

JAERI-M

86-013

群分離法の開発：チタン酸、ゼオライト  
混合交換体カラムのSr, Csイオンに対す  
る動的吸着特性

1986年2月

森 良平・山口五十夫・久保田益充

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。  
入手の間合わせは、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	日立高速印刷株式会社

群分離法の開発：チタン酸、ゼオライト混合交換体カラムの  
Sr、Cs イオンに対する動的吸着特性

日本原子力研究所東海研究所環境安全研究部

森 良平・山口五十夫・久保田益充

(1986年1月27日受理)

高レベル再処理廃液の群分離プロセスにおいては、Sr-Cs 群の分離にチタン酸-ゼオライト混合無機イオン交換体による吸着分離法を採用している。

この混合交換体充填カラムの動的吸着特性を、模擬合成廃液を用いて調べた結果、合成廃液の pH が 2.0 でカラム線速度 1~10 cm/min., カラム温度 25~40°C の場合、Sr に対する見掛けイオン交換容量は 0.8~1.3 meq/g, Cs に対しては 0.13~0.22 meq/g という値が得られた。この交換容量値から推定される、高レベル再処理廃液の群分離による Sr-Cs 群仮焼固化体発生量は、使用済核燃料 1 トン当たり 25~40 l であることがわかった。合成廃液の pH を 5.0 とした実験では、見掛け交換容量は合成廃液の pH が 2.0 の場合に比べ 2~3 倍の値が得られ、Sr-Cs 群仮焼固化体発生量は 1/2~1/3 に低下することが予想される。

JAERI-M 86-013

Development of Partitioning Method : Dynamic Adsorption  
Characteristics of Titanic Acid and Zeolite mixed Column  
for Sr and Cs Ions.

Ryohei MORI, Isoo YAMAGUCHI and Masumitsu KUBOTA  
Department of Environmental Safety Research,  
Tokai Research Establishment  
Japan Atomic Energy Research Institute  
Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken

( Received January 27, 1986 )

A separation method by adsorbing Sr-Cs group on a titanitic acid and zeolite mixed column has been adopted in the chemical process of partitioning a high-level fuel reprocessing waste.

Dynamic adsorption characteristics of this mixed inorganic ion exchanger column for Sr and Cs ions were studied with a simulated liquid waste. The obtained main results were as follows : Apparent ion exchange capacities of the mixed column were 0.8~1.3 meq./g for Sr and 0.13~0.22 meq./g for Cs when the simulated liquid waste, which was adjusted to pH 2.0, was treated under column velocity 1~10 cm/min. and column temperature 25~40 °C. The volume of the calcined solid waste of Sr-Cs group generated from the partitioning of high-level fuel reprocessing waste was estimated to be 25~40 ℓ per 1 ton of spent nuclear fuel.

In the experiments with the simulated liquid waste adjusted to pH 5.0, apparent ion exchange capacities for Sr and Cs were 2~3 times as much as those in the case of the simulated liquid waste adjusted to pH 2.0. So the estimated volume of the

calcined solid waste of Sr-Cs group reduced to 1/2~1/3 of that in the case of the liquid waste adjusted to pH 2.0.

Keywords: Partitioning, High-level Liquid Waste, Inorganicion Exchanger, Zeolite, Titanic Acid, Strontium, Cesium

## 目 次

1. まえがき .....	1
2. 実 験 .....	1
2.1 試 薬 .....	1
2.2 実験装置 .....	2
2.3 実験方法 .....	2
3. 結 果 .....	3
3.1 破過点に対するフィード液 pH の影響 .....	3
3.2 pH 2 フィード液に対するカラムの特性 .....	3
(a) 線速度および温度による Sr, Cs 漏出曲線の変化 .....	3
(b) 他イオン種の挙動 .....	4
3.3 pH 5 フィード液に対するカラムの特性 .....	4
3.4 混合交換体カラムの動的特性 .....	5
(a) Sr, Cs の破過点までの廃液処理量 .....	5
(b) Sr, Cs に対する交換容量 .....	5
4. カラム運転条件と Sr - Cs 群仮焼固化体発生量との関係に関する考察 .....	6
4.1 チタン酸, ゼオライトの最適混合比 .....	6
4.2 Sr - Cs 群仮焼固化体発生量 .....	7
5. ま と め .....	7
文 献 .....	8

## Contents

1. Introduction .....	1
2. Experimental .....	1
2.1 Reagent .....	1
2.2 Apparatus .....	2
2.3 Method .....	2
3. Results and discussion .....	3
3.1 Effect of feed solution pH on break-through points .....	3
3.2 Characteristics of the column to the feed solution of pH 2 .....	3
(a) Variations of break-through curves for Sr and Cs with column linear velocity and temperature .....	3
(b) Behavior of other ions .....	4
3.3 Characteristics of the column to the feed solution of pH 5 .....	4
3.4 Dynamic characteristics of the mixed inorganic ion exchanger .....	5
(a) Volume of liquid waste treated by the appearance of Sr and Cs break-through points .....	5
(b) Ion exchange capacities for Sr and Cs .....	5
4. Discussion of the relation between column operating condition and calcined solid waste volume of Sr-Cs group .....	6
4.1 Optimum mixing ratio of zeolite to titanitic acid .....	6
4.2 Calcined solid waste volume of Sr-Cs group .....	7
5. Conclusion .....	7
References .....	8

## 1. ま え が き

高レベル再処理廃液中に含まれる放射性核種をそれぞれの性質に応じて分離し、それぞれの核種群に適した安全な処分を行うことにより、高レベル廃液処理・処分の合理化を図ることを目的として、群分離法の開発を進めている。この中で、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ を分離する工程には処理の容易さや、比較的高い回収率が得られ、経費も低いこと、また分離に使用した吸着剤を直接仮焼することによって、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の処分に適した安定固化体に転換できることなどの点から、無機イオン交換体による吸着分離法を採用し、研究を進めて来た。

無機イオン交換体としては、Sr吸着用のチタン酸とCs吸着用のゼオライトの混合体を用いており、すでにこの混合交換体を充填して用いる小型で使いやすい吸着カラムを開発している。昭和56年度にはこのカラムを用いた実証試験として、原研再処理廃液10ℓを処理し、除染率を測定した結果、 $^{90}\text{Sr}$ については $1.2 \times 10^6$ 以上、 $^{137}\text{Cs}$ については $2.3 \times 10^6$ 以上になることを確認した<sup>1)</sup>。また58年度には動燃再処理廃液18ℓ(～220 Ci)を用いた実証試験において、除染係数は $^{90}\text{Sr}$ について $1 \times 10^5$ 以上、 $^{137}\text{Cs}$ について $2 \times 10^6$ 以上になること、また同時にアルファ核種については $1 \times 10^5$ 以上になることをそれぞれ確認した<sup>2)</sup>。この結果、混合交換体は $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ を含む廃液の処理ばかりではなく、アルファ核種を含む廃液の処理にも極めて有効であるとの見通しを得ることができた。

この他に、無機イオン交換体に吸着したSr-Cs群を、直接に、処分に適した安定固化体に転換する技術についても研究し、SrやCsを吸着させた交換体を1000℃以上で仮焼することにより、Sr-Cs群をガラス固化体とするよりも浸出率を2桁以上低くできる安定な固化体が得られることを明らかにした<sup>3)</sup>。

本研究では、このように $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ の処理処分にすぐれた性能を持っている無機イオン交換体について、混合交換体カラムとして使用する時の廃液のpH、カラム線速度、カラム温度等が、SrやCsのカラムからの漏出に及ぼす影響について合成廃液を用いて実験し、より効率的なカラムの運転条件を決定するためのカラムの吸着特性を明らかにするとともに、種々の運転条件で使用した混合交換体カラムを安定固化体に転換した場合のSr-Cs群固化体の発生量について考察した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 薬

使用した交換体は、一連の群分離試験で用いているゼオライトとオルトチタン酸の重量比1:4の混合体である。ゼオライトは、特にCsに対する選択性が高いとされている天然モルデナイトで、仙台近郊産出のものである。チタン酸は、約2 M硫酸チタン溶液のアンモニア水中和



