

本資料は 年 月 日付けで登録区分、
変更する。 2001. 6. 20

[技術情報室]

放出廃液油分除去施設内活性炭処理 時のF Pの挙動に関する研究

Experiment for Behaviour of Fission Product
when treated with Active Carbon in C-plant

1978年10月

動力炉・核燃料開発事業団
東 海 事 業 所

本資料の全部または一部を複写・複製・転載する場合は、下記にお問い合わせください。

〒319-1184 茨城県那珂郡東海村大字村松4番地49
核燃料サイクル開発機構
技術展開部 技術協力課

Inquiries about copyright and reproduction should be addressed to:
Technical Cooperation Section,
Technology Management Division,
Japan Nuclear Cycle Development Institute
4-49 Muramatsu, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki, 319-1184
Japan

© 核燃料サイクル開発機構 (Japan Nuclear Cycle Development Institute)
2001

1978年11月9日



放出廃液油分除去施設内活性炭処理時の
FPの挙動に関する研究

Experiment for Behaviour of Fission Product
when treated with Active Carbon in C-plant

実施責任者 山本正男*
報告者 武田啓二*
川口昭夫*
渋谷淳*

期間 1977年9月～1978年3月

目的 放出廃液油分除去施設内にて活性炭を用いて廃液を処理する際のFPの挙動を把握する。

要旨 代表的なFP核種について、活性炭による吸着の経時変化、平衡吸着量、連続試験時の動特性等を求めた。この結果、次の様なことが言える。

- TBPについてはK社製ビーズ炭（石油系）がC社製破碎炭（石炭系）より吸着力が大きいが、FPについては後者の方が前者より吸着力が大きい。
- 同程度の濃度の場合、活性炭に吸着し易い順序は、 $^{144}\text{Ce} > ^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb} > ^{106}\text{Ru} > ^{85}\text{Sr} > ^{131}\text{I} > ^{137}\text{Cs}$ である。
- ^{137}Cs はほとんど吸着しない。
- ^{131}I , ^{85}Sr は吸着量が少く、短時間で破過する。
- ^{144}Ce , ^{95}Zr は吸着量、吸着速度とも大きく、破過するのに長時間を要す。
- ^{106}Ru は破過の始まりは早いが完全破過は遅い。

以下、試験のために製作した装置、および試験の概要を示す。

なお、本試験は日揮（株）にて実施したものである。

目 次

第1章 まえがき	1
第2章 試薬・装置	3
2-1 試薬等	3
2-2 試験装置	6
2-2-1 回分式	6
2-2-2 連続式	7
2-3 測定装置	10
第3章 試験方法	11
3-1 活性炭前処理	11
3-2 回分式試験	11
3-2-1 ピーカの洗浄	11
3-2-2 模擬廃液	11
3-2-3 攪拌	11
3-2-4 測定	11
3-2-5 計算	12
3-3 連続式試験	12
3-3-1 模擬廃液	12
3-3-2 運転	12
3-3-3 測定	13
第4章 試験結果	14
4-1 検討試験	14
4-1-1 NaI(Tl)によるカウント数と濃度の相関	14
4-1-2 ピーカの比較試験	14

4-2 回分式試験	14
4-2-1 ^{137}Cs	14
4-2-2 ^{144}Ce	17
4-2-3 ^{131}I	18
4-2-4 ^{85}Sr	19
4-2-5 ^{106}Ru	20
4-2-6 $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$	21
4-2-7 TBP, NaNO_3 の吸着に及ぼす影響	22
4-3 連続式試験	31
4-3-1 NaI(Tl) - PHAによる原液の測定	31
4-3-2 NaI(Tl) - PHAによる流出液のスペクトル	31
4-3-3 NaI(Tl) - PHAによる活性炭及び原液貯槽のスペクトル	31
4-4 Ge(Li)によるスペクトル	32
4-5 活性炭による核種の破過曲線	32
第5章 コンピュータシミュレーション	54
第6章 総括	62

第1章 まえがき

再処理施設内の放出廃液油分除去施設（以下C施設と略す）は油分（主としてTBP）を含む廃液を活性炭吸着塔にて処理することにより、n-ヘキサン抽出物濃度を5 ppm以下に除去することを目的としている。しかし、この際廃液中に含まれる核分裂生成物（FP）も二次的に活性炭に吸着除去される可能性がある。そこで、活性炭に対するFPの挙動を把握するために本試験を行う。

C施設の廃液受入の条件を表1-1に、受入廃液中の予想される代表的核種およびその濃度を表1-2に示す。

表1-1 廃液受入の条件

処理量	600 m ³ /日
油分濃度	25 ppm
NaNO ₃ 濃度	20 g/l

表1-2 受入廃液の代表的核種およびその濃度

核種	$\beta\%$	$\beta\mu\text{Ci}/\text{ml}$
⁸⁹ Sr	1.10	3.67×10^{-5}
⁹⁰ Sr	1.10	3.67×10^{-5}
¹⁰³ Ru	6.57	2.19×10^{-4}
¹⁰⁶ Ru - ¹⁰⁶ Rh	52.58	1.75×10^{-3}
¹³⁷ Cs	4.38	1.46×10^{-4}
¹⁴¹ Ce	1.10	3.67×10^{-5}
¹⁴⁴ Ce - ¹⁴⁴ Pr	21.91	7.30×10^{-4}
⁹⁵ Zr - ⁹⁵ Nb	10.95	3.65×10^{-4}
¹²⁹ I	0.04	1.33×10^{-6}
¹³¹ I	0.27	9.00×10^{-6}
合計	100	3.33×10^{-3}

試験は大別すると回分式試験と連続式試験に分けられる。回分式試験では単一核種を入れた模擬廃液と活性炭をビーカに入れたのち攪拌し、その核種について飽和吸着に到る時間および平衡吸着量を求めた。また、 NaNO_3 、TBPの吸着に及ぼす影響についても調べた。

連続式試験では数核種を入れた模擬廃液を活性炭充填層にて連続処理し、各核種の挙動、破過の状況等について調べた。

第2章 試薬・装置

2-1 試薬等

TBP(リン酸トリブチル) 和光純薬 試薬特級

NaNO₃ " "

活性炭

- C社製破碎炭、石炭系(以下C炭と略す)
直径 0.5 ~ 2 mmφ 平均 1 mmφ (果粒状)
見かけ密度 0.456 g/cc
- K社製ビーズ炭、石油系(以下K炭と略す)
直径 0.5 ~ 0.9 mmφ 平均 0.7 mmφ (球状)
見かけ密度 0.57 g/cc

核種

対象核種としては表1-2をもとに、次の6種を選んだ。

¹³⁷Cs, ¹⁴⁴Ce, ¹³¹I
⁸⁵Sr, ¹⁰⁶Ru, ⁹⁵Zr - ⁹⁵Nb

使用核種の性状を表2-1に示す。

表 2-1 試験に用いた核種の性状 (1/2)

核種	半減期	β 線エネルギー (放出率)	γ 線エネルギー (放出率)	化学形	メーク (コード番号)
^{137}Cs	30y	0.514 (93.5) 1.176 (6.5)		CsCl (0.5N HCl) キャリヤフリ	RCC (CDS-2)
$^{137\text{m}}\text{Ba}$	2.554m		0.662		
^{144}Ce	284d	0.19 (19.5) 0.24 (4.5) 0.32 (76)	0.08 (1.5) 0.133 (10.9)	CeCl_3 (1N HCl) キャリヤフリ	NEN (NEZ-016)
^{144}Pr	17.27m	0.8 (1) 2.29 (1.3) 2.98 (97.7)	0.695 (1.5) 1.487 (0.3) 2.186 (0.7)		
^{131}I	8.05d	0.25 (2.8) 0.335 (9.3) 0.608 (87.2) 0.812 (0.7)	0.284 (7.1) 0.365 (100) 0.637 (8)	NaI キャリヤフリ $\left(\begin{array}{l} \text{Na}_2\text{CO}_3 \ 0.013\text{ mg} \\ \text{NaHCO}_3 \ 0.084\text{ mg} \\ \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \ 0.075\text{ mg} \end{array} \right)$	CEA (S-1)
^{85}Sr	64.0d		-	SrCl_2 (0.5N HCl)	NEN (NEZ-082)
$^{85\text{m}}\text{Rb}$	0.9 μs		0.513 (100)		

(2/2)

核種	半減期	β 線エネルギー (放出率)	γ 線エネルギー (放出率)	化 学 形	メー カ (コード番号)
^{106}Ru	368 d	0.039 (100)		クロロ錯体 (4 N HCl)	RCC (RKS-2)
^{106}Rh	30 s	2.0 (3) 2.4 (12) 3.1 (11) 3.53 (68)	0.512 (21) 0.622 (11) 1.05 (1.5) 1.13 (0.5) 1.55 (0.2)		
^{95}Zr	65.5 d	0.36 (43) 0.396 (55) 0.89 (2)	0.724 (49) 0.756 (49)	ショウ酸塩 (0.5% シュウ酸)	RCC (ZCS-1)
^{95}Nb	35 d	0.16 (100)	0.765 (100)		

2-2 試験装置

2-2-1 回分式

回分式試験装置の概要を図2-1に示す。

装置はアングルで組んだ枠内に攪拌器4ヶを設置し、各攪拌器には攪拌棒をとりつけた。

恒温槽内にビーカを入れ、温度を一定に保ちながら、攪拌棒がビーカ内部を攪拌できるよう設定した。

各機器の詳細は次の通りである。

① 攪拌器 入江商会製 入江式万能攪拌器 300-A型

回転数 30 ~ 400 rpm

② 攪拌棒 ガラス製、片翼式(右図参照)

③ 恒温槽 東洋科学製

WB-12SS型

④ 回転計 TECLOCK製

時計式回転計 L型

測定範囲

0.2 ~ 1,000 rpm

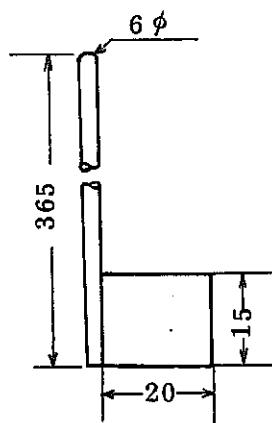
⑤ コニカルビーカ 300 ml

次の2種類を用いた。

イトガラス製(普通硬質ガラス)

イワキガラス製(パイレックス)

これらのビーカの性状は次の通りである。



イトガラス (普通硬質ガラス)	イワキガラス (パイレックス)
--------------------	--------------------

SiO_2	74.2 %	80.8 %
Na_2O	5.22	4.0
B_2O_3	14.3	12.5
Al_2O_3	3.73	2.3
MgO	0.8	
Li	0.4	
K_2O		0.4
Fe_2O_3		0.03
軟化点	620 °C	820 °C
膨張係数	43×10^{-3}	32.5×10^{-7}

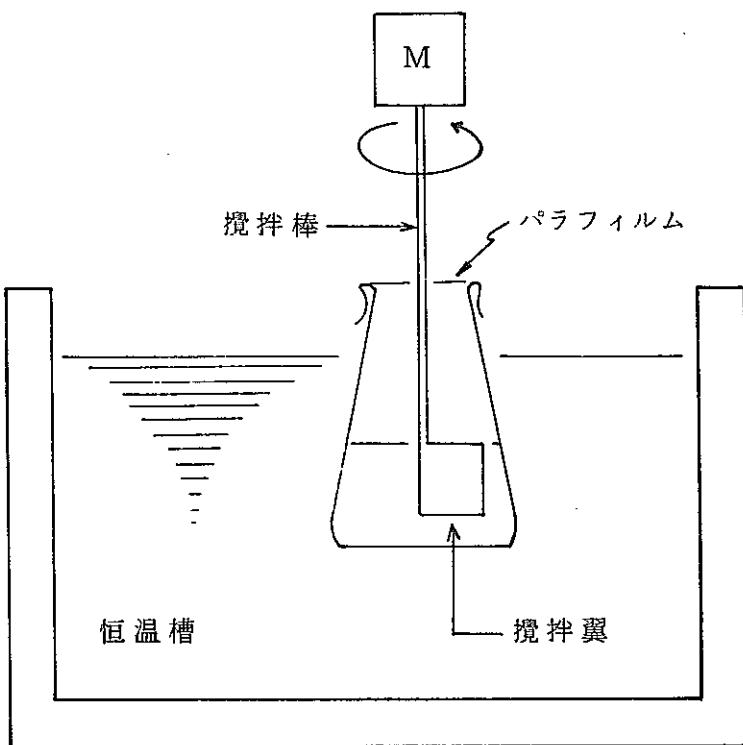


図 2-1 回分式試験装置概要

2-2-2 連続式

連続式試験装置の概要を図2-2および図2-3に示す。

原液は50ℓのポリエチレン製原液貯槽に貯蔵されており、計量槽を通じて供給ポンプにより恒温槽に送られる。

計量槽には液面計が2組設置してあり、液面は常にこれらの液面計の間を上下している。

恒温槽で加温された原液は活性炭を充填した充填層内を通り、廃液貯槽に導かれる。

一定時間毎の試料はフラクションコレクタでサンプリングする。

各機器の詳細を次に述べる。

- ① 液面計 武田製 BR-25型 光透過式
- ② 計量槽 ガラス製 容量 2ℓ
- ③ 供給ポンプ 東京理化製 1011型 チューブポンプ方式
最大流量 1.53 ℓ/hr (シリコンチューブ 外径6mmφ)
3.2 ℓ/hr (シリコンチューブ 外径7mmφ)
- ④ 恒温槽循環ポンプ イワキ製 LP-20型
- ⑤ 恒温槽攪拌ポンプ イワキ製 MD-30型
- ⑥ 充填層 ガラス製 内管: 15φ × 1200 L
外管: 50φ × 1100 L
- ⑦ フラクションコレクタ 東洋科学製 SF-160 K
- ⑧ 電磁バルブ 高砂電気製 NCV-2-1/4

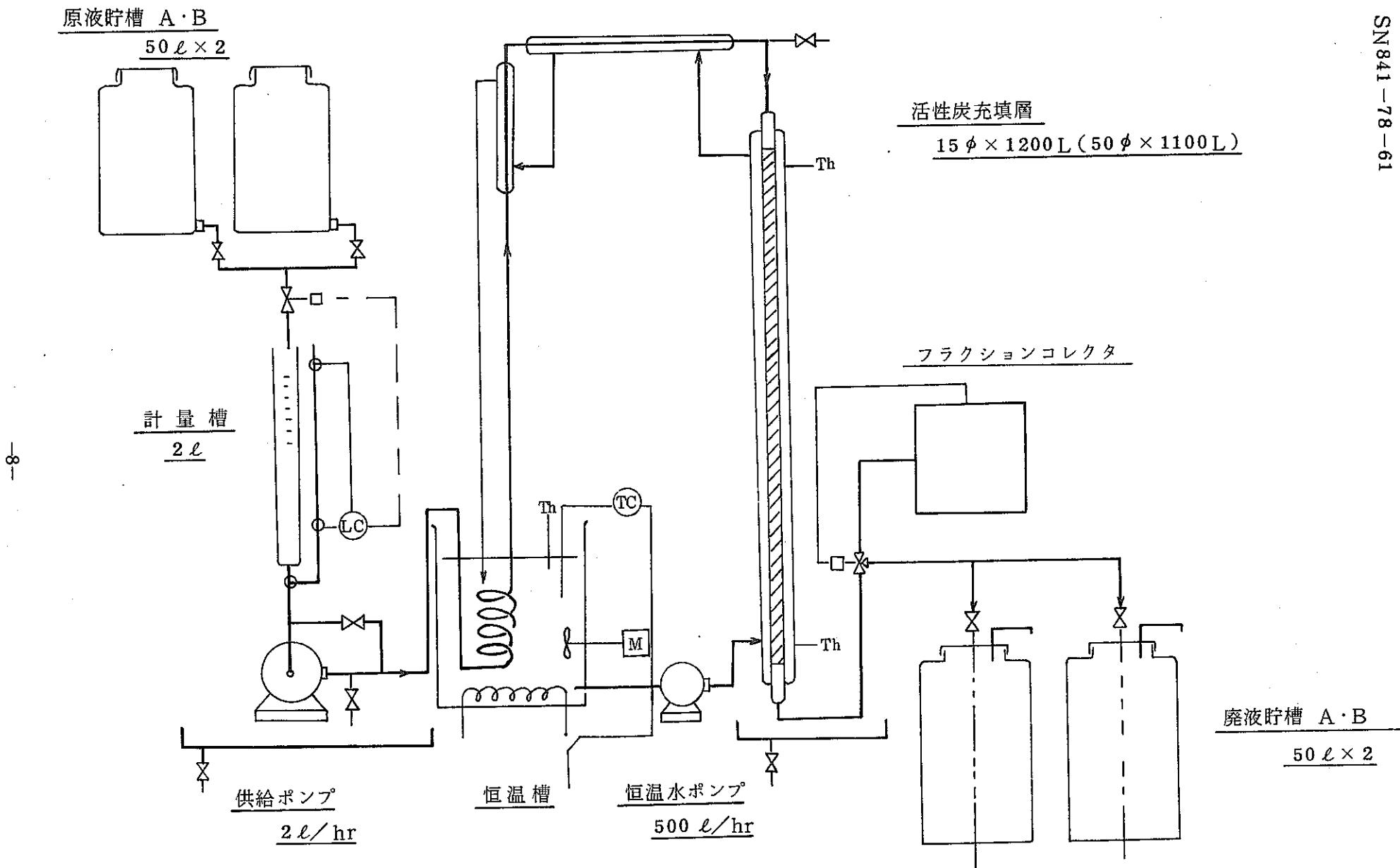


図2-2 連続式試験装置概要

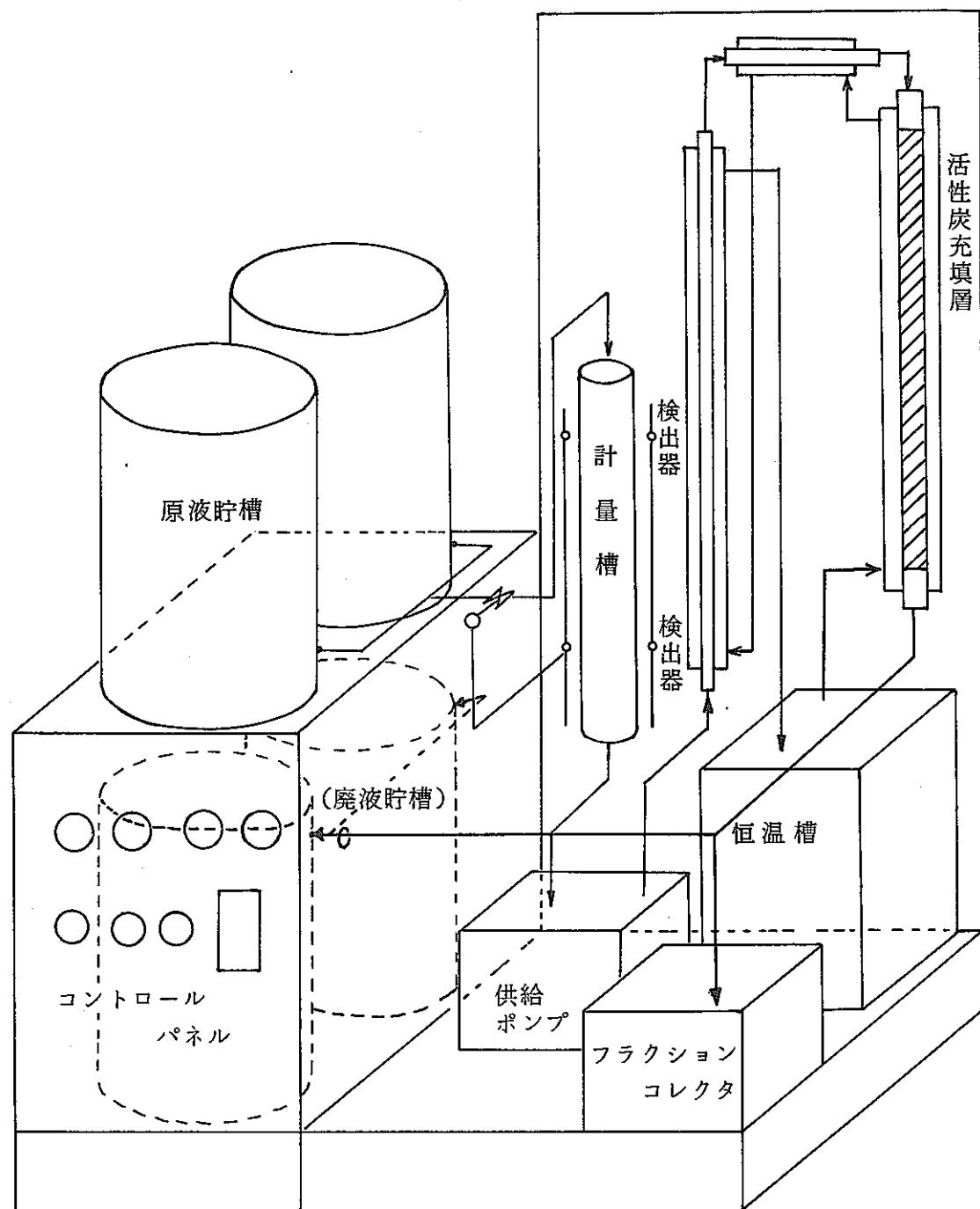


図2-3 連続式試験装置概要

2-3 測定装置

測定装置としては次の3種を用いた。

- 1) Well型 NaI(Tl)シンチレーション検出器、計数装置（以下NaI(Tl)と略す）

検出器： Well型 NaI(Tl) 単結晶 ($2''\phi \times 2''L$)

Well孔径 $16\text{ mm}\phi$

計数装置： PACKARD製

回分式試験に使用

- 2) NaI(Tl)シンチレーション検出器、多重波高分析器（以下NaI(Tl)-PHAと略す）

検出器： NaI(Tl) 単結晶 ($3''\phi \times 3''L$)

PACKARD製 1212 SI型

多重波高分析器： Northern製 NS-575 A型

連続式試験に使用

- 3) Ge(Li)半導体検出器、多重波高分析器

(以下Ge(Li)と略す)

連続式試験に使用

第3章 試験方法

3-1 活性炭前処理

活性炭はあらかじめ蒸留水を加えて攪拌し、粉化する部分をとり除いた後、150°Cで乾燥させて付着水を除いたものを保存した。使用に際しては、必要量の活性炭に蒸留水を加えてから真空ポンプで脱気を行ない、よく水切りを行なった。
連続式試験の場合は乾燥工程を省略した。

3-2 回分式試験

3-2-1 ピーカの洗浄

ピーカの洗浄は次の順序に従った。

- ① 新品のピーカをクレンザを用いてブラシで洗浄した。
- ② 温湯(40~50°C)で3~4回洗浄した。
- ③ 蒸留水を用いて2~3回洗浄した。
- ④ 洗浄後のピーカは転倒して一晩放置し、風乾した。

3-2-2 模擬廃液

10ℓ用のポリエチレンタンクに蒸留水10ℓを入れ、TBP 0.32mlをメスピペットで添加した。更にNaNO₃ 250gを加え、マグネットスターラーを用いて一昼夜攪拌した後、NaOH溶液でPH=8.0に調整した。試験に際して、この溶液800mlを1ℓのメスフラスコに入れ、所定濃度の単独核種の溶液を加えた後、蒸留水を標線まで加えた。

こうして、TBP 25 ppm, NaNO₃ 20 g/lを含む試料を作成した。

3-2-3 攪拌

ピーカに模擬廃液200mlと活性炭0.3gを加え、恒温槽を用いて液温を25°Cに保った。

攪拌翼の上端が丁度水面に接するよう攪拌棒の位置を調整した。

攪拌中に水分が蒸発するのを防ぐため、攪拌棒が回転できるよう小さな穴をあけたパラフィルムでピーカの口全体を覆った。攪拌の回転数は、攪拌が充分に行なわれ、且つ活性炭が粉化しないよう300 rpmを選んだ。

3-2-4 測定

所定の時間攪拌した後は、試料2mlを12mmφ×120mmLの試験管に採取し、NaI(Tl)で測定した。幾つかの核種については、使用済活性炭を直接測定した。活性炭は実験終了後直ちに蒸留水で2~3回洗浄してから風乾し、試験管に採取した。

