技術報告

31. プルトニウム廃液の凝集沈殿処理

松鶴秀夫*, 小山和男**, 和達嘉樹*

(1971年 8月6日 受理)

(1972年 3月17日 再受理)

Treatment of Plutonium Liquid Wastes by Flocculation

By Hideo MATSUZURU, Kazuo KOYAMA and Yoshiki WADACHI

The treatment conditions of alkaline flocculation for acidic plutonium liquid wastes was studied, using ferric hydroxide and calcium phosphate as flocculants.

It was found that the decontamination factor DF for ferric hydroxide or calcium phosphate flocculation is about 10^3 when the plutonium concentration is $6.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$ under the treatment conditions of 500 ppm flocculant concentration, pH 10~13 and 0.1 M salt concentration. In order to obtain higher DF , repetition of treatment is proposed. It was observed that by one repetition of flocculation (ferric hydroxide-ferric hydroxide and ferric hydroxide-calcium phosphate), the DF is enhanced up to 10^5 or more when the plutonium concentration is $1.6 \mu\text{Ci/ml}$ under the treatment conditions described above.

The above results should be useful in planning the treatment process for acidic plutonium liquid wastes by alkaline flocculation.

I. 緒 言

放射性廃棄物のうちプルトニウム廃棄物は最も危険度の高いものであり、その処理に際してはとくに安全性が要求される。

日本原子力研究所のプルトニウム研究施設より出るプルトニウム廃液**の多くは、プルトニウム濃度が $1 \times 10^{-3} \sim 1 \mu\text{Ci/ml}$ で、0.1~0.2 M の硝酸溶液である⁽¹⁾。そのため、有機物が混在すると処理法によっては、ニトロ化反応のような危険な反応が起こる可能性がある。それゆえアルカリ性での処理が望ましい。さらに、アルカリ性での処理は、酸性から中性にかけて種の溶存状態を示すプルトニウム⁽²⁾を、水酸化物という1つの形で取り扱えるという利点を有する。

これまで、放射性廃液の凝集沈殿による処理に関して多くの研究がなされてきたが^{(3)~(5)}、プルトニウムの凝集沈殿による処理についてはほとんどなされなかった⁽⁶⁾。そこで、アルカリ性でかつ中和により生ずる塩

が共存する場合の処理法として有利と考えられる、凝集沈殿による ^{239}Pu の処理について、主として凝集沈殿剤の使用条件を検討した。さらに、得られた結果にもとづいて、装置化に適合する処理プロセスを考えたので、ここに報告する。

II. 実験方法

実験プルトニウム廃液の本液として、 ^{239}Pu の濃度 $0.13 \mu\text{Ci/ml}$ の0.2 M 硝酸水溶液を用いた。凝集沈殿実験は、その5 ml を容量250 ml のガラス製容器に採り、所定の濃度の凝集沈殿剤(水酸化第二鉄、リン酸カルシウム**), および塩として硝酸ナトリウムまたは塩

* 日本原子力研究所(Japan At. Energy Res. Inst.)

** 大日本塗料(株)(Dai Nippon Teryo Co. Ltd.)

*** 金属 ^{239}Pu を鉍酸に溶解して実験に使用したものであるから、核分裂生成物を含まない。

*** 水酸化第二鉄凝集体は塩化第二鉄から調製、リン酸カルシウム凝集体は塩化カルシウムとリン酸ナトリウムをモル比1:1.5で調製⁽⁷⁾。

化ナトリウムを添加し、水を加えて溶液の全容量を100mlとして行なった。その際、溶液の酸性度は水酸化ナトリウムで調整した。これを室温にて100 rpmで10 min間攪拌し、一定時間静置後上澄液0.2 mlを容量ピペットで直径2.5cmのステンレス鋼製試料皿に採り、赤外線ランプで乾燥後、薄窓型ガスフローカウンタを用いて残存放射能を測定した。この際、共存塩による α 線の自己吸収の補正を行なった上、廃液処理前後の放射能計数率の比から、次式に従って除染係数を求めた。

$$\text{除染係数}(DF) = \frac{\text{処理前の放射能計数率(cpm/ml)}}{\text{処理後の放射能計数率(cpm/ml)}}$$