## 1. ま え が き

高レベル再処理廃液中に含まれる放射性核種をそれぞれの性質に応じて分離し、それぞれの核種群に適した安全な処分を行うことにより、高レベル廃液処理・処分の合理化を図ることを目的として、群分離法の開発を進めている。この中で、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ を分離する工程には処理の容易さや、比較的高い回収率が得られ、経費も低いこと、また分離に使用した吸着剤を直接仮焼することによって、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ の処分に適した安定固化体に転換できることなどの点から、無機イオン交換体による吸着分離法を採用し、研究を進めて来た。

無機イオン交換体としては、Sr吸着用のチタン酸とCs吸着用のゼオライトの混合体を用いており、すでにこの混合交換体を充填して用いる小型で使いやすい吸着カラムを開発している。昭和56年度にはこのカラムを用いた実証試験として、原研再処理廃液10ℓを処理し、除染率を測定した結果、 $^{90}\text{Sr}$ については $1.2 \times 10^6$ 以上、 $^{137}\text{Cs}$ については $2.3 \times 10^6$ 以上になることを確認した<sup>1)</sup>。また58年度には動燃再処理廃液18ℓ(～220 Ci)を用いた実証試験において、除染係数は $^{90}\text{Sr}$ について $1 \times 10^5$ 以上、 $^{137}\text{Cs}$ について $2 \times 10^6$ 以上になること、また同時にアルファ核種については $1 \times 10^5$ 以上になることをそれぞれ確認した<sup>2)</sup>。この結果、混合交換体は $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ を含む廃液の処理ばかりではなく、アルファ核種を含む廃液の処理にも極めて有効であるとの見通しを得ることができた。

この他に、無機イオン交換体に吸着したSr-Cs群を、直接に、処分に適した安定固化体に転換する技術についても研究し、SrやCsを吸着させた交換体を $1000^\circ\text{C}$ 以上で仮焼することにより、Sr-Cs群をガラス固化体とするよりも浸出率を2桁以上低くできる安定な固化体を得られることを明らかにした<sup>3)</sup>。

本研究では、このように $^{90}\text{Sr}$ や $^{137}\text{Cs}$ の処理処分にすぐれた性能を持っている無機イオン交換体について、混合交換体カラムとして使用する時の廃液のpH、カラム線速度、カラム温度等が、SrやCsのカラムからの漏出に及ぼす影響について合成廃液を用いて実験し、より効率的なカラムの運転条件を決定するためのカラムの吸着特性を明らかにするとともに、種々の運転条件で使用した混合交換体カラムを安定固化体に転換した場合のSr-Cs群固化体の発生量について考察した。

## 2. 実 験

### 2.1 試 薬

使用した交換体は、一連の群分離試験で用いているゼオライトとオルトチタン酸の重量比1:4の混合体である。ゼオライトは、特にCsに対する選択性が高いとされている天然モルデナイトで、仙台近郊産出のものである。チタン酸は、約2 M硫酸チタン溶液のアンモニア水中和

によって生成した沈殿を洗浄・乾燥(110℃)し、破碎したものである。いずれも20~50 meshの粒度のものである。

合成廃液は、対応する群分離工程の溶液組成をもとにTable 1のような各試薬を0.01N硝酸溶液に溶解させて調製した。合成廃液のpHは5M水酸化ナトリウム水溶液を添加することにより調整した。

## 2.2 実験装置

実験には、内径12mm、有効容量40ccの温水ジャケット付ガラスカラムを用いた。カラム温度の設定は、このジャケットへの通水温度を調整して行った。

廃液供給装置としては容量可変の電磁パルスポンプを用い、ポンプ吐出口とガラスカラム上端を内径5mmのビニールチューブで接続した。中間に、脈動の消去を兼ねた混入気泡分離器を設けた。ポンプ吸入側ヘッドを安定させる目的で、大気開放とした吸入側液だめの液面が一定となるよう廃液を供給する、廃液ホルダーを設けた。このホルダーの液面変化を読み取って廃液供給流量を求めた。

カラムからの流出液は、タイマー作動のフラクシオンコレクターに導き、流量に応じてこの作動時間を調整し、流出液の20cc程度ずつを分取できるようにした。

## 2.3 実験方法

十分に水になじませた混合交換体を、気泡が混入しないようガラスカラムに充填し、流出液に濁りが見られなくなるまで通水洗浄した。この間ガラスカラムを軽くたたきながら充填密度を増加させ、充填層の体積が40ccで安定するまで混合交換体を補給した。この状態で、カラムに充填された混合交換体の重量は、110℃で乾燥した時28gであった。混合交換体の充填・水洗時にあらかじめジャケット通水温度を調整し、カラム温度を所定温度に設定した。

カラムの水洗浄終了後、ポンプ容量を所定流量に調整した。次にポンプからカラム入口までの水を合成廃液で置換し、置換終了後カラムへの廃液供給を開始した。同時にカラム流出液の分取を始めた。

分取した流出液中の各元素濃度は原子吸光法または蛍光光度法で分析した。使用分析機器は日本ジャーレルアッシュ社製原子吸光/蛍光共用分光分析装置である。各元素の分析法及び測定波長をTable 1に示した。得られた分析結果から漏出曲線を作成し、カラム運転条件での破過点および交換容量を求めた。

最初に実施した、pHを変化させた数種の合成廃液を用いた実験では、フィード液pHと混合交換体カラムでのSr、Csの破過点との関係を調べた。pH調整時に沈殿物が生成するような合成廃液での実験では、そのろ液をフィード液とした。併せてフィード液とした合成廃液の元素濃度組成を調べた。

次にpH 2およびpH 5に調製した合成廃液を用いて、Sr、Csの漏出曲線に対するカラム線速度・温度などの影響、他元素の漏出のようすなどを調べた。これらの結果から、この混合交

換体カラムの運転条件と、Sr、Cs に対する破過点までの廃液処理量および交換容量との関係を求めた。

### 3. 結 果

#### 3.1 破過点に対するフィード液 pH の影響

Fig. 1 にはカラム線速度を  $3 \sim 4 \text{ cm/min}$  とし、カラム温度を室温とした時の合成廃液 pH と破過点との関係を示す。ここで破過点は、カラム流出液中の Sr または Cs の濃度がフィード液中濃度の 1% となった時点であり、それまでの流出液量を充填層容量つまり 40 cc に対する比で示した。

廃液中に沈殿物が生成するのは pH を 4 以上にした場合であるが、この際沈殿物への Sr、Cs の共沈は検出限界以下であった。また沈殿物を取り除いた廃液をカラムに通した場合には、図に示すように廃液の pH が高くなるにつれて破過点は大きくなり、カラムの処理性能は向上した。

pH が 4 をこえない廃液については直接カラムに供給した。しかしながら、pH 3 ~ pH 4 の廃液はわずかの pH の上昇で沈殿物を生成するため、カラム内で沈殿物を沈着しながら流下し、これによるつまりのため安定した運転は困難であった。このため図に示すように破過点はばらつき、カラムの処理性能は大きく変動した。

廃液の pH を 2 とすると、Sr に対するカラムの処理性能はさらに低下したが、Cs に対する性能の低下は認められなくなった。このため Sr、Cs の漏出の順序は pH 3 以上の場合とは逆となり、Sr が Cs よりも先に漏出するようになった。

以後、カラムの処理性能はややおとるものの、工程上沈殿物の処理を必要としない pH 2 の場合と、比較的カラムの処理性能の高い pH 5 の場合のそれぞれについて、カラム運転条件の違いによる Sr、Cs の漏出特性変化を調べることにした。