NaI(Tl)の印加電圧は1050Vとし、波高分布曲線の全面積(全カウント数)が測定できるよう選別電圧を設定した。

3-2-5 計 算

活性炭の吸着率および平衡吸着量は次のようにして求めた。

① 吸着率(%)

$$\text{試料液測定} : \text{吸着率} = 100 \times (L - B) / L$$

$$\text{活性炭直接測定} : \text{吸着率} = C / L$$

L : 吸着前の液のカウント数

B : 吸着後の液のカウント数

C : 活性炭のカウント数

② 平衡吸着量 (核種- γ / 活性炭- γ)

$$\text{平衡吸着量} = \frac{200 \times 10^6 \times 3.19 \times 10^{-10} T \cdot A \cdot P}{0.3} \times \frac{\text{吸着率}}{100}$$

T : 半減期 (hr)

A : 原子量

P : 吸着前の液濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)

3-3 連続式試験

3-3-1 模擬廃液

10 ℥用のポリエチレンタンクに蒸留水 10 ℥を入れ、TBP 1.275 mlをメスピペットで添加した。更に NaNO_3 1kg を加えて一昼夜攪拌した後、 NaOH 溶液で $\text{PH} = 8.0$ に調整した。この溶液全量を 50 ℥の原液貯槽に移し、 ^{137}Cs を除く他の核種を所定量添加した。水を加えて 50 ℥とし、一夜放置してから実験に用いた。この原液は合計 100 ℥作成した。原液中の核種濃度を表 3-1 に示す。

注) ^{137}Cs は回分式の結果吸着しないので除いた。

表 3-1 連続式試験に用いた原液中の核種濃度

核種	^{106}Ru	^{95}Zr - ^{95}Nb	^{144}Ce	^{131}I	^{85}Sr	TBP	NaNO_3
濃度($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)	3.57×10^3	2.9×10^{-3}	4.04×10^3	1.4×10^{-3}	2.89×10^3	25 ppm	20 g/l

3-3-2 運転

ガラスカラムに K 炭を充填し、模擬廃液を連続的に通水した。又、恒温槽により液温を一定に保った。流量は計量槽における液面の低下する時間から求めた。

活性炭充填層の流出液は 1 時間毎にフラクションコレクタで試験管に 20 ml採取した。

運転条件は次の通りである。

活性炭量	180 ml
活性炭重量	102.63 g
充填層高さ	1,060 mm
毎時流量	873 ml/hr
液流速	4.94 m/hr
空間速度	4.85 /hr
積算流量	87.3 l
液温	31 ± 1 °C
運転時間	100 hr

3 - 3 - 3 測定

流出液は検出器の直前に置き、多重波高分析器で測定した。測定時間は3分15秒。使用したチャンネル数は250チャンネルである。

使用済みの活性炭全部と原液貯槽も検出器から1~2.5 mの距離に置いて測定した。

¹³³Ba, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Coの標準線源を用いてエネルギーとチャンネル数の関係をあらかじめ求めておき、試料中の核種の同定を行なった。

尚、幾つかの流出液についてはGe(Li)で測定を行なった。

第4章 試験結果

4-1 検討試験

本研究を実施する際にはあらかじめ次のような検討試験を行った。

4-1-1 NaI(Tl)によるカウント数と濃度の相関

本研究の回分式試験では NaI(Tl) で試料の測定を行なった。この際、この装置で表示されるカウント数が濃度に対してどのような関係にあるかが重要となる。そこで、¹³⁷Csについて検量線を作成し、両者の相関関係を調べた。

1.8×10^{-4} , 9×10^{-4} , 4.5×10^{-3} , $2.25 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の¹³⁷Cs溶液を作成し、NaI(Tl) で測定した結果を図 4-1 に示す。

この結果によれば、カウント数と濃度とは 45° の直線上にあり、両者はよい比例関係にあるという事ができる。

従って、他の核種についても比例関係は存在すると考えられるので、原液のカウント数に対する試料のカウント数の比を液の濃度比として取扱って差し支えないと思われる。

4-1-2 ピーカの比較試験

放射性核種は使用するガラス器具に吸着しやすいことはよく知られている。吸着の度合はガラスの性状に左右されると思われるので、なるべく吸着の少ないピーカを選ぶのが好ましいと考えた。

そこで、入手したパイレックス（イワキガラス）と普通硬質ガラス（イトガラス）について比較試験を行なった。各々のピーカに、 $4.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の¹³⁷Cs（キャリヤフリー）溶液 100 ml を入れ放置した。この時、塩類その他は加えなかった。1, 3, 7, 24 時間後の試料を NaI(Tl) で測定した。

その結果を図 4-2 に示す。

図 4-2 の結果からは、パイレックスよりも普通硬質ガラスの方が吸着が少ないことがあきらかとなったので、本研究ではこのピーカを用いることとした。

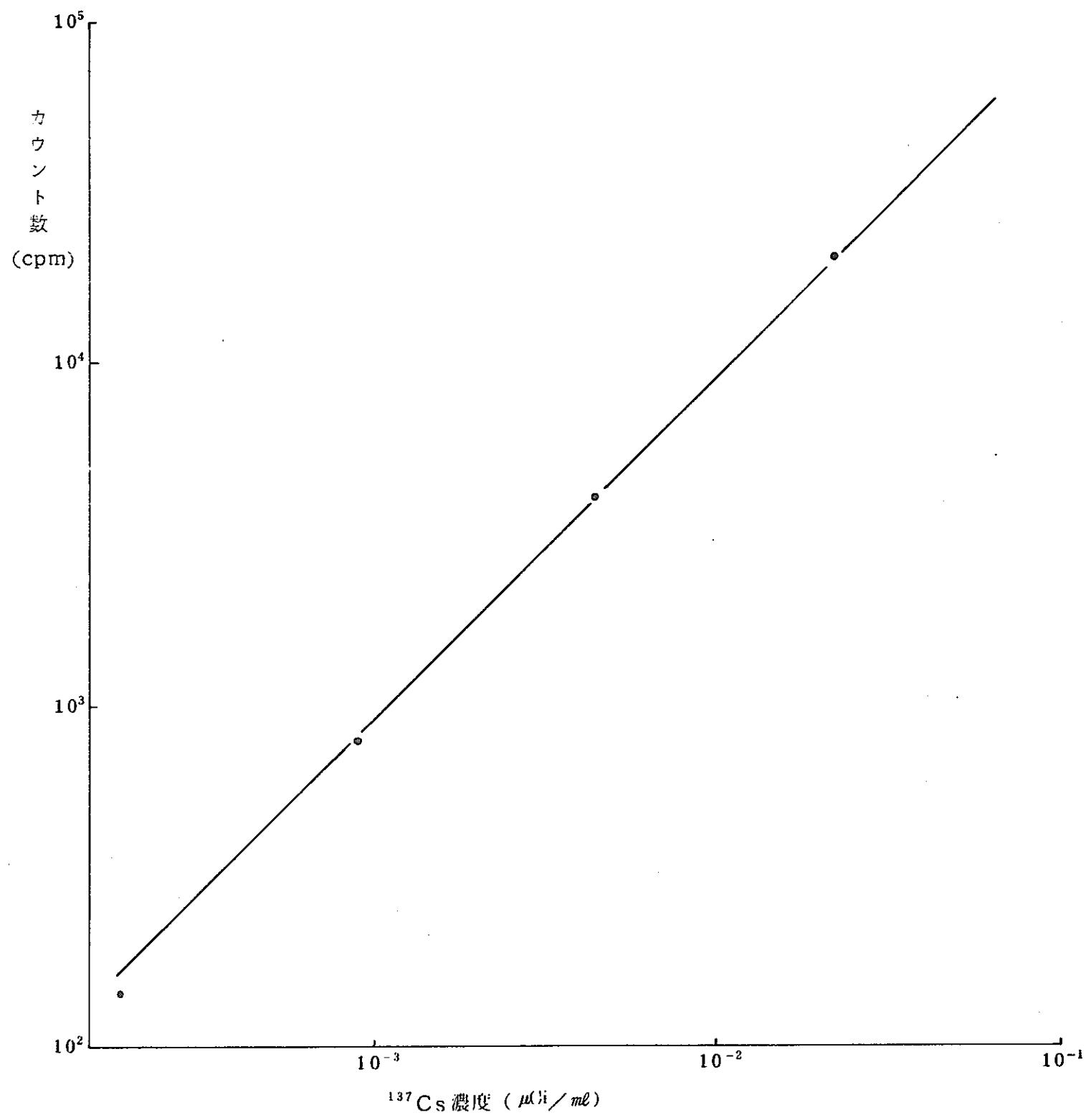
4-2 回分式試験

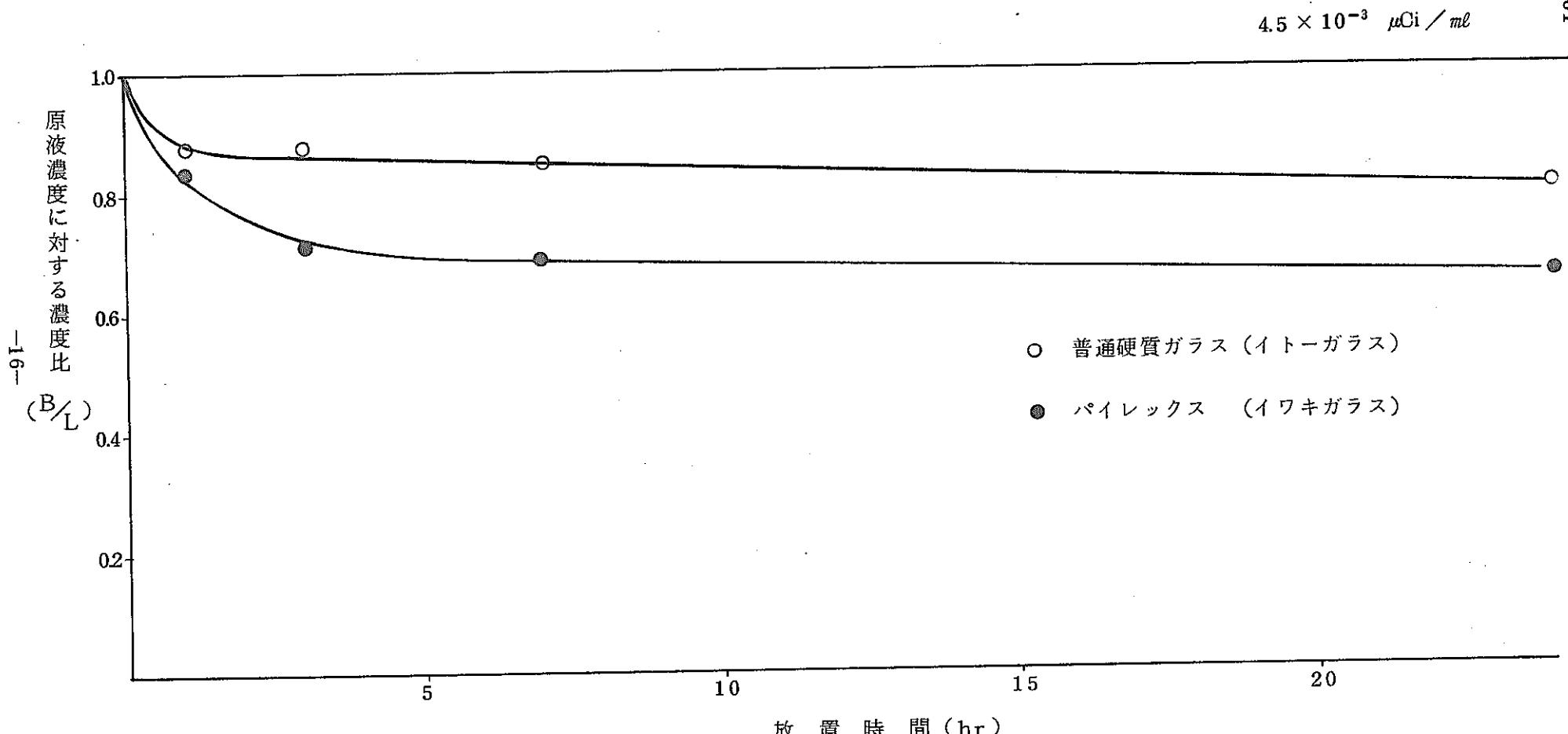
4-2-1 ¹³⁷Cs

① 予備試験

$4.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭 0.3 g を加え攪拌した。1, 3, 5, 7, 24 時間攪拌後の液中の¹³⁷Cs 濃度の変化を測定した結果を図 4-3 に示す。図 4-3 の結果からは活性炭およびピーカのいずれにも¹³⁷Cs は吸着していないことがわかる。

24 時間攪拌後の¹³⁷Cs 濃度は原液濃度よりも 4% 高い値を示している。これは攪拌中にパラフィルムでピーカを覆っていなかつたため、水分が蒸発したためと考えられる。

図 4 - 1 NaI(Tl) による ^{137}Cs の検量線

図 4-2 液中の ^{137}Cs 濃度の経時変化 (ビーカへの吸着)

(2) 本 試 験

9×10^{-4} , 4.5×10^{-3} , $9 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液に C 炭, K 炭各 0.3 g を入れ攪拌した。

24 時間攪拌後の液中の残留 ^{137}Cs 濃度および使用済活性炭の直接測定から求めた活性炭による吸着率を表 4-1 に示す。

表 4-1 で液中の残留 ^{137}Cs 濃度から求めた吸着率が負の値を示しているのは、予備試験同様水分の蒸発が攪拌中に起ったためと考えられる。活性炭の直接測定からは、C 炭には約 1%, K 炭には 1% 以下の ^{137}Cs が吸着していることがわかる。

表 4-1 活性炭による ^{137}Cs の吸着率

原液濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)	液濃度から求めた吸着率 (%)		直接測定により求めた吸着率 (%) (平衡吸着量 $\text{Cs}-g/\text{活性炭} g$)	
	C 炭	K 炭	C 炭	K 炭
9×10^{-4}	-3.0	-5.4	0.96 (6.62×10^{-11})	0.01 (6.89×10^{-13})
4.5×10^{-3}	-4.0	-6.2	0.96 (3.31×10^{-10})	0.3 (1.03×10^{-10})
9×10^{-3}	-3.9	-4.2	0.99 (6.83×10^{-10})	0.4 (2.75×10^{-10})

4-2-2 ^{144}Ce

(1) 予備試験

$3.82 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭 0.3 g を加え攪拌した。1, 3, 5, 7, 24 時間攪拌後の液中の ^{144}Ce 濃度の変化を測定した結果を図 4-4 に示す。

図 4-4 の結果からは活性炭に 90% 以上吸着することがわかる。攪拌 5 時間後にはほぼ平衡吸着に達している。

プランクテストの結果からはビーカに約 17% 吸着していた。

(2) 本 試 験

9.6×10^{-4} , 3.82×10^{-3} , $9.6 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液に C 炭, K 炭各 0.3 g を入れ攪拌した。

24 時間攪拌後の液中の残留 ^{144}Ce 濃度から求めた吸着率を表 4-2 に示す。

表 4-2 の結果からは両活性炭ともほとんどの ^{144}Ce を吸着し、C 炭の方がやや吸着率

が高いことがわかる。

表 4-2 活性炭による ^{144}Ce の吸着率

原液濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)	液濃度から求めた吸着率 (%) (平衡吸着量 $\text{Ce}-g/\text{活性炭}-g$)	
	C 炭	K 炭
9.6×10^{-4}	9.5.2 (1.9×10^{-10})	9.4.0 (1.88×10^{-10})
3.82×10^{-3}	9.8.6 (7.83×10^{-10})	9.5.9 (7.62×10^{-10})
9.6×10^{-3}	9.8.2 (1.96×10^{-9})	9.4.2 (1.88×10^{-9})

4-2-3 ^{131}I

① 予備試験

$9 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭 0.3 g を加え攪拌した。1, 3, 5, 7, 24 時間攪拌後の液中の ^{131}I 濃度の変化を測定した結果を図 4-5 に示す。

図 4-5 の結果からは、24 時間後には約 18 % 吸着し、24 時間経過しても平衡吸着に達していないようである。

プランクテストの結果からは ^{131}I はビーカに吸着していないことがわかる。

② 本 試 験

4×10^{-4} , 2×10^{-3} , $9 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭, K 炭各 0.3 g を入れ攪拌した。

24 時間攪拌後の液中の残留 ^{131}I 濃度から求めた活性炭による吸着率を表 4-3 に示す。

表 4-3 の結果からは、活性炭による吸着率はほぼ 15 ~ 20 % の範囲にあり、低濃度ほど吸着率は高くなる傾向があることがわかる。どの濃度においても C 炭は K 炭より若干高い吸着率を示している。

表4-3 活性炭による¹³¹Iの吸着率

原液濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)	液濃度から求めた吸着率 (%) (平衡吸着量 $\text{I}-g/\text{活性炭}-g$)	
	C炭	K炭
4×10^{-4}	22.0 (4.73×10^{-13})	17.3 (3.72×10^{-13})
2×10^{-3}	19.4 (2.08×10^{-12})	16.1 (1.73×10^{-12})
9×10^{-3}	17.7 (8.57×10^{-12})	15.7 (7.6×10^{-12})

4-2-4 ⁸⁵Sr

① 予備試験

$4.0 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭 0.3 g を加え攪拌した。1, 3, 5, 7, 24 時間攪拌後の液中の⁸⁵Sr 濃度の変化を測定した結果を図4-6に示す。

図4-6の結果からは、24時間後には充分平衡に達し、活性炭に約 20 % 吸着していることがわかる。ブランクテストの結果からはビーカによる⁸⁵Sr の吸着は見られない。

② 本 試 験

8.0×10^{-4} , 4.0×10^{-3} , $8.0 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭, K 炭各 0.3 g を入れ攪拌した。

24時間後の液中の残留⁸⁵Sr 濃度および使用済活性炭の直接測定から求めた活性炭による吸着率を表4-4に示す。

表4-4 活性炭による⁸⁵Sr の吸着率

原液濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)	液濃度から求めた吸着率 (%) (平衡吸着量 $\text{Sr}-g/\text{活性炭}-g$)		直接測定から求めた吸着率 (%) (平衡吸着量 $\text{Sr}-g/\text{活性炭}-g$)	
	C炭	K炭	C炭	K炭
8.0×10^{-4}	20.0 (4.45×10^{-12})	6.0 (1.33×10^{-12})	18.0 (4.0×10^{-12})	6.0 (1.33×10^{-12})
4.0×10^{-3}	19.0 (2.11×10^{-11})	3.0 (3.33×10^{-12})	21.0 (2.33×10^{-11})	7.0 (7.77×10^{-12})
8.0×10^{-3}	22.0 (4.89×10^{-11})	3.0 (6.67×10^{-12})	20.0 (4.45×10^{-11})	7.0 (1.56×10^{-11})

表4-4の結果からは、吸着率は濃度にほとんど依存せず、C炭で約 20 %, K炭で約数% 程度であると言う事ができる。

2種類の方法で求めた吸着率はかなりよく一致しているが、K炭の高濃度の場合は若干の相違が見られる。

4-2-5 ^{106}Ru

① 予備試験

$5.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭 0.3 g を加え攪拌した。1, 3, 5, 7, 24 時間後の液中の ^{106}Ru 濃度の変化を測定した結果を図 4-7 に示す。図 4-7 の結果からはビーカへの吸着が著しい事がわかる。活性炭への吸着も著しいが 24 時間後でも平衡に達していない。

② 本 試 験

5.5×10^{-4} , 5.5×10^{-3} , $1.1 \times 10^{-2} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭, K 炭各 0.3 g を入れ攪拌した。

24時間後の液中の残留 ^{106}Ru 濃度および使用済活性炭の直接測定から求めた活性炭の吸着率を表 4-5 に示す。

表 4-5 の結果からは C 炭は K 炭よりも吸着率が秀れている事がわかる。興味あることは、液濃度から求めた活性炭への吸着率を A, 直接測定から求めた吸着率を B とし、A-B をビーカへの吸着率と仮定すると、ブランクテストで求めた吸着率に比べて著しく小さな値となる事である。

この事は、ビーカへの吸着率はブランクテストの場合と活性炭が存在している場合とでは異なるためと考えられる。

表 4-5 活性炭による ^{106}Ru 吸着率

原液濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)	液濃度から求めた吸着率 (%) (平衡吸着量 $\text{Ru}-g/\text{活性炭}-g$)			直接測定による吸着率 (%) (平衡吸着量 $\text{Ru}-g/\text{活性炭}-g$)	
	ブランク (ビーカ)	C 炭	K 炭	C 炭	K 炭
5.5×10^{-4}	29.5	67.6 (7.4×10^{-11})	47.2 (5.18×10^{-11})	—	—
5.5×10^{-3}	43.8	75.3 (8.24×10^{-10})	43.5 (4.76×10^{-10})	70.3 (7.69×10^{-10})	35.2 (3.85×10^{-10})
1.1×10^{-2}	39.7	72.3 (1.58×10^{-9})	39.3 (8.60×10^{-9})	59.3 (1.30×10^{-9})	42.7 (9.34×10^{-10})

4-2-6 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$

① 予備試験

$3.1 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭 0.3 g を入れ攪拌した。1, 3, 5, 7, 24 時間攪拌後の液中の $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 濃度の変化を測定した結果を図 4-8 に示す。

図 4-8 の結果は ^{106}Ru の結果とよく似ており、ビーカへの吸着が著しい。活性炭への吸着も著しいが、24 時間後でも平衡に達していないようである。

② 本 試 験

6.2×10^{-4} , 3.1×10^{-3} , $9.3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C 炭, K 炭各 0.3 g を入れ攪拌した。

24 時間後の液中の残留 $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 濃度および使用済活性炭の直接測定から求めた活性炭による吸着率を表 4-6 に示す。

表 4-6 の結果からは C 炭は K 炭よりも吸着率は秀れている。活性炭への吸着率については、液濃度から求めた値は直接測定から求めた値に比べて約 2 倍の大きな値を示している。両者の差をビーカへの吸着率と仮定すると、C 炭の 3.1×10^{-3} , $9.3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の場合はブランクテストによるビーカへの吸着率とよく一致しているが、他の場合は全く異なっている。 ^{106}Ru の場合と同様、活性炭の存在によりビーカへの吸着率がブランクテストと異なる事が考えられる。

表 4-6 活性炭による $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の吸着率

原液濃度 ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)	液濃度から求めた吸着率 (%) (平衡吸着量 $\text{Zr}, \text{Nb}-\text{g}/\text{活性炭}-\text{g}$)			直接測定による吸着率 (%) (平衡吸着量 $\text{Zr}, \text{Nb}-\text{g}/\text{活性炭}-\text{g}$)	
	ブランク (ビーカ)	C 炭	K 炭	C 炭	K 炭
6.2×10^{-4}	50.8	86.3 (1.52×10^{-11})	51.0 (9.04×10^{-12})	72.7 (1.29×10^{-11})	27.2 (4.82×10^{-12})
3.1×10^{-3}	47.3	86.5 (7.58×10^{-11})	47.9 (4.18×10^{-11})	40.3 (8.57×10^{-11})	33.3 (2.95×10^{-11})
9.3×10^{-3}	47.4	88.5 (2.33×10^{-10})	41.2 (1.08×10^{-10})	39.6 (1.05×10^{-10})	22.8 (6.06×10^{-11})

4-2-7 TBP, NaNO₃ の吸着に及ぼす影響

TBP, NaNO₃ の吸着に及ぼす影響を求める実験は、核種は⁸⁵Sr を選び、TBP, NaNO₃ を各々添加しないで行なった。

⁸⁵Srを選んだのは、これまでの回分式試験の結果から⁸⁵Srの活性炭への吸着が極端でなく、又ビーカへの付着が見られなかつたからである。

① 予備試験

TBP, NaNO₃ を各々添加しない $4.3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C炭 0.3 g を加え攪拌した。

