

JAERI-Research

JP0050843

2000-038



吸着及び触媒酸化法による群分離試験廃液
からの放射性核種の除去

2000年9月

山岸 功・山口 五十夫・久保田 益充*

日本原子力研究所
Japan Atomic Energy Research Institute

本レポートは、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。
入手の問合せは、日本原子力研究所研究情報部研究情報課（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村）あて、お申し越し下さい。なお、このほかに財團法人原子力弘済会資料センター（〒319-1195 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行っております。

This report is issued irregularly.
Inquiries about availability of the reports should be addressed to Research Information Division, Department of Intellectual Resources, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 〒319-1195, Japan.

吸着及び触媒酸化法による群分離試験廃液からの放射性核種の除去

日本原子力研究所東海研究所物質科学部
山岸 功・山口 五十夫・久保田 益充*

(2000年7月28日受理)

高レベル廃液の群分離試験で発生した廃液を除染するため、無機イオン交換体による放射性核種の吸着及び錯形成剤の触媒酸化について研究した。酸性廃液の中和で生じるアルカリ性廃液からの Cs 及び Sr の吸着には、粒状フェロシアン化物及びチタン酸をそれぞれ使用した。共存する Na 及び Ba が Sr の吸着を抑制したが、Cs の吸着においては Na の影響は認められなかった。これらの交換体は、pH11 の 2 M Na 溶液から低濃度の Cs 及び Sr を 10^4 ml/g 以上の分配係数で吸着した。錯形成剤を含まない実廃液の中和吸着工程における Cs 及び β 核種の全除染係数(DF)は 10^5 及び 10^3 以上であった。錯形成剤としてジェチレントリアミン五酢酸(DTPA)を含む廃液についての α 核種の DF は 10^3 以下であった。DTPA は白金触媒共存下で硝酸により速やかに酸化分解され、その後の中和処理により放射性核種を沈殿として除去できた。酸化工程を付加することで α 核種の DF は 8×10^4 まで改善した。なお、吸着工程では Sb 及び Co の DF が非常に低かったが、試作した Ti 基材の交換体(PTC)を用いることにより 4×10^3 以上の DF で Sb を除去できた。

Removal of Radionuclides from Partitioning Waste Solutions
by Adsorption and Catalytic Oxidation Methods

Isao YAMAGISHI, Isoo YAMAGUCHI and Masumitsu KUBOTA*

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

(Received July 28, 2000)

Adsorption of radionuclides with inorganic ion exchangers and catalytic oxidation of a complexant were studied for the decontamination of waste solutions generated in past partitioning tests with high-level liquid waste. Granulated ferrocyanide and titanic acid were used for adsorption of Cs and Sr, respectively, from an alkaline solution resulting from direct neutralization of an acidic waste solution. Both Na and Ba inhibited adsorption of Sr but Na did not that of Cs. These exchangers adsorbed Cs and Sr at low concentration with distribution coefficients of more than 10^4 ml/g from 2M Na solution of pH11. Overall decontamination factors (DFs) of Cs and total β nuclides exceeded 10^3 and 10^3 , respectively, at the neutralization-adsorption step of actual waste solutions free from a complexant. The DF of total α nuclides was less than 10^3 for a waste solution containing diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA). DTPA was rapidly oxidized by nitric acid in the presence of a platinum catalyst, and radionuclides were removed as precipitates by neutralization of the resultant solution. The DF of α nuclides increased to 8×10^4 by addition of the oxidation step. The DFs of Sb and Co were quite low through the adsorption step. A synthesized Ti-base exchanger (PTC) could remove Sb with the DF of more than 4×10^3 .

Keywords: Adsorption, Cesium, Strontium, Antimony, Titanic Acid, Waste Treatment
Ferrocyanide, Catalyst, Decomposition, Complexant

* Research Organization for Information Science & Technology

目 次

1. 序 論	1
2. 実 験	2
2. 1 試薬	2
2. 2 分析	3
2. 3 無機イオン交換体吸着	3
2. 4 DTPA 触媒分解	4
3. 結果及び考察	6
3. 1 無機イオン交換体吸着法	6
3. 1. 1 モルデナイト及びフェロシアン化物による Cs 吸着	6
3. 1. 2 チタン酸による Sr 及び Ba の吸着	6
3. 1. 3 チタン酸カラムによる Sr 及び Ba の吸着	7
3. 1. 4 アンチモン酸スズによる DTPA 溶液からの Am の吸着	8
3. 2 白金族触媒による DTPA の酸化分解法	8
3. 3 群分離試験廃液への適用	9
3. 3. 1 中和吸着及び触媒分解処理	9
3. 3. 2 Sb-125 及び Co-60 の除去	9
4. 結 論	11
謝 辞	11
引用文献	12

Contents

1 . Introduction	1
2 . Experimental	2
2 . 1 Reagents	2
2 . 2 Analysis	3
2 . 3 Adsorption with Inorganic Ion Exchangers	3
2 . 4 Catalytic Oxidation of DTPA	4
3 . Results and Discussion	6
3 . 1 Adsorption with Inorganic Ion Exchanger	6
3 . 1 . 1 Adsorption of Cs with Mordenite and Ferrocyanide	6
3 . 1 . 2 Adsorption of Sr and Ba with Titanic Acid	6
3 . 1 . 3 Adsorption of Sr and Ba on Titanic Acid Column	7
3 . 1 . 4 Adsorption of Am from DTPA Solution with Tin Antimonate	8
3 . 2 Oxidation of DTPA by using Catalysts of Platinum Group Metals	8
3 . 3 Application to Actual Waste Solutions	9
3 . 3 . 1 Neutralization, Adsorption and Catalytic Oxidation Steps	9
3 . 3 . 2 Removal of Sb-125 and Co-60	9
4 . Conclusion	11
Acknowledgement	11
References	12

1. 序　　論

高レベル廃液に含まれる放射性核種を、その半減期及び化学的特性等に応じたグループ（群）として分離し、より合理的かつ効率的に処分することを目的として群分離法の開発を行っている。群分離プロセスの実用化のためには、群分離工程で発生する二次廃棄物の処理方法を確立することも重要である。再処理廃液を用いた3群・群分離プロセス（Fig. 1）の実証試験を1982年に実施した¹⁻⁴⁾。この際発生した二次廃液の大部分は、脱硝によるpH調整後、モルデナイトによりCsをチタン酸によりSrを吸着し処理することができた。しかし、使用済有機溶媒及び錯形成剤（ジエチレントリアミン五酢酸；DTPA）含有廃液に対しては、Table 1に示すように同吸着法が適用できなかった。これは、錯形成した陰イオン核種はチタン酸等の交換体に吸着されないためである⁵⁾。本研究のねらいは、これら群分離プロセスの開発過程で実際に発生した二次放射性廃液を対象に、効率的な処理技術を開発することにある。

処理対象となる残留廃液の組成をTable 2に示す。このうち有機廃液については4M硝酸洗浄により除染できる見通しが得られたが、この際に発生する高酸濃度廃液を処理しなければならない。従来の吸着法を高硝酸濃度廃液に適用するには脱硝操作を必要とし、これに長時間を要するという難点があった。本研究では処理期間の短縮化を図るために水酸化ナトリウムによる直接中和を検討した。この際、塩濃度の増加によりモルデナイトの吸着能力が低下するため、高い選択性を有する交換体を使用する必要がある。モリブドリン酸アンモニウム、Co及びNi系フェロシアノ化物はCs選択性に優れているが、合成で得られるものは微細な粉末なため実用上粒状化が不可欠であった^{6, 7)}。本研究では、最近粒状品として使用可能となったCo系フェロシアノ化物粒状品^{8, 9)}のCs吸着特性を研究し、二次廃液処理への適用性を検討した。また、これまで使用してきた含水オルトチタン酸は、原研と三井金属（株）で共同開発したものであるが¹⁰⁾、製造上の理由から現在入手が困難であり代替品を検討する必要が生じた。これまでに機械的強度に優れた有機バインダ造粒チタン酸を開発したが、吸着速度等について改善すべき余地があった¹¹⁾。本研究では、バインダを使用しないため機械的強度は弱いという欠点はあるが、安定して入手可能となったチタン酸ナトリウム粒状品^{8, 9, 12)}について二次廃液処理への適用性を検討した。

錯形成剤を含む廃液の処理法としては、硝酸カルシウムによる錯形成剤のマスキング⁵⁾の他に、オゾン¹³⁾・放射線照射¹⁴⁾・化学酸化・バクテリア¹⁵⁾・固体触媒¹⁶⁾による錯化剤の分解について研究されている。対象となるDTPA廃液は α 核種濃度が高い硝酸廃液なので、白金族触媒の共存下で硝酸によりDTPAを酸化分解する方法及び酸性側でアンチモン酸スズ¹⁷⁾により α 核種を吸着する方法について研究した。これらの技術を実際の群分離試験廃液（ 5.2×10^{11} Bq、14Ci）に適用し、除染性能を評価した。

2. 実験

2. 1 試薬

[1] 無機イオン交換体

天然モルデナイト：新東北化学（株）製、32-48meshに分級し1M硝酸ナトリウムで洗浄した。

アンチモン酸スズ：東亞合成から入手した粒状品（商品名IXE-1200G）をそのまま使用した。

フェロシアン化物：Selion OYからヘキサシアノ鉄(II)コバルト(II)カリウム塩

($K_2Co(II)[Fe(II)(CN)_6]$) の粒状品（商品名Cs-treat）を入手した。

チタン酸ナトリウム：Selion OYからSr吸着用（商品名Sr-treat）及び

Co吸着用（商品名Co-treat）粒状品を入手した。

クリプトメラン型含水二酸化マンガン(CMA)：東京工業大学で調製したものを使用した。

化学結合形イオン交換剤：(株) 化研からポリチタノキサン（商品名PTC- β ）を入手した。

[2] イオン交換樹脂等

1) 架橋度の異なる陽イオン交換樹脂

Dowex X2～X4：H形、前処理せずに使用した。

2) Amberlite製イオン交換樹脂

Table 3 に示すイオン交換樹脂を1MNaNO₃溶液で前処理して使用した。

3) シリカゲル（青）：小宗化学（株）製、前処理せずに使用した。

4) 活性炭：和光純薬製（ZnCl₂賦活、鋸屑）、前処理せずに使用した。

[3] 白金族触媒

以下の形態及び白金族含有量の触媒をエヌ・イー・ケムキャット（株）から入手し、3回水洗して乾燥後に使用した。

5%Pt-シリカ粉末 (PD-MSDS-tsp)

5%Ru-シリカ粉末 (PD-MSDS-qs)

2%Pt-3mm ϕ シリカ球

[4] DTPA及び関連試薬

DTPAは東京化成工業から購入し、0.2MDTPA原液を以下の手順で調製した。39.365gのDTPAを250mlの水に入れて攪拌する（粉末は溶解せずpHは2.3を示す）。粉末が溶解しpH6.5になるまで、和光純薬製の28%アンモニア溶液を攪拌しながら約18ml程度添加する。水で500mlにメスアップし、約0.2MDTPA-pH6.5溶液とする。DTPA濃度を測定するための試薬は以下のように調製した。

DTPA滴定指示薬：ArsenazoⅢ（関東化学から購入）0.009gを9mlの水に溶解して0.1%溶液を調製した。

酢酸バッファ溶液(pH4.5)：

関東化学製の酢酸29.875gと小宗化学製の酢酸ナトリウム67.36gを水に溶解し、500mlにメスアップして1M酢酸-1M酢酸ナトリウム溶液を調製した。

Eu溶液（約0.5MEu-0.6MHNO₃）：

Eu_2O_3 (信越化学製) 17.596gを硝酸に加熱溶解し水で200mlにメスアップし、原子吸光用Eu標準溶液で濃度検定した。

[5] 放射性トレーサ溶液

有機廃液を4M硝酸で洗浄し中和したら液をCs-137トレーサとし、その際の沈殿を硝酸に再溶解してAm-241及びEu-154トレーサ溶液とした。Am/Euトレーサ溶液は希土類元素を約0.1mMを含む。実験ではこのトレーサ溶液を100倍に希釈して使用した。

2. 2 分析

[1] 放射能測定

γ 線放出核種については、Ge検出器により γ 線スペクトルを測定することにより放射能を算出した。全 α 放射能及び全 β 放射能は、数十 μl の試料をステンレス皿上に乾固・焼付けた後、 2π ガスフロー検出器(PRガス)により分別測定した。

[2] 金属イオン濃度

放射性核種を用いない実験におけるSr及びBa濃度は発光分光分析(ICP)により定量した。その他は、トレーサー溶液を模擬廃液にスパイクして元素の移行挙動を調べた。

[3] 酸濃度、硝酸イオン濃度

硝酸濃度はNaOH溶液による滴定で求めた。硝酸イオン濃度は、東亜電波製の硝酸イオン電極及び比較電極(HD-305DS)を用いて測定した。

[4] DTPA濃度

DTPA試料溶液をビーカーに分取し、0.1MNaOH溶液でpH2.0まで中和する。酢酸バッファ約1ml及び0.1%ArsenazoIII溶液を2滴添加して攪拌後、ゆっくりと5mMEu(>pH3)溶液を添加していく。当量点において溶液の色がロゼ(ArsenazoIIIの色)から緑がかった青色(Eu-Arsenazo錯体)に変化する。色相の変化が遅い場合は、60-70°Cに昇温して滴定する。

[5] DTPA分解生成物

触媒分解した模擬DTPA廃液を、液体クロマトグラフィー(HPLC)により以下の条件で分析した。

カラム: Shodex RSpak KC-811 (ID 8mm×L300mm)

(充填剤: 強酸性陽イオン交換樹脂、有機酸分析用)

ガードカラム: Shodex RSpak KC-G (ID 6mm×L50mm)

溶離液: 0.1%リン酸水溶液

カラム温度: 40°C、 検出: UV215nm、 測定時間: 60分

2. 3 無機イオン交換体吸着

[1] バッチ式吸着実験

ガラスバイアル瓶に溶液($V[\text{ml}]$)と無機イオン交換体($m[\text{g}]$)を入れてバイアル瓶をゆっくりと水平往復運動させ一定時間ごとに水相を分取し、吸着前後の濃度($C_i, C_f [\text{M}]$)から分配係数 K_d 及び吸着量 Q を次式により求めた。

$$\begin{aligned} K_d &= (C_i - C_f) / C_f \times (V/m) & [\text{ml/g}] \\ Q(\text{Cs}) &= (C_i - C_f) \times (V/m) & [\text{meqCs/g}] \\ Q(\text{Sr}) &= (C_i - C_f) \times (V/m) \times 2 & [\text{meqSr/g}] \end{aligned}$$

溶液量Vは5mlから20mlとし、溶液と交換体の比率(V/m)は150～200ml/gに設定した。分配係数の測定に影響を与える溶液中の微細な交換体の除去には限外ろ過が好ましいが、分画分子量10,000の限外ろ過法と通常の遠心分離法(ミリポア製チビタン、6,400rpm)による分配係数には大きな差が認められなかったので、本実験では主に遠心分離法を採用した。

[2]模擬廃液を用いたミニカラム吸着実験

Sr-treatを0.1MNaNO₃溶液でデカンテーションし、湿润状態の交換体約2ccを(株)アシスト製のミニカラムに充填した。カラム下部から上昇流で0.1MNaNO₃溶液20mlを通液して濁りを除去した後、カラム上部から模擬廃液を通液した。一定時間ごとに流出液を分取して金属イオン濃度及びpHを測定した。通液終了後は0.1MNaNO₃溶液50ml及び水でカラムを洗浄し、カラムごと交換体を50°Cで5～7日間乾燥し、恒量になったところで交換体重量を求めた。

カラム実験条件は、

カラム床	: 0.906 φ × 2.5H (cm)、1.6cc
交換体粒径	: 0.15～0.3mm
通液速度	: 36～40ml/h (約20BV/h、60cm/h)

とした。なお、対象とした模擬廃液はアルカリ性でSr, Ba濃度も低いため、炭酸ガスの溶け込みによる沈殿が生成しないようにSr濃度を0.1mM、Ba濃度を0.09mMとした¹⁸⁾。