#### 3.2 pH 2 フィード液に対するカラムの特性

##### (a) 線速度および温度による Sr、Cs 漏出曲線の変化

Fig. 2 にはカラム温度を  $25^\circ\text{C}$  とし、フィード液のカラム線速度を  $10 \text{ cm/min}$ 、および  $6 \text{ cm/min}$  に変化した時の Sr、Cs の漏出曲線を示す。ここで横軸は、流出液量をカラム容量に対する比で示したものであり、縦軸は流出液中の Sr、Cs の濃度をフィード液中のそれぞれの濃度に対する比で示したものである。Sr、Cs とも線速度を下げれば破過点は大きくなり、カラムの交換容量すなわち座標軸と漏出曲線及び濃度比 1 を示す横線で囲まれる部分の面積に相当する値も増加する傾向が認められた。Sr については廃液を流し続けると流出液中濃度がフィード液中濃度を上まわるようになり、既に吸着した Sr の溶離が始まることがわかった。Cs では線速度を下げると流出液中濃度がフィード液中濃度に達せず、見掛け上交換反応が終了しないテリング現象が認められた。これはモルデナイトの吸着部分に、Cs に対する交換反応が速いもの

換体カラムの運転条件と、Sr、Cs に対する破過点までの廃液処理量および交換容量との関係を求めた。

### 3. 結 果

#### 3.1 破過点に対するフィード液 pH の影響

Fig. 1 にはカラム線速度を 3~4 cm/min. とし、カラム温度を室温とした時の合成廃液 pH と破過点との関係を示す。ここで破過点は、カラム流出液中の Sr または Cs の濃度がフィード液中濃度の 1% となった時点であり、それまでの流出液量を充填層容量つまり 40 cc に対する比で示した。

廃液中に沈殿物が生成するのは pH を 4 以上にした場合であるが、この際沈殿物への Sr、Cs の共沈は検出限界以下であった。また沈殿物を取り除いた廃液をカラムに通した場合には、図に示すように廃液の pH が高くなるにつれて破過点は大きくなり、カラムの処理性能は向上した。

pH が 4 をこえない廃液については直接カラムに供給した。しかしながら、pH 3~pH 4 の廃液はわずかの pH の上昇で沈殿物を生成するため、カラム内で沈殿物を沈着しながら流下し、これによるつまりのため安定した運転は困難であった。このため図に示すように破過点はばらつき、カラムの処理性能は大きく変動した。

廃液の pH を 2 とすると、Sr に対するカラムの処理性能はさらに低下したが、Cs に対する性能の低下は認められなくなった。このため Sr、Cs の漏出の順序は pH 3 以上の場合とは逆となり、Sr が Cs よりも先に漏出するようになった。

以後、カラムの処理性能はややおとるものの、工程上沈殿物の処理を必要としない pH 2 の場合と、比較的カラムの処理性能の高い pH 5 の場合のそれぞれについて、カラム運転条件の違いによる Sr、Cs の漏出特性変化を調べることとした。

#### 3.2 pH 2 フィード液に対するカラムの特性

##### (a) 線速度および温度による Sr、Cs 漏出曲線の変化

Fig. 2 にはカラム温度を 25 °C とし、フィード液のカラム線速度を 10 cm/min.、および 6 cm/min. に変化した時の Sr、Cs の漏出曲線を示す。ここで横軸は、流出液量をカラム容量に対する比で示したものであり、縦軸は流出液中の Sr、Cs の濃度をフィード液中のそれぞれの濃度に対する比で示したものである。Sr、Cs とも線速度を下げれば破過点は大きくなり、カラムの交換容量すなわち座標軸と漏出曲線及び濃度比 1 を示す横線で囲まれる部分の面積に相当する値も増加する傾向が認められた。Sr については廃液を流し続けると流出液中濃度がフィード液中濃度を上まわるようになり、既に吸着した Sr の溶離が始まることがわかった。Cs では線速度を下げると流出液中濃度がフィード液中濃度に達せず、見掛け上交換反応が終了しないテーリング現象が認められた。これはモルデナイトの吸着部分に、Cs に対する交換反応が速いもの

と比較的遅いものがあるためと考えられる<sup>4)</sup>。

Fig. 3にはカラム線速度を7 cm/min.とし、カラム温度を25°Cおよび40°Cに変化したSr, Csの漏出曲線を示す。Sr, Csともカラム温度を上げると漏出曲線の立上がりは急になり、破過点は大きくなった。Srに関してはカラム温度の上昇が交換容量の増加につながるのに比べ、Csではむしろ逆の効果を示しているように見える。またCsの場合には、カラム温度を上げると線速度を低くした場合にみられたようなテーリング現象が認められた。

#### (b) 他イオン種の挙動

pH2廃液では、pH5の廃液の場合なら水酸化物沈殿として除去できるFe<sup>3+</sup>イオンやCr<sup>3+</sup>イオンなど、チタン酸に吸着されやすいイオンをそのままカラムへ供給することになる。これらのイオンがSr, Csと比べどのような漏出挙動を示すのか調べた結果をFig. 4に示す。2価のイオンとして存在するBa, NiはSrとほぼ同様の漏出挙動を示したが、3価の陽イオンであるCrやFe、特にFeはこの合成廃液中で最も濃度が高いのにもかかわらず漏出は最も遅く、かなり強く混合交換体に吸着されることがわかった。pH2付近では、モルデナイトのFeイオンに対する交換性はCsに比べかなり低いことが知られており<sup>5)</sup>、Feの大部分はチタン酸に吸着されたものと考えられる。

一般にチタン酸は多価金属イオンに対して強い吸着性を示す交換体であり、廃液中に3価の陽イオンであるFeやCrが共存しなければ、Srに対する吸着容量はかなり増加するものと予想される。

### 3.3 pH5フィード液に対するカラムの特性

合成廃液のpHを5とし、FeやCrを水酸化物沈殿として分離した溶液でのSr, Cs漏出曲線をFig. 5に示す。なおpH調整での沈殿分離による廃液中のイオン濃度変化を調べたところ、Fe, Crの99%以上、Niの20%程度が沈殿として分離され、Sr, Csの99%以上は廃液中に残留することがわかった。pH2廃液ではカラム線速度10 cm/min.でのSr, Csの破過点までの廃液処理量は充填層容量の5倍程度であったのに対し、pH5廃液ではチタン酸に吸着されやすい成分が低減されたのと、廃液のpHが高くなったためSrの破過点までの廃液処理量は充填層容量の18倍程度となった。Csについても廃液pHが交換反応に有利な状態となるため、13倍量程度まで増加した。漏出曲線全体もこの破過点の移動に応じて動いているので、交換容量についても破過点までの廃液処理量の増加に対応している。

pH5廃液でも線速度を低下させると破過点は大きくなり、交換容量は増加した。Srについては廃液を流し続けると溶離が始まっているが、pH2廃液の場合ではカラム線速度10 cm/min.、カラム温度25°Cでの溶離による流出液中濃度の最高値がフィード液中濃度の1.8倍にまで上昇したのに対し、pH5廃液では1.3倍以下にとどまっております、溶離現象がおさえられる傾向が認められた。Csについては線速度を1 cm/min.としてもテーリング現象は認められなくなった。この原因は、pHの上昇が、低いpHで遅い交換速度を持っていたモルデナイトの吸着部分における交換速度を助長した結果と考えられる。

### 3.4 混合交換体カラムの動的特性

前節までの試験にさらに漏出データを補足し、カラム運転条件の変化によって Sr, Cs に対する混合交換体カラムの動的吸着性能がどのように変動するかを調べた。着眼点としては、実際の廃液処理操作で次の新しいカラムを準備する時期の目安となる破過点までの廃液処理量、および混合交換体使用量の算出根拠となる Sr, Cs に対する交換容量、のそれぞれの変動を明らかにすることである。

先に述べたように、破過点は流出液中の Sr, Cs の濃度がフィード液中濃度の 1% となった時点としている。交換容量は、流出液中の Sr, Cs 濃度がフィード液中濃度と等しくなるまで漏出が進行する間に混合交換体に吸着された Sr, Cs の量を漏出曲線から算出して求めた。pH 2 廃液を用いた試験でテーリング現象のみられた Cs については、通液量が充填層容量の 25 倍となる時点までに混合交換体に吸着された Cs の量を漏出曲線から算出して求めた。

