

京都大学原子炉実験所 正員 古屋伸芳男

1. 緒言

原子力発電炉をはじめとする大型の動力用原子炉の運転に際して、使用済燃料は再処理を必要とし、それに伴って核分裂生成物を含む中レベルなうびに低レベル放射性廃水が生じるが、その量が著しく大量であるため蒸発濃縮法、イオン交換法および凝集沈殿法などを中心とする従来の放射性廃水処理法では、その経済的処理はきわめて困難である。このため、現在、核燃料再処理設備をもつ国々では、これら大量の中レベルあるいは低レベル放射性廃水と不完全な処理の後、大規模な放射線モニタリングを実施しつつ、地中への注入廃棄、河川あるいは海洋への投棄によって処分している¹⁾。しかしながら、本邦では、そのような地中廃棄に適するべき地には乏しいことや海産物が国民の主要な蛋白質源であることなどの理由から、いずれの廃棄法も実施がきわめて困難である²⁾。

したがって、とくに本邦においては、核燃料再処理の実施に当っては、これら大量の放射性廃水を迅速にしかも完全に処理することのできる新しい処理法の開発が強く望まれている³⁾。

選択浮上法は、従来主として有用鉱物の選別法の一つとして発達したものであるが、この方法は水溶液中に含まれる微量物質を泡沫によってきわめて短時間に分離除去しうる特性を有しているので核燃料再処理廃水への適用性を検討することは、重要な意義があるものと考えられる。

選択浮上法によって核燃料再処理廃水中の長寿命核分裂生成物を除去した報告は、まだほとんど見出すことができないが、著者は既報^{4),5)}において選択浮上法は従来の処理法と異り、処理容量が著しく大きく、処理後残留する放射性スラッジ量も少量であり、適切な共沈剤および捕集剤の選択によって¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁰⁶Ru, ¹⁴⁴Ce および ⁹⁵Zr などの長寿命核分裂生成物を効果的に除去できること、なごびに泡沫分離のような特殊な合成界面活性剤を必要とせず、その使用量も著しく少量であることなごびのすぐれた特性を持ち、大量の中レベルおよび低レベル放射性廃水の処理に適用できることを明らかにした。

本報では、以上の観点から、¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁴⁴Ce, ¹⁰⁶Ru および ⁹⁵Zr を既報の浮上分離結果にもとづいて分類し、各類を浮上法によって選択的に除去する方法について報告する。

2. 浮上特性による長寿命核分裂生成物の分類

長寿命核分裂生成物を既報の浮上特性によって分類するとオ1表に示すようになる。すなわち、オ

1類には半減期30年の¹³⁷Csが属し、pH 3.0~5.5においてフェロシアン化銅およびオクタデシルアミンアセテート(ODAAと略記)を用いて浮上分離される。またオ2類には半減期1年未満の¹⁴⁴Ce, ¹⁰⁶Ru および ⁹⁵Zr の3核種が属し、水酸化オ2鉄あるいは水酸化コバルトおよ

オ 1 表

類	核 種	共 沈 剤	捕 収 剤	活 性 剤	3.0pH
第1類	¹³⁷ Cs	フェロシアン化銅	ODAA		3.0~5.5
第2類	¹⁴⁴ Ce ¹⁰⁶ Ru ⁹⁵ Zr	水酸化第2鉄	NaOH		6.0~8.0
		水酸化コバルト	NaOH		10.5~11.5
第3類	⁹⁰ Sr	リン酸カルシウム	ナフチン酸 ナトリウム	シュウ酸 カルシウム	10.5~11.0

がオレイン酸ナトリウムを用いて浮上分離される。その際の適切なpHは、それぞれ6.0～8.0および10.5～11.5である。

オス類には半減期27年の ^{90}Sr が属し、pH10.5～11.0においてリン酸カルシウム、ナフテン酸ナトリウム、シュウ酸カルシウムを用いて浮上分離される。

3. 選択浮上分離効率

廃水中の*n*種類の核種を*m*段の選択浮上操作によって、除去する際の浮上分離効率は、つぎのような4効率によって表される。

$$R_j = \left(1 - \frac{T_m \cdot t_{mj}}{T_0 \cdot t_{0j}}\right) \times 100 (\%) \quad (1)$$

$$R_{ij} = \frac{(T_{i-1} \cdot t_{i-1,j} + \Delta T_{i-1} \cdot \tau_{i-1,j}) - (T_i \cdot t_{ij} + T_i \cdot \tau_{ij})}{T_0 \cdot t_{0j}} \times 100 (\%) \quad (2)$$

$$R_i = \frac{\sum_{j=1}^n (T_0 \cdot t_{0j} \cdot R_{ij})}{\sum_{j=1}^n T_0 \cdot t_{0j}} \quad (3)$$

$$R = \sum_{i=1}^m R_i \quad (4)$$

ここに、 R_j = *j*核種に対する総括浮上効率、 R_{ij} = *i*段における*j*核種に対する浮上効率、 R_i = *i*段における全放射能除去効率、 R = 全段にわたる総括放射能除去効率、 T_0 = 原廃水量、 T_i = *i*段における処理液量、 ΔT_i = *i*段におけるスラッジ液量、 t_{ij} = *i*段での処理液中の*j*核種の放射能濃度、 τ_{ij} = *i*段におけるスラッジの放射能濃度である。