[3]実廃液の吸着処理

実際の廃液処理では過去の試験と同型のカラム容器を使用した¹⁰⁾。Cs-treat及びSr-treatは混合せずに2分割して容器に充填した。カラム1個当たりでは、

全カラム床	: 1.9 × 1.9 × 120H (cm)、433cc (Cs-treat 60cmH、Sr-treat 60cmH)
交換体粒径	: 0.3～0.85mm
通液速度	: 1 L/h (277cm/h)

であり、これを2個連結して使用した。なお、バッチ実験を含む吸着実験は室温で行った。

2. 4 DTPA触媒分解

[1]模擬DTPA廃液を用いた分解実験

DTPA廃液の推定組成である0.05MDTPA/0.04M希土類元素濃度/1M硝酸^{3, 4, 19)}をもとにして模擬溶液を調製した。粉末状触媒による予備実験では、還流冷却器を付けた100mlフラスコに0.05MDTPA/1M硝酸溶液75mlと触媒5gを入れた後、液温が80°Cになるようにホットプレートで加熱した。一定時間後に溶液を分取し、遠心分離後に酸濃度及びDTPA濃度を測定した。Ptシリカ粉末触媒で分解した溶液についてはHPLC分析を行った。

3mm径シリカ球(Pt 2%)触媒の場合は、Euを含む0.05MDTPA/1M硝酸溶液19.5mlと触媒1.33gを50mlバイアルに入れて、還流なしで80°Cに加熱した。溶液中の初期Eu濃度は、25、50及び

100mMとし、トレーサとしてAm-241及びEu-154を添加した。加熱中の一定時間ごとに試料を分取し、Eu等を水酸化物として沈殿させるためにpH11.5まで中和した後、溶液中に残留するEu濃度を測定した。

[2] 実DTPA廃液の分解処理

実際の処理では、DTPA廃液を中和してCs, Sr-treatにより吸着処理した後、以下の手順により分解処理した。

- 1) ホットプレート上のカルスターフラスコに3mm径シリカ球(Pt 2%)触媒を84g入れる。
- 2) 中和用5L瓶にキャリアEu溶液を5mM×3L量入れる。
- 3) DTPA廃液1.5Lをフラスコに入れ濃硝酸で1M硝酸濃度に調整する。
- 4) フラスコ内の溶液をプロペラで攪拌しながら95°Cで2時間加熱する。
- 5) 放冷後、分解液を中和瓶に移送してキャリアEuと混合後、粒状NaOHで中和(pH11)する。
- 6) Eu沈殿は中和瓶に残し、上澄み液を2μmフィルターでろ過して搬出する。
- 7) 上記3)～6)を繰り返す。

3. 結果及び考察

3. 1 無機イオン交換体吸着法

3. 1. 1 モルデナイト及びフェロシアン化物によるCs吸着

モルデナイト及びCs-treatによる2M NaNO₃溶液からのトレーサCsの吸着実験結果をFig.2に示す。群分離試験で使用してきた天然モルデナイトを用いた場合のCs分配係数はpH11において200程度であった。モルデナイトへのCs分配係数は中性領域で最も高くなるので、pH7に調整した2M NaNO₃溶液を用いたが分配係数に変化はなかった。これは、水素イオンよりも高濃度のNaとCsの競合反応が分配を支配しているためと考えられる。Cs-treatの場合は、同条件でも速やかにCs分配係数が10⁴以上に達することを確認した。

Na共存下でのCs-treatへのCs吸着量及び吸着前後のpH変動を測定した。初期pHを11に設定したが、Cs濃度が上昇しても吸着後のpHは10.5付近であり変動は小さかった。これは、Cs-treatのKイオンと溶液側のCsイオンが交換するためである。得られたCs吸着等温線をFig.3に示す。図中の細線は(財)産業総合研究所で含水時の交換体重量を基準にして測定した値であり²⁰⁾、乾燥重量表示の本研究に比べて吸着量は低く表示される。Csの吸着量はフロイントリヒ式、

$$Q(Cs) = k C^n \quad , \quad n : \text{吸着指数}$$

で整理できた。フィッティングで求めた吸着指数をTable 4に示す。Cs選択性が非常に高いため、Na濃度を2Mまで変化させても吸着指数はほとんど変化せずに0.13から0.17の間に収まった。実験条件の違いを考慮すれば3Mにおける吸着指数も妥当な範囲にある。吸着指数が小さいほど低Cs濃度からの吸着性能に優れているので、Cs-treatは低濃度のCsの除染に有効である。分配係数と吸着量は $Kd(Cs) = Q(Cs)/C$ という関係があるので、10⁻⁵M以下のCs濃度ではKd値は10⁵以上となる。今回対象となる群分離試験廃液中のCs-137濃度は10⁻⁵M以下なので、高塩濃度二次廃液の効率的処理という観点からは、モルデナイトよりも優れた交換体と判断できる。

3. 1. 2 チタン酸によるSr及びBaの吸着

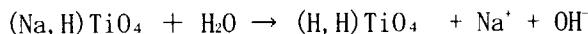
原研が開発し群分離試験で使用した含水オルトチタン酸は、硫酸チタニル(TiOSO₄·2H₂O)をアンモニア水により中和し、生成した沈殿を乾燥後分級したものである¹⁰⁾。沈殿に含まれるNH₄ 塩は交換イオンとしての役割と微細沈殿を凝集して形態を保つ働きをしている。含水オルトチタン酸は H₄TiO₄·XH₂O または Ti(OH)₄·XH₂Oと表記されるが、温度上昇により含水率が低下して吸着性能の低いメタチタン酸(TiO₃)_nを生成するため²¹⁾、調製時の温度管理に細心の注意を払う必要があり合成に手間がかかるという欠点があった。

今回入手したSr-treatについては、まずSrを含まない純水またはNaNO₃溶液に添加して3日間振とうし、溶液と交換体を観察した。振とう後の溶液はpH10のアルカリ性を示した。また、共存Na濃度が0.1M以上であれば、1晩静置することで破碎した交換体も沈降して液は透明になったが、純水と振とうした場合は白濁は沈降しなくなかった。これは、以下のように考えることができる。Sr-treatは水素イオンに対する選択性がNaに比べて高く、次式で定義される選択性係数 $k_{H/Na}$ は、

3 MNaNO₃において $10^{9.6}$ と報告されている^{1,2)}。

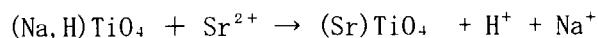
$$k_{H/Na} = [H_3O]_{Ti} [Na]_{sol} / ([H_3O]_{sol} [Na]_{Ti})$$

Sr-treatを(Na, H)TiO₄と表すと、純水等と接触した際に、



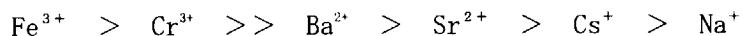
のように加水分解してNa塩が除去された結果、凝集力を失ったチタン酸がコロイドに戻り白濁が沈降しなくなったと解釈できる。したがって、本実験では0.1MNa以上溶液を使用して吸着実験を進めるにした。

Sr-treatに対するSr吸着等温線を Fig. 4 に示す。図中の細線は含水状態のSr-treatの測定値である²⁰⁾。初期pH11に対して吸着後pHは8.5付近まで低下することがあり、この傾向は初期Sr濃度が高いほど顕著であった。これは、Srの吸着に伴い、



のように水素イオンが放出されるためである。したがって、Sr-treatへの吸着はpHの影響を大きく受け、Srはアルカリ溶液において効率的に吸着される。本実験条件の初期pH11においては、Fig. 5 に示すように液中水素イオン増加量はSr吸着量に比べて無視できる程度であり、Sr-treat中のNaがSrと交換していることがわかった。平衡pHの調整が困難なため、pH8.5以上の吸着量をフロイントリヒ式により整理した結果を Table 4 に示す。吸着指数はNa濃度と共に大きく増加しており、Cs-treatに比べてNa濃度の影響がかなり大きい。しかし、 10^{-5} MSrまでは2MNa共存下でもSr分配係数は 10^4 以上であり、高塩濃度試験廃液からの低濃度Srの除去に十分使用できることがわかった。

再処理廃液中には、Srと同量以上のBaが共存している。これまで研究した含水チタン酸に対する金属イオンの吸着性は次の序列になっている^{1,1, 22)}。



本研究の対象となる中和廃液(pH11)では、Fe、Cr及びNiはAm等と共に沈殿として除去される。Ba及びSrについては20%以上がこれら元素と共に沈殿すると考えられるが¹¹⁾、Sr吸着処理においてはBaが共存することになる。ここでは、Sr-treatについて報告されていないBaの吸着挙動を調べた。Sr-treatに対するBa吸着等温線を Fig. 6 に示す。同一濃度での比較ではSrよりもBaの吸着量が多く、その傾向は低濃度ほど顕著であった。Table 4 に示した吸着指数を比較してもBaに対する選択性が高く、従来使用していたチタン酸と同様の序列を示すことが分かった。

3. 1. 3 チタン酸カラムによるSr及びBaの吸着

Na濃度を0.1、0.5及び2Mとして通液した際のSr漏出曲線を Fig. 7 に示す。Na濃度の増加とともに破過が早まるものの2MNa濃度でも1%破過点は2200BVであり、その間のSr除染係数(DF)は、12000以上に達成した。実験で得られた吸着量等を Table 5 にまとめた。カラムに吸着したSr量(Q_{exp})は、先のフロイントリヒ式とSr濃度を用いて算出した平衡吸着量(Q_{cal})よりも1.2～1.4倍高い値となった。カラム流出液のpHは10.9～11.1の範囲で安定していたが、フロイントリヒ式の係数算出に平衡pHの低いバッチ実験値を使用したため、Q_{cal}の方が低い値になったと考えられる。

Baを加えた3成分(Sr+Ba+Na)系における0.1MNa及び2MNa共存下での漏出曲線を Fig. 8 及

び9に示す。Baの破過後に流出液中のSr濃度が供給液中のSr濃度を上回っており、吸着したSrの一部がBaによって置換されることが分かる。この傾向はNa濃度が低いほど、つまりSrの吸着量が多いほど顕著であった。これまでのカラム実験で得られた吸着量をFig.10に示す。3成分系でのSrとBaの合計吸着量は、Sr単成分の吸着量よりも高い。しかし、Baとの競合によりSr吸着量は30~50%減少した。したがって、Ba共存系におけるSr吸着量については、Sr単成分系の吸着量の50%程度に見積もることが必要である。

3. 1. 4 アンチモン酸スズによるDTPA溶液からのAmの吸着

1M硝酸、1M硝酸/0.05MDTPA、0.5M硝酸/0.5MNaNO₃/0.05MDTPA溶液からの、アンチモン酸スズによるトレーサ吸着実験の結果をFig.11に示す。Am及びEuの吸着挙動は、上記3種の廃液組成に係わらず同一の挙動を示した。これは、両元素がDTPAと錯形成せず、3種類の模擬廃液の全イオン濃度もほぼ一定であるためと解釈できる。Csの吸着については廃液組成の影響が顕著に認められ、分配係数は以下の序列となった。



DTPAを含む廃液には、DTPA溶解時のアンモニウムイオンが含まれているため、Na及びNH₄イオンとの競合によりCs分配係数が低下したと考えられる。いずれにしても、吸着速度が遅くトレーサレベルでもAm分配係数が100~300程度であることを考慮すると、DTPA廃液処理への適用は困難であることがわかった。

3. 2 白金族触媒によるDTPAの酸化分解法

予備的な分解実験では、比表面積が大きく白金族担持量(5%)が多いシリカ粉末触媒を用いた。触媒を0.05MDTPA/1M硝酸溶液に添加して加熱すると、60°C付近で触媒から気泡の発生が始まり80°Cに到達してから10分間程度は茶色いガスが激しく発生した。ガス発生は触媒表面に限られており、溶液からは発生しなかった。また、触媒を1M硝酸に入れて同様に加熱した場合には、このような気泡の発生は認められなかった。硝酸濃度及び錯滴定で求めたDTPA濃度の経時変化をFig.12に示す。DTPA濃度の減少は硝酸濃度の減少に対応しており、触媒上でDTPAが硝酸によって酸化されてNO_xが発生していることがわかった。分解速度についてはPt触媒の方がRuよりも大きく、DTPA濃度は20分以内に検出限界以下に減少した。

有機物の分解過程においては反応性の高い化合物が生成する所以があるので、DTPA分解後の溶液をHPLCで分析した。分解前後のDTPA硝酸溶液の溶離チャートをFig.13に示す。DTPAはリン酸酸性では測定波長のUV215nmに吸収を持たないので、分解前のDTPA溶液のチャートには7.242minに大きな硝酸のピークのみ検出された。分解後の溶液のチャートには15本のピークが検出された。10.538minには酢酸に相当するピークもあらわれており、錯形成能力を失ったDTPA分解生成物の一部は、溶液中に残留していると考えられる。しかし、反応性の高いアジ化ナトリウムに対応する15.312min周辺にピークは認められなかった。

以上の予備実験の結果、市販触媒でもDTPA分解に適用できることを確認できた。実際の廃液処理では分解後の溶液と触媒を速やかに固液分離しなければならないため、分解速度は遅くなるが

取扱いの容易な粒状触媒を使用する必要がある。そこで、Ruよりも分解速度が速いPtを2%担持させたシリカ球を用いて、Eu共存下でのDTPA分解実験を行った。DTPAの分解過程で分取した試料を中和し、溶液中に残留するEu濃度を測定した結果をFig. 14に示す。なお、当量以上のDTPAが共存する場合には、Fig. 15に示すように中和してもEuは沈殿しない。DTPAの分解が進行するにつれて中和後液のEu濃度は減少しており、Euは水酸化物沈殿に移行した。中和後の残留Eu濃度は分解開始から2時間以内に1/1000程度にまで減少し、共存Eu濃度を0.025~0.1Mの範囲で変化させても残留Eu濃度に影響はなく、錯形成による分解反応の遅延は認められなかった。以上の結果から、DTPAを酸化分解して α 核種を中和沈殿として分離した後、Srをチタン酸により吸着して処理できる見通しが得られた。

3. 3 群分離試験廃液への適用

3. 3. 1 中和吸着及び触媒分解処理

試験廃液に適用した処理スキームをFig. 16に示す。有機廃液は4M硝酸により洗浄し、他の硝酸廃液と同様にNaOHでpH11まで中和後、Cs, Sr-treatカラムにより吸着処理した。DTPA廃液を試験的に中和したところ白色沈殿が生成し、 α 濃度は0.16%に β 濃度も47%に低下することがわかった。これまでDTPAが添加時のまま残留していることを想定していたが、長期保管中に放射線や硝酸によって分解したことが考えられる。したがって、すべての廃液に対して中和吸着による一次除染を行った。その際のCs-137、全 α 及び β 核種の除染係数をFig. 17に示す。Cs-treatはCs-137の除去に有効に働き、硝酸廃液に対しては 10^5 以上の除染係数を得られた。高塩濃度廃液(2MNa)については、タンク洗浄に使用したため一次除染係数を算出できなかつたが、Cs濃度は10Bq/ml以下に低下した。また、Srを含む全 β 除染係数は 10^3 以上であったが、 α 核種の除染係数はDTPA廃液などで $10\sim10^2$ と低い場合があったため、カラム通過液に対してバッチ式の分解中和処理を実施した。DTPA廃液の分解処理後の全除染係数をFig. 18に示す。破線の中和吸着処理のみの α 除染係数(Fig. 17)は、分解処理を付加することにより 10^5 近くまで改善された。また、使用済触媒を1M硝酸洗浄して残留核種を調べたところ、Sb-125がシリカ上に保持されていることがわかつた。

3. 3. 2 Sb-125及びCo-60の除去

中和吸着処理により除染が困難な核種はCo-60及びSb-125であり、pH6.7で分画分子量5,000の限外ろ過を行っても濃度変化がないことから、これらはイオン形で溶存していると考えられる。Sb及びCoは、過去の試験の際にもチタン酸カラムを通過して検出されている³⁾。Sbは濃縮脱硝操作を経るとH[Sb(OH)₆]として沈殿するが、チタン酸の吸着条件となる中性～アルカリ性では可溶性のNa塩[Sb(OH)₆]⁻を生じて溶解するため^{2,3)}、[Sb(OH)₆]⁻の吸着性能が低い場合はカラムを通過すると考えられる。

