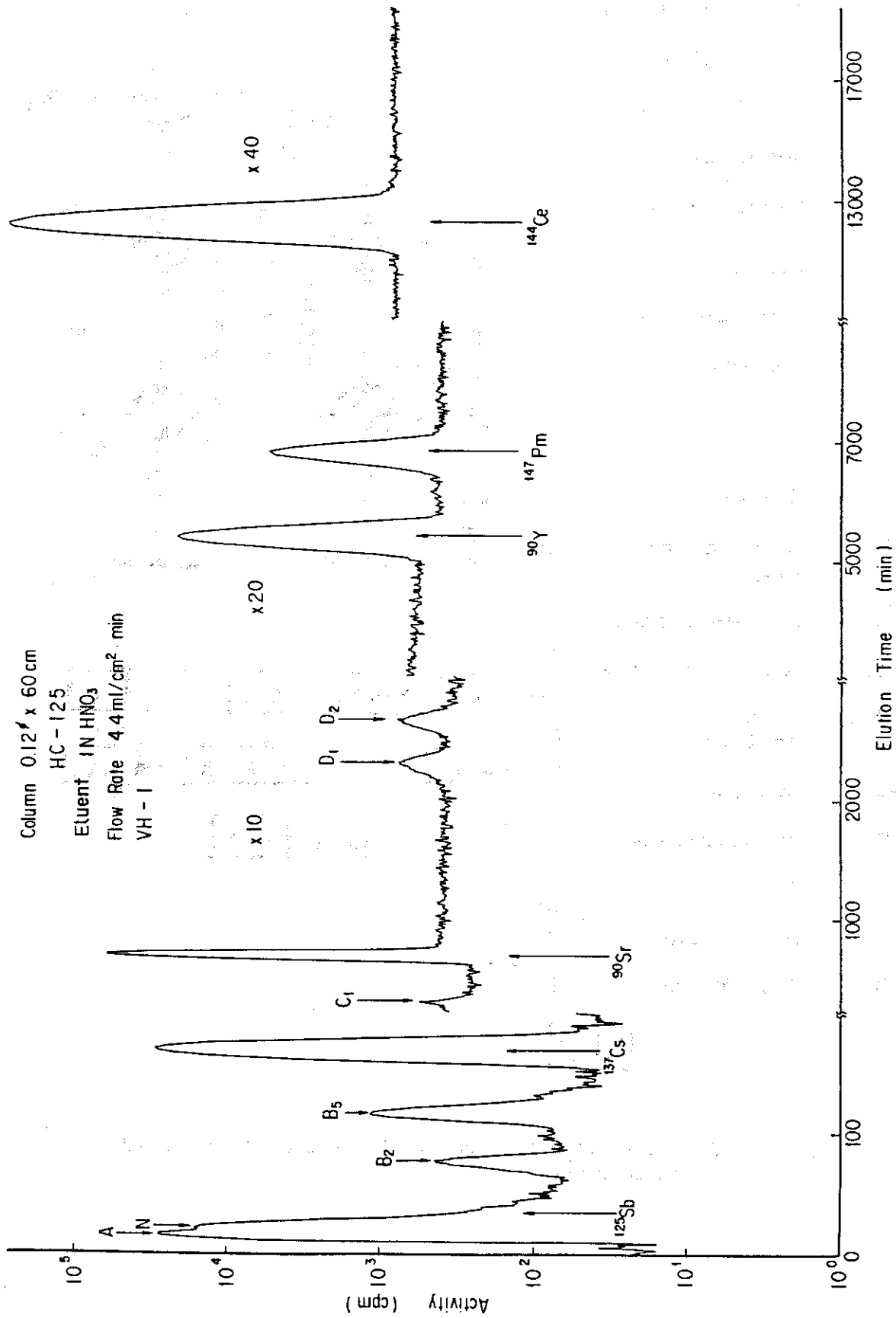


Fig. 3 Chromatogram of VH-1 waste solution with 60 cm column

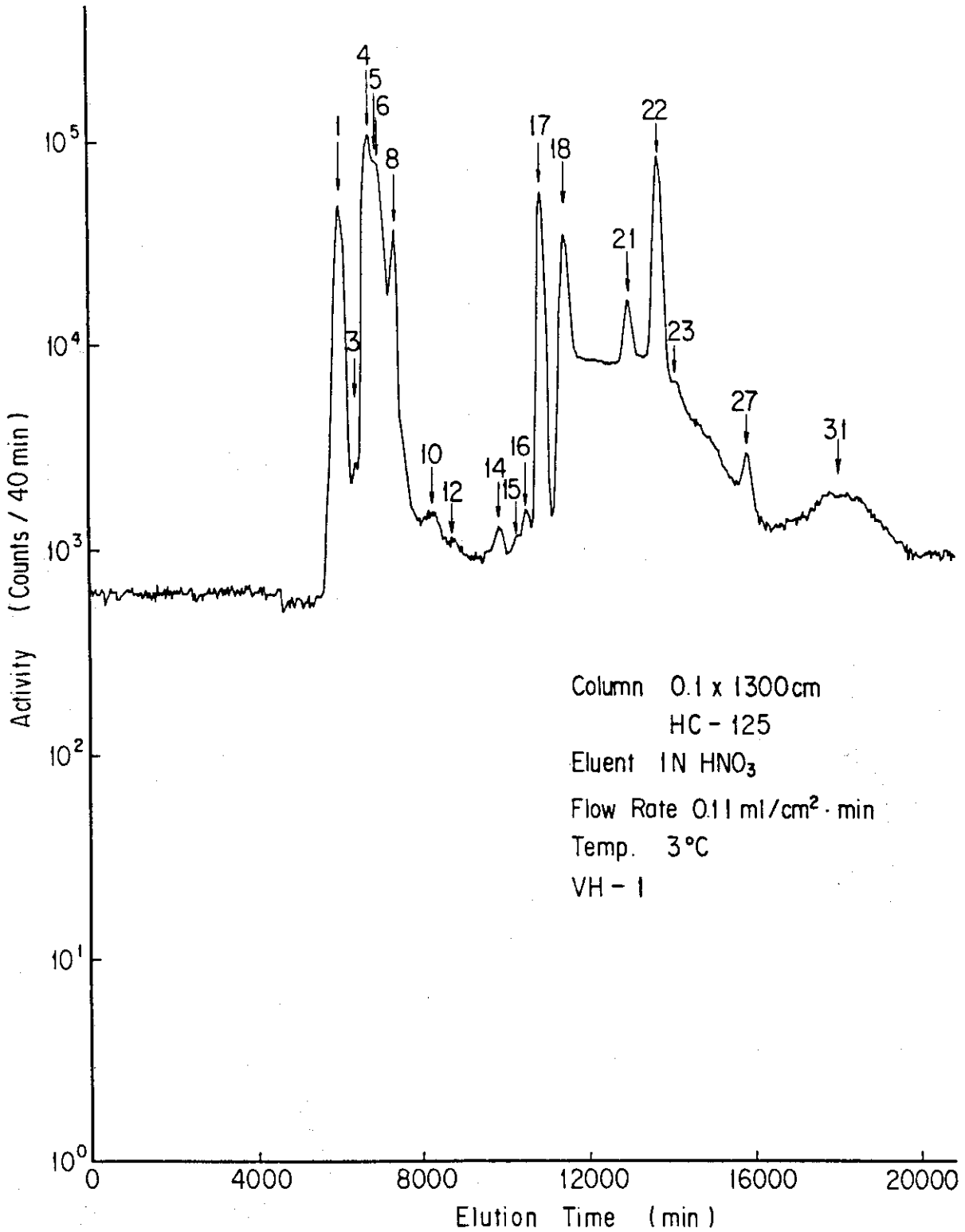