#### (a) Sr, Cs の破過点までの廃液処理量

Fig. 6 にカラム線速度と Sr, Cs の破過点との関係を示す。Sr, Cs ともに線速度を上げれば破過点までの廃液処理量は減少し、pH 2 廃液では、Sr の場合は線速度に対してほぼ一次的な減少傾向を示した。他方 Cs は、線速度 5 cm/min. 程度まではほぼ一次的に減少したが、5 cm/min. を過ぎると変化の割合が低下し始め、7 cm/min. 以上では破過点までの廃液処理量はほぼ一定となった。pH 5 廃液でも全体として同様の減少傾向が認められたが、破過点までの廃液処理量の絶対値で比較すると pH 2 廃液の場合に比べ、Sr ではほぼ 3 倍、Cs では 2 倍となった。

pH 2 廃液で、カラム温度を 25°C から 40°C に上げると、全体として破過点までの廃液処理量は増加するが、カラム線速度が低いほどその増加率は減少した。特に Cs では、線速度 5 cm/min. 以下で温度変化による破過点の移動はほとんどなかった。破過点の変動は、カラム線速度 5 cm/min. 程度以下の線速度域で線速度自体の変化に影響され、5 cm/min. 以上の線速度域ではカラム温度の変化に影響されると言える。

#### (b) Sr, Cs に対する交換容量

Fig. 7 に混合交換体の Sr, Cs に対する交換容量が、カラム線速度にどのように影響されるかを示す。交換容量の単位としては、混合交換体 1 g 当たりの Sr, Cs に対する見掛け交換容量を用いている。

カラム線速度を上げれば Sr に対しても Cs に対しても交換容量は低下した。線速度 1 cm/min. から 10 cm/min. の変化で、pH 2 廃液に対してはカラム温度 25°C で、Sr の場合で約 30%、Cs の場合では約 40% の交換容量の低下が認められ、Cs の方が線速度の影響を受け易い。pH 2 廃液でカラム温度を 40°C とすると、25°C の場合に比べ、Sr では 1 cm/min. から 10 cm/min. の全体に渡って 10% 前後、交換容量が増加した。一方 Cs に対しては、約 7 cm/min. を境として、低線速度側では逆に交換容量が低下し、高線速度側でやや増加するという傾向が認められた。Cs に対する交換容量のこのような変化は、3.2(a) で扱った温度による漏出曲線の変化と、3.4(a) でまとめた破過点に対する温度の影響とから説明し得る。つまり、温度を上げると漏出曲線の立上がりは急になるが、低線速度域では破過点までの廃液処理量はあまり変化しないにもかかわらず、漏出の進行が早まるため、吸着した Cs の量は低下した。他方高線速度域

では、温度を上げることによって漏出の進行が早まるのは同様であるが、破過点までの廃液処理量の増加が大きいため、結果として吸着したCsの量は増加した。

pH 5 廃液では、破過点の移動のようすから予想されるように、pH 2 廃液に比べSrで3倍、Csで1.5～2倍の交換容量増加が認められた。

#### 4. カラム運転条件とSr-Cs群仮焼固化体発生量との関係に関する考察

前章において、混合交換体のカラム特性の一つとして、カラムの運転条件とSr、Csに対する交換容量の関係を明らかにした。これらの結果からは、実験に使用したカラムのチタン酸とゼオライトの混合比がかならずしも適当でなく、廃液のpHやカラム線速度、カラム温度の違いに対応してその混合比を選べば、さらに交換体の使用量を低減できることがわかった。

ここでは、まずチタン酸とゼオライトの混合比80：20の混合交換体で得られたSr、Csに対する交換容量の変化から、種々のカラム運転条件の変化に対応したチタン酸とゼオライトの最適混合比を求めた。さらに、これらの混合体を群分離工程におけるSr-Cs群の分離に使用し、その後Sr、Csを吸着させたままの混合交換体を直接1000℃で仮焼することによって処分に適した固化体に転換した場合の固化体発生量を、カラム運転条件との関連で推定した。

##### 4.1 チタン酸、ゼオライトの最適混合比

Fig. 8にはFig. 7の結果から求めたゼオライト20 wt.%の混合交換体でのSrとCsの交換容量の比率とカラム線速度の関係を示す。図中の横破線は対象としている廃液組成(Table 1)でのSrとCsのイオン当量比 $[Cs]/[Sr] = 1.13$ を示している。SrとCsに対する交換容量の比率が $[Cs]/[Sr] = 1.13$ の線より上方にある場合、つまりCsに対する交換能力が相対的に高い場合、廃液処理に必要な混合交換体の量はSrに対する交換容量で決定され、Cs吸着に対しては余剰部分が生じる。逆にSrとCsに対する交換容量の比率が $[Cs]/[Sr] = 1.13$ の線より下方にあれば、Srに対して余剰部分が発生することになる。SrとCsに対する交換容量の比率が $[Cs]/[Sr] = 1.13$ に等しい時、交換体の必要量は最少となる。

図に示されているように、ゼオライト混合比20 wt.%の交換体では、pH 2廃液に対して相対的にCsに対する交換能力が高く、pH 5廃液に対してはSrに対する交換能力が高い。

SrとCsに対する交換容量の比がFig. 8のようなものである時、最適なゼオライトの混合比がどのようになるか算出した結果をFig. 9に示す。この際、Csはすべてゼオライトに吸着され、Srはすべてチタン酸に吸着されるとして計算した。図から明らかなように、pH 2廃液に対してはゼオライトの混合比を20 wt.%から13～16 wt.%に下げ、pH 5廃液に対しては22～23 wt.%程度に混合比を上げれば、混合交換体を効率的に使用できることになる。

では、温度を上げることによって漏出の進行が早まるのは同様であるが、破過点までの廃液処理量の増加が大きいため、結果として吸着したCsの量は増加した。

pH 5 廃液では、破過点の移動のようすから予想されるように、pH 2 廃液に比べSrで3倍、Csで1.5～2倍の交換容量増加が認められた。

#### 4. カラム運転条件とSr-Cs群仮焼固化体発生量との関係に関する考察

前章において、混合交換体のカラム特性の一つとして、カラムの運転条件とSr、Csに対する交換容量の関係を明らかにした。これらの結果からは、実験に使用したカラムのチタン酸とゼオライトの混合比がかならずしも適当でなく、廃液のpHやカラム線速度、カラム温度の違いに対応してその混合比を選べば、さらに交換体の使用量を低減できることがわかった。

ここでは、まずチタン酸とゼオライトの混合比80：20の混合交換体で得られたSr、Csに対する交換容量の変化から、種々のカラム運転条件の変化に対応したチタン酸とゼオライトの最適混合比を求めた。さらに、これらの混合体を群分離工程におけるSr-Cs群の分離に使用し、その後Sr、Csを吸着させたままの混合交換体を直接1000℃で仮焼することによって処分に適した固化体に転換した場合の固化体発生量を、カラム運転条件との関連で推定した。

##### 4.1 チタン酸、ゼオライトの最適混合比

Fig. 8にはFig. 7の結果から求めたゼオライト20 wt.%の混合交換体でのSrとCsの交換容量の比率とカラム線速度の関係を示す。図中の横破線は対象としている廃液組成(Table 1)でのSrとCsのイオン当量比 $[Cs]/[Sr] = 1.13$ を示している。SrとCsに対する交換容量の比率が $[Cs]/[Sr] = 1.13$ の線より上方にある場合、つまりCsに対する交換能力が相対的に高い場合、廃液処理に必要な混合交換体の量はSrに対する交換容量で決定され、Cs吸着に対しては余剰部分が生じる。逆にSrとCsに対する交換容量の比率が $[Cs]/[Sr] = 1.13$ の線より下方にあれば、Srに対して余剰部分が発生することになる。SrとCsに対する交換容量の比率が $[Cs]/[Sr] = 1.13$ に等しい時、交換体の必要量は最少となる。

図に示されているように、ゼオライト混合比20 wt.%の交換体では、pH 2廃液に対して相対的にCsに対する交換能力が高く、pH 5廃液に対してはSrに対する交換能力が高い。