1次処理廃液からSb及びCoを除去するため、種々の吸着剤に対するこれらの核種の分配をバッチ法により調べた。その結果をTable 6に示す。Coについては最も高い分配係数を示した陰イオン交換樹脂でも20~55であった。また、塩濃度の高い海水からCo(II)を吸着可能なCMAも^{2,4)}、本

廃液を対象とすると分配係数は低かった。比較的分配係数の高かった吸着剤をカラムに充填して除染したが、Fig. 19 に示すようにCoはすぐに破過してしまい除去は困難であった。なお、図中でDFが1以下になっている部分は、塩濃度等の液性が異なる廃液を通過させたために少量吸着していたCoが溶離されたためと考えられる。

Sbについては、Table 6 に示したようにPTC、CMA及びCo-treatでかなりのSb吸着が認められた。Sb(V)の吸着については含水チタン酸が有効とされている²⁵⁾。試験した吸着剤のうちTiを原料にした交換体は、PTC、Co-treat及びSr-treatであるが、調製方法の違いによりSb吸着性に差があらわれたと考えられる。特に、試作したPTC-βは2MNaNO₃のような高塩濃度溶液を対象としてもSb分配係数は5000以上と高い値を示した。PTCはMo吸着用に開発されたZr基材のPZC²⁶⁾と類似の方法で調製された無機高分子であるが、Sb吸着についても有効な交換体であることが本研究により明らかとなった。PTCカラムを通過した2MNa廃液からはSbは検出されず、Fig. 20 に示すように5000以上の除染係数を得ることができた。最終的に39Lの2MNa廃液を通液した後、カラムからPTCを採取して放射能分布を求めた。Fig. 21 に示すようにSb吸着帯の前端は40cm未満であり、カラム吸着容量にはかなり余裕があった。また、Fig. 19 に示したようにCoの大部分はPTCに吸着されなかつたが、PTCに吸着されたCoはSb(Te)と類似した分布を示した。Coは陰イオン種を含む複数の化学形で存在しているため、単一操作では除染が困難であったと考えられる。

4. 結 論

種々の性状の群分離試験廃液の処理技術を開発し実際の放射性廃液に適用した。得られた成果は、群分離プロセスで発生する二次廃棄物を処理する上で有用である。

錯形成剤含有廃液に対しては、固体触媒共存下で錯形成剤を酸化分解した後にAm等を中和により沈殿分離できることを明らかにした。また、実際の廃液に適用した際も α 除染係数が改善されるなど分解処理の有効性が認められた。分解速度の向上、乳酸溶液系への適用及び付着物による劣化の防止が今後の課題である。

Cs及びSrの吸着固定化には従来モルデナイト及び合成チタン酸を用いてきた。本研究で使用したフェロシアン化物 (Cs-treat) は、250°Cで分解してしまうため群分離プロセスで用いるモルデナイトのようにCsを固定化する目的には適していないが、高塩濃度廃液から低濃度のCsを除去する目的ではモルデナイトよりも優れた吸着性能を示した。実際の処理においても 10^5 以上のCs除染係数が得られた。また、原研で開発したチタン酸の代替品として市販のチタン酸ナトリウム (Sr-treat) を検討し、高塩濃度廃液から低濃度のSrを効率的に吸着できることを明らかにした。濃縮再処理廃液のような高放射能・高元素濃度レベルでSr-treatを使用した例がないので、更に研究を進め4群・群分離プロセスに適用することが期待される。

一次処理後の低レベル廃液については、Sb-125及びCo-60の除去が問題となった。Sbは硝酸系では大部分が沈殿としてタンク等に沈降するが、除染作業などで酸性度が低下したり錯形成剤があると処理ラインを抜けてしまうと考えられる。このような場合にはチタン系吸着剤、特にPTCが非常に高いSb除染性能を示した。しかし、Coについては除染が困難であり今後の課題として残った。

謝 辞

DTPA分解液の液体クロマトグラフィーに際しては、純正化学（株）の前神及び管野氏の協力を頂きました。無機イオン交換体については、東京工業大学の辻正道助教授よりCMA交換体を、（株）化研からはPTC- β 試作品を提供して頂きました。厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) M. Kubota, H. Nakamura, S. Tachimori, T. Abe, H. Amano : "Removal of Transplutonium Elements from High-level Waste" , IAEA-SM-246/24(1981).
- 2) M. Kubota, I. Yamaguchi, K. Okada, K. Nakano : "Partitioning of High-Level Waste as Pretreatment in Waste Management" , Mat. Res. Soc. Symp. Proc. , 26, pp. 551-555 (1984).
- 3) 久保田益充、山口五十夫、岡田賢造、森田泰治、中村治人：“群分離法の開発－動燃再処理廃液による群分離試験－その1”，JAERI-M 83-011 (1983).
- 4) 山口五十夫、久保田益充、岡田賢造、森田泰治、中村治人：“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).
- 5) P. Sylvester, A. Clearfield: "The Removal of Strontium from Simulated Hanford Tank Wastes Containing Complexants" , Sep. Sci. Technol. 34 pp. 2539-2551, (1999).
- 6) M. Süss, G. Pfrepper : "Investigation of the Sorption of Cesium from Acid Solutions by Various Inorganic Sorbents" , Radiochim. Acta. , 29 p. 33-40 (1981).
- 7) W. Faubel, S. A. Ali: "Separation of Cesium from Acid ILW-Purex Solutions by Sorption on Inorganic Ion Exchanger" , Radiochim. Acta. , 40 p. 49-56 (1986).
- 8) H. Tajiri, T. Mimori, K. Miyajima, T. Uchikoshi, H. Mizubayashi, E. Tusa : "Experience of Test Operation for Removal of Fission Product Nuclides in TRU-Liquid Waste and Concentrated Nitric Acid Using Inorganic Ion Exchangers" , Proc. Conf. Waste Management '00, Tucson, Feb. 27-Mar. 2 (2000).
- 9) R. Harjula, J. Lehto, L. Brodkin, E. Tusa, A. Keskinen, T. Mimori, K. Miyajima, H. Tajiri, H. Mizubayashi: "Development of a Selective Cesium and Strontium Removal System for the JAERI Tokai-mura Site - Laboratory Tests" , Proc. Conf. Waste Management '00, Tucson, Feb. 27-Mar. 2 (2000).
- 10) 久保田益充、山口五十夫、中村治人、岡田賢造、水野文夫、佐藤淳和：“群分離法の開発－無機イオン交換カラム法による⁹⁰Sr及び¹³⁷Csを含む廃液の処理法の開発（共同研究成果報告）”，JAERI-M 82-144 (1982).

- 11) 溝口研一、山口五十夫、森田泰治、山岸功、藤原武、久保田益充：“群分離法の開発：バインダで造粒したチタン酸へのSrの吸着挙動”、JAERI-Research 98-026 (1998).
- 12) J. Lehto, L. Brodkin, R. Harjula, E. Tusa : “Sr-treat - a Highly Effective Ion Exchanger for the Removal of Radioactive Strontium from Nuclear Waste Solutions”, Proc. 6th Int. conf. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Singapore, Oct. 12-16 (1997).
- 13) E. Gilbert, S. Hoffmann-Glewe : “Ozonation of EDTA in Aqueous Solution, Influence of pH value on Metal Ions”, Water Res., 24 p. 39 (1990).
- 14) N. E. Bibler: “Gamma and Alpha Radiolysis of Aqueous Solutions of Diethylenetriaminepentaacetic Acid”, J. Inorg. Nucl. Chem., 34 pp. 1417-1425 (1972).
- 15) M. D. Tucker, L. L. Barton, B. M. Thomson, B. M. Wagener, A. Aragon : “Treatment of Waste Containing EDTA by Chemical Oxidation”, Waste Manage., 19 pp. 477-482 (1999).
- 16) В.И.Дзюбенко, В.П.Шилов, Н.Н.Крот: USSR Inventors certificate No 1214607 (1986).
- 17) H. Kaneko, M. Tsuji, M. Abe, Y. Morita, M. Kubota : “Selective Exchange of Pu⁴⁺ and Am³⁺ by Titanium and Tin Antimonates Cation Exchangers”, J. Nucl. Sci. Technol., 29 pp. 988-995 (1992).
- 18) 日本化学会編：“化学便覧、基礎編Ⅱ、改訂3版”、p. 177 丸善（株）(1964).
- 19) 久保田益充、山口五十夫、中村治人、館盛勝一、佐藤彰：“群分離法の開発－群分離試験装置によるコールドおよびセミホット試験”、JAERI-M 9627 (1980).
- 20) (財)産業創造研究所：“平成10年度再処理技術高度化調査、I. 廃棄物発生量低減化技術の調査(1), 成果報告書”、p. 94-101 (1999).
- 21) 高木誠司：“新訂、定性分析化学、中巻・イオン反応編”、p. 479 南江堂 (1964).
- 22) 森良平、山口五十夫、久保田益充：“群分離法の開発：チタン酸、モルデナ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”、JAERI-M 86-013 (1986).
- 23) 高木誠司：“新訂、定性分析化学、中巻・イオン反応編”、p. 77 南江堂 (1964).

- 24) M. Tsuji, S. Komarneni : "Selective Exchange of Divalent Transition Metal Ions in Cryptmelane-type Manganic Acid with Tunnel Structure" , J. Mater. Res. , 8 p. 611 (1993).
- 25) M. Tsuji, M. Abe : "Possible Radiochemical Separation of Anionic Radionuclides by Amorphous Hydrous Titanium Dioxide" , J. Radioanal. Nucl. Chem. , 102 p. 283 (1986).
- 26) 長谷川良雄、西野瑞香、竹内剛敏、石川幸治、蓼沼克嘉、棚瀬正和、黒沢清行：
"RIジェネレータとしてのMo吸着剤の合成"、日本化学会誌、No. 10 pp. 888-894 (1996).

Table 1 DTPA 廃液からのモルデナイト／チタン酸吸着試験結果

DTPA廃液	[HNO ₃]	Kd (ml/g)		
		Am-241	Eu-154	Cs-137
DTPA原液	1.5M	~1	~1	28
DTPA中和液	pH8	~1	~1	30

(1988年実施)

吸着条件 :

モルデナイト・チタン酸混合物 (0.5 g) / DTPA 廃液 (3 ml)

攪拌吸着時間 1 日

DTPA 廃液組成

核種濃度 : [Am-241]= 1×10^{-7} M, [Cs-137]= 3×10^{-6} M

推定組成 : [DTPA]=0.048M, [希土類元素]=0.04M

Table 2 処理対象となる二次放射性廃液

名 称	発生要因	液量(L)	硝酸(M)
使用済溶媒	TRU及びREを抽出	53.5	---
DTPA廃液	AmとREの溶離	11.3	1.2
硝酸廃液H	TBPラフィネート等	8.5	1~1.6
硝酸廃液F	試料希釈液	24.8	0.1

名 称	放射能濃度(Bq/ml)					
	全 α	全 β^*	Am-241	Eu-154	Cs-137	Sb-126
使用済溶媒	8.14E+03	2.35E+04	6.69E+03	8.45E+03	7.91E+02	1.81E+00
DTPA含有廃液	3.45E+05	3.78E+06	3.21E+05	1.69E+05	1.08E+06	---
硝酸廃液H	1.06E+05	3.82E+07	9.55E+04	4.29E+04	1.09E+07	---
硝酸廃液F	5.44E+04	5.97E+06	3.17E+04	---	1.71E+06	---
放射能量(Bq)	6.59E+09	5.17E+11	5.58E+09	2.73E+09	1.47E+11	9.67E+04
						1.49E+07

*) β 放射能 : ORIGIN-2 計算値

Table 3 使用した Amberlite 製イオン交換樹脂

品名 分類	陽イオン交換樹脂			陰イオン交換樹脂		
	IR120B 強酸性 ゲル形	IRC76 弱酸性 MR形	IRC748 キレート MR形	IRA400 最強塩基性 ゲル形	IRA410 強塩基性 ゲル形	IRA67 弱塩基性 ゲル形
官能基	-SO ₃ M	-COOM	-N=(CH ₂ COO) ₂ M	-N≡(CH ₃) ₃ X	-N=(CH ₃) ₂ X C ₂ H ₄ OH	-N(CH ₃) ₂
見かけ密度 g/cc(参考値)	0.85	0.66	0.66	7.05	7.05	7.00
水分保有能力	44-48	45-53	60-74	43-49	38-44	56-62
有効径 mm	0.45-0.6	0.27-0.5	0.40-0.56	0.40-0.57	0.40-0.53	0.36-0.5
交換容量 meq/g-dry	4.4	10	4.5	3.7	3.4	5.6
最高操作温度 °C	120(Na ⁺)	100(H ⁺)	120(Na ⁺)	60(OH ⁻)	40(OH ⁻)	50(OH ⁻)
有効 pH	0-14	5-14	1.5-14	0-14	0-14	0-9
コンディショニング	H ⁺ →Na ⁺	H ⁺ →Na ⁺	H ⁺ →Na ⁺	Cl ⁻ →NO ₃ ⁻	Cl ⁻ →NO ₃ ⁻	NaNO ₃
購入時 g	428	388	334	359	354	358
NaNO ₃ 处理後 cc	490	570	440	480	450	550
NaNO ₃ 处理後 g/cc	0.87	0.68	0.76	0.75	0.79	0.65

Table 4 Sr-treat 及び Cs-treat の吸着指数

元素	[Na](M)	n	k	重量	pHi	pHf
Sr	0.1	0.328	44.13	dry	10.9-11.0	8.3-10.9
	2	0.506	79.64	dry	10.9-11.1	8.5-10.9
	3*	0.621	47.67	wet	8.8-9.1	8.5-9.4
Ba	0.1	0.234	26.23	dry	11.0-11.1	8.4-11.0
	2	0.276	13.96	dry	11.0-11.1	8.9-10.4
Cs	0.1	0.129	0.87	dry	11.0-11.1	10.3-10.7
	0.5	0.133	0.942	dry	11.0-11.1	10.2-10.7
	2	0.168	1.17	dry	11.0-11.1	10.2-10.6
	3*	0.244	0.81	wet(54%)	8.9-9.2	7.5-7.8

*) 文献 20、吸着時間 24 時間、25°C、50ml/0.2g-wet

吸着式 : $Q = k C^n$; Q (meq/g-交換体)、C (M)

Sr, Ba 吸着 : Sr-treat

Cs 吸着 : Cs-treat

Table 5 Sr-treat カラムへの吸着量

対象元素	共存	[Na] (M)	対象元素 (M)	1%BT (B.V.)	利用効率 (%)	Qexp. (meq/g)	Qcal (meq/g)	Qe/Qc (%)
Sr	なし	2	9.6E-05	2200	60	1.04	0.74	141
Sr	なし	0.5	1.0E-04	3564	53	1.86		
Sr	なし	0.1	9.6E-05	6495	60	2.65	2.12	125
Sr	Ba	2	1.0E-04	1821	56	0.71	0.75	95
Sr	Ba	0.1	1.0E-04	4496	85	1.27	2.15	59
Ba	Sr	2	9.0E-05	2276	49	0.92	1.07	86
Ba	Sr	0.1	9.0E-05	5223	57	1.96	2.97	66

1%BT : [流出液濃度 (C) / 供給液濃度(C₀)=0.01 における液量] / カラム体積

カラム利用効率 : $(Q_{C/C_0=0.01} / Q_{\text{exp}}) \times 100$ Qexp : カラム実験における対象元素の吸着量 ($C/C_0=0 \sim 1$ の範囲)