Fig. 4 Chromatogram of VH-1 waste solution with 1300 cm column

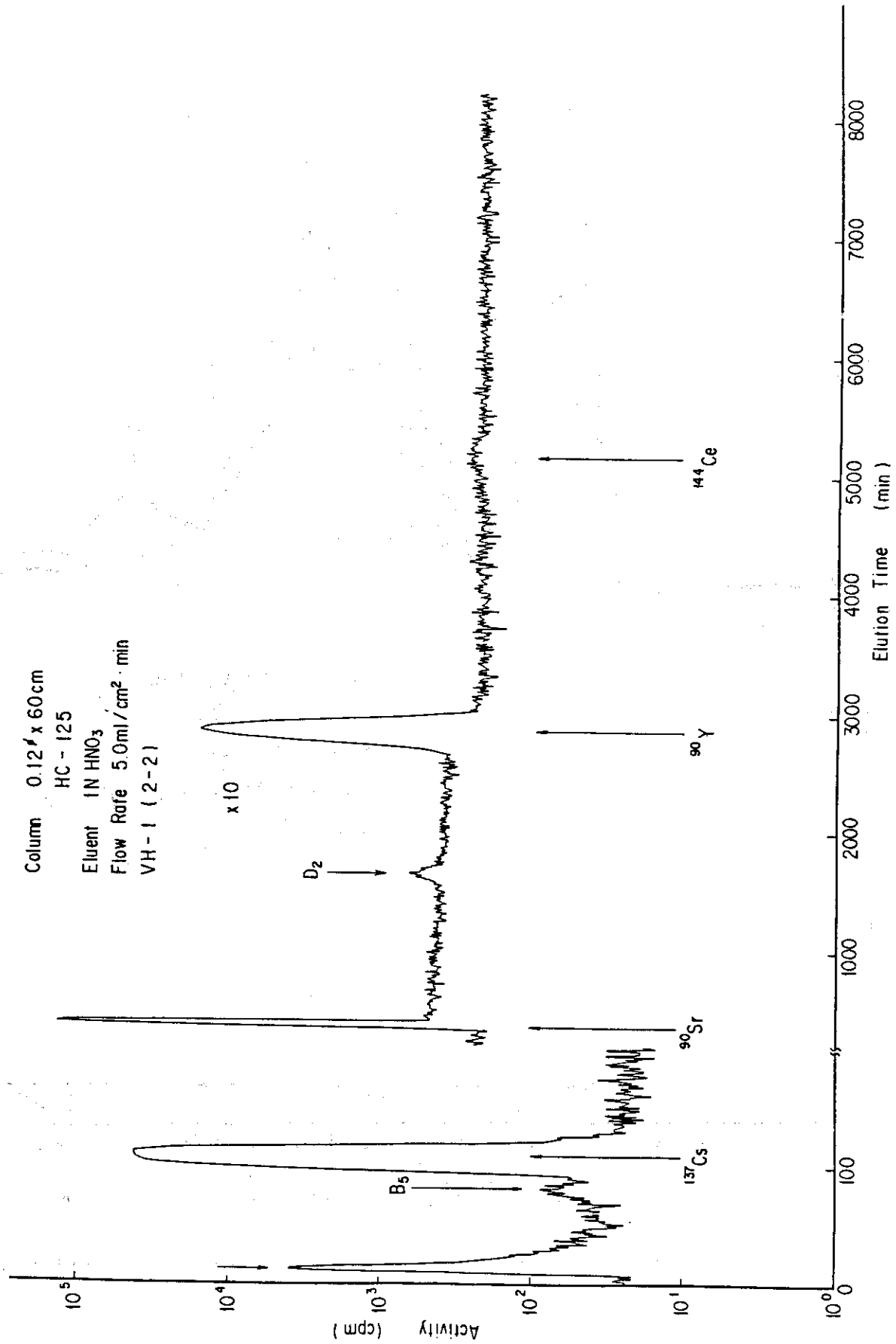


Fig. 5 Chromatogram of VH-1(2-2) solution with 60 cm column

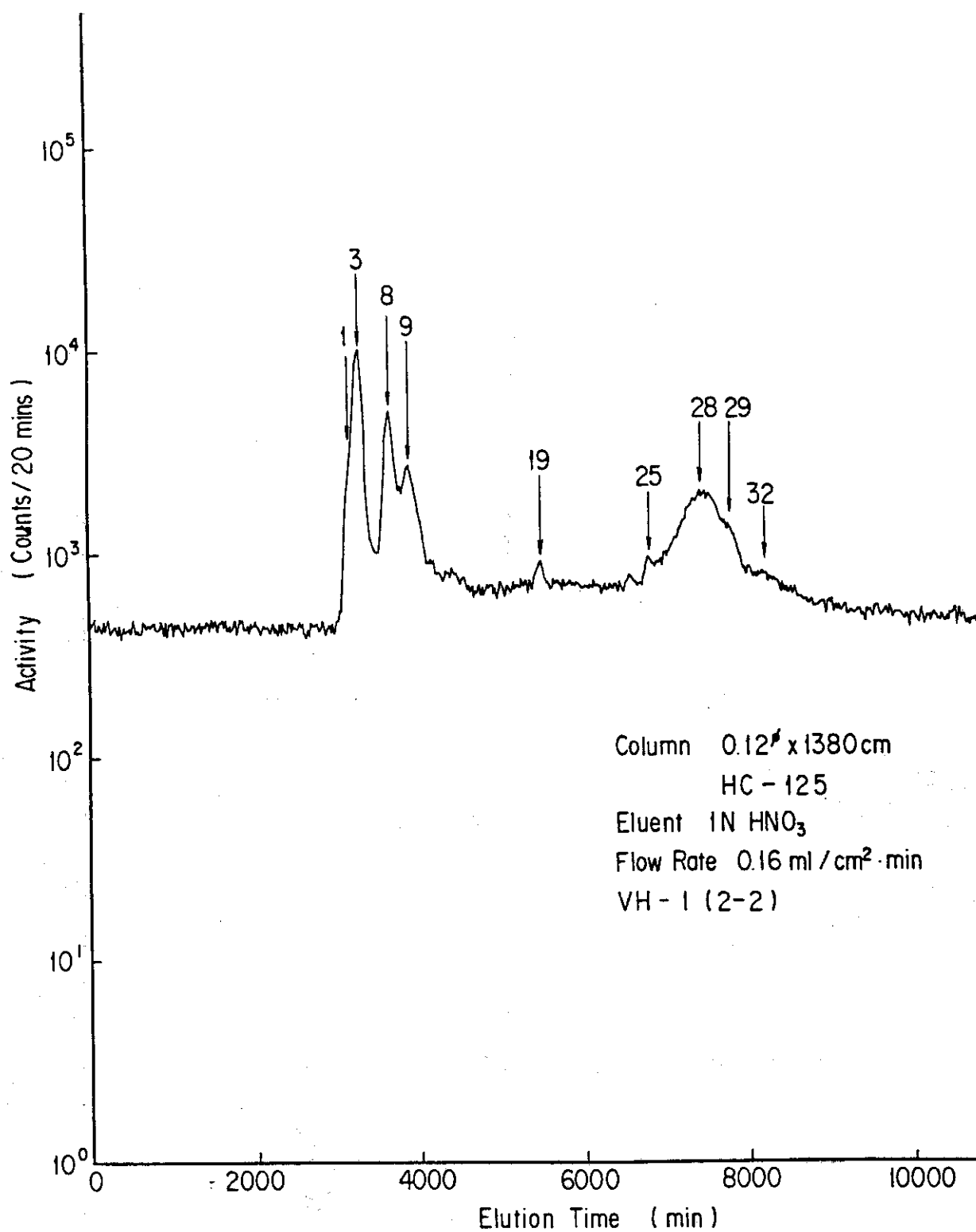