SrとCsに対する交換容量の比がFig. 8のようなものである時、最適なゼオライトの混合比がどのようになるか算出した結果をFig. 9に示す。この際、Csはすべてゼオライトに吸着され、Srはすべてチタン酸に吸着されるとして計算した。図から明らかなように、pH 2廃液に対してはゼオライトの混合比を20 wt.%から13～16 wt.%に下げ、pH 5廃液に対しては22～23 wt.%程度に混合比を上げれば、混合交換体を効率的に使用できることになる。



## 4.2 Sr-Cs 群仮焼固化体発生量

使用済核燃料 1 トン当たりで発生する高レベル再処理廃液に対し、群分離工程において混合交換体カラムで処理する廃液の量は、Table 1 の組成で約 2000 ℓ となる。この廃液量に対し、必要な無機イオン交換体の量を Fig. 7 および Fig. 9 の値をもとに求め、想定される仮焼後の物性値<sup>(注)</sup>から、最終的な Sr-Cs 群仮焼固化体発生量をカラム運転条件との関連で推定した。結果を仮焼固化体の重量に関して Fig. 10 に、体積に関して Fig. 11 に示す。

ゼオライトの混合比が 20 wt% のカラムを使用する pH 2 廃液の処理では、カラム線速度を 1 ~ 10 cm/min., カラム温度を 25 ~ 40 °C の範囲で変化させた場合、仮焼固化体の発生量は 90 ~ 140 kg, 25 ~ 40 ℓ となり、最小と最大で約 1.6 倍の相違となる。交換体の混合比を最適に調整すれば、ゼオライトの混合比 20 wt% の場合に比べ、5 ~ 10 % 程度仮焼固化体発生量が低減する。廃液を pH 5 で処理する場合には、pH 調整時に発生する沈殿物の処理に問題が残るが、Sr-Cs 群仮焼固化体発生量としては pH 2 での処理に比べ 1/2 ~ 1/3 になることが予想される。

注) 混合交換体の仮焼体の重量、体積の算出には以下の値<sup>3)</sup>の重量比平均値を用いた。

- 1) 1000 °C 仮焼時の重量減少割合  
チタン酸 30 %、ゼオライト 10 %
- 2) 仮焼後の固化体の見掛け密度  
チタン酸 4.2 g/cm<sup>3</sup>  
ゼオライト 2.4 g/cm<sup>3</sup>

## 5. ま と め

チタン酸-ゼオライト混合無機イオン交換体カラムの特性を、模擬合成廃液を用い、カラム線速度 1 ~ 10 cm/min., カラム温度 25 ~ 40 °C の範囲で調べた。

廃液の pH が 2.0 の場合、Sr に対する破過点は混合交換体カラム容積の 6 ~ 10 倍量の廃液を処理した時点で、また、Cs に対しては 6 ~ 12 倍量の廃液を処理した時点で現われ、破過点までの廃液処理量は線速度が低く温度が高い程多くなった。同時に、Sr に対する見掛け交換容量は 0.8 ~ 1.3 meq./g, Cs に対しては 0.13 ~ 0.22 meq./g という値が得られた。Sr に対する見掛け交換容量は、線速度が低く、温度が高い程大きくなったが、Cs に対する交換容量は線速度 7 cm/min. 以下では温度 40 °C より 25 °C の場合の方が大きくなった。

廃液の pH を 5.0 とすると、pH 調整時に生成する沈殿物の処理に問題が残るが、カラムの交換容量は pH 2.0 での処理に比べ、Sr に関し約 3 倍、Cs に関し約 2 倍となった。

実験結果をもとに、群分離後の Sr-Cs 群仮焼固化体発生量を推定したところ、処理廃液の pH が 2.0 では使用済核燃料 1 トン当たり、重量で 90 ~ 140 kg, 体積で 25 ~ 40 ℓ となった。pH を 5.0 にすれば、Sr-Cs 群仮焼固化体の発生量は、pH 2.0 の場合の 1/2 ~ 1/3 に低下するものと予想される。

## 4.2 Sr-Cs 群仮焼固化体発生量

使用済核燃料 1 トン当たりで発生する高レベル再処理廃液に対し、群分離工程において混合交換体カラムで処理する廃液の量は、Table 1 の組成で約 2000 ℓ となる。この廃液量に対し、必要な無機イオン交換体の量を Fig. 7 および Fig. 9 の値をもとに求め、想定される仮焼後の物性値<sup>注)</sup>から、最終的な Sr - Cs 群仮焼固化体発生量をカラム運転条件との関連で推定した。結果を仮焼固化体の重量に関して Fig. 10 に、体積に関して Fig. 11 に示す。

ゼオライトの混合比が 20 wt% のカラムを使用する pH 2 廃液の処理では、カラム線速度を 1 ~ 10 cm/min., カラム温度を 25 ~ 40 °C の範囲で変化させた場合、仮焼固化体の発生量は 90 ~ 140 kg, 25 ~ 40 ℓ となり、最小と最大で約 1.6 倍の相違となる。交換体の混合比を最適に調整すれば、ゼオライトの混合比 20 wt% の場合に比べ、5 ~ 10 % 程度仮焼固化体発生量が低減する。廃液を pH 5 で処理する場合には、pH 調整時に発生する沈殿物の処理に問題が残るが、Sr - Cs 群仮焼固化体発生量としては pH 2 での処理に比べ 1/2 ~ 1/3 になることが予想される。

注) 混合交換体の仮焼体の重量、体積の算出には以下の値<sup>3)</sup>の重量比平均値を用いた。

- 1) 1000 °C 仮焼時の重量減少割合  
チタン酸 30%、ゼオライト 10%
- 2) 仮焼後の固化体の見掛け密度  
チタン酸 4.2 g/cm<sup>3</sup>  
ゼオライト 2.4 g/cm<sup>3</sup>

## 5. ま と め

チタン酸 - ゼオライト混合無機イオン交換体カラムの特性を、模擬合成廃液を用い、カラム線速度 1 ~ 10 cm/min., カラム温度 25 ~ 40 °C の範囲で調べた。

廃液の pH が 2.0 の場合、Sr に対する破過点は混合交換体カラム容積の 6 ~ 10 倍量の廃液を処理した時点で、また、Cs に対しては 6 ~ 12 倍量の廃液を処理した時点で現われ、破過点までの廃液処理量は線速度が低く温度が高い程多くなった。同時に、Sr に対する見掛け交換容量は 0.8 ~ 1.3 meq./g, Cs に対しては 0.13 ~ 0.22 meq./g という値が得られた。Sr に対する見掛け交換容量は、線速度が低く、温度が高い程大きくなったが、Cs に対する交換容量は線速度 7 cm/min. 以下では温度 40 °C より 25 °C の場合の方が大きくなった。

廃液の pH を 5.0 とすると、pH 調整時に生成する沈殿物の処理に問題が残るが、カラムの交換容量は pH 2.0 での処理に比べ、Sr に関し約 3 倍、Cs に関し約 2 倍となった。

実験結果をもとに、群分離後の Sr - Cs 群仮焼固化体発生量を推定したところ、処理廃液の pH が 2.0 では使用済核燃料 1 トン当たり、重量で 90 ~ 140 kg, 体積で 25 ~ 40 ℓ となった。pH を 5.0 にすれば、Sr - Cs 群仮焼固化体の発生量は、pH 2.0 の場合の 1/2 ~ 1/3 に低下するものと予想される。

## 文 献

- 1) 久保田, 山口, 中村, 岡田, 水野, 佐藤: “群分離法の開発 - 無機イオン交換体カラム法による<sup>90</sup>Sr及び<sup>137</sup>Csを含む廃液の処理法の開発”, JAERI-M 82-144 (1980).
- 2) 山口, 久保田, 岡田, 森田, 中村: “群分離法の開発: 動燃再処理廃液による群分離試験 - その2”, JAERI-M 84-070 (1984).
- 3) M. Kubota, K. Okada, I. Yamaguchi, Y. Morita: “Immobilizations of Strontium and Cesium using Hydrous Titanium Oxide and Zeolite”, 外部投稿中
- 4) 菅野, 秋葉, 伊藤, 三村, 橋本, 大谷, 一ノ瀬, 福森: “高レベル放射性廃液の固化処理に関する研究”, 東北大学選鉱精錬研究所報告書 昭和55年2月20日.
- 5) T. Kanno, H. Mimura: “Ion Exchange Properties of Zeolites and Application to Processing of High - Level Liquid Waste” IAEA TC - 518/20.