Qcal : Table 4 のフロイントリヒ式から計算した平衡吸着量

Table 6 Sb-125 及び Co-60 の吸着実験

吸着剤	$[NO_3] = 1.94M$			$[NO_3] = 0.16M$		
	pHf	Kd(Sb)	Kd(Co)	pHf	Kd(Sb)	Kd(Co)
Dowex-X2	1.9	13	7			
Dowex-X4	1.6	<1	3			
Dowex-X8	1.6	12	6			
Dowex-X12	1.6	9	7			
IRA400	3.1	5	55	8	15	16
	6.9	5	39			
	10.4	4	34			
IRA410	3.1	<1	27	8.6	2	21
	7	2	35			
	10.4	3	38			
IRA67	9.2	13	28	9.8	18	5
	9.5	13	22			
	10.1	<1	6			
IRC120	3.1	27	24	6.4	30	<1
	6.5	1	4			
	10.2	6	7			
IRC748	4.1	9	9	9.8	4	2
	8.7	2	14			
	9.2	7	9			
IRC76	3.2	8	2	2.7	34	<1
	3.4	5	4			
	3.7	11	11			
Cs-treat	8	9	5	8.4	76	38
Sr-treat	9.4	99	13			
Co-treat	2	169	14	4.9	>10000	8
	3.9	237	9			
	5.9	445	13			
	6.7	527	3			
	7.6	166	4			
PTC	2	32	8	3.2	>10000	18
	4	880	13			
	4.9	4479	9			
	5.1	5222	6			
	5.6	3615	6			
CMA	7.5	2064	9	7.2	4752	18
シリカゲル	1.3	42	20			
	7	3	1			
活性炭	1.5	152	22			
	7.1	3	15			

吸着条件 : 5cc 溶液 / 0.05g 吸着剤、18h 振とう、遠心分離

溶液 : 硝酸廃液 H、F の一次除染廃液

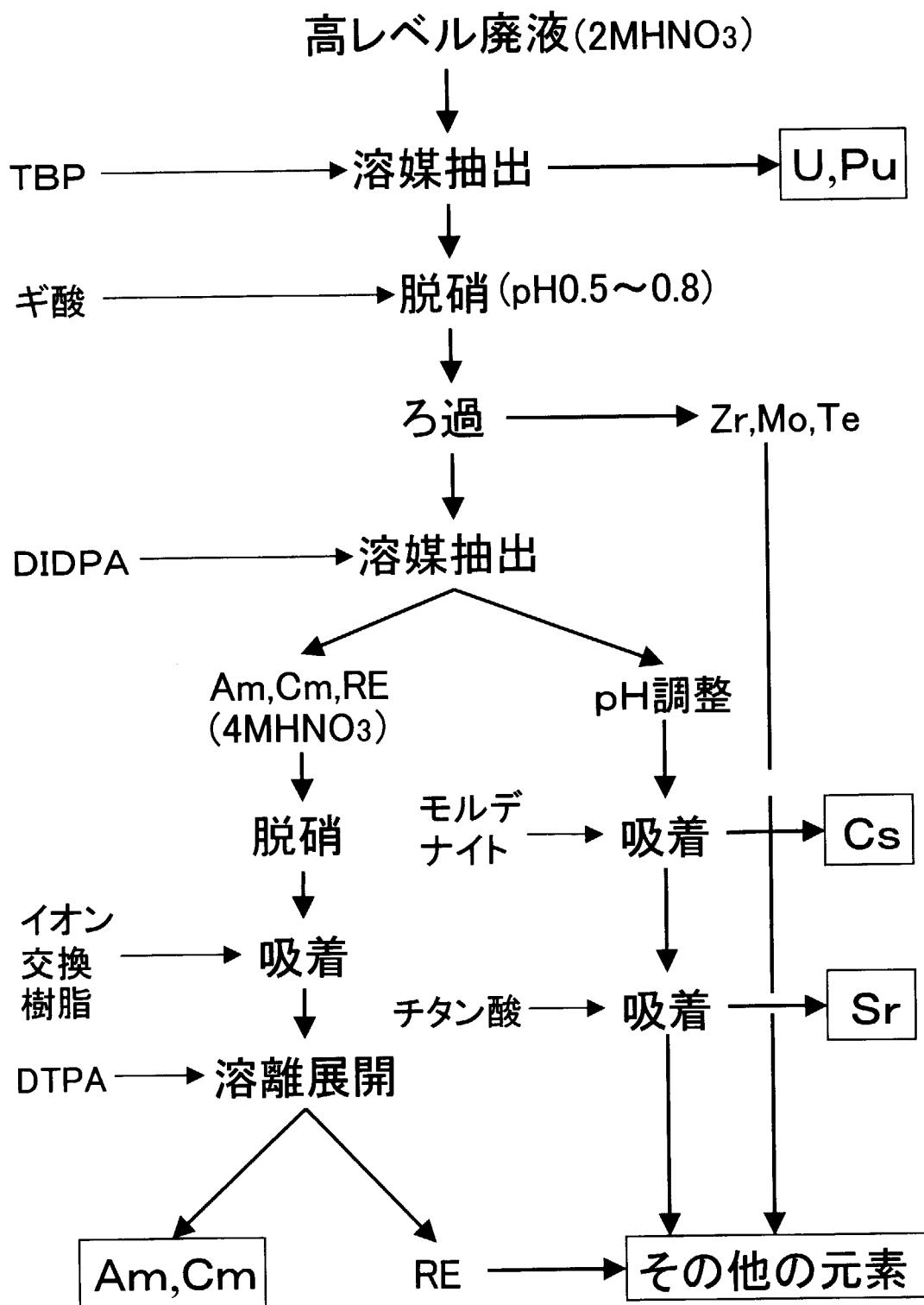


Fig.1 3群・群分離試験のフローシート

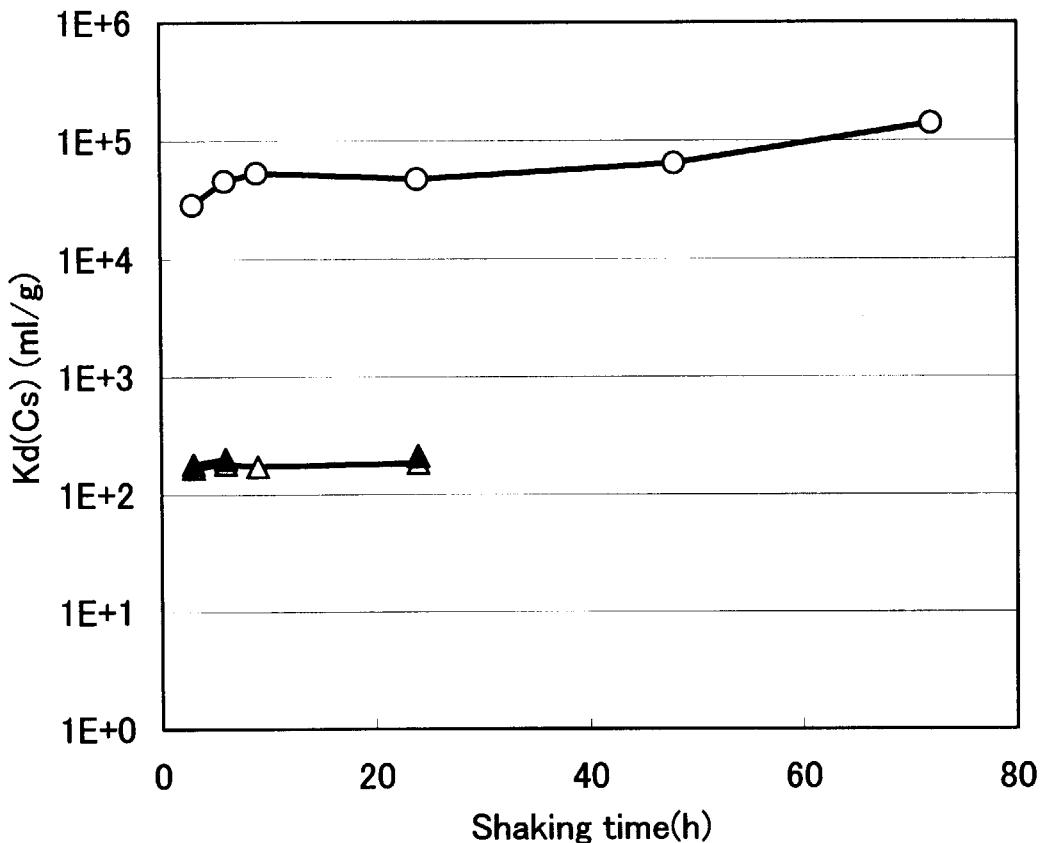


Fig.2 2 MNaNO₃ 溶液からの Cs トレーサ吸着

○ : Cs-treat - 2MNaNO₃/pH11

△ : モルデナイト - 2MNaNO₃/pH11

▲ : モルデナイト - 2MNaNO₃/pH 7

吸着時間 3日間、交換体 0.1g/溶液 20ml

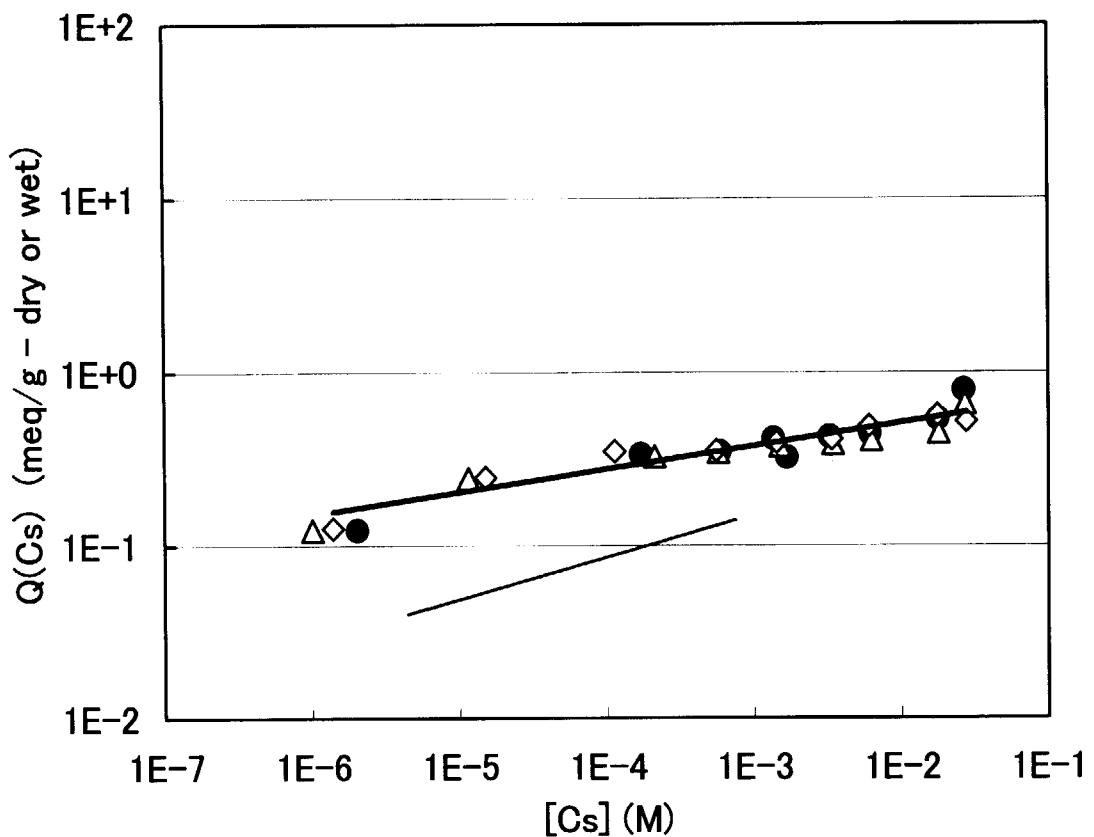


Fig.3 Cs-treat の Cs 吸着等温線

[NaNO₃] (M) : 0.1M (△)、0.5M (◇)、2M (●)

吸着条件 : 5 ml 溶液(pHi = 11) / 0.05 g Cs-treat - dry

室温 (20-25°C)、3 日間

固液分離 : 10k-dalton 遠心ろ過

図中細線 : 文献 20、[NaNO₃]=3M、pHi = 9、Cs-treat - wet

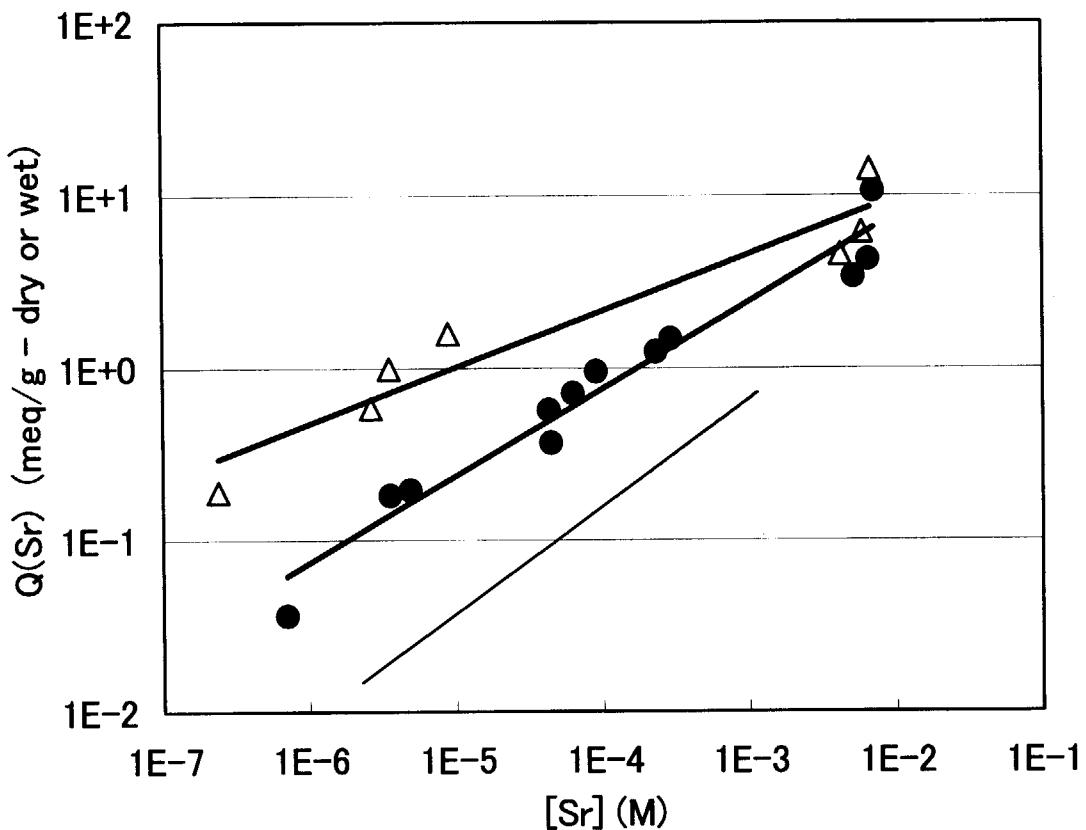


Fig.4 Sr-treat の Sr 吸着等温線

[NaNO₃] (M) : 0.1M (△)、2M (●)吸着条件 : 5 ml 溶液(pH_i = 11) / 0.05 g Sr-treat - dry

室温 (20-25°C)、3 日間

固液分離 : 10k-dalton 遠心ろ過

図中細線 : 文献 20、[NaNO₃]=3M、pH_i = 9、Sr-treat - wet

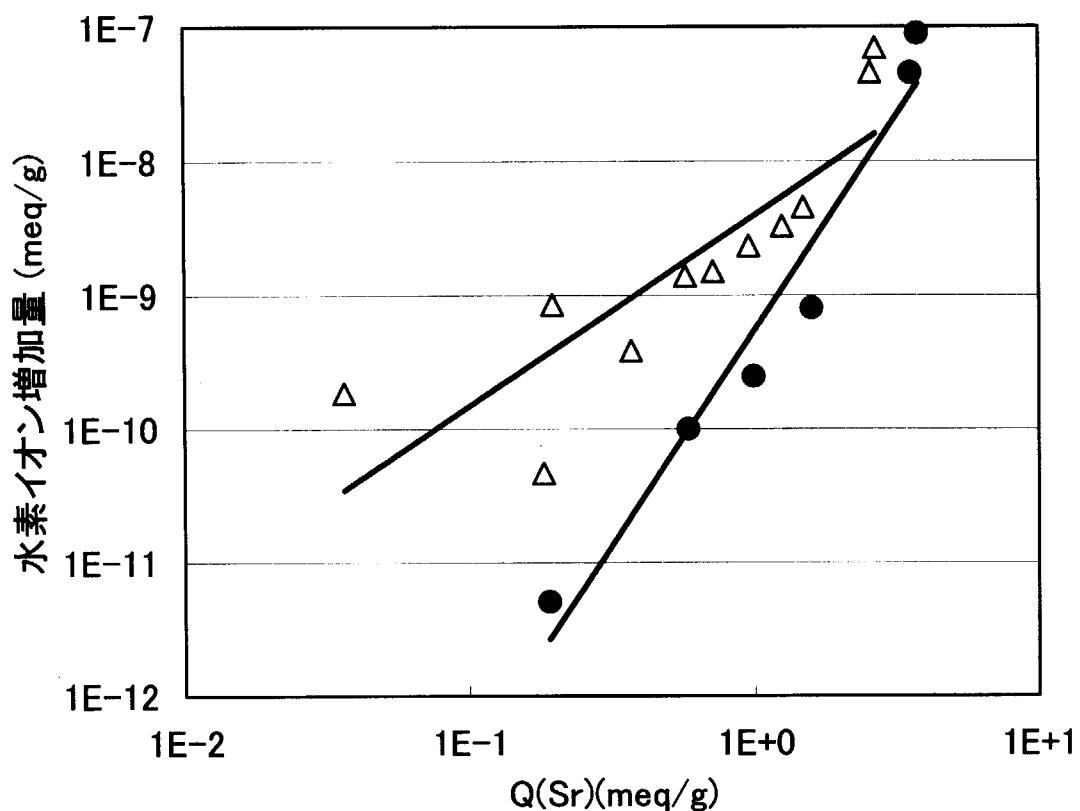


Fig.5 Sr吸着量と液中水素イオン増加量の関係

[NaNO_3] (M) : 0.1M (△)、2M (●)