Fig. 6 Chromatogram of VH-1(2-2) solution with 1380 cm column

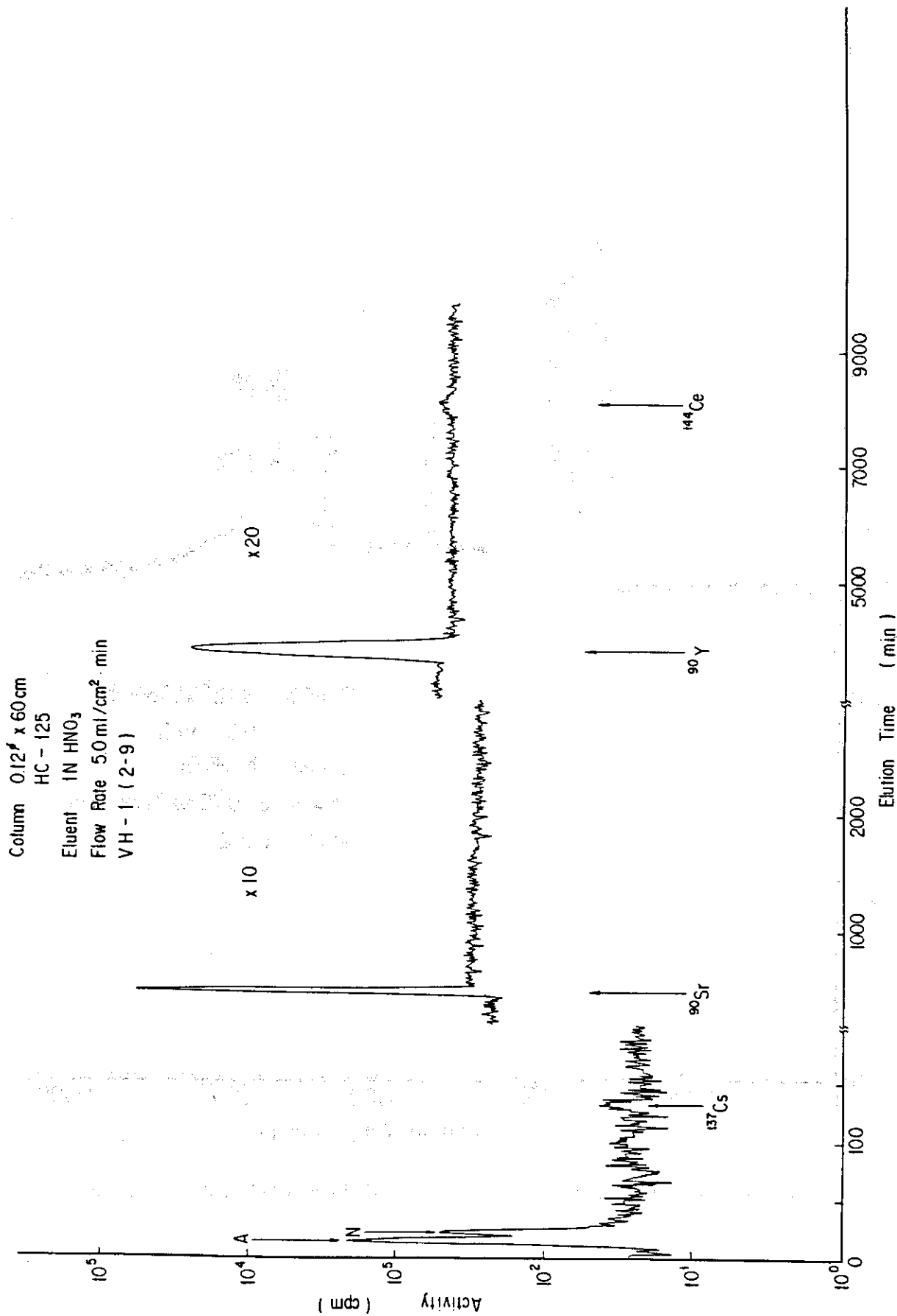


Fig. 7 Chromatogram of VH-1(2-9) solution with 60 cm column