4. 試料および試薬

核燃料再処理廃水の水质は、多岐にわたっているが、本実験では、Purex廃水と類似したイオン組成をもつ模擬廃水を使用した⁵⁾。

共沈試薬には試薬特級硝酸銅、塩化亜鉄、塩化コバルト、塩化カルシウム、リン酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、フェロシアン化カリウムを10000 ppm水溶液として使用した。

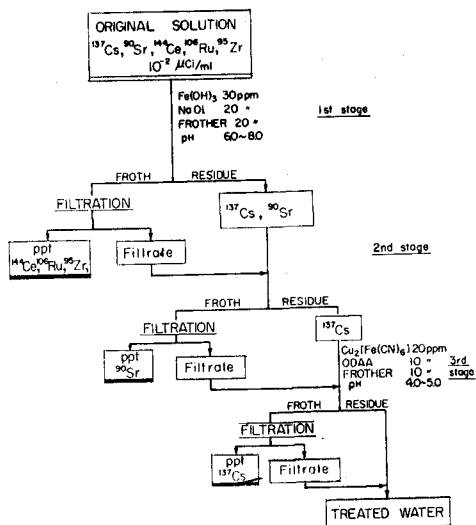
捕集試薬としては、オクタデシルアミンアセテート、オレイン酸ナトリウム、ナフテン酸ナトリウムの5000 ppm溶液を使用した。pH調節には、1N水酸化ナトリウム溶液および1N硝酸を用いた。

5. 実験方法

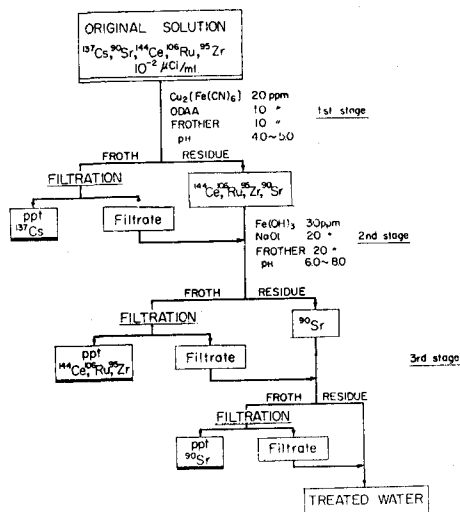
浮上装置には容量100 lのMKF-K15型浮選機を、また条件槽には容量70 lのデンバー型コンデンショナーを用いた。

毎分20 lの模擬廃水を条件槽にフィードし、試薬条件をヒヒのえた後、さうに浮選機にフィードし、生じる泡沫を捕集した。

長寿命核分裂生成物の選択的捕集の順序については、オス表の分類にしたがって、つぎの2つの場



オ 1 図



オ 2 図

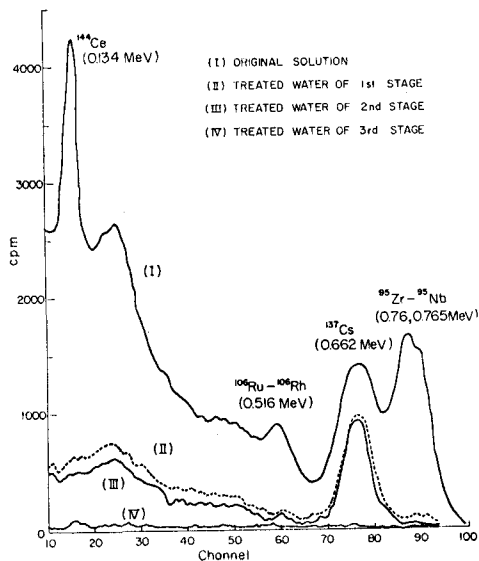
合について検討した。すなわち、オ 1 図はオ 1 段においてオ 2 類 ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{95}Zr を捕集し、オ 2 段で ^{90}Sr をさらにオ 3 段で ^{137}Cs をそれぞれ捕集する。またオ 2 図ではオ 1 段で ^{137}Cs を、オ 2 段で ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{95}Zr を、オ 3 段で ^{90}Sr を捕集する。

試料の放射能はつぎのようにして測定した。処理水の一定量をホステンレス皿上で蒸発乾固し、TMC製の100チャンネル線スペクトロメータによって線スペクトルを測定するとともに、湿式の化学分析法によって核種を分離した後、GMカウンターでβ放射能を測定し、標準試料のβ放射能と比較して定量した。