1, 3, 5, 7, 24 時間攪拌後の液中の残留⁸⁵Sr 濃度を測定した結果を図 4-9 および図 4-10 に示す。

いずれの結果も、TBP, NaNO₃ の両方を添加している図 4-6 の結果とほとんど一致しており、ビーカによる吸着も見られない。

これらの結果から、核種の活性炭への吸着に TBP, NaNO₃ は影響を及ぼさないものと思われる。

② 本 試 験

TBP, NaNO₃ を各々添加しない $4.3 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$ の溶液 200 ml に C炭, K炭各 0.3 g を加え攪拌した。

24 時間後の液中の残留⁸⁵Sr 濃度から求めた活性炭の吸着率を表 4-7 に示す。

表 4-7 活性炭による⁸⁵Sr の吸着率

TBP, NaNO ₃ の存 在	原 液 濃 度 ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)	液濃度から求めた吸着率 (%)	
		C炭	K炭
TBP 無添加	4.3×10^{-3}	14.0	5.2
NaNO ₃ 無添加	4.3×10^{-3}	15.5	1.1
TBP, NaNO ₃ 添加 ^{注)}	4.0×10^{-3}	19.0	3.0

注) 表 4-4 より

表 4-7 の結果からも、TBP, NaNO₃ は核種の活性炭への吸着に影響を及ぼさないものと思われる。

SN841-78-61

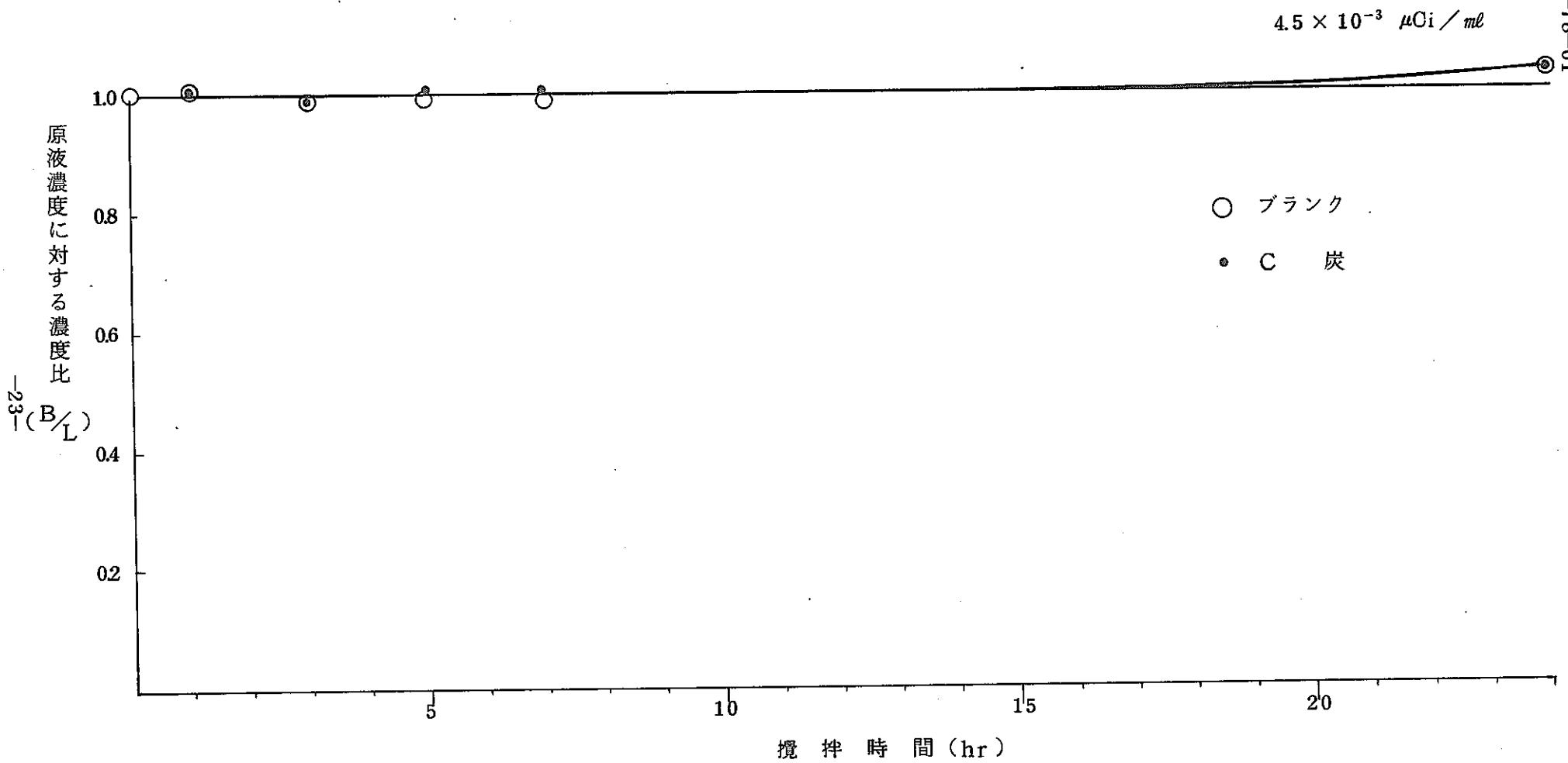
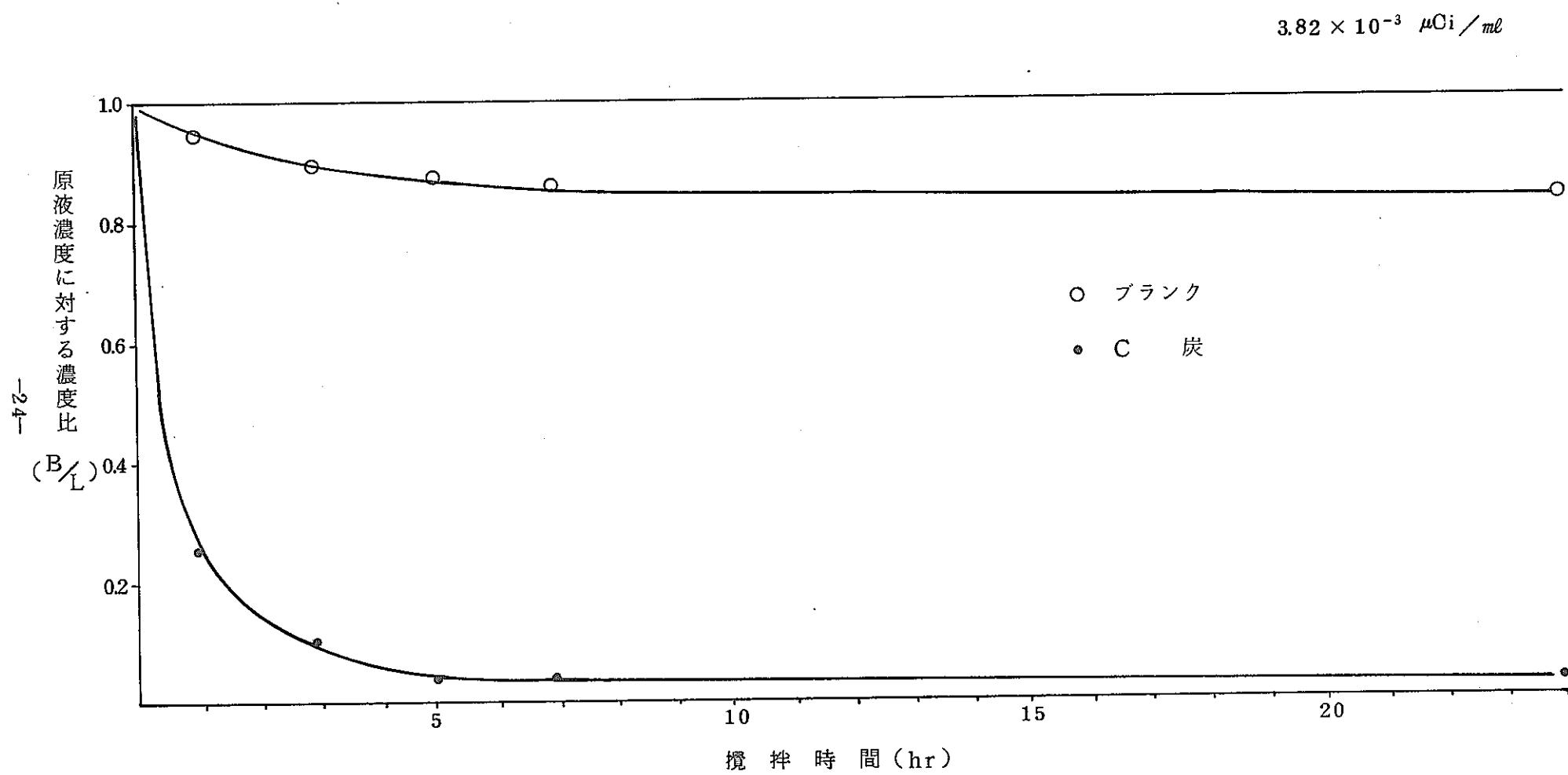
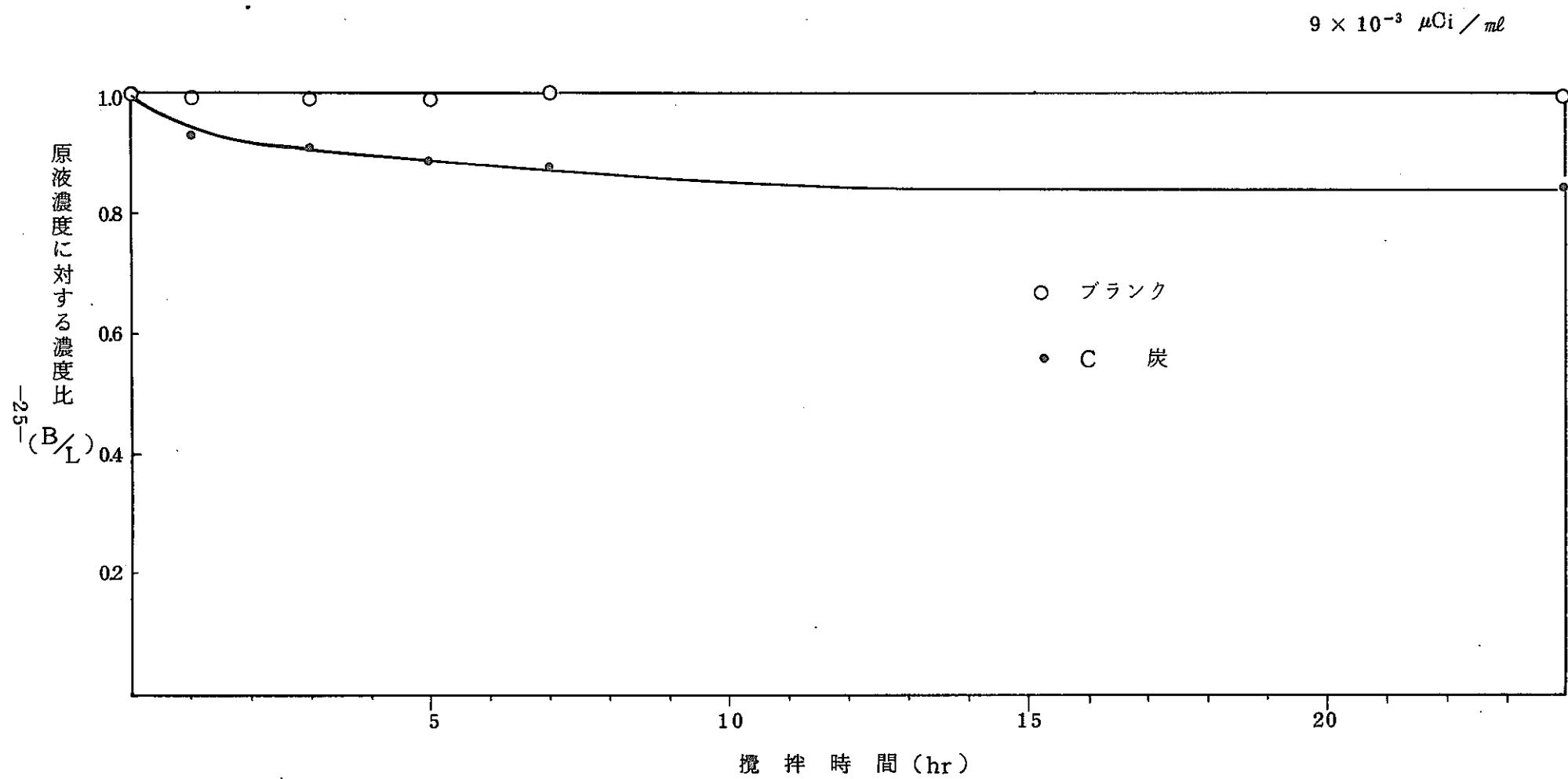
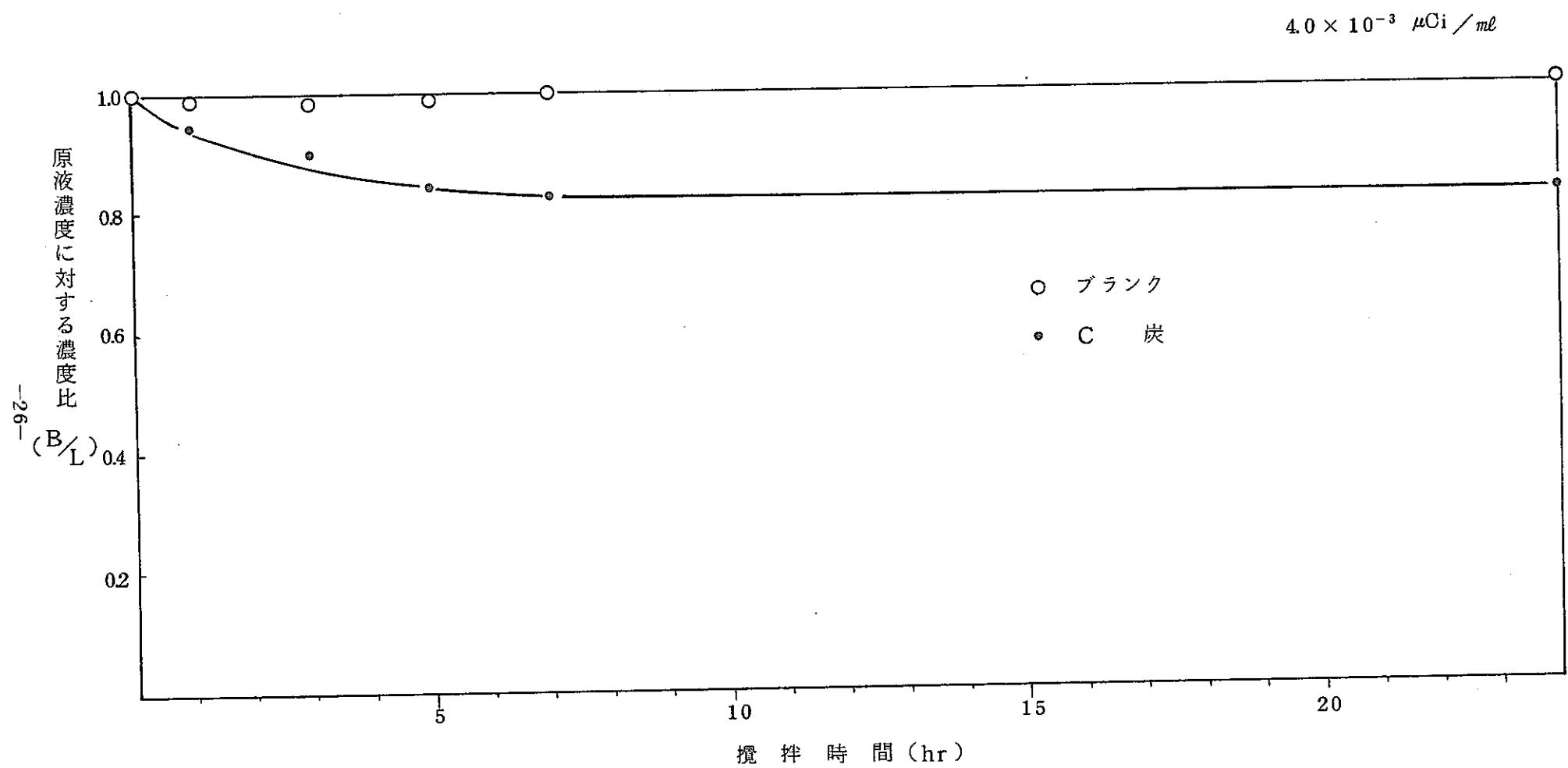
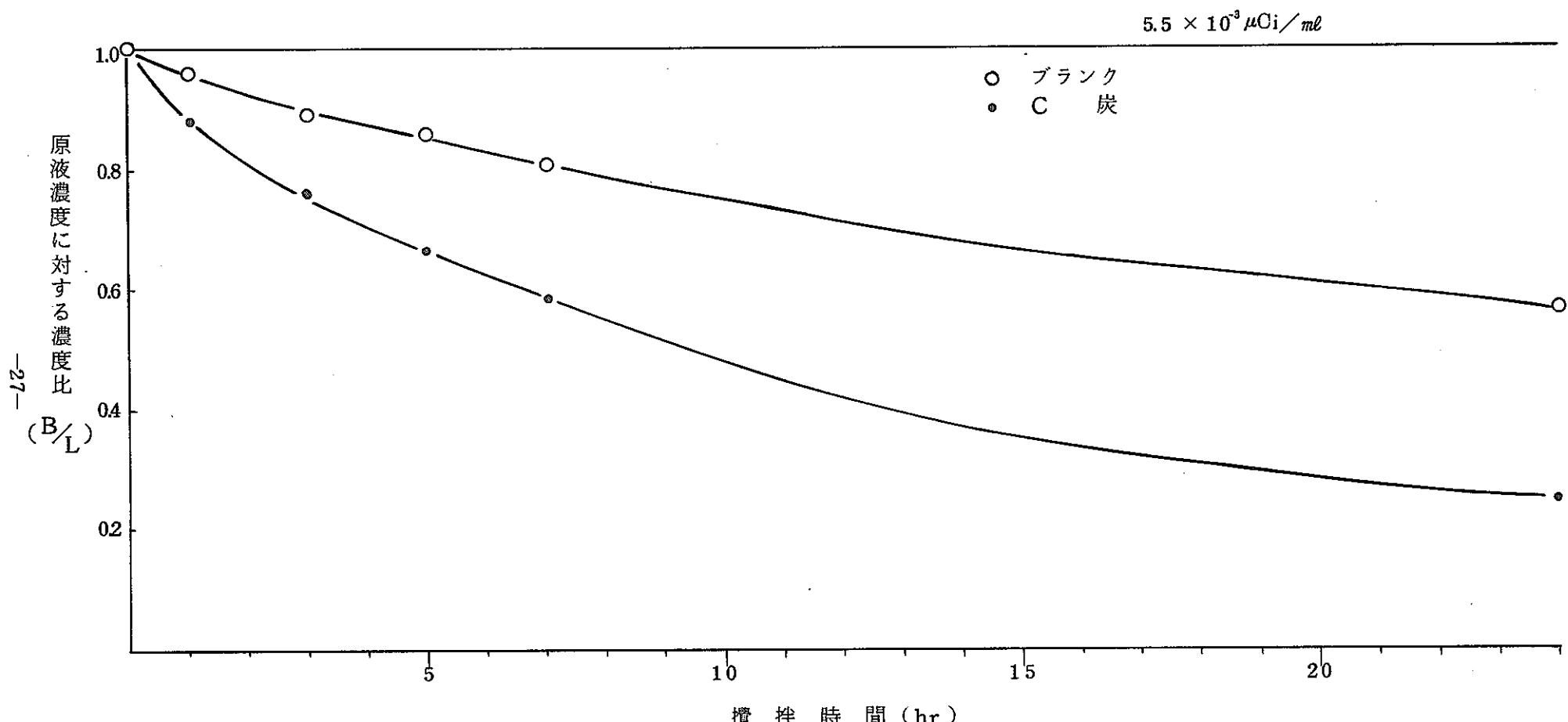