Table.1 Chemical composition of the simulated liquid waste and analytical method

element	concentration ( $\times 10^{-3}M$ )	reagent	method	wave length ( nm )
Sr	4.10	$Sr(NO_3)_2$	A	460.7
Ba	5.25	$Ba(NO_3)_2$	F	553.6
Fe	10.0	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	A	248.3, 372.0
Cr	2.50	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	A	357.9
Ni	1.50	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	A	232.0
Cs	9.28	$Cs(NO_3)$	F	852.1

A : atomic absorption spectrometry  
 F : flame spectrophotometry

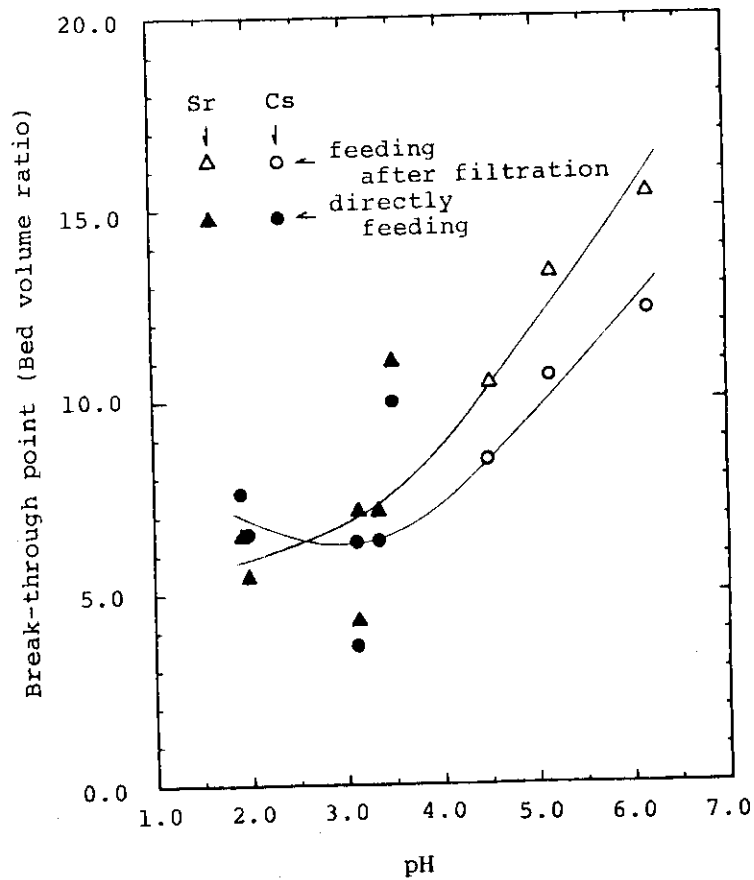


Fig.1 Variation of break-through points with pH of the simulated liquid waste

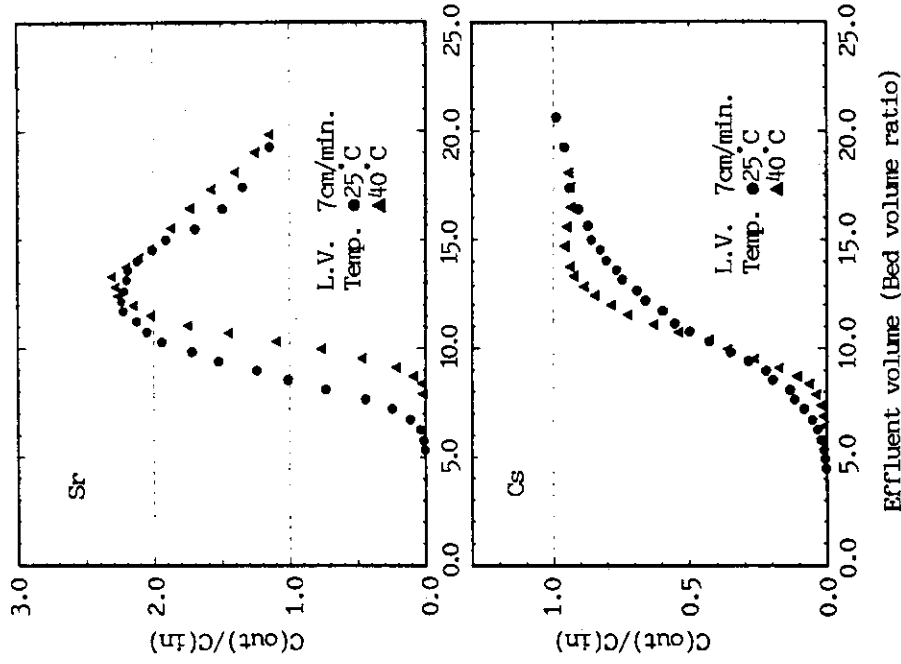


Fig.3 Variation of break-through curves with column temperature when the simulated liquid waste adjusted to pH 2.0 was used as a feed solution

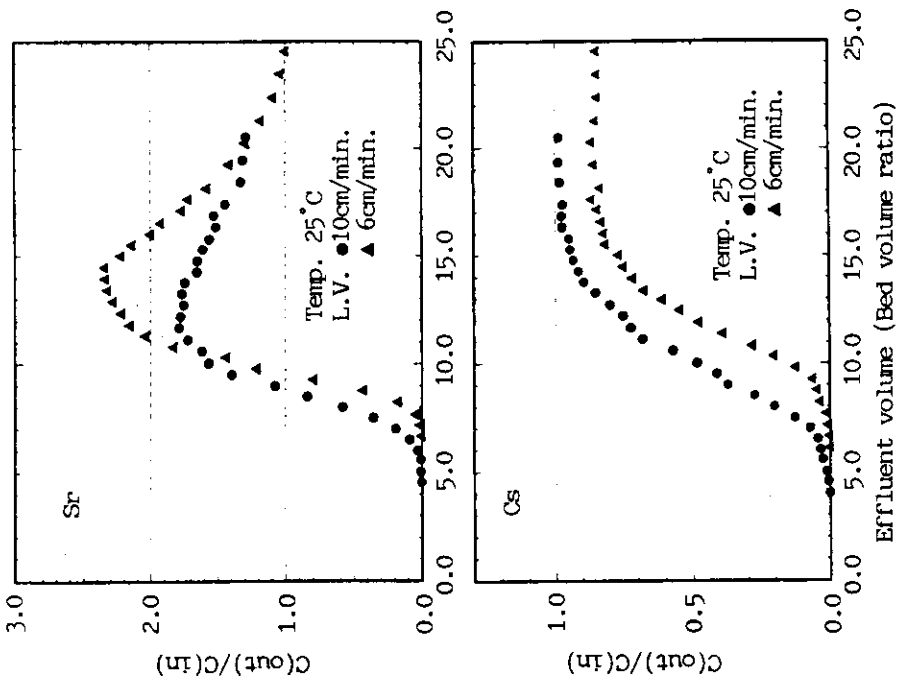


Fig.2 Variation of break-through curves with linear velocity when the simulated liquid waste adjusted to pH 2.0 was used as a feed solution