吸着条件 : 5 ml 溶液($\text{pH}_\text{i} = 11$) / 0.05 g Sr-treat - dry

室温 (20-25°C)、3日間

固液分離 : 10k-dalton 遠心ろ過

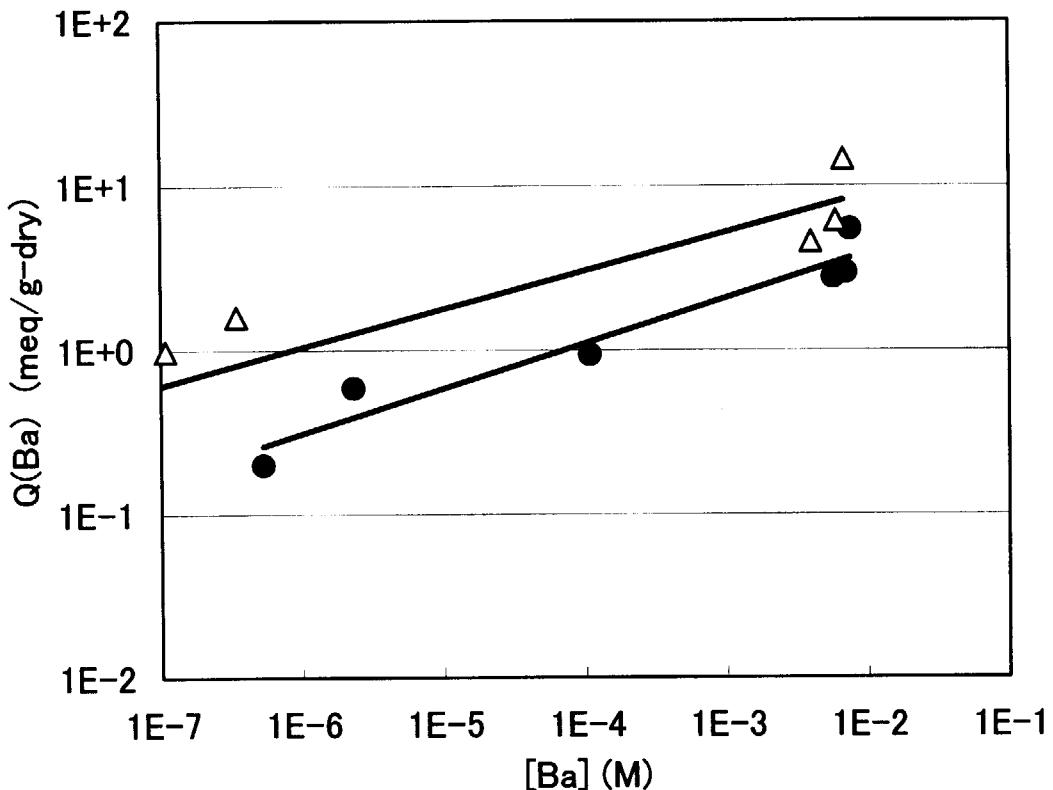


Fig.6 Sr-treat の Ba 吸着等温線

$[\text{NaNO}_3](\text{M}) : 0.1\text{M} (\triangle), 2\text{M} (\bullet)$

吸着条件 : 5 ml 溶液($\text{pH}_i = 11$) / 0.05 g Sr-treat - dry

室温 ($20\text{-}25^\circ\text{C}$)、3 日間

固液分離 : 10k-dalton 遠心ろ過

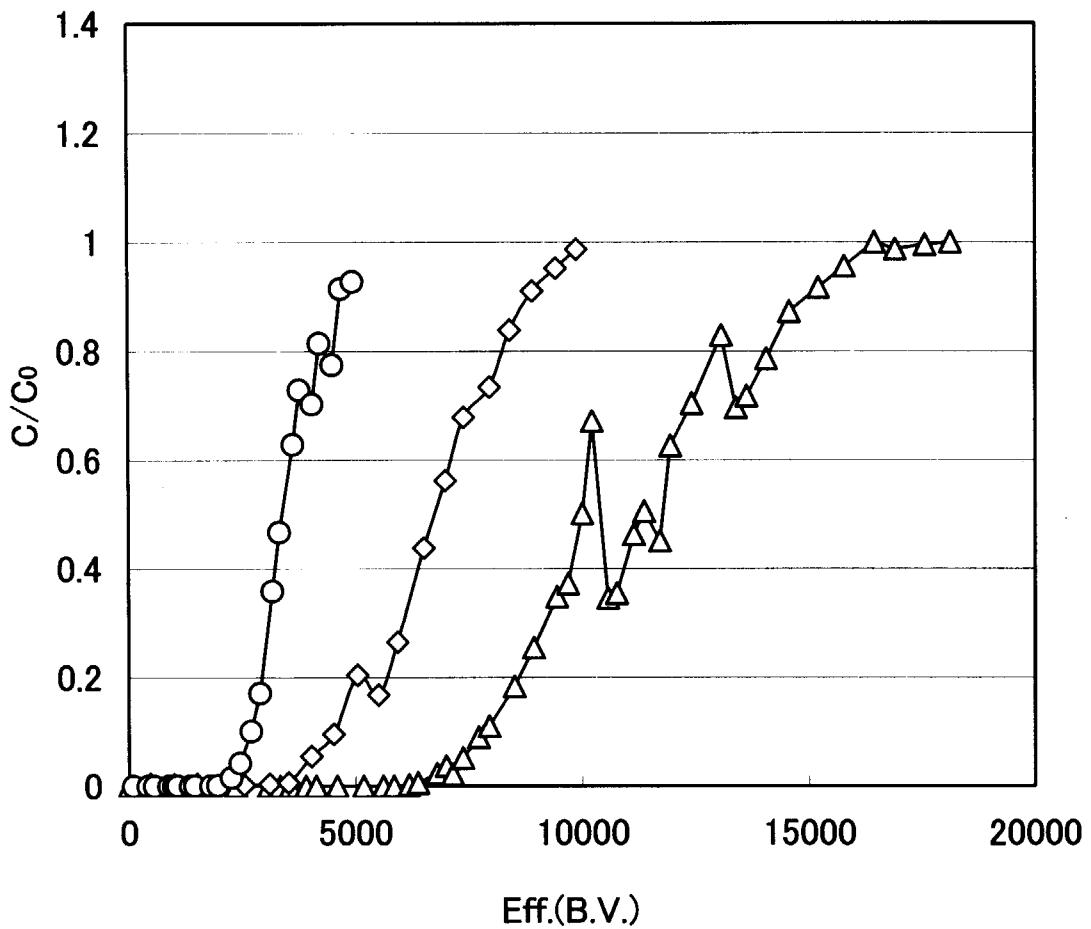


Fig.7 共存 Na 濃度と Sr 漏出曲線の関係

測定元素		pH	$[Na^+]$ (M)	$[Sr^{2+}]$ (M)	$[Ba^{2+}]$ (M)	交換体 (g)	B.V. (cc)	流速 (ml/h)
△	Sr	11	0.1	9.57E-05	0	1.283	1.647	38.2
◇	Sr	11	0.5	1.00E-04	0	1.381	1.908	39.8
○	Sr	11	2	9.57E-05	0	1.303	1.935	36.5

交換体 : チタン酸 (Sr-treat)

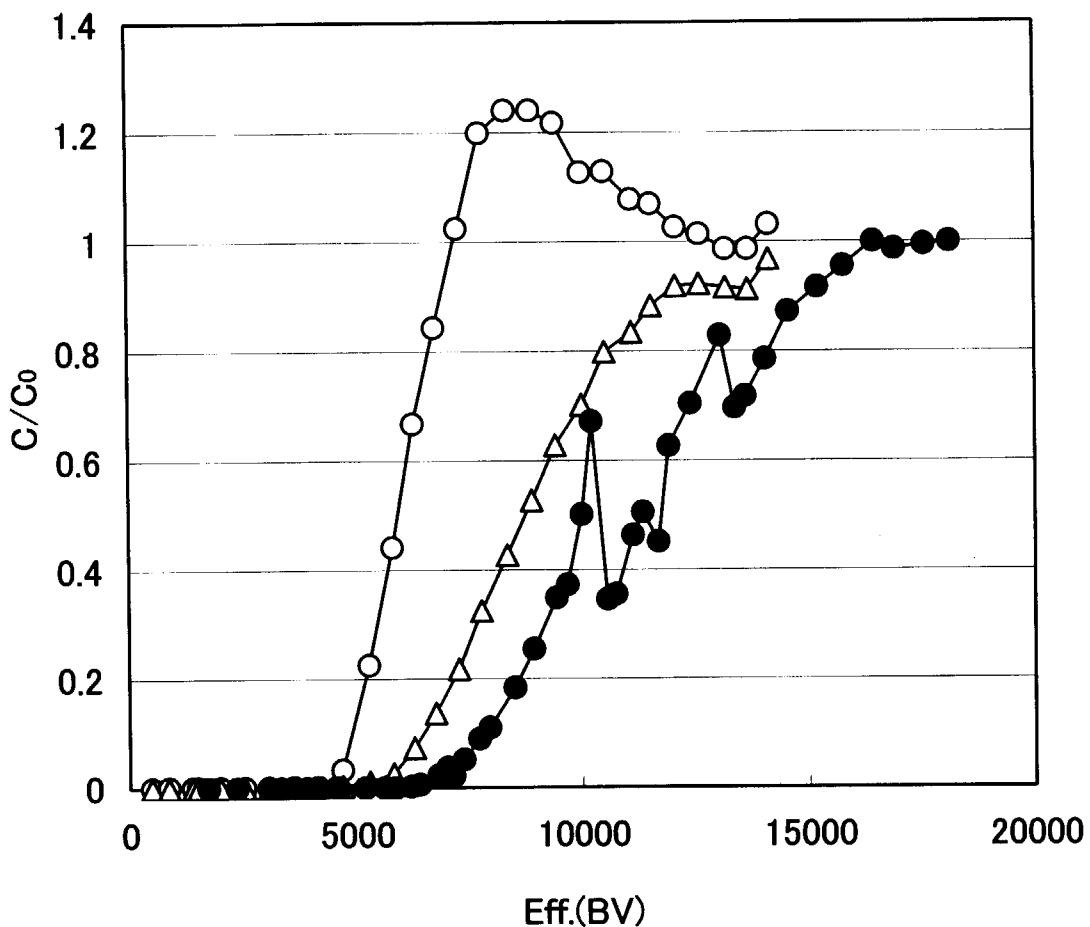


Fig.8 Ba 共存系での漏出曲線(0.1MNa)

測定元素		pH	$[Na^+]$ (M)	$[Sr^{2+}]$ (M)	$[Ba^{2+}]$ (M)	交換体 (g)	B.V. (cc)	流速 (ml/h)
●	Sr	11	0.1	9.57E-05	0	1.283	1.647	38.2
○	Sr	11	0.1	1.00E-04	9.00E-05	1.495	1.79	39.4
△	Ba							

交換体 : チタン酸 (Sr-treat)

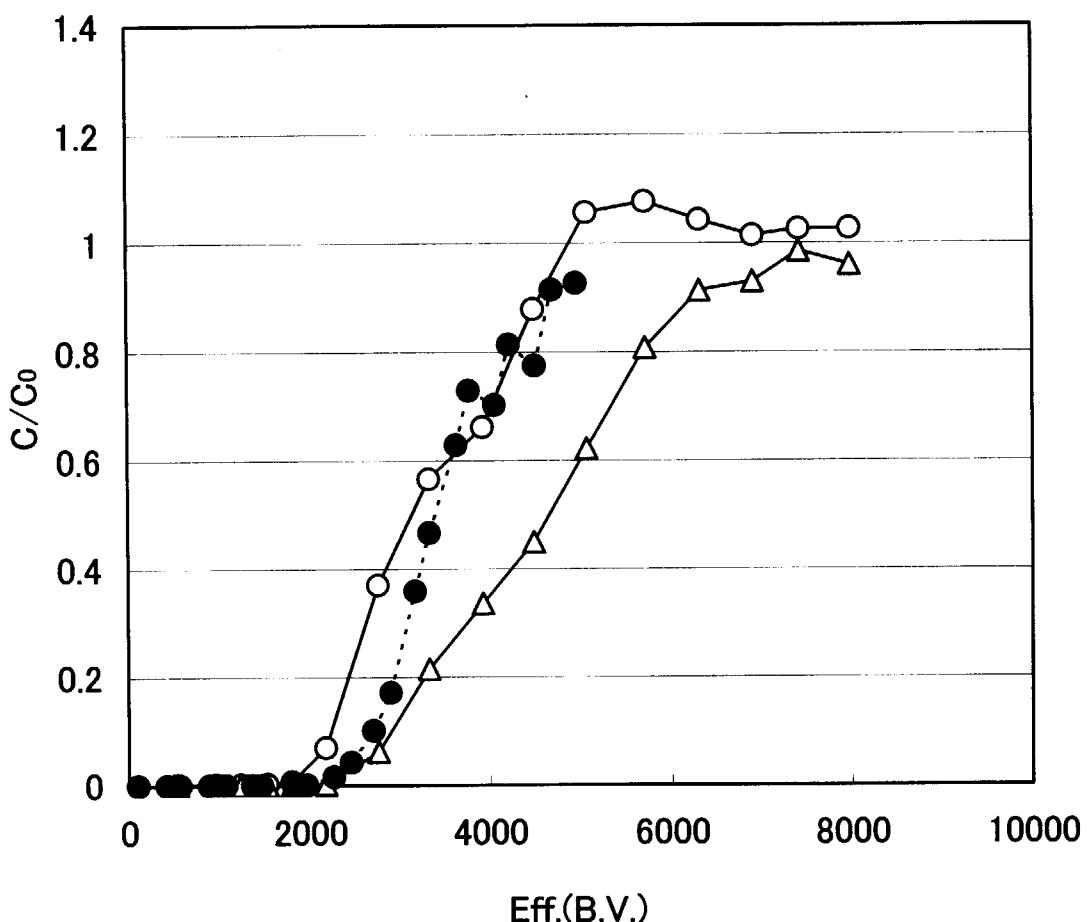


Fig.9 Ba 共存系での漏出曲線(2M Na)