6. 実験結果および考察

オ 3 図は、オ 1 図に示した捕集順序にしたがって長寿命核分裂生成物の選択浮上分離を行ない各核種の選択的除去を試みた結果である。曲線(1)は、放射能濃度0.1 μCi/mlの原標液廃水1mlをホステンレス皿上に蒸発乾固した試料について線スペクトルを測定したものである。 ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{95}Zr の光電吸収によるピーク(以下、光電ピークと略記)がそれぞれのエネルギー値の位置に表われている。曲線(2)は以上のような線スペクトルを示す原標液に対して30ppmの水酸化オ 2 鉄を共沈剤とし、オレイン酸ナトリウムを捕集剤としてpH 6.0で浮上処理を行ない、オ 2 類の ^{144}Ce , ^{106}Ru および ^{95}Zr を選択的に除去した際の処理液の線スペクトルを示したものである。 ^{144}Ce , ^{106}Ru , およ

オ 3 図



び⁹⁵Zrの光電ピークがいずれも著しく低下することから、これらオ2類の核種が、まとめて効果的に除去されることがわかる。¹³⁷Csの光電ピークは⁹⁵Zrのコンプトン連続帯が消えるため全体的に下方へ移動するが、その高さは低下していないことから¹³⁷Csは、ほとんど除去されないことがわかる。

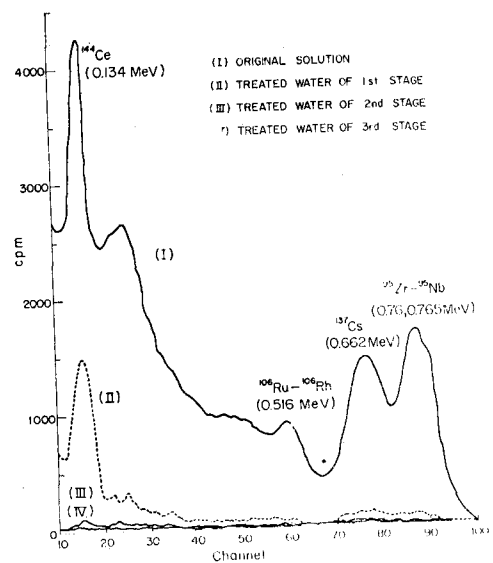
また、オ1段処理水中の各核種を分離定量して、オ1段での浮上率を算出すると、オ2表に示すように、¹⁴⁴Ce 98%、¹⁰⁶Ru 98%、⁹⁵Zr 99%が選択的に除去されるとともに、98%の¹³⁷Csおよび⁹⁰Srが処理水中に残留することが確かめられた。曲線(3)はオ1段処理水中に残留した⁹⁰Srを選択的に除去するために、リン酸カルシウム460ppm、シュウ酸ナトリウム420ppmおよびナフテン酸ナトリウム420ppmを用いてpH11.0でオ2段の浮上処理を行った際の処理水のお訴スベクトルである。曲線(2)と比較して¹³⁷Csの光電ピークには、変化がないが、¹³⁷Csの分離定量の結果2%の¹³⁷Csが除去されることがわかった。また、¹⁴⁴Ceと¹⁰⁶Ruについては、さらに1%が除去されることがわかった。⁹⁰Srについては、92%が選択的に除去されることが判明した。

曲線(4)は、オ2段処理水中に残留する96%の¹³⁷Csを除去するために、フェロシアン化銅20ppmを共沈剤としオクタデシルアミンアセテートを用いてpH5.0でオ3段の浮上処理を行った結果であるが、¹³⁷Csの光電ピークがほとんど消去されている。オ3段での¹³⁷Csの浮上率は95%であった。

オ4図はオ2図の捕集順序にたがって、オ1段で¹³⁷Csをオ2段で¹⁴⁴Ce、¹⁰⁶Ru、⁹⁵Zrを、またオ3段で⁹⁰Srを選択的に除去した結果である。曲線(1)~(4)は、原廃水、オ1~3段処理水のお訴スベクトルである。曲線(2)から明らかのようにオ1段においてフェロシアン化銅を用いて浮上処理すると、¹³⁷Csとともに¹⁰⁶Ru、⁹⁵Zrの光電ピークが同時に消去され、この方法は選択的除去が困難であることがわかる。

オ 2 表

NUCLIDE	1	2	3	4	5	
STAGE	¹³⁷ Cs	¹⁴⁴ Ce	¹⁰⁶ Ru	⁹⁵ Zr	⁹⁰ Sr	
1st Stage	2%	98	98	99	2	60%
2nd Stage	2	1	1	trace	92	19
3rd Stage	95	trace	trace	trace	5	20
	99%	99	99	99	99	99%



オ 4 図

オ 3 表

NUCLIDE	1	2	3	4	5	
STAGE	¹³⁷ Cs	¹⁴⁴ Ce	¹⁰⁶ Ru	⁹⁵ Zr	⁹⁰ Sr	
1st Stage	95*	trace	80	80	55	62*
2nd Stage	2	97	17	12	5	28
3rd Stage	trace	2	2	1	27	6
	97*	99	99	99	87	96*

文 献

- 1) 丸山正倫：日本原子力学会誌，8，p81（1966）
- 2) 三宅編「放射化学ハンドブック」p.594
- 3) 同上 p.597
- 4) 古屋伸：日本原子力学会誌，7，621（1965）
- 5) 古屋伸：日本原子力学会誌，11，198（1969）