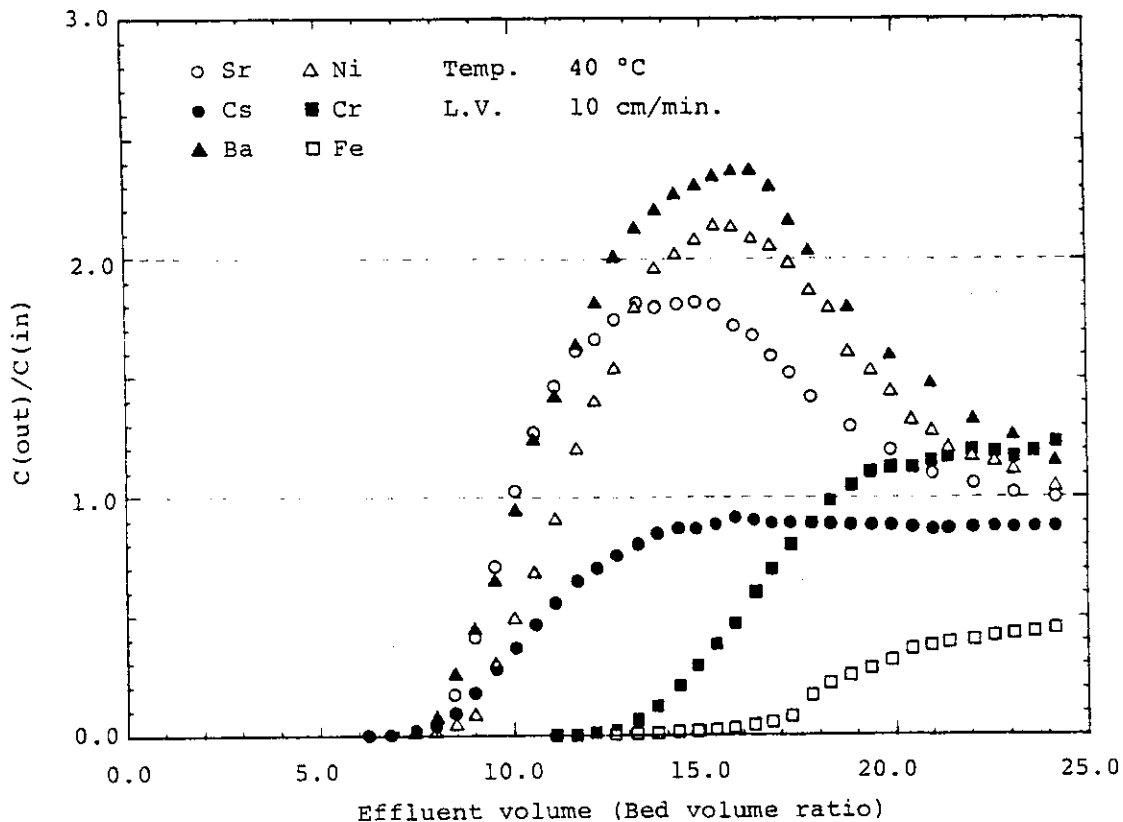


Fig.4 Break-through curves of the elements when the simulated liquid waste adjusted to pH 2.0 was used as a feed solution

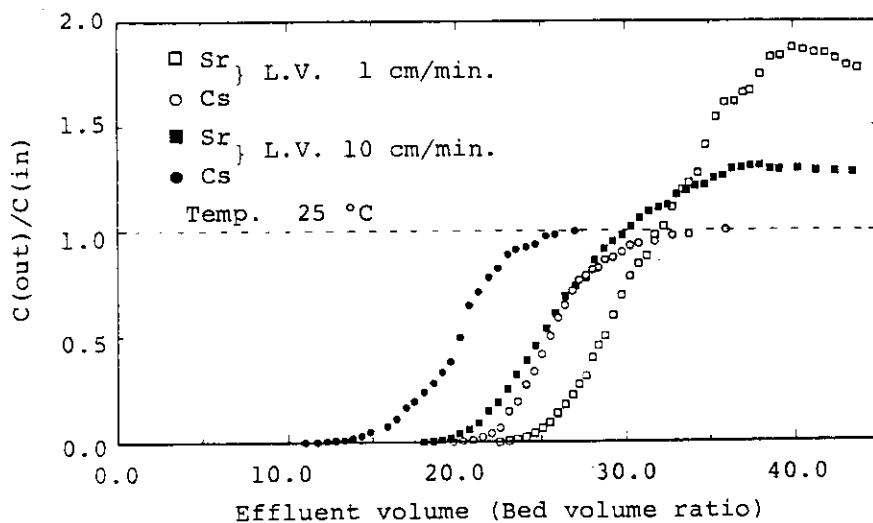


Fig.5 Variation of break-through curves with linear velocity when the simulated liquid waste adjusted to pH 2.0 was used as a feed solution