2回処理の実験には $1.6\mu\text{Ci/ml}$ のプルトニウム濃度の実験廃液を用いた。なお、本実験に使用した試薬はすべて市販の特級品である。

Ⅲ. 結果と考察

アルカリ性で使用する凝集沈殿剤は種々考えられるが、本実験では水酸化第二鉄とリン酸カルシウムを選び、その使用条件を求めた。すなわち、水酸化第二鉄およびリン酸カルシウム凝集は、一般に放射性廃液の処理に広く用いられ、アルカリ性で加水分解して水酸化物を形成する核種の除去に良好な結果を与えることが知られている⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

まず、処理におけるpHの選定であるが、これは安定な凝集体を生成させ、良好な除染係数を得る上で重要なことである。プルトニウム廃液のアルカリ性での凝集沈殿実験では、pHを10から13まで変化させて除染係数へのpHの影響を調べた。その結果をFig. 1に示す。

この場合の凝集沈殿剤濃度は500 ppm、塩濃度は硝酸ナトリウムで0.1M、静置時間は1 hrである。Fig. 1より、水酸化第二鉄では処理pH10~13の範囲で除染係数はpHによらずほとんど一定であることがわかる。したがって、水酸化第二鉄によるプルトニウムの処理では、pH10~13の範囲で選択できる。リン酸カルシウムの場合、pH11以下で除染係数はわずかに減少するが、pH11~13の範囲で一定の除染係数を与える。それゆえ、処理におけるpHは11~13の範囲で選択し得る。しかしながらいずれの場合も、処理廃液のpHが高くなりすぎるとは、装置の腐食や処理済廃液の中和の点で不適當であり、実際の処理pHは11~12が適當と考えられる。

次に、凝集沈殿剤濃度と除染係数との関係を調べるため、処理pH11.5において、凝集沈殿剤濃度を20ppm

Fig. 1 Effect of pH on DF (room temp.)

Fig. 2 Effect of flocculant concentration on DF (room temp.)

から1,000 ppmまで変化させて除染係数を求めた。結果は Fig. 2 に示す。この場合のプルトニウム濃度は $6.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$ 、塩濃度は硝酸ナトリウムで0.1 M、静置時間は1 hr である。Fig. 2 より明らかなように、水酸化第二鉄およびリン酸カルシウム濃度の増加に伴って除染係数はそれぞれ増加するが、いずれの場合も凝集沈殿剤濃度500 ppm 付近から凝集沈殿剤濃度増加の除染係数への効果は飽和に近づく。したがって、実際上の見地から、いずれの凝集沈殿剤もその使用濃度は500 ppm 付近が適当であると考えられる。

一方、凝集体の沈降に必要な静置時間を求めるため、凝集沈殿剤濃度20 ppm から500 ppm について、静置時間1~48 hr の範囲で除染係数を求めた。結果は Fig. 3 および4 に示す。この場合のプルトニウム濃度は $6.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$ 、塩濃度は硝酸ナトリウムで0.1 M、処理 pH は11.5 である。Fig. 3 に示すように、水酸化第二鉄凝集では、実験した凝集沈殿剤濃度の範囲で除染係数は1 hr の静置時間ですでに一定に達している。Fig. 4 に示すように、リン酸カルシウム凝集の場合、除染係数は3 hr の静置時間で一定となるが、これはリン酸カルシウム沈殿の沈降速度が水酸化第二鉄沈殿に比べて遅いためである。以上により、水酸化第二鉄凝集では1 hr、リン酸カルシウム凝集では3 hr の沈降のために静置時間を要することが明らかとなった。

Flocculant: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, pH 11.5
 ^{239}Pu : $6.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$
 Fig. 3 Effect of sedimentation hour on DF (room temp.)

Flocculant: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, pH 11.5
 ^{239}Pu : $6.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$
 Fig. 4 Effect of sedimentation hour on DF (room temp.)