図 4-3 液中の ^{137}Cs 濃度の経時変化

図 4-4 液中の ^{144}Ce 濃度の経時変化

図 4-5 液中の ^{131}I 濃度の経時変化

図 4-6 液中の ^{85}Sr 濃度の経時変化

図 4-7 液中の¹⁰⁶Ru濃度の経時変化

SN841-78-61

$3.1 \times 10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{ml}$

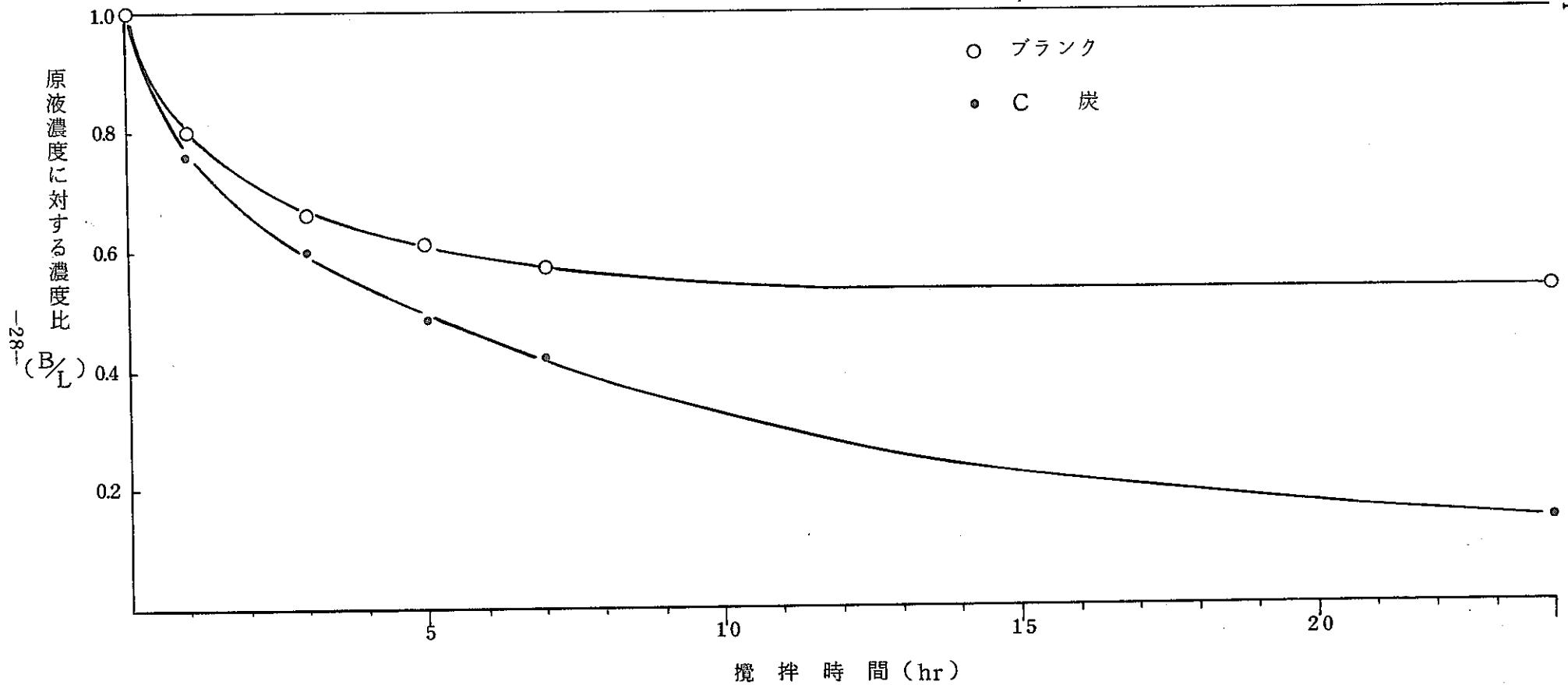
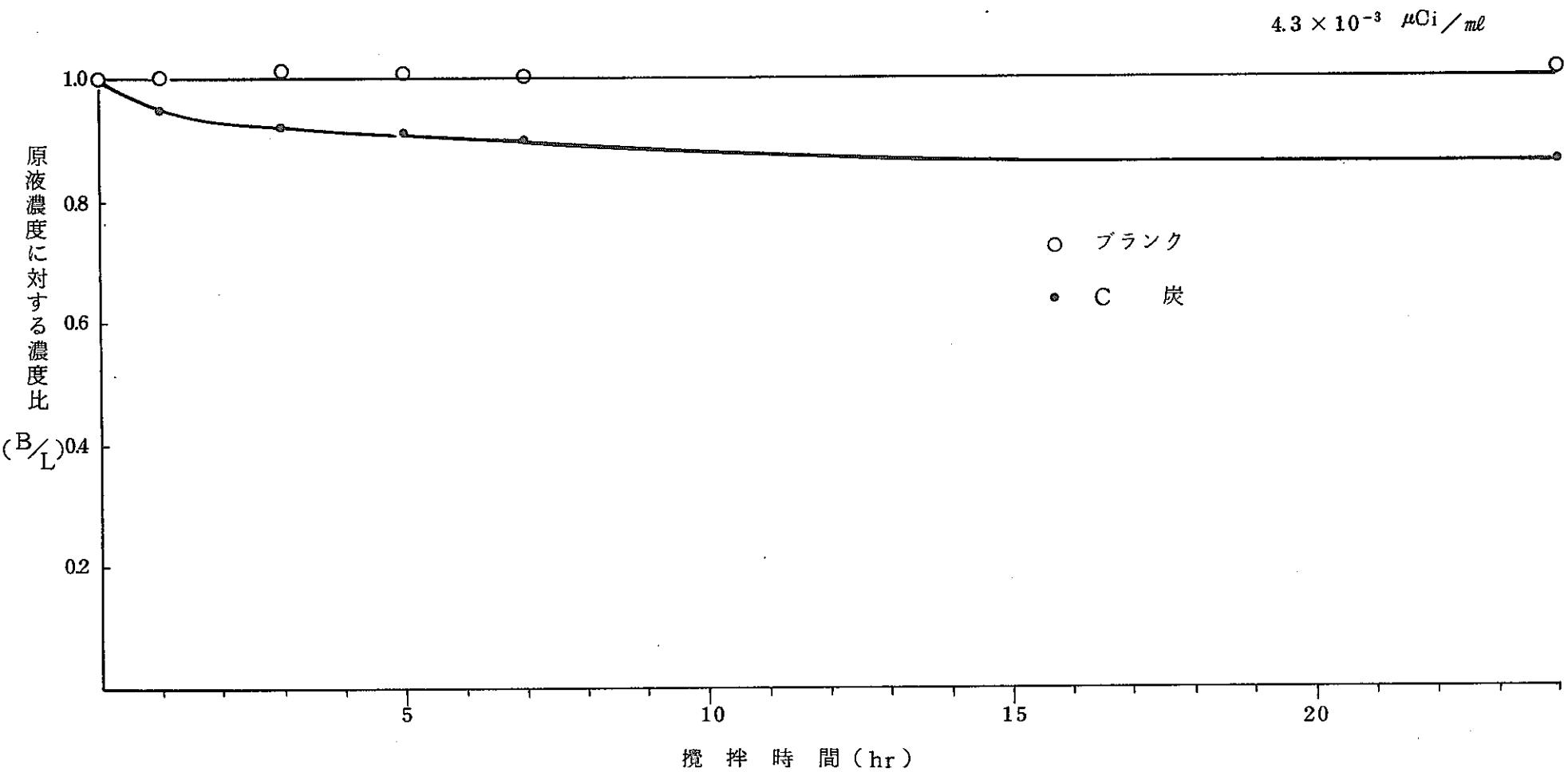
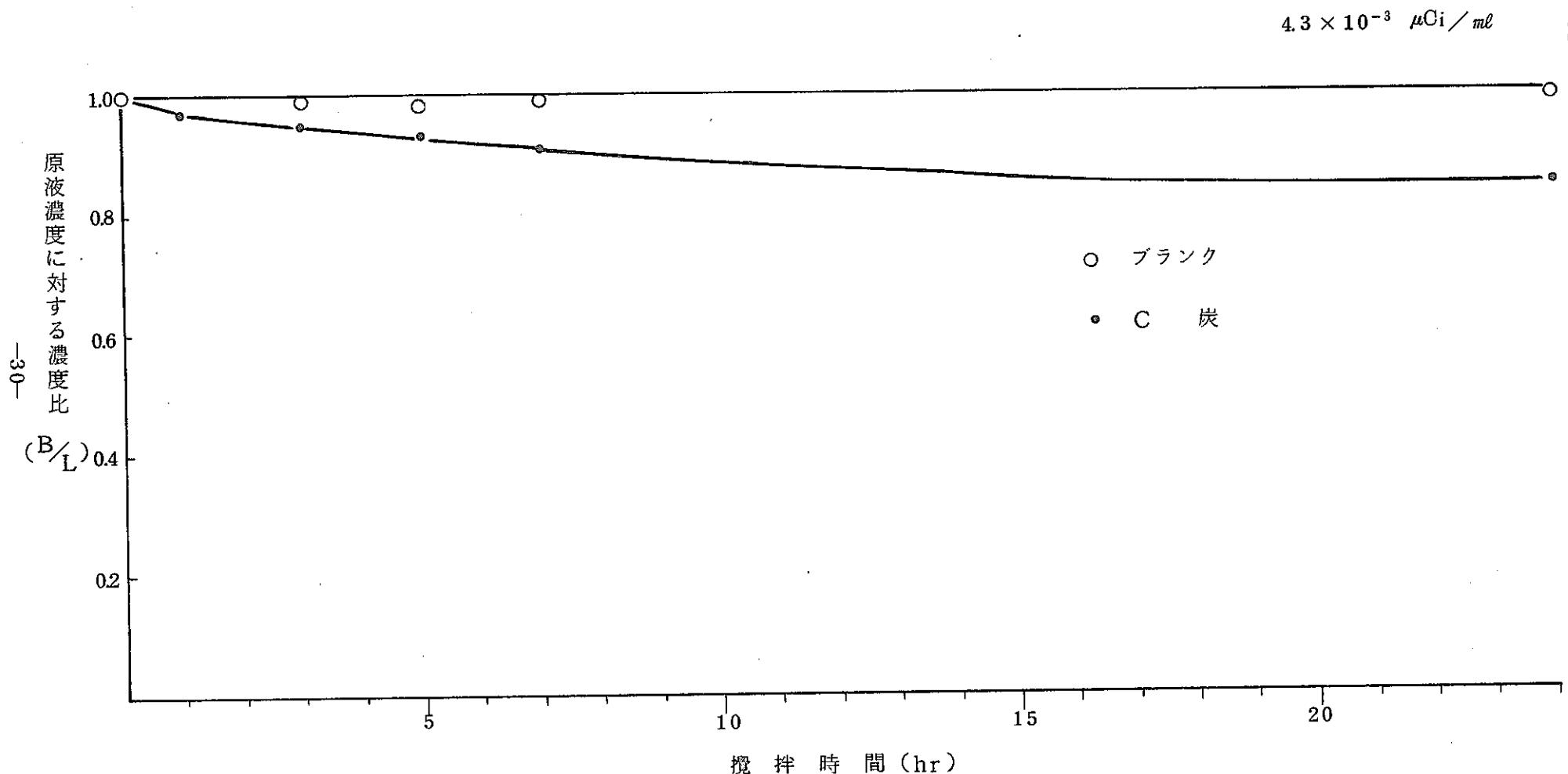


図 4-8 液中の $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ 濃度の経時変化

図 4-9 液中の ^{85}Sr 濃度の経時変化 (TBP無添加)

図 4-10 液中の⁸⁵Sr濃度の経時変化 (NaNO_3 無添加)

4-3 連続式試験

4-3-1 NaI(T1)-PHAによる原液の測定

図4-11は活性炭充填層の直前でサンプリングした原液のスペクトルである。 ^{144}Ce (0.133 Mev, 10.9%), ^{131}I (0.365 Mev, 100%)のピークは明瞭である。 ^{85}Sr (^{85m}Rb , 0.513 Mev, 100%)と ^{106}Ru (^{106}Rh , 0.512 Mev, 21%)のピークは完全に重なるが、ピークは非常に高い。

^{106}Ru (^{106}Rh , 0.622 Mev, 11%)と ^{131}I (0.637 Mev, 8%)とが重複したピークは低くあらわれているので、 ^{106}Ru (^{106}Rh , 0.622 Mev, 11%)のピークも非常に小さいと言うことができる。従って、このピークの2倍の高さを持つ ^{106}Ru (^{106}Rh , 0.512 Mev, 21%)のピークもかなり小さい事が考えられるので、0.513 Mevのピークはほとんど ^{85}Sr (^{85m}Rb)のピークと見なしてよい。

$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の3つのピークは合成して1つのピークとなり、放出率も大きいため非常に高くあらわれており、他元素の妨害もない。

従って、 ^{144}Ce , ^{131}I , ^{85}Sr , $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ の同定は容易であるが、 ^{106}Ru の同定は困難な事がわかる。

4-3-2 NaI(T1)-PHAによる流出液のスペクトル

2,3,6,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100時間後の流出液のスペクトルを図4-12~24に示す。

これらの図から、各元素の挙動は次の通りである。

① ^{144}Ce

原液で明瞭にあらわれていた ^{144}Ce は、これらの図のいずれにもあらわれていない。

② ^{131}I

^{131}I (0.365 Mev, 100%)のピークは2時間後でも明瞭にあらわれており、6時間後で原液とほぼ等しい高さになっている。

③ ^{85}Sr

^{85}Sr (^{85m}Rb , 0.513 Mev, 100%)のピークは2時間後でもあらわれており、20時間後で原液とほぼ等しい高さとなっている。

④ $^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$

$^{95}\text{Zr}-^{95}\text{Nb}$ のピークは60時間後から明瞭にあらわれはじめているが、100時間後でも高さの増加は認められない。60時間以内では非常にわずかである。

⑤ ^{106}Ru

これらの図からは ^{106}Ru の存否を確認することは困難である。

4-3-3 NaI(T1)-PHAによる活性炭および原液貯槽のスペクトル

使用済活性炭、および原液貯槽のスペクトルを図4-25および図4-26に示す。

図4-25からは活性炭に¹⁴⁴Ce, ⁸⁵Sr, ¹⁰⁶Ru, ⁹⁵Zr-⁹⁵Nbがよく吸着していることがわかる。0.365 Mevの¹³¹Iのピークが見られないことから、¹³¹Iの吸着は非常に少なく、従って0.63Mev近傍にあるピークは¹⁰⁶Ru (¹⁰⁶Rh)のみであると言って差し支えない。

図4-26からは貯槽に⁹⁵Zr-⁹⁵Nbがよく吸着していることがわかる。

⁸⁵Srも貯槽に吸着しているものと思われる。

4-4 Ge (Li)によるスペクトル

Ge (Li)で原液および10, 50, 100時間後の流出液を測定した結果を図4-27~30に示す。

NaI(T1)で1つのピークとなっていた¹⁰⁶Ru (¹⁰⁶Rh)と¹³¹Iのピーク、および⁹⁵Zr-⁹⁵Nbのピークは各々よく分離している。

¹⁰⁶Ru (¹⁰⁶Rh)のピークは10時間後でもすでにあらわれているが、50時間後、100時間後でもほとんど増加していない。

⁹⁵Zr-⁹⁵Nbのピークも10時間後に非常にわずかあらわれている。しかしその量は原液に対しては無視できる程度である。100時間後になるとかなり明瞭なピークとなっている。

4-5 活性炭による核種の破過曲線

連続式試験の結果をもとに作成した破過曲線を図4-31に示す。

¹³¹I, ⁸⁵Sr, ¹⁴⁴Ce, ⁹⁵Zr-⁹⁵NbについてはNaI(T1)-PHAによるピークの高さから、¹⁰⁶RuについてはGe(Li)によるピークの高さから、各々求めた。

¹⁰⁶Ruはデータ数が少なく、ピークの高さも非常に小さいので精度は他の核種と比較して大幅に悪い。

図4-31の結果は、回分式試験から得られた結果特に活性炭への吸着の経時変化の傾向と一致している。

例えば、¹⁴⁴Ceは吸着速度が非常に大きく、吸着量も大きいが、連続式試験の100時間後の試料でも¹⁴⁴Ceはあらわれていない。従って、回分式の実験から連続式の結果を定性的には予想できる。