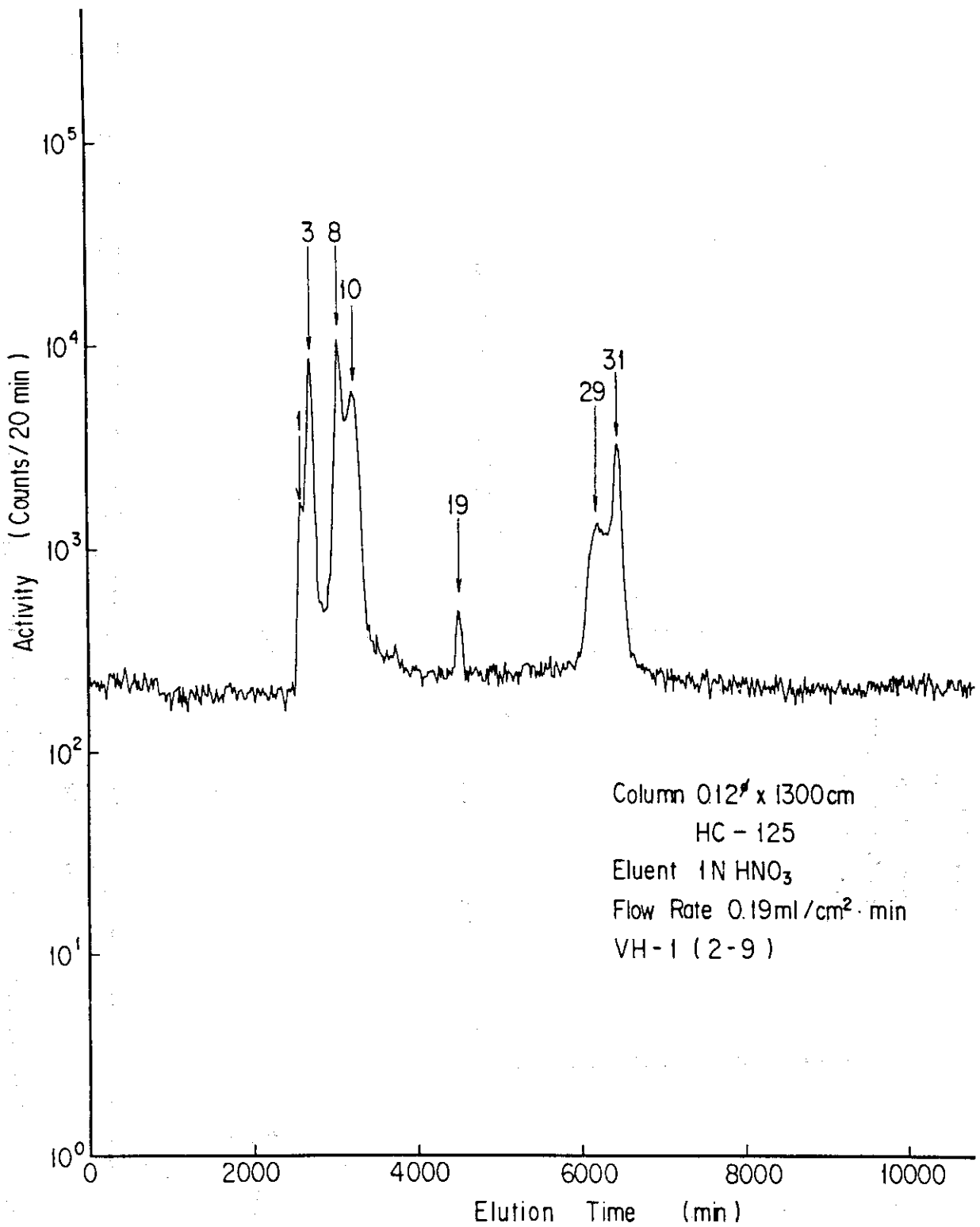


Fig. 8 Chromatogram of VH-1(2-9) solution with 1300 cm column

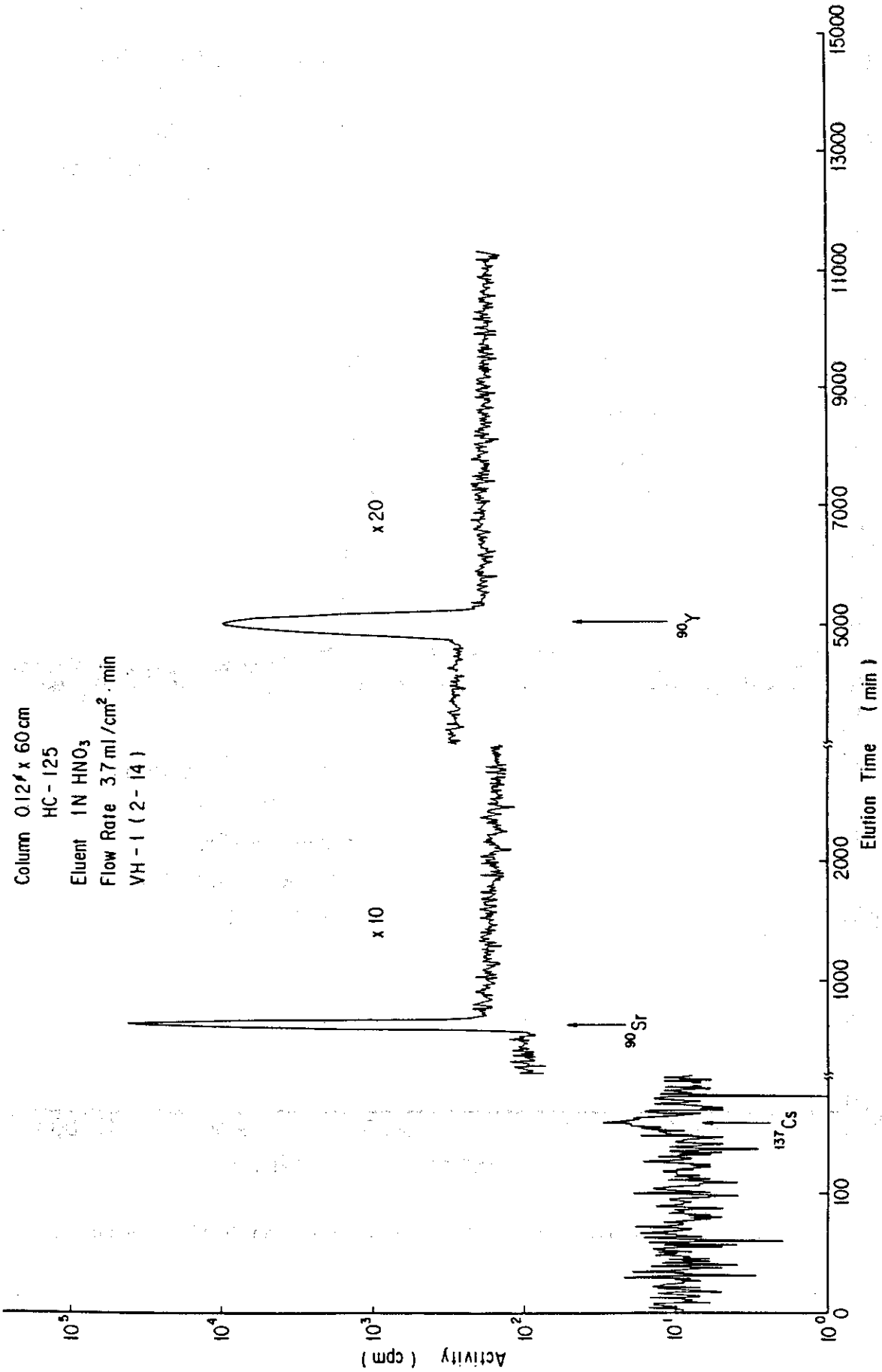