現在、日本原子力研究所から出ているプルトニウム実験廃液の多くは硝酸系であるが、一部には塩酸系の廃液も出る。これらの廃液を水酸化ナトリウムで中和してアルカリ性にする際、硝酸ナトリウムや塩化ナトリウムが生成される。したがって、これらの塩の共存が除染係数に与える影響を0.01~1.0 M の濃度範囲で調べ、その結果をTable 1 に示す。この場合の処理 pH は11.5、プルトニウム濃度は $6.5 \times 10^{-3} \mu\text{Ci/ml}$ 、凝集沈殿剤濃度は300 ppm、静置時間は1 hr である。水酸化第二鉄凝集では、塩化ナトリウムおよび硝酸ナトリウム濃度0.1 M と0.2 M で除染係数はほとんど一定であり、1.0 M の塩濃度では除染係数は減少している。ただし、塩濃度0.01 M で除染係数がとくに低いのは、この塩濃度では水酸化第二鉄がコロイド状に分散¹⁰⁾、凝集体の生成が充分でないためと考えられる。リン酸カルシウム凝集では、塩化ナトリウムは0.01~1.0 M の濃度範囲で除染係数に影響しないが、1.0 M の硝酸ナトリウムは除染係数を減少させる結果を与えている。

実験プルトニウム廃液の多くは $10^{-3} \sim 1 \mu\text{Ci/ml}$ 程度のプルトニウム濃度であるが、 $1 \mu\text{Ci/ml}$ 近くの放射能濃度になると、凝集沈殿剤濃度500 ppm での1回の処理では、希釈放出可能な $10^{-6} \mu\text{Ci/ml}$ の放射能濃度までに除染できない場合も考えられる。そこで、2回処

Table 1 Effect of salt concentration on *DF* (room temp.)

Flocculant	Salt concentration (M)	<i>DF</i>	
		NaNO ₃	NaCl
Fe(OH) ₃ 300 ppm	0.01	8	5
	0.1	190	180
	0.2	180	180
	1.0	90	70
Ca ₃ (PO ₄) ₂ 300 ppm	0.01	160	110
	0.1	200	150
	0.2	200	130
	1.0	70	130

理の実験を行い、その結果を Table 2 に示す。この場合のプルトニウム濃度は $1.6 \mu\text{Ci/ml}$ 、処理 pH11.5、凝集沈殿剤濃度 500 ppm、硝酸ナトリウム濃度 0.2 M および静置時間は 1 hr である。Table 2 に見られるように、Fe(OH)₃-Fe(OH)₃ および Fe(OH)₃-Ca₃(PO₄)₂ の凝集沈殿処理の組合せによる 2 回処理は、Ca₃(PO₄)₂-Fe(OH)₃ および Ca₃(PO₄)₂-Ca₃(PO₄)₂ の組合せによる 2 回処理よりもいずれも効果的である。すなわち、前者の凝集沈殿処理の組合せでいずれも 10^5 以上の除染係数が得られたが、後者ではいずれも 10^5 以上の除染係数は得られなかった。さらに、2 回処理の有効性を検討するため、凝集沈殿剤濃度を 1,000 ppm に増加して前の実験と同一処理条件で 1 回処理の実験を

Table 2 Effect of two times treatment on *DF* (room temp.)

Treatment (500 ppm, pH11.5)		<i>DF</i>
1st stage†	2nd stage	
Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃	3.9×10^5
Fe(OH) ₃	Ca ₃ (PO ₄) ₂	3.2×10^5
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₃ (PO ₄) ₂	4.7×10^4
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Fe(OH) ₃	5.3×10^4

† Filtration by filter paper (Toyo Roshi 5B)

行なった。その結果、水酸化第二鉄では 2.5×10^5 、リン酸カルシウムでは 2.3×10^5 の除染係数がそれぞれ得られた。したがって、凝集沈殿剤濃度 1,000 ppm による 1 回処理に比べて、凝集沈殿剤濃度 500 ppm による 2 回処理の有効性が明らかとなった。以上のことにより、2 回処理を行う場合は、凝集沈殿剤濃度 500 ppm で、Fe(OH)₃-Fe(OH)₃ または Fe(OH)₃-Ca₃(PO₄)₂ の組合せによる処理が適当である。

なお、本実験では、1 回目の処理を行なったのち沈殿を汚紙(東洋汚紙 5 B)で汚別したので、この際プルトニウムが汚紙に収着する⁽¹¹⁾ため、同一条件でプルトニウムの汚紙への収着を調べた。その結果、30% 程度のプルトニウムが汚紙に収着することがわかった。したがって、除染係数にはプルトニウムの汚紙への収着による補正を行なっている (Table 2 参照)。