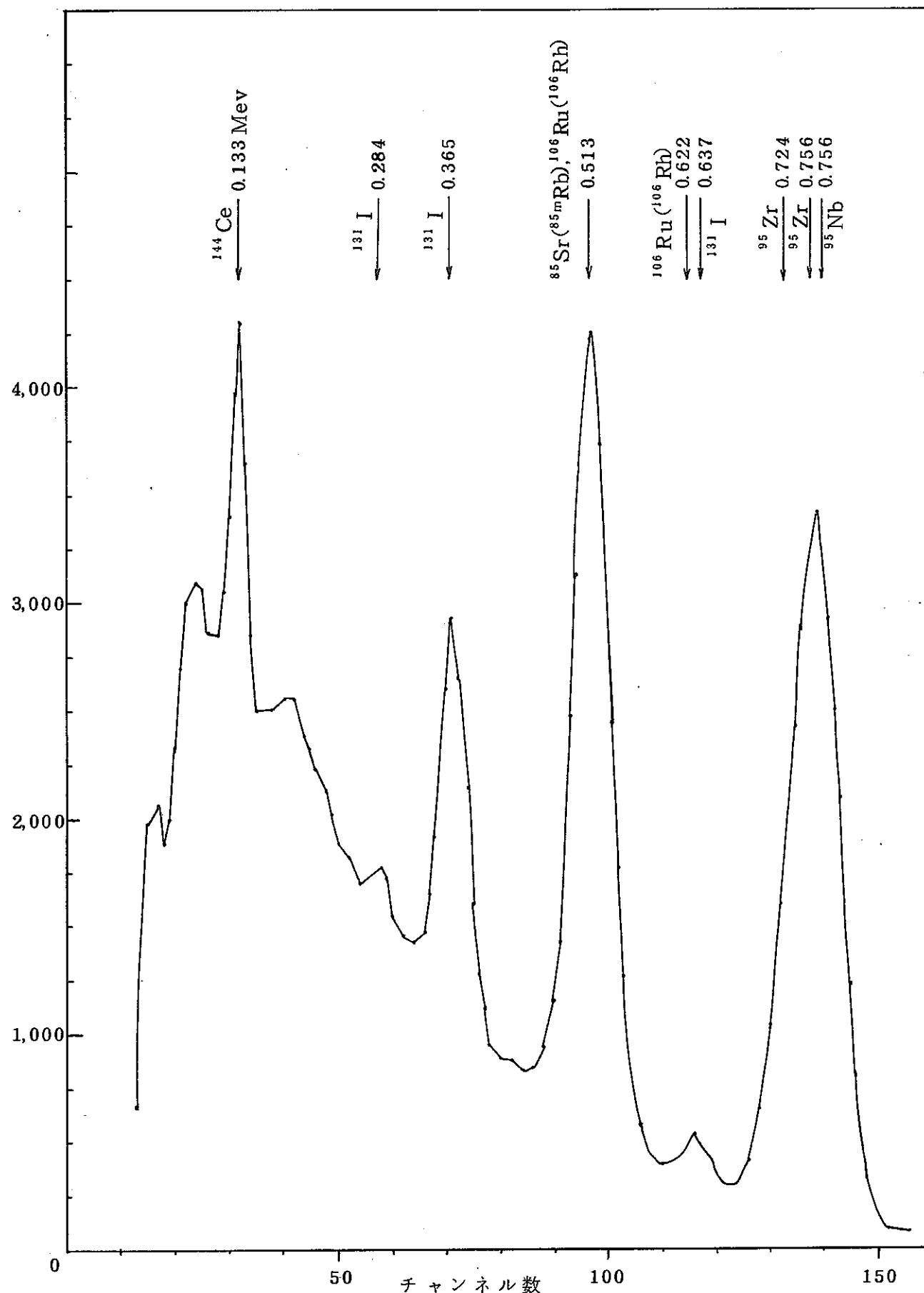


図 4-11 原液のスペクトル

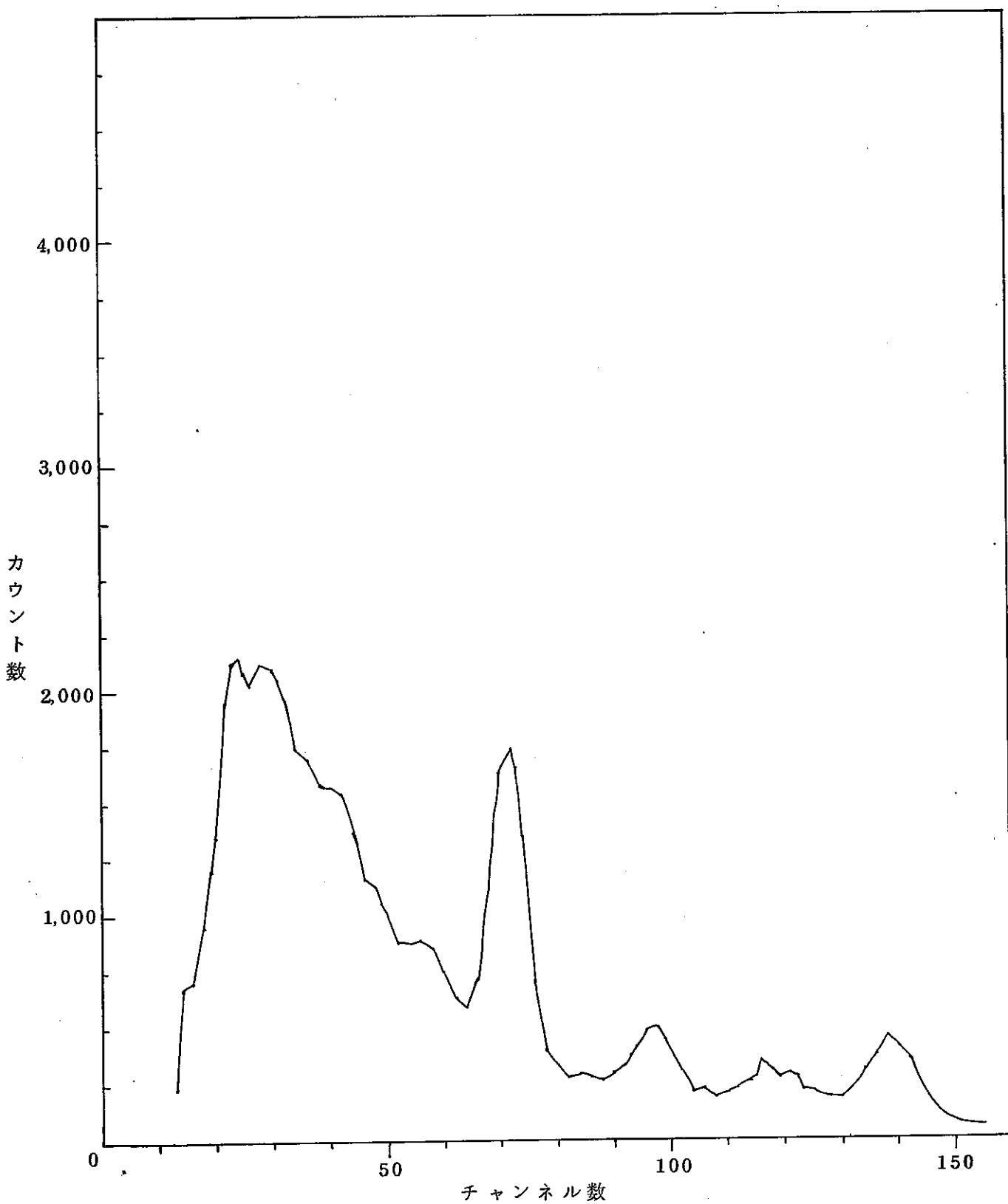


図 4-12 流出液のスペクトル（2時間後）

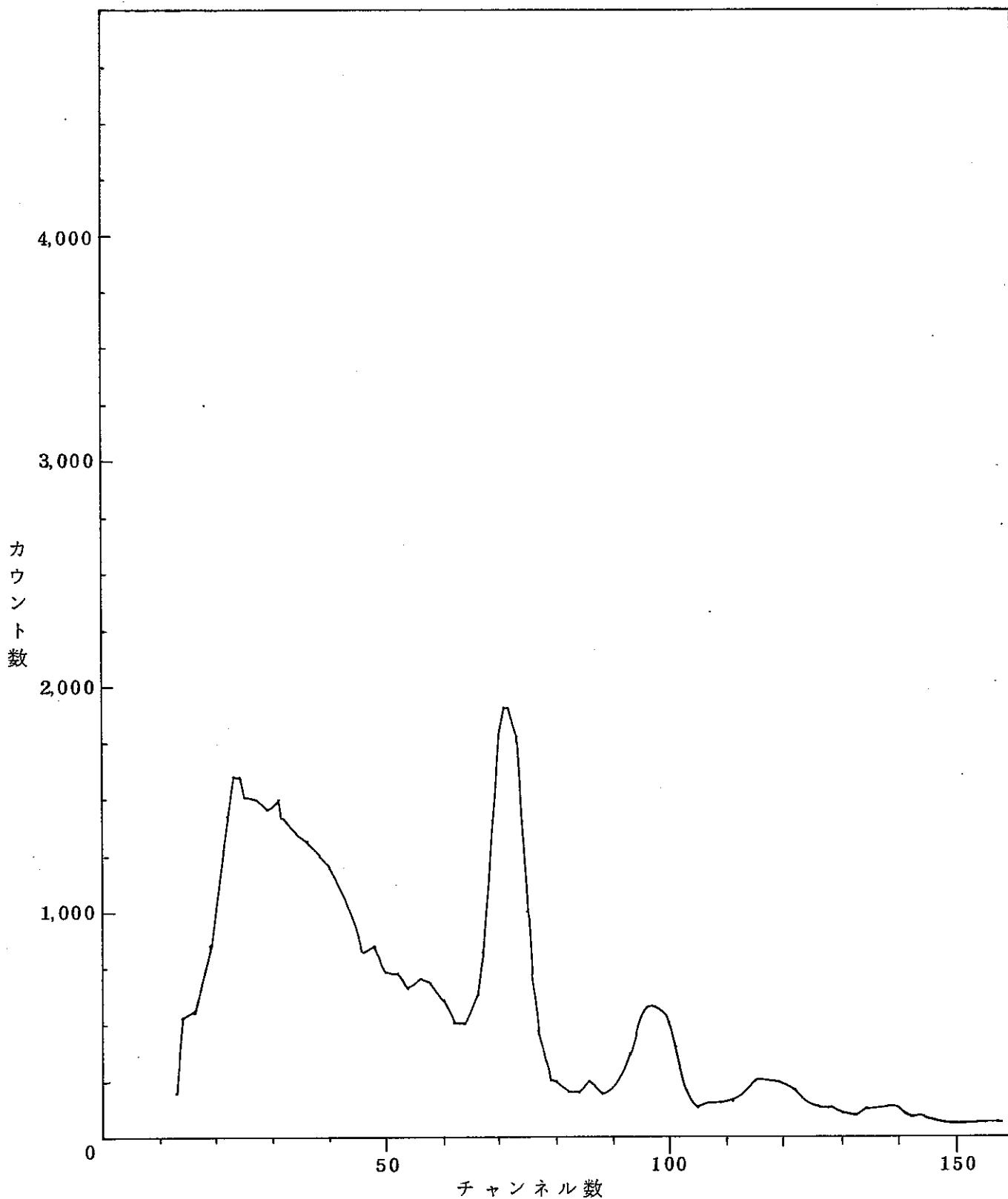


図4-13 流出液のスペクトル（3時間後）

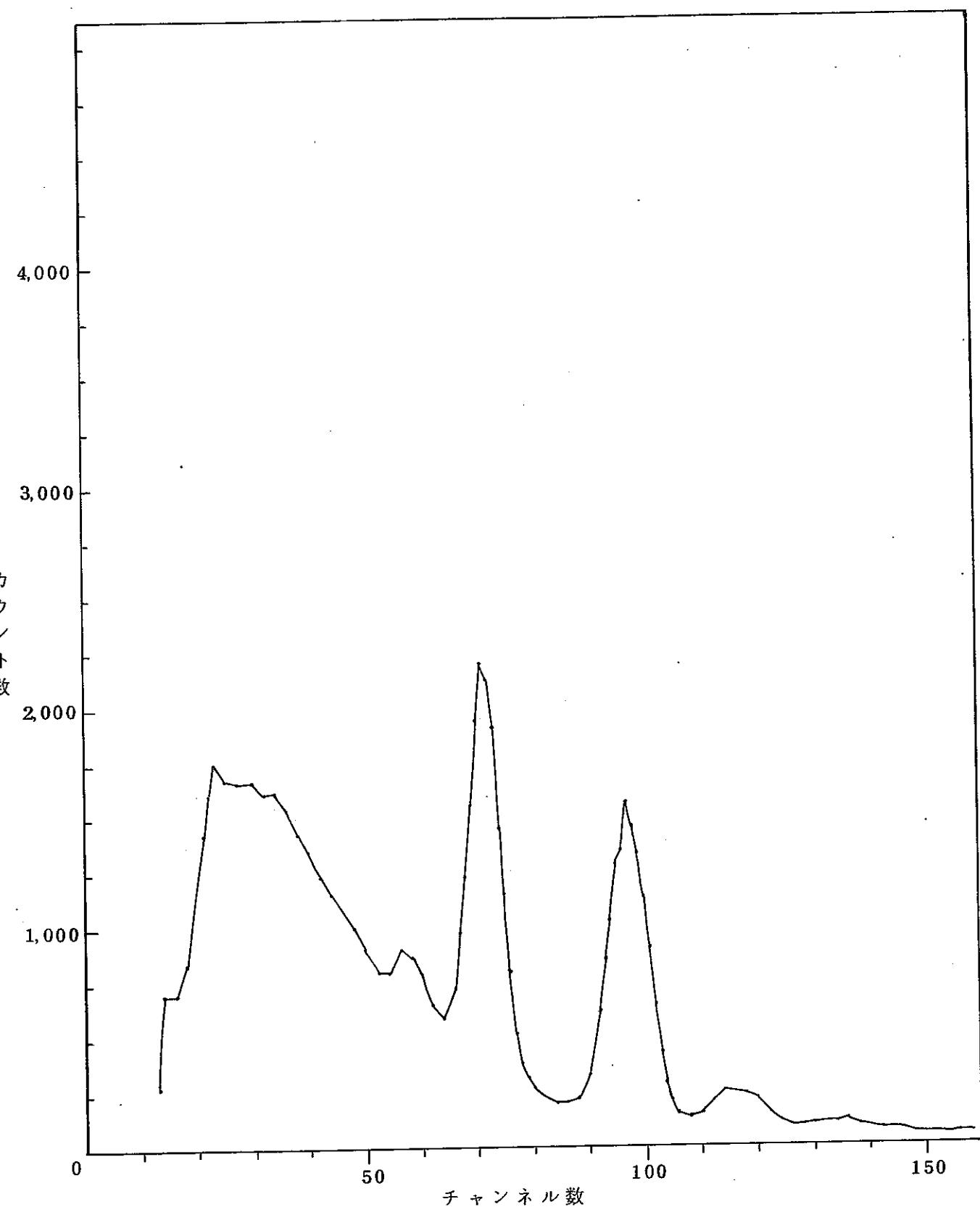


図 4-14 流出液のスペクトル（6 時間後）

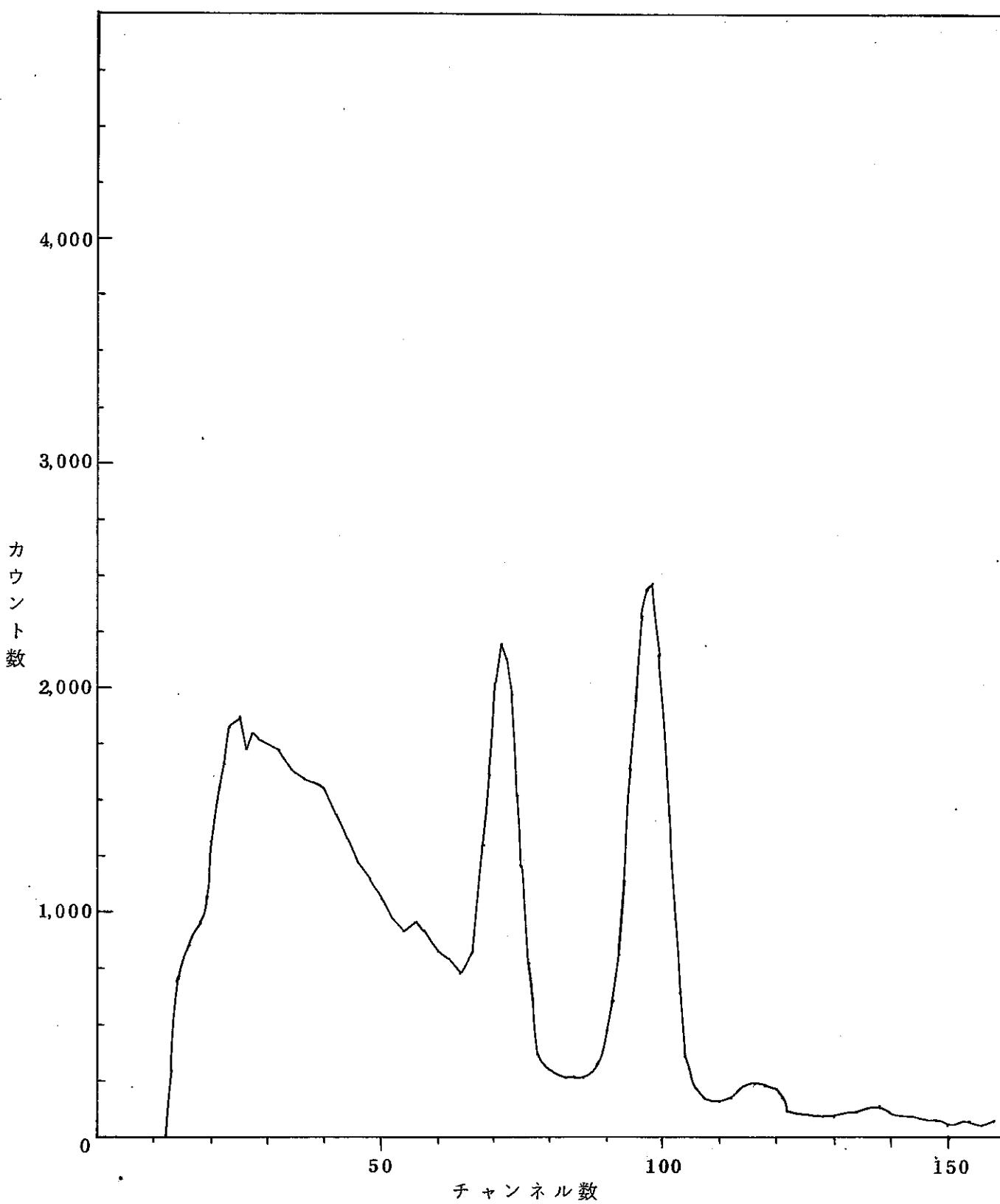


図4-15 流出液のスペクトル（10時間後）

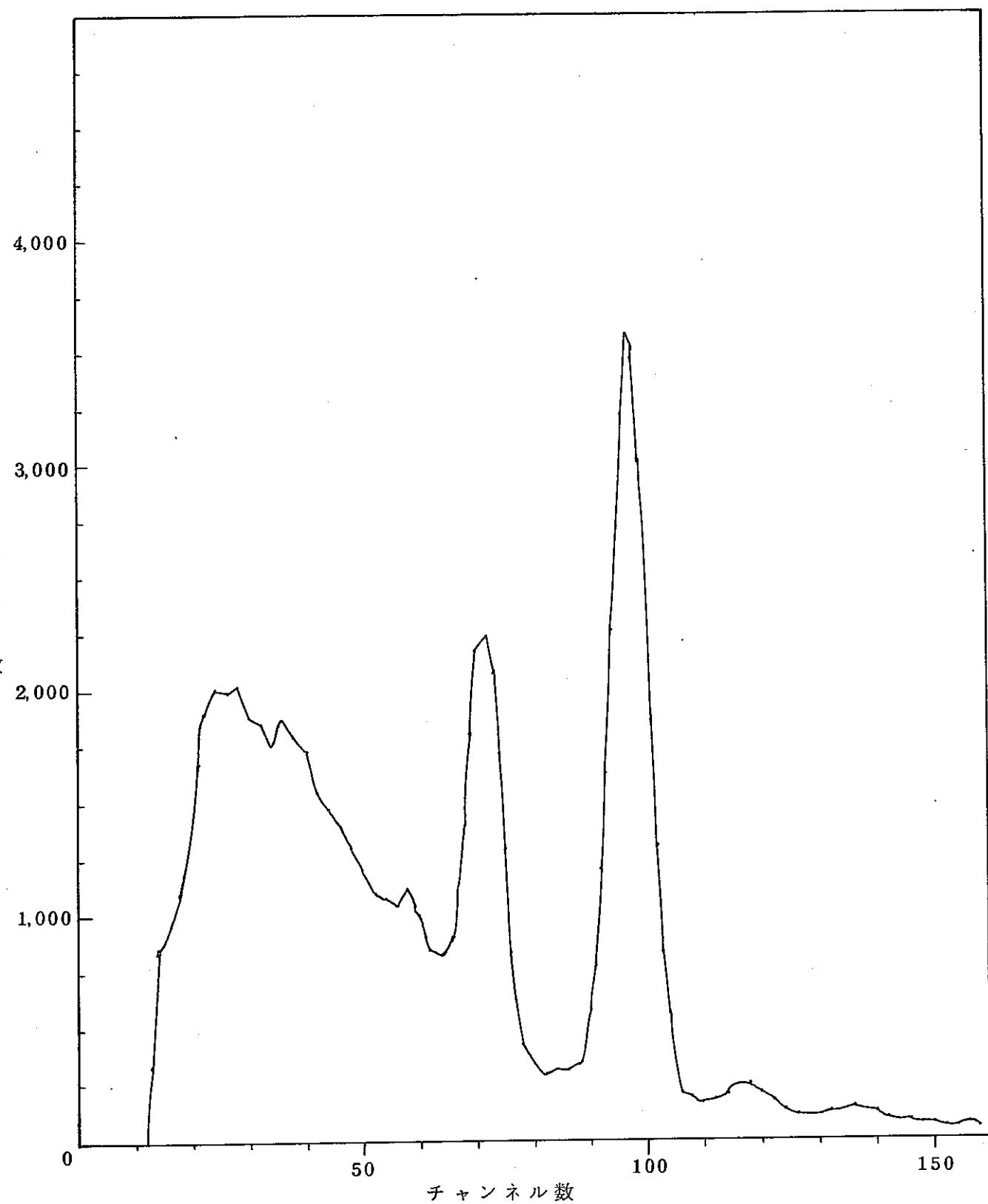


図 4-16 流出液のスペクトル（20 時間後）

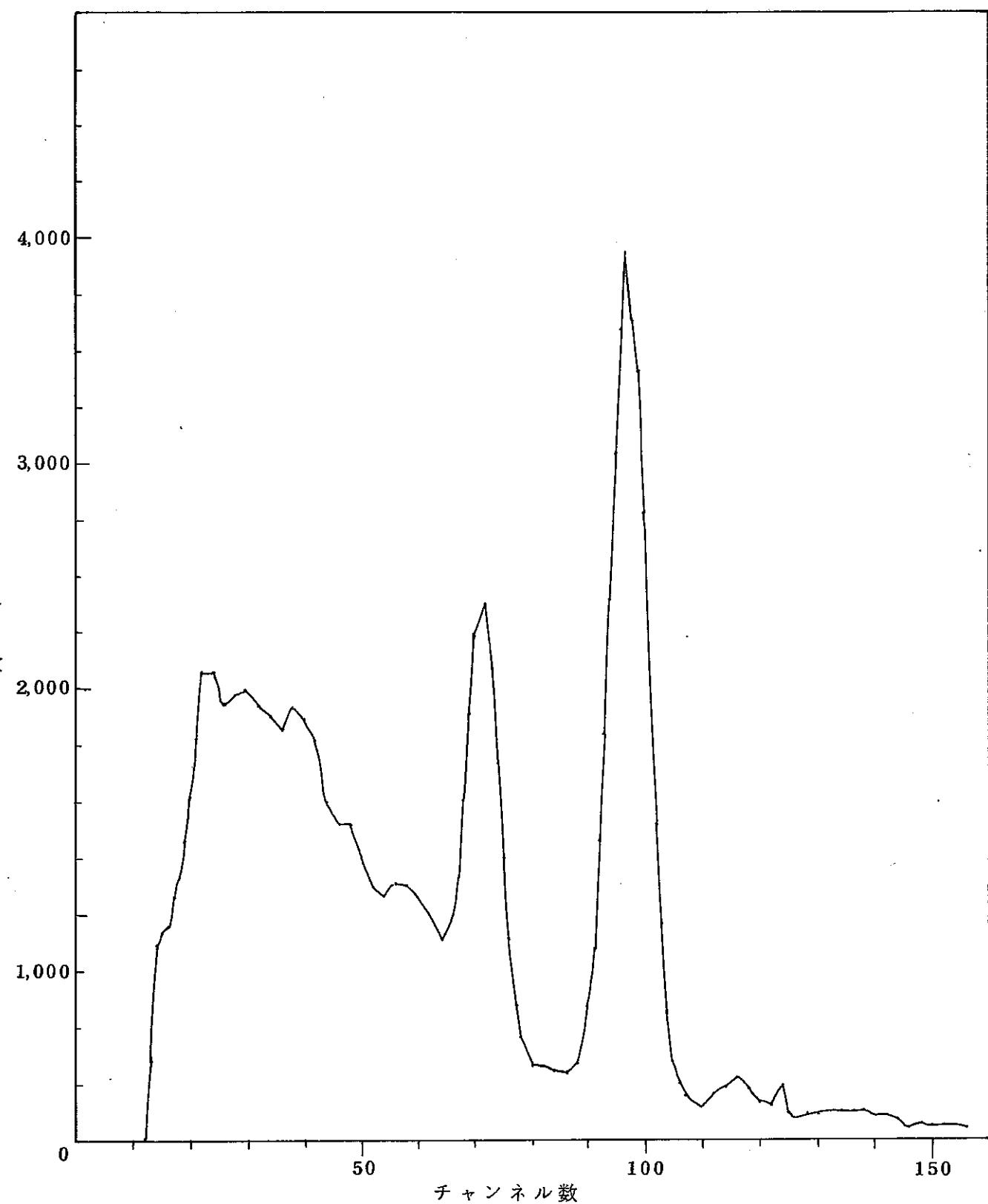


図-17 流出液のスペクトル（30時間後）

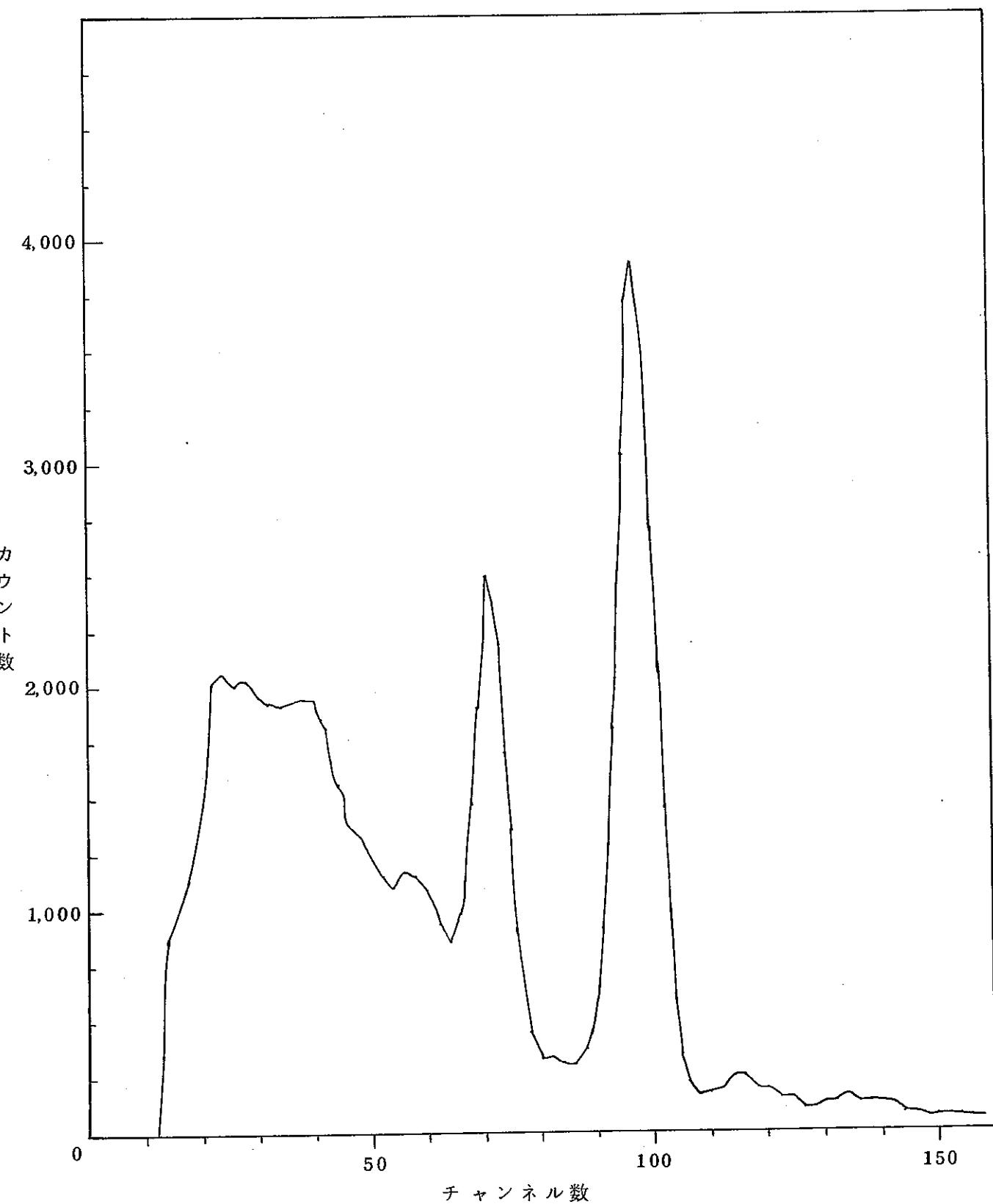


図 4-18 流出液のスペクトル (40 時間後)

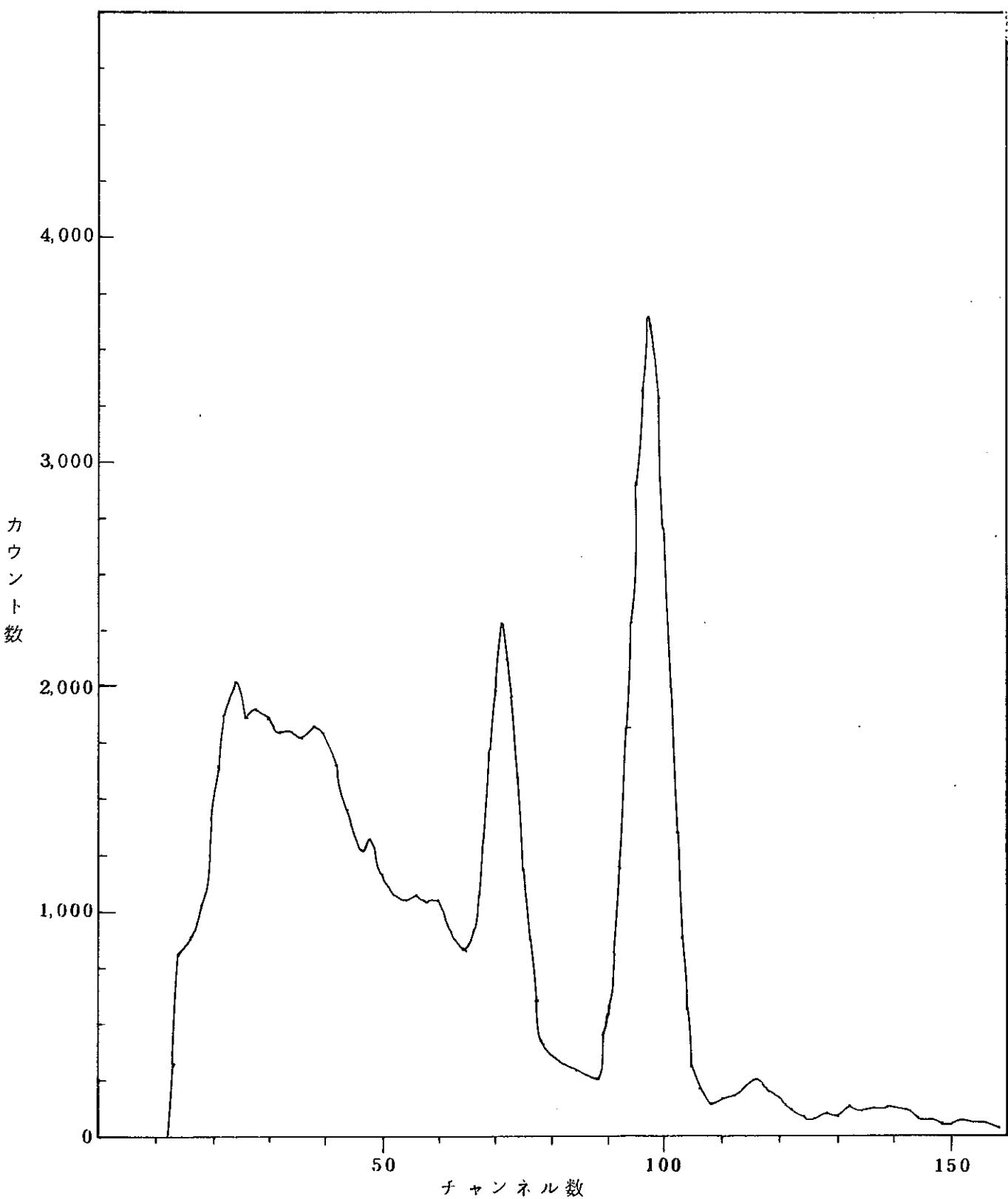


図4-19 流出液のスペクトル（50時間後）

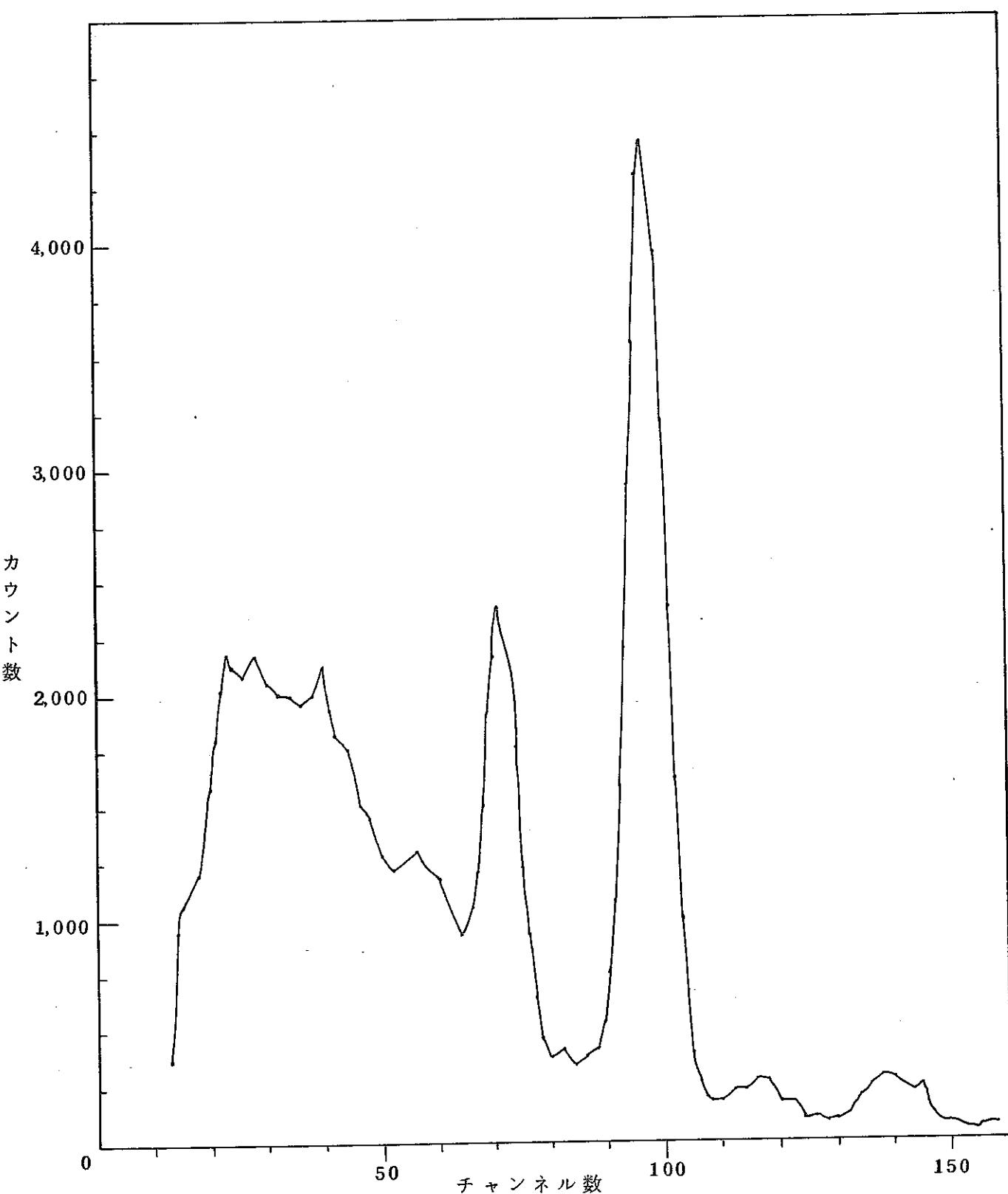


図 4 - 20 流出液のスペクトル (60 時間後)