測定元素		pH	$[Na^+]$ (M)	$[Sr^{2+}]$ (M)	$[Ba^{2+}]$ (M)	交換体 (g)	B.V. (cc)	流速 (ml/h)
●	Sr	11	2	9.57E-05	0	1.303	1.935	36.5
○	Sr	11	2	1.00E-04	9.00E-05	1.493	1.948	40.4
△	Ba							

交換体 : チタン酸 (Sr-treat)

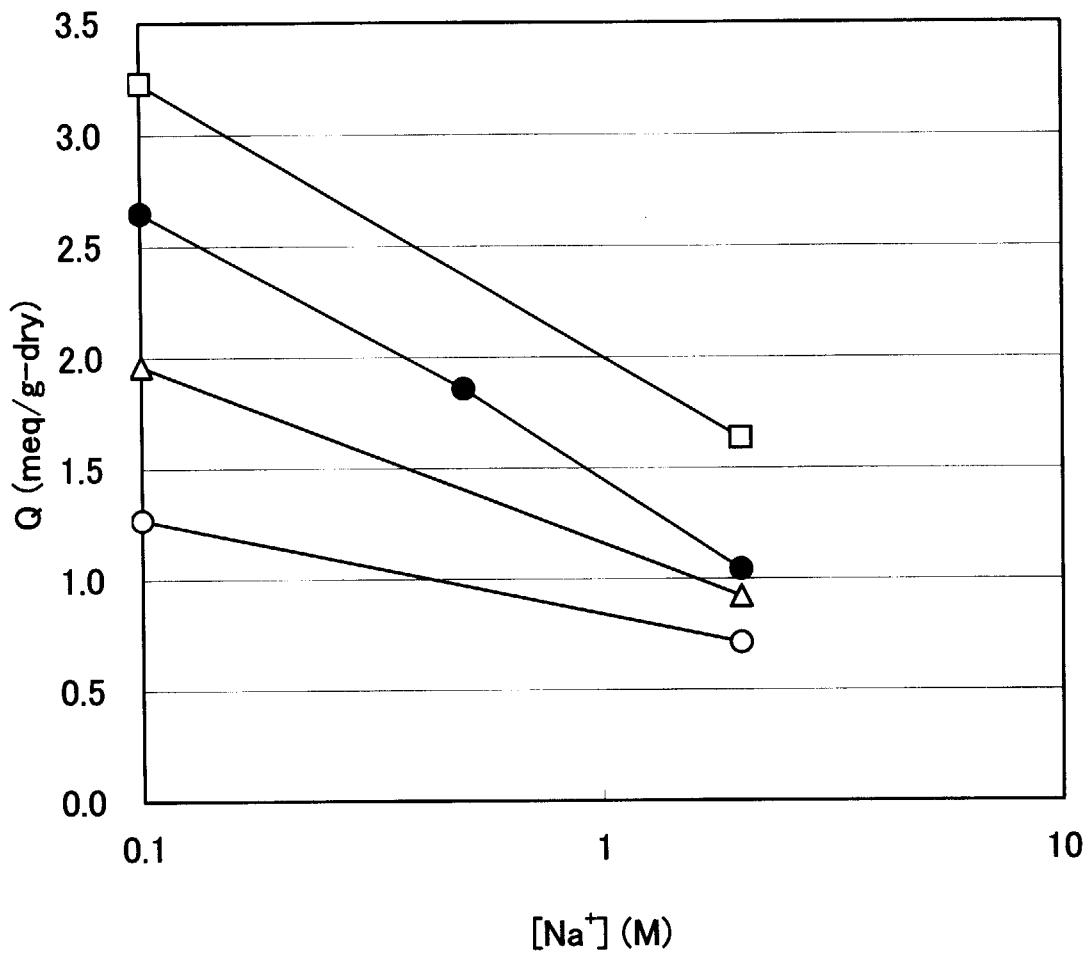


Fig.10 Sr-treat カラムへの Sr 及び Ba の吸着量

- : Sr 吸着量、供給液 (0.1mM Sr / Na)
- : Sr 吸着量、供給液 (0.1mM Sr / 0.09mM Ba / Na)
- △ : Ba 吸着量、供給液 (0.1mM Sr / 0.09mM Ba / Na)
- : Sr と Ba 吸着量の合計 : 供給液 (0.1mM Sr / 0.09mM Ba / Na)
- 交換体 : チタン酸 (Sr-treat)

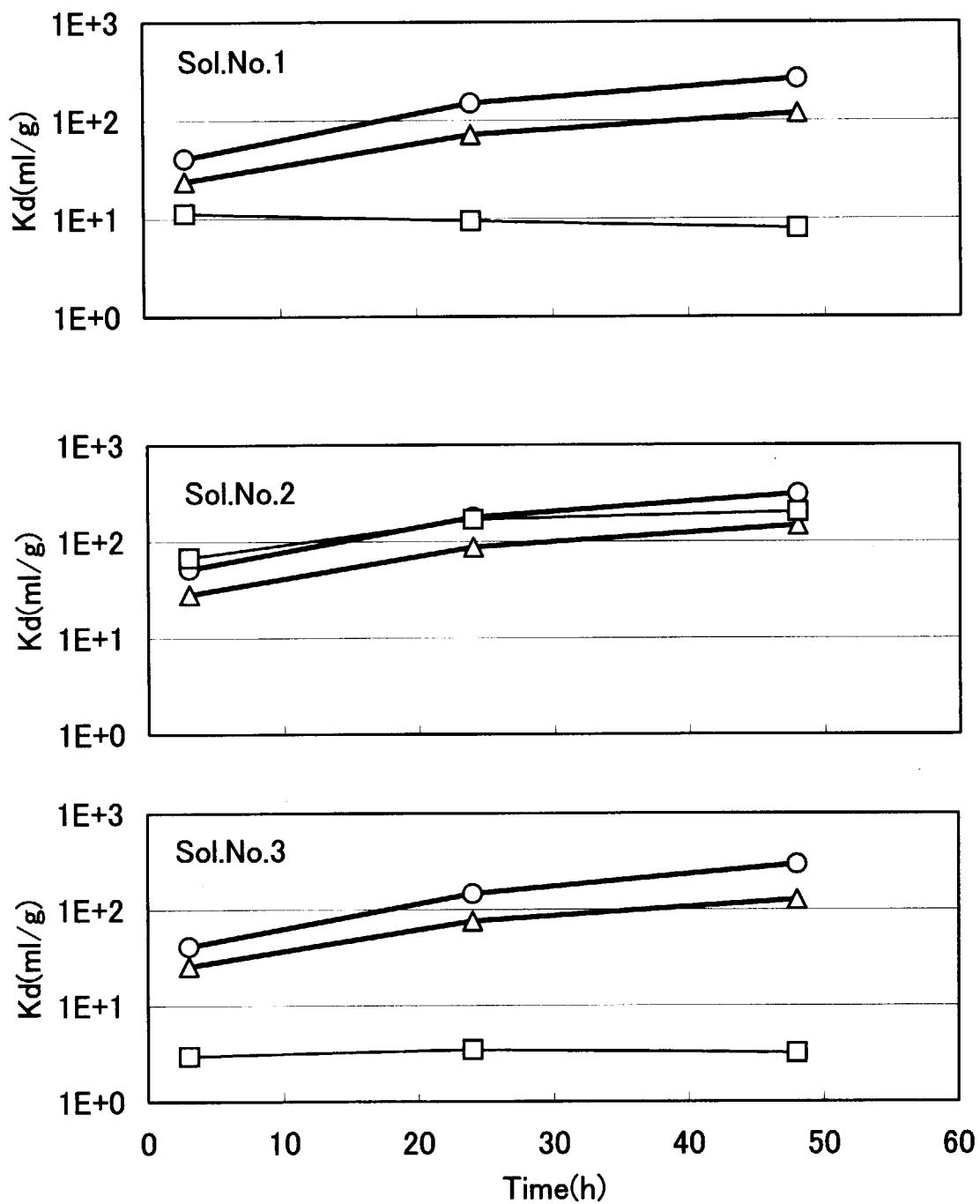


Fig.11 アンチモン酸スズによる模擬 DTPA 廃液からの吸着実験

トレーサ : ○ ; Am-241, △ ; Eu-154, □ ; Cs-137

模擬廃液組成 : No.1(1MHNO₃ - 0.05MDTPA)

No.2(1MHNO₃)

No.3(0.5MHNO₃ - 0.05MDTPA - 0.5MNaNO₃)

交換体 0.1g / 初期溶液 20ml

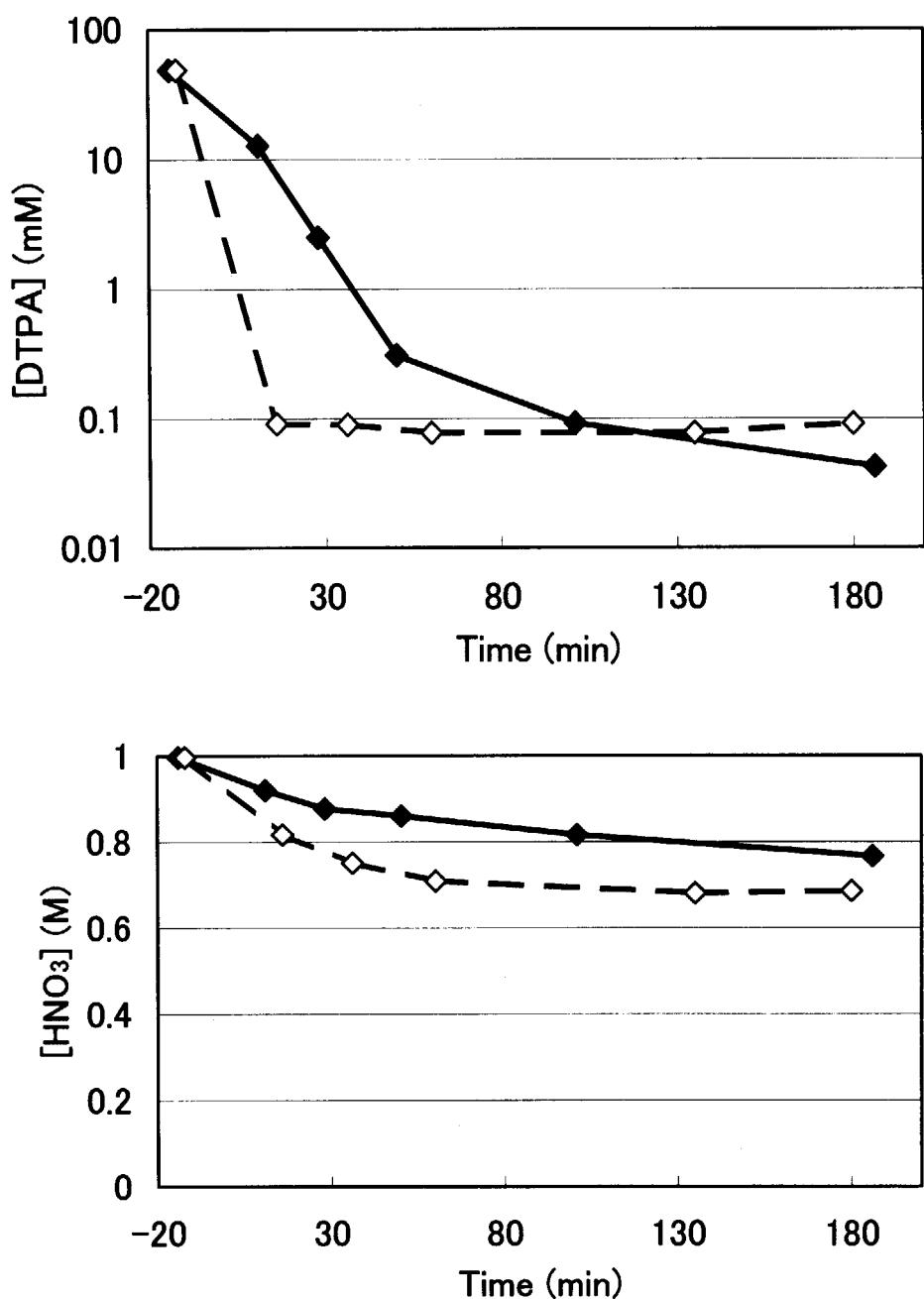


Fig.12 白金族触媒共存下における DTPA の酸化分解

(◇ : Pt 5%、◆ : Ru 5%触媒)