Fig. 5 Treatment process of Pu liquid waste

以上に得られた結果にもとづいて、Fig. 5 に示すような処理プロセスを考えた。

酸性のプルトニウム廃液は、中和槽で水酸化ナトリウムにより一旦弱酸性(pH 2~3)にされる(この pH ではプルトニウムはイオンとして溶存し⁽¹²⁾、均一溶液として廃液を取り扱える)。次に、弱酸性にされた廃液は反応槽 1 に移され、さらに水酸化ナトリウムでアルカリ性にされ、pH 11~12 において水酸化第二鉄凝集で処理される。ここで希釈放出可能な放射能濃度 10^{-6} $\mu\text{Ci/ml}$ まで除染されると処理済槽に移され、それから希釈放出される。1 回目の処理において十分な除染係数が得られない場合には、反応槽 2 に移される。ここでさらに同一条件で、再び水酸化第二鉄またはリン酸カルシウム凝集で処理される。一方、凝集沈殿スラッジは減容のため脱水濃縮され、適当な固化剤で固化したのち、プルトニウム固体廃棄物として保管廃棄される。

終りに、終始便宜を計って下さった日本原子力研究所保健物理安全管理部の方々、および分析センターの山本忠史氏に感謝します。

— 参 考 文 献 —

- (1) 小山和男, 松鶴秀夫, 和達嘉樹: 第 8 回理工学における同位元素研究発表会要旨集, p.41 (1971).
- (2) SHEIDINA, L.D.: *Radiokhimiya*, **12**, 253 (1971).
- (3) STRAUB, C.P.: "Low-Level Radioactive Wastes", p.155 (1964), U.S. AEC.
- (4) 石原健彦, 他: 本誌, **3** [5], 353 (1961).
- (5) MAWSON, C.A.: "Management of Radioactive Wastes", p.74 (1965), D. van Nostrand Co. Inc., N.J.
- (6) 加藤 清: JAERI-memo 4153, (1970).
- (7) POTTIER, P.E.: "Chemical Treatment of Radioactive Wastes", p.19 (1968), IAEA.
- (8) CHRISTENSON, C. W., et al.: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1509 (1951).
- (9) VAN DE VOORDE, N., et al.: "Management of Low- and Intermediate-Level Radioactive Wastes", p.669 (1970), IAEA.
- (10) JIRGENSON, B., STRAUMANIS, M.E.: "A Short Textbook of Colloid Chemistry", (1962), Pergamon Press, N.Y.
- (11) PASTERNAK, A.: *Nucleonika*, **6**, 215 (1961).
- (12) GREBENSCHIKOVA, V.I., DAVYDOV, YU, P.: *Radiokhimiya*, **3**, 155 (1961).

投 稿 歓 迎 / 本「会 誌」各欄の要綱

本誌各欄の内容は、大要つぎのとおりです。(有料分の掲載料は 6,000 円/頁)

- ① 研究論文(5 頁まで無料) 研究の対象・方法あるいは結果に独創性・創造性があり、かつ明確で価値ある結論や事実を含み、未公開のもの。欧文は「欧文誌」に掲載される。
- ② 技術報告(5 頁まで無料) 材料の製作・施設・設備・装置等の設計・試験・運転などの新しい経験やその結論をまとめた実用価値のある論文で、未公開のもの。欧文は「欧文誌」に掲載。
- ③ ショート・ノート(2 頁以内) 研究・技術上の独創的であつ重要な発見または結論を含む論文の速報、掲載論文に対する意見および質疑応答。欧文は「欧文誌」に掲載。
- ④ 資 料 (5 頁まで無料) 研究・技術に関する参考資料および解説・調査集計報告など。
- ⑤ 私のノートから(2 頁以内) 各専門分野の研究、または技術上の経験、斬新なアイディア、珍しい実験結果など。
- ⑥ 談 話 室(2 頁以内) 本会および本誌に対する希望・意見、または内外の会議・学会などの見聞記、あるいは科学・技術上の提言など。
- ⑦ 新刊紹介(約 0.5 頁) 内外の出版物の書評および紹介。
- ⑧ 巻頭言、総説、講演・討論会要旨、講座、特集等の各欄は編集委員会で企画する。

会員投稿欄は、研究論文、技術報告、ショート・ノート、資料、私のノートから、談話室、新刊紹介ですから、奮ってご投稿願います。ご投稿には「投稿規程」に従って所定の原稿用紙(30 枚綴り 1 部 100 円 千 70 円。欧文は適宜のタイプ用紙で正副 2 通)により、投稿票を添付して事務局宛ご送付下さい。その他、ご意見・ご希望やご提案は大歓迎です。