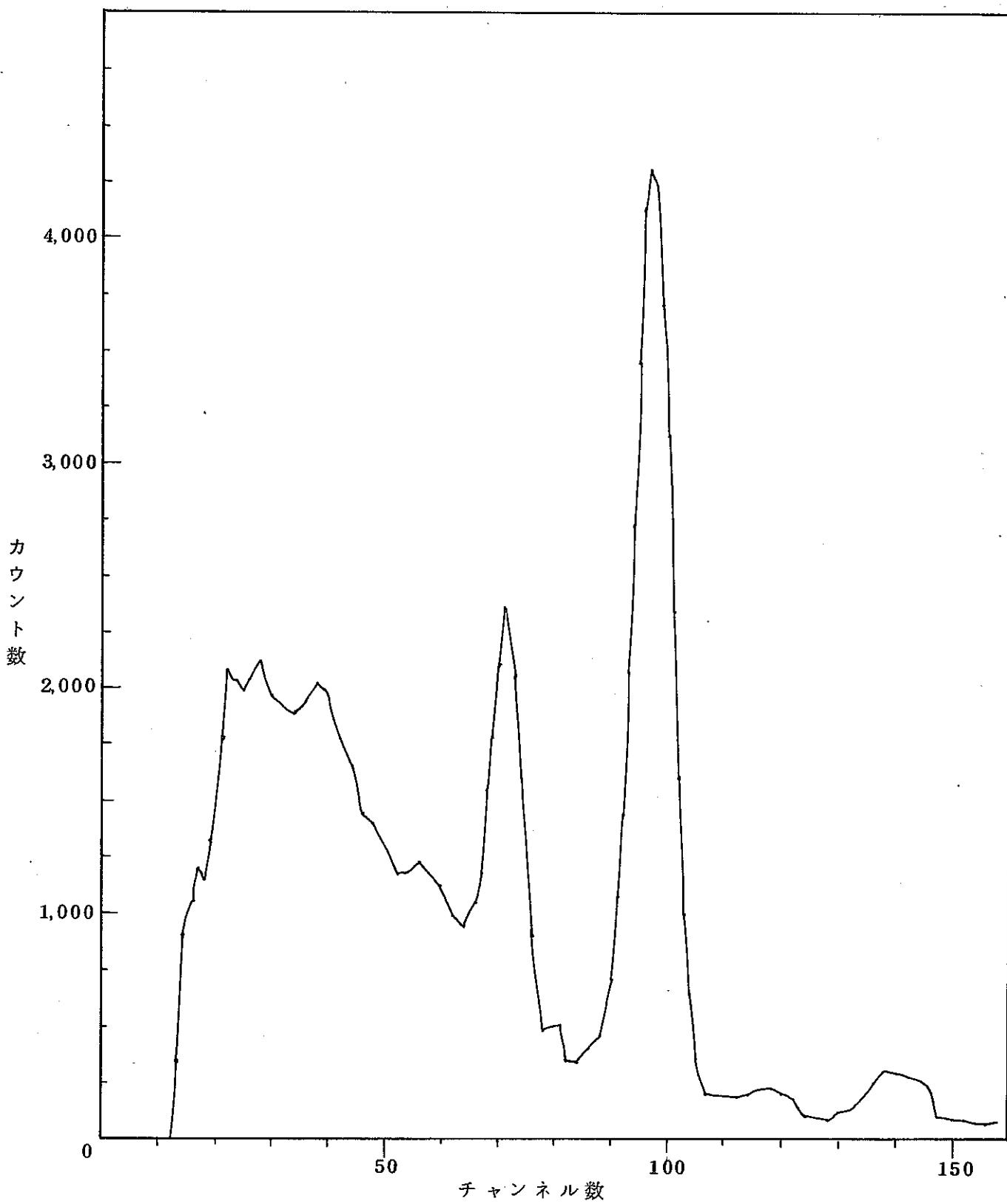


図 4-21 流出液のスペクトル（70時間後）

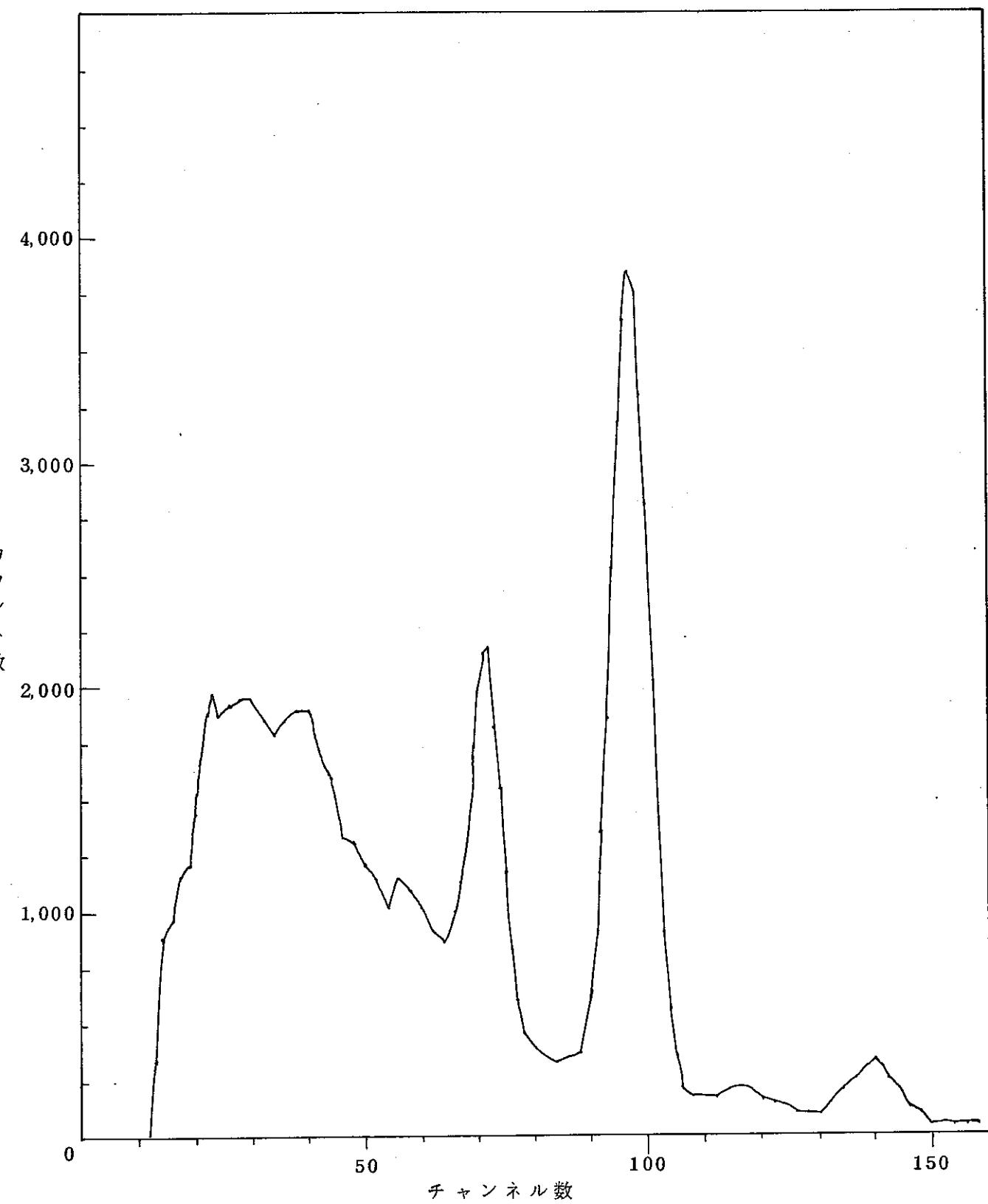


図-22 流出液のスペクトル（80時間後）

カウント数

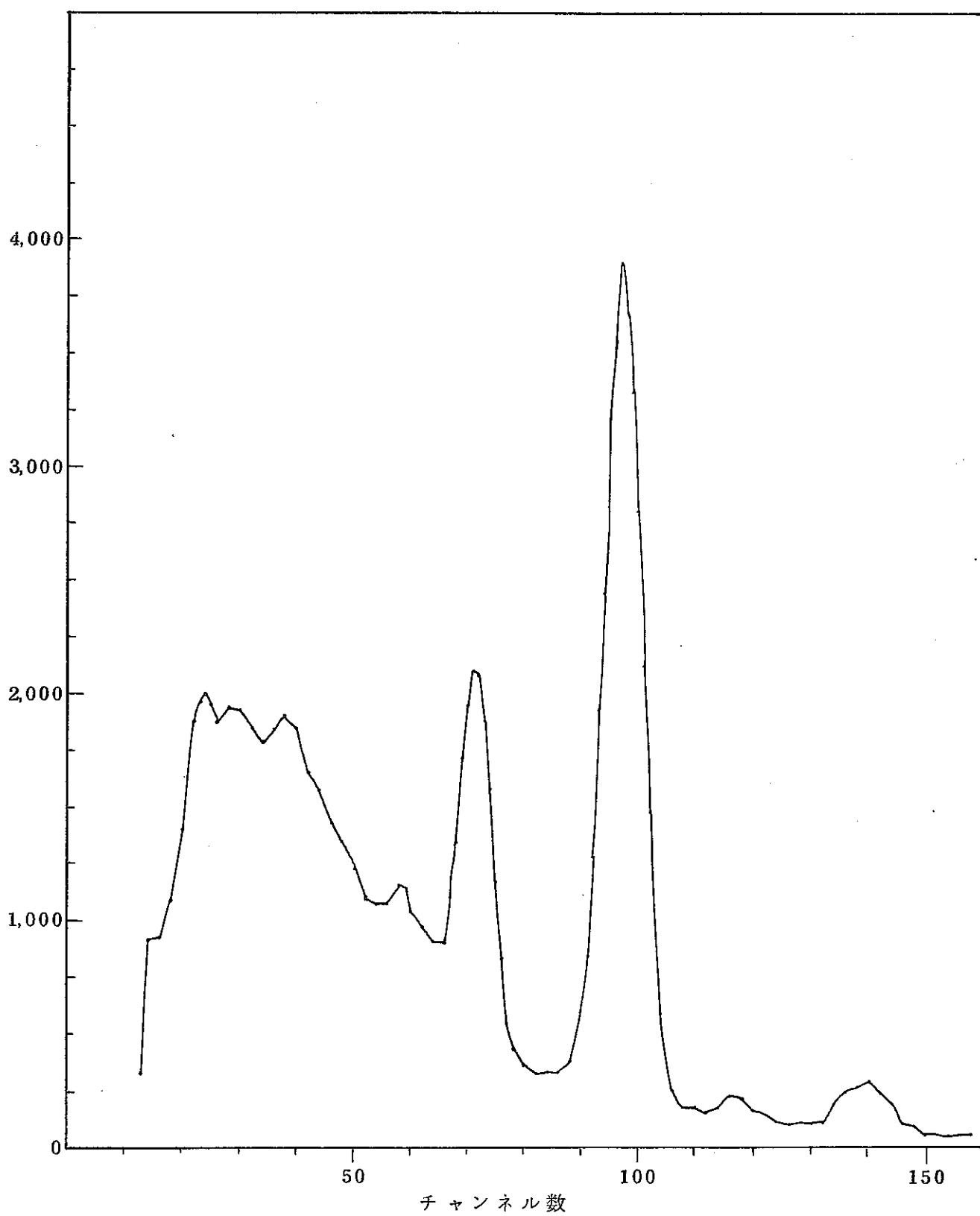


図 4-23 流出液のスペクトル（90 時間後）

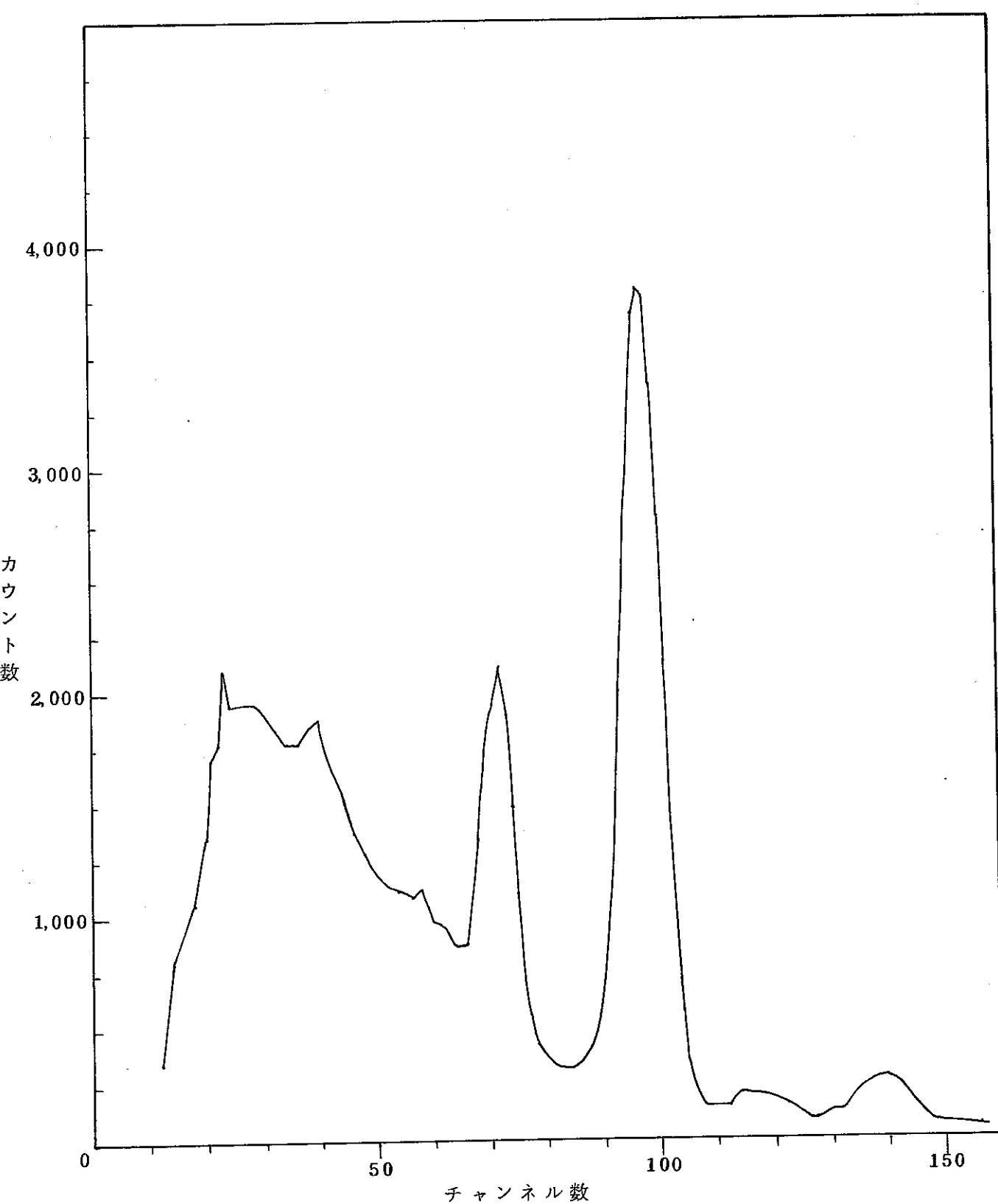


図 4-24 流出液のスペクトル (100 時間後)