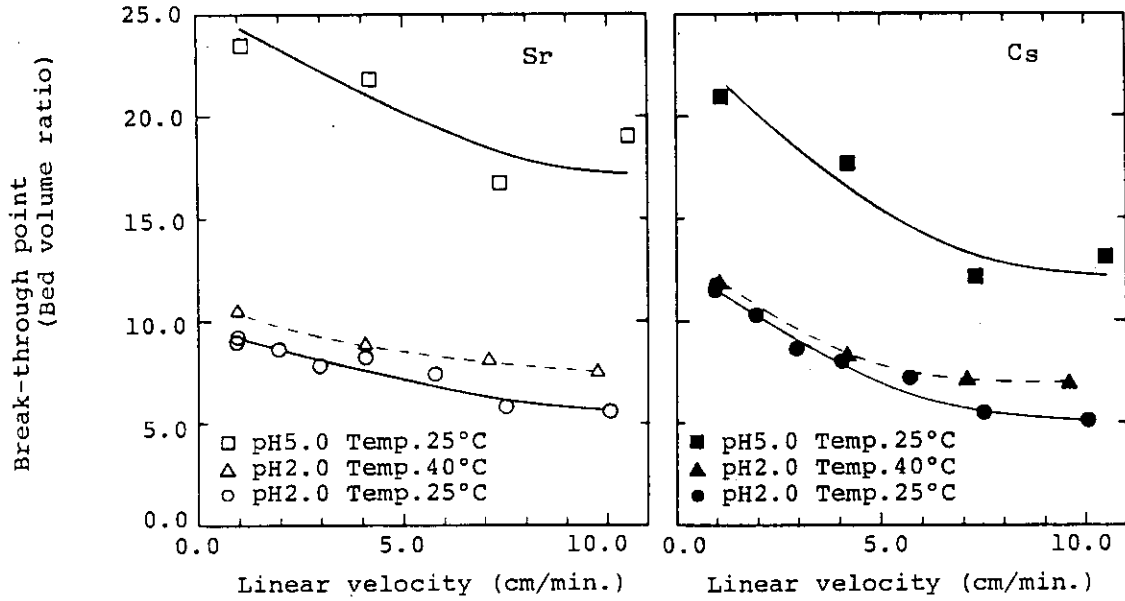


Fig.6 Relation between linear velocity and break-through points of Sr and Cs

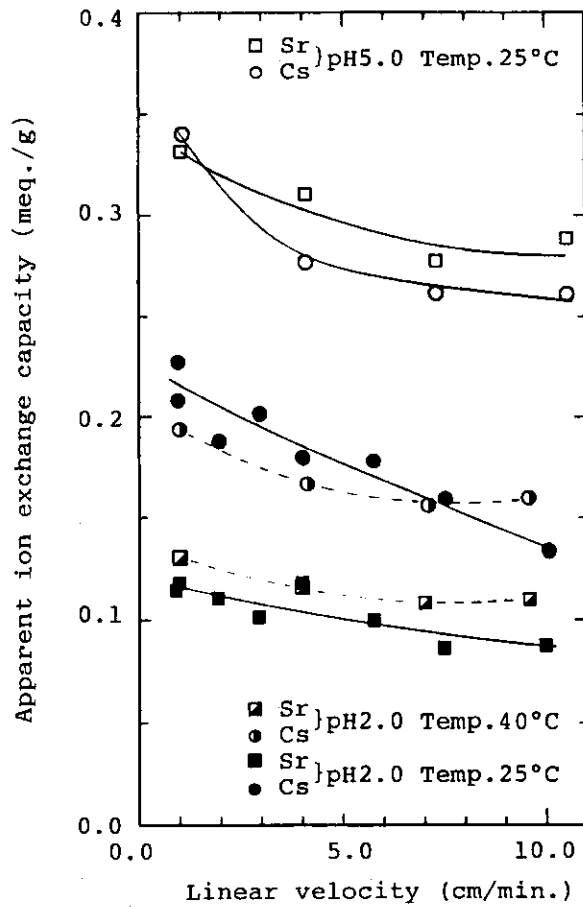


Fig.7 Effect of linear velocity on apparent ion exchange capacity

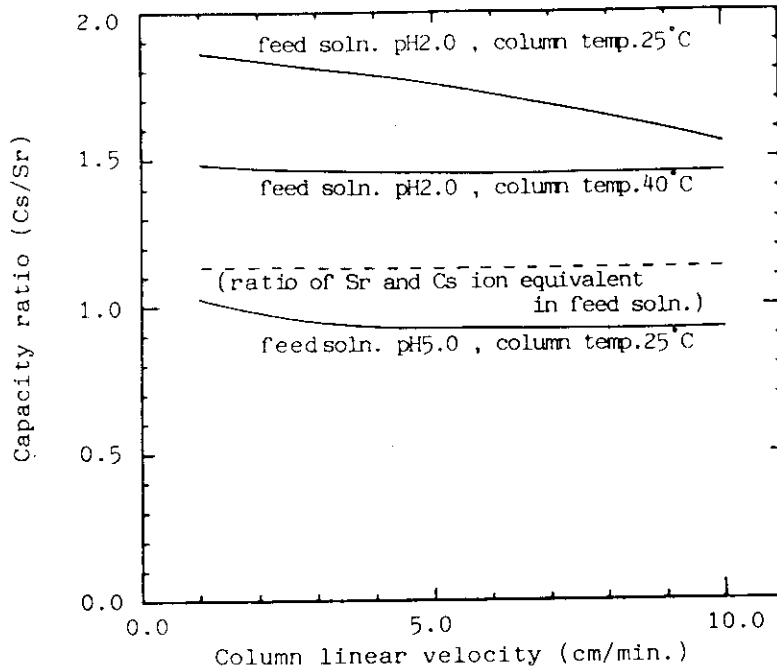


Fig.8 Variation of apparent ion exchange capacity ratio for Sr and Cs with column linear velocity when 20wt% of zeolite was used for a mixed column

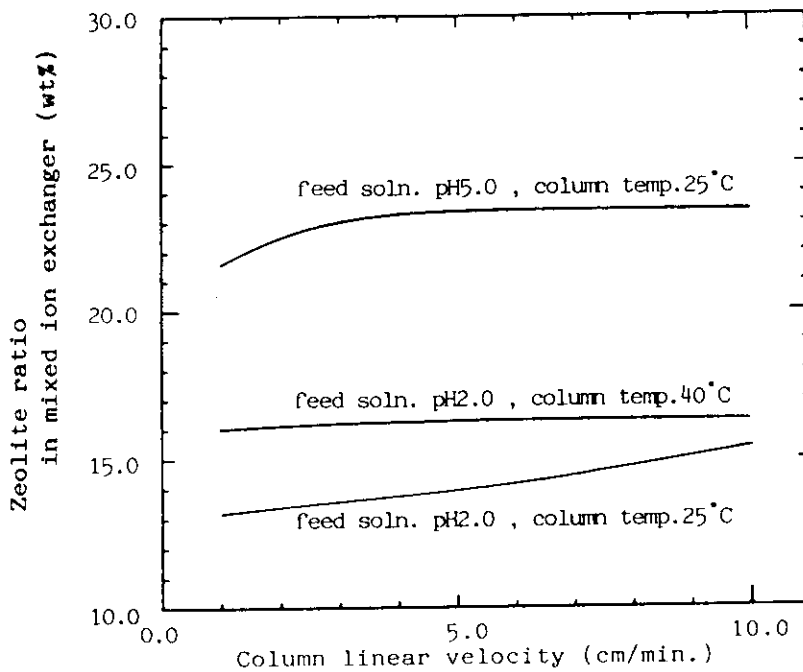


Fig.9 Optimum mixing ratio of zeolite to titanitic acid for minimizing an ineffective use of the inorganic ion exchangers



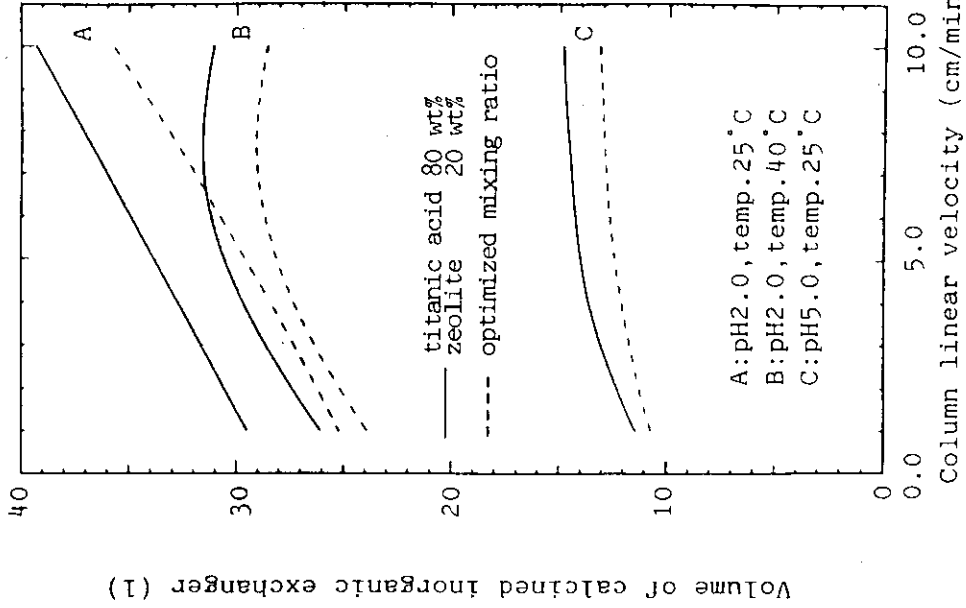


Fig.11 Variation of solid volume of Sr-Cs group with column operating conditions (per 1 ton of spent nuclear fuel)

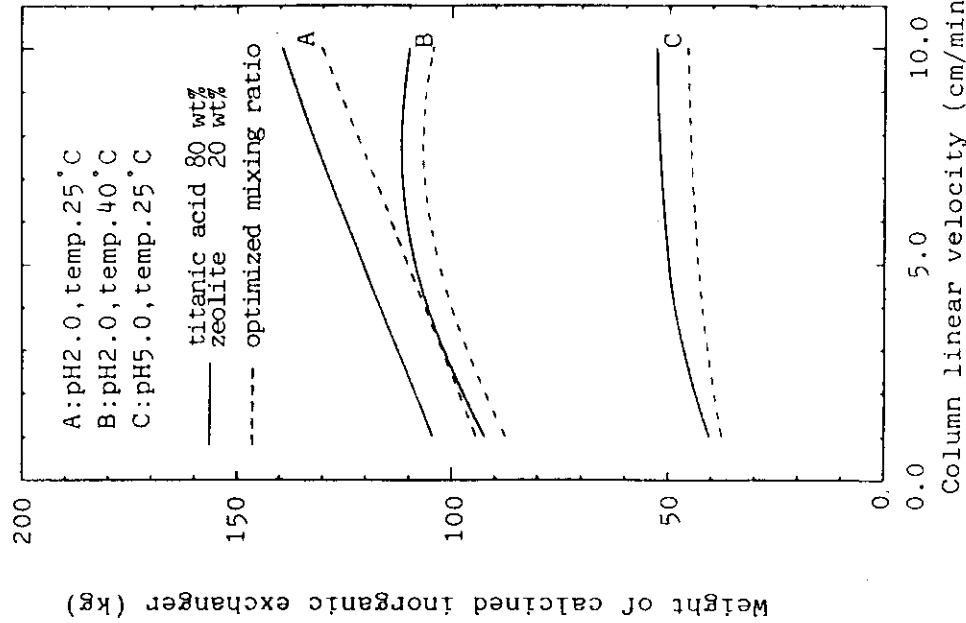


Fig.10 Variation of solid weight of Sr-Cs group with column operating conditions (per 1 ton of spent nuclear fuel)