溶液 : 0.05MDTPA – 1MHNO₃、初期液量 75ml

触媒 : シリカ粉末タイプ 5g

加熱条件 : 80°C還流、自然対流、80°C到達時 = 0 min

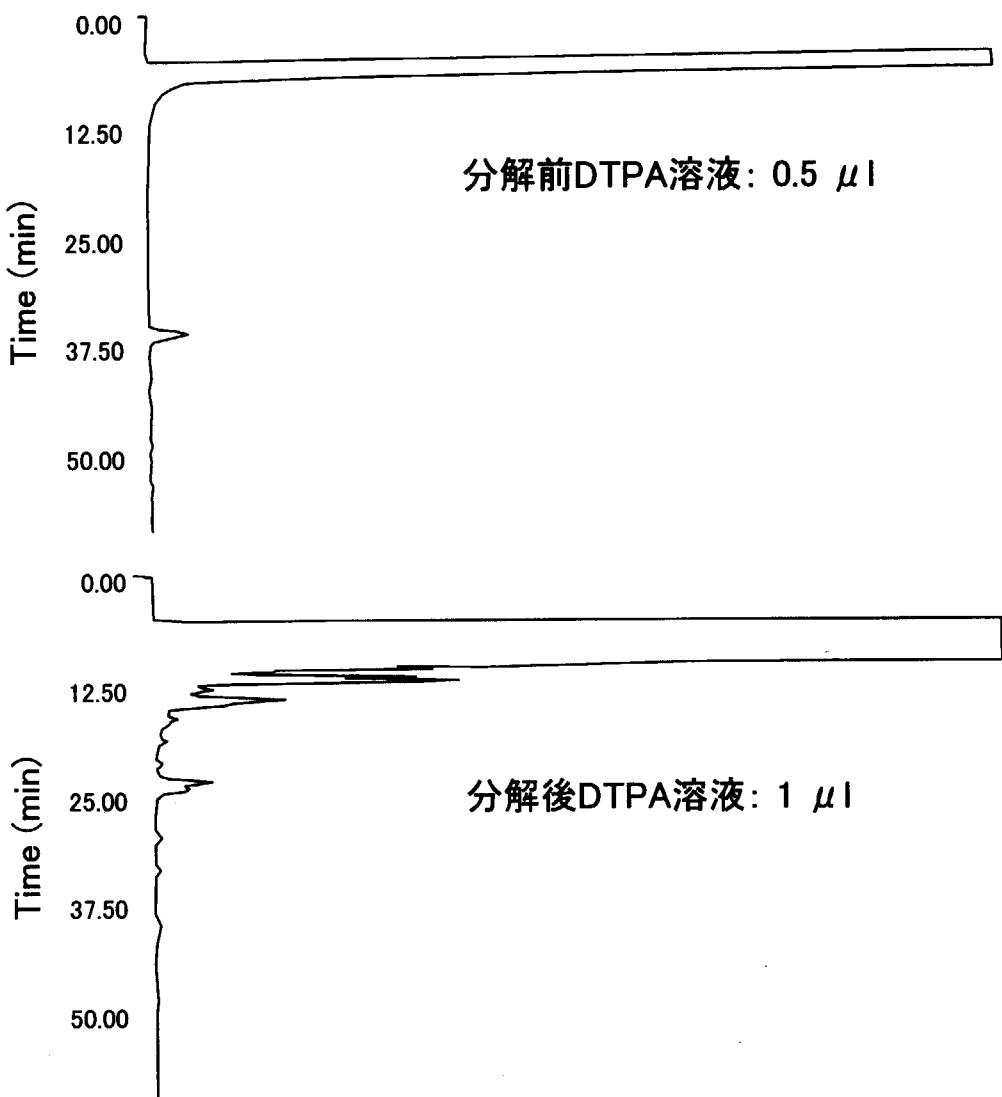


Fig.13 DTPA溶液分解前後のHPLC分析チャート

溶液 : 0.05M DTPA - 1M HNO₃

触媒 : Pt 5%シリカ粉末

分解条件 : 80°C、3時間

溶離液 : 0.1% H₃PO₄

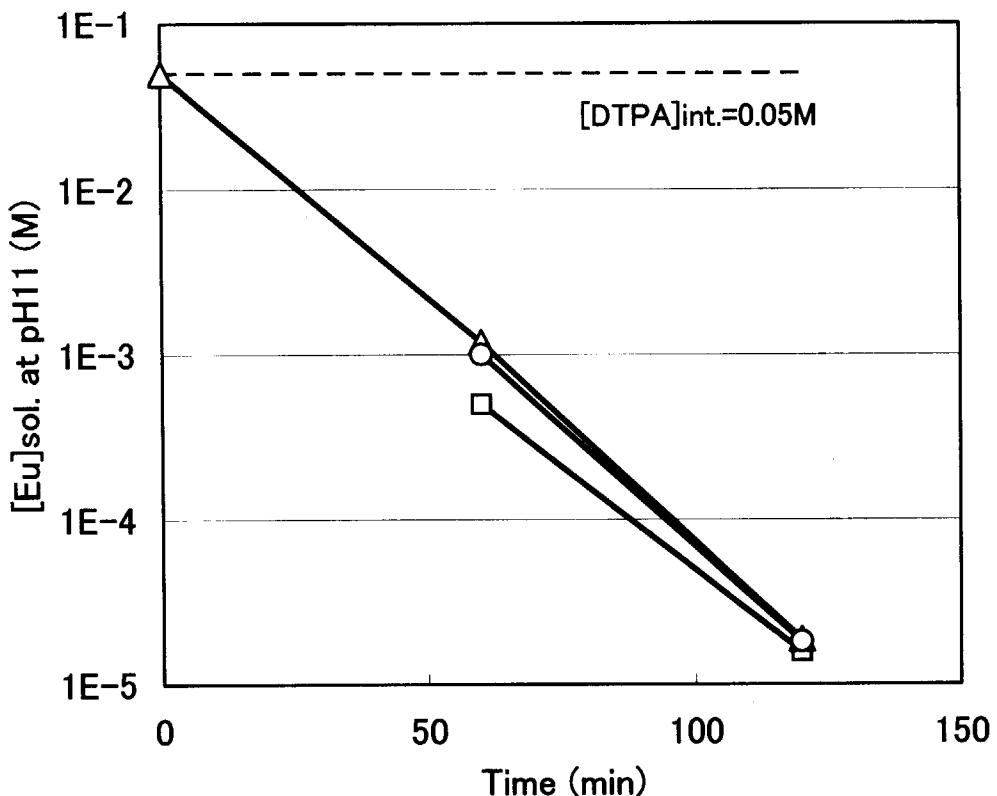


Fig.14 Eu を含む DTPA 模擬廃液の分解中和実験

模擬 DTPA 廃液 : 0.05M DTPA · Eu · 1M HNO₃、初期液量 19.5ml

([Eu]int.(M) = 0.025 (○)、0.050 (△)、0.100 (□))

使用触媒 : Pt 2% 、3 φシリカ球タイプ、1.33g

分解条件 : 80°C、自然対流、80°C 到達時 = 0 min

分解後中和条件 : 4M NaOH で pH 11.5、遠心分離

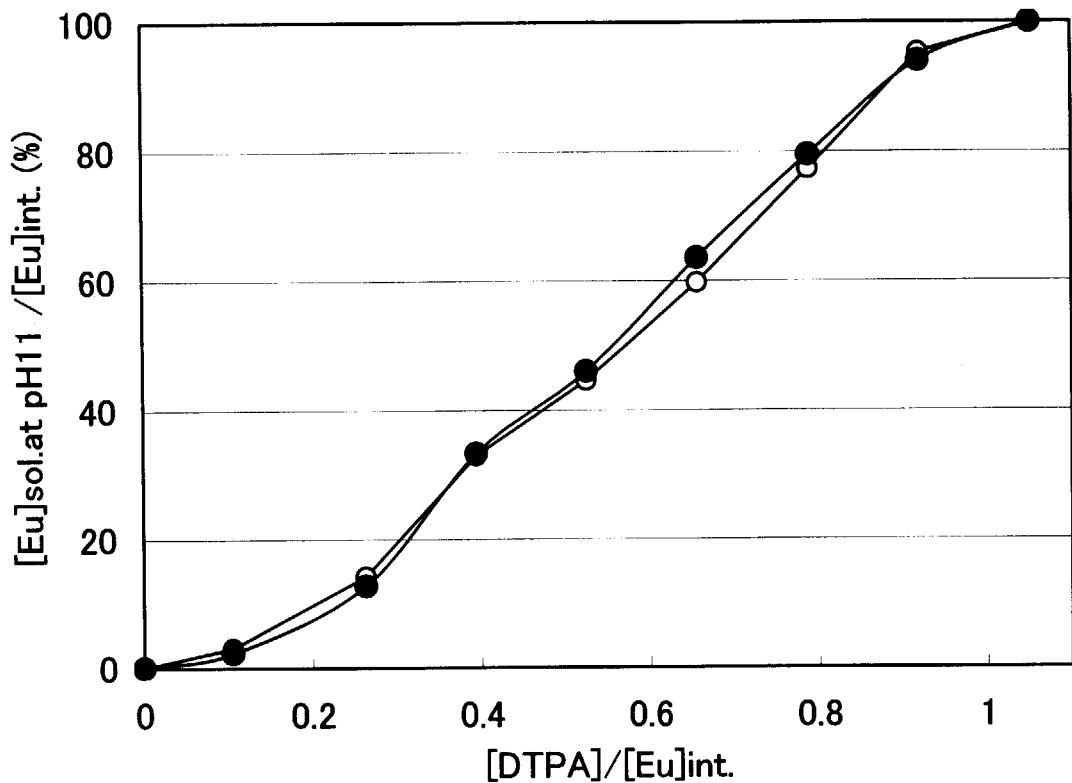


Fig.15 DTPA 共存下での沈殿挙動

トレーサ : ○ ; Eu-152、● ; Am-241

[Eu]_{int.} = 9.1mM, [DTPA]=1~9.6mM

中和条件 : 4MNaOH で pH11、遠心分離

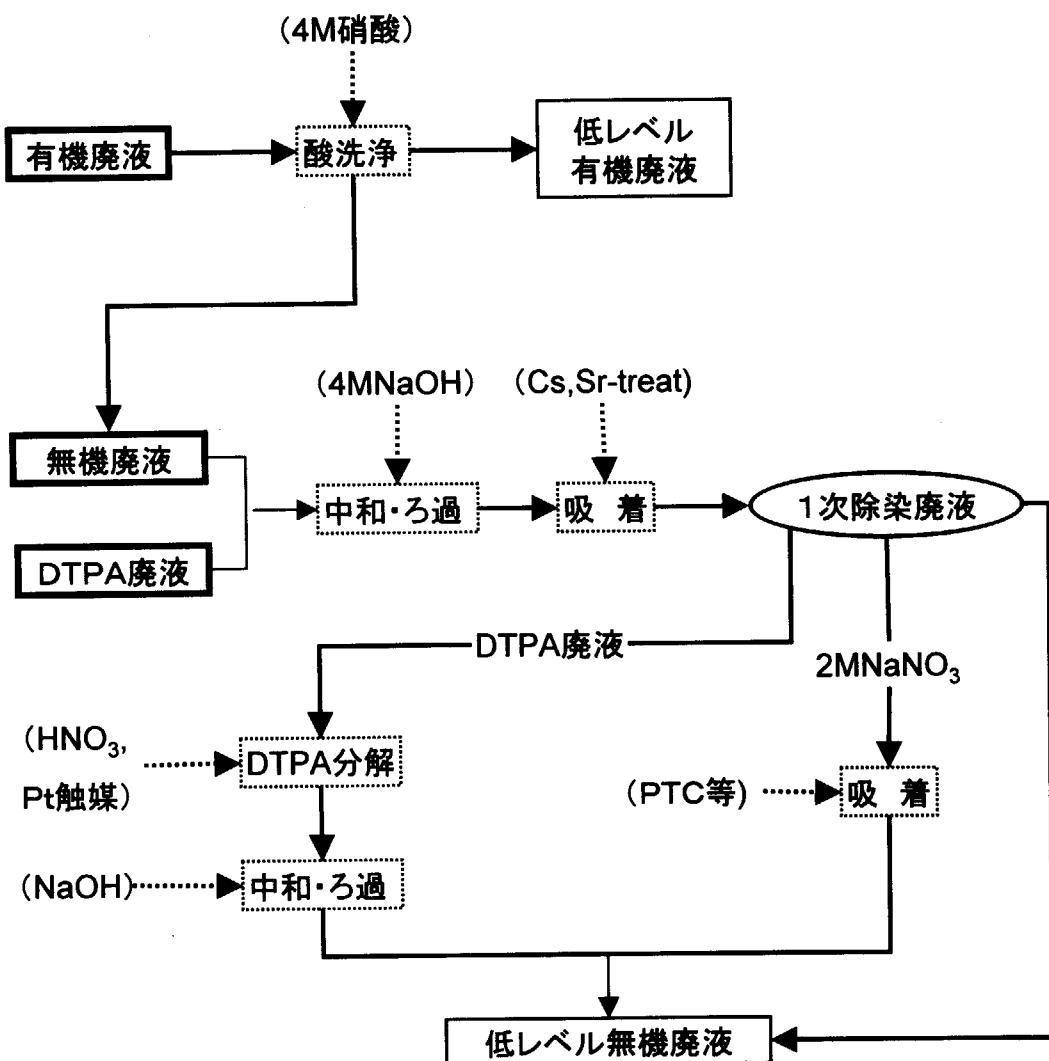


Fig.16 群分離試験廃液の処理手順

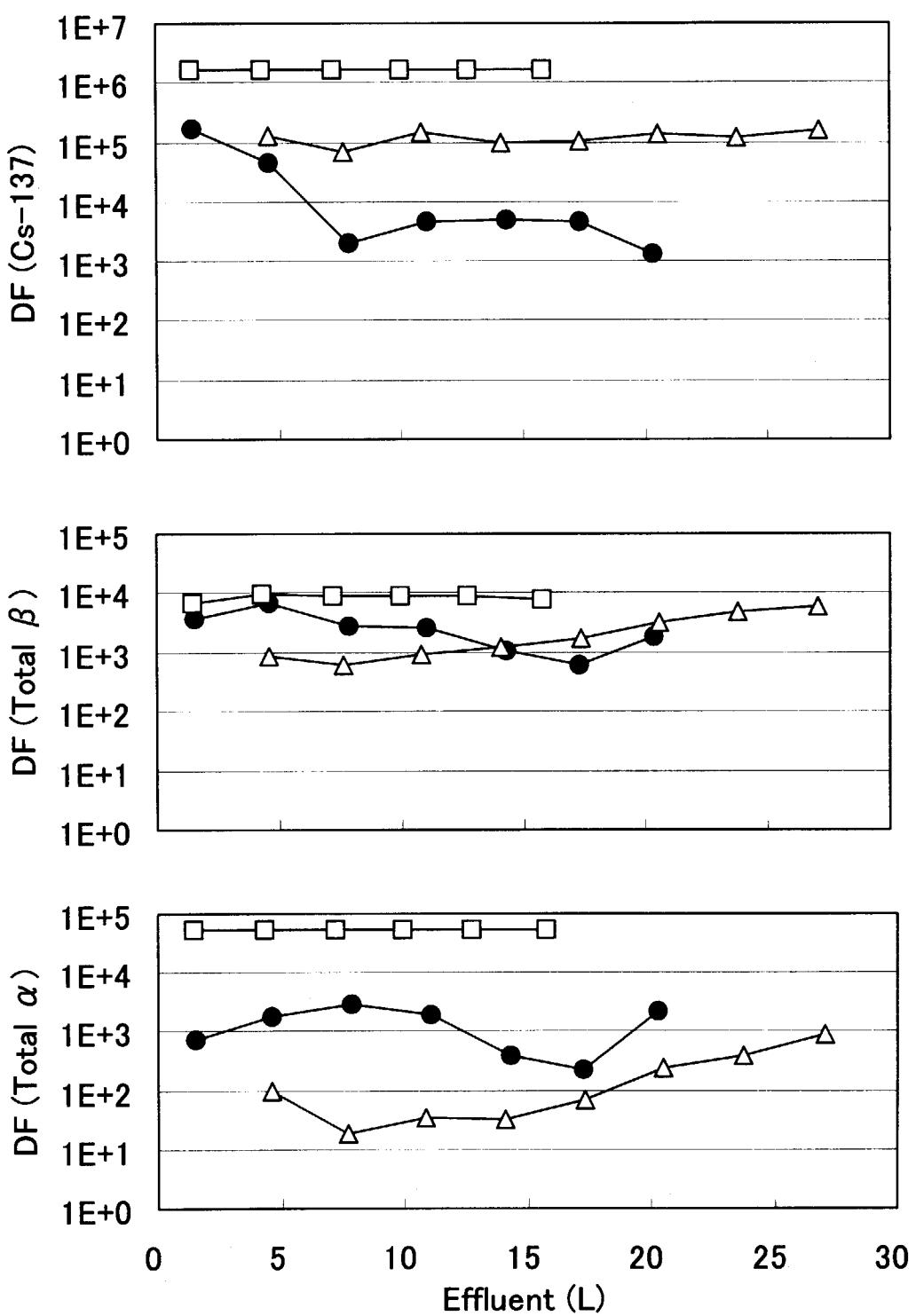


Fig.17 中和及び $Cs, Sr\text{-treat}$ 吸着処理による 1 次除染係数

● : DTPA 廃液 (中和後 $[NO_3]=0.62M$)、△ : 硝酸廃液H (0.62M)
 □ : 硝酸廃液F (0.16M)