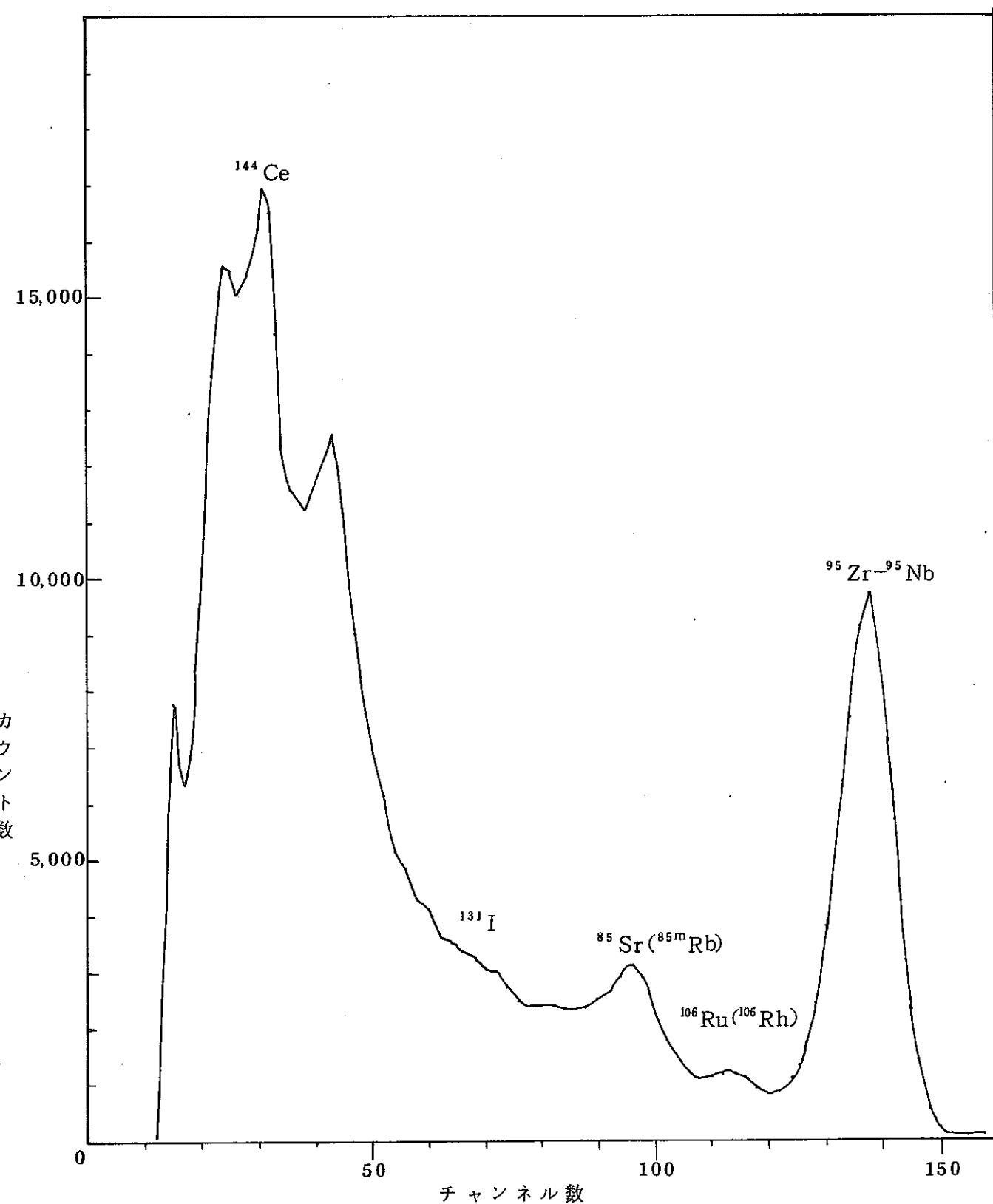


図 4-25 使用済活性炭のスペクトル

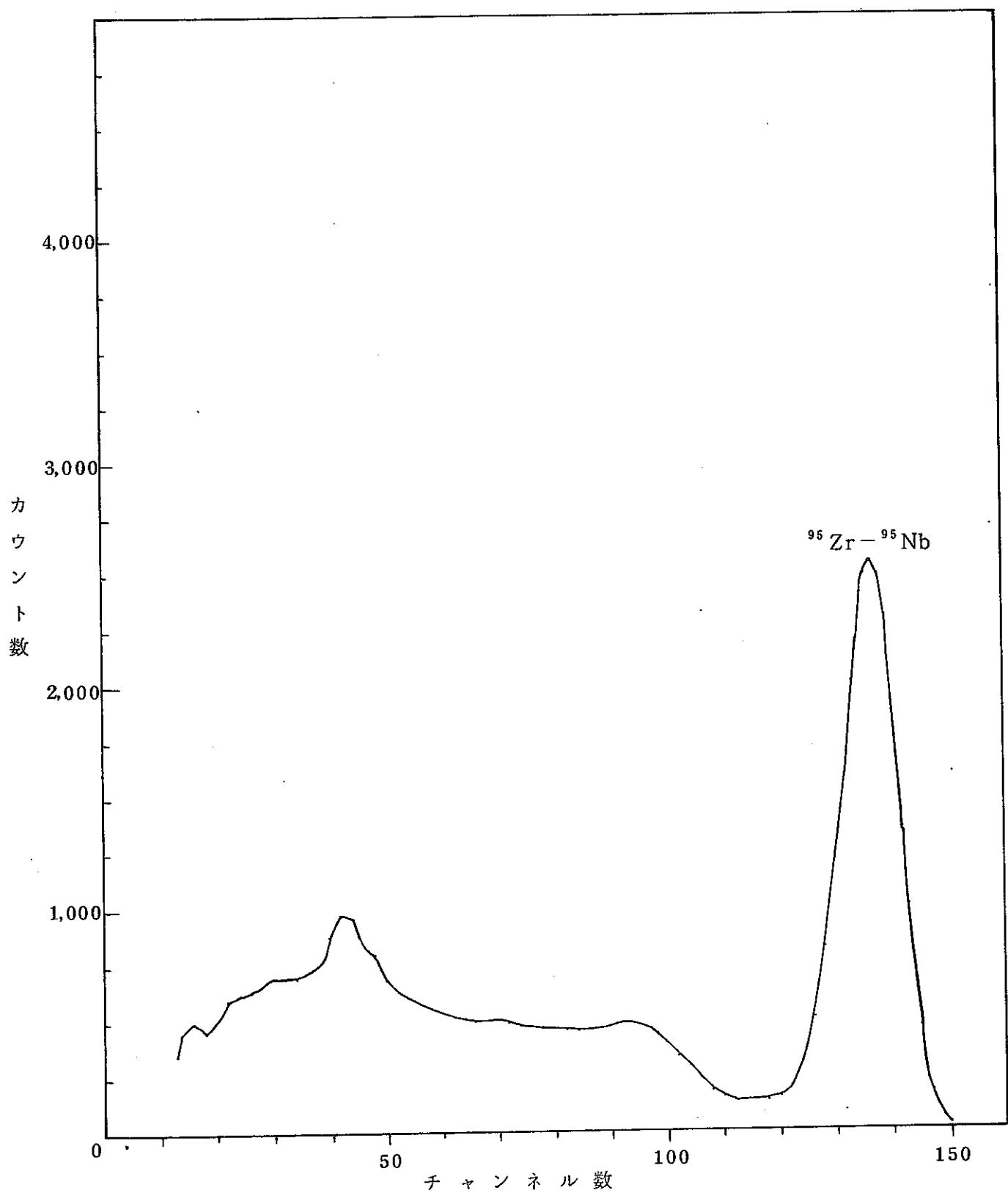


図 4-26 使用後の原液貯槽のスペクトル

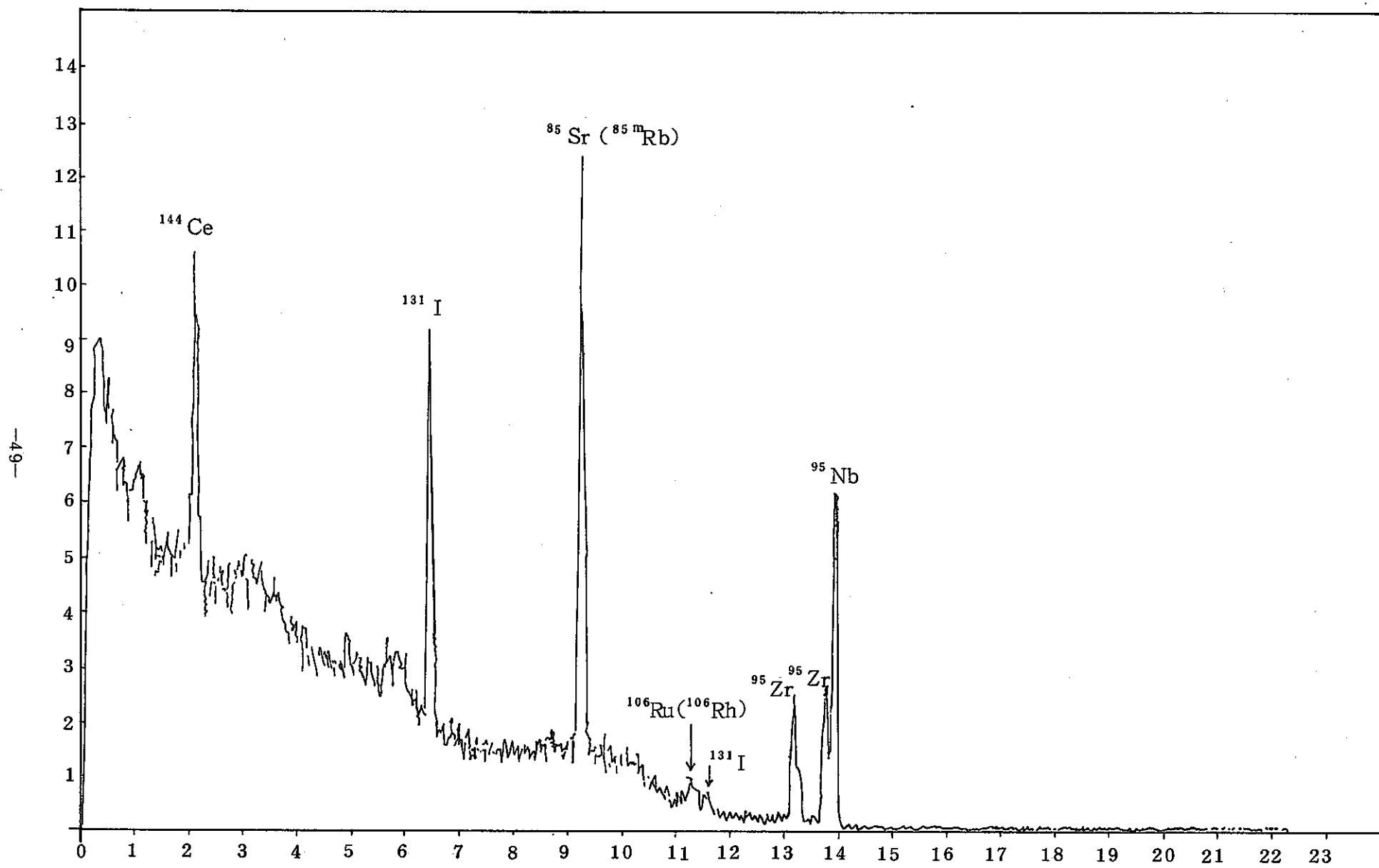


図 4-27 Ge(Li)による原液のスペクトル

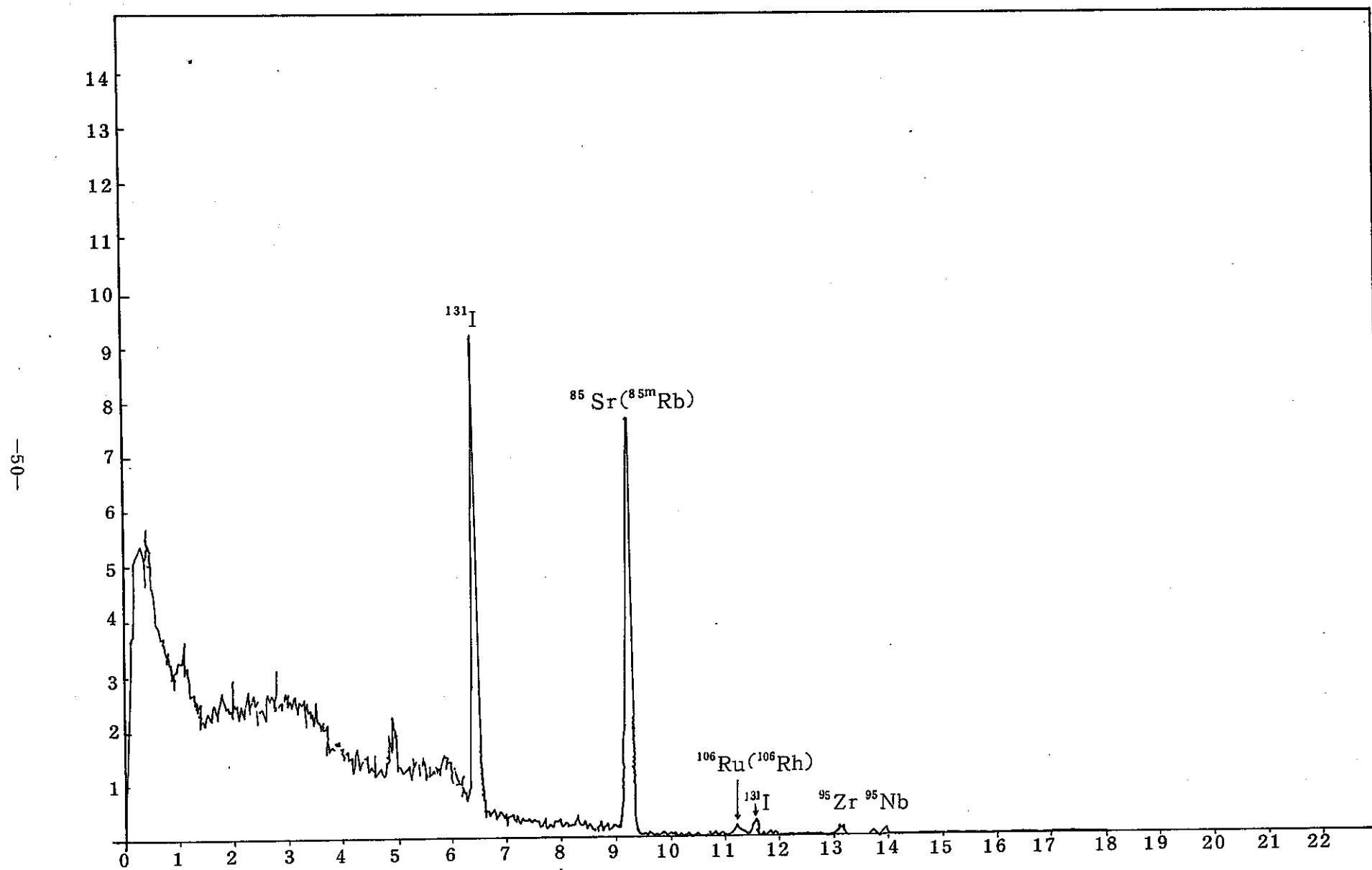


図 4-28 Ge(Li) による流出液のスペクトル (10 時間後)

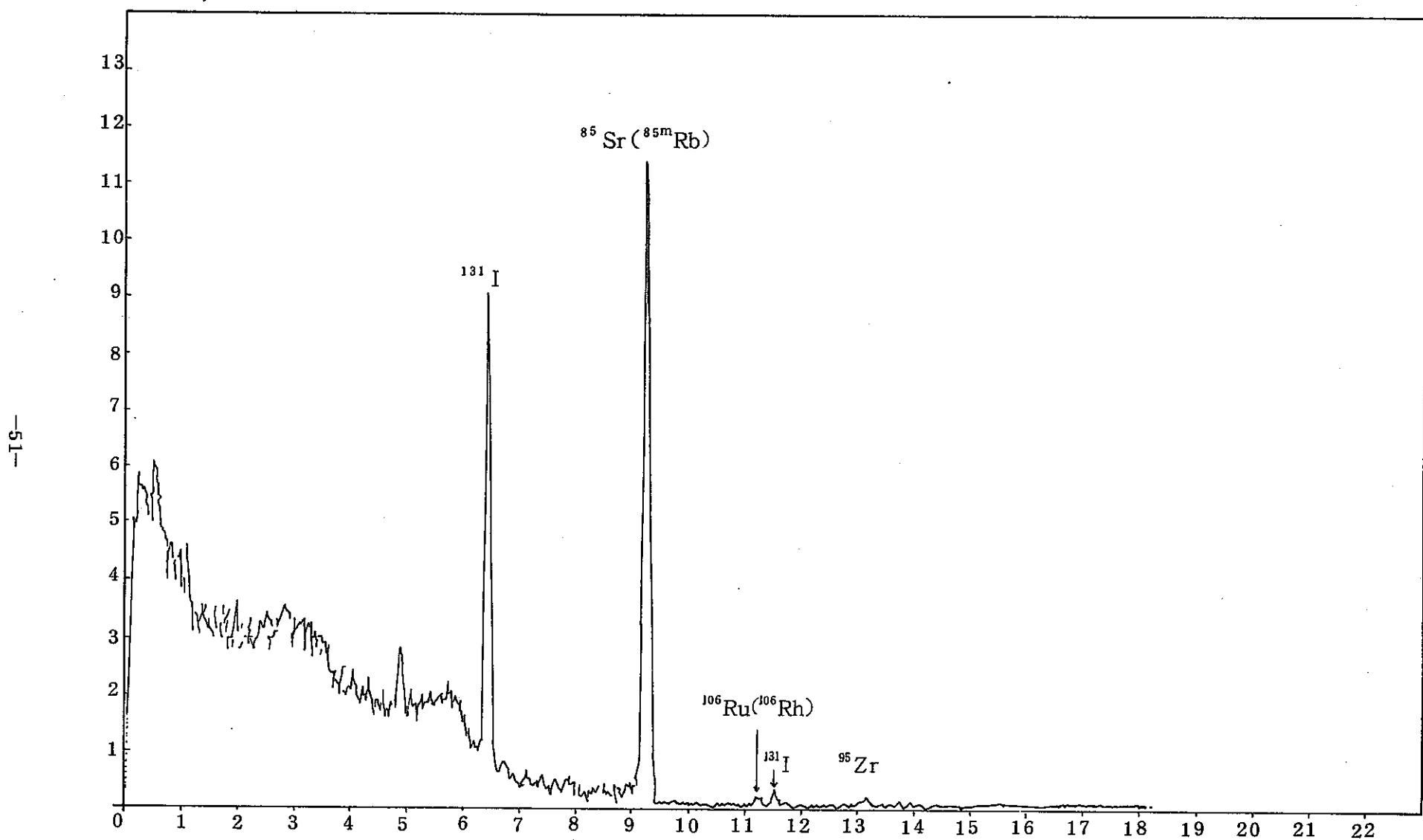


図4-29 Ge(Li)による流出液のスペクトル(50時間後)

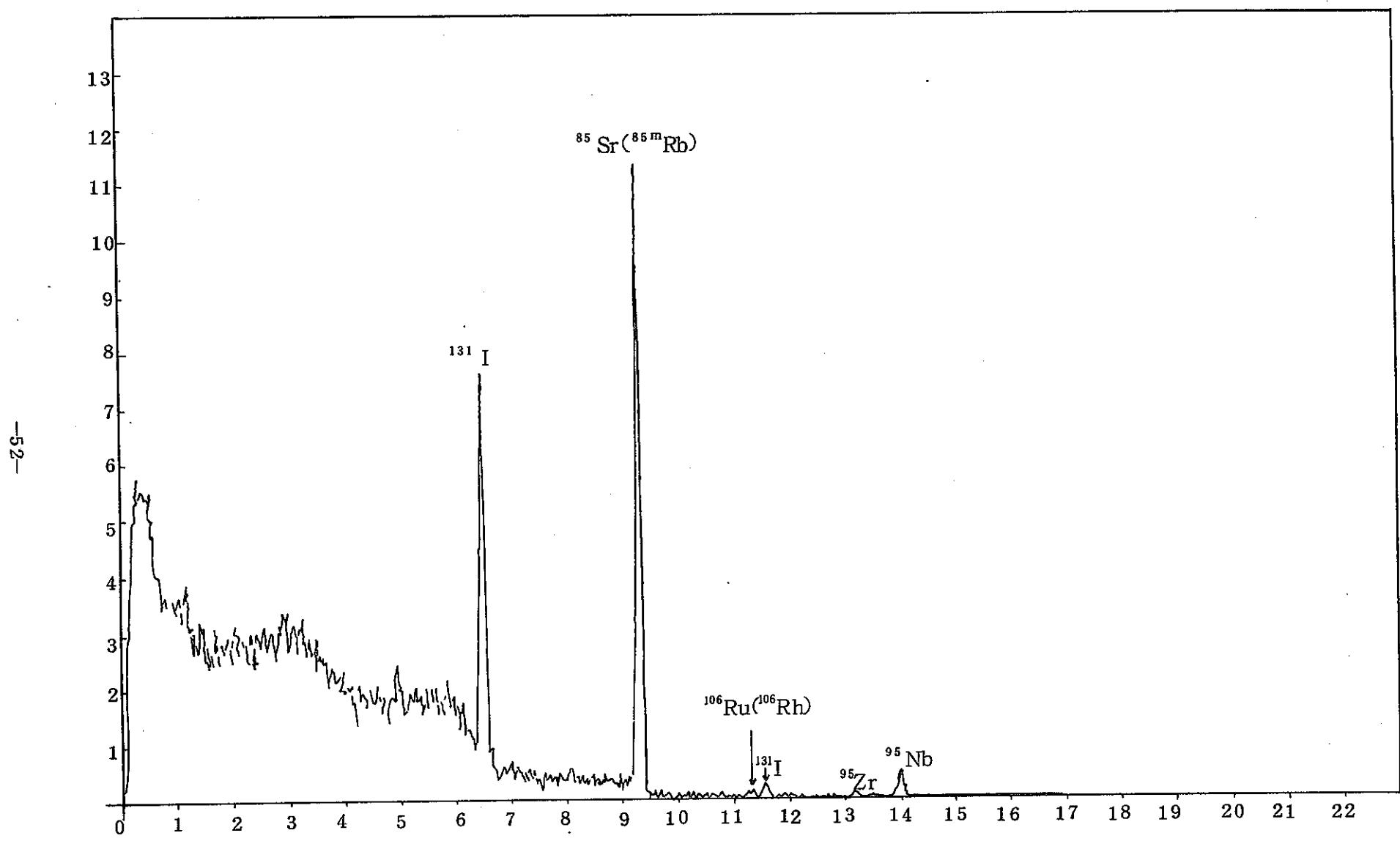


図 4-30 Ge(Li) による流出液のスペクトル (100 時間後)

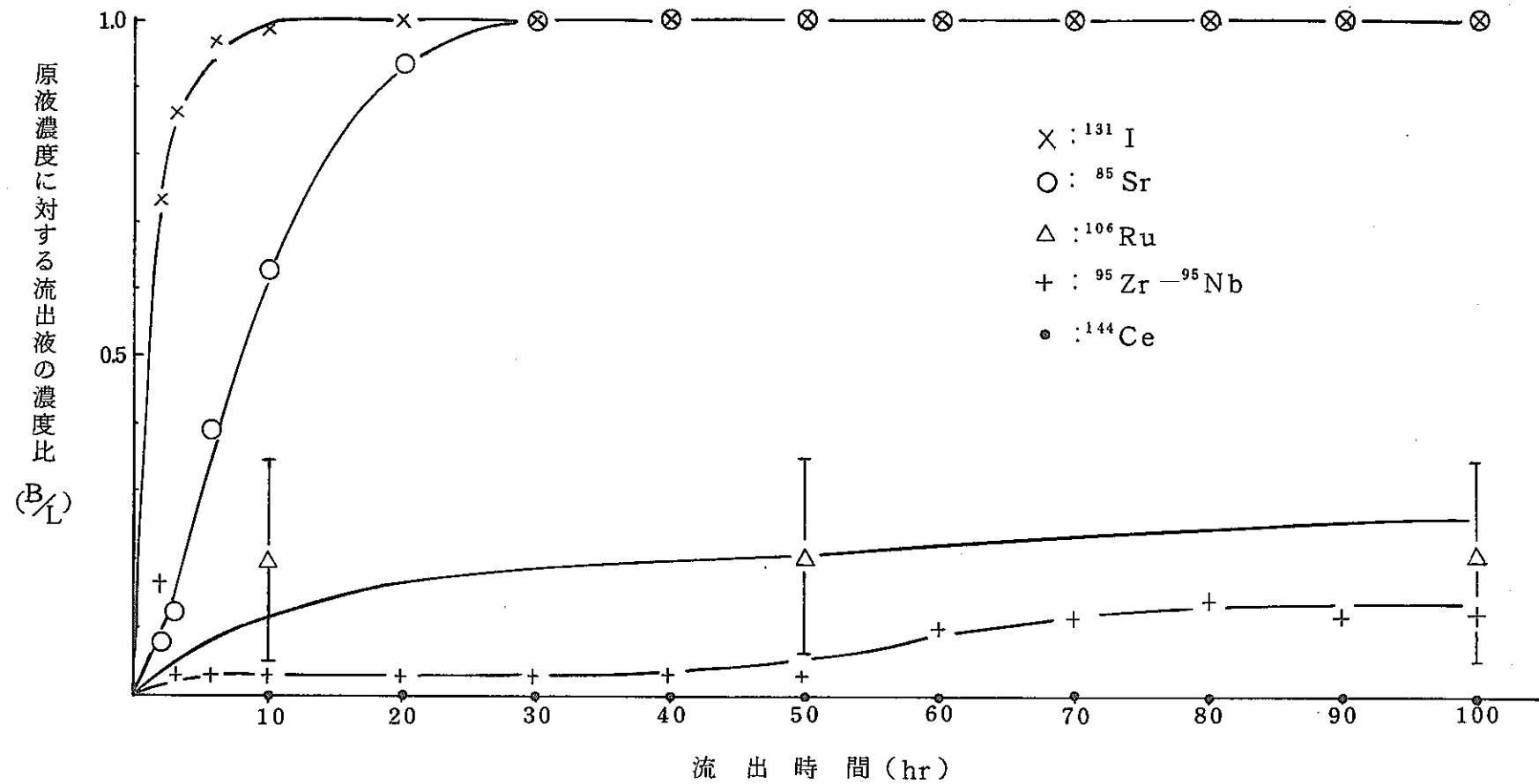


図 4-31 連続式試験から求めた核種の破過曲線

第5章 コンピュータシミュレーション

拡散方程式を基礎式とするコンピュータプログラムを用いて、回分式試験の結果から各核種の粒子内拡散係数を求めた。

次に、この拡散係数の値を用いて、C炭を充填した場合の連続式試験における破過曲線をコンピュータでシミュレートした。

拡散係数は吸着の経時変化から求められるため、C炭を用いた場合のシミュレーションしか行なうことが出来なかつた。

シミュレーションのインプット条件は次の通りである。

密 度	(g/ml)	0.43
空 隙 率		0.5
粒 径 (mm)		1
カ ラ ム 長 (m)		1
線 速 度 (m/hr)		5
溶質拡散係数 (cm^2/sec)		5×10^{-6}
液 比 重 (g/cm^3)		1.02
粘 度 (cp)		1
核 種 濃 度 ($\mu\text{Ci}/\text{ml}$)		
	^{131}I	2.0×10^{-3}
	^{85}Sr	4.0×10^{-3}
	^{106}Ru	5.5×10^{-3}
	$^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$	3.1×10^{-3}
	^{144}Ce	3.82×10^{-3}

^{131}I , ^{85}Sr , ^{106}Ru , $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$, ^{144}Ce の破過曲線をコンピュータでシミュレートした結果を図 5-1 ~ 5 に示す。又、これらのカラム下端における破過曲線を一枚の図に示すと図 5-6 の通りとなる。

^{131}I , ^{85}Sr の破過曲線は急激な立上りを示し、約 50 時間でほぼ完全に破過している。

^{106}Ru は緩慢に上昇する破過曲線となっており、100 時間後でも約 80% しか破過していない。

一方、 $^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$, ^{144}Ce は 100 時間後でも破過は起っていない。

これら各核種の挙動は、一般的には粒子内核散係数と平衡吸着量の大きさで説明できる。即ち、拡散係数が大きければ破過のはじまりは遅く、平衡吸着量が大きければ完全破過は遅い。

本研究による拡散係数と回分式試験で得られた平衡吸着量を表5-1に示す。

表5-1 核種の活性炭（C炭）に対する拡散係数と平衡吸着量

核種	粒子内拡散係数 (cm ² /sec)	平衡吸着量 (g/g) (初濃度が~10 ⁻³ μCi/mlの場合)
¹³¹ I	9.3 × 10 ⁻⁹	2.08 × 10 ⁻¹²
⁸⁵ Sr	7.23 × 10 ⁻⁹	2.11 × 10 ⁻¹¹
¹⁰⁶ Ru	1.2 × 10 ⁻⁹	8.24 × 10 ⁻¹⁰
⁹⁵ Zr - ⁹⁵ Nb	1 × 10 ⁻⁸	7.58 × 10 ⁻¹¹
¹⁴⁴ Ce	5 × 10 ⁻⁸	7.83 × 10 ⁻¹⁰