Fig. 9 Chromatogram of VH-1(2-14) solution with 60 cm column

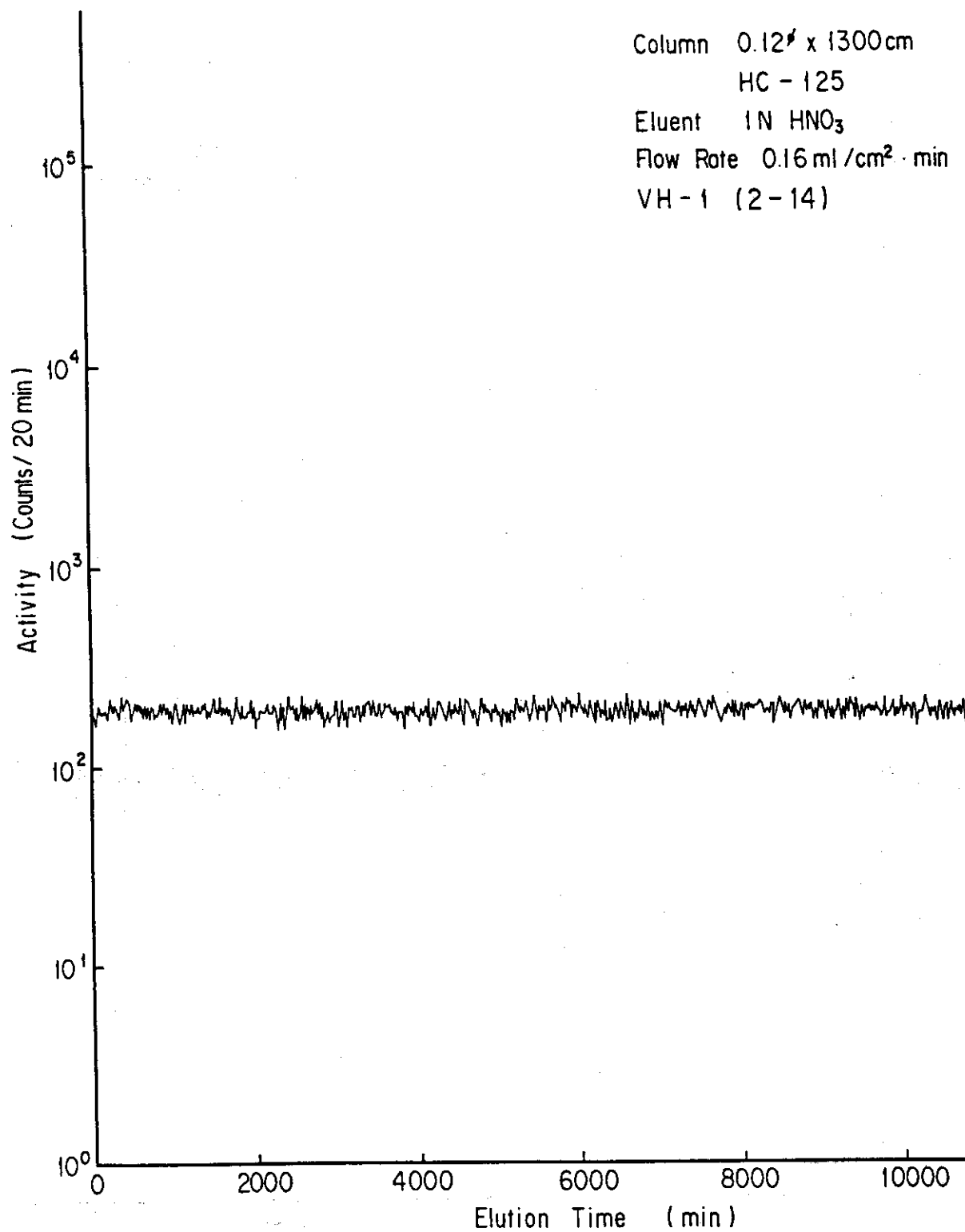


Fig. 10 Chromatogram of VH-1(2-14) solution with 1300 cm column