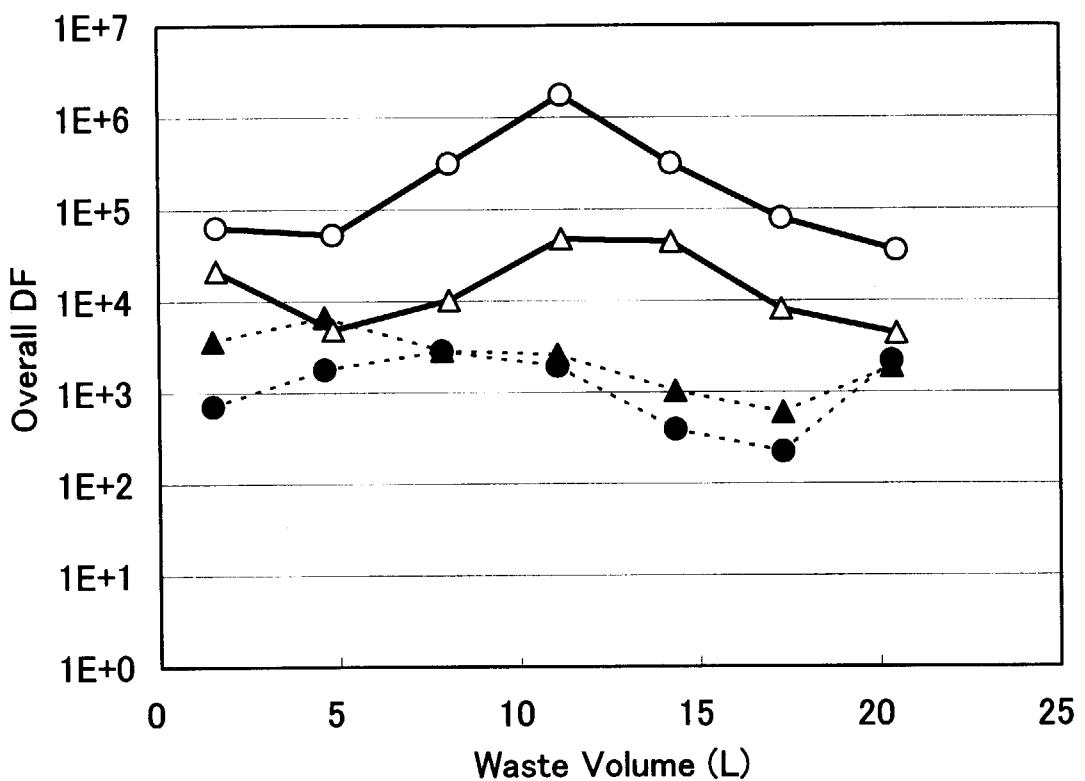


Fig.18 DTPA 廃液の中和吸着処理及び分解中和処理時の全除染係数

一次除染（中和吸着、 $[NO_3]=0.62M$ ）：●；全 α 核種、▲；全 β 核種

一次除染 + 分解中和（1.7M）：○；全 α 核種、△；全 β 核種

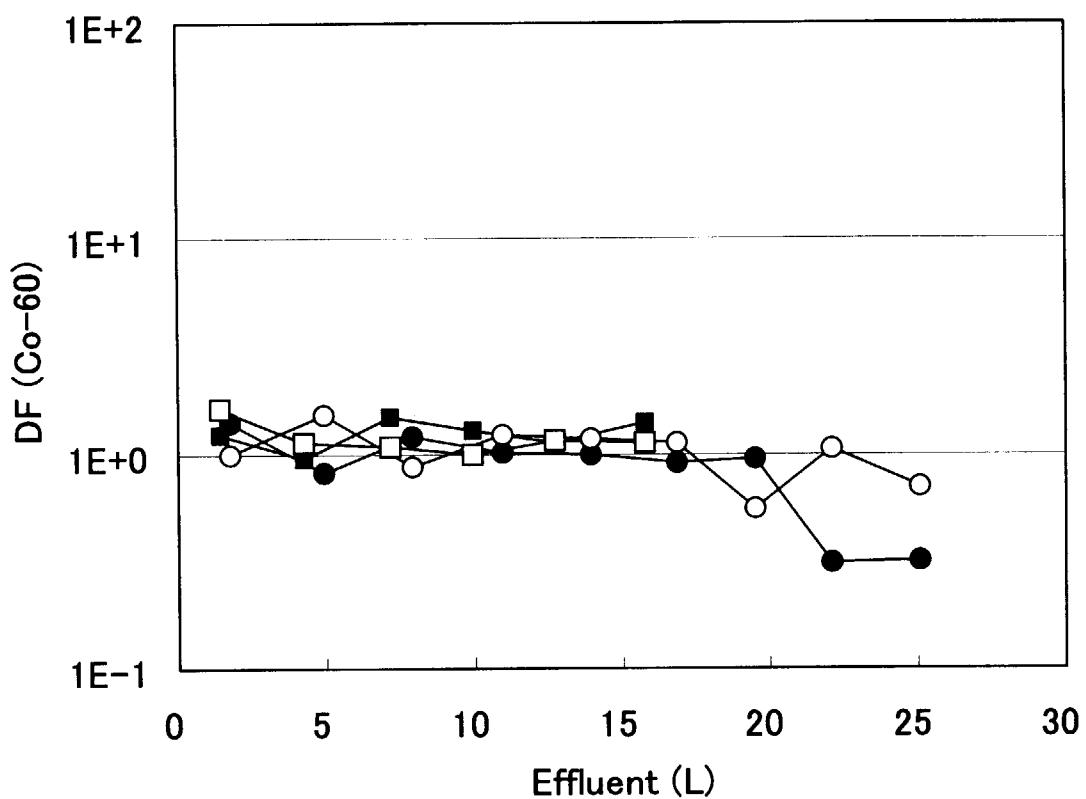


Fig.19 Co-60 の除染係数

供給液：一次除染廃液

- ; Cs,Sr-treat カラム[再通液]、($[NO_3] = 1.9M$ 、 $pH_i=10\cdot11$)
- ; PTC カラム、($[NO_3] = 1.9M$ 、 $pH_i=5\cdot6$)
- △ ; Co-treat カラム、($[NO_3] = 0.16M$ 、 $pH_i=6$)
- ; Amberlite IRA400 カラム、($[NO_3] = 0.16M$ 、 $pH_i=6$)

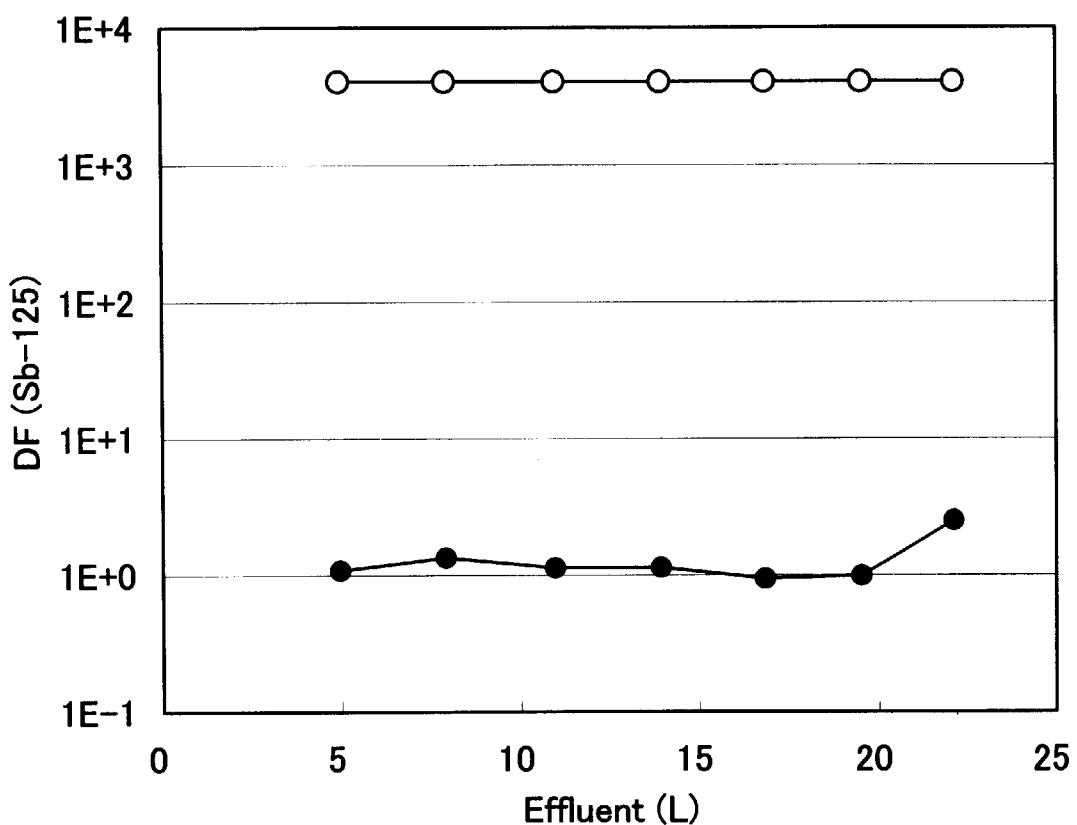


Fig.20 高塩濃度廃液からの Sb-125 の吸着除去

供給液：一次除染廃液 ($[NO_3] = 1.9M$)

● ; Cs,Sr-treat カラム再通液(pH 10-11)

○ ; P T C カラム (pH 5・6)

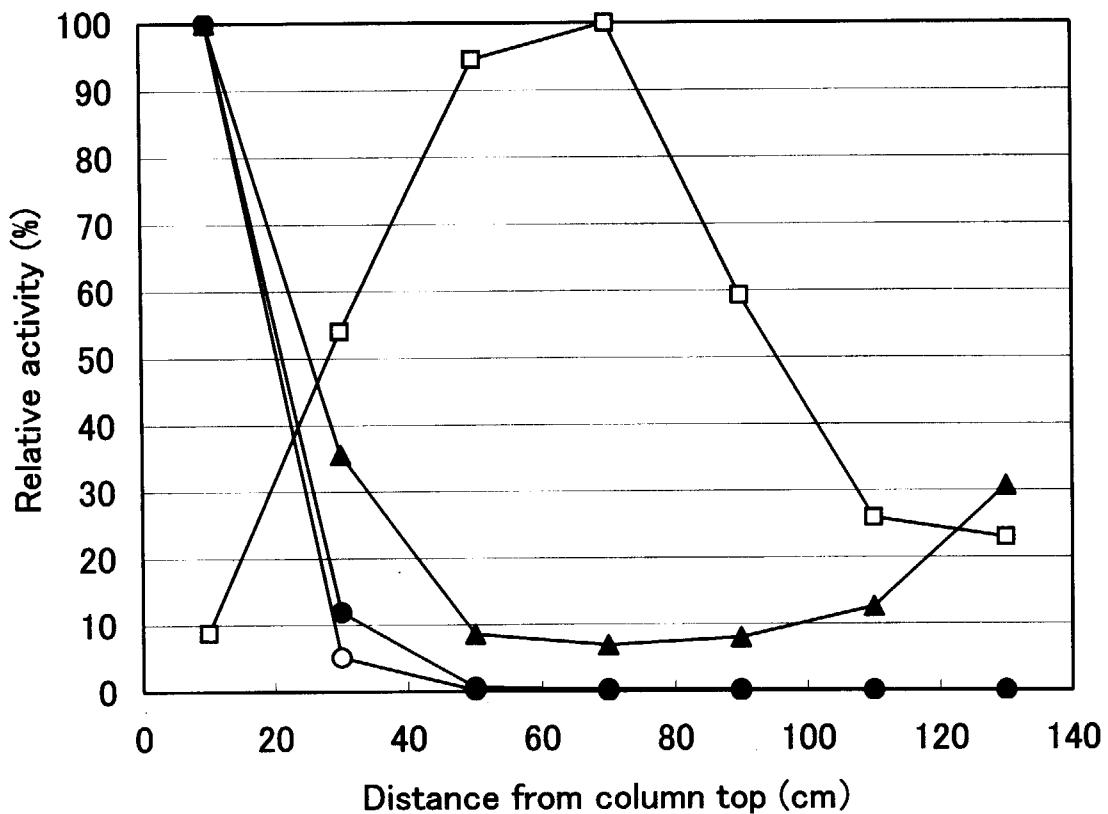


Fig.21 PTC カラム内の核種濃度分布

▲ : Co-60、● : Sb-125、○ : Te-125m、□ : Cs-137

カラム : 1.8 × 1.8 × 140 cmH (PTC 450 cc)、308 cm/h

通過液 : 39L ([NO₃]= 2 M、pH=6.4)

Relative activity(%) = (放射能/g·PTC) / (最大放射能/g·PTC) × 100

国際単位系(SI)と換算表

表1 SI基本単位および補助単位

量	名称	記号
長さ	メートル	m
質量	キログラム	kg
時間	秒	s
電流	アンペア	A
熱力学温度	ケルビン	K
物質量	モル	mol
光度	カンデラ	cd
平面角	ラジアン	rad
立体角	ステラジアン	sr

表3 固有の名称をもつSI組立単位

量	名称	記号	他のSI単位による表現
周波数	ヘルツ	Hz	s ⁻¹
力	ニュートン	N	m·kg/s ²
圧力、応力	パスカル	Pa	N/m ²
エネルギー、仕事、熱量	ジュール	J	N·m
功率、放射束	ワット	W	J/s
電気量、電荷	クーロン	C	A·s
電位、電圧、起電力	ボルト	V	W/A
静電容量	ファラード	F	C/V
電気抵抗	オーム	Ω	V/A
コンダクタンス	ジーメンス	S	A/V
磁束	ウェーバ	Wb	V·s
磁束密度	テスラ	T	Wb/m ²
インダクタンス	ヘンリー	H	Wb/A
セルシウス温度	セルシウス度	°C	
光照度	ルーメン	lm	cd·sr
放射能	ベクレル	Bq	s ⁻¹
吸収線量	グレイ	Gy	J/kg
線量当量	シーベルト	Sv	J/kg

表2 SIと併用される単位

名称	記号
分、時、日	min, h, d
度、分、秒	°, ', "
リットル	l, L
トン	t
電子ボルト	eV
原子質量単位	u

$$1 \text{ eV} = 1.60218 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ u} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

表5 SI接頭語

倍数	接頭語	記号
10 ¹⁸	エクサ	E
10 ¹⁵	ペタ	P
10 ¹²	テラ	T
10 ⁹	ギガ	G
10 ⁶	メガ	M
10 ³	キロ	k
10 ²	ヘクト	h
10 ¹	デカ	da
10 ⁻¹	デシ	d
10 ⁻²	センチ	c
10 ⁻³	ミリ	m
10 ⁻⁶	マイクロ	μ
10 ⁻⁹	ナノ	n
10 ⁻¹²	ピコ	p
10 ⁻¹⁵	フェムト	f
10 ⁻¹⁸	アト	a

(注)

- 表1～5は「国際単位系」第5版、国際度量衡局1985年刊行による。ただし、1eVおよび1uの値はCODATAの1986年推奨値によった。
- 表4には海里、ノット、アール、ヘクトールも含まれているが日常の単位なのでここでは省略した。
- barは、JISでは流体の圧力を表わす場合に限り表2のカテゴリーに分類されている。
- EC閣僚理事会指令ではbar、barnおよび「血圧の単位」mmHgを表2のカテゴリーに入れている。

換算表

力	N(=10 ⁵ dyn)	kgf	lbf
	1	0.101972	0.224809
9.80665		1	2.20462
4.44822		0.453592	1

$$\text{粘度 } 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}(N\cdot\text{s}/\text{m}^2) = 10 \text{ P(ボアズ)}(\text{g}/(\text{cm}\cdot\text{s}))$$

$$\text{動粘度 } 1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St(ストークス)}(\text{cm}^2/\text{s})$$

圧力	MPa(=10 bar)	kgf/cm ²	atm	mmHg(Torr)	lbf/in ² (psi)
					1
力	0.0980665	1	0.967841	735.559	14.2233
	0.101325	1.03323	1	760	14.6959
	1.33322 × 10 ⁻⁴	1.35951 × 10 ⁻³	1.31579 × 10 ⁻³	1	1.93368 × 10 ⁻²
	6.89476 × 10 ⁻³	7.03070 × 10 ⁻²	6.80460 × 10 ⁻²	51.7149	1

エネルギー・仕事・熱量	J(=10 ⁷ erg)	kgf·m	kW·h	cal(計量法)	Btu	ft · lbf	eV	1 cal = 4.18605 J(計量法)
								= 4.184 J(熱化学)
	1	0.101972	2.77778 × 10 ⁻⁷	0.238889	9.47813 × 10 ⁻⁴	0.737562	6.24150 × 10 ¹⁸	
9.80665		1	2.72407 × 10 ⁻⁶	2.34270	9.29487 × 10 ⁻³	7.23301	6.12082 × 10 ¹⁹	= 4.1855 J(15 °C)
3.6 × 10 ⁶	3.67098 × 10 ⁵		1	8.59999 × 10 ⁵	3412.13	2.65522 × 10 ⁶	2.24694 × 10 ²⁵	= 4.1868 J(国際蒸気表)
4.18605	0.426858		1.16279 × 10 ⁻⁶	1	3.96759 × 10 ⁻³	3.08747	2.61272 × 10 ¹⁹	仕事率 1 PS(仏馬力)
1055.06	107.586		2.93072 × 10 ⁻⁴	252.042	1	778.172	6.58515 × 10 ²¹	= 75 kgf·m/s
1.35582	0.138255		3.76616 × 10 ⁻⁷	0.323890	1.28506 × 10 ⁻³	1	8.46233 × 10 ¹⁸	= 735.499 W
1.60218 × 10 ⁻¹⁹	1.63377 × 10 ⁻²⁰	4.45050 × 10 ⁻²⁶	3.82743 × 10 ⁻²⁰	1.51857 × 10 ⁻²²	1.18171 × 10 ⁻¹⁹	1		

放射能	Bq	Ci	吸収線量	Gy	rad	照射線量	C/kg	R
	1	2.70270 × 10 ⁻¹¹		1	100		1	3876
	3.7 × 10 ¹⁰	1	0.01	1		2.58 × 10 ⁻⁴	1	

(86年12月26日現在)

吸着及び触媒酸化法による群分離試験廃液からの放射性核種の除去