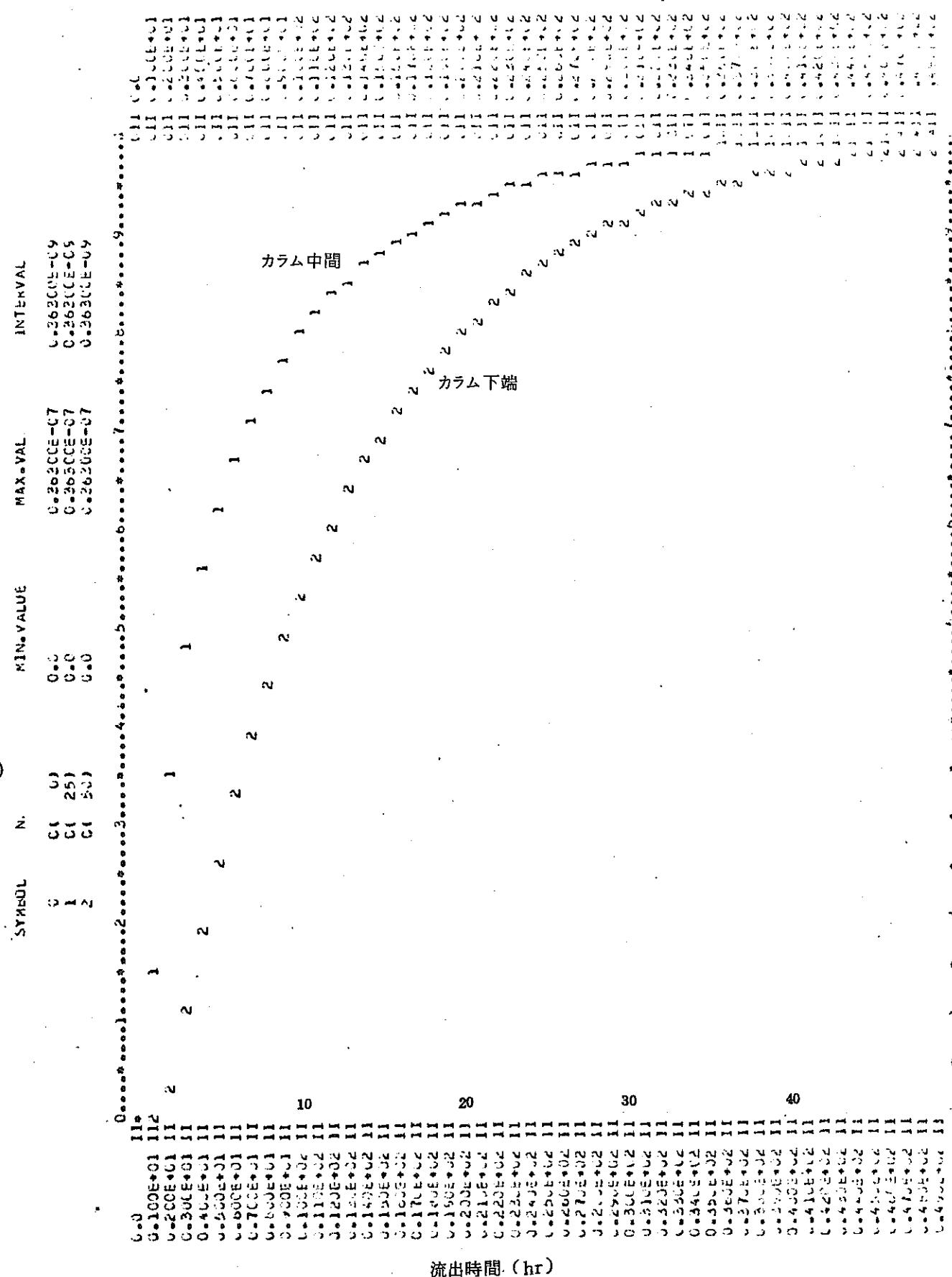
表5-1より¹³¹I, ⁸⁵Srは平衡吸着量が小さいので完全破過は早くなる。¹⁰⁶Ruは平衡吸着量は大きいが、拡散係数が小さいので破過のはじまりの早い緩慢な破過曲線となる。

⁹⁵Zr - ⁹⁵Nb, ¹⁴⁴Ceはいずれの値も大きいので破過のはじまりも終りも遅い。

実験に用いた¹⁰⁶Ruの化学形はクロロ錯体であり、分子が大きいため拡散係数は小さくなつたと考えられる。再処理工程で発生するRuはニトロシル錯体であると言われているので、クロロ錯体とほぼ同様の挙動を示すと思われる。

コンピュータシミュレーションは拡散係数を求める必要上、C炭についてしか行えなかつた（連続実験はK炭について行なつた。）。従つて、同一の活性炭について実際の連続実験とシミュレーションの結果を比較することは出来なかつた。しかし、K炭はC炭よりも全核種に亘り吸着性能が劣ることを考慮すると、図4-32と図5-6との比較からコンピュータシミュレーションは連続式試験における核種の挙動を予測するのに充分有効と考えられる。

原液濃度に対する流出液の濃度比 (%)

図 5-1 計算機による破過曲線 (¹³¹I)

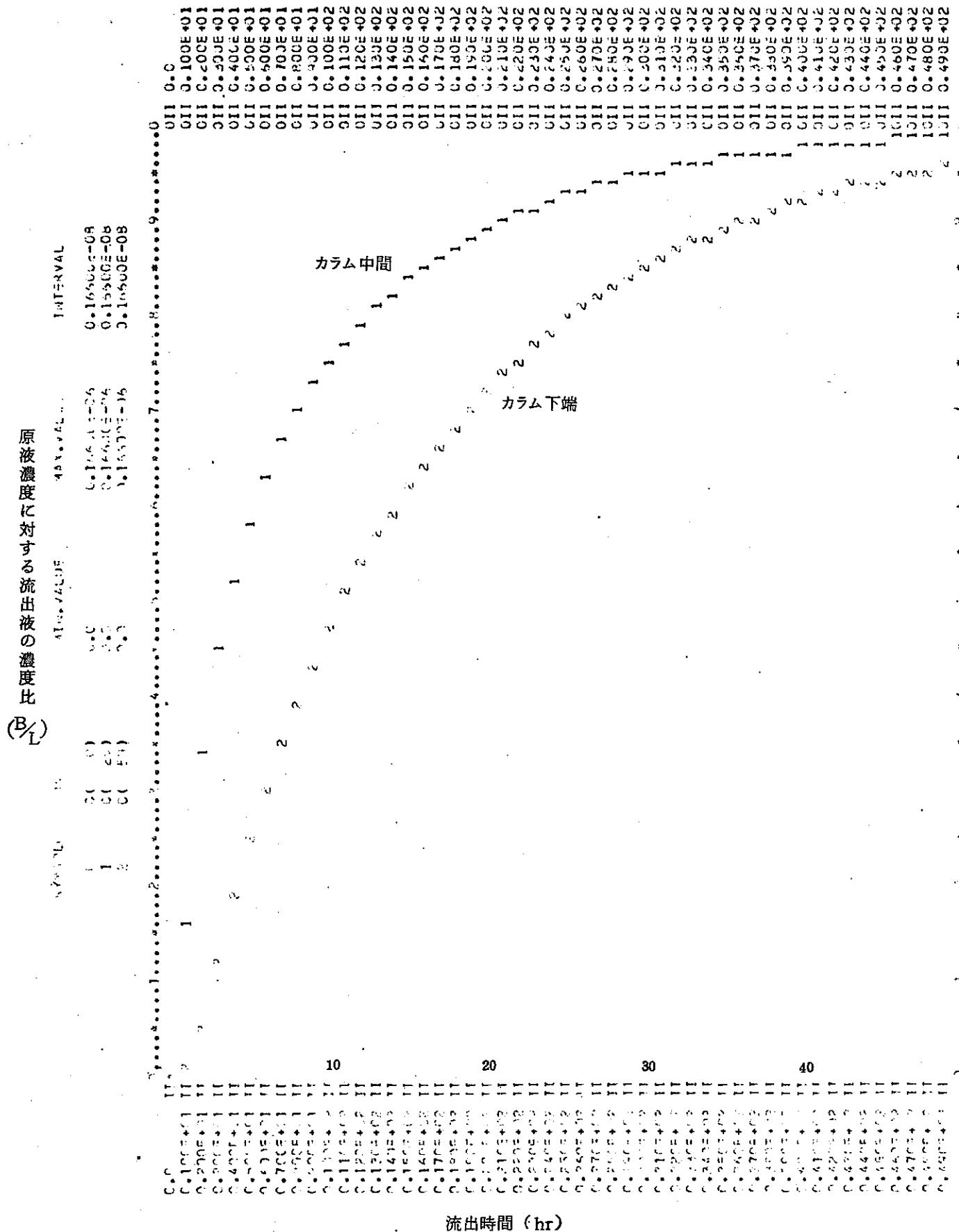
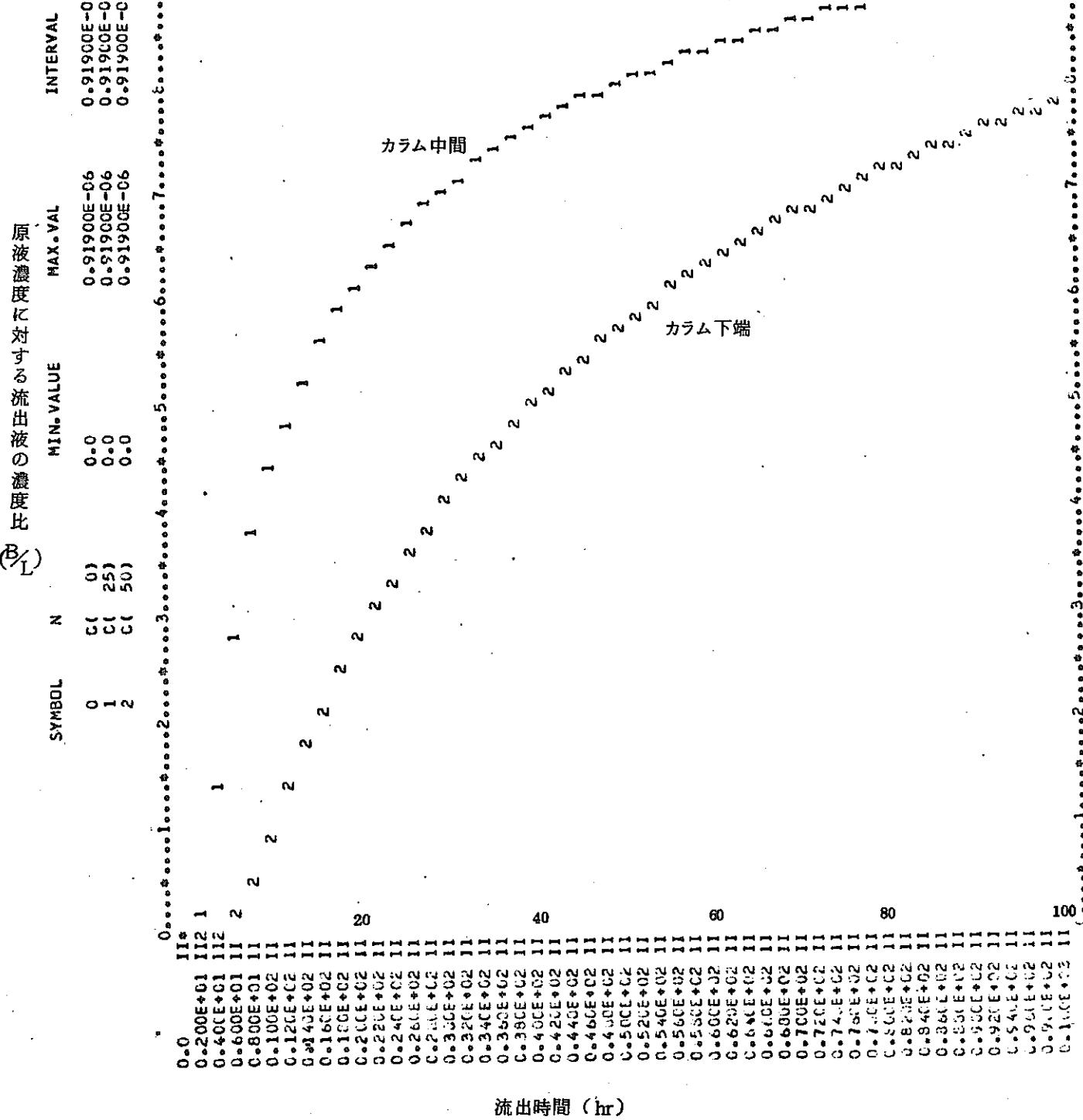


図 5-2 計算機による破過曲線 (^{85}Sr)

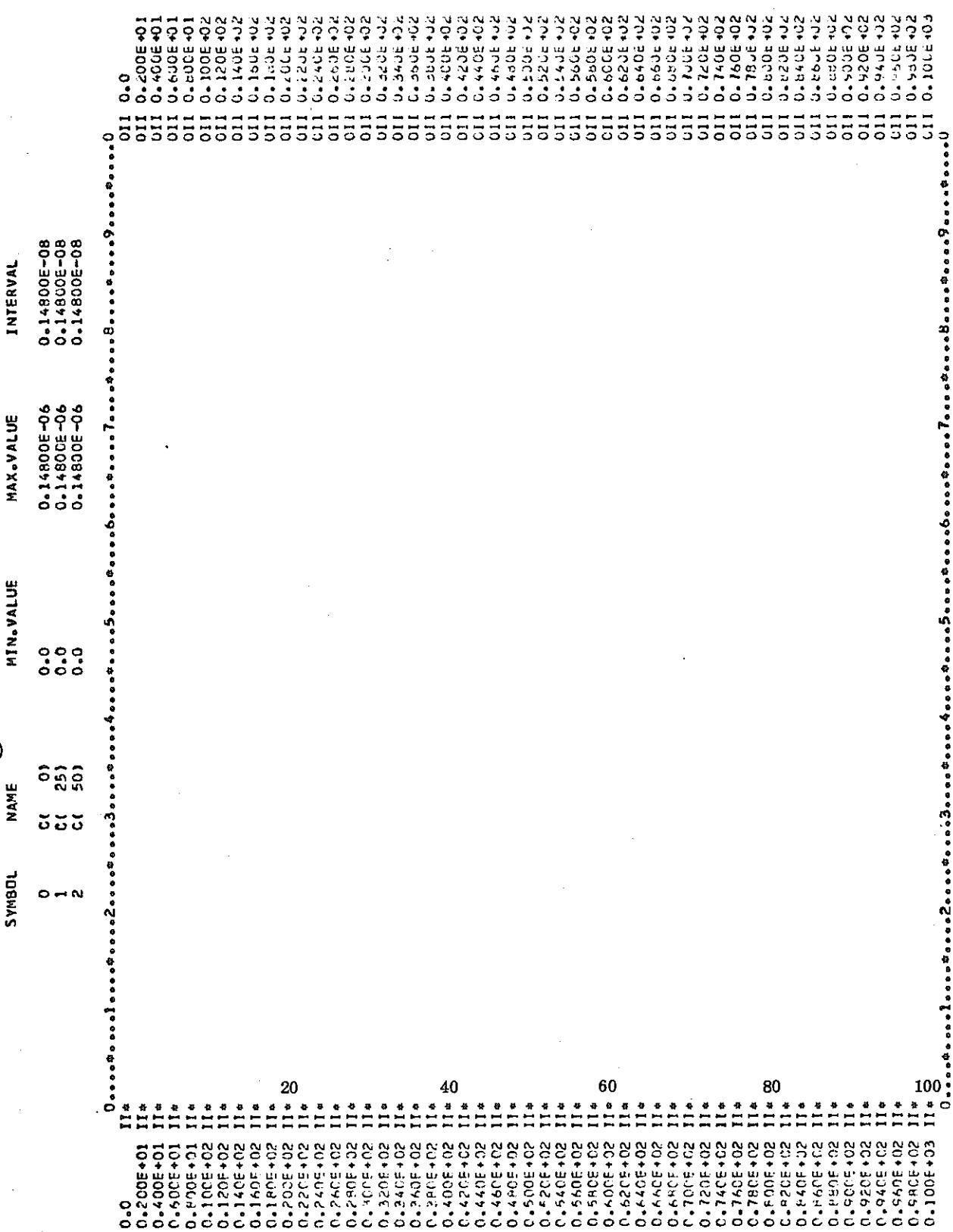
図 5-3 計算機による破過曲線 (¹⁰⁶Ru)

原液濃度に対する流出液の濃度比
(B/L)

MIN VALUE

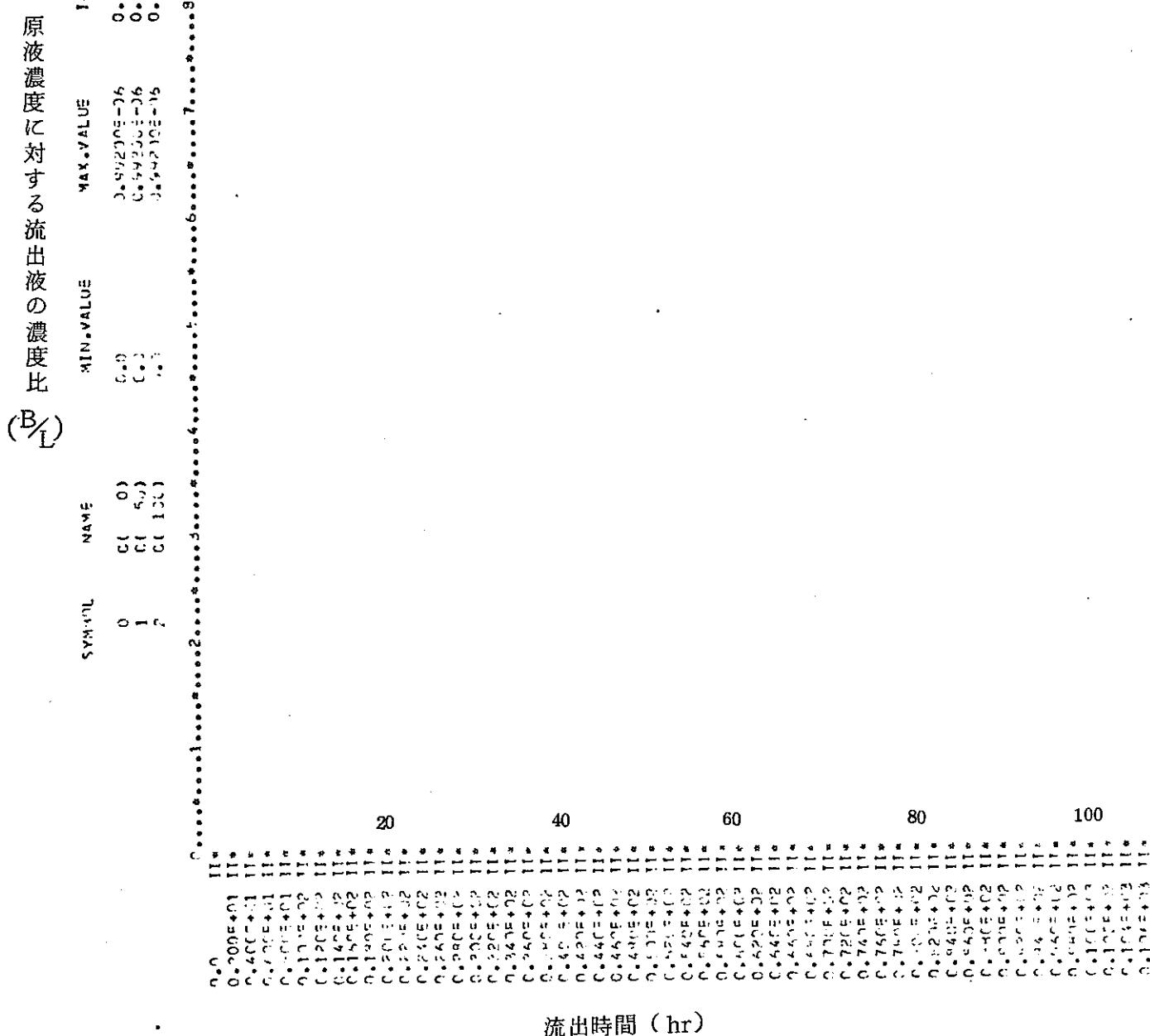
INTERVAL

MAX VALUE



流出時間 (hr)

図 5-4 計算機による破過曲線 ($^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb}$)

図 5 - 5 計算機による破過曲線 (^{144}Ce)

-61-

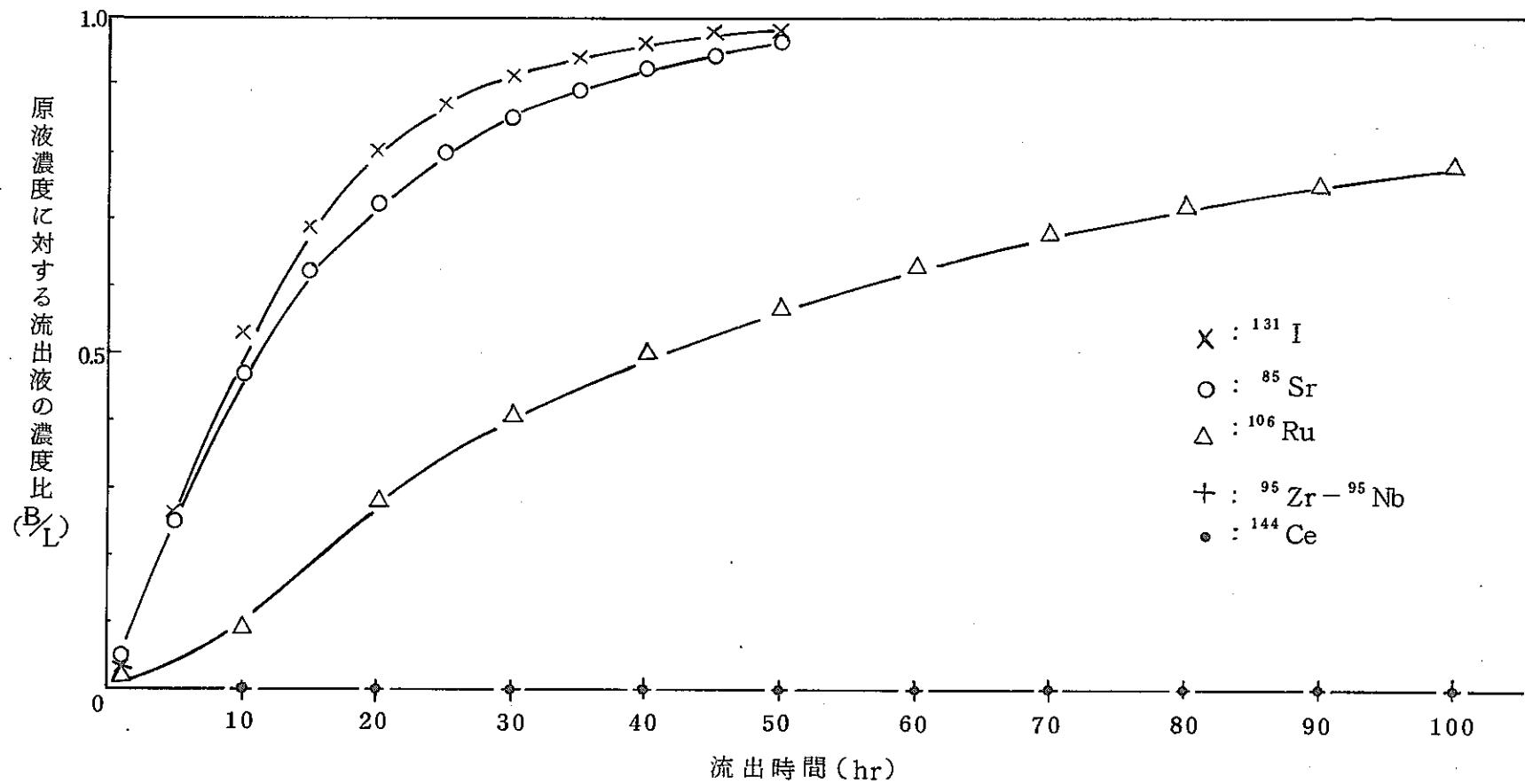


図 5-6 コンピュータシミュレーションによる破過曲線

第6章 総括

再処理施設内のC施設における放出廃液活性炭処理時のF.P.の挙動について回分式と連続式の試験を行なった。

又、回分式の結果に基づいて連続式のコンピュータシミュレーションも行なった。これらの結果から次のように述べることができる。

- (1) 回分式試験の結果、全ての核種はK炭よりもC炭によく吸着する。この吸着のしやすさの順序はC炭、K炭とも

$^{144}\text{Ce} > ^{95}\text{Zr} - ^{95}\text{Nb} > ^{106}\text{Ru} > ^{85}\text{Sr} > ^{131}\text{I} > ^{137}\text{Cs}$ である。

この順序は連続式試験(K炭)の結果でも同様である。

- (2) 連続式試験(K炭)とコンピュータシミュレーション(C炭)の結果を比較すると、破過曲線は各核種についてかなりよい一致を示し、コンピュータシミュレーションは連続式の結果を予測するのに充分有効である。

- (3) 破過曲線は核種によってかなり異なる。

^{131}I , ^{85}Sr の破過曲線は急激な立ち上がりを示し、短時間で完全破過する。

^{106}Ru の破過の始まりは早いが、完全破過は遅い。

^{95}Zr - ^{95}Nb , ^{144}Ce は破過の始まりは遅く、完全破過も遅い。

これら各核種の挙動は、粒子内拡散係数と平衡吸着量の大きさによって説明することができる。

- (4) TBP, NaNO₃の吸着へ及ぼす影響を ^{85}Sr について調べた結果、TBP, NaNO₃による影響はほとんどない。