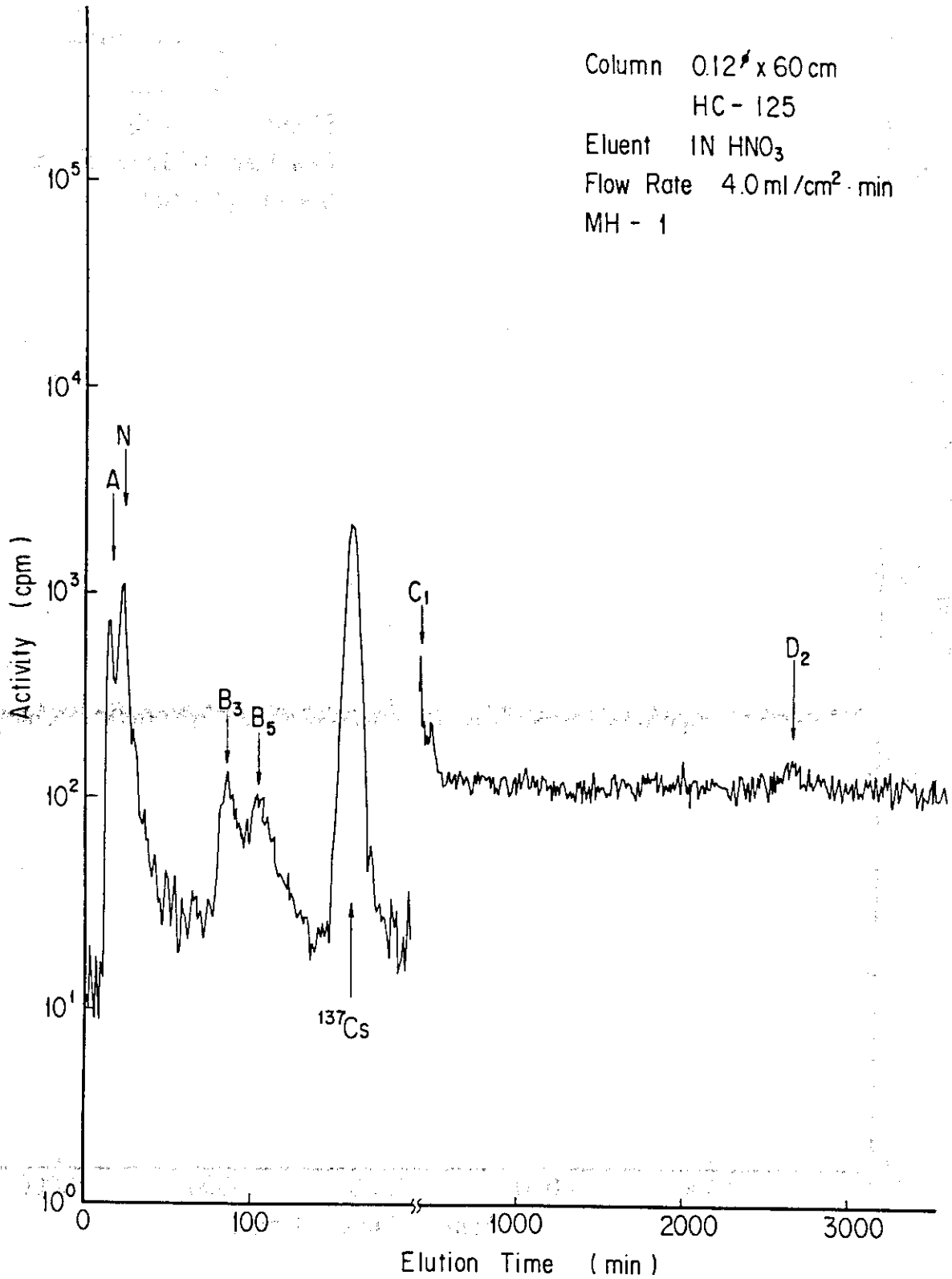


Fig. 11 Chromatogram of MH-1 waste solution with 1000 cm column

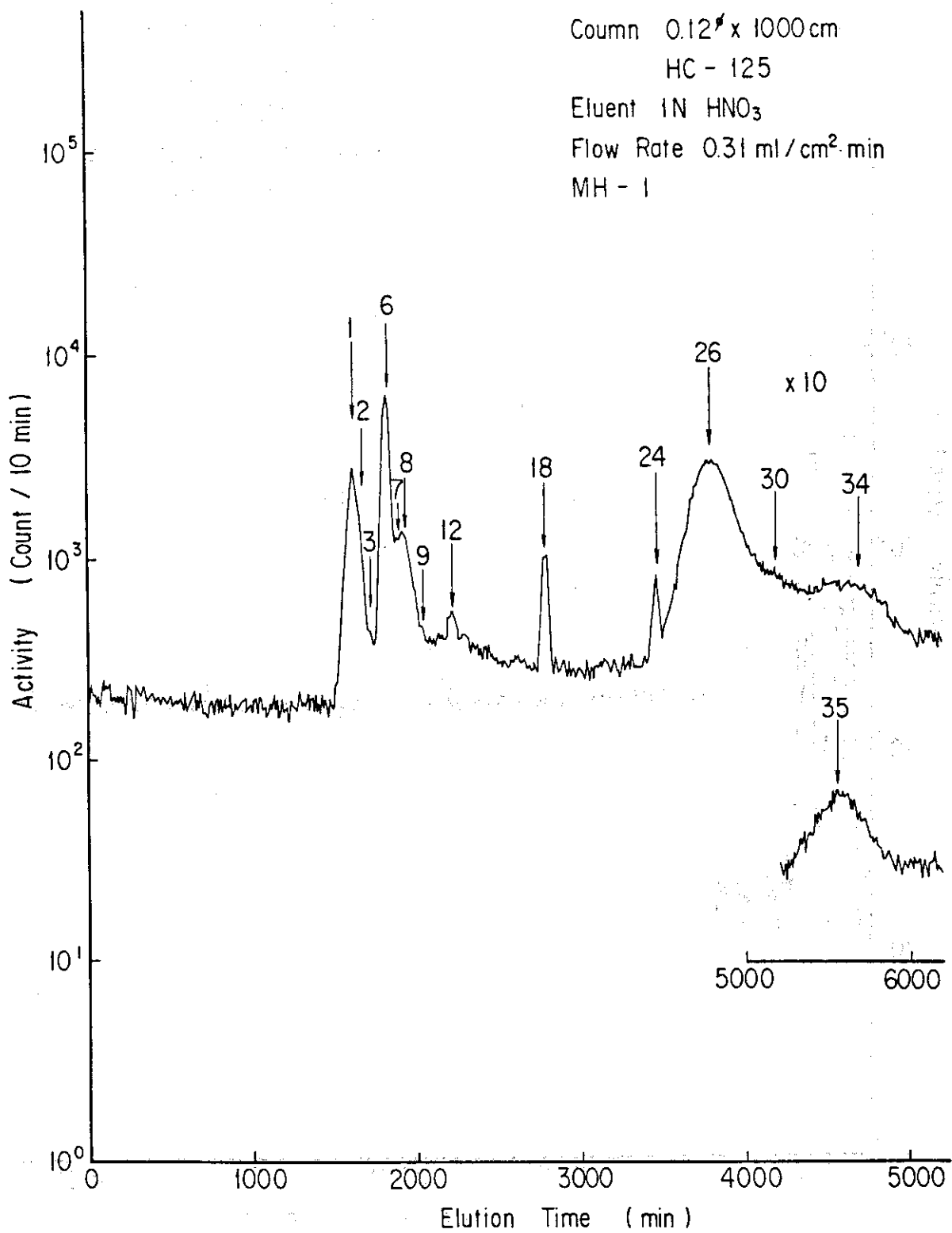


Fig. 12. Chromatogram of MH-1 waste solution with 1000 cm column

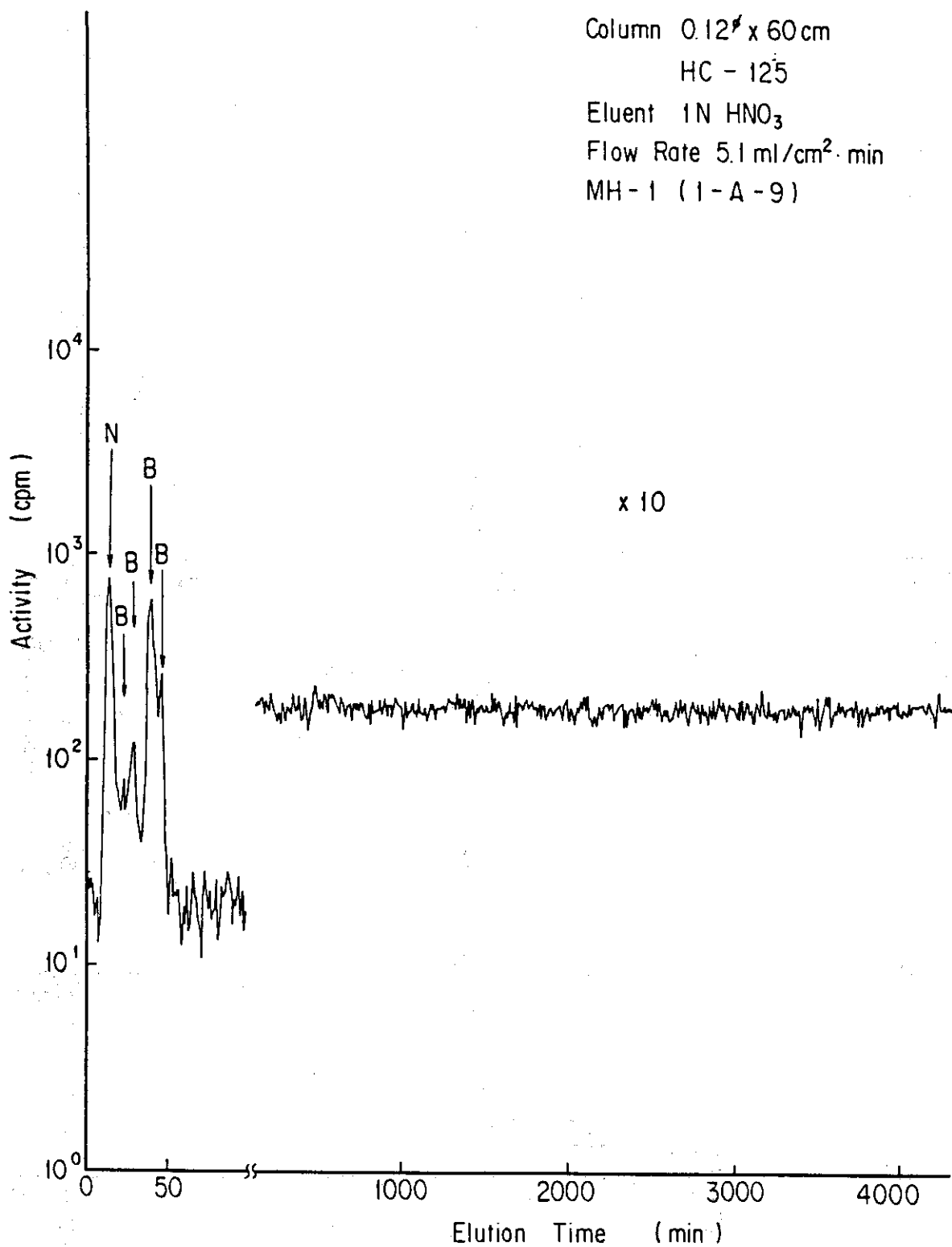


Fig. 13 Chromatogram of MH-1(1-A-9) solution with 60 cm column

Column 0.12 ϕ x 1000 cm
HC - 125
Eluent 1N HNO₃
Flow Rate 0.3 ml / cm² · min
MH - 1 (1-A-9)

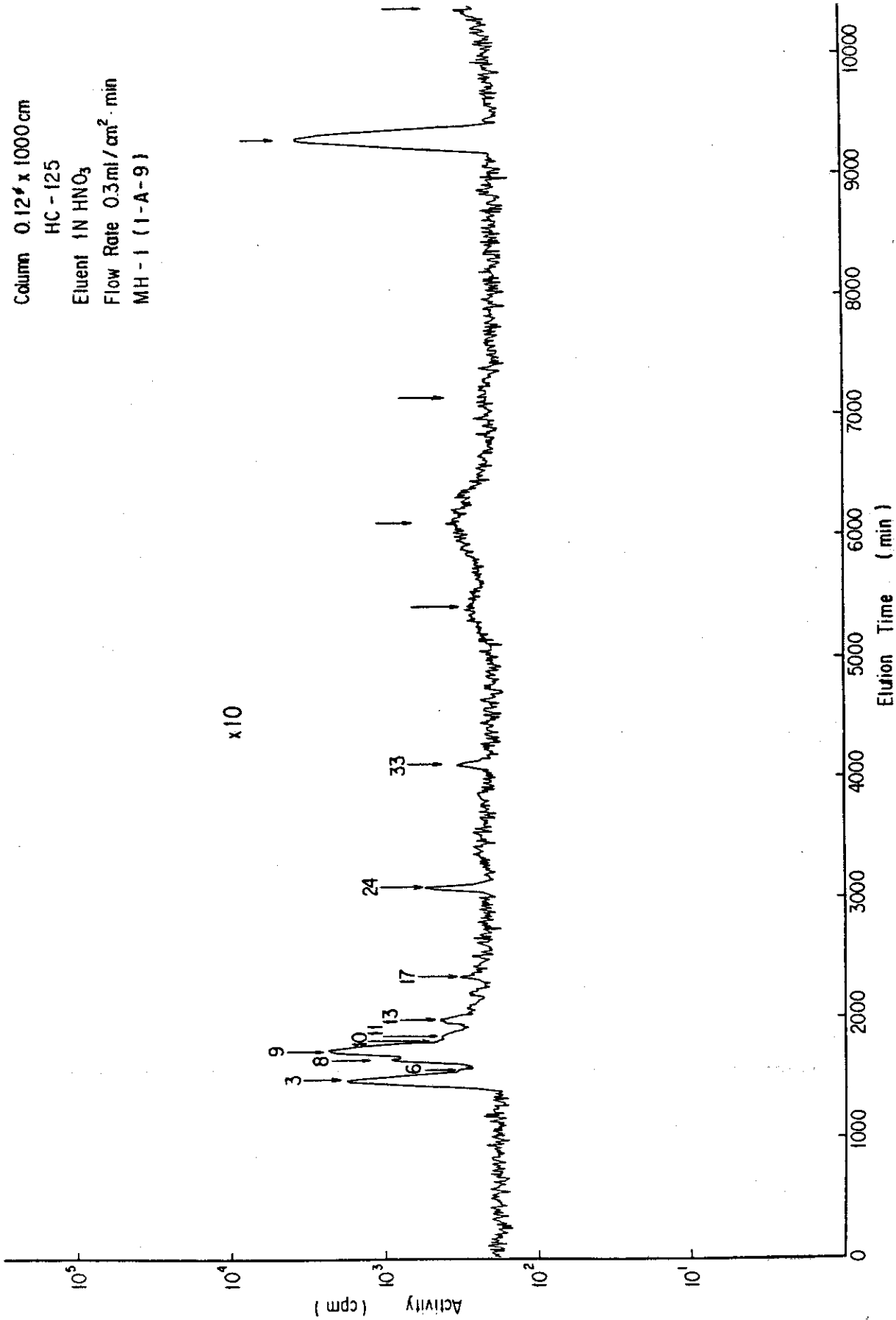


Fig. 14 Chromatogram of MH-1(1-A-9) solution with 1